On Birinci Baskıdan Çeviri

Genel Kimya

Raymond Chang

Williams Koleji

Kenneth A. Goldsby

Florida State Üniversitesi

Çeviri Editörleri

Prof. Dr. Recai İNAM • Prof. Dr. Serpil AKSOY

Gazi Üniversitesi — *Gazi Üniversitesi*

PALME YAYINCILIK

ANKARA, 2014

PALME YAYINLARI : 897
GENEL KİMYA, 11. Baskıdan Çeviri
Yazarları : Raymond Chang • Kenneth A. Goldsby
Çeviri Editörleri : Prof. Dr. Recai İNAM • Prof. Dr. Serpil AKSOY
Yayın Koordinatörü : H. İbrahim Somyürek
Yayına Hazırlama : PALME Dizgi-Grafik Tasarım: Volkan Öztürk
ISBN : 978-605-355-281-9
Yayıncı Sertifika No : 14142
Palme Yayıncılık © 2014
Baskı : Ayrıntı Basım Yayım (0312 394 55 90)
Basımevi Sertifika No : 13987

Orijinal Baskısına Katkıda Bulunanlar

Vice President, Editor-in-Chief: *Marty Lange*
Vice President, EDP: *Kimberly Meriwether David*
Senior Director of Development: *Kristine Tibbetts*
Publisher: *Ryan Blankenship*
Executive Editor: *Jeff Huettman*
Senior Developmental Editor: *Shirley R. Oberbroeckling*
Executive Marketing Manager: *Tamara L. Hodge*
Senior Project Manager: *Sandy Wille*
Senior Buyer: *Kara Kudronowicz*
Lead Media Project Manager: *Judi David*
Senior Designer: *David W. Hash*
Cover/Interior Designer: *Jamie E. O'Neal*
Cover Image: *The Structure of the First Coordination Shell in Liquid Water, Hirohito Ogasawara, Ph.D.*
Senior Photo Research Coordinator: *John C. Leland*
Photo Research: *Toni Michaels/PhotoFind, LLC*
Compositor: *Aptara®, Inc.*

Kitabın Özgün Adı	:	**Chemistry,** Eleventh Edition
Yazarlar	:	**Raymond Chang • Kenneth A. Goldsby**
Yayıncı Firma	:	Published by McGraw-Hill, a business unit of The McGraw-Hill Companies, Inc., 1221 Avenue of the Americas, New York, NY 10020
Telifi	:	Copyright © 2013, by McGraw-Hill Companies. All rights reserved.
Orijinal ISBN	:	978-0-07-340268-0
Türkçe Basım	:	This translation published under license by PALME YAYINCILIK, Copyright © 2014. All rights reserved. Türkçe baskısı, PALME YAYINCILIK tarafından yayımlanmıştır. Tüm telif hakları saklıdır, © 2014

Published by McGraw-Hill, a business unit of The McGraw-Hill Companies, Inc., 1221 Avenue of the Americas, New York, NY 10020. All rights reserved. No part of this publication may be reproduced or distributed in any form or by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written consent of The McGraw-Hill Companies, Inc., including, but not limited to, in any network or other electronic storage or transmission, or broadcast for distance learning.

Bu kitabın Türkiye'deki her türlü yayın hakkı Palme Yayıncılık Ltd. Şti.'ne aittir, tüm hakları saklıdır. Kitabın tamamı ya da bir kısmı 5846 sayılı yasanın hükümlerine göre, kitabı yayınlayan firmanın önceden izni olmadan elektronik, mekanik, fotokopi ya da herhangi bir kayıt sistemiyle çoğaltılamaz, yayınlanamaz, depolanamaz.

PALME
YAYIN, DAĞITIM, PAZARLAMA, İÇ VE DIŞ TİCARET LTD. ŞTİ.
Merkez: A. Adnan Saygun Cad. No: 10/A Sıhhiye-ANKARA
Tel: 0.312-433 37 57 • Fax: 0.312-433 52 72
www.palmeyayinevi.com e-mail: bilgi@palmeyayinevi.com

Ankara Şubesi	: Olgunlar Sok. No: 4/5 Bakanlıklar/ANKARA	Tel: 0.312 417 95 28 Faks: 0.312 419 69 64
İzmir Şubesi	: Kazım Dirik Mah. Ankara Cad. No: 259/C Bornova/İZMİR	Tel: 0.232 343 10 77 Faks: 0.232 343 10 78

Yazarlar Hakkında



Raymond Chang Hong Kong'da doğmuş, Şangay (Çin) ve Hong Kong'da büyümüştür. Kimya dalındaki lisans derecesini (B.Sc.) Londra Üniversitesi'nden (İngiltere), doktora derecesini (Ph.D.) ise Yale Üniversitesi'nden almıştır. City University of New York'da doktora sonrası araştırmalarını yaptıktan sonra Williams Kolej'de Kimya bölümü öğretim üyesi olarak 1968'den beri çalışmaktadır.

Profesör Chang, Amerikan Kimya Topluluğu Sınav Komitesi, Ulusal Kimya Olimpiyatları Sınav Komitesi ve diploma tescil denetleme komitelerinde hizmet vermiştir. R. Chang "The Chemical Educator" dergisinin editörüdür. Fizikokimya, endüstriyel kimya ve doğal bilimler alanlarında kitapları vardır. Aynı zamanda Çin dili, resimli çocuk kitapları ve gençler için yazılan bir romanın yazarlarındandır.

Profesör Chang'ın hobileri arasında bahçe bakımı, tenis ve masa tenisi oynama, müzika ve keman çalma yer almaktadır.



Ken Goldsby Florida'da, Pensacola'da doğmuş ve büyümüştür. Kimya ve matematik dalındaki lisans derecesini (B.Sc.) Rice Üniversitesi'nden almıştır. Chapel Hill'deki North Carolina Üniversitesi'nden doktora derecesini (Ph.D.) aldıktan sonra, Ken Goldsby, Ohio State Üniversitesi'nde doktora sonrası araştırmalarını gerçekleşmiştir.

1986 yılında Florida State Üniversitesi, Kimya ve Biyokimya Bölümü'ne katıldıktan sonra Kimya Öğretimine Yönelik "Cottrell Family Professorship" dahil olmak üzere öğretim ve danışmanlık ödülleri almıştır. 1998 yılında Florida State Üniversitesi'nde Seçkin Öğretim Üyesi seçilmiştir.

Ken Goldsby boş zamanlarında ailesi ile birlikte dışarıda olmaktan, özellikle sahilde birlikte vakit geçirmekten hoşlanır.

ÇEVİRİ EDİTÖRLERİ

Prof. Dr. Recai İNAM • Prof. Dr. Serpil AKSOY

Gazi Üniversitesi

ÇEVİRİ KURULU

Prof. Dr. Abdullah MENZEK
Atatürk Üniv. Fen-Ed. Fak

Prof. Dr. Adalet TUNÇELİ
Gazi Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Ali DİŞLİ
Gazi Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Hacettepe Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. H. İbrahim ÜNAL
Gazi Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Hülya YEKELER
Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. İsmail KIRAN
Eskişehir Osmangazi Üniv. Fen ve Edebiyat Fak.

Prof. Dr. M. Levent AKSU
Gazi Üniversitesi, Eğitim Fak.

Prof. Dr. Mehlika PULAT
Gazi Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Mehmet AKÇAY
Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Mehmet ÇOŞKUN
Fırat Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Mehmet ERBİL
Çukurova Üniv. Fen ve Edebiyat Fak.

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Selçuk Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Nazan DEMİR
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Gazi Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Orhan ACAR
Gazi Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Oya ŞANLI
Gazi Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Perihan GÜRKAN
Gazi Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Pervin CİVCİR
Ankara Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Semra BİLGİÇ
Ankara Üniversitesi, Fen Fak.

Prof. Dr. Sol ÇELEBİ
Dokuz Eylül Üniv. Emekli Öğr. Üyesi

Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN
Anadolu Üniv. Müh. Mim. Fak.

Doç. Dr. Eda Ayşe AKSOY
Hacettepe Üniv. Eczacılık. Fak.

Doç. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK
Gazi Üniversitesi, Fen Fak.

Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU
Akdeniz Üniversitesi, Fen Fak.

Yard. Doç. Dr. Hülya SİLAH
Bilecik Şeyh Edebali Üniv, Fen-Ed. Fak.

Dr. Ebru Aktan
Gazi Üniversitesi, Fen Fak.

Çeviri Editörleri Hakkında



Prof. Dr. Recai İNAM 1963 Zonguldak doğumludur. Lisans öğrenimini 1987'de Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde, Yüksek Lisansını 1993'de, Doktorasını 1997'de Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde tamamlamıştır. 1987-1994 yıllarında orta öğretim kurumlarında kimya öğretmenliği yaptıktan sonra 1994-2000 yılları arasında Gazi Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmıştır. Aynı bölümde 2000 - 2001 yıllarında Yard. Doç. Dr., 2001-2008 yıllarında Doç. Dr., 2008 yılından beri Profesör olarak görev yapmaktadır. 2004 yılında Michigan State Üniversitesinde araştırma ve inceleme yapmak üzere görevlendirilmiştir. 2010-2013 yılları arasında "Gazi University Journal of Science" dergisinin editörlüğünü yapmıştır. Prof. Dr. Recai İNAM'ın uluslararası indekslerde taranan dergilerde çok sayıda makalesi ve yurt içi-yurt dışı kongrelerde sunulan bildirisi bulunmaktadır. Çalışmaları genel olarak elektrokimyasal tekniklerle eser elementlerin ve pestisitlerin tayinlerine yönelik yöntem geliştirme üzerinedir. Chang-Genel Kimya, Petrucci-Genel Kimya ve Craine & Hard-Organik Kimya ders kitaplarının çeviri editörlerindendir. Ayrıca bazı ders kitaplarının da çevirmenlerindendir. Boş zamanlarında halk müziği dinlemeyi ve söylemeyi, doğa gezisini ve arkadaşları ile birlikte vakit geçirmeyi sevmektedir.



Prof. Dr. Serpil AKSOY 1947 Diyarbakır doğumludur. Lisansını 1971'de, Yüksek Lisansını 1973'de Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde, Doktorasını Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde tamamlamıştır. 1971-1981 yıllarında Yükseliş Müh. Mim. Yük. Okulunda ve Ankara Devlet Müh. ve Mim. Akademisinde Asistan, 1981-1982 yıllarında Öğretim Görevlisi, 1982-1990 yıllarında Gazi Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Yard. Doç. Dr., 1983-1990 yıllarında Doç. Dr. ve 1990-2014 yıllarında Profesör olarak görev yapmıştır. Çalışmaları genel olarak polimer sentezleri ve uygulamaları üzerinedir. Chang-Genel Kimya ve Petrucci-Genel Kimya ders kitaplarının çeviri editörlerindendir. Boş zamanlarında çiçekler ve bahçe ile ilgilenmeyi, seyahat etmeyi sevmektedir.

Çeviri Editörlerinin Önsözü

Türkçe ders kitabı eksikliği öğrencilerimizin Üniversitelerde karşılaştığı en önemli problemlerden biri olmuştur. Son yıllarda birçok alanda yeni ders kıtabı çevirileri yapılmakla birlikte, bunun yinede yeterli olduğunu söylemek zordur. Bilim ve teknolojideki gelişmeler baş döndürücü bir hızla devam etmekte ve buna bağlı olarak ders kitapları da sürekli olarak güncellenmektedir. Diğer yandan, eğitim bilimciler sürekli yeni öğretim yöntem ve teknikleri geliştirmektedirler. Üniversitelerimizde öğrencilerimize çok sayıda güncel ders kitaplarının sunulması ve yeterli bilgi kaynağının sağlanması, onlara bilimdeki son gelişmeleri yakından izleme olanağı verecektir.

Orijinal adı "Chemistry" olan ve Prof. Raymond CHANG ile Ken GOLDSBY tarafından yazılan bu kitapta kavram ve ilkelerle sağlam bir temel oluşturularak, günlük hayatımızda kimyanın önemli üzerinde durulmuştu.Bu yeni baskıda, en son buluş ve kavramlar yer almakta, konular görsel ve güncel örneklerle pekiştirilmektedir. Öğrencilerimizin genel kimyayı en iyi şekilde kavrayabilmeleri için konular çok sayıda güncel örnek ve problemlerle desteklenmiştir. Yorumlama, modelleme ve tahmin adı verilen yeni problem türleri, dünyadaki gerçek problemlerinin çözümünü öğrencilere öğretmek için tasarlanmış, uygun varsayımlara dayalı tahminleri içermektedir. "Kimya İş Başında" adlı okuma parçaları, kimyanın çözüm getirdiği birçok ilginç olaylara yer vermektedir. Bu kitaptaki hedef, gereksiz fazla bilgiler ile öğrencilerin aşırı yüklenmesini önlemek, soyut kavramları somut hale getirerek zor görünen kavramları kolaylaştırmak ve öğrencileri bir sonraki öğrenme seviyesine hazırlamaktır.

Genel Kimya dersleri kimya bölümleri dışında Fizik, Biyoloji, Sağlık Bilimleri, Mühendislik, Çevre ve Ziraat alanlarında öğrenim gören öğrencilerin de temel derslerindendir. Bu alanların çoğunda öğrencilerin üst sınıflarda daha ileri bir kimya dersi görme olanakları yoktur ve kimya bilgileri bu düzeyde kalmak durumundadır. Bu nedenle, elinizdeki bu kitap, kimyanın temel ilkeleri hakkında tüm alt anabilim dallarını da kapsayacak şekilde, asıl alanı kimyanın dışında olan öğrencilerin bile kolayca anlayabileceği basit ve anlaşılır bir Türkçe ile yazılmıştır. Kitabın tamamı 25 bölümden oluşmaktadır. Türkçe'ye çevirisinde değişik üniversitelerden çok sayıda öğretim üyesi özverili çalışmalarıyla, geleceğimizin güvencesi olan üniversite gençliğimize ve dolayısıyla ülkemize hizmet etme yolunda hiçbir fedakarlıktan kaçınmamışlardır. Sabır ve fedakarlık gerektiren kitap yazımı ve çevirilerinin yaygınlaşması, üniversitelerimizdeki öğretimin daha üst düzeye çıkarılmasına önemli bir katkı sağlamış olacaktır.

Son olarak, bu kitabın yayınlanmasında hiçbir özveriden kaçınmayan çeviri kurulu üyelerimize, Palme Yayınevine, kitabın dizgi ve düzlenmesindeki titiz çalışmalarından dolayı Volkan Öztürk'e takdir ve teşekkürlerimizi sunarız. Bu çalışmamızda eksiklerimizin olabileceği düşüncesiyle eleştirilerini bizden esirgemeyecek olan öğretim üyelerimize ve öğrencilerimize, kitabın sonraki baskılarında bu eksiklerimizi gidermek için yapacakları katkılardan dolayı şimdiden teşekkür ederiz.

Prof. Dr. **Recai iNAM** • Prof. Dr. **Serpil AKSOY**

Bölüm Başlıkları

1 Kimya: Değişimin İncelenmesi 1

2 Atomlar, Moleküller ve İyonlar 38

3 Kimyasal Tepkimelerde Kütle İlişkileri 75

4 Sulu Çözelti Tepkimeleri 118

5 Gazlar 172

6 Termokimya 230

7 Kuantum Kuramı ve Atomların Elektron Yapısı 276

8 Elementlerin Periyodik İlişkileri 328

9 Kimyasal Bağlanma I: Temel Kavramlar 370

10 Kimyasal Bağlanma II: Molekül Geometrisi ve Atom Orbitallerinin Melezleşmesi 414

11 Moleküllerarası Kuvvetler, Sıvılar ve Katılar 467

12 Çözeltilerin Fiziksel Özellikleri 520

13 Kimyasal Kinetik 564

14 Kimyasal Denge 623

15 Asitler ve Bazlar 668

16 Asit-Baz ve Çözünürlük Dengeleri 722

17 Entropi, Serbest Enerji ve Denge 778

18 Elektrokimya 814

19 Çekirdek Kimyası 864

20 Atmosfer Kimyası 902

21 Metalürji ve Metal Kimyası 932

22 Ametaller ve Bileşikleri 958

23 Geçiş Metalleri Kimyası ve Koordinasyon Bileşikleri 996

24 Organik Kimya 1027

25 Sentetik ve Doğal Organik Polimerler 1060

Ek 1 Element İsimlerinin Türeyişi E-1

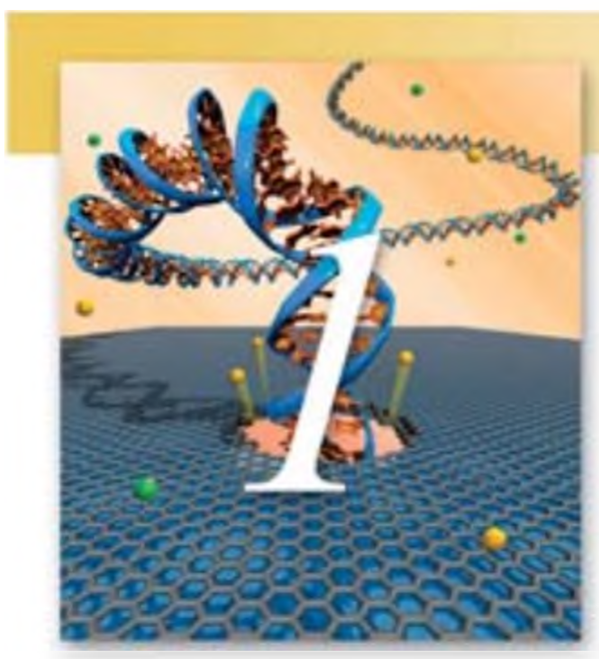
Ek 2 Gaz Sabiti Birimleri E-7

Ek 3 1 atm ve 25°C'de Seçilmiş Termodinamik Veriler E-8

Ek 4 Matematiksel İşlemler E-13

İçindekiler

Uygulamaların Listesi xix
Animasyonların Listesi xx
Önsöz xxi
Öğrenme Basamaklarının Kurulması xxviii
Öğrenciye Notlar xxxiii



Kimya: Değişimin İncelenmesi 1

1.1 Kimya: Yirmi Birinci Yüzyılın Bilimi 2
1.2 Kimyanın Çalışma Alanı 2
1.3 Bilimsel Yöntem 4

KİMYA İş *Başında*
İlk Helyum ve Büyük Patlama Kuramı 6

1.4 Maddenin Sınıflandırılması 6
1.5 Maddenin Üç Hali 9
1.6 Maddenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 10
1.7 Ölçme 12

KİMYA İş *Başında*
Birimlerin Önemi 17

1.8 Sayıların Kullanımı 18
1.9 Problem Çözümünde Boyut Analizi 23
1.10 Dünyadaki Gerçek Problemlerin Çözümü: Bilgi, Varsayımlar ve Basitleştirmeler 27

Anahtar Eşitlikler 28
Olguların ve Kavramların Özeti 29
Anahtar Kelimeler 29
Sorular ve Problemler 29

KİMYANIN *Gizemi*
Dinozorların Yok Oluşu 36



Atomlar, Moleküller ve İyonlar 38

2.1 Atom Kuramı 39
2.2 Atomun Yapısı 40
2.3 Atom Numarası, Kütle Numarası ve İzotoplar 46
2.4 Periyodik Çizelge 48

KİMYA İş *Başında*
Elementlerin Dünyada ve Canlı Sistemlerde Dağılımı 49

2.5 Moleküller ve İyonlar 50
2.6 Kimyasal Formüller 52
2.7 Bileşiklerin Adlandırılması 56
2.8 Organik Bileşiklere Giriş 65

Anahtar Eşitlikler 67
Olguların ve Kavramların Özeti 67
Anahtar Kelimeler 67
Sorular ve Problemler 68



Kimyasal Tepkimelerde Kütle İlişkileri 75

3.1 Atom Kütlesi 76
3.2 Avogadro Sayısı ve Elementlerin Mol Kütleleri 77
3.3 Molekül Kütlesi 81
3.4 Kütle Spektrometresi 84
3.5 Bileşiklerin Yüzde Bileşimi 85
3.6 Kaba Formüllerin Deneysel Belirlenmesi 88
3.7 Kimyasal Tepkimeler ve Kimyasal Denklemler 90
3.8 Tepkenler ve Ürünlerin Miktarları 95
3.9 Sınırlayıcı Tepkenler 99
3.10 Tepkime Verimi 103

KİMYA İş *Başında*
Kimyasal Gübreler 105

Anahtar Eşitlikler 106
Olguların ve Kavramların Özeti 106
Anahtar Kelimeler 107
Sorular ve Problemler 107



Sulu Çözelti Tepkimeleri 118

4.1 Sulu Çözeltilerin Genel Özellikleri 119
4.2 Çökme Tepkimeleri 121

KİMYA İş *Başında*
İstenmeyen Çökme Tepkimeleri 126

4.3 Asit–Baz Tepkimeleri 126
4.4 İndirgenme–Yükseltgenme Tepkimeleri 132

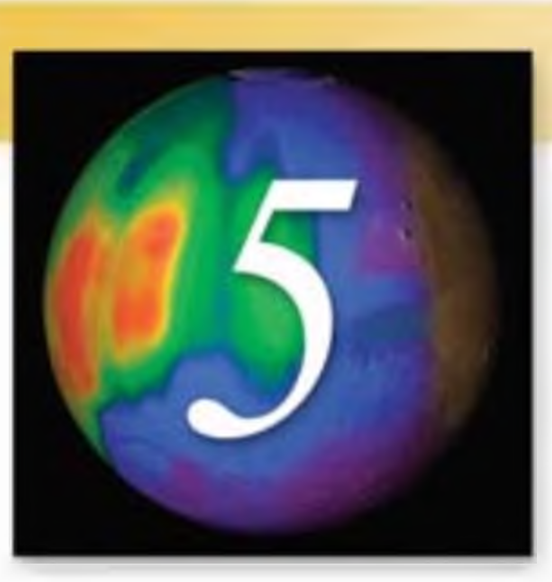
KİMYA İş *Başında*
Nefes Analiz Cihazı (Alkolmetre) 144

4.5 Çözelti Derişimleri 145
4.6 Gravimetrik Analiz 149
4.7 Asit-Baz Titrasyonları 151
4.8 Redoks Titrasyonları 155

KİMYA İş *Başında*
Denizden Metal Eldesi 156

Anahtar Eşitlikler 157
Olguların ve Kavramların Özeti 157
Anahtar Kelimeler 158
Sorular ve Problemler 158

KİMYANIN *Gizemi*
Napolyon'u Kim Öldürdü? 170



Gazlar 172

5.1 Gaz Halinde Bulunan Maddeler 173
5.2 Bir Gazın Basıncı 174
5.3 Gaz Yasaları 178
5.4 İdeal Gaz Denklemi 184
5.5 Gaz Stokiyometrisi 193
5.6 Dalton'un Kısmi Basınçlar Yasası 195

KİMYA İş *Başında*
Dalgıçlık ve Gaz Yasaları 200

5.7 Gazların Kinetik Molekül Kuramı 202

KİMYA İş *Başında*
Süper Soğuk Atomlar 208

5.8 İdeal Davranıştan Sapma 210

Anahtar Eşitlikler 213
Olguların ve Kavramların Özeti 214
Anahtar Kelimeler 214
Sorular ve Problemler 215

KİMYANIN *Gizemi*
Oksijen Azalması 228



Termokimya 230

6.1 Enerjinin Doğası ve Enerji Çeşitleri 231
6.2 Kimyasal Tepkimelerde Enerji Değişimleri 232
6.3 Termodinamiğe Giriş 234

KİMYA İş *Başında*
Yapay Kar ve Bisiklet Lastiğinin Şişirilmesi 240

6.4 Kimyasal Tepkimelerde Entalpi 240
6.5 Kalorimetri 246

KİMYA İş *Başında*
Beyaz Yağ Hücreleri, Kahverengi Yağ Hücreleri ve Obezite İçin Potansiyel Tedavi 250

6.6 Standart Oluşum Entalpisi ve Tepkime 254

KİMYA İş *Başında*
Bombardıman Böceği Nasıl Kendisini Savunur 257

6.7 Çözelti Isısı ve Seyrelme 260

Anahtar Eşitlikler 263
Olguların ve Kavramların Özeti 263
Anahtar Kelimeler 263
Sorular ve Problemler 264

KİMYANIN *Gizemi*
İnfilak Eden Lastik 274



Kuantum Kuramı ve Atomların Elektron Yapısı 276

7.1 Klasik Fizikten Kuantum Kuramına 277
7.2 Fotoelektrik Olay 281
7.3 Bohr Hidrojen Atomu Kuramı 284
7.4 Elektronun İkili Doğası 289

KİMYA İş *Başında*
Lazer—Görkemli Işık 290

7.5 Kuantum Mekaniği 293

KİMYA İş *Başında*
Elektron Mikroskobu 294

7.6 Kuantum Sayıları 297
7.7 Atom Orbitalleri 299
7.8 Elektron Dağılımı 303

7.9 Yerleştirme İlkesi 310

KİMYA İş *Başında*
Kuantum Noktalar 314

Anahtar Eşitlikler 315
Olguların ve Kavramların Özeti 316
Anahtar Kelimeler 317
Sorular ve Problemler 317

KİMYANIN *Gizemi*
Helyumun Keşfi, Koronyumun Doğuşu ve Çöküşü 326



Elementlerin Periyodik İlişkileri 328

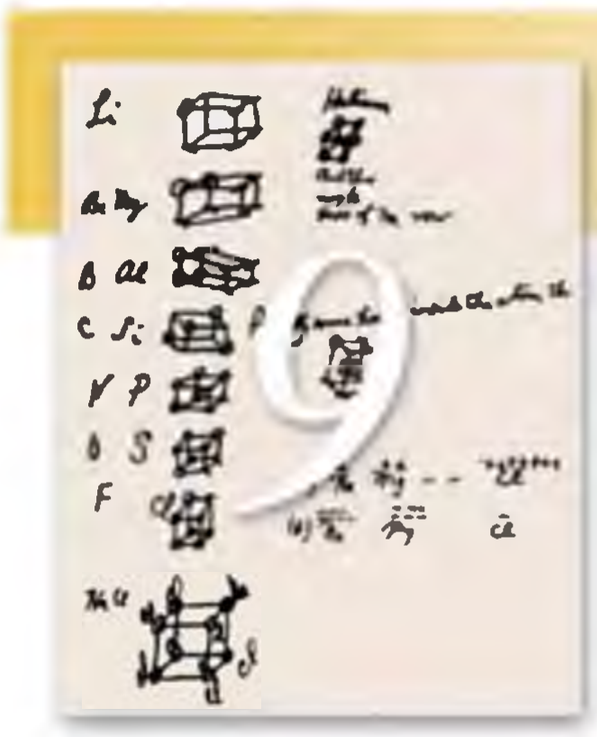
8.1 Periyodik Çizelgenin Gelişmesi 329
8.2 Elementlerin Periyodik Sınıflandırılması 331
8.3 Fiziksel Özelliklerdeki Periyodik Değişiklikler 335
8.4 İyonlaşma Enerjisi 342

KİMYA İş *Başında*
Üçüncü Sıvı Element? 343

8.5 Elektron İlgisi 347
8.6 Baş Grup Elementlerinin Kimyasal Özelliklerindeki Değişim 349

KİMYA İş *Başında*
Soy Gazların Keşfi 360

Anahtar Eşitlik 361
Olguların ve Kavramların Özeti 361
Anahtar Kelimeler 362
Sorular ve Problemler 362



Kimyasal Bağlanma I: Temel Kavramlar 370

9.1 Lewis Nokta Simgeleri 371
9.2 İyonik Bağ 372
9.3 İyonik Bileşiklerin Örgü Enerjisi 374

KİMYA İş *Başında*
Sodyum Klorür—Önemli ve Çok Bilinen Bir İyonik Bileşik 378

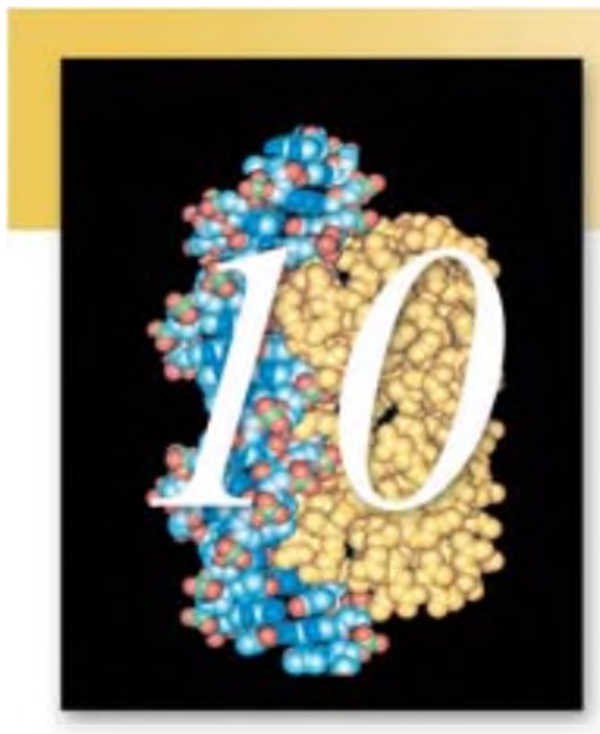
9.4 Kovalent Bağ 379
9.5 Elektonegatiflik 382
9.6 Lewis Yapılarının Yazılması 386
9.7 Formal Yük ve Lewis Yapısı 389

9.8 Rezonans Kavramı 392
9.9 Oktet Kuralından Sapmalar 394

KİMYA İş *Başında*
Nitrik Oksit (NO) 399

9.10 Bağ Enerjisi 400

Anahtar Eşitlik 405
Olguların ve Kavramların Özeti 405
Anahtar Kelimeler 405
Sorular ve Problemler 405



Kimyasal Bağlanma II: Molekül Geometrisi ve Atom Orbitallerinin Melezleşmesi 414

10.1 Molekül Geometrisi 415
10.2 Dipol Momentler 425

KİMYA İş *Başında*
Mikrodalga Fırınlar-Dipol Momentler 428

10.3 Değerlik Bağ Kuramı 431
10.4 Atom Orbitallerinin Melezleşmesi 433
10.5 İkili ve Üçlü Bağ İçeren Moleküllerde Melezleşme 442
10.6 Molekül Orbital Kuramı 445
10.7 Molekül Orbital Dağılımları 448
10.8 Delokalize Molekül Orbitalleri 454

KİMYA İş *Başında*
Bucky Topu: Fullerenler 456

Anahtar Eşitlikler 458
Olguların ve Kavramların Özeti 458
Anahtar Kelimeler 458
Sorular ve Problemler 459



Moleküllerarası Kuvvetler, Sıvılar ve Katılar 467

11.1 Sıvı ve Katıların Kinetik Molekül Kuramı 468
11.2 Moleküller Arası Kuvvetler 469
11.3 Sıvıların Özellikleri 475
11.4 Kristal Yapı 478

KİMYA İş *Başında*
Göller Neden Yukarıdan Aşağıya Doğru Donar? 479

11.5 Kristallerde X-Işını Kırınımı 486

11.6 Kristal Tipleri 488

KİMYA İş *Başında*
Yüksek-sıcaklık süper-iletkenleri 490

KİMYA İş *Başında*
Bir Düğme Yüzünden 494

11.7 Amorf Katılar 494
11.8 Faz Değişimleri 495
11.9 Faz Diyagramları 505

KİMYA İş *Başında*
Dağ Zirvesinde Yumurta Haşlamak, Düdüklü Tencere ve Buz Pateni 507

KİMYA İş *Başında*
Sıvı Kristaller 508

Anahtar Eşitlikler 510
Olguların ve Kavramların Özeti 510
Anahtar Kelimeler 511
Sorular ve Problemler 511



Çözeltilerin Fiziksel Özellikleri 520

12.1 Çözelti Türleri 521
12.2 Çözelti Oluşumuna Moleküler Bakış 522
12.3 Derişim Birimleri 524
12.4 Çözünürlüğe Sıcaklığın Etkisi 529
12.5 Gazların Çözünürlüğüne Basıncın Etkisi 531

KİMYA İş *Başında*
Katil Göl 533

12.6 Elektrolit Olmayan Çözeltilerin Kolligatif Özellikleri 534
12.7 Elektrolit Çözeltilerin Kolligatif Özellikleri 546

KİMYA İş *Başında*
Diyaliz 548

12.8 Kolloitler 548

Anahtar Eşitlikler 551
Olguların ve Kavramların Özeti 551
Anahtar Kelimeler 552
Sorular ve Problemler 552

KİMYANIN *Gizemi*
Yanlış Bıçak 562



Kimyasal Kinetik 564

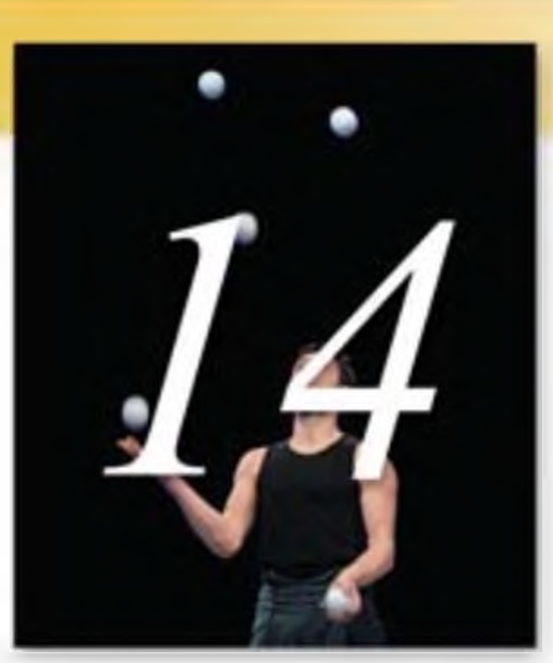
13.1 Tepkime Hızı 565
13.2 Hız Yasası 573
13.3 Tepken Derişimleri ile Zaman Arasındaki İlişki 577

KİMYA İş *Başında*
Radyokarbon Yaş Tayini 588

13.4 Eşik Enerjisi ve Hız Sabitinin Sıcaklığa Bağlılığı 590
13.5 Tepkime Mekanizmaları 596
13.6 Kataliz 601

KİMYA İş *Başında*
Farmakokinetik 608

Anahtar Eşitlikler 610
Olguların ve Kavramların Özeti 610
Anahtar Kelimeler 611
Sorular ve Problemler 611



Kimyasal Denge 623

14.1 Denge Kavramı ve Denge Sabiti 624
14.2 Denge Sabiti İfadelerinin Yazılması 627
14.3 Kimyasal Kinetik ve Kimyasal Denge Arasındaki İlişki 639
14.4 Denge Sabiti Bize Neyi İfade Eder? 640
14.5 Kimyasal Dengeyi Etkileyen Faktörler 646

KİMYA İş *Başında*
Yüksek İrtifalarda Yaşam ve Hemoglobin Üretimi 653

KİMYA İş *Başında*
Haber Süreci 654

Anahtar Eşitlikler 656
Olguların ve Kavramların Özeti 656
Anahtar Kelimeler 657
Sorular ve Problemler 657



Asitler ve Bazlar 668

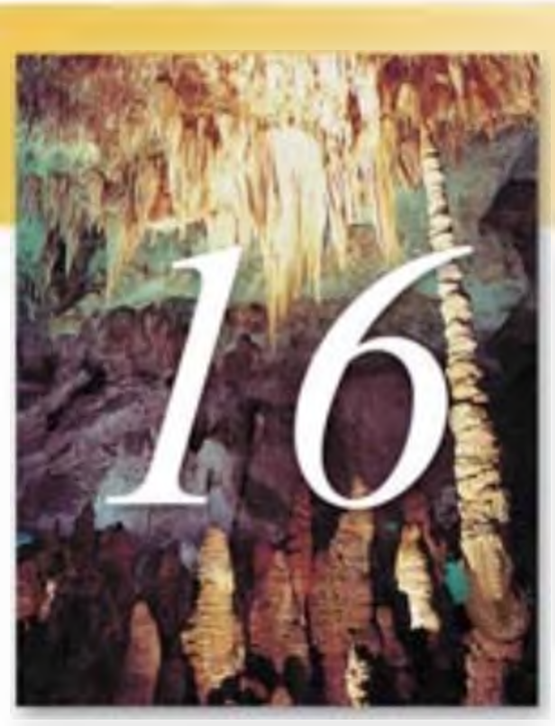
15.1 Brønsted Asit ve Bazlar 669
15.2 Suyun Asit–Baz Özellikleri 670
15.3 pH—Asitliğin Ölçümü 672
15.4 Asit ve Bazların Kuvveti 675
15.5 Zayıf Asitler ve Asit İyonlaşma Sabitleri 679
15.6 Zayıf Bazlar ve Baz İyonlaşma Sabitleri 687
15.7 Asit ve Eşlenik Bazların İyonlaşma Sabitleri Arasındaki İlişki 689

15.8 İki Protonlu ve Çok Protonlu Asitler 690
15.9 Molekül Yapısı ve Asitlerin Kuvveti 694
15.10 Tuzların Asit–Baz Özellikleri 698
15.11 Oksitlerin ve Hidroksitlerin Asit–Baz Özellikleri 704
15.12 Lewis Asitleri ve Bazları 706

KİMYA İş *Başında*
Antasitler ve Midenizin pH dengesi 708

Anahtar Eşitlikler 710
Olguların ve Kavramların Özeti 711
Anahtar Kelimeler 711
Sorular ve Problemler 711

KİMYANIN *Gizemi*
Çürüyen Kağıtlar 720



Asit-Baz ve Çözünürlük Dengeleri 722

16.1 Heterojen ve Homojen Çözelti Dengelerinin Karşılaştırılması 723
16.2 Ortak İyon Etkisi 723
16.3 Tampon Çözeltiler 726
16.4 Asit-Baz Titrasyonları 732

KİMYA İş *Başında*
Kan pH'sının Korunması 734

16.5 Asit-Baz İndikatörleri 741
16.6 Çözünürlük Dengeleri 744
16.7 İyonların Ayrılması ve Ayrımsal Çöktürme 751
16.8 Ortak İyon Etkisi ve Çözünürlük 753
16.9 pH ve Çözünürlük 755
16.10 Kompleks İyon Dengeleri ve Çözünürlük 758

KİMYA İş *Başında*
Bir Yumurta Kabuğu Nasıl Oluşur? 762

16.11 Çözünürlük Çarpımı İlkesinin Nitel Analize Uygulanması 763

Anahtar Eşitlikler 765
Olguların ve Kavramların Özeti 766
Anahtar Kelimeler 766
Sorular ve Problemler 766

KİMYANIN *Gizemi*
Haşlanmış Katı Bir Yumurta 776



Entropi, Serbest Enerji ve Denge 778

17.1 Termodinamiğin Üç Yasası 779
17.2 İstemli Olaylar 779
17.3 Entropi 780
17.4 Termodinamiğin İkinci Yasası 785
17.5 Gibbs Serbest Enerjisi 791

KİMYA İş *Başında*
Isı Makinesinin Verimi 792

17.6 Serbest Enerji ve Kimyasal Denge 798
17.7 Canlı Sistemlerin Termodinamiği 802

KİMYA İş *Başında*
Lastik Bandın Termodinamiği 803

Anahtar Eşitlikler 805
Olguların ve Kavramların Özeti 805
Anahtar Kelimeler 805
Sorular ve Problemler 806



Elektrokimya 814

18.1 Redoks (Yükseltgenme–İndirgenme) Tepkimeleri 815
18.2 Galvanik Hücreler 818
18.3 Standart İndirgenme Potansiyelleri 820
18.4 Redoks Tepkimelerinin Termodinamiği 826
18.5 Hücrenin Emk'ne Derişimin Etkisi 829
18.6 Piller 834

KİMYA İş *Başında*
Bakterilerin Gücü 839

18.7 Korozyon 840
18.8 Elektroliz 843

KİMYA İş *Başında*
Diş Dolgusu Rahatsızlığı 848

Anahtar Eşitlikler 850
Olguların ve Kavramların Özeti 850
Anahtar Kelimeler 851
Sorular ve Problemler 851

KİMYANIN *Gizemi*
Kirli Su 862



Çekirdek Kimyası 864

19.1 Çekirdek Tepkimelerinin Doğası 865
19.2 Çekirdek Kararlılığı 867
19.3 Doğal Radyoaktiflik 872
19.4 Çekirdek Dönüşümü 876
19.5 Çekirdek Bölünmesi 879

KİMYA İş *Başında*
Tabiat'ın Kendi Çekirdek Birleşme Reaktörü 884

19.6 Çekirdek Birleşmesi 885
19.7 İzotopların Kullanımı 888
19.8 Işımanın Biyolojik Etkileri 890

KİMYA İş *Başında*
Besinlerin Işınlanması 892

Anahtar Eşitlikler 892

KİMYA İş *Başında*
Bor Nötron Yakalama Terapisi 893

Olguların ve Kavramların Özeti 893
Anahtar Kelimeler 894
Sorular ve Problemler 894

KİMYANIN *Gizemi*
Yirminci Yüzyılın Sanat Kalpazanlığı 900



Atmosfer Kimyası 902

20.1 Dünyanın Atmosferi 903
20.2 Atmosferin Dış Tabakalarındaki Olaylar 906
20.3 Stratosferde Ozonun Azalışı 908
20.4 Volkanlar 913
20.5 Sera Etkisi 914
20.6 Asit Yağmuru 918
20.7 Fotokimyasal Sisli Duman 921
20.8 Evsel Kirlilik 923

Olguların ve Kavramların Özeti 926
Anahtar Kelimeler 927
Sorular ve Problemler 927



Metalurji ve Metal Kimyası 932

21.1 Metallerin Bulunuşu 933
21.2 Matalurjik İşlemler 934
21.3 Elektriksel İletkenliğin Band Kuramı 941
21.4 Metalik Özelliklerde Periyodik Eğilimler 943
21.5 Alkali Metaller 944
21.6 Toprak Alkalı Metaller 948
21.7 Alüminyum 950

KİMYA İş *Başında*
Alüminyum Geri Dönüşümü 952

Olguların ve Kavramların Özeti 954
Anahtar Kelimeler 954
Sorular ve Problemler 954



Ametaller ve Bileşikleri 958

22.1 Ametallerin Genel Özellikleri 959
22.2 Hidrojen 960

KİMYA İş *Başında*
Metalik Hidrojen 964

22.3 Karbon 965

KİMYA İş *Başında*
Kömürden Sentetik Gaz 968

22.4 Azot ve Fosfor 969

KİMYA İş *Başında*
Ammonyum Nitrat—Patlayıcı Gübre 976

22.5 Oksijen ve Kükürt 977
22.6 Halojenler 984

Olguların ve Kavramların Özeti 991
Anahtar Kelimeler 991
Sorular ve Problemler 992



Geçiş Metalleri Kimyası ve Koordinasyon Bileşikleri 996

23.1 Geçiş Metallerinin Özellikleri 997
23.2 Demir ve Bakır Kimyası 1000
23.3 Koordinasyon Bileşikleri 1002
23.4 Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı 1007
23.5 Koordinasyon Bileşiklerinde Bağlanma: Kristal Alan Kuramı 1011
23.6 Koordinasyon Bileşiklerinin Tepkimeleri 1017

KİMYA İş *Başında*
Canlı Sistemlerde Koordinasyon Bileşikleri 1018

23.7 Koordinasyon Bileşiklerinin Uygulamaları 1018

KİMYA İş *Başında*
Cisplatin- Antikanser İlacı 1020

Anahtar Kavramlar 1022
Olguların ve Kavramların Özeti 1022
Anahtar Kelimeler 1022
Sorular ve Problemler 1023



Organik Kimya 1027

24.1 Organik Bileşiklerin Sınıflandırılması 1028
24.2 Alifatik Hidrokarbonlar 1028

KİMYA İş *Başında*
Yanan Buz 1040

24.3 Aromatik Hidrokarbonlar 1041
24.4 İşlevsel Grupların Kimyası 1044

KİMYA İş *Başında*
Petrol Endüstrisi 1050

Olguların ve Kavramların Özeti 1052
Anahtar Kelimeler 1053
Sorular ve Problemler 1053

KİMYANIN *Gizemi*
Silinen Parmak İzleri 1058



Sentetik ve Doğal Organik Polimerler 1060

25.1 Polimerlerin Özellikleri 1061
25.2 Sentetik Organik Polimerler 1061
25.3 Proteinler 1067

KİMYA İş *Başında*
Orak Hücre Anemisi — Moleküler Bir Hastalık 1074

25.4 Nükleik Asitler 1075

KİMYA İş *Başında*
DNA Parmak İzi 1078

Olguların ve Kavramların Özeti 1079
Anahtar Kelimeler 1079
Sorular ve Problemler 1079

KİMYANIN *Gizemi*
Saçlarınızı Kıvırcık Yapabilecek Bir Öykü 1084

Ek 1 Element İsimlerinin Türeyişi E-1
Ek 2 Gaz Sabiti Birimleri E-7
Ek 3 1 atm ve 25°C'de Seçilmiş Termodinamik Veriler E-8
Ek 4 Matematiksel İşlemler E-13

Sözlük S-1
Yanıtlar: Çift Sayılı Problemler YP-1
Fotoğraflar F-1
Dizin D-1

Uygulamaların Listesi

Bu kitabın giriş cümlesi şöyledir: "Kimya, hem doğal hem de sosyal alanlarda dünyamız için hayatı öneme sahip, gelişmekte olan aktif bir bilimdir". Kitap boyunca "Kimya İş Başında" adlı okuma parçaları ve "Kimyanın Gizemi" metinleri, hayatımızın her alanında yer alan ve etkin olan kimya bilimmin özgün örneklerini bizlere sunmaktadır.

Kimya İş Başında

İlk Helyum ve Büyük Patlama Kuramı 6
Birimlerin Önemi 17
Elementlerin Dünyada ve Canlı Sistemlerde Dağılımı 49
Kimyasal Gübreler 105
İstenmeyen Çökme Tepkimeleri 126
Nefes Analiz Cihazı (Alkolmetre) 144
Denizden Metal Eldesi 156
Dalgıçlık ve Gaz Yasaları 200
Süper Soğuk Atomlar 208
Yapay kar ve Bisiklet Lastiğinin Şişirilmesi 240
Beyaz Yağ Hücreleri, Kahverengi Yağ Hücreleri ve Obezite İçin Potansiyel Tedavi 250
Bombardıman Böceği Nasıl Kendini Savunur 257
Lazer—Görkemli Işık 290
Elektron Mikroskobu 294
Kuantum Noktalar 314
Üçüncü Sıvı Element? 343
Soy gazların Keşfi 360
Sodyum Klorür—Önemli ve Bilinen Bir İyonik Bileşik 378
Nitrik Oksit(NO) 399
Mikrodalga Fırınlar—Dipol Moment 428
Bucky Topu: Fullerenler 456
Göller Neden Yukarıdan Aşağıya Doğru Donar? 479
Yüksek Sıcaklık Süper İletkenleri 490
Bir Düğme Yüzünden 494
Dağ Zirvesinde Yumurta Haşlamak, Düdüklü Tencere ve Buz Pateni 507
Sıvı Kristaller 508
Katıl Göl 533
Diyaliz 548
Radyokarbon Yaş Tayini 588
Farmakokinetik 608
Yüksek İrtifaklarda Yaşam ve Hemoglobin Üretimi 653
Haber Süreci 654
Antiasitler ve Midenizin pH Dengesi 708
Kan pH'sının Korunması 734
Bir Yumurta Kabuğu Nasıl Oluşur 762
Isı Makinesinin Verimi 792
Lastik Bandın Termodinamiği 803
Bakterilerin Gücü 839
Diş Dolgusu Rahatsızlığı 848
Tabiat'ın Kendi Çekirdek Birleşme Rektörü 884
Besinlerin Işınlaması 892
Bor Nötron Yakalama Terapisi 893
Alüminyumun Geri Dönüşümü 952
Metalik Hidrojen 964
Kömürden Sentetik Gaz 968
Amonyum Nitrat—Patlayıcı Gübre 976
Canlı Sistemlerdeki Koordinasyon Bileşikleri 1018
Cisplatin—Antikanser İlacı 1020
Yanan Buz 1040
Petrol Endüstrisi 105
Orak Hücre Anemi—Molekülel Bir Hastalık 1074
DNA Parmak İzi 1078

Kimyanın Gizemi

Dinozorların Yok Oluşu 36
Napolyon'u Kim Öldürdü? 170
Oksijen Azalması 228
İnfilak Eden Lastik 274
Helyumun Keşfi, Koronyumun Yükselişi ve Çöküşü 326
Yanlış Bıçak 562
Çürüyen Kağıtlar 720
Haşlanmış Katı Bir Yumurta 776
Kirli Su 862
Yirminci Yüzyılın Sanat Kalpazanlığı 900
Silinen Parmak İzleri 1058

Animasyonların Listesi

Aşağıda verilen animasyonlar *kimya* ile ilişkilidir.

Bölüm içerisinde yer alan ikonlar öğrenci ve öğreticilere; bu bölüm içinde sunulan özgün bir konu hakkında bir animasyonun mevcut olduğunu göstermektedir. Animasyonlar Chang Connect internet sitesinden çevrimiçi olarak bulunabilir.

Chang Animasyonları

Işığın absorpsiyonu (22.5)
Asit-baz titrasyonları (16.4)
Asit iyonlaşması (15.5)
Aktifleşme enerjisi (13.4)
Alfa, beta ve gama ışınları (2.2)
Alfa-tanecikleri saçılması (2.2)
Atomik ve iyonik yarıçap (8.3)
Baz iyonlaşması (15.6)
Tampon çözeltiler (16.3)
Kataliz (13.6)
Katot ışın tüpü (2.2)
Kimyasal denge (14.1)
Kirallik (22.4, 24.2)
Su üzerinde bir gazın toplanması (5.6)
Gazların difüzyonu (5.7)
Bir iyonik ve bir kovalent bileşiğin çözünmesi (12.2)
Elektron dağılımları (7.8)
Denge buhar basıncı (11.8)
Formal yük hesaplamaları (9.7)
Galvanik piller (19.2)
Gaz yasaları (5.3)
Isı akışı (6.2)
Melezleşme (10.4)
Hidratlaşma (4.1)
İyonik ve kovalent bağlanmanın karşılaştırılması (9.4)
Le Châtelier ilkesi (14.5)
Sınırlayıcı tepken (3.9)
Çizgi spektrumu (7.3)
Çözelti hazırlama (4.5)
Millikan'ın yağ damlası (2.2)
Çekirdek bölünmesi (23.5)
Nötralleşme tepkimeleri (4.3)
Çarpışmanın yönelimi (13.4)
Osmoz (12.6)
Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri (4.4)
Kürelerin istiflenmesi (11.4)
Moleküllerin polaritesi (10.2)
Çökme tepkimeleri (4.2)
Seyreltme ile çözelti hazırlama (4.5)
Radyoaktif bozunma (23.3)
Rezonans (9.8)
Sigma ve pi bağları (10.5)
Kuvvetli elektrolitler, zayıf elektrolitler, ve elektrolit olmayanlar (4.1)
VSEPR (10.1)

Daha Fazla McGraw-Hill Animasyonları

Alüminyum üretimi (21.7)
Atomik çizgi spektrumu (7.3)
Kübik birim hücreler (11.4)
Bakır/çinko voltaik pili (18.2)
Voltaik bir pilden akım üretimi (18.2)
Kuvvetli ve zayıf asitlerin ayrışması (15.4)
Yayılma spektrumu (7.3)
Yükseltgenme-indirgenme ile Ag_2S oluşumu (4.4)
İyonik bir bileşiğin oluşumu (2.7)
Kovalent bir bağın oluşumu (9.4)
Polarlığa şeklin etkisi (10.2)
İyonik ve kovalent bağlanma (9.4)
Molekül şekli ve orbital melezleşmesi (10.4)
Voltaik bir hücrenin işleyişi (18.2)
Faz diyagramları ve maddenin halleri (11.9)
Tampon çözeltilerin özellikleri (16.3)
Cu ile $AgNO_3$'ın tepkimesi (4.4)
Magnezyum ve oksijenin tepkimesi (4.4, 9.2)
Rutherford deneyi (2.2)
VSEPR kuramı (10.1)

Önsöz

İlk baskıdan bu yana hedefim, kimyasal kavram ve ilkeler ile sağlam bir temel oluşturan ve günlük hayatımızda kimyanın önemli bir rol oynadığını öğrencilere aşılayan bir genel kimya kitabı yazmaktı. Bu amaç doğrultusunda, geniş bir konu yelpazesi sunarak hem öğreticilere hem de öğrencilere yardımcı olmak, bu ders kitabı yazarının kendisini sorumlu hissettiği bir konudur. Teori ve uygulama arasında bir denge kurmaya ve mümkün olduğunca güncel örnekler ile temel ilkeleri tanımlamaya çalıştım.

Daha önceki baskılarda olduğu gibi, bu on birinci baskıda da hedefim, soyut kavramları açıklayan, gereksiz fazla bilgiler ile öğrencilerin aşırı yüklenmesini önleyen, özlü ve öğrencileri bir sonraki öğrenme seviyesine geçmeye hazırlayan yeterince kapsamlı bir kitap oluşturmaktır. Eğitimciler ve öğrencilerden aldığım teşvik edici geri bildirimler bu yaklaşımın etkili olduğu konusunda beni cesaretlendirmiştir.

Bu Baskıda Neler Yenidir ?

Florida State Üniversitesi'nden **Ken Goldsby** Raymond Chang'a *Kimya*'nın onbirinci baskısında yazar olarak dahil olmuştur. İnorganik Kimya geçmişine sahip olan Ken, içerik ve problemlere katkı sağlamıştır. Ken'in, hem sınıfta hem de laboratuvarda lisans öğrencileri ile birlikte yaptığı kapsamlı çalışmalar, Raymond'ın öğrenci ve eğiticililer için yaptığı görsel malzemelere dayalı geleneksel çalışmaları pekiştirmiştir.

Kitabın daha sonraki kısımlarında yer alan aşağıdaki bölümlerde yeni **düzenlemeler** yapılmıştır:

Bölüm 17: Entropi, Serbest Enerji ve Denge

Bölüm 18: Elektrokimya

Bölüm 19: Çekirdek Kimyası

Bölüm 20: Atmosfer Kimyası

Bölüm 21: Metalürji ve Metal Kimyası

Bölüm 22: Ametal Elementler ve Bileşikleri

Bölüm 23: Geçiş Metalleri Kimyası ve Koordinasyon Bileşikleri

Bölüm 24: Organik Kimya

Bölüm 25: Sentetik ve Doğal Organik Polimerler

Bu bölümlerin **yeniden düzenlenmesi** sayesinde, çekirdek kimyasını öğretecek olan öğretim üyeleri, elektrokimya konusundan hemen sonra bu bölümü anlatabileceklerdir. Nükleer tıbbın artan önemini ve gelecekteki enerji ihtiyacının karşılaşmasında rol oynayacak olan nükleer güç hakkındaki tartışmalar devam etmektedir. Atmosfer kimyası bölümünün hemen öncesine çekirdek kimyası bölümünün alınması, atmosferdeki radon kirliliği tartışmasının daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır.

Bu yeni baskıya, çok sayıda yeni bölüm sonu problemleri eklenmiştir. Bu problemlerin bir kısmı grafiksel verileri yorumlayabilme ve kavramları açıklayabilme açısından öğrencilerin yeteneklerini sınamaktadır. **Yorumlama, Modelleme ve Tahmin** adı verilen yeni problem türleri on birinci baskıya eklenmiştir. Bu sorular, dünyadaki gerçek problemlerin çözümünü öğrencilere öğretmek için tasarlanmış, uygun varsayımlara dayalı tahminleri içermekte ve gereklı bilgilerin elde edilmesini ve genel cevaplar için bir planın formülleştirilmesini gerektirmektedir. Bölüm 1.10'da yeni problem türleri tanımlanmıştır.

Connect® Chemistry sisteminin oluşturulması ve çok yönlülüğü bu baskıda yer alan yenilıklerden biridir. McGraw-Hill yüksek nitelikli elektronik ev ödevleri sağlamak için titiz bir süreç başlatmıştır. Öğrencilerin ve eğitimcilerin dikkatlı gözlemleri sayesinde, çevrimiçi bir öğrenme aracı kullanılarak, ödevlerin geliştirilmesi mümkün olmaktadır. Connect sisteminin hedefi, bu en önemli disiplinin kuramsal ve hesaplamalı yönünü çevrimiçi öğrenme yoluyla kavratarak, yeni bir çağ açmaktır.

McGraw-Hill "**Connect Chemistry**" bağlantısı öğrencilere ve eğitimcilere gelişmiş bir dijital ev ödevi deneyimi sunmaktadır. Connect Chemistry sisteminde yer alan her problem, yanlış cevaplar için geri bildirimlerin yanı sıra, özgün ipuçları ile birlikte doğru çözüm metodolojisini içerir. Her bir sorunun doğruluğu iki veya daha fazla kimya profesörü tarafından kontrol edilmiştir. Kitabın yazım ve kimya açısından doğruluğunun bir kaç kez kontrolüne ek olarak, tüm problemlerin öğrenciler ve öğretim üyeleri tarafından kontrol edilmesi, tüm içeriğin doğru olmasını sağlamak için atılmış adımlardır. Tüm sorular için sağlanan özgün ipuçları ve geri bildirimlerin yanı sıra, sorular öğrencilere ev ödevlerinin içinde değerlendirilebilecek olan molekül çizimi konusunda deneyim sağlar. Connect Chemistry sistemi bilimsel çizim prog-

ramlarının "altın standart"ı olarak kabul edilir ve molekül, tepkime ve mekanizma çizimleri ile ilgilenen bilim adamları için köşe taşı uygulaması olan CambridgeSoft's ChemDraw programını kullanır.

Yeni **"Kimya İş Başında"** okuma parçaları, Bölüm 7'ye (Kuantum Noktaları), Bölüm 12'ye (Diyaliz) ve Bölüm 13'e (Farmakokinetikler) eklenmiştir. Ayrıca Bölüm 6'daki Beyaz Yağ Hücreleri, Kahverengi Yağ Hücreleri ve Obezite Tedavisi, Bölüm 10'daki Fullerenler ve Grafen ve Bölüm 13'deki Torino Kefeni konusundaki "Kimya İş Başında" okuma parçaları güncellenmiştir. Connect ve Chem Draw programının bu birlikteliği profesyonel düzeyde çizim yeteneklerine sahip kullanımı kolay, sezgisel ve kapsamlı ders yönetimi ve ev ödevi sistemini sunmaktadır.

Kavramların Değerlendirilmesi kısımları bölümlerin çoğuna yeni eklenmiştir. Bu kısımlar, kavramların öğrenciler tarafından anlaşılıp anlaşılmadığının ölçülmesi için hızlı bir bilgi testidir. Kavramların Değerlendirilmesi bölümünün cevapları Öğrenci Çözüm Kitabında ve Connect internet sitesinde bulunmaktadır.

Birçok bölüm ve kesimler yorumcular ve okuyuculardan gelen eleştirilere göre yeniden eklenmiş ve düzenlenmiştir. Bazı örnekler aşağıda verilmektedir:

- Bölüm 1- Yeni bir örnek olan Örnek 1.9 Gerçek Dünya Problemlerinin Çözümü için: Bilgi, Varsayımlar ve Basitleştirmeler konusu ile Bölüm 1.10'a yeni olarak eklenmiştir.
- Bölüm 3- Sentez konusunda çalışan kimyacıların yan tepkimeleri önlemek için aşırı tepkeni nasıl ayarladıklarını gösteren yeni bir örnek. Örnek 3.16'yı içeren Bölüm 3.9'da tekrar düzenlenmiştir.
- Bölüm 4- Zayıf iki protonlu ve üç protonlu asitleri içeren moleküler ve net iyonik eşitliklerin yazılması konusu yeni olarak Örnek 4.4'e eklenmiştir.
- Bölüm 6- Kabul edilen kullanımlar ile uyumlu olması için, iç enerji (E) simgesi, U simgesi ile değiştirilmiştir.
- Bölüm 7- Kuantum mekaniği konusuna yeni olarak Örnek 7.6 eklenmiştir.
- Bölüm 9- Örnek 9.11 üçüncü periyot ve daha sonraki periyotlarda bulunan elementleri içeren bileşiklerin Lewis yapılarının çizilmesi ve bu yapıların çizilmesindeki tartışmaları açıklamaktadır.
- Bölüm 13- Yalancı birinci dereceden tepkimeler konusu, yeni bölüm olarak eklenmiştir.
- Bölüm 19- Karbon 14 yaş tayininin tıbbi uygulamaları genişletilmiş ve güncelleştirilmiştir.

Problem Çözümü

Problem çözme becerisinin geliştirilmesi her zaman bu kitabın önemli bir hedefi olmuştur. Problem çözümlerinin öğrenilmesi konusundaki iki ana başlık aşağıda verilmektedir.

Çözümlü Örnekler, aşağıda verilen strateji ve çözüm basamaklarını içerir.

- **Problemi ortaya koyma**: sonuyu temel alarak problemin çözümü için gerekli olan verileri ortaya koymaktır.
- **İzlenecek yol**; Öğrenmenin önemli bir fonksiyonunu yerine getirmek için dikkatlice düşünülmüş plan veya yöntemdir.
- **Çözüm**; verilen bir problemi basamaklı bir şekilde çözme sürecidir.
- **Kontrol;** öğrencilere cevabın makul olduğundan emin olmaları için kaynak bilgisi ile karşılaştırma ve doğrulama olanağı sağlar.
- **Alıştırma**: problem çözmeye yatkın olmak için, benzer bir problemi çözme olanağı sağlar. Alıştırmalar elektronik ödev sistemi olan Connect sisteminde bulunmaktadır. Kenar notları bölüm sonu problemlerinde yer alan benzer problemleri sıralar.

Bölüm Sonu Problemleri çeşitli şekillerde düzenlenmiştir. Bir konu başlığı altında, tarama sorularını takiben problemlere yer verilmektedir. Ek problemler bölümü ise daha fazla problemlere yer vermekte ve yeni bir problem türü olan Yorumlama, Modelleme ve Tahmin Problemleri ile sona ermektedir.

Bölüm sonu problemlerinin ve örneklerinin çoğunda ekstra bilgiler mevcuttur ve bir kimyacının çözmesi gereken soruları çözmenizi sağlar. Örnek ve problemler, öğrencilere kimya alanında karşılaşılabilecek gerçek problemleri ve günlük hayattaki uygulamaları çözebilmeleri için yol gösterir.

Görselleştirme

Grafikler ve Akış Şemaları bilimde önemlidir. Kimyada akış şemaları, herhangi bir kavramı açıklayabilmek ve anlayabilmek için, verilerin grafik ya da sıralama ile verilmesini içerir. Bu baskıda birçoğu yeni olan Problemler ve Kavramların Değerlendirilmesi bölümlerinin önemli bir kısmı grafiksel verileri içermektedir.

Molekül resimleri gereksinimlere göre değişik formatlarda verilebilir. Molekül modelleri, atomların üç boyutlu düzenlenmesinin görselleştirilmesine yardım eder. Elektrostatik potansiyel haritaları moleküllerde elektron yoğunluğu dağılımını göstermektedir. Son olarak, makroskopik görseller, mikroskopik görsellere göre öğrencilerin moleküler düzeydeki süreçleri anlamasına yardımcı olur.

Fotoğraflar öğrencilerin kimyasal maddeleri tanımasına ve tepkimelerin gerçekte nasıl göründüklerini anlamasına yardımcı olur.

Cihaz şekilleri ise bir kimya laboratuvarındaki uygulamaların görselleştirilmesini sağlar.

Eğitim Destekleri

Basamakların Kurulması

Her bölüm; Bölüm başlıkları ve Toplu Bakış ile başlar.

Bölüm Başlıkları öğrencilere bir bakışta büyük resmi görme ve bölümün ana fikirleri üzerine odaklanma imkanı sağlar.

Toplu Bakış bölüm içerisinde sunulacak olan kavramların kısaca gözden geçirilmesini sağlar.

Ders Çalışmak İçin Kullanılan Araçlar

Kimya alanında çok sayıda yararlı yardımcı eğitim araçları bulunur. Bunlar kimyasal kavramların anlaşılmasını güçlendirmek için sürekli olarak kullanılmalıdır.

Kenar Notları öğrencilerin bilgi tabanını geliştirmek ve ipuçları ile geri bildirim sağlamak amacıyla kullanılır.

Çözümlü Örnekler alıştırmalar ile birlikte kimyanın öğrenilmesi için çok önemli araçlardır. Problem çözme basamakları, kimya alanında başarılı olmak için gereklı olan eleştirel düşünme konusunda, öğrencilere yol gösterir. Taslak oluşturulması, problemlerin çözümünde öğrencilerin anlamasına yardımcı olur (Bakınız. Sayfa 238 Örnek 6.1). Kenar, notlarında, bölüm sonu problemleri kısmında yer alan benzer problemler vardır. Alıştırmaların cevapları bölüm sonu problemlerinin sonunda sıralanmıştır.

Kavramların Değerlendirilmesi bölüm içinde sunulan kavramların anlaşılıp anlaşılmadığının tespit edilmesini sağlar. Kavramların Değerlendirilmesi sorularının cevapları, Öğrenci Çözüm Kitabında ve Connect Chemistry internet sitesinde çevrimiçi olarak bulunabilir.

Anahtar Eşitlikler Öğrencilerin dikkatını çekmek için, arka planı boyalı olarak bölüm içerisinde verilen eşitliklerdir. Anahtar eşitlikler tekrar amacı ile ve çalışma aşamasında ilgili konuya kolay erişilebilmesi için bölüm sonunda da verilmektedir.

Olguların ve Kavramların Özeti bölüm içinde ayrıntılı olarak ele alınan kavramların hızlı bir biçimde gözden geçirilmesini sağlar.

Anahtar Kelimeler tüm önemli terimleri sıralayarak öğrencilerin kimya dilini anlamalarına yardımcı olur.

Bilginizin Sınanması

Kavramların Değerlendirilmesi bölüm içerisinde sunulan ve tartışılan kavramların anlaşılıp anlaşılmadığının kontrol edilmesini sağlar. Bu bölümünün cevapları Öğrenci Çözüm Kitabında ve Connect Chemistry internet sitesinde çevrimiçi olarak bulunabilir.

Bölüm Sonu Problemleri Öğrencileri. eleştirel düşünme ve problem çözme becerilerini geliştirmeleri için etkinleştirir. Bu problemler çeşitli türlere ayrılmıştır.

- **Bölüm Soruları.** Problemlerden önce gelen tarama soruları, öğrencilerin problem çözme becerilerini sınamak için temel kavramların anlaşılmasını test eder.
- **Ek Problemler** problemi çözmek için çeşitli bölümlerden ve/veya daha önceki bölümlerden elde edilen bilgileri kullanır.
- **Yorumlama, Modelleme ve Tahmin** modelleri formülleştirme sanatını ve uygun varsayımlara dayalı olarak cevapların tahmin edilmesini öğretir.

Gerçek Hayata Uygunluk

Hayatın içinde kimyanın nasıl uygulandığını gösteren ilginç örnekler kitap boyunca kullanılmıştır. Soyut kimyasal kavramların anlaşılmasına yardımcı olmak için uygun olan yerlerde benzetmeler kullanılmıştır.

Bölüm Sonu Problemleri öğrencilerin çözmesi için birçok konu ile ilgili sorular sunar. Örnekler "Yüzme antranörleri niçin yüzücülerin kulağına kaçan suyu dışarı çekmek için bazen kulağa bir damla alkol damlatır" veya "Kapağını açmadan gazlı bir içecek şişesindeki basınç nasıl tahmin edilir?" gibi konuları içerir.

Kimya İş Başında adlı okuma parçaları tüm bölümlerde yer almakta kimyanın günlük yaşamın önemli bir bölümünü nasıl etkilediğini açıklayan bir çok gerçek hikayeyi içeren okuma parçalarına yer vermektedir. Öğrenciler dalgıçlığı, nükleer tıp bilimini ve diğer birçok ilginç konuları kimya ile ilişkilendiren ilginç bilimsel metinler okuyacaklardır.

Kimyasal Gizem bölümleri öğrenciye kimyanın gizemini sunmaktadır ve bir dizi kimya soruları sorarak okuma parçalarında verilen kimyasal gizemin nasıl çözülebileceğini gösteren ipuçları vermektedir. Kimyasal gizem, öğrencilere kitap boyunca verilen problem çözme basamaklarını kullanarak yüksek düzeyde eleştirisel düşünme yeteneği kazandırır.

Öğretim Üyeleri ve Öğrenciler için Geliştirilmiş Destekler

McGraw-Hıll, *kimyada*, hem öğretim üyeleri hem de öğrenciler için çeşitli araç ve teknoloji ürünlerini sunmaktadır. Öğretim üyeleri 1-800-338-3987'den McGraw-Hıll

Müşteri Hizmetleri Departmanını arayarak, www.mhhe.com internet sitesini ziyaret ederek veya McGraw-Hill satış temsilcisine başvurarak yardım alabilirler.

Öğretim Üyeleri İçin

Featuring **CambridgeSoft® ChemDraw**

McGraw-Hill ConnectPlus®: *Kimya* öğrenme sürecini etkinleştirmek için bilimsel ilkeleri içeren web tabanlı, interaktif ödev ve değerlendirme platformudur. CambridgeSoft's ChemDraw; "Connect Chemistry" sistemi içinde yer alan kimya ile ilgili çizim aracıdır ve bilimsel çizim programlarının "altın standart"ı olarak kabul edilen molekül, tepkime ve mekanizma çizimleri için bir köşe taşıdır. Connect ve Chem Draw programı, profesyonel düzeyde çizim yeteneklerine sahip, kullanımı kolay, sezgisel ve kapsamlı ders yönetimi ve ev ödevi sistemi sunmaktadır.

Bu kitapta yer alan Bölüm Sonu Problemleri, Connect Chemistry internet sitesinde, öğretim üyeleri içinde mevcuttur. Öğretim üyeleri var olan soruları tekrar düzenleyebilirler, tamamen yeni sorular oluşturabilirler. Problem, ödev ve kavram ile öğrencilerin bireysel performansını izleyebilir, öğrencilere anında geri bildirim sağlayabilir, sonuçları güvenli bir şekilde çevrimiçi olarak saklayabilirler. Sınıf çalışmaları, WebCT ve Blockboard gibi öğrenme yönetim sistemleri ile kolayca bütünleştirilebilir. Öğretim üyeleri Connect sistemi ile yeni materyaller oluşturarak bunları meslektaşları ile paylaşabilir. Daha fazla bilgi için McGraw-Hill temsilcisine danışabilir ve www.mcgrawhillconnect.com/chemistry internet adresine başvurabilirsiniz.

Eğer siz veya öğrencileriniz geleneksel ders kitaplarının e-kitap gibi alternatif versiyonlarını kullanmaya hazırsanız, McGraw-Hill yayınevi Connect Plus ile size başka bir seçenek sunmaktadır. McGraw-Hill'de yer alan e-kitaplar akıllı, ineraktif, aranabilir ve taşınabilirdir. Bu kitaplar ayrıntılı arama, vurgulama, not alma ve öğretici ile öğrenci arasında not paylaşımına izin veren güçlü bir sistemdir. Buna ek olarak kimya açısından oldukça zengin olan bu e-kitap kaynağı; gerçek bir multimedya öğrenme deneyimi için ders kitabı içeriğine uygun animasyon ve videolar ile donatılmıştır.

LearnSmart

McGraw-Hill LearnSmart™ yapay zekaya dayanan, ders materyalleri ile sürekli olarak bilginizi değerlendiren, Connect Chemistry tarafından desteklenen uygulamalı bir öğrenme sistemidir. Sistem ile birlikte çalıştığınızda, LearnSmart sizin için hangi bilginin aktif olarak öğrenildiğini ve korunduğunu gösteren uyarlanmış kişisel bir öğrenme yolu geliştirir. Ayrıca bu yenilikçi çalışma aracı, ödevler için başarıyı kademeli olarak ölçen yerleşik bir değerlendirmedir. Öğretim üyesi için durumu tam olarak değerlendirebilme özelliklerine sahiptir. Genel Kimya için LearnSmart uygulamasına www.mcgrawhillconncet.com/chemistry internet adresinden erişebilirsiniz.

Dünyanın En İyi İkilisi

"McGraw-Hill Higher Education" ve "Blackboard" birlikte çalıştı.

Web tabanlı ders yönetim sistemi olan **BlackBoard®**, yüz yüze eğitimi tamamlamak ve çevrimiçi materyalleri ile etkinliklerin öğrenci ve öğretim üyeleri tarafından daha verimli kullanılmasını sağlamak için, McGraw-Hill ile ortaklığa girmiştir. BlackBoard sistemi daha mantıklı, görsel olarak daha etkileyici ve daha etkin öğrenme fırsatlarını teşvik eden heyecan verici sosyal öğrenme ve öğretme araçlarına sahiptir.

Bu ortaklık; size ve öğrencilerinize Blackboard ders sistemi içerisinde, McGraw Hill Connect and Create sayfasında, tek bir oturum açma hakkı ile bağlanma imkanı sunar.

Connect and Create sistemi ile sadece tek oturum açma hakkı değil aynı zamanda Blackboard içinde bulunan McGraw-Hill içeriğine ve içerik motorlarına ulaşma olanağı da bulursunuz. Dersiniz için bir kitap seçeceğiniz zaman veya Connect sisteminde bir ödev oluşturacağınız zaman, ihtiyacınız olan tüm kaynakları Blackboard sistemi içinde bulacaksınız.

Ders kitapları kesintisiz bir şekilde sistemde yer almaktadır. Bir öğrenci bütünleştirilmiş Connect sistemi ile ev ödevini tamamladığında, bu ev ödevi için notu kendiliğinden ve anında Blackboard sınıf merkezine aktarılır.

McGraw-Hill ve Blackboard size lider endüstri teknolojileri ve içeriğine kolaylıkla erişebilme olanağı sağlar. Daha fazla bilgi için McGraw-Hill temsilcisine danışabilirsiniz.

Tegrity

McGraw-Hill Tegrity® öğrenciler ders çalışırken veya ödevlerini tamamlarken, tekrar yapmaları için her dersi otomatik olarak bulmaktadırlar. Bu sistem basit bir tık-

lama işlemi ile, başlatarak, durdurarak veya kaydederek işlem yapan günün her saati için sınıf ortamı oluşturan bir hizmettir. Bilgisayar ekranımızda yer alan tüm görüntüyü ve ilgili sesleri kaydedebilirsiniz. Tegrity; bilgisayarınıza kaydettiğiniz slayt sunumlarınızı ve diğer materyallerinizi dizin haline getirir ve böylece öğrenciler çalışmak istedikleri konuyu bulmak için anahtar kelimeleri kullanabilirler.

Özelleştirilebilir Ders Kitapları: Create

Sadece hayal ettiklerinizi oluşturun. Yeni bir web sitesi olan McGraw-Hill Create™; McGraw-Hill üzerinden kapsamlı ve disiplinler arası içeriklerin düzenlenmesi ile basılı veya e-kitap şeklinde özel ders materyalleri oluşturmanızı sağlar. Hızlı ve kolay bir şekilde içeriğinizi ekleyin. Daha sonra bu ders için en mantıklı yol ile içeriği düzenleyin. Hatta ders ismi ve bilgileri ile birlikte kitabınızı özelleştirebilirsiniz. Dersiniz için en iyi formatı seçin: renkli baskı, siyah beyaz baskı veya e-kitap. Günümüzde e-kitaplar iPad üzerinden de görüntülenebilmektedir. Kitabınızın özelleştirme işlemini bitirdiğinizde, bir kaç dakika içinde ücretsiz bir PDF kopyasını alabilirsiniz. Bugün McGraw-Hill Create sayfasını —www.mcgrawhillcreate.com— ziyaret edin ve mükemmel bir kitap oluşturmaya başlayın.

Sunum Merkezi

Sunum merkezi elektronik kitap görüntüleri ve öğreticiler için gerekli materyallerden oluşan eksiksiz bir settir. Eğitim materyallerinizi istediğiniz yerde, istediğiniz zaman, istediğiniz şekilde oluşturabilirsiniz. Ders kitabımızın Connect internet sitesinden erişilen sunum merkezi; kişisel ders notları, görsel geliştirilmiş testler ve sınavlar, zorlayıcı dersler veya ilgi çekici ders materyalleri hazırlamak için kullanılabilecek fotoğraflar, resimler, animasyonlar ve diğer medya türlerini içeren çevrimiçi dijital bir kütüphanedir. Bütün sunumların telif hakları McGraw-Hill Higher Education'a aittir ancak sınıf ortamında eğitim amaçlı olarak eğitimciler tarafından kullanılabilir. Bu basımda yer alan görsel kaynaklar aşağıda verilmektedir:

- **Resim** Kitapta yer alan tüm resimleri içeren tam renkli dijital dosyalardır.
- **Fotoğraflar** Fotoğraf dosyası kitapta yer alan fotoğrafların dijital dosyalarını içerir.
- **Çizelgeler** Kitapta yer alan her çizelge elektronik olarak mevcuttur.
- **Animasyonlar** Önemli süreçleri açıklayan çok sayıda renkli animasyonlar ayrıca verilmektedir.
- **Slayt, Ders Notları** Kitapta her bir bölüm için hazır sunumlar mevcuttur.
- **Slayt Sunumları** Her bölüme ait çizim, fotoğraf ve çizelgeler önceden boş olan PowerPoint slaytlarına eklenmiştir.

Connect internet sitesinin öğreticiler için hazırlanmış olduğu Library sekmesinden Sunum Merkezi'nin dinamik arama motoru ile ders kitapları ve bölümlerini anahtar kelimeler ile bulabilirsiniz.

Çevrimiçi Elektronik Test Bankaları

Kapsamlı test sorusu bankası, öğreticilere herhangi bir yerde, herhangi bir zamanda soru hazırlamaları veya mevcut sorulara ulaşmaları için olanak sağlar. Öğreticiler hızlı ve kolay bir şekilde test hazırlamak için yeni soru oluşturabilir veya mevcut soruları düzenleyebilirler. Testler çevrimiçi dersler veya basılı ödevler için yayınlanabilir.

Öğreticinin Çözüm Kitabı

Öğretici çözüm kitabı, Brandon J. Cruickshank (*Northern Arizona University*), Raymond Chang ve Ken Goldsby tarafından yazılmıştır. Tüm bölüm sonu problemlerinin çözümleri bu kitapta verilmiştir. Kitapta ayrıca her problemin zorluk seviyesi ve türü belirtilmiştir. Bu kitap çevrimiçi olarak ders kitabının Connect Library sitesinde bulunmaktadır.

Öğretici'nin El Kitabı

Öğretici el kitabı, her bölümün içeriğinin kısa bir özetini, öğrenme hedefleri ve öğretim ipuçları ile birlikte verir. Bu el kitabı çevrimiçi olarak ders kitabının Connect Library sitesinde bulunmaktadır.

Öğrenciler İçin

Öğrenciler kendi yerleşke kitapevlerine başvurarak, 1-800-262-4729 numaralı telefonu arayarak veya www.shopmcgraw-hill.com adresinden çevrimiçi olarak ek çalışma malzemelerini sipariş edebilirler.

Öğrencilere kimya öğrenme deneyimini en üst düzeye çıkarmak için tasarlanmış olan aşağıdaki seçenekleri sunuyoruz:

Featuring **CambridgeSoft® ChemDraw**

McGraw-Hill Connect® Chemistry ile öğrenciler bu ders kitabında öğrendikleri problem çözme yöntemlerinin aynısını kullanarak, pratik yapabilirler. Algoritmik

problemler, içeriğe hakım olmak için verilen benzer problemlerın bırçok versiyonunu sunar ve yaygın olarak verilen yanlış cevaplar için ıpuçları ve geri bildirimler ile öğrencilere yol gösterir. Uygun olduğu yerde, öğrenciler ev ödevlerinde doğrudan CambridgeSoft's ChemDraw programını kullanarak, kimya ile ılgili çizimlerı profesyonel düzeyde doğru bır şekılde öğreneceklerdir.

LearnSmart

McGraw-Hill LearnSmart™ yapay zekaya dayanan, ders materyalleri ile sürekli olarak bilginizi değerlendiren, ve Connect Chemistry tarafından desteklenen uygulamalı bır öğrenme sistemidir. Sistem ile birlikte çalıştığımızda, LearnSmart hangi bilginin aktif olarak öğrenildiğini ve korunduğunu gösteren uyarlanmış bir kişisel öğrenme yolu geliştirir. Ayrıca bu yenilikçi çalışma aracı, ödevler için başarıyı ölçen yerleşik bir değerlendirme ile birlikte, öğretim üyesinin durumu tam olarak değerlendirmesini sağlayan özelliklere sahıptır. Genel Kimya için LearnSmart uygulamasına www.mcgrawhillconncet.com/chemistry internet adresinden erişebilirsiniz.

Öğrenci Çözüm Kitabı

Öğrenci çözüm kıtabı Brandon J. Cruckshank (*Northern Arizona University*), Raymond Chang ve Ken Goldsby tarafından yazılmıştır. Bu kıtap ders kitabında yer alan çıft sayılı problemlerin ayrıntılı çözümleri ve açıklamalarını içerir. Bu çözüm kitabı ayrıca farklı problem türleri üzerine ayrıntılı tartışmalar sunar. Kimya problemlerin çözümü içın yeni yaklaşımlar ve kitapta yer alan bölüm sonu problemlerinin çoğu için çözüm stratejıleri sunar. Birlikte çözümler içerir. Yorumlama, Modelleme ve Tahmin başlığı altında verilen problemlerin çözümleri bu kitapta yer almamaktadır.

Öğrenci Çalışma Rehberi

Bu rehber, öğrencilerin problem çözme becerilerini uygulamaya dökmelerine yardımcı olmak için, önemli yardımcı malzemeler içerir. Yazar her bölüm için çalışmanın amacı ve ılgili metnin özetini sunmuştur. Özetın ardından detaylı çözümler ile birlikte örnek problemler yer alır. Her bölüm doğru-yanlış soruları ve kendı kendini test bölümlerini içerir. tüm soruların cevapları bölüm sonunda verılmıştir.

MP3/iPod'lar için Animasyonlar

Kitaba aıt Connect ınternet sitesi aracılığı ile Mp3/iPoD'unuza indirebileceğiniz çok sayıda animasyon mevcuttur.

Teşekkür

Bu kıtabın hazırlanmasında yorumları ile bize katkıda bulunan aşağıdakı meslektaşlarımıza teşekkürü bı borç bilıyoruz:

William K. Adeniyi North Carolina Agricultural and Technical State University
Rachel J. Allenbaugh *Murray State University*
Yiyan Bai *Houston Community College*
Mufeed M. Basti *North Carolina Agricultural and Technical State University*
Shuhsien Batamo *Houston Community College*
Ilan Benjamin *University of California–Santa Cruz*
John Blaha *Columbus State Community College*
Stuart Burris *Western Kentucky University*
Tabitha Ruvarashe Chigwada *West Virginia University*
Guy Dadson *Fullerton College*
Jay Deiner *New York City College of Technology*
Jerome Delhommelle *University of North Dakota*
Fredesvinda Dura *New York City College of Technology*
Jahangir Emrani *North Carolina Agricultural and Technical State University*
Theodore Fickel *Los Angeles Valley College*
Sheree J. Finley *Alabama State University*
Jason F. Fuller *Eastern Kentucky University*
Eric Goll *Brookdale Community College*
Byron Howell *Tyler Junior College*
Mark D. Keränen *University of Tennessee–Martin*
Edith Kippenhan *University of Toledo*
James F. Kirby *Quinnipiac University*
Evguenii Kozliak *University of North Dakota*
Michael Langoh, *Tarrant County College*
Estelle Lebea, *Central Michigan University*
Joan Lebsack *Fullerton College*
Douglas P. Linder *Southwestern Oklahoma State University*
Karen Lou *Union College*
Mary K. Lovato *J. Sargeant Reynolds Community College*
Yin Mao *Camden County College*
Angela McGuirk *Central Michigan University*
Dennis McMinn *Gonzaga University*
Jeremy T. Mitchell-Koch *Emporia State University*
Svetlana Mitrovski *Eastern Illinois University*
David Nachman *Mesa Community College*

Elijah Nyairo *Alabama State University*
Manoj Patil *Western Iowa Tech Community College*
Les L. Pesterfi eld *Western Kentucky University*
Karla Radke *North Dakota State University*
Michael E. Rennekamp *Columbus State Community College*
Arun Royappa *University of West Florida*
Diana Samaroo *New York City College of Technology*
Mark Schraf *West Virginia University*
Rhodora Snow *J. Sargeant Reynolds Community College*
David Son *Southern Methodist University*
Lothar Stahl *University of North Dakota*
Jeffrey Temple *Southeastern Louisiana University*
Kristofoland Varazo *Francis Marion University*
Cheryl B. Vaughn *Columbus State Community College*
Anthony Wren *Butte College*
Wei Zhou *Southern Polytechnic State University*

Şöyle Bağlayalım: Bu **Kimya** kitabı şu isimlerin büyük çabalarıyla oldukça zenginleştirildi. Yasmin Patell. *Kansas State University;* MaryKay Orgill. *University of Nevada—Las Vegas;* Mirela Krichten. *The College of New Jersey*. Yukarıdaki isimler ipuçlarını yazmada, ödev problemlerinin çoğaltılmasında ve geri bilgi akışının sağlanmasında, ustaca görev yaptılar.

Aşağıdaki isimler **LearnSmart for General Chemistry**'de hedef odaklı içeriklerin zenginleştirilmesi için yazma ve gözden geçirmede katkıda bulundular: Margaret Ruth Leslie, *Kent StateUniversity;* David G. Jones, *North Carolina Central University;* Erin Whitteck; Margaret Asirvatham, *University of Colorado—Boulder;* Alexander J. Seed, *Kent State University;* Benjamin Martin, *Texas State University—San Marcos;* Claire Cohen, *University of Toledo;* Manoj Patil, *Western Iowa Tech Community College;* Adam I. Keller, *Columbus State Community College;* Peter de Lijser, *California State University—Fullerton;* Lisa Smith, *North Hennepin Community College*.

Çalıştığım Wılhams Collage ve Florida State'deki meslektaşlarımın, yurt içi ve yurt dışındaki eğitimcilerin değerli görüşlerinden faydalandım.

Mc Graw-Hill's Collage'nin aşağıdaki elemanlarına verdikleri desteklerden dolayı şükranlarımızı sunmak istiyoruz: Tammy Ben, Annette Doerr, Kara Kudronowicz, Marty Lange, Thomas Timp, Scott Stewart ve Kurt Strand. Özellikle kitabın üretim danışmanlığı için Sandy Wille'yi, dizaynı için David Hash'ı, fotoğraflar için John Leland'i. Medya için Judi David ve pazarlama müdürü Tami Hodge'ı burada anmak isteriz. Ayrıca sponsor editörümüz Jeff Huetmann'a ve yayıncım Ryan Blankenship'e tavsiye ve destekleri için teşekkür ederiz. Son olarak bu baskının her aşamasında büyük bir heves ve dikkatle denetim görevi yapan geliştirme Editörü Shirley Oberbroechling'e özel teşekkürlerimizi sunarız.

—Raymond Chang ve Ken Goldsby

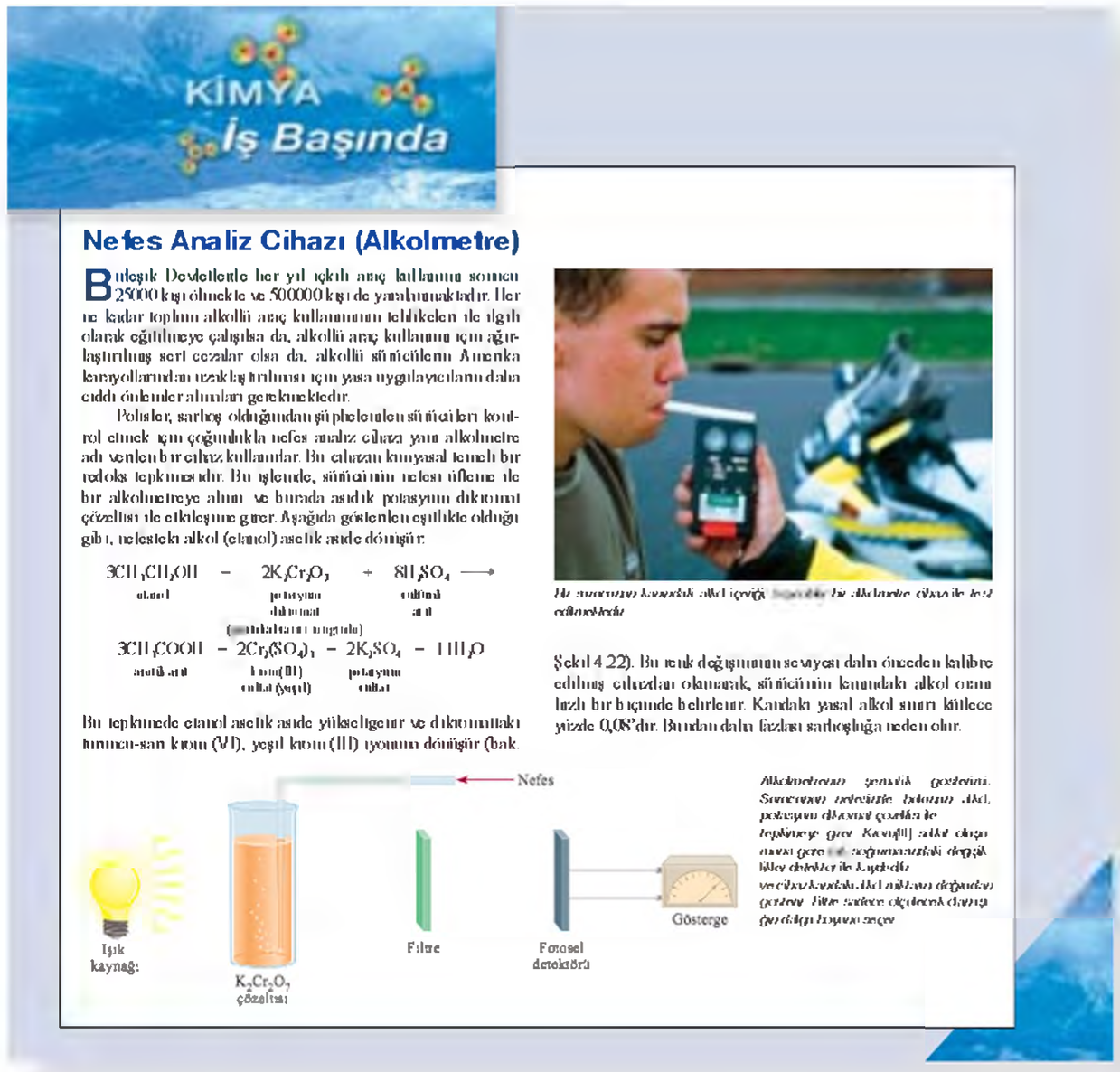
Öğrenme Basamaklarının Düzenlenmesi

Gerçek Hayatla İlgili

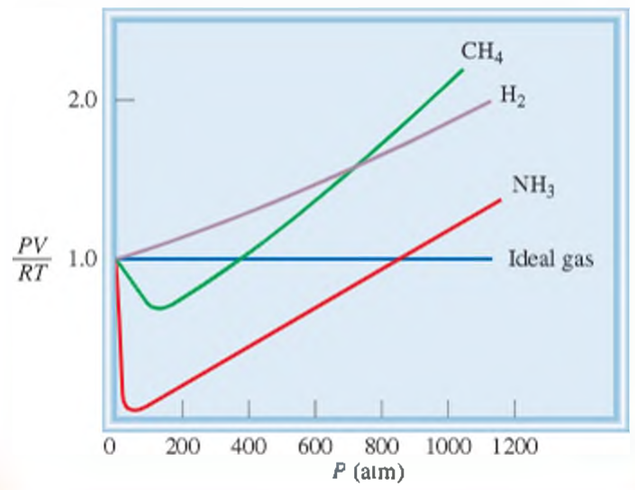
Kimyanın günlük yaşamdaki uygulamaları ile ilgili ilginç örneklere kitap boyunca yer verilmiştir. Soyut kimyasal kavramların anlaşılmasına yardımcı olmak için benzetmeler kullanılmıştır.

Kimya İş Başında adlı okuma parçaları, çok değişik başlıklarla her bölümde yer almakta, her biri kimyanın hayatımızı nasıl etkilediğini vurgulamaktadır. Öğrenciler tüplü dalış, nükleer tıp bilimi ve diğer birçok ilginç bilimsel konuları buralardan öğrenebilirler.

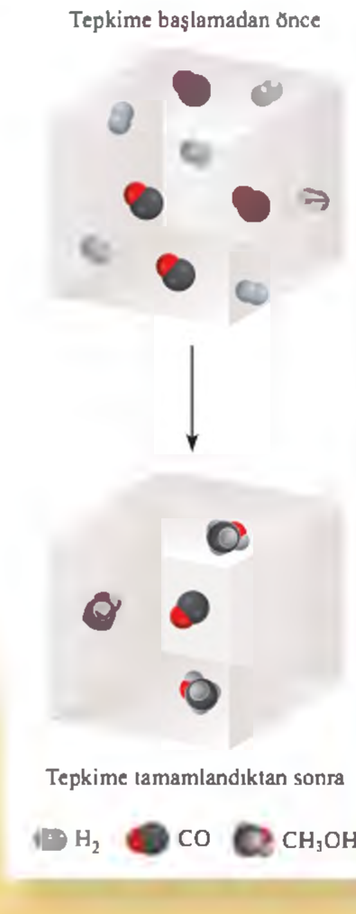
Kimyasal Gizem bölümleri öğrenciye gizemli bir olay sunar. Kimya ile ilgili bir dizi sorular sorarak gizemin nasıl çözülebileceğini gösteren ipuçları sağlar. "Kimyasal Gizem" kitap boyunca verilen problem çözme adımlarını kullanarak. öğrenciyi yüksek düzeyde eleştirel düşünmeye sevk eder.



Görselleştirme



Grafikler ve Akış Şemaları



Moleküler Sanat

Eğitim Destekleri

Anahtar Eşitlikler–Bilginin kalıcılığını sürdürmek için gerekli eşitlikler

Olguların ve Kavramların Özeti–Önemli kavramların hızlı bir şekilde gözden geçirilmesi.

Anahtar Kelimeler–Konuyu anlamak için gerekli olan önemli terimler.

Anahtar Eşitlikler

$\Delta U = q + w$	(6.1)	Termodinamiğin birinci yasasının matematiksel ifadesi.
$w = -P\Delta V$	(6.3)	Gaz genleşmesi veya gaz sıkıştırılmasında işin hesaplanması.
$H = U + PV$	(6.6)	Entalpinin tanımı
$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$	(6.8)	Sabit-basınç işlemi için entalpinin (veya enerji) hesaplanması.
$C = ms$	(6.11)	Isı kapasitesinin tanımı.
$q = ms\Delta t$	(6.12)	Özgül ısıya dayanılarak ısı değerinin hesaplanması.
$q = C\Delta t$	(6.13)	Isı kapasitesine dayanarak ısı değişiminin hesaplanması.
$\Delta H^\circ_{tep} = \Sigma n\Delta H^\circ_{ol}(\text{ürünler}) - \Sigma m\Delta H^\circ_{ol}(\text{tepkenler})$	(6.18)	Standart tepkime entalpisinin hesaplanması.
$\Delta H_{\text{çözelti}} = U + \Delta H_{\text{hid}}$	(6.20)	Örgü enerjisi ve hidratlaşmanın çözelti ısısına katkısı.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Enerji iş yapabilme kapasitesidir. Birçok enerji türü vardır ve bunlar birbirine dönüşebilirler. Enerjinin korunumu yasası evrenin toplam enerjisinin sabit olduğunu belirtir.
2. Çevreye ısı veren bir süreç ekzotermik, çevreden ısı alan bir süreç ise endotermik olarak adlandırılır.
3. Bir sistemi tanımlamak için, bileşim, hacim, sıcaklık ve basınç gibi değişkenler kullanılır.
4. Sistemin hal fonksiyonundaki değişiklik, sistemin ilk ve son haline bağlı olup, izlenen yola bağlı değildir. Enerji bir hal fonksiyonudur, ancak iş ve ısı hal fonksiyonu değildir.
5. Termodinamiğin birinci yasasına göre, enerji yoktan var edilemez, varken yok edilemez. Ancak enerji bir şekilden başka şekle dönüşebilir. Kimyada genel olarak ısı enerjisi, elektrik enerjisi ve mekanik enerji ile ilgilenilir ve bunlar genellikle basınç-hacim işi ile ilişkilidirler.
6. Entalpi bir hal fonksiyonudur. Entalpideki değişim (ΔH) sabit–basınçta ΔU 1 $P\Delta V$ ye eşittir.
7. Entalpi değişimi (ΔH genellikle kilojoule olarak verilir) sabit basınçta tepkime (veya başka bir süreç) ısısının ölçüsüdür.
8. Fiziksel ve kimyasal işlemlerde ısı değişimlerini ölçmek için sabit-hacim ve sabit-basınç kalorimetreleri kullanılır.
9. Hess yasasına göre bir tepkimenin entalpi değişimi, bu toplam tepkimeyi oluşturan basamakların entalpi değişimleri toplamına eşittir. Bir tepkimenin standart entalpi değişimi, tepkimeye giren ve çıkan maddelerin oluşum entalpilerinden bulunabilir.
10. Standart tepkime entalpisi, tepkenlerin ve ürünlerin standart oluşum entalpilerinden hesaplanabilir.
11. İyonik bir bileşiğin sudaki çözünme ısısı, bileşiğin örgü enerjisi ile hidratlaşma ısısının toplamıdır. Bu iki büyüklüğün birbirine göre büyüklüğü çözünme işleminin endotermik veya ekzotermik olmasına bağlıdır. Seyrelme ısısı, bir çözelti seyreltildiğinde salınan veya alınan ısıdır.

Anahtar Kelimeler

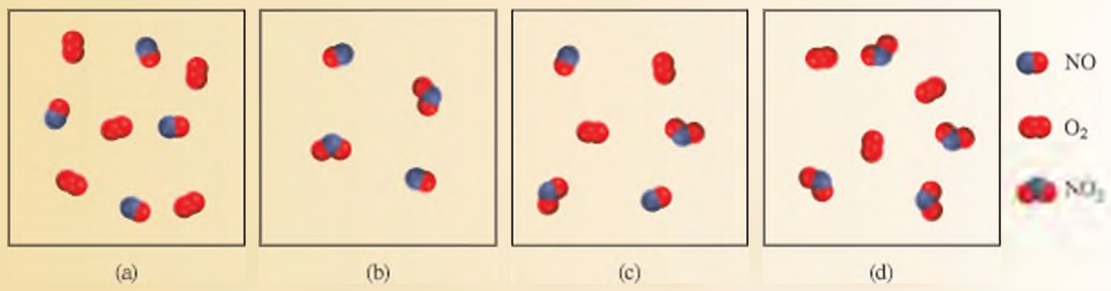
Açık sistem, s. 232
Çevre, s. 232
Çözelti entalpisi ($\Delta H_{çöz}$), s. 260
Çözelti ısısı ($\Delta H_{çöz}$), s. 260
Ekzotermik olay, s. 233
Endotermik olay, s. 233
Enerji, s. 231
Enerjinin korunumu yasası, s. 231
Entalpi, s. 241
Hal fonksiyonu, s. 234
Hesss Yasası, s. 256
Hidratlaşma ısısı, s. 262
Isı enerjisi, s. 231
Isı kapasitesi (C), s. 247
Isı, s. 232
Işıma enerjisi, s. 231
İş, s. 231
Kalorimetri, s. 246
Kapalı sistem, s. 232
Kimyasal Enerji, s. 231
Örgü enerjisi (U), s.261
Özgül ısı (s), s. 247
Potansiyel enerji, s. 231
Seyrelme ısısı, s. 262
Sistem, s. 232
Sistemin hali, s. 234
Sistemin hali, s. 234
Standart hal, s. 254
Standart oluşum entalpisi (ΔH°_{ol}), s. 254
Standart tepkime entalpisi (ΔH°_{tep}), s. 255
Tepkime entalpisi, s. 242
Termodinamiğin birinci yasası, s. 234
Termodinamik, s. 234
Termokimya, s. 232
Termokimyasal eşitlik, s. 243
Yalıtılmış sistem, s. 232

Chang Öğrenme Sistemi

Edindiğiniz bilgilerle bu hızlı testi cevaplayarak bölüm içeriğini **gözden geçiriniz**.

Kavramların Değerlendirilmesi

(a)'da gaz halinde gösterilen tepkenlerden başlayarak tepkime için bir eşitlik yazınız. (b) – (d) arasında verilen durumlardan hangisinin sınırlayıcı bileşenle birlikte tepkimeyi gösterdiğini belirleyiniz.



Örnek 4.4

Aşağıdaki asit-baz tepkimeleri için moleküler, iyonik, net iyonik eşitlikleri yazınız.

(a) hidrobromik asit (*suda*) + baryum hidroksit (*suda*) ⟶
(b) sülfürik asit (*suda*)+ potasyum hidroksit (*suda*) ⟶

İzlenecek Yol İlk yapılacak iş, asit ve bazları kuvvetli veya zayıf olarak tanımlamaktır. HBr'ün kuvvetli bir asit, H_2SO_4'in iyonlaşmanın ilk basamağında kuvvetli ikinci basamağında ise zayıf asit olduğunu görmüştük. Hem $Ba(OH)_2$ hem de KOH kuvvetli bazdır.

Çözüm (a) Moleküler eşitlik:

$$2HBr(suda) + Ba(OH)_2(suda) \longrightarrow BaBr_2(suda) + 2H_2O(s)$$

İyonik eşitlik :

$$2H^+(suda) + 2Br^-(suda) + Ba^{2+}(suda) + 2OH^-(suda) \longrightarrow Ba^{2+}(suda) + 2Br^-(suda) + 2H_2O(s)$$

Net iyonik eşitlik:

$$2H^+(suda) + 2OH^-(suda) \longrightarrow 2H_2O(s)$$

veya

$$H^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow H_2O(s)$$

Yukarıda, hem Ba^{2+} hem de Br^- gözlemci iyonlardır.

(b) Moleküler eşitlik:

$$H_2SO_4(suda) + 2KOH(suda) \longrightarrow K_2SO_4(suda) + 2H_2O(s)$$

İyonik eşitlik:

$$2H^+(suda) + HSO_4^-(suda) + 2K^+(suda) + 2OH^-(suda) \longrightarrow 2K^+(suda) + SO_4^{2-}(suda) + 2H_2O(s)$$

Net iyonik eşitlik:

$$H^+(suda) + HSO_4^-(suda) + 2OH^-(suda) \longrightarrow SO_4^{2-}(suda) + 2H_2O(s)$$

HSO_4^- ın zayıf asit olduğuna ve suda fazlaca iyonlaşmadığına , K^+ nın sadece gözlemci iyon olduğuna dikkat ediniz.

Alıştırma Fosforik asit ve sodyum hidroksitin sulu çözeltileri arasında gerçekleşen tepkime için moleküler, iyonik ve net iyonik eşitlik yazınız.

Problem çözme yöntemini. çözüm aşamaları olan "izlenecek yol, çözüm ve çözüm yolunuzu kontrol" basamaklarını izleyerek **öğreniniz**.

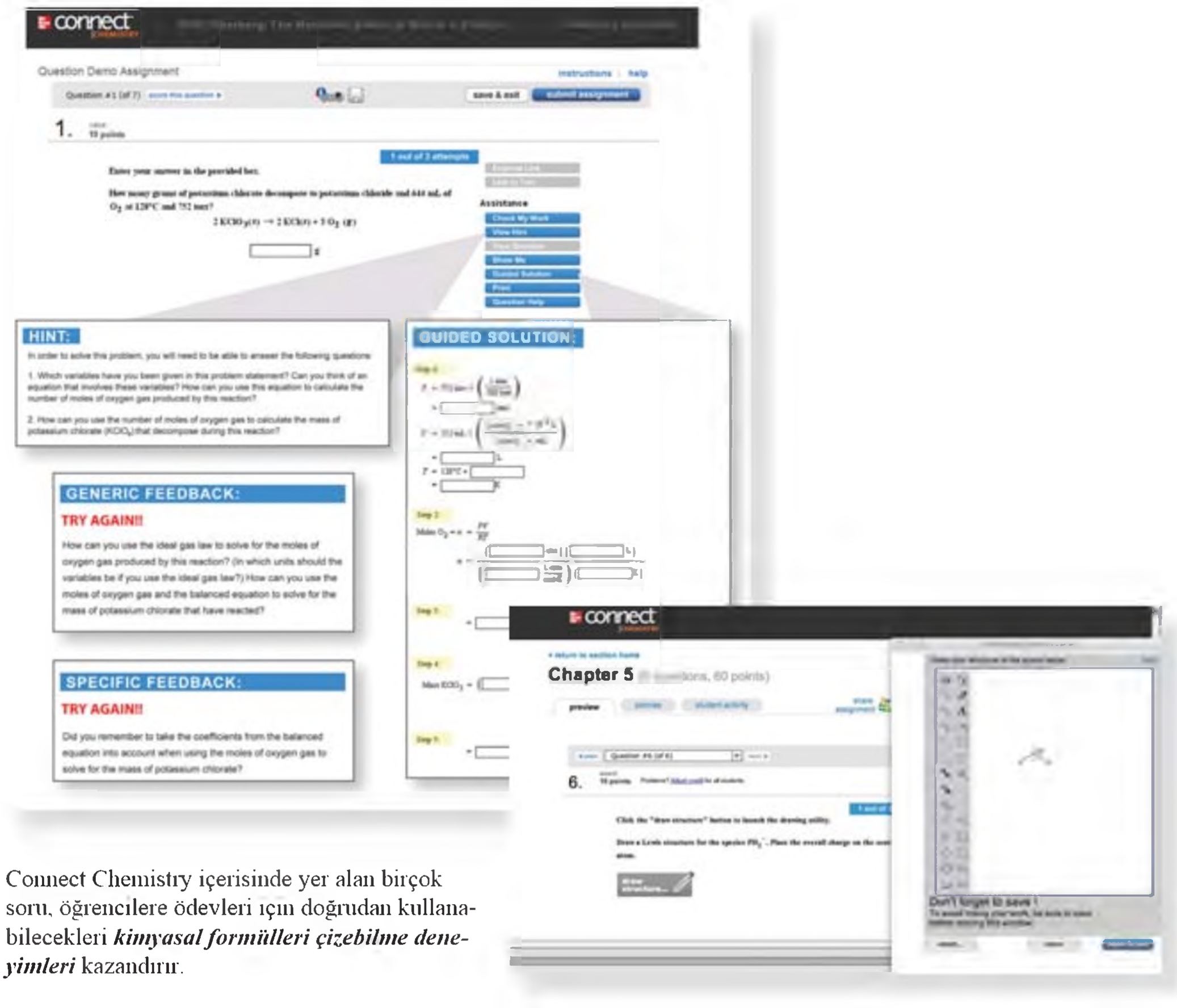
Problem çözme yaklaşımlarını, günlük hayattaki problemler için **kullanınız**. Sizlere tıpkı bir kimyager gibi problem çözme fırsatı sağlayan "Yorumlama, Modelleme ve Tahmin" soruları, elinizdeki *Kimya* kitabında (11. baskı) yer alan yenilıklerden biridir.

4.172 Potasyum süperoksit (KO_2) solunum ekipmanlarında yer alan faydalı bir oksijen kaynağıdır. Potasyum süperoksit su ile potasyum hidroksit, hidrojen peroksit ve oksijen oluşturmak üzere tepkimeye girer. Ayrıca, potasyum süperoksit karbondioksit ile tepkimeye girerek potasyum karbonat ve oksijen oluşturur. (a) Bu iki tepkime için eşitlikleri yazınız, potasyum süperoksitin uygulamadaki etkinliği hakkında yorum yapınız. (b) Sadece KO_2 ve CO_2 arasındaki tepkimede yoğunlaştığımızda, kirli bir çevrede bulunan işçinin 30 dakika çalışmaya devam edebilmesi için ihtiyaç duyacağı KO_2 miktarını bulunuz. Faydalanılacak bilgi için Problem 1.69' a bakınız.

Connect Chemistry ile Öğrencilerin Öğrenmesi

İnteraktif öğrenme platformu olan **McGraw-Hill ConnectPlus®** otomatik ve aşamalı değerlendirmeler, kişiselleştirilebilir e-kitaplar ve öğrenme çıktıları ile zorluk düzeylerine karşı etkin bir uygulama sağlar.

İhtiyacınız Olan Her Şey. . . Tek Bir Yerde!



Connect Chemistry içerisinde yer alan birçok soru, öğrencilere ödevleri için doğrudan kullanabilecekleri ***kimyasal formülleri çizebilme deneyimleri*** kazandırır.

Connect Chemistry sistemi bilimsel çizim programlarının "altın standart"ı olarak kabul edilen CambridgeSoft's ChemDraw ile birlikte çalışır. Molekül, tepkime ve mekanizma çizen bilim insanları için köşe taşı uygulamasıdır. Connect ve ChemDraw programının bu birlikteliğinin, profesyonel düzeyde çizim yeteneklerine sahip kullanımı, sezgisel ve kapsamlı ders yönetimi ve ev ödevi uygulamalarını birlikte sunar.

www.mcgrawhillconnect.com/getstarted

LearnSmart

LearnSmart sadece uyarlanabilir bir öğrenme sistemi değildir, aynı zamanda öğrencilerin başarısı için kişiselleştirilmiş çalışma planlarını eşleştirir. Hafıza kartlarıyla veya tekrarlayarak ezberlemenin aksine, LearnSmart öğrencilerimizin sınava girmeden önce ders kavramlarına hakim olmalarını sağlayarak zaman kazandırır ve başarısını arttırır.

Uyarlanabilir Sorgulamalar

Bir öğrencinin bilgisi bir dizi akıllıca sorulan sorularak ölçülebilir. Bu sorular hem zorluk derecelerine hem de öğrencilerin zayıf veya güçlü oldukları alanları temel alan konulara göre dinamik olarak değişmektedir. Her bir uygulama oturumu; önceki performansa, öğrencinin bilgiyi ne zaman unutacağının tahminine, unutulacak olan bu bilginin nasıl güçlendirilebileceğine karar veren LearnSmart uygulamasının kullandığı gelişmiş modellere dayalıdır. Bu uygulama öğrencilerin çalışma zamanlarını kaydeder ve kavramların ustalıkla öğrenilmesini sağlar.





Doğrudan Geri Bildirim

Öğrenci bir konuda yanlış bir cevap verdiğinde doğru cevap geri bildirim ile birlikte sağlanır..

Zaman Aşımı

LearnSmart; öğrencinin zorlandığı belirli bir konu alanını tespit ettiğinde, durumu zaman aşımı olarak değerlendirir ve öğrenciyi ders kitabında konunun yer aldığı bölüme yönlendirir. Öğrencinin ConnectPlus ile hemen çalışabileceği belirli bir e-kitap sayfası ile bağlantı kurulmasını sağlar.



Raporlama

Dinamik olarak oluşturulan raporlar, öğrencilerin güçlü ve zayıf yönlerini bir bakışta ortaya koyan ek tavsiyeler içerir Buna göre öğrenci gelişimini ve alanlarını sıralar.

Raporlar aşağıdaki başlıkları içerir.

- En zorlu öğrenme hedefleri
- Akıl ağacı
- Test sonuçları
- Mevcut öğrenim durumu
- Bilişsel beceriler
- Kaçırılan sorular
- Öğrenme planı

Öğrenciye Notlar

Genel kimya diğer birçok alanla kıyaslandığında daha zor kavranabilmektedir. Aslında bunun bazı haklı nedenleri de vardır. Örneğin kimya kendine özgü bir alfabeye sahiptir. Yani kimya öğrenmek yeni bir dil öğrenmek gibidir. Üstelik bazı kavramlar da oldukça kuramsaldır. Bununla birlikte, bütün bunlara karşın göstereceğiniz gayret ve çalışkanlıkla bu dersi sevip başarabilirsiniz. İyi bir çalışma alışkanlığı kazanıp başarılı olabilmeniz için size bazı öneriler:

- Derse düzenli olarak devam ediniz ve anlatılanları dikkatlice not alınız.
- Derste anlatılanları mümkün olduğunca aynı gün gözden geçiriniz. Bu kitabı ders notlarınızı desteklemek amacıyla kullanınız.
- Eleştirel düşününüz. Bir terimin anlamını ya da bir eşitliğin kullanımını gerçekten anlayıp anlamadığınızı sorgulayınız. Bunu test etmenin en iyi yolu öğrenilen bir kavramı sınıf arkadaşınıza ya da başka bir kişiye açıklayabilmektir.
- Öğretim üyesine ya da asistana soru sormaktan çekinmeyiniz.

Onbirinci baskı *Genel Kimyayı* en iyi şekilde anlamanız için bazı öğretme teknikleriyle desteklenmiştir. Aşağıda bu kitaptan ve diğer yöntemlerden nasıl yararlanabileceğinizi açıklayan bir rehber verilmiştir.

- Kitaptaki bir bölüme derinlemesine girmeden önce, önemli konular hakkında genel düşünceye sahip olmak için, *ana hatları* ve bölümün *giriş* kısmını okuyunuz. Sınıfta not tutarken, bunları bir düzene koymak için akış şeması kullanınız.
- Her bölümün sonunda sınavlar için, tekrarında faydalı olabilecek, olgu ve kavramların özeti, anahtar eşitlikler ve anahtar kelimeler verilmiştir.
- Her bölümün sonunda verilen anahtar kelimelerin karşısında, o kelimenin bölüm içindeki sayfası verilmiştir. Anahtar kelimelerin tanımları verilen bu sayfalara dönülerek ya da kitabın sonundaki sözlük kısmından faydalanılarak öğrenilebilir.
- İnternetten öğrenme merkezine olan ConnectChemistry çok sayıda kaynak içermektedir. "www.mhhe.com/physsci/chemistry/chang" adresinden gerekli başlıkları tıklayarak küçük sınav, animasyon, interaktif, simülasyon gibi içerikleri indirebilir ve ev ödevlerinizi elektronik ortamda yapabilirsiniz.
- Her bölümde yer alan örnek problemleri dikkatlice çalışmanız, problemleri analiz etme ve doğru bir şekilde çözmek için gerekli hesapları yapma becerisi kazandıracaktır. Her örnek problemi takiben verilen alıştırma problemlerini çözmek için zaman ayırınız. Örnek problem türünde verilen alıştırma problemlerini çözebilmek, alıştırma problemlerini kavradığınızdan emin olmanız açısından önemlidir. Alıştırma problemlerinin cevapları her bölümün sonundaki ödev problemlerini takiben verilmektedir. Daha fazla alıştırma yapmak için, alıştırma problemlerinin hemen karşısında belirtilen "benzer problem" leri çözünüz
- Bölüm sonunda verilen soru ve problemler kitaptaki konu sırasına göre düzenlenmiştir.
- Arka kapak sayfasında önemli şekil ve çizelgeler dizini verilmiştir. Bu dizin problem çözerken ya da farklı bir bölüme çalışırken, konuyla ilgili çizelge ya da şeklin hızlı bir şekilde bulmasına yardımcı olur.

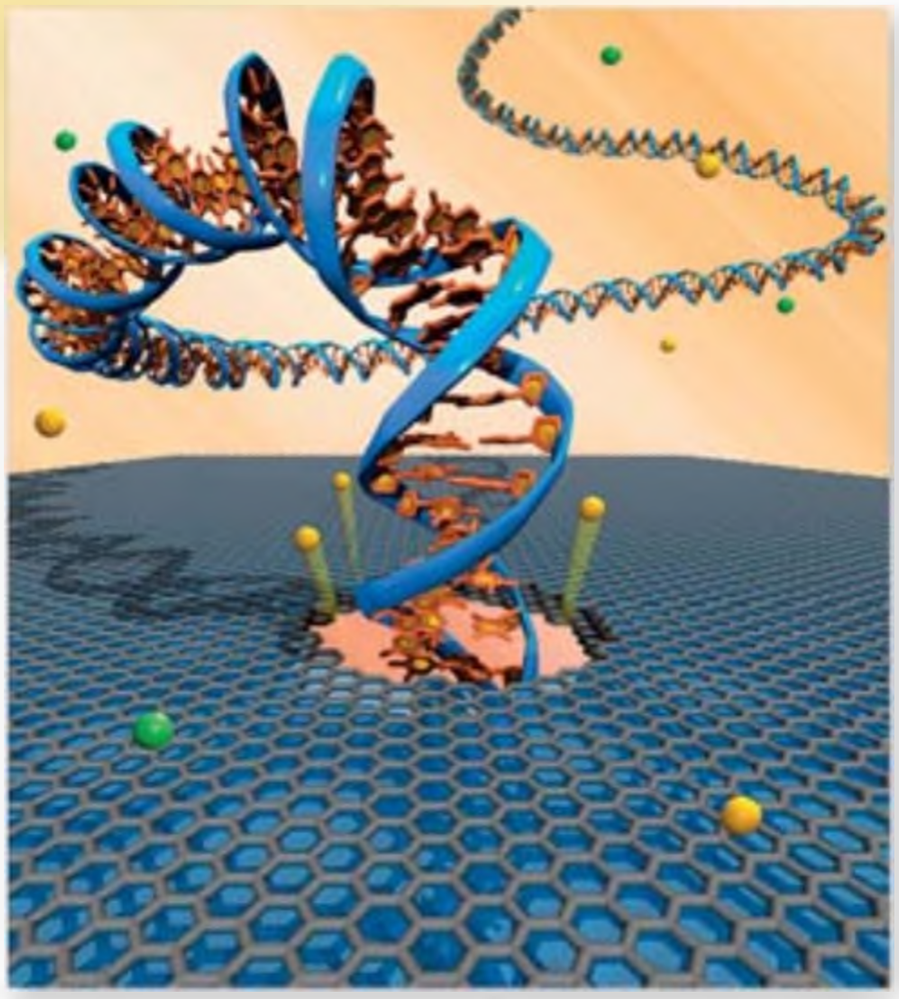
Eğer bu önerilere uyar ve gayret gösterirseniz, kimyanın kolay baş edilebilir, zor olmayan ve tahmininizin ötesinde ilginç bir bilim dalı olduğunu göreceksiniz.

—Raymond Chang ve Ken Goldsby

Genel Kimya

Bölüm 1

Kimya
Değişimin İncelenmesi



Bilim insanları, elektrik alanı uygulayarak DNA moleküllerini grafende oluşturulan gözeneklerden geçirmek için yeni bir teknik geliştirdiler. Bu teknik, dört kimyasal bazın kendilerine özgü elektriksel özelliklerine göre hızlı dizilimi için kullanılabilir.

Bölüm Başlıkları

1.1 Kimya: Yirmi Birinci Yüzyılın Bilimi

1.2 Kimyanın Çalışma Alanı

1.3 Bilimsel Yöntem

1.4 Maddenin Sınıflandırılması

1.5 Maddenin Üç Hali

1.6 Maddenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

1.7 Ölçme

1.8 Sayıların Kullanımı

1.9 Problem Çözümünde Boyut Analizi

1.10 Dünyadaki Gerçek Problemlerin Çözümü: Bilgi, Varsayımlar ve Basitleştirmeler

Toplu Bakış

- Kimyanın çalışma alanına kısa bir giriş yaptıktan sonra, modern toplumdaki rolünü tanımlayacağız. (1.1 ve 1.2)
- Sonra, bütün bilimsel disiplinlerde araştırma yapmak için sistematik bir yaklaşım olan bilimsel yöntemi kavrayacağız. (1.3)
- Maddeyi tanımlayacağız ve bir saf maddenin bir element ya da bir bileşik olabileceğine dikkat edeceğiz. Bir homojen karışım ile bir heterojen karışımı ayıracağız. Bütün maddelerin katı, sıvı ve gaz gibi üç halden birinde bulunabileceğini de öğreneceğiz. (1.4 ve 1.5)
- Bir saf maddeyi karakterize etmek için fiziksel özelliklerini bilmemiz gerekir. Fiziksel özellikler, maddenin kimyasal özellikleri ve kimliği değişmeksizin gözlenebilir. Ancak, kimyasal özellikler kimyasal değişimler ile gösterilebilir (1.6)
- Kimya, deneysel bir bilim olması nedeniyle, ölçümleri içerir. Burada, temel SI birimlerini öğreneceğiz ve hacim ve yoğunluk gibi nicelikler için türetilmiş SI birimlerini kullanacağız. Celsius, Fahrenheit ve Kelvin gibi üç sıcaklık ölçeğini de öğreneceğiz. (1.7)
- Kimyasal hesaplamalar genellikle çok büyük veya çok küçük sayıları içerir. Bu sayılarla işlem yapmanın uygun yolu bilimsel gösterimdir. Hesaplamalarda veya ölçümlerde, her miktar uygun sayıda anlamlı rakamlarla gösterilmelidir. (1.8)
- Kimyasal hesaplamalarda yararlı olan boyut analizini öğreneceğiz. Hesaplama dizisi boyunca birimleri ilerlettiğimizde, istenilen birim hariç diğer birimler birbiriyle sadeleşecektir. (1.9)
- Gerçek problemlerinin çözümü çoğu kez varsayımları ve basitleştirmeleri içerir (1.10).

Kimya, hem doğal hem de sosyal alanlarda dünyamız için hayatı öneme sahip, gelişmekte olan aktif bir bilimdir. Kökleri eskidir, ancak göreceğimiz gibi, kimya modern bilimin her alanında yer tutar.

Kimya konusundaki incelemelerimize, dünyamızı oluşturan, görebildiğimiz ve ölçebildiğimiz maddelerden yani makroskopik seviyesinden başlayacağız. Bu bölümde sadece kimyada değil, diğer bütün bilim dallarında da yapılan araştırmalar için temel oluşturan, bilimsel yöntemi ele alacağız. Daha sonra bilim adamlarının maddeyi nasıl tanımladıklarını ve karakterize ettiklerini anlayacağız. Kimyasal ölçümlerin sayısal sonuçlarının nasıl işleneceğini, sayısal problemlerin nasıl çözüleceğini öğrenmek için biraz zaman harcayacağız. Bölüm 2'de atom ve moleküllerin mikroskobik dünyalarını incelemeye başlayacağız.



Kimya için yazılan Çince karakterler "Değişimin İncelenmesi" anlamına geliyor.

1.1 Kimya: Yirmi Birinci Yüzyılın Bilimi

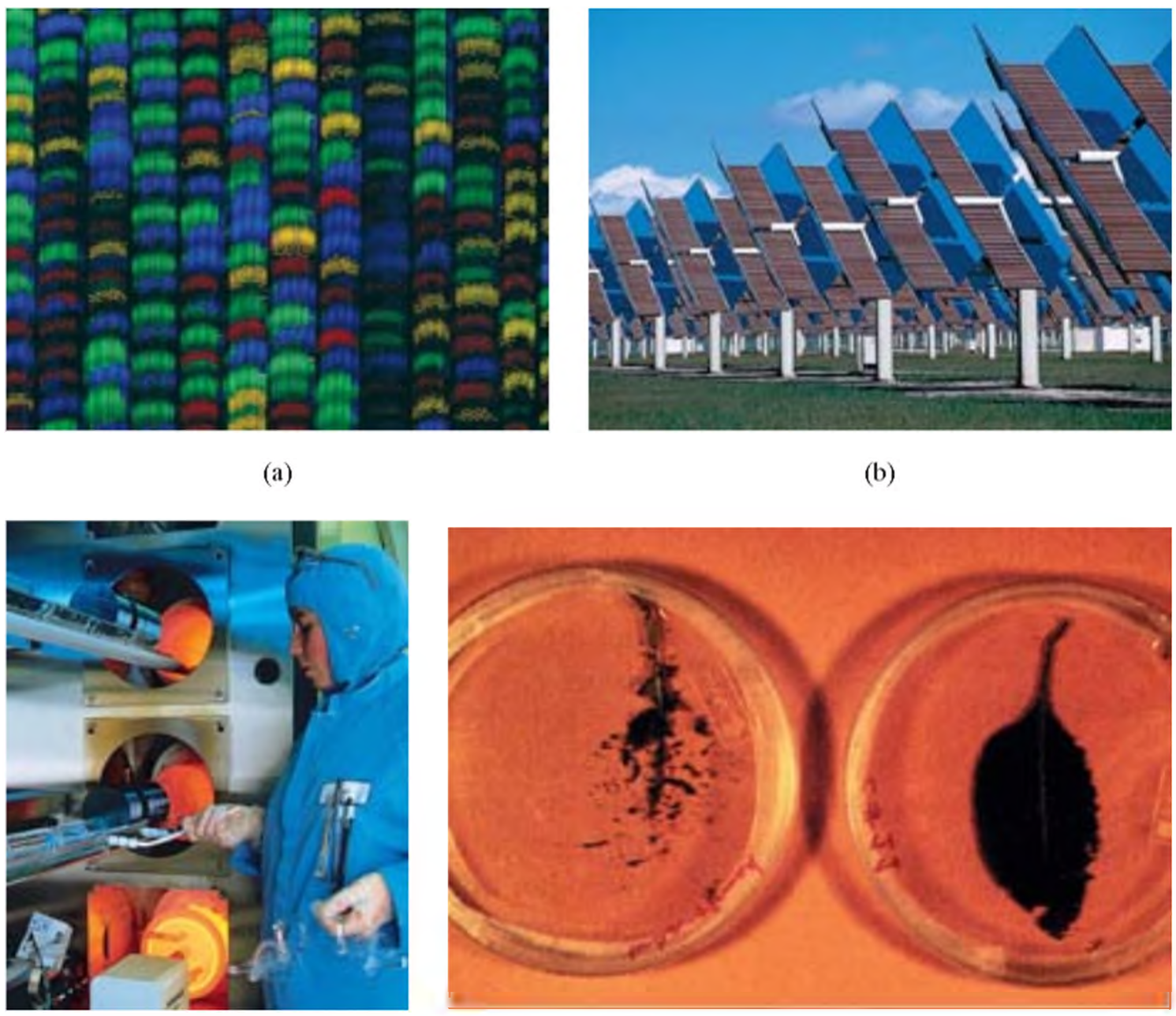
Kimya *maddenin ve uğradığı değişimlerin araştırılmasıdır.* Temel bir kimya bilgisi biyoloji, fizik, jeoloji, ekoloji ve pek çok diğer bölüm öğrencileri için gerekli olduğundan, kimya çoğu kez merkezi bir bilim olarak adlandırılır. Aslında, kimya yaşam tarzımızın merkezidir. Kimya olmasaydı ilkel şartları yaşayacaktık ve otomobil, elektrik, bilgisayar, CD ya da her günkü hayatımızı kolaylaştıran diğer pek çok şey olmayacaktı, hatta yaşamımız daha kısa olacaktı.

Kimya çok eski bir bilim olmasına rağmen, on dokuzuncu yüzyılın düşünsel ve teknolojik gelişmelerinin bilim insanlarına maddeleri olabildiğince küçük parçalara ayırma olanağı sağlamasıyla, maddelerin pek çok fiziksel ve kimyasal özellikleri açıklanarak kimyanın modern temelleri kuruldu. Teknolojinin yirminci yüzyıl boyunca hızla gelişmesi sonucu, çıplak gözle görülemeyecek nesnelerin araştırılması mümkün oldu. Kimyacılar, örneğin, bilgisayar ve özel mikroskoplar kullanarak kimya çalışmalarının dayandığı temel birimler olan atom ve moleküllerin yapılarını analiz edebildiler. İlaç ve çevre dostu ürünleri ya da buna benzer yeni maddeleri tasarlayabildiler.

Yirmi birinci yüzyılda temel bilimlerden hangisinin, merkezi bilim olacağını sorgulamamız gerekir. Kesine yakın söyleyebiliriz ki, kimya bilim ve teknolojinin bütün alanlarında en önemli rolü oynamaya devam edecektir. Maddenin araştırılmasına ve şekil değiştirmesine girmeden önce, kimyacıların incelemekte oldukları konuların sınırları içerisinde yer alan bazı konulara bakalım (Şekil 1.1). Genel kimyayı ders olarak almaktaki sebebiniz ne olursa olsun, konular hakkında yeterli bilgiye sahip olmanız, kimyanın toplum ve bir birey olarak sizin üzerinizdeki etkisini anlamanıza daha iyi olanak sağlayacaktır.

1.2 Kimyanın Çalışma Alanı

Diğerleri ile karşılaştırıldığında, kimyanın temel seviyede bile daha zor olduğu yaygın bir kanıdır. Bu algı için bazı haklı nedenler vardır. Örneğin, kimya kendine özgü bir alfabeye sahiptir. Diğer yandan, bu ders sizin ilk kimya dersiniz olsa bile, kimya konusunda önceden bazı bilgilere aşina olmanız gerekir. Günlük sohbetlerimizde, bazen bilimsel olarak doğru çağrışım yapmasa da, kimya ile bağlantılı bazı kelimeler duyarız. Örneğin, "elektronik", "kuantum sıçraması", "denge", "katalizör", "zincirleme tepkime" ve "kritik kütle" vb. Dahası, yemek yapıyorsanız, uygulamacı bir kimyacısınız demektir! Mutfakta kazandığımız deneyimlerden, yağ ile suyun karışmayacağını ve ocak üzerinde kaynamakta olan suyun buharlaşacağını bilirsiniz. Ekmeği mayalandırmak için kabartma tozu kullanırken, kısa sürede çorba hazırlamak için bir düdüklü tencere seçerken, rostoya et yumuşatıcısı eklerken, dilimlenmiş armudun renginin kararmasını önlemek için veya balığın kokusunu en aza indirmek için üzerine



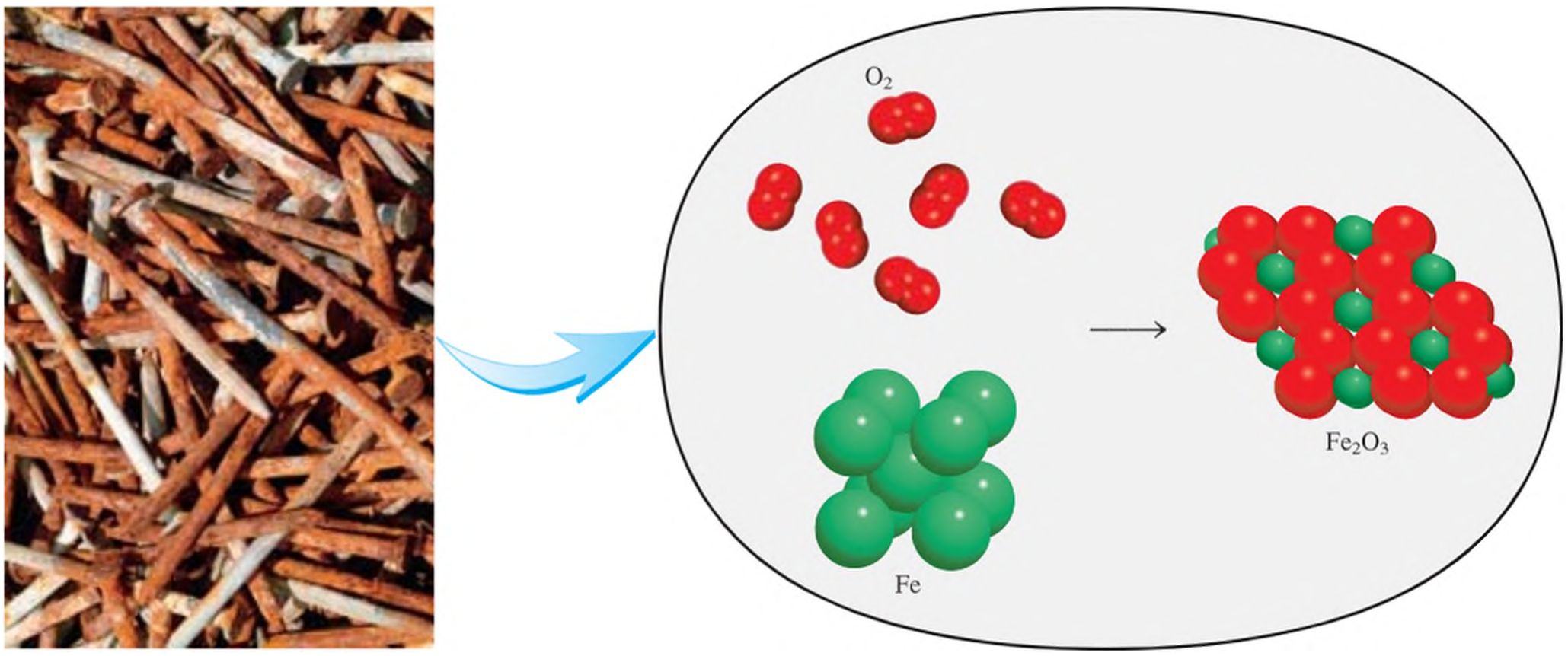
(a) (b)

(c) (d)

Şekil 1.1 *(a) Bir otomatik DNA dizinim cihazından alınan çıktı. Farklı renklerle gösterilen her bir şerit ayrı bir DNA örneği ile elde edilen dizinimi göstermektedir. (b) Güneş pilleri (c) Bir silisyum devre levhasının işlenişi (d) Soldaki yaprak genetik yapısı değiştirilmemiş olan bir tütün bitkisinden alınmış olup boynuz solucanlarına maruz kalmıştır. Sağdaki yaprak ise genetiği değiştirilmiş bir tütün bitkisinden alınmış olup, solucanların saldırısına çok az uğramıştır. Aynı teknik diğer bitki türlerinin yapraklarını korumak amacıyla da uygulanabilir.*

limon suyu sıkarken ve yumurta haşlarken suya sirke ilave ederken kimyasal ve fiziksel ilkeleri uygularsınız. Her gün, kimyasal yapılarını düşünmeksizin bu tür değişimleri gözlemleriz. Bu dersin amacı, görebildiğimiz, dokunabildiğimiz ve doğrudan ölçebildiğimiz şeyleri içeren *makroskopik dünyaya* bakmanız ve modern teknoloji ile hayal gücünüz olmaksızın deneyim kazanamayacağınız *mikroskobik dünyanın* tanecik ve olaylarını gözünüzde canlandırabilmeniz için bir kimyacı gibi düşünmenizi sağlamaktır.

Bazı öğrenciler ilk günlerde kimya öğretmenlerinin ve ders kitaplarının makroskopik ve mikroskopik dünyalar arasında sürekli ileri geri gider gibi davranmalarını kafa karıştırıcı bulabilirler. Kimyasal araştırmalar için verilerin çoğunlukla büyük ölçekli olaylardan elde edildiğini, ancak açıklamaların sıklıkla atom ve moleküllerin görülmeyen ve kısmen hayalı mikroskopik dünyalarında yapıldığını göz önünde bulundurun. Başka bir deyişle, kimyacılar sıklıkla makroskopik dünyada bir şey *görür* ve diğerlerini mikroskobik dünyada *düşünürler*. Şekil 1.2'deki paslı çivilere bakıldığında, örneğin, bir kimyacı demir atomlarının ayrı ayrı temel özellikllerini düşünebilir. Gözlenen bu değişimi açıklayabilmek için atomların diğer atom ve moleküllerle nasıl etkileştiğini düşünebilir.



Şekil 1.2 *Demir (Fe) atomları ve oksijen (O_2) moleküllerinden pas (Fe_2O_3) oluşumunun basitleştirilmiş bir moleküler görünümü. İşlem, gerçekte su gerektirir ve pas su moleküllerini de içerir.*

1.3 Bilimsel Yöntem

Sosyal bilimler de dahil olmak üzere, tüm bilim alanlarında, değişimlerin izlenmesinde *araştırma için sistematik bir yaklaşım* olan ***bilimsel yöntem*** uygulanır. Örneğin, sesin insanların kimya öğrenme yetisini nasıl etkilediğini bilmek isteyen bir psikolog ve hidrojen gazının havada yanması durumunda açığa çıkan ısının ölçülmesi ile ilgilenen bir kimyacı, araştırmalarını yürütmek için aşağı yukarı aynı basamakları takip ederler. Her ikisinde de ilk adım, sorunun dikkatlı bir şekilde belirlenmesidir. Takip eden adımda, inceleme altına alınan ve adına sistem denilen evren parçası ile ilgili deneyler ve dikkatli gözlemler yapılır; bilgiler ya da *veriler* kaydedilir. (Bu örneklerde psikoloğun çalıştığı sistem bir grup insan iken, kimyacının çalıştığı sistem hidrojen ile hava karışımıdır.)

Bir araştırmada elde edilen veriler *sistem hakkındaki genel gözlemlerden oluşan* ***nitel*** değerler olabileceği gibi, ***nicel*** yani *sistemin çeşitli ölçümleri sonucunda elde edilen sayısal* değerler de olabilir. Kimyacılar, ölçme sonuçlarını ve gözlemlerini kaydederken çoğunlukla standart simgeler ve eşitlikler kullanırlar. Bu gösterim şekli, sadece kayıtların tutulma sürecini basitleştirmez, aynı zamanda diğer kimyacılarla iletişim için ortak bir temel oluşturur.

Deneyler tamamlanıp veriler kaydedildikten sonra, bilimsel yöntemdeki bir sonraki adım sonuçların yorumlanması, yani bilim insanının gözlemlediği olayı açıklamasıdır. Araştırmacılar, *bir gözlem kümesi için geçici bir açıklama yapmak üzere,* toplamış olduğu verilere dayalı bir ***hipotez*** oluştururlar. Hipotezin geçerli kılınması için mümkün olduğunca çok sayıda ilave deneyler tasarlanır ve süreç yeniden başlar. Şekil 1.3'te bir araştırma sürecinin ana adımları özetlenmiştir.

Yeterli miktarda veri toplandıktan sonra elde edilen bilgiler kısa ve öz bir şekilde, bir yasa olarak özetlenir. Bilimde bir ***yasa,*** *olaylar arasındaki bir ilişkinin özlü söz veya matematiksel bir ifadesi olup, aynı şartlar altında her zaman aynıdır.* Örneğin, lise fen derslerinden hatırlayacağınız, Sir Isaac Newton'un ikinci hareket



Şekil 1.3 *Kimya ve kimya ile ilgili konuların çalışılması üç aşamalıdır. Gözlem, makroskopik dünyadaki olaylarla ilgilidir, atomlar ve moleküller mikroskopik dünyayı oluşturur. Temsil, Bir deneyi simgeler ve kimyasal eşitlikler yardımıyla ifade edebilmek için yapılan bir bilimsel kısaltmadır. Kimyacılar gözlemledikleri bir olayı açıklamak için atom ve moleküllerle ilgili bilgilerini kullanırlar.*

yasasında kuvvetin kütle ile ivmenin çarpımı ($F = ma$) olduğunu söylediği gibi. Bu yasanın anlamı, her zaman için bir maddeye etki eden kuvvet, kütle ya da ivmenin artması ile orantılı olarak artar, aynı şekilde kütle ve ivmenin azalması ile azalır.

Hipotezler, birçok deneysel çalışmalardan sonra geçerliliği saptanarak kuramlar haline getirilir. ***Kuram,*** *herhangi bir olay ve/veya bu olayın temelini oluşturan yasalarla ilgili belirli bir ilkeyi açıklar.* Kuramlar da devamlı test edilmelidir. Eğer bir kuramın doğru olmadığı deneylerle gösterilirse, ya bu kuramdan vazgeçilmeli ya da düzeltilerek deneysel gözlemlerle uyumlu hale getirilmelidir. Bir kuramın doğrulanması ya da yalanlanması yıllar alabileceği gibi, gerekli teknolojinin yeterli olmaması halinde asırlarca da sürebilir. Bölüm 2'de üzerinde duracağımız "atom kuramı" buna bir örnektir. Kimyanın temel ilkelerini belirleyen bu kuramın Yunanlı bir düşünür olan Democritus tarafından ileri sürülmesinden doğrulamasına kadar gecen süre 2000 yıldan fazladır. Daha güncel bir örnek, Sayfa 6'da tartışılmış olan, evrenin oluşumuna ilişkin Büyük Patlama kuramıdır.

Bilimsel gelişmeler, çok seyrek olarak kuralına uygun bir şekilde adım-adım olur. Bazen bir yasa bir kuramın gelişmesini sağlarken bazen de tersi olur. İki bilim insanı tamamen aynı amaca yönelik bir konu üzerinde çalışmaya başlayıp, sonunda büyük ölçüde farklı yaklaşımlara varabilirler. Bilim insanları da her şeyden önce insandır. Çalışma ve düşünme tarzları, kendi alt yapıları, eğitimleri ve kişiliklerinden büyük oranda etkilenir.

Bilimdeki gelişmeler düzensizdir ve hatta bazen mantıksızdır. Bir kuram ya da yasa'nın son şekli bir kişiye mal edilse bile, büyük buluşlar genel olarak değişik araştırmacıların katkıları ve gene birçok araştırmacının deneyimlerinin birikimi ile ortaya çıkar. Şüphesiz, bilimsel buluşlarda şans faktörü de önemlidir, ancak "şans akıldan yanadır" uyanık ve iyi eğitimli bir kişi tesadüfen ortaya çıkan buluşların önemini kolayca kavrayıp, buluşa ait tüm avantajları elde eder. Halk çoğunlukla, sadece çarpıcı bilimsel başarıları öğrenir ve bunun sonuçlarını kullanır. Çok bilinen yüzlerce başarılı öykü için, bilim insanları yıllarca çalışarak bu sonuçlara ulaşmışlardır. Çoğu olumlu gelişmeler pek çok hatadan dönülerek elde edilmiş, bu gelişmeler küçük adımlarla sessizce ilerlemiştir. Şimdi bile evren hakkındaki bilginin sürekli olarak artmasına bağlı olarak sonuca ulaşıldığı düşünülen konulara, hala katkılar yapılmaktadır. Araştırma aşkı, birçok bilim insanını laboratuarlarda tutmaya yetmektedir.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki cümlelerden hangisi doğrudur?

(a) Bir hipotez daima bir yasa ile sonuçlanır.
(b) "Bilimsel yöntem" sorunların çözümünde sıkı bir şekilde uygulanan adımlar dizisidir.
(c) "Bir yasa" bir seri deneysel gözlemin özetidir. "Bir kuram" ise gözlemler için bir açıklama getirir.

KİMYA İş Başında

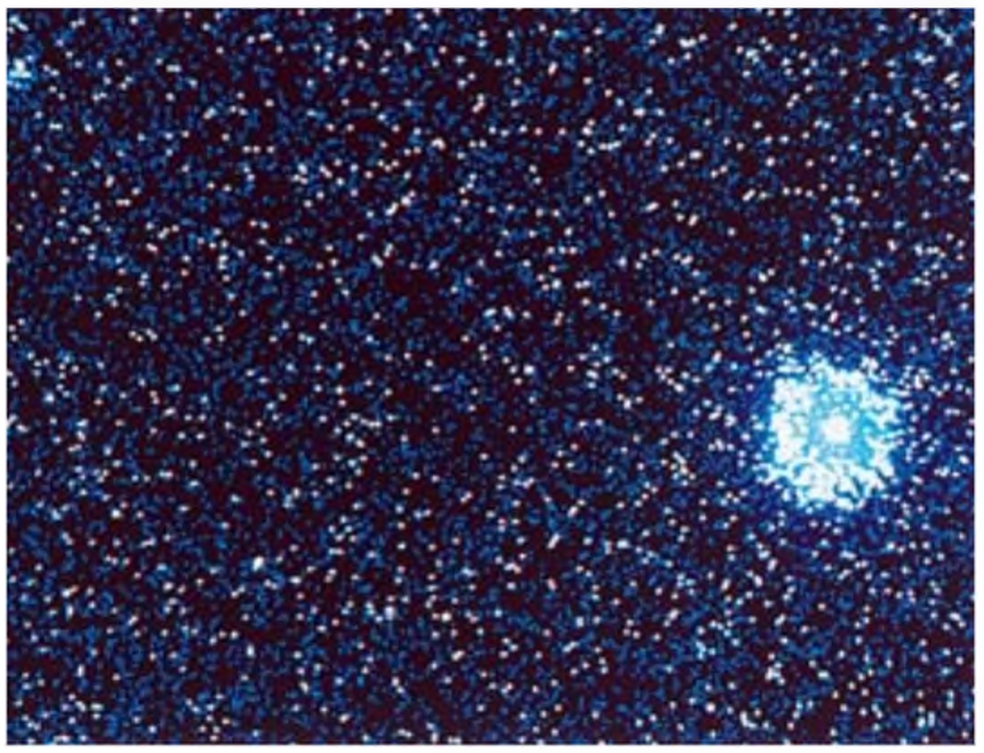
İlk Helyum ve Büyük Patlama Kuramı

Biz nereden geldik? Evren nasıl oluştu? İnsan düşünebildiği sürece bu soruları hep sormuştur. Cevapların aranması ise bilimsel yöntem için bir örnek oluşturur.

1940 yılında Rus-Amerikan fizikçi George Gamow evrenin milyonlarca yıl önce devasa bir patlama veya *Büyük Patlama* ile meydana geldiğini önerdi. İlk evrelerinde evren küçücük bir hacme sahipti ve inanılmayacak kadar sıcaktı. Mikroskopik boyuttaki madde tanecikleri ile karışmış radyasyondan oluşan bu ateş topu, atomları oluşturmak üzere yavaş yavaş soğudu. Çekim etkisi altındaki atomlar, bizim Samanyolu galaksimiz de dahil olmak üzere milyonlarca galaksi oluşturmak üzere, birbirleriyle bir araya gelerek kümeleştiler.

Gamow'un fikri ilginç ve son derece kışkırtıcıydı. Bu kuram değişik yollarla deneysel olarak test edildi. İlk yapılan ölçümler evrenin genişlemekte olduğunu gösterdi. Yani galaksiler yüksek hızlarda birbirlerinden uzaklaşacak şekilde hareket etmekteydi. Bu gerçek evrenin bir patlama sonucu oluşumu ile örtüşmektedir. Filmi tersine oynatıyormuş gibi patlamayı geriye dönük hayal ettiğimizde, astronomlar evrenin yaklaşık 13 milyar yıl önce oluştuğu sonucuna vardılar. Gamow'un hipotezini destekleyen ikinci gözlem, *kozmik ana ışımasının* tespit edilmesidir. Milyarlarca yıl boyunca kavurucu evren 3 K'e (− 270°C'a) kadar soğudu! Bu sıcaklıkta, enerjinin büyük bir kısmı mikrodalga bölgesine karşılık gelir. Büyük Patlama evreni oluşturan bu küçücük hacmin her yerinde aynı anda olduğundan, ortaya çıkan ışınlar evrenin her tarafını kaplamış olmalıdır. Bu sebeple, gözlediğimiz her yönde ışınlar aynı olmalıdır. Gerçekte de, astronomlar tarafından kaydedilen mikrodalga sinyalleri yönden *bağımsızdır*.

Gamow'un hipotezini destekleyen üçüncü bir kanıt başlangıçta var olan kökensel helyumun keşfidir. Bilim insanları helyum ve hidrojenin (en hafif elementler) kozmik evrimin erken dönemlerinde oluşan ilk elementler olduğuna inanırlar. Karbon, azot ve oksijen gibi daha ağır elementlerin, daha sonraları hidrojen ve helyum içeren nükleer tepkimelerle yıldızların merkezinde oluştuğu düşünülür. Eğer böyleyse, hidrojen ve helyum gazları pek çok galaksinin oluşumundan önce evrene yayılmış olmalıydı. 1995'te astronomlar çok uzakta olan ve radyo dalgaları gönderen gök cisminden (*kuasar;* yani evrenin kenarında patladığı düşünülen, çok



Kuasar'ın konumu da dahil olmak üzere, bazı uzak galaksilerin renkli bir fotoğrafı

güçlü ışık ve radyo sinyali gönderen galaksi) gelen mor ötesi ışınları analiz ettiler ve ışının bir kısmının Dünya'ya doğru olan doğrultudaki helyum atomları tarafından soğurulduğunu buldular. Bu kuasar 10 milyar ışık yılından (bir ışık yılı, ışık tarafından bir yılda kat edilen yoldur) daha fazla uzaklıkta olduğundan, Dünyaya ulaşan ışık 10 milyar yıl önce gerçekleşen olayları ortaya koymaktadır. Peki, niçin daha fazla miktarda hidrojen tespit edilmemiştir? Bir hidrojen atomu sadece bir elektrona sahiptir ve bu elektron, kuasar'dan gelen ışınlarla *iyonlaşma* diye bilinen işlemle hidrojenden uzaklaştırılır. İyonlaşmış hidrojen atomu kuasar'dan gelen hiçbir ışını soğuramaz. Öte yandan, bir helyum atomu iki elektrona sahiptir. Işın helyum atomunun bir elektronunu uzaklaştırabilir ancak her ikisini de uzaklaştırması zordur. Tek elektronunu kaybederek iyonlaşmış helyum atomları hala ışın soğurabilir ve bu yüzden tespit edilebilirler.

Gamow'un açıklamalarını destekleyenler evrenin derinliklerinden ulaşan helyumun tespit edilmesinden hoşnut oldular. Bilim insanları, Gamow'un hipotezini ileri sürülen kanıtlarıyla birlikte "Büyük Patlama Kuramı" olarak adlandırmaktadırlar.

1.4 Maddenin Sınıflandırılması

Kısım 1.1'de kimyayı madde ve maddenin uğradığı değişiklikleri inceleyen bilim dalı olarak tanımlamıştık. *Kütlesi olan ve uzayda yer kaplayan her hangi bir şey* ***madde***'dir. Madde su, toprak ve ağaç gibi hem görebildiğimiz ve dokunabildiğimiz, hem de hava gibi göremediğimiz ve dokunamadığımız şeyleri içerir. Yani, evrendeki her şeyin "kimya" ile bir bağı vardır.

Kimyacılar maddeyi bileşimi ve özelliklerini esas alarak çeşitli alt gruplara ayırırlar. Saf maddeler, karışımlar, elementler ve bileşiklerin yanında atom ve moleküller de dahil olmak üzere maddenin sınıflandırılması Bölüm 2'de verilecektir.

Saf Maddeler ve Karışımlar

***Saf madde**, belirli veya sabit bir bileşimi olan ve kendine özgü özellikleri ile ayırt edilebilen maddenin bir şeklidir.* Örneğin su, amonyak, sofra şekeri (sakaroz), altın ve oksijen saf maddedir. Saf maddeler bileşim olarak birbirlerinden farklıdır ve görünüşleri, kokuları, tatları ve diğer özellikleri ile tanınabilirler.

***Karışım**, her bir saf maddenin kendi özelliğini koruduğu iki ya da daha fazla saf maddenin bir araya gelmesi ile oluşur.* Hava, meşrubat, süt ve çimento aşina olduğumuz bazı örneklerdir. Karışımların sabit bir bileşimi yoktur. Bu nedenle, farklı kentlerden alınan hava örneklerinin bileşimi, örneğin alındığı yerin yüksekliği, kirlilği vb. farklılıklardan dolayı muhtemelen farklı olacaktır.

Karışımlar homojen ya da heterojen olabilir. Bir kaşık şeker suda çözüldüğünde, *karışımın bileşimi her tarafında aynı olan bir* ***homojen karışım*** elde edilir. Diğer taraftan, kum ile demir tozları karıştırılırsa, kum taneleri ile demir tozları görülebilir halde ayrı ayrı kalırlar (Şekil 1.4). Bu tür karışım, *bileşimi her yerinde aynı olmaması* nedeniyle ***heterojen karışım*** olarak adlandırılır.

Her hangi bir karışım, homojen ya da heterojen olsun, kolayca oluşturulabilir ve bileşenlerin özelliklerinde bir değişiklik olmaksızın, fiziksel yöntemlerle saf bileşenlerine tekrar ayrılabilir. Örneğin, ısıtılıp kuruluğa kadar buharlaştırılan sulu çözeltisinden şeker geri kazanılabilir. Daha sonra su buharı da yoğunlaştırılarak karışımın su bileşeni de geri kazanılır. Demir-kum karışımında, kum mıknatıstan etkilenmediğinden, demiri kumdan ayırmak üzere mıknatıs kullanılır (Şekil 1.4b'ye bakınız). Ayırma işleminden sonra, karışımın bileşenleri başlangıçtaki ile aynı bileşim ve özelliklere sahip olmaktadır.

Elementler ve Bileşikler

Saf bir madde element ya da bileşik olabilir. Eğer *saf madde kimyasal yöntemlerle daha basit bileşenlerine ayrılamıyorsa, bu madde bir* ***element****'tir.* Bu güne kadar 118 element tam olarak tanımlanmıştır. Bu elementlerin çoğu yeryüzünde doğal olarak bulunmaktadır. Diğerleri ise, bilim adamları tarafından Bölüm 19'da konu edilen nükleer işlemler ile oluşturulur.



(a) (b)

Şekil 1.4 *(a) Karışım, demir tozu ve kum içermektedir. (b) Mıknatıs demir tozlarını karışımdan ayırır. Aynı teknik, alüminyum, cam ve plastik gibi manyetik özelliği olmayan maddelerden demir ve çeliğin ayrılması amacıyla büyük ölçekli sistemlere de uygulanabilir.*

Çizelge 1.1 Çok Bilinen Bazı Elementler ve Simgeleri

Adı	Simgesi	Adı	Simgesi	Adı	Simgesi
Altın	Au	Flor	F	Kurşun	Pb
Alüminyum	Al	Fosfor	P	Kükürt	S
Arsenik	As	Gümüş	Ag	Magnezyum	Mg
Azot	N	Hidrojen	H	Mangan	Mn
Bakır	Cu	İyot	I	Nikel	Ni
Baryum	Ba	Kalsiyum	Ca	Oksijen	O
Bizmut	Bi	Kalay	Sn	Platin	Pt
Brom	Br	Karbon	C	Potasyum	K
Cıva	Hg	Klor	Cl	Silisyum	Si
Çinko	Zn	Kobalt	Co	Sodyum	Na
Demir	Fe	Krom	Cr	Tungsten	W

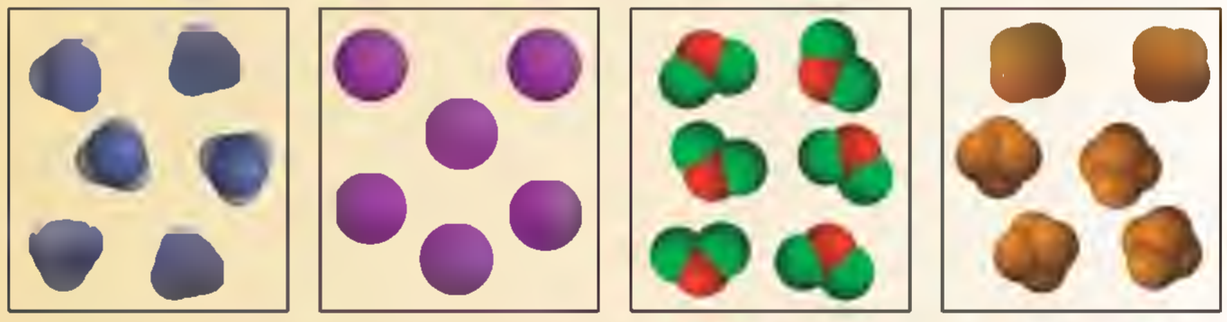
Kimyacılar, kolaylık sağlamak amacıyla, elementleri temsil etmek üzere tek veya iki harfli simgeler kullanırlar. Elementi gösteren simgenin ilk harfi *daima* büyük, ikincisi ise küçük yazılır. Örneğin Co, kobalt elementinin simgesi iken, CO, karbon monoksit molekülünün formülüdür. Çizelge 1.1'de çok bilinen bazı elementlerin adları ve simgeleri gösterilmiştir. Elementleri ve simgelerini içeren tam liste bu kitabın ön kapağının iç sayfasında verilmiştir. Bazı elementlerin simgeleri Latince isimlerinden türetilmiştir. Örneğin Au, *aurum* (*altın*) dan, Fe, *ferrum* (demir) dan ve Na, *natrium* (sodyum) dan türetilirken, bazı simgeler de İngilizce isimlerinden gelmektedir. Elementlerin isimlerinin kökeni ve keşfeden kişilerin isimlerini içeren bir liste Ek 1'de verilmiştir.

Pek çok elementin atomları bileşik oluşturmak üzere başka element atomları ile etkileşebilir. Örneğin, hidrojen gazı oksijen gazı ile yanarak suyu oluşturur. Suyun özellikleri çıkış maddeleri olan oksijen ve hidrojenden tamamen farklıdır. Su, iki kısım hidrojen ile bir kısım oksijenin birleşmesinden oluşur. İster Birleşik Devletler'deki bir musluktan, ister Moğalistan'daki bir gölden ister Mars'taki bir buz kapsülünden alınmış olsun su bileşimi değişmez. Bu sebeple, su bir ***bileşiktir***. Bir ***Bileşik***, *iki ya da daha çok elementin atomlarının sabit oranlarda kimyasal olarak birleşmesiyle oluşan saf maddedir*. Karışımların aksine, bileşikler sadece kimyasal yollarla kendisini oluşturan saf bileşenlerine ayrılabilirler.

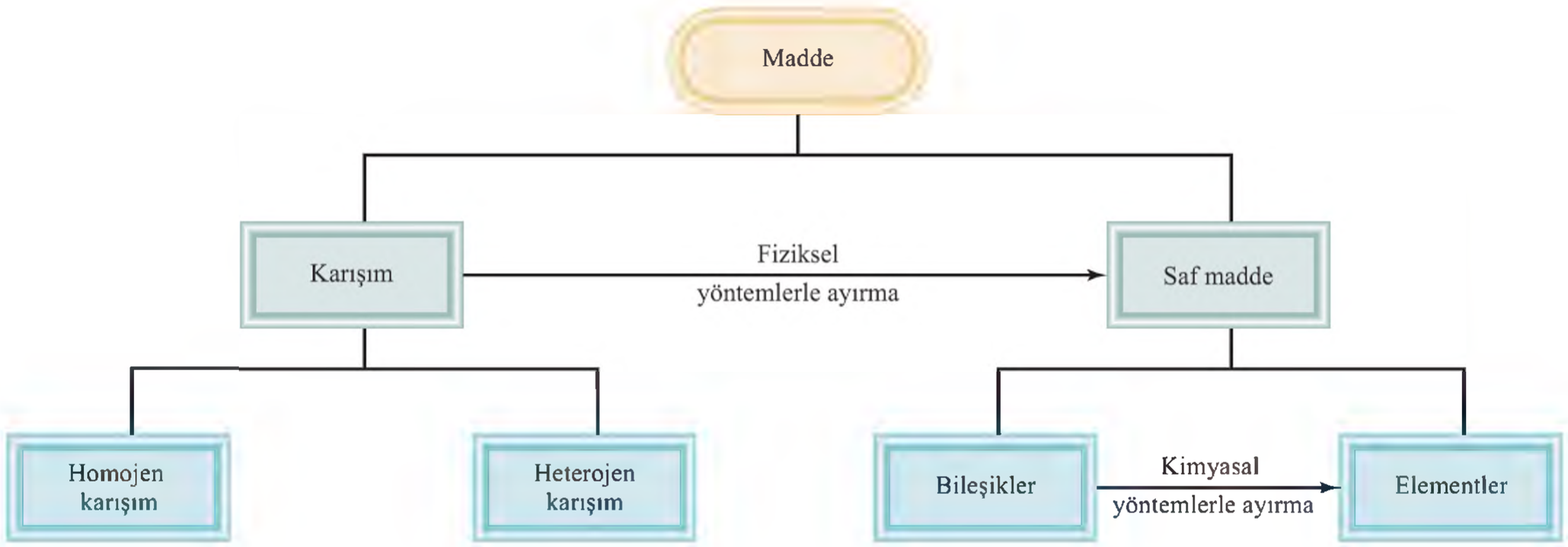
Element, bileşik ve maddenin diğer sınıfları arasındaki ilişkiler Şekil 1.5'de özetlenmiştir.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda verilen şekillerden hangisi elementleri, hangisi bileşikleri yansıtmaktadır? Her farklı renkteki küre veya kesik küre bir atomu temsil eder.



(a) (b) (c) (d)

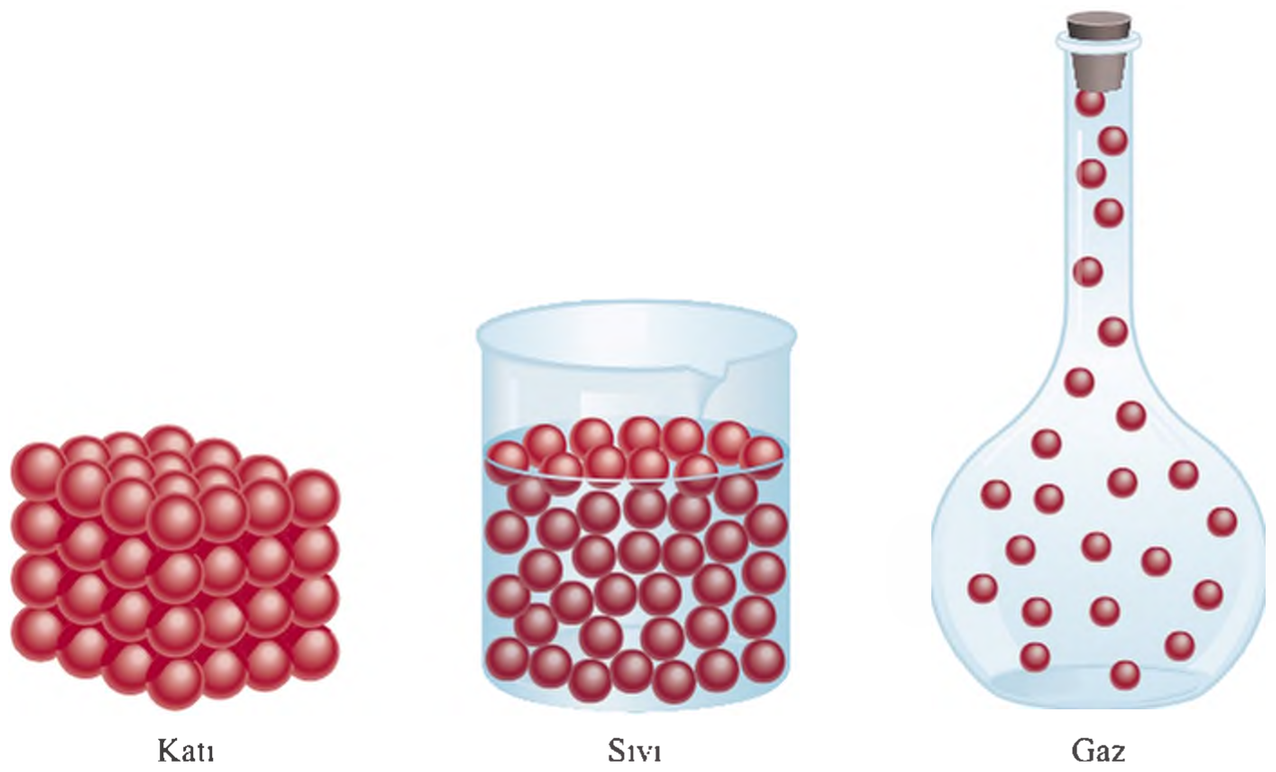


Şekil 1.5 *Maddenin sınıflandırılması*

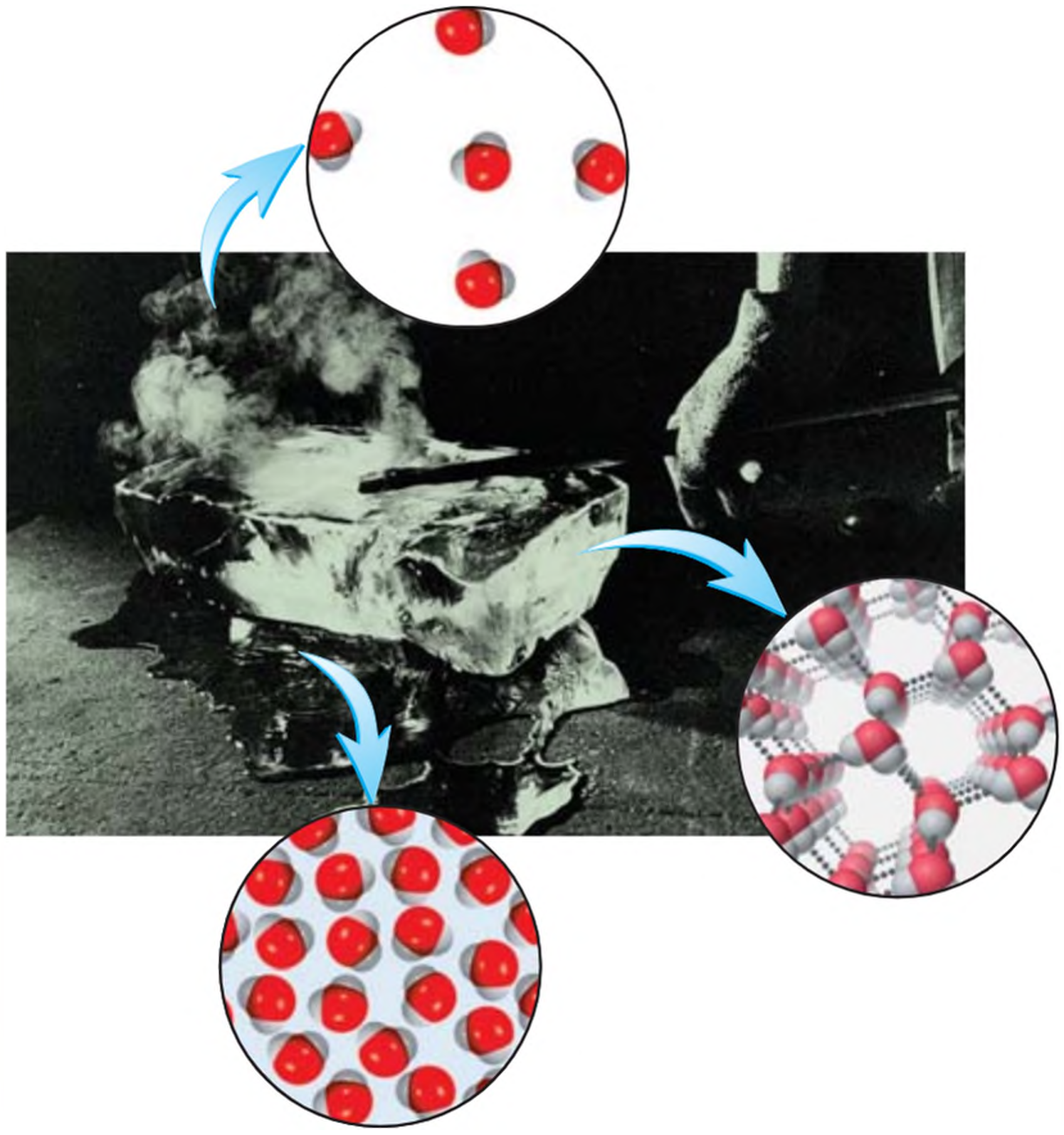
1.5 Maddenin Üç Hali

Tüm saf maddeler, en azından ilke olarak üç halde bulunabilir; katı, sıvı ve gaz. Şekil 1.6'da görüldüğü gibi, moleküller arasındaki mesafeler bakımından gazlar, sıvı ve katılardan farklıdır. Bir katıda, moleküller çok az serbestliğe sahiptir ve düzenli bir şekilde birbirine yakın bulunurlar. Bir sıvıdaki moleküller birbirlerine yakın ancak sıkı sıkıya bağlı olmadan, uygun konumda bulunurlar ve birbirleri üzerinden akabilirler. Bir gazda moleküller, büyüklükleri ile karşılaştırıldığında birbirleriyle büyük mesafelerle ayrılmış durumdadır.

Bir maddenin üç hali, maddenin bileşimi değişmeksizin birbirine dönüşebilir. Bir katı, örneğin buz, ısıtıldığında bir sıvı (su) oluşturmak üzere erir. Bu değişimin meydana geldiği sıcaklık *erime noktası* olarak adlandırılır. Diğer taraftan, bir gazın soğutulması onun yoğunlaşarak sıvı hale geçmesine neden olur. Oluşan sıvı daha da soğu-



Şekil 1.6 *Bir katı, bir sıvı ve bir gazın mikroskopik görünümü.*



Şekil 1.7 *Maddenin üç hali. Sıcak bir demirin, buzu ısıtarak su ve buhara dönüştürmesi.*

tulursa donarak katılaşır. Şekil 1.7 suyun üç halini göstermektedir. Sıvı haldeki su molekülleri katı haldekine göre daha sıkı istiflenmiştir. Bu durumun yaygın olarak bilinen maddeler arasında suyun özelliklerini benzersiz kıldığına dikkat ediniz.

Kavramların Değerlendirilmesi

Bir buz küpü kapalı bir kaba yerleştirilir. Buz küpü ısıtma ile önce erir ve su oluşur, daha sonra kaynar ve sonunda buharlaşır. Buna göre, aşağıdaki cümlelerden hangisi doğrudur?

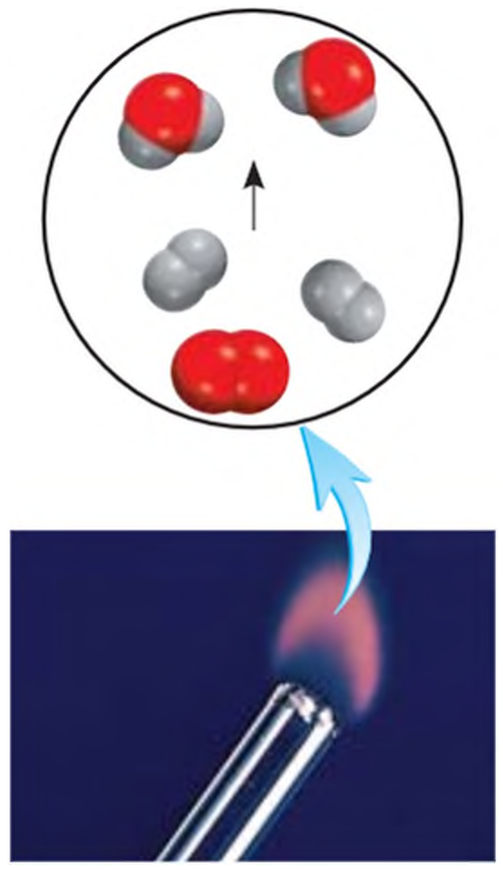
(a) Suyun fiziksel görünümü her bir hal değişimi basamağında farklıdır.
(b) Suyun kütlesi buz halindeyken en fazla, buhar halindeyken en azdır.

1.6 Maddenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Saf maddeler bileşimleri ile olduğu kadar kendilerine özgü özellikleri ile de ayırt edilebilirler. Renk, erime noktası ve kaynama noktası birer fiziksel özellliktir. Bir ***fiziksel özellik***, *maddenin kimliği veya bileşimi değiştirilmeden incelenebilir ya da ölçülebilir*. Örneğin, bir buz kütlesini ısıtıp suya dönüşmesini sağlarken sıcaklık değişimini

kaydetmek suretiyle buzun erime noktasını ölçebiliriz. Su sadece görünüş olarak buzdan farklıdır ancak bileşim olarak bir farklılık yoktur. Bu bir fiziksel değişimdir ve su dondurularak tekrar buz haline dönüştürülebilir. Bu nedenle, bir maddenin erime noktası fiziksel bir özelliktir. Benzer şekilde, helyum gazının havadan hafif olduğunu söylerken maddelerin fiziksel özelliklerini karşılaştırıyoruz demektir.

Diğer taraftan, "hidrojen gazı oksijen gazı ile su oluşturmak üzere yanar" ifadesi hidrojenin bir ***kimyasal özelliğini*** belirtir. Çünkü *bu özelliğin gözlenebilmesi için kimyasal bir değişim olması gerekir.* Bu değişim yanmadır. Değişimden sonra, başlangıçtaki saf madde yani hidrojen gazı ortadan yok olmuş ve geride farklı bir kimyasal madde olan su kalmıştır. Kaynama ve donmada olduğu gibi, bu olayda fiziksel değişimleri uygulayarak hidrojeni geri kazanmamız mümkün değildir.



Hidrojen havada yanarak su oluşturur.

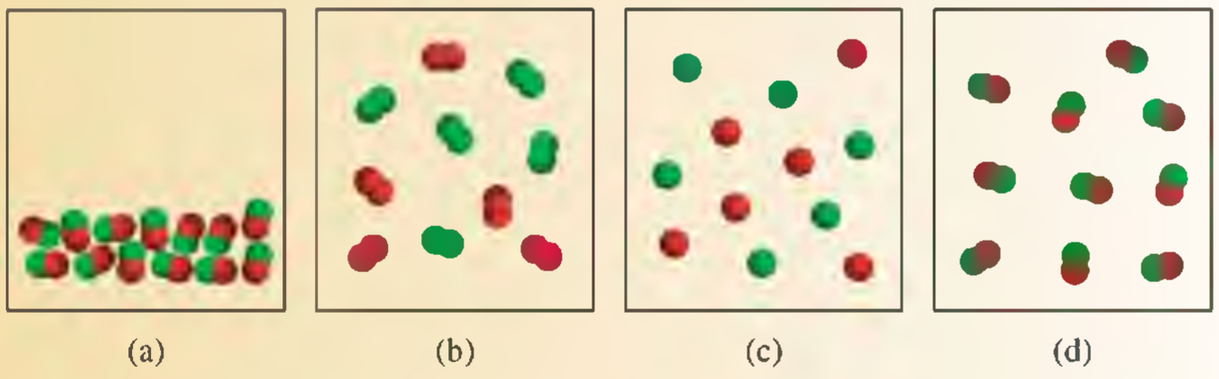
Yumurtanın suda kaynatılmasıyla yumurtada kimyasal bir değişim gerçekleştirilir. Sıcaklık 100°C dolayına getirildiğinde, yumurtanın hem sarısı hem de akı sadece fiziksel görünüşlerini değil, aynı zamanda kimyasal yapılarını da değiştirirler. Yumurta yenildiğinde, vücutta bulunan ve *enzim* olarak adlandırılan maddelerle etkileşerek tekrar değişime uğrar. Bu sindirim hareketi kimyasal değişime başka bir örnektir. Sindirim sırasında olanlar, enzim ve besinlerin kimyasal özellikleriyle bağlıdır.

Maddenin ölçülebilir bütün özellikleri, kapasite ve şiddet özellikleri denilen gruplardan birisinde yer alır. ***Kapasite özelliği****'nin ölçülen değeri, söz konusu maddenin ne kadarının dikkate alındığına, yani miktarına bağlıdır.* ***Kütle****, bir saf maddenin söz konusu olan örneğinde bulunan miktarıdır* ve bir kapasite özelliğidir. Daha fazla madde daha fazla kütle demektir. Aynı kapasite özelliğine sahip değerler birbiri ile toplanabilir. Örneğin, iki tane bakır paranın kütlesi her bir bakır paranın kütleleri toplamıdır. İki tenis kortunun uzunluğu toplamı, her bir tenis kortunun uzunluklarının toplamı kadardır. Bir küpün ***hacmi****, uzunluğun küpü* olarak tanımlanır ve bu da başka bir kapasite özelliğidir. Kapasite özelliğinin büyüklüğünün sayısal değeri madde miktarına bağlıdır.

Şiddet özelliği*'nin ölçülen değeri, sözkonusu maddenin miktarına bağlı değildir. Bir cismin kütlesinin hacmine bölümü olarak tarif edilin* ***yoğunluk*** bir şiddet özelliğidir. Sıcaklık da bir şiddet özelliğidir. Aynı sıcaklıkta iki tane su dolu beher alalım. Bu iki beherdeki suyu daha büyük bir beher içinde bir araya getirecek olursak, bir araya getirilmiş suyun sıcaklığı iki ayrı beherdeki suların sıcaklığı ile aynı olur. Kütle, uzunluk ve hacmin aksine, sıcaklık ve diğer şiddet özellikleri toplanamaz.

Kavramların Değerlendirilmesi

Şekil (a)'da yeşil ve kırmızı küreciklerle gösterilen iki element atomlarından oluşan sıvı haldeki bir bileşik görülmektedir. Bu bileşiğe ait (b)-(d) şekillerinden hangisinde bir fiziksel değişim, hangisinde bir kimyasal değişim gösterilmiştir.



1.7 Ölçme

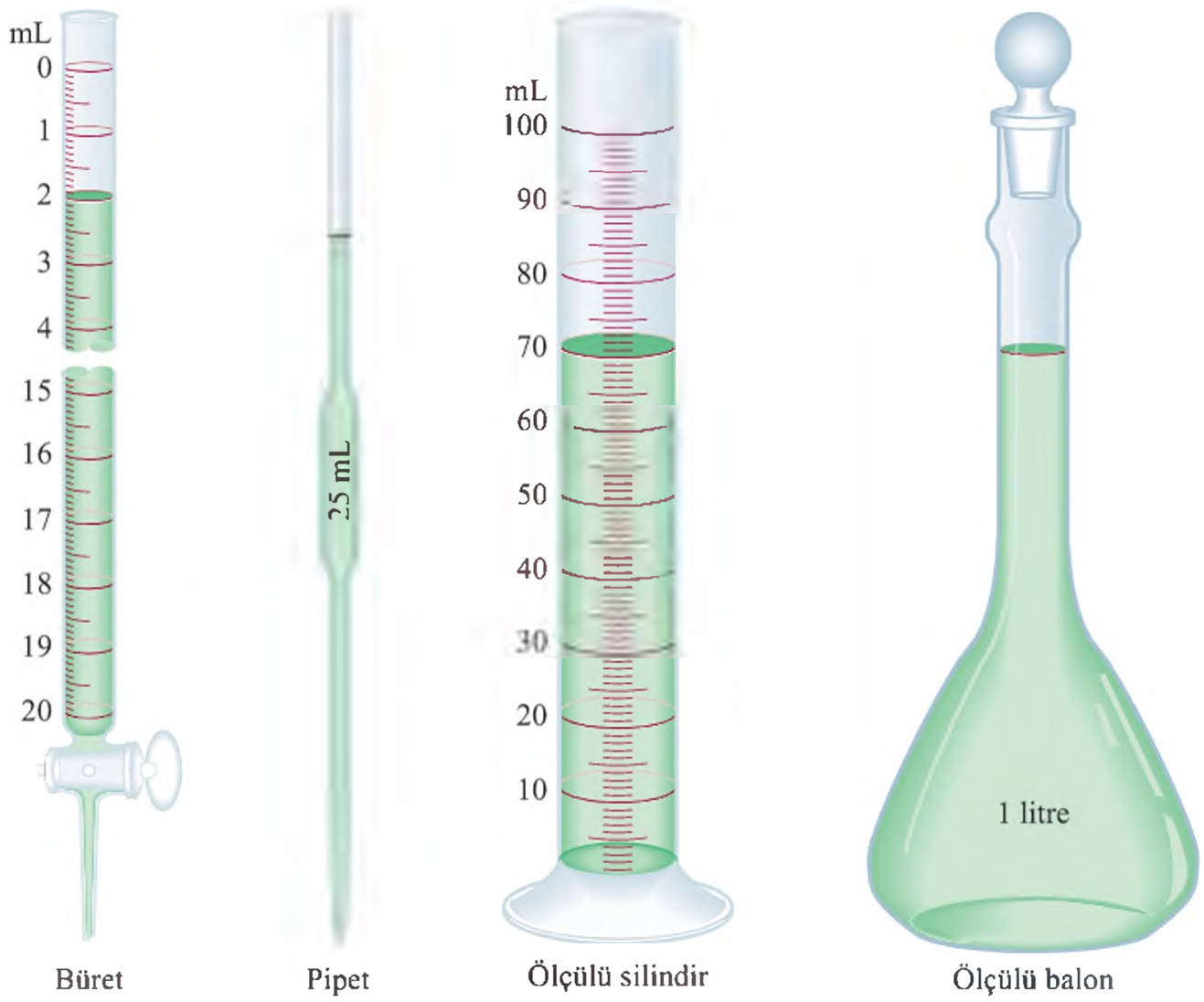
Kimyacılar hesaplamalarda, diğer ilgili büyüklükleri elde etmek amacıyla çoğunlukla ölçme sonuçlarını kullanır. Farklı aletler yardımıyla bir saf maddenin özelliklerini ölçebiliriz. Örneğin, metre ile uzunluk, büret, pipet, dereceli silindir ve ölçülü balon ile hacim (Şekil 1.8), terazi ile kütle ve termometre ile de sıcaklık ölçülür. Bu aletlerle ***makroskopik özellikler***, *yani doğrudan belirlenebilen özelliklerin* ölçümü gerçekleştirilir. *Atom ya da molekül düzeyindeki özellikler olan* ***mikroskopik özellikler,*** Bölüm 2'de görüleceği gibi *dolaylı yöntemlerle belirlenir.*

Ölçülen miktarlar çoğunlukla uygun birimdeki bir sayı ile verilir. Örneğin, belirli bir güzergah takip edilerek araba ile New York ve San Francisco arasındaki uzaklığın 5166 olduğunu söylemenin hiçbir anlamı yoktur. İki kent arasındaki uzaklığın 5166 kilometre olduğunun belirtilmesi gerekir. Kimya için de aynı şey geçerlidir. Ölçme sonuçlarını doğru olarak ifade edebilmek için, birimlerini belirtmek zorunludur.

SI Birimleri

Bilim insanları uzun yıllar ölçme sonuçlarını *metrik birimlerle*, ondalıklarla yani 10'un kuvvetleri olarak kaydetmişlerdir. Ancak, 1960 yılında Ağırlık ve Ölçüler Genel Konferansında bir araya gelen, uzmanlar, ***Uluslararası Birim Sistemi*** (Fransızca Systeme Internationale d'Unites' den SI olarak kısaltılmıştır) olarak adlandırılan, yeniden düzenlenmiş SI metrik sistemini önermişlerdir. Çizelge 1.2'de yedi adet temel SI birimi görülmektedir. Ölçüm sonuçlarının verildiği diğer birimler, bu temel birimlerden türetilebilir. Metrik birimler gibi, SI birimleri de, Çizelge 1.3'de gösterildiği gibi, 10'un kuvvetleri ile ifade edilebilir. Bu kitapta SI ve metrik sistemlerin her ikisi de kullanılmıştır.

Kimya alanındaki çalışmalarda, zaman, kütle, hacim, yoğunluk ve sıcaklık gibi ölçümler oldukça sık kullanılmaktadır.



Şekil 1.8 *Kimya laboratuarlarında yaygın olarak bulunan bazı ölçme aletleri. Gösterimler ölçekli değildir ve ölçme aletlerinin kullanımı Bölüm 4'te tartışılacaktır.*

Çizelge 1.2 SI Temel Birimleri

Temel Nicelik	Birimin Adı	Simge
Uzunluk	metre	m
Kütle	kilogram	kg
Zaman	saniye	s
Elektrik akımı	amper	A
Sıcaklık	kelvin	K
Madde miktarı	mol	mol
Işık şiddeti	kandil	cd

Çizelge 1.3 SI Birimleriyle Kullanılan Ön-ekler

Önek	Simge	Anlam	Örnek
tera-	T	1000000000000 veya 10^{12}	1 terametre (Tm) = 1×10^{12} m
ciga-	G	1000000000 veya 10^{9}	1 cigametre (Gm) = 1×10^{9} m
mega-	M	1000000 veya 10^{6}	1 megametre (Mm) = 1×10^{6} m
kilo-	k	1000 veya 10^{3}	1 kilometre (km) = 1×10^{3} m
desi-	d	1/10 veya 10^{-1}	1 desimetre (dm) = 0.1 m
santi-	c	1/100 veya 10^{-2}	1 santimetre (cm) = 0.01 m
mili-	m	1/1000 veya 10^{-3}	1 milimetre (mm) = 0.001 m
mikro-	μ	1/1000000 veya 10^{-6}	1 mikrometre (μm) = 1×10^{-6} m
nano-	n	1/1000000000 veya 10^{-9}	1 nanometre (nm) = 1×10^{-9} m
piko-	p	1/1000000000000 veya 10^{-12}	1 pikometre (pm) = 1×10^{-12} m

Bir metrik ön-ekin, bir sayıyı gösterdiğine dikkat ediniz.

1 mm = 1×10^{-3} m



Ay yüzeyinde sıçrayan bir astronot

Kütle ve Ağırlık

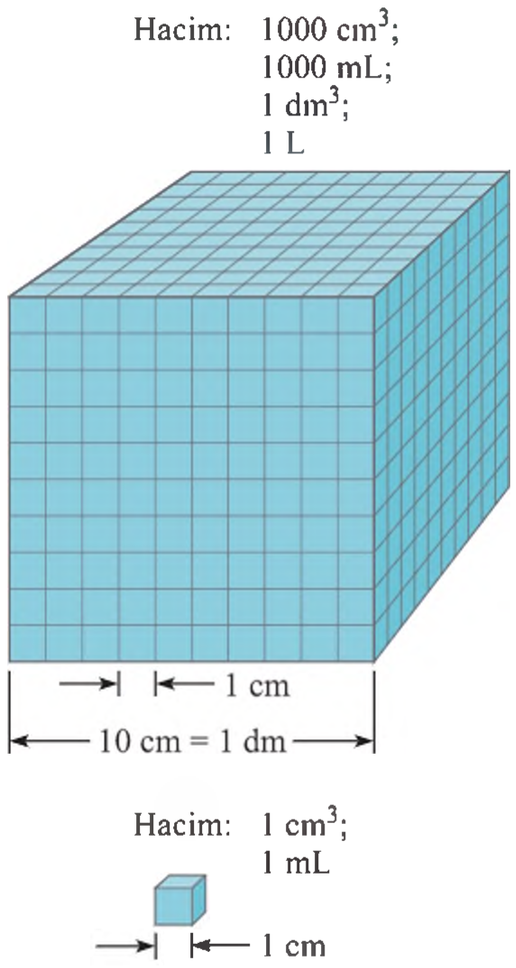
"Kütle" ve "ağırlık" terimleri çoğunlukla birbirinin yerine kullanılmasına rağmen, aslında, farklı niceliklerdir. Kütle bir cismin madde miktarının ölçüsüdür. Oysa bilimsel olarak ***ağırlık***, *bir cisim üzerine etkiyen yer çekimi kuvvetidir.* Ağaçtan düşen bir elmayı aşağıya doğru çeken de Dünya'nın yer çekimi kuvvetidir. Elmanın kütlesi sabittir ve elmanın bulunduğu yere bağlı değildir. Ancak ağırlık, cismin nerede olduğuna bağlıdır. Örneğin ay yüzeyinde bulunan bir elmanın ağırlığı, ayın çekim kuvvetinin Dünyanın yerçekimi kuvvetinin sadece altıda biri olması nedeniyle, yeryüzündeki ağırlığının altıda biri kadardır. Ay'ın daha küçük bir çekim kuvvetine sahip olması, astronotların ay yüzeyinde, üzerlerinde ağır giysi ve cihazlar olduğu halde, sıçrayarak rahat bir şekilde hareket edebilmelerini sağlar. Kimyacılar öncelikle, bir terazi ile kolayca belirlenebilen kütle ile ilgilenirler. Kütlenin ölçüm işlemi ise *tartma* olarak adlandırılır.

Kütlenin SI temel birimi *kilogramdır* (kg). Araştırmacılarca her yerde tekrarlanabilecek doğal işlemlere dayanan uzunluk ve zaman birimlerinin tersine, kılogram belirli bir cisim referans alınarak tanımlanır (Şekil 1.9). Kimyada, kılogramın alt birimi olan *gram*'ın (g) kullanımı çoğukez daha uygun olmaktadır.

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g} = 1 \times 10^{3} \text{ g}$$



Şekil 1.9 *Fransa, Sevr kentinde bulunan uluslar arası Ağırlık ve Ölçüler Bürosunda bir kasada saklanan kilogramın aslı platin-iridyum alaşımından yapılmıştır 2007 yılında alaşımın gizemli bir şekilde yaklaşık 50 µg hafiflediği keşfedildi!*



Şekil 1.10 *İki hacmin karşılaştırılması. 1 mL ve 1000 mL'nin karşılaştırılması*

Hacim

SI uzunluk birimi *metre* (m)'dir. Hacim için türetilmiş SI birimi ise *metre küptür* (m^3). Ancak, kimyacılar çoğunlukla santimetre küp (cm^3) ve desimetre küp (dm^3) gibi daha küçük hacimlerle çalışırlar.

$$1\ cm^3 = (1 \times 10^{-2}\ m)^3 = 1 \times 10^{-6}\ m^3$$
$$1\ dm^3 = (1 \times 10^{-1}\ m)^3 = 1 \times 10^{-3}\ m^3$$

SI birim sisteminde olmayan, ancak yaygın olarak kullanılan bir başka hacim birimi ise litredir (L). Bir ***litre***, *bir desimetre küp'ün kapladığı hacme eşittir*. Bir litre, 1000 mililitre (mL) ya da 1000 cm^3'e eşittir:

$$1\ L = 1000\ mL$$
$$= 1000\ cm^3$$
$$= 1\ dm^3$$

Bir mililitre bir santimetre küpe eşittir:

$$1\ mL = 1\ cm^3$$

Şekil 1.10'da 1 mL ve 1000 mL'lik hacimlerin büyüklükleri bağıl olarak karşılaştırılmıştır. Litre bir SI birimi olmamasına rağmen, hacimler litre ve mililitre cinsinden ifade edilir.

Yoğunluk

Yoğunluk için eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\text{yoğunluk} = \frac{\text{kütle}}{\text{hacim}}$$

veya

$$d = \frac{m}{V} \qquad (1.1)$$

Burada d, m ve V sırasıyla yoğunluk, kütle ve hacmi göstermektedir. Yoğunluğun bir şiddet özelliği olması ve mevcut maddenin kütle miktarına bağlı olmaması nedeniyle, söz konusu madde için kütlenin hacme oranı daima sabittir. Diğer bir deyişle, V arttığında m'de artar. Yoğunluk çoğunlukla sıcaklıkla azalır.

Yoğunluk için türetilmiş SI birimi, metreküp başına kütledir (kg/m^3). Bu birim pek çok kimyasal uygulama için son derece büyüktür. Bu nedenle, santimetre küp başına gram (g/cm^3) ve bunun eşdeğeri olan mililitre başına gram (g/mL) birimleri, sıvı ve katı yoğunluklarını belirtmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Gaz yoğunlukları için, oldukça düşük olmaları sebebiyle, genellikle litre başına gram (g/L) birimi kullanılır.

$$1\ g/cm^3 = 1\ g/mL = 1000\ kg/m^3$$
$$1\ g/L = 0.001\ g/mL$$

Çizelge 1.4'te bazı maddelerin yoğunlukları verilmiştir.

Çizelge 1.4

Bazı Maddelerin 25°C'deki Yoğunlukları

Madde	Yoğunluk (g/cm^3)
Hava*	0,001
Etanol	0,79
Su	1,00
Grafit	2,2
Tuz tableti	2,2
Alüminyum	2,70
Elmas	3,5
Demir	7,9
Cıva	13,6
Altın	19,3
Osmiyum[1]	22,6

*1 atmosferde ölçülmüştür
[1]Osmiyum (Os) bilinen en yoğun elementtir.

Örnek 1.1 ve 1.2 yoğunluk hesaplamalarına ilişkindir.

Örnek 1.1

Altın, kimyasal olarak tepkime vermeyen değerli bir metaldir. Esas olarak takı, diş ve elektronik cihazların yapımında kullanılır. Bir altın külçesi parçasının kütlesi 301 g ve hacmi 15.6 cm^3 tür. Altının yoğunluğunu hesaplayınız.

Çözüm Kütle ve hacim verilmiş ve yoğunluğun hesaplanması istenmektedir. Buna göre, Eşitlik (1.1)'i kullanarak sonuç şöyle bulunur:

$$d = \frac{m}{V}$$
$$= \frac{301\ \text{g}}{15{,}6\ \text{cm}^3}$$
$$= 19{,}3\ \text{g/cm}^3$$

Alıştırma Yoğunluğu 21,5 g/cm^3 olan bir platin metal parçasının hacmi 4,49 cm^3 tür. Kütlesi nedir?

Örnek 1.2

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tek metal olan cıvanın yoğunluğu 13,6 g/mL'dir. 5,50 mL sıvının kütlesini hesaplayınız.

Çözüm Sıvının yoğunluğu ve hacmi verilmiş kütlesinin hesaplanması istenmektedir. Eşitlik (1.1)'i aşağıdaki gibi yeniden düzenleyerek sonuç bulunur:

$$m = d \times V$$
$$= 13{,}6\ \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 5{,}50\ \text{mL}$$
$$= 74{,}8\ \text{g}$$

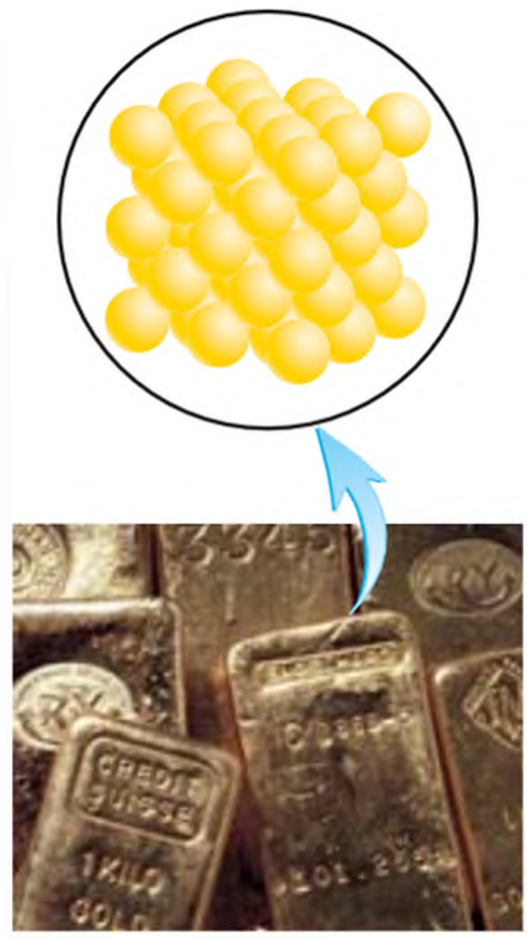
Alıştırma Bir araba aküsündeki sülfürik asidin yoğunluğu 1,41 g/mL'dir. 242 mL sıvının kütlesini hesaplayınız.

Sıcaklık Eşelleri

Üç sıcaklık eşeli yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların birimleri °F (Fahrenheit derecesi), °C (Celsius derecesi) ve K (Kelvin)'dir. Birleşik Devletlerde laboratuar çalışmaları hariç en çok kullanılan sıcaklık eşeli Fahrenheit'dir. Bu sıcaklık eşeli, suyun normal donma ve kaynama noktaları sırasıyla 32°F ve 212°F alınarak tanımlanmıştır. Celsius eşelinde, suyun donma (0°C) ve kaynama noktaları (100°C) arası 100 kısma ayırarak derecelendirilmiştir. Çizelge 1.2'de gösterildiği gibi, *SI birim sisteminde sıcaklığın temel birimi* ***Kelvin*** olup bu eşel *mutlak sıcaklık eşeli*dir. Bu eşele *mutlak* denilmesinin nedeni, Kelvin eşelinin 0 K olarak belirtilen başlangıç noktasının, kuramsal olarak ulaşılabilen en düşük sıcaklık değeri olmasıdır. Diğer taraftan, 0°F ve 0°C keyfi olarak seçilen suyun davranışları esas alınarak belirlenmiştir. Şekil 1.11'de üç sıcaklık eşeli karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Fahrenheit eşelindeki bir derecenin büyüklüğü, Celsius eşelindeki büyüklüğü sadece 100/180'i ya da 5/9'udur. Buna göre, Fahrenheit derecesini Celsius derecesine çevirmek için aşağıdaki eşitlik kullanılır:

$$?°\text{C} = (°\text{F} - 32°\text{F}) \times \frac{5°\text{C}}{9°\text{F}} \qquad (1.2)$$



Altın külçeler ve altın atomlarının katı fazda istiflenmesi

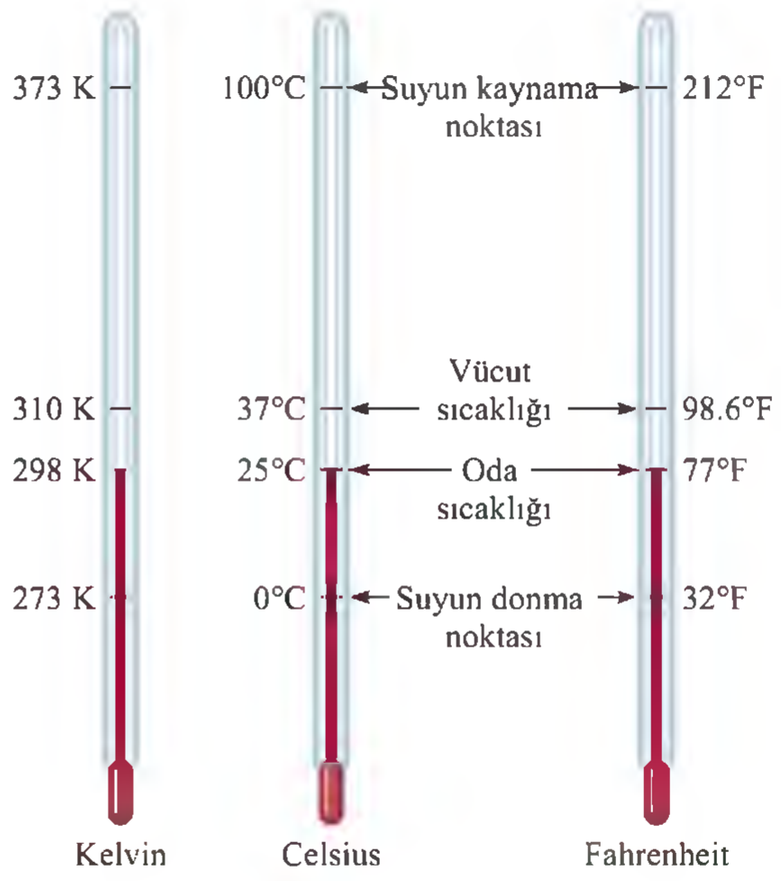
Benzer problemler: 1.21, 1.22.



Cıva.

Benzer problemler: 1.21, 1.22.

Kelvin eşelinin derece işareti içermediğine dikkat ediniz. Ayrıca, kelvin cinsinden gösterilen sıcaklıklar asla eksi işaretli olamaz.



Şekil 1.11 *Üç sıcaklık eşelinin karşılaştırılması: Celsius, Fahrenheit ve mutlak (Kelvin) sıcaklık eşelleri. Görüldüğü gibi, suyun donma ve kaynama noktaları arasında, Celsius eşelinde 100 bölme ya da 100 derece varken, aynı sıcaklık değerleri arasında Fahrenheit eşelinde 180 bölme ya da 180 derece bulunmaktadır. Celsius eşeli önceleri santigrat eşeli olarak da adlandırılırdı.*

Aşağıdaki eşitlik, Celsius derecesini Fahrenheit derecesine çevirmek için kullanılır:

$$?°F = \frac{9°F}{5°C} \times (°C) + 32°F \tag{1.3}$$

Celsius ve Kelvin eşellerinin her ikisi de aynı büyüklükteki birimlere sahiptirler. Yani, bir Celsius derecesi bir Kelvine eşittir. Deneysel çalışmalar Kelvin eşelindeki mutlak sıfır noktasının, Celsius eşelinde – 273,15°C değerine eşit olduğunu göstermiştir. Buna göre, Celsius derecesini Kelvin derecesine dönüştürmek için aşağıdaki bağıntıyı kullanabiliriz:

$$?\,K = (°C + 273{,}15°C)\,\frac{1\,K}{1°C} \tag{1.4}$$

Celsius dereceleri ile Fahrenheit dereceleri arasında veya Celsius dereceleri ile Kelvin arasında birim dönüştürmenin sıklıkla gerekli olduğunu göreceksiniz. Örnek 1.3 bu dönüşümleri göstermektedir.

Sayfa 17'de verilen "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında, bilimsel çalışmalarda, birimler konusunda neden dikkatli olmamız gerektiği anlatılmaktadır.



Elektronik devreleri birbirine bağlamak için çoğu kez lehim kullanılır.

Örnek 1.3

(a) Elektronik devrelerde kullanılan lehim, kalay ve kurşundan oluşan bir alaşımdır. Lehimin erime noktası 224 °C'dir. Lehimin erime noktası Fahrenheit derecesi cinsinden nedir? (b) Helyum, bütün elementler arasında –425°F ile en düşük kaynama noktasına sahip elementtir. Bu sıcaklığı Celsius derecesine dönüştürünüz. (c) Cıva, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tek metaldir ve –38,9°C'de erir. Cıvanın erime noktasını Kelvin birimine çeviriniz.

Çözüm Yukarıda verilen üç şıkta sıcaklık dönüşümleri gerekmektedir. Bu nedenle Eşitlik (1.2), Eşitlik (1.3) ve Eşitlik (1.4)'e ihtiyacımız vardır. Kelvin ölçeğinde en düşük sıcaklığın sıfır (0 K) olduğu unutulmamalıdır. Bu nedenle, Kelvin sıcaklıkları eksi değer olamaz.

(a) Bu dönüşüm aşağıdaki şekilde yazılarak gerçekleştirilir:

$$\frac{9°F}{5°C} \times (224°C) + 32°F = 435°F$$

(Devamı)

Birimlerin Önemi

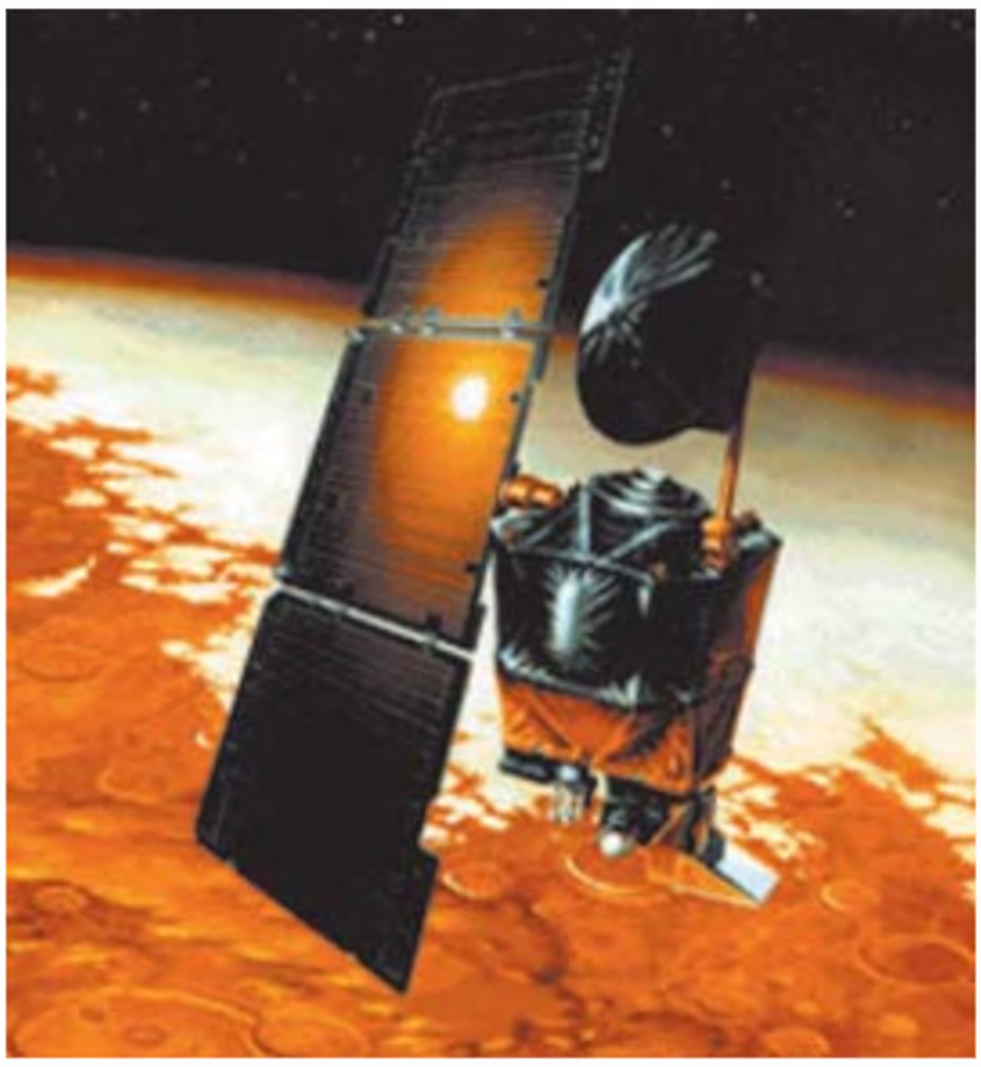
Aralık 1998 tarihinde NASA, kızıl gezegenin ilk iklim uydusu olarak tasarlanan ve 125 milyon dolar değerindeki Mars İklim Uzay aracını fırlattı. Yaklaşık 671 milyon km yol aldıktan sonra, uzay aracının 23 Eylül 1999 tarihinde Mars'ın yörüngesine girmesi bekleniyordu. Gerçekte, uzay aracı Mars'ın atmosferine planlanandan yaklaşık 100 km (62 mi) daha aşağıya indi ve ısınma ile parçalandı. Görev kontrolörleri, uzay aracının kaybına İngiliz ölçme birimlerinin metrik birimlere çevrilirken navigasyon yazılımındaki hatanın neden olduğunu söylediler.

Lockhead Martin Şirketinde, uzay aracını inşa eden mühendisler, mekiğin itme kuvvetini bir İngiliz ölçü birimi olan pound cinsinden belirttiler. Diğer taraftan, NASA'nın Jet İtici Güç laboratuarındaki bilim insanları, itme kuvveti verilerinin metrik birimle yani Newton cinsinden ifade edildiğini zannetmişlerdi. Normal olarak pound bir kütle birimidir. Ancak, kuvvet birimi olarak ifade edildiğinde, o kütledeki bir cisme yer çekimi sebebiyle etki eden kuvvet 1 lb'dir. Pound ve newton arasındaki dönüşümü gerçekleştirmek için, 1 lb = 0,4536 kg bağıntısı ile Newton'un ikinci hareket yasası kullanılır.

$$\begin{aligned}\text{kuvvet} &= \text{kütle} \times \text{ivme}\\ &= 0{,}4536\ \text{kg} \times 9{,}81\ \text{m/s}^2\\ &= 4{,}45\ \text{kg m/s}^2\\ &= 4{,}45\ \text{N}\end{aligned}$$

1 Newton (N) = 1 kg m/s^{2}dir. Buna göre, bilim insanları 1 lb'lik bir kuvveti, 4,45 N'a çevirmek yerine onu 1 N olarak kullanırlar.

Newton cinsinden ifade edilen bu oldukça küçük motor itme kuvveti, uzay aracının daha düşük bir yörüngeye girmesine ve imha olmasına neden oldu. Mars görevinin başarısızlığı yorumlanırken, bir bilim insanı "bu konu, sonsuza kadar, ilkokul, lise ve üniversitelerdeki fen derslerinde, metrik sisteme girişte eğitici bir öykü olarak anlatılacaktır" dedi.



Mars İklim uydusu

(b) Burada,

$$(-452^\circ\text{F} - 32^\circ\text{F}) \times \frac{5^\circ\text{C}}{9^\circ\text{F}} = -269^\circ\text{C}$$

(c) Cıvanın erime noktası Kelvin cinsinden aşağıdaki gibidir.

$$(-38{,}9^\circ\text{C} + 273{,}15^\circ\text{C}) \times \frac{1\ \text{K}}{1^\circ\text{C}} = 234{,}3\ \text{K}$$

Alıştırma (a) Kurşunun erime noktası olan 327,5°C'yi Fahrenheit derecesine dönüştürünüz. (b) Etanolün kaynama noktası olan 172,9°F'ı Celsius derecesine dönüştürünüz. (c) Sıvı azotun kaynama noktası olan 77 K'i Celsius derecesine dönüştürünüz. .

Benzer problemler: 1.24, 1.25, 1.26.

Kavramların Değerlendirilmesi

Bakırın yoğunluğu 20°C'de 8,94 g/cm^3 ve 60°C'de ise 8,91 g/cm^3 tür. Bu yoğunluk azalması, aşağıda verilen ifadelerden hangisinin sonucudur?

(a) Metal genleşir.
(b) Metal büzülür.
(c) Metalın kütlesi artar.
(d) Metalin kütlesi azalır.

1.8 Sayıların Kullanılması

Kimyada kullanılan bazı birimleri incelerken, ölçü birimleri ile ilişkili sayıların kullanımı için bilimsel gösterim ve anlamlı sayılar gibi tekniklere başvurulur.

Bilimsel Gösterim

Kimyacılar çoğu kez çok büyük ya da çok küçük sayılarla uğraşırlar. Örneğin, 1 g hidrojen elementinde yaklaşık olarak

602200000000000000000000

tane hidrojen atomu vardır. Her hidrojen atomu ise sadece

0,000000000000000000000000166 g

kütleye sahiptir. Bu sayıların kullanımı zahmetlidir ve aritmetik hesaplamalarda kullanılmaları sırasında kolayca hata yapılabilir. Aşağıdaki çarpma işlemini göz önüne alalım:

$$0{,}0000000056 \times 0{,}00000000048 = 0{,}000000000000000002688$$

Virgülden sonra yazılan sıfırların bir fazla ya da bir eksik yazılması her zaman olasıdır. Bu nedenle, çok büyük ve çok küçük rakamlarla çalışıldığında *bilimsel gösterim* olarak adlandırılan bir sistem kullanılır. Büyüklüğüne bakılmaksızın tüm sayılar aşağıdakı şekilde ifade edilebilir:

$$N \times 10^n$$

Burada N, 1 ile 10 arasında bir sayı, n ise pozitif ya da negatif bir tam sayı ile gösterilen bir kuvvettir. Bu şekilde ifade edilen her hangi bir sayı bilimsel gösterim sistemi ile yazılmış kabul edilir.

Verilen belirli bir sayının bilimsel gösterim ile yazılmasının istenildiğini varsayalım. Yapılacak ilk işlem n sayısının bulunmasıdır. Bunun için N sayısını (1 ile 10 arasında bir sayı) bulmak üzere, virgül kaydırması yapılır. Virgül sola doğru kaydırılırsa, n pozitif bir tamsayı, sağa doğru kaydırılırsa negatif bir tamsayı olur. Aşağıdaki örnekler bilimsel gösterimin uygulanmasını göstermektedir:

(1) 568,762 sayısının bilimsel gösterim sistemi ile yazılması:

$$568{,}762 = 5{,}68762 \times 10^2$$

Görüldüğü gibi virgül sola doğru iki basamak kaydırılmış ve $n = 2$ olarak bulunmuştur.

(2) 0.00000772 sayısının bilimsel gösterim sistemi ile yazılması:

$$0{,}00000772 = 7{,}72 \times 10^{-6}$$

Burada virgül sağa doğru altı basamak kaydırılarak $n = -6$ bulunmuştur.

Aşağıda belirtilen iki nokta unutulmamalıdır. Birincisi $n = 0$, bilimsel gösterim sistemi ile ifade edilmeyen sayılar için kullanılır. Örneğin, $74{,}6 \times 10^0$ ($n = 0$) sayısı 74,6'ya eşittir. İkincisi, pratikte $n = 1$ olduğu zaman, bunun yazılması ihmal edilir. Buna göre 74,6 için bilimsel gösterim $7{,}46 \times 10$ şeklindedir, $7{,}46 \times 10^1$ değildir.

Herhangi bir sayının sıfırıncı kuvveti bire eşittir

Bundan sonra, bilimsel gösterimin aritmetik işlemlerde nasıl kullanılacağını inceleyelim.

Toplama ve Çıkarma

Bilimsel gösterimi kullanarak toplama ve çıkarma işlemi yapmak için ilk önce, N_1 ve N_2 olarak belirtebileceğimiz sayılar, aynı n kuvveti ile yazılır. Daha sonra N_1 ve N_2 sayıları toplanır ya da çıkarılır, üstel terim ise değişmeden kalır. Aşağıdaki örnekleri göz önüne alalım:

$$(7{,}4 \times 10^3) + (2{,}1 \times 10^3) = 9{,}5 \times 10^3$$

$$\begin{aligned}(4{,}31 \times 10^4) + (3{,}9 \times 10^3) &= (4{,}31 \times 10^4) + (0{,}39 \times 10^4)\\ &= 4{,}70 \times 10^4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2{,}22 \times 10^{-2}) - (4.10 \times 10^{-3}) &= (2{,}22 \times 10^{-2}) - (0{,}41 \times 10^{-2})\\ &= 1{,}81 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

Çarpma ve Bölme

Bilimsel gösterim ile ifade edilen sayıları çarpmak için, N_1 ve N_2 sayıları bilinen yolla basitçe çarpılır, ancak üstler *toplanarak* verilir. Bilimsel gösterimle ifade edilen sayıların bölme işlemlerinde N_1 ve N_2 sayıları birbirlerine bölünür ve üstler, bir diğerinden çıkarılarak verilir. Aşağıdaki örnekler bu işlemlerin nasıl gerçekleştirildiğini göstermektedir:

$$\begin{aligned}(8.0 \times 10^4) \times (5{,}0 \times 10^2) &= (8{,}0 \times 5{,}0)(10^{4-2})\\ &= 40 \times 10^6\\ &= 4.0 \times 10^7\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(4.0 \times 10^{-5}) \times (7{,}0 \times 10^3) &= (4{,}0 \times 7{,}0)(10^{-5+3})\\ &= 28 \times 10^{-2}\\ &= 2{,}8 \times 10^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{6{,}9 \times 10^7}{3{,}0 \times 10^{-5}} &= \frac{6{,}9}{3{,}0} \times 10^{7-(-5)}\\ &= 2{,}3 \times 10^{12}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{8{,}5 \times 10^4}{5{,}0 \times 10^9} &= \frac{8{,}5}{5{,}0} \times 10^{4-9}\\ &= 1.7 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

Anlamlı Rakamlar

Örneğin, bir sınıftaki öğrencilerin sayısını saymak gibi, ilgili sayıların tamamının tam sayı olması durumu hariç, araştırmalarda herhangi bir değerin kesin sonucunu elde etmek çoğunlukla olanaksızdır. Bu nedenle, bir ölçümdeki hata payını belirtmek için, ölçülen ya da hesaplanan *bir büyüklükteki anlamlı basamaklar olan* ***anlamlı rakamların*** sayısını açıkça belirtmek önemlidir. Anlamlı rakamlar kullanıldığı zaman, son basamağın belirsizlik içerdiği bilinmelidir. Örneğin, bir sıvının istenilen bir miktarının hacmi, ölçümde 1 mL belirsizlik içeren bir ölçme silindiri kullanılarak ölçülebilir. Eğer hacim 6 mL bulunmuşsa, gerçek hacim 5 mL ile 7 mL aralığındadır. Bu sıvının hacmi (6 ± 1) mL şeklinde gösterilir. Bu durumda artı veya eksi 1 mL belirsizliğe sahip sadece bir tane anlamlı rakam (6 sayısı) vardır. Daha büyük bir doğruluk için, daha sık derecelendirilmiş bir ölçme silindiri kullanabiliriz, bu durumda hacmi



Şekil 1.12 *Metler Toledo XS marka analitik terazi*

sadece 0,1 mL belirsizlikle ölçmüş oluruz. Eğer bu durumda sıvı hacmi gene 6 mL olarak ölçülürse, hacim (6,0 ± 0,1) mL olarak ifade edilebilir ve gerçek değer 5,9 mL ile 6.1 mL arasında bir değerdir. Ölçme aletini daha fazla geliştirerek daha anlamlı sayılar elde edilebilir. Ancak her durumda son basamak daima belirsizdir. Belirsizliğin büyüklüğü ölçme işleminde kullandığımız alet ya da cihaza bağlıdır.

Şekil 1.12'de gelişmiş bir hassas terazi görülmektedir. Buna benzer teraziler pek çok genel kimya laboratuarında bulunur. Bu terazilerle bir cismin kütlesi, onluk sistemde dört haneye kadar ölçülebilir. Böylece, ölçülen kütle için dört tane (örneğin 0.8642 g) ya da daha çok (örneğin 3,9745 g) anlamlı rakam vardır. Verileri içeren hesaplamaların ölçümün kesinliğini yansıttığından emin olmak için, kütlenin ölçümünde olduğu gibi, anlamlı rakamların sayısına bakılır.

Anlamlı Rakamların Kullanım Kuralları

Bilimsel çalışmalarda anlamlı rakamların doğru sayıda yazılmasına çok dikkat etmeliyiz. Genel olarak, bir sayıda kaç tane anlamlı rakam olması gerektiğini belirlemek, aşağıdaki kuralları izleyerek oldukça kolaydır:

1. Sıfır dışında her tam sayı anlamlıdır. Buna göre, 845 cm sayısı üç tane, 1,234 kg sayısı dört tane v.b. anlamlı rakam içermektedir.
2. Sıfırdan farklı rakamlar arasında bulunan sıfır anlamlıdır. Buna göre, 606 m üç tane, 40501 kg beş tane v.b. anlamlı rakam içermektedir.
3. İlk sıfırdan farklı rakamın solunda bulunan sıfırlar anlamlı değildir. Bu sıfırların görevi ondalık sistemde bölünmelerin yerini belirlemektir. Örneğin, 0,08 L'de bir tane, 0,0000349 g üç tane v.b. anlamlı rakam bulunmaktadır.
4. Bir sayı 1'den büyükse, ondalık kesir noktasının sağ tarafına yazılan tüm sıfırlar anlamlıdır. Buna göre, 2,0 mg iki tane, 40,062 mL beş tane ve 3,040 dm dört tane anlamlı rakamdan oluşmaktadır. Bir sayının 1'den küçük olması durumunda, sayının sonundaki sıfırlar ve sıfırdan farklı rakamlar arasındaki sıfırlar anlamlıdır. Buna göre 0,090 kg sayısı iki tane, 0.3005 L sayısı dört tane, 0.00420 dakika sayısı üç tane v.b. anlamlı rakam içermektedir.
5. Ondalık kesir bölmesi bulundurmayan sayılar için, sağ tarafta sıralanan sıfırlar (yani, sıfırdan farklı son rakamdan sonra gelen sıfırlar) anlamlı olabileceği gibi anlamsız da olabilir. Örneğin, 400 cm bir tane (4 rakamı), iki tane (40) ya da üç tane (400) anlamlı rakam içeriyor olabilir. Daha fazla bilgi sahibi olmadan hangisinin doğru olduğuna karar vermek olanaksızdır. Bu nedenle bilimsel gösterim sistemi uygulanarak, belirtilen karmaşa önlenmeye çalışılır. Bu özel durum için 400 sayısı, 4×10^2 şeklinde yazılarak bir tane, $4{,}0 \times 10^2$ şeklinde yazılarak iki tane ya da $4{,}00 \times 10^2$ şeklinde yazılarak üç tane anlamlı rakam içerdiği belirtilir.

Anlamlı rakamların belirlenmesi Örnek 1.4'te gösterilmiştir.

Örnek 1.4

Aşağıda verilen öçlümler deki anlamlı rakamların sayısını belirleyiniz: (a) 478 cm, (b) 6,01 g, (c) 0,825 m, (d) 0,043 kg, (e) $1{,}310 \times 10^{22}$ atom, (f) 7000 mL.

Çözüm (a) Üç, çünkü her sayı sıfırdan farklı bir tam sayıdır. (b) Üç, çünkü sıfırdan farklı tam sayılar arasındaki sıfırlar anlamlıdır. (c) Üç, çünkü sıfırdan farklı ilk tamsayının solundaki sıfırlar anlamsızdır. (d) İki (c) sıkkındaki açıklama bu şık için de geçerlidir. (e) Dört, çünkü sayının birden büyük olması nedeniyle, virgülden sonra yazılan sıfırların tamamı anlamlı rakam olarak sayılır. (f) Bu belirsiz bir durumdur, çünkü anlamlı rakam sayısı dört ($7{,}000 \times 10^3$), üç (7.00×10^3), iki ($7{,}0 \times 10^3$) veya

(Devamı)

bir (7×10^3) olabilir. Bu örnek uygun anlamlı rakam sayısının gösteriminde niçin bilimsel gösterimin kullanılması gerektiğini anlatmaktadır.

Alıştırma Aşağıda verilen ölçümlerdeki anlamlı rakamların sayısını belirleyiniz: (a) 24 mL, (b) 3001 g, (c) 0,0320 m^3, (d) $6,4 \times 10^4$ molekül, (e) 560 kg.

Benzer problemler: 1.33, 1.34.

Hesaplamalardaki anlamlı rakam sayısının belirlenmesi için kullanılan ikinci kurallar serisi:

1. Toplama ve çıkarma işlemlerinde, cevap orijinal sayıların kesir kısmında bulunan en az basamak sayısından daha fazla sayıda basamak içeremez. Aşağıdaki örnekleri göz önüne alalım:

$$\begin{array}{rl} 89,332 & \\ +\ 1,1 & \longleftarrow \text{kesir bölmesinden sonra bir basamak} \\ \hline 90,432 & \longleftarrow \text{90,4'e yuvarlatılır} \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} 2,097 & \\ -\ 0,12 & \longleftarrow \text{kesir bölmesinden sonra iki basamak} \\ \hline 1,977 & \longleftarrow \text{1,98'e yuvarlatılır} \end{array}$$

Yuvarlama işlemi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilir. Bir sayıyı belli bir noktada yuvarlamak için, bu rakamı takip eden rakamlardan ilk olan rakam 5'ten küçükse bu rakamlar doğrudan silinir. Buna göre, kesir bölmesinden sonra sadece iki basamak olmasını istersek 8,724 sayısını 8,72'ye yuvarlarız. Eğer yuvarlanacak rakamdan hemen sonra gelen rakam 5 ya da 5'den büyükse yuvarlanacak rakama 1 eklenir. Bu nedenle, 8,727 sayısı 8,73'e ve 0,425 sayısı da 0,43'e yuvarlanır.

2. Çarpma ve bölmede, çarpım ya da bölümün anlamlı rakam sayısı, *en az sayıda* anlamlı rakam içeren orijinal sayıdaki anlamlı basamak sayısı ile belirlenir. Bu kuralı aşağıdaki örnek açıklamaktadır:

$$2,8 \times 4,5039 = 12,61092 \longleftarrow \text{bu sayı 13'e yuvarlatılır.}$$

$$\frac{6,85}{112.04} = 0.0611388789 \longleftarrow \text{bu sayı 0.0611'e yuvarlatılır.}$$

3. Tanımdan gelen veya cisimlerin sayısını sayarak elde edilen *tam sayılar* göz önüne alındığında, bu sayıların sonsuz sayıda anlamlı rakam içerdiği düşünülebilir. Örneğin, bir inç tam olarak 2,54 santimetre olarak tanımlanır; yani

$$1 \text{ in} = 2,54 \text{ cm}$$

Bu sebeple, bağıntıdaki "2,54" sayısı üç anlamlı rakamla verilen ölçüm sonucu olarak yorumlanmamalıdır. "in" ve "cm" arasındaki dönüşümü kapsayan hesaplamalarda, "1" ve "2,54" sayılarının her ikisinin de sonsuz sayıda anlamlı rakam içerdiğini düşünmeliyiz. Benzer şekilde, bir cismin kütlesi 5,0 g ise, aynı cisimden dokuz tanesinin kütlesi de

$$5,0 \text{ g} \times 9 = 45 \text{ g'dır.}$$

5.0 sayısı iki anlamlı rakam içerdiği için, sonuç iki anlamlı rakam içerir. 9 sayısı bir tam sayıdır ve anlamlı rakam sayısı belirtilmez.

Örnek 1.5 anlamlı rakamların aritmetik işlemlerde nasıl kullanılacağını göstermektedir.

Örnek 1.5

Aşağıda verilen aritmetik işlemleri doğru sayıda anlamlı rakam kullanarak gerçekleştiriniz: (a) 11254,1 g + 0,1983 g, (b) 66,59 L – 3,113 L, (c) 8,16 m × 5,1355, (d) 0,0154 kg ÷ 88,3 mL, (e) $2,64 \times 10^3$ cm + $3,27 \times 10^2$ cm

(Devamı)

Çözüm Toplama ve çıkarmada. cevaptaki ondalık basamakların sayısı en düşük ondalık basamak sayısı ile belirlenir. Çarpma ve bölmede ise, cevaptaki anlamlı rakamlar, en düşük anlamlı rakam sayısına sahip sayı ile belirlenir.

(a) 11254,1 g
+ 0,1983 g
11254,2983 g ⟵ 11254,3 g'a yuvarlatılır

(b) 66,59 L
− 3,113 L
63,477 L ⟵ 63,48 g'a yuvarlatılır

(c) 8,16 m × 5,1355 = 41,90568 m ⟵ 41,9 m'ye yuvarlatılır

(d) $\frac{0.0154\ \text{kg}}{88,3\ \text{mL}} = 0,000174405436\ \text{kg/mL}$ ⟵ 0.000174 kg/mL'ye veya 1.74×10^{-4} kg/mL'ye yuvarlatılır.

(e) Önce 3.27×10^2 cm'yi $0,327 \times 10^3$ cm olarak yazarız ve toplama işlemini (2,64 cm + 0,327 cm) × 10^3 yaparız. (a) şıkkında verilen işlemi takip ederek sonucu $2,97 \times 10^3$ cm olarak buluruz.

Benzer problemler: 1.35, 1.36.

Alıştırma Aşağıda verilen aritmetik işlemleri yapınız ve sonuçları uygun sayıda anlamlı rakama yuvarlayarak veriniz: (a) 26,5862 L + 0.17 L.
(b) 9,1 g − 4,682 g, (c) $7,1 \times 10^4$ dm × $2,2654 \times 10^2$ dm. (d) 6,54 g ÷ 86,5542 mL.
(e) $(7,55 \times 10^4\ \text{m}) - (8,62 \times 10^3\ \text{m})$.

Anlatılan yuvarlama işlemleri tek basamaklı hesaplamalar için uygulanmıştır. *Zincirleme yapılan hesaplamalarda,* yani birden daha çok adımda yapılan işlemlerde, nasıl yuvarladığımıza bağlı olarak farklı cevaplar bulabiliriz. Aşağıdaki iki basamakta gerçekleştirilen hesaplamayı göz önüne alalım:

Birinci basamak: A × B = C
İkinci basamak: C × D = E

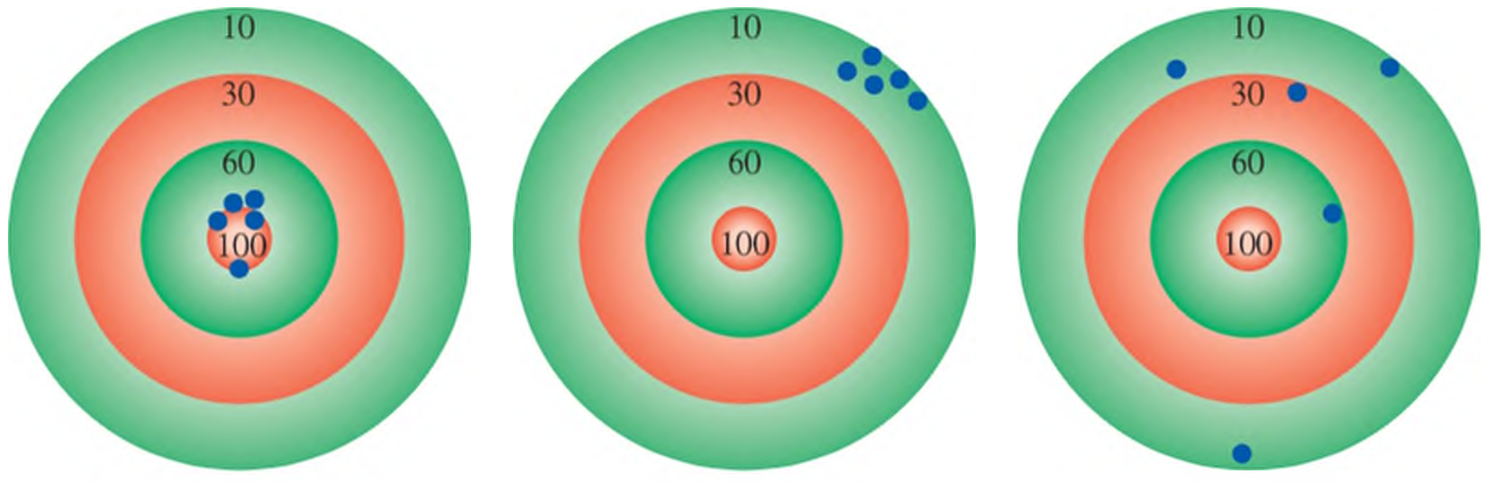
Burada A = 3,66, B = 8,45 ve D = 2,11 olsun. C'nin üç veya dört anlamlı rakama yuvarlanmasına bağlı olarak, E için farklı bir sayı elde edilir.

Yöntem 1	Yöntem 2
3,66 × 8,45 = 30,9	3,66 × 8,45 = 30,93
30,9 × 2,11 = 65,2	30,93 × 2.11 = 65,3

Eğer bu hesaplama 3,66 × 8,45 × 2,11 olarak, ara cevabın yuvarlatılması yapılmaksızın hesap makinesi ile yapılırsa, E için 65,3 değeri elde edilir. Yuvarlamadan doğabilecek hataları ortadan kaldırmak amacıyla, ara basamaklar için önceki anlamlı rakam sayısına ilave bir basamak oluşturulmasına rağmen, sonuçlar arasındaki fark çok küçük olması sebebiyle pek çok hesaplama için bu işleme gerek yoktur. Bu sebeple, pek çok örnek ile ara cevapların verildiği bölüm sonu problemleri için, ara ve son bütün cevaplar yuvarlanacaktır.

Doğruluk ve Kesinlik

Ölçmeler ve anlamlı sayılar tartışılırken, *doğruluk* ve *kesinlik* kavramlarını birbirinden ayırmak gerekir. ***Doğruluk,*** *bir ölçüm sonucunun ölçülen büyüklüğün gerçek değerine ne kadar yakın olduğunu belirtir.* Bir bilim insanı için doğruluk ile kesinlik arasında fark vardır. ***Kesinlik,*** *aynı büyüklüğe ait, biri diğeriyle uyum içinde olan iki ya da daha çok sayıdaki ölçme sonucunun birbirlerine ne kadar yakın olduğunu ifade eder* (Şekil 1.13).



(a) (b) (c)

Şekil 1.13 *Okların bir hedef tahtası üzerindeki dağılımı kesinlik ve doğruluk arasındaki farkı göstermektedir. (a) Doğruluk iyi, kesinlik iyi, (b) doğruluk kötü, kesinlik iyi, (c) Doğruluk kötü, kesinlik kötü. Mavi noktalar dartların konumunu göstermektedir.*

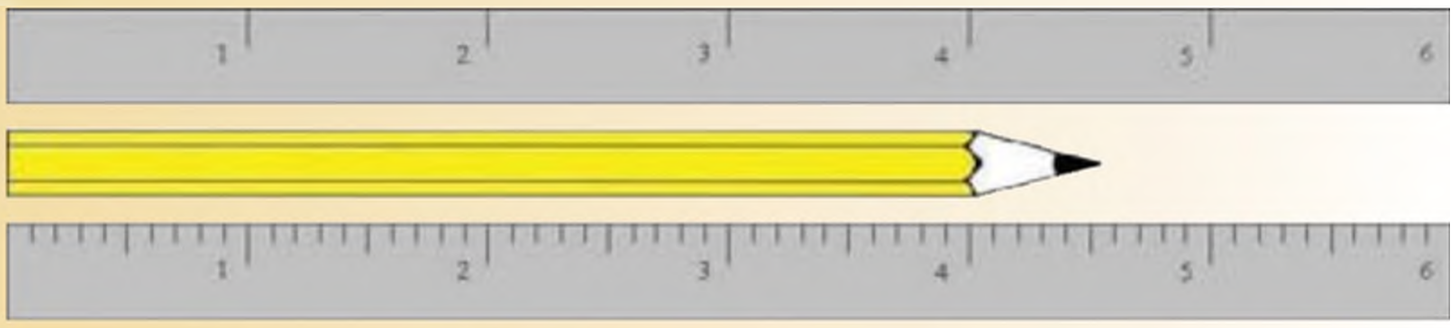
Doğruluk ile kesinlik arasında kolayca fark edilemeyen ama oldukça önemli bir fark vardır. Örneğin, üç ayrı öğrenciden, bir parça bakır telin kütlesinin belirlenmesinin istendiğini varsayalım. Her bir öğrenci tarafından elde edilen ikişer ölçme sonucu aşağıdaki gibi olsun:

	Öğrenci A	**Öğrenci B**	**Öğrenci C**
	1.964 g	1,972 g	2,000 g
	1.978 g	1,968 g	2,002 g
Ortalama değer	1,971 g	1,970 g	2,001 g

Bu telın gerçek kütlesi 2,000 g'dır. Bu nedenle, Öğrenci B'nin sonuçları Öğrenci A'nın sonuçlarından daha kesindir (1,972 g ve 1,968 g değerlerinin 1,970 g'dan sapması 1,964 g ve 1,978 g'ın 1,971'den sapmasından azdır). Ancak, her iki sonuç da yeterli *doğrulukta* değildir. Öğrenci C'nin sonuçları hem daha kesin, hem daha doğrudur. Çünkü, ortalama değer gerçek değere en yakın değerdir. Yüksek doğruluğa sahip ölçme sonuçları, çoğunlukla kesinliği de iyi olan sonuçlardır. Diğer taraftan, yüksek kesinlikte olan ölçme sonuçlarının yeterli doğrulukta olma garantisi yoktur. Örneğin, iyi kalibre edilmemiş bir metrelik cetvel veya hatalı bir terazi ile kesinliği iyi olan ancak hatalı sonuçlar elde edilebilir.

Kavramların Değerlendirilmesi

Kalemin uzunluğunu, ölçme işleminde kullandığınız cetvele göre, uygun anlamlı sayılarla belirtiniz.



1.9 Problem Çözümünde Boyut Analizi

Dikkatlı ölçümler, uygun anlamlı sayıların kullanımı ve buna bağlı olarak yapılan doğru hesaplamalar, doğru sayısal sonuçların elde edilmesini sağlar. Ancak sonucun anlamlı olabilmesi için aynı zamanda biriminin de belirtilmesi gerekir. Kimyada problem çözerken, birimler arasında yapılan dönüşüm işlemi *boyut analizi* olarak adlandırılır (aynı zamanda *faktör belirleme yöntemide* denir). Boyut analizi yapmanın temelinde, aynı fiziksel büyüklüğü ifade eden farklı birimler arasındaki ilişkinin kurulma-



Boyut analizi, Einstein'a da meşhur kütle-enerji formülü $E = mc^2$'nin türetilmesinde yol göstermiş olabilir.

sı yatmaktadır. Örneğin, tanım gereği 1 in = 2,54 cm (tam olarak) dir. Bu eşitlik, aşağıdakı gibi bir dönüştürme faktörünü yazmamızı sağlar:

$$\frac{1\text{ in}}{2{,}54\text{ cm}}$$

Pay ve payda aynı uzunluğu ifade ettiği için bu kesrin değeri 1'e eşittir. Benzer şekilde aşağıdaki dönüştürme faktörünü de yazabiliriz:

$$\frac{2{,}54\text{ cm}}{1\text{ in}}$$

Bu faktörün değeri de 1'e eşittir. Dönüştürme faktörleri birimlerin dönüştürülmesi için faydalıdır. Yani, inç cinsinden verilmiş bir uzunluğu santimetreye dönüştürmek istersek, uzunluğu uygun bir faktörle çarparız.

$$12.00\ \text{in} \times \frac{2{,}54\text{ cm}}{1\ \text{in}} = 30{,}48\text{ cm}$$

İnç birimini sadeleştirecek ve istenilen birimi yani santimetreyi ortaya çıkaracak bir dönüştürme faktörü seçeriz. 2,54 sayısının bir tam sayı olması nedeniyle sonucun dört anlamlı rakamla verildiğine dikkat ediniz.

Şimdi de 57,8 metreyi santimetreye dönüştürelim. Bu problem aşağıdakı şekilde ifade edilebilir:

$$?\text{ cm} = 57{,}8\text{ m}$$

Tanımdan,

$$1\text{ cm} = 1 \times 10^{-2}\text{ m'dir.}$$

"m" yi "cm" ye dönüştürmek istediğimizden, seçeceğimiz çevirme faktöründe metre paydada olmalıdır,

$$\frac{1\text{ cm}}{1 \times 10^{-2}\text{ m}}$$

dönüşüm aşağıdakı gibi yazılır:

$$\begin{aligned} ?\text{ cm} &= 57{,}8\ \text{m} \times \frac{1\text{ cm}}{1 \times 10^{-2}\ \text{m}} \\ &= 5780\text{ cm} \\ &= 5{,}78 \times 10^{3}\text{ cm olarak bulunur.} \end{aligned}$$

Görüldüğü gibi sonuç üç anlamlı rakam olacak şekilde bilimsel gösterimle verilmiştir. Yine dönüştürme faktörü 1 cm/1 $\times$ 10^{-2} m bir tam sayı olduğu için sonuçtaki anlamlı rakamların sayısı bundan etkilenmemiştir.

Genel olarak, boyut analizi işlemlerini uygulamak için aşağıdaki ilişkiyi kullanırız:

$$\text{verilen miktar} \times \text{çevirme faktörü} = \text{istenen miktar}$$

$$\cancel{\text{verilen birim}} \times \frac{\text{istenen birim}}{\cancel{\text{verilen birim}}} = \text{istenen birim}$$

Paydaki birimin kalmasını istediğinizde, paydadaki birimin sadeleştirilmesi gerektiğini unutmayınız

Boyut analizinde, tüm birimler hesaplama yapılırken işlemler boyunca yazılır. Eşitlik doğru oluşturulmuşsa istenilen birim dışındaki tüm birimler sadeleşerek yok olur ve geriye sadece istenilen birim kalır. İstenilen sonuç elde edilememişse, dönüşüm basamaklarında bir hata yapılmış olmalıdır. Bu durum, çözüm tekrar gözden geçirilerek fark edilebilir.

Problem Çözümü Üzerine Notlar

Buraya kadar bir problemin çözümüne yardımcı olacak bilimsel gösterim sistemi, anlamlı rakamlar ve boyut analizi üzerinde duruldu. Kimya deneysel bir bilimdir ve doğası gereği problemlerin pek çoğu madde miktarı ile ilişkilidir. Problem çözümünde başarının anahtarı uygulama yapmaktır. Bir maraton koşucusu nasıl sadece koşu hakkında kitap okuyarak yarışa hazırlanamazsa ve bir piyanist nasıl sadece partisyonu ezberleyerek başarılı bir konser veremezse, bir kimyacı da problem çözmeksizin kimyayı yeterince kavrayamaz. Aşağıda verilen adımlar sayısal problemlerin çözümünde becerimizin artmasına yardımcı olacaktır.

1. Soruyu dikkatli okuyunuz. Verilen bilgileri ve soruda ne istendiğini iyice anlayınız. Genellikle, bir çizim veya taslak yapmak problemi gözünüzde canlandırmanıza yardımcı olacaktır.
2. Verilen bilgiler ile, bilinmeyen veya sorulan miktarlar arasında uygun bir eşitlik bulunuz. Bazen bir problemin çözümü birden çok basamak içerebilir ve problem içinde verilmeyen büyüklükleri çizelgelerden bulmanız gerekebilir. Dönüşümleri gerçekleştirmek için çoğu zaman boyut analizi yapmanıza gerek olabilir.
3. Yanıtınızın işaret, birim ve anlamlı rakamlar bakımından doğruluğunu kontrol ediniz.
4. Problem çözümünün çok önemli bir kısmında bulduğunuz sonucun mantıklı olup olmadığının denetimidir. Yanlış bir işaret ya da doğru olmayan birimleri yakalamak kısmen kolaydır. Ancak bir rakamın (örneğin 9), bir kesirde yanlışlıkla pay yerine paydaya konulması, işaret ve birimler doğru bile olsa, elde edilecek sonucun beklenenden çok küçük olmasına neden olabilecektir.
5. Yanıtınızı hızlı denetlemenin bir yolu da "bir değer tahmini" yapmaktır. Buradaki düşünce, hesaplamada kullanılan rakamları yuvarlayarak aritmetik işlemi kabaca yapmaktır. Elde ettiğiniz sonuç tam doğru olmamakla birlikte, doğru değere oldukça yakın olacaktır.

Örnek 1.6

Bir kişinin ortalama günlük glikoz (şeker halinde) alımı 0.0833 pound (lb)'dur. Bu kütle, miligram (mg) cinsinden ne kadardır? (1 lb = 453.6 g)

İzlenecek Yol Problem aşağıdaki gibi ortaya konulabilir

$$? \text{ mg} = 0{,}0833 \text{ lb}$$

Pound ve gram arasındaki ilişki problemde verilmiştir. Bu ilişki poundun grama dönüştürülmesini sağlayacaktır. Daha sonra gramın miligrama ($1 \text{ mg} = 1 \times 10^{-3}$ g) dönüştürülmesi gerekmektedir. Uygun dönüştürme faktörlerinin düzenlenmesi ile pound ve gram birbirini götürür ve cevapta miligram birimi elde edilir.

Çözüm Dönüşüm faktörlerinin sırası aşağıdaki gibidir.

$$\text{pound} \longrightarrow \text{gram} \longrightarrow \text{miligram}$$

Aşağıdaki dönüştürme faktörleri kullanılarak

$$\frac{453{,}6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \quad \text{ve} \quad \frac{1 \text{ mg}}{1 \times 10^{-3} \text{ g}}$$

(Devamı)



Glikoz tabletleri, şeker hastalarının kan şekeri seviyelerindeki yükselme için hızlı bir yöntem sağlayabilir.

İngiliz birim sistemindeki bazı çevirme faktörleri, ABD'de bilimsel olmayan ölçmelerde sıklıkla kullanılır (örneğin pound ve inç gibi). Bunlara ilişkin çevirme faktörleri kitabın arka kapağının iç kısmında verilmiştir.

Cevabı tek bir basamakta aşağıdaki gibi buluruz:

$$?\ \text{mg} = 0{,}0833\ \text{lb} \times \frac{453.6\ \text{g}}{1\ \text{lb}} \times \frac{1\ \text{mg}}{1 \times 10^{-3}\ \text{g}} = 3{,}78 \times 10^{4}\ \text{mg}$$

Kontrol Tahminen, 1 lb yaklaşık 500 g ve 1 g = 1000 mg'dır. Bu nedenle, 1 lb yaklaşık 5×10^5 mg'dır. 0.833 lb'yi 0.1 lb'ye yuvarlarsak 5×10^4 mg elde ederiz, bu değer yukarıdaki değere yakın bir değerdir.

Benzer problem: 1.45.

Alıştırma Bir rulo alüminyum folyanın kütlesi 1,07 kg'dır. Bu kütle pound cinsinden ne kadardır?

Örnek 1.7 ve Örnek 1.8, dönüşüm faktörlerinin boyut analizinde, kare veya küp kullanılabilineceğine ilişkindir.

Örnek 1.7

Ortalama bir yetişkin 5,2 L kana sahiptir. Bu kanın hacmi m^3 cinsinden ne kadardır?

İzlenecek Yol Problem aşağıdaki gibi ortaya konulabilir:

$$?\ m^3 = 5.2\ \text{L}$$

Bu problemin çözümü için kaç tane dönüştürme faktörü gerekmektedir? 1 L = 1000 cm^3 ve 1 cm = 1×10^{-2} m olduğunu anımsayalım.

Çözüm İki tane dönüştürme faktörü gerekmektedir. Birisi litreyi cm^3 e. diğeri de santimetreyi metreye dönüştürmek için kullanılır.

$$\frac{1000\ \text{cm}^3}{1\ \text{L}} \quad \text{ve} \quad \frac{1 \times 10^{-2}\ \text{m}}{1\ \text{cm}}$$

İkinci dönüştürme faktörünün uzunluk (cm ve m) ile ilgili olması ve hacmin hesaplanması istenildiği için dönüştürme faktörünün küpü alınmalıdır.

$$\frac{1 \times 10^{-2}\ \text{m}}{1\ \text{cm}} \times \frac{1 \times 10^{-2}\ \text{m}}{1\ \text{cm}} \times \frac{1 \times 10^{-2}\ \text{m}}{1\ \text{cm}} = \left(\frac{1 \times 10^{-2}\ \text{m}}{1\ \text{cm}}\right)^3$$

Bir birimin kuvveti alındığında, kullandığınız dönüşüm faktörünün de aynı kuvvette olması gerektiğini unutmayınız.

Bunun anlamı $1\ \text{cm}^3 = 1 \times 10^{-6}\ \text{m}^3$ dür. Şimdi aşağıdaki gibi yazarak sonucu bulabiliriz.

$$?\ m^3 = 5.2\ \text{L} \times \frac{1000\ \text{cm}^3}{1\ \text{L}} \times \left(\frac{1 \times 10^{-2}\ \text{m}}{1\ \text{cm}}\right)^3 = 5.2 \times 10^{-3}\ m^3$$

Kontrol Yukarıda verilen dönüştürme faktörlerinden $1\ \text{L} = 1 \times 10^{-3}\ m^3$ olduğunu görebilirsiniz. Bu sebeple, 5 L kan $5 \times 10^{-3}\ m^3$ olacaktır. bu sonuç cevaba yakındır.

Benzer problem: 1.50(d).

Alıştırma Bir odanın hacmi $1.08 \times 10^8\ dm^3$ dür. Hacim m^3 cinsinden nedir?

Örnek 1.8

Sıvı azot sıvılaştırılmış havadan elde edilir. Sıvı azot dondurulmuş ürünlerin hazırlanmasında ve düşük ısı gerektiren araştırmalarda kullanılır. Sıvının kaynama noktasındaki (−196°C veya 77 K) yoğunluğu 0,808 g/cm^3 dür. Yoğunluğun bu birimini kg/m^3 birimine dönüştürünüz.

(Devamı)

İzlenecek Yol Problem aşağıdaki gibi ortaya konulabilir

$$? \text{ kg/m}^3 = 0{,}808 \text{ g/cm}^3$$

Bu problemin çözümü için iki ayrı dönüşüm gereklidir: g ⟶ kg ve cm^3 ⟶ m^3. 1 kg = 1000 g ve 1 cm = 1×10^{-2} m olduğunu anımsayalım.

Çözüm Örnek 1.7'de 1 $\text{cm}^3 = 1 \times 10^{-6}\ \text{m}^3$ olduğunu gördük. Dönüşüm faktörleri aşağıda verildiği gibidir.

$$\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \quad \text{ve} \quad \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \times 10^{-6} \text{ m}^3}$$

Sonuç,

$$? \text{ kg/m}^3 = \frac{0{,}808 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \times 10^{-6} \text{ m}^3} = 808 \text{ kg/m}^3$$

olarak bulunur.

Kontrol 1 $\text{m}^3 = 1 \times 10^n\ \text{cm}^3$ olduğundan, 1 m^3 teki kütlenin 1 cm^3 tekinden çok daha fazla olduğunu düşünebiliriz. Bu nedenle sonuç mantıklıdır.

Alıştırma En hafif metal olan lityumun (Li) yoğunluğu $5{,}34 \times 10^2$ kg/m^3 dür. Bu yoğunluğu g/cm^3 e dönüştürünüz.



Sıvı azot yiyeceklerin dondurulmasında ve düşük sıcaklıkta yapılan araştırmalarda kullanılır.

Benzer problem: 1.51.

1.10 Dünyadaki Gerçek Problemlerin Çözümü: Bilgi, Varsayımlar ve Basitleştirmeler

Kimyada diğer bilimsel disiplinlerde olduğu gibi, sayısal bir problemin tam çözümü her zaman mümkün değildir. Bu durumun pek çok nedeni vardır. Örneğin, olayı kavramamız tam olmayabilir veya veriler bütünüyle mevcut olmayabilir. Böyle durumlarda akıllı bir tahmin yapmayı öğrenmemiz gerekir. Bu yaklaşım bazen, "bir zarfın arkasına" çalakalem yapılabilecek basit ve hızlı hesaplamalar olan "tahmini hesaplama" olarak adlandırılır.[1]

Bölüm içindeki örnekler ve bölümün sonundaki sorularda dahil olmak üzere, şimdiye kadar görmüş olduğunuz ve göreceğimiz problemlerin çoğunda, problemi çözmek için gerekli bilgiler hazır verilmiştir. Ancak tıp, enerji veya ziraat ile ilgili dünyadaki gerçek problemleri çözmek için gerekli bilgilerin ne olduğunu ve nereden temin edebileceğimizi kendimiz belirlememiz gerekir. Gerekli olabilecek ek bilgilerin çoğu konu boyunca verilen çeşitli çizelgelerden bulunabilir. Çizelgeler ve önemli şekillerin bir listesi kitabın arka kapağın iç kısmında verilmiştir. Bununla beraber, çoğu kez ihtiyacınız olan bilgileri bulmak için dış kaynaklara bakmanız da gerekebilir. İnternet, bilgi bulmanın en hızlı yolu olmasına rağmen, kaynağın güvenilir ve iyi bir referans olduğuna dikkat etmelisiniz. Örneğin "Ulusal Standart ve Teknoloji Enstitüsü (NIST)" güvenilir kaynaklardan biridir.

Problemin çözümü için hangi bilgilere ihtiyacınız olduğunu öğrenmek için, öncelikle bir plan yapmanız gerekir. Bilimde kullanılan kuramların sınırlamalarına ilave olarak, problemlerin bu kuramlara dayalı olarak ortaya konması ve çözümü için tipik varsayımlarda bulunulur. Ebetteki bu varsayımların ve basitleştirmelerin bir bedeli vardır. Örnek 1.9'da gösterildiği gibi, problemin varsayım yapılarak basitleştirilmesiyle cevabın doğruluğu azalır.

[1] Büyüklüğün mertebesi 10 faktörü'dür.

Örnek 1.9

Bugün kullanılan"kurşun" kalemler, karbonun bir biçimi olan grafitten yapılmıştır. Ucu sivriltilmemiş bir standart (No: 2) kurşun kaleminin içinde bulunan grafit göbeğinin kütlesini tahmin ediniz.

İzlenecek Yol Kurşun kalemin yaklaşık bir silindir şeklinde olduğunu fark ediniz. Ucu sivriltilmemiş bir kalemin uzunluğu yaklaşık 18 cm (silgi kısmı çıkarıldıktan sonra) ve kurşun gövdenin çapı ise yaklaşık 2 mm'dir. Bir silindirin hacmi (V), $V = \pi r^2 l$ formülü ile verilir. Burada r, yarıçap, l ise uzunluktur. Kurşun göbeğin saf grafit olduğunu farz ederek ve grafitin Çizelge 1.4'te verilen yoğunluğu ile hesaplanan hacmini kullanarak, kütlesini bulabilirsiniz.

Çözüm Kurşun göbeğin çapı cm'ye dönüştürülür.

$$2 \text{ mm} \times \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}} = 0{,}2 \text{ cm}$$

Kurşun göbeğin uzunluğu kullanılarak hacim hesaplanır

$$V = \pi\left(\frac{0{,}2 \text{ cm}}{2}\right)^2 \times 18 \text{ cm}$$
$$= 0{,}57 \text{ cm}^3$$

Eşitlik 1.1 yeniden düzenlenerek

$$m = d \times V$$
$$= 2{,}2\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 0{,}57 \text{ cm}^3$$
$$= 1 \text{ g}$$

bulunur.

Kontrol Kurşun göbeğin hacmini hesaplamak için kullanılan değerlerin yuvarlatılması durumunda: $3 \times (0{,}1 \text{ cm})^2 \times 20 \text{ cm} = 0{,}6 \text{ cm}^3$ elde edilir. Hacim için bulunan bu değerin yaklaşık 2 g/cm^3 ile çarpılması sonucunda yaklaşık 1 g bulunur ki, bu değer hesaplanan değerle aynıdır.

Alıştırma Bir pinpon topu içerisindeki havanın kütlesini tahmin ediniz..

Benzer problemler: 1.105, 1.106, 1.114.

Örnek 1.9'da, kurşun kalemin çapı daha büyük bir duyarlılıkla ölçülmüş olsaydı bile, sonucun doğruluğu bu problemin çözümünde yapılan varsayımlarla sınırlı olacaktı. Kurşun kalem genellikle grafit ve kil karışımıdır ve iki maddenin bağıl miktarları kalemin yumuşaklığını belirler. Bu nedenle malzemenin yoğunluğu büyük ihtimalle 2,2 g/cm^3 ten farklı olur. No 2 kurşun kalemlerin yapımında kullanılan karışımın yoğunluğu için çok daha iyi bir değer bulabilirsiniz, ancak elde edilen sonuç harcanan çabaya değmez.

Anahtar Eşitlikler

$d = \frac{m}{V}$ (1.1)	Yoğunluğa ilişkin eşitlik
$?°C = (°F - 32°F) \times \frac{5°C}{9°F}$ (1.2)	°F'ın °C'a dönüştürülmesi
$?°F = \frac{9°F}{5°C} \times (°C) + 32°F$ (1.3)	°C'un °F'a dönüştürülmesi
$?\,K = (°C + 273{,}15°C)\frac{1\,K}{1°C}$ (1.4)	°C'un K'e dönüştürülmesi

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Kimya çalışmaları gözlem, temsil ve yorum olmak üzere üç temel adımdan oluşur. Gözlem makroskopik dünyadaki ölçümleri ifade eder; temsil iletişim için steno gibi gösterim simgelerini ve eşitliklerin kullanımını içerir; yorum ise mikroskopik dünyaya ait olan atom ve moleküllere dayalıdır.
2. Bilimsel yöntem, gözlemler ve ölçmeler yardımıyla elde edilen bilgiler ışığında yapılan araştırmalara sistematik bir yaklaşımdır. Bu süreçte, hipotezler, yasalar ve kuramlar geliştirilir ve denenir.
3. Kimyacılar madde ve maddenin uğradığı değişimleri incelerler. Saf maddeler, kimlikleri ve kendilerine özgü kimyasal özellikleri değişmeksizin, fiziksel özelliklere sahip maddelerden oluşur. Kimyasal özellikler değiştiğinde maddenin kimliği de değişir. Karışımlar, homojen ya da heterojen olsa da fiziksel yollarla saf bileşenlerine ayrılabilir.
4. Kimyadaki en basit saf madde elementlerdir. Bileşikler belli oranlarda farklı elementlerin kimyasal yollarla birleşmesi sonucu meydana gelirler.
5. Bütün saf maddeler esas olarak katı, sıvı ve gaz gibi üç halde bulunabilirler. Bu hallerin birbirine dönüşümü sıcaklık değişimi ile gerçekleştirilebilir.
6. SI birimleri, kimya da dahil olmak üzere, tüm bilim dallarındaki fiziksel nicelikleri ifade etmek için kullanılır.
7. Bilimsel gösterimle ifade edilen sayılar $N \times 10^n$ şeklinde gösterilir. Burada N, 1 ile 10 aralığında bir tam sayı ve n ise pozitif veya negatif bir tam sayıdır. Bilimsel gösterim çok küçük ve çok büyük nicelikleri kullanmamızı sağlar.

Anahtar Kelimeler

Ağırlık, p. 13
Anlamlı rakamlar, p. 19
Bileşik, p. 8
Bilimsel yöntem, p. 4
Doğruluk, p. 22
Element, p. 7
Fiziksel özellik, p. 10
Hacim, p. 11
Heterojen karışım, p. 7
Hipotez, p. 4
Homojen karışım, p. 7
Kapasite özelliği, p. 11
Karışım, p. 7
Kelvin, p. 15
Kesinlik, p. 22
Kimya, p. 2
Kimyasal özellik, p. 11
Kuram, p. 5
Kütle, p. 11
Litre, p. 14
Madde, p. 6
Makroskopik özellik, p. 12
Mikroskopik özellik, p. 12
Nicel, p. 4
Nitel, p. 4
Saf madde, p. 7
Şiddet özelliği, p. 11
Uluslararası birim sistemi (SI), p. 12
Yasa, P. 4
Yoğunluk, p. 11

Sorular ve Problemler

Bilimsel Yöntem

Tarama Soruları

1.1 Bilimsel yöntemle ne kastedildiğini açıklayınız.

1.2 Nitel veriler ve Nicel veriler arasındaki fark nedir?

Problemler

1.3 Aşağıda verilenleri, nedenini açıklayarak, nitel ya da nicel ifadeler olarak sınıflandırınız. (a) Güneş dünyadan yaklaşık 150 km uzaklıktadır. (b) Leonardo da Vinci, Michelangelo'dan daha iyi ressamdır. (c) Buz sudan daha az yoğundur. (d) Tereyağının tadı margarinin tadından daha iyidir. (e) Zamanında atılan bir ilmik dokuz misli sayılır.

1.4 Aşağıdaki ifadeleri hipotez, yasa veya kuram olarak tanımlayınız. (a) Beethoven evli olmuş olsaydı, müziğe olan katkısı çok daha fazla olurdu. (b) Sonbahar yaprakları, yaprak ve Dünya arasındaki çekim gücü nedeniyle yere doğru yönelir. (c) Bütün maddeler atom denilen çok küçük parçacıklardan oluşur.

Maddenin Sınıflandırılması ve Özellikleri

Tarama Soruları

1.5 Aşağıda verilen her bir terim için bir örnek veriniz. (a) Madde, (b) Saf madde, (c) Karışım.

1.6 Homojen karışım ve heterojen karışıma birer örnek veriniz.

1.7 Örnekleri kullanarak, fiziksel özellik ve kimyasal özellik arasındaki farkı açıklayınız.

1.8 Bir kapasite özelliği, şiddet özelliğinden nasıl farklı olur? Aşağıda verilen özelliklerden hangileri kapasite, hangileri şiddet özelliğidir?

(a) Uzunluk, (b) Hacim, (c) Sıcaklık, (d) Kütle.

1.9 Element ve bileşiğe birer örnek veriniz. Element ve bileşik arasında ne fark vardır?

1.10 Bilinen elementlerin sayısı nedir.

Problemler

1.11 Aşağıdaki ifadeler fiziksel özelliği mi yoksa kimyasal özelliği mi açıklamaktadır? (a) Oksijen gazı yanmayı sağlar. (b) Gübreler tarımsal üretimin artmasına yardımcı olur. (c) Su dağın tepesinde 100°C'nin altında kaynar. (d) Kurşun alüminyumdan daha yoğundur. (e) Uranyum radyoaktif bir elementtir.

1.12 Aşağıdaki ifadelerin her biri fiziksel değişimi mi yoksa kimyasal değişimi mi ifade etmektedir? (a) Bir balonun içinde bulunan helyum gazı birkaç saat sonra sızarak dışarı kaçma eğilimi gösterir. (b) İşaret fenerinin ışığı yavaş yavaş azalır ve sonra söner. (c) Dondurulmuş portakal suyu, içine su eklenerek önceki haline dönüştürülür. (d) Bitkilerin büyümesi, fotosentez adı verilen olayın gerçekleşmesini sağlayan güneş enerjisine bağlıdır. (e) Bir kaşık sofra tuzu bir kase çorba içerisinde çözünür.

1.13 Kimyasal simgeleri verilen elementlerin isimlerini söyleyiniz. Li, F, P, Cu, As, Zn, Cl, Pt, Mg, U, Al, Si, Ne. (Çizelge 1.1 ve kitabın ön kapağının iç kısmındaki çizelgeye bakınız)

1.14 Aşağıda verilen elementlerin kimyasal simgelerini yazınız. (a) Sezyum, (b) germanyum, (c) galyum, (d) stronsiyum, (e) uranyum, (f) selenyum, (g) neon, (h) kadmiyum (Çizelge 1.1 ve kitabın ön kapağının iç kısmındaki çizelgeye bakınız).

1.15 Aşağıdaki maddelerin her birini element ya da bileşik olarak sınıflandırınız: (a) hidrojen, (b) su, (c) altın, (d) şeker.

1.16 Aşağıda verilenleri element, bileşik, homojen karışım veya heterojen karışım olarak sınıflandırınız. (a) Bir kuyudan alınmış su, (b) argon gazı, (c) sakkaroz, (d) bir şişe kırmızı şarap, (e) tavuklu şehriye çorbası (f) kılcal boruda akan kan, (g) ozon.

Ölçme

Tarama Soruları

1.17 Kimyada önemli olan temel SI birimlerinin isimleri nelerdir? Aşağıda verilenlerin SI birimleri nedir? (a) Uzunluk, (b) hacim, (c) kütle, (d) zaman, (e) enerji, (f) sıcaklık.

1.18 Aşağıda verilen önekler ile gösterilen sayıları yazınız. (a) mega-, (b) kilo-, (c) desi-, (d) santi-, (e) mili-, (f) mikro-, (g) nano-, (h) piko-.

1.19 Kimyacılar sıvı ve katıların yoğunluğu için genellikle hangi birimleri kullanır? Gaz yoğunluğu için kullanılan birim hangisidir? Farkını açıklayınız.

1.20 Laboratuarda ve günlük yaşamda kullanılan Fahrenheit eşeli, Celcius eşeli ve Kelvin eşeli olan üç sıcaklık eşelini açıklayınız.

Problemler

1.21 Brom kırmızımsı kahve renkli bir sıvıdır. 586 g bromun hacminin 188 mL olması durumunda, yoğunluğu g/mL cinsinden hesaplayınız.

1.22 Çözücü olarak kullanılan ve renksiz organik bir sıvı olan metanolün yoğunluğu 0,7918 g/mL'dir. 89,9 mL sıvının kütlesini hesaplayınız.

1.23 Aşağıdaki sıcaklıkları Celsius veya Fahrenheit derecelerine dönüştürünüz: (a) 95°F, sıcak bir yaz günü sıcaklığı, (b) 12°F, soğuk bir kış günü sıcaklığı, (c) 102°F, yüksek ateş sıcaklığı, (d) bir fırın 1852 °F'da çalıştırılır, (e) –273,15°C (kuramsal olarak ulaşılabilen en düşük sıcaklık).

1.24 (a) Genel olarak insan vücudu, beyni ve hayati organları hasar görmeden, sadece kısa bir süre için 105°F sıcaklığa dayanabilir. Bu sıcaklık Celsiuc derecesi cinsinden nedir? (b) Etilen glikol, araba radyatörlerinde antifiriz olarak kullanılan bir organik sıvı bileşiktir. Bu madde –11,5°C'de donar. Etilen glikolün donma sıcaklığını Fahrenheit sıcaklığı cinsinden hesaplayınız. (c) Güneş yüzeyinin sıcaklığı yaklaşık 6300°C'dir. Bu sıcaklık Fahrenheit derecesi cinsinden nedir? (d) Kağıdın tutuşma sıcaklığı 41°F'tır. Bu sıcaklık Celsius derecesi cinsinden nedir?

1.25 Aşağıda verilen sıcaklıkları Kelvin derecesine dönüştürünüz: (a) 113°C, kükürdün erime noktası, (b) 37°C, normal vücut sıcaklığı, (c) 357°C, cıvanın kaynama noktası.

1.26 Aşağıda verilen sıcaklıkları Celcius derecesine dönüştürünüz: (a) 77 K, sıvı azotun kaynama noktası, (b) 4,2 K, sıvı helyumun kaynama noktası, (c) 601 K, kurşunun erime noktası.

Sayıların Kullanılması

Tarama Soruları

1.27 Ondalık gösterim yerine bilimsel gösterim kullanmanın avantajı nedir?

1.28 Anlamlı rakamı tanımlayınız. Ölçme ve hesaplamalarda uygun sayıda anlamlı rakam kullanımının önemini tartışınız.

Problemler

1.29 Aşağıda verilen sayıları bilimsel gösterimle yazınız: (a) 0.000000027, (b) 356, (c) 47764, (d) 0.096.

1.30 Aşağıdaki sayıları ondalık şeklinde gösteriniz: (a) $1{,}52 \times 10^{-2}$, (b) $7{,}78 \times 10^{-8}$.

1.31 Aşağıdaki işlemlerin yanıtlarını bilimsel gösterimle yazınız:

(a) $145{,}75 + (2{,}3 \times 10^{-1})$

(b) $79500 \div (2{,}5 \times 10^{2})$

(c) $(7{,}0 \times 10^{-3}) - (8{,}0 \times 10^{-4})$

(d) $(1{,}0 \times 10^{4}) \times (9{,}9 \times 10^{6})$

1.32 Aşağıdaki işlemlerin yanıtlarını bilimsel gösterimle yazınız:

(a) $0{,}0095 + (8{,}5 \times 10^{-3})$

(b) $653 \div (5{,}75 \times 10^{-8})$

(c) $850000 - (9{,}0 \times 10^{5})$

(d) $(3{,}6 \times 10^{-4}) \times (3{,}6 \times 10^{6})$

1.33 Aşağıda verilen her bir ölçüm sonucunda kaç tane anlamlı rakam vardır?

(a) 4867 mil,

(b) 56 mL,

(c) 60104 ton,

(d) 2900 g,

(e) 40.2 g/cm^3,

(f) 0,0000003 cm,

(g) 0,7 min,

(h) $4{,}6 \times 10^{19}$ atom.

1.34 Aşağıda verilen sayıların her birinde kaç tane anlamlı rakam vardır? (a) 0006 L, (b) 00605 dm, (c) 605 mg, (d) 6055 cm^2, (e) 960×10^{-3} g, (f) 6 kg, (g) 60 m.

1.35 Aşağıdaki işlemleri, deneysel sonuçlarla işlem yapıyor gibi yapınız. Sonuçları doğru birimlerle ve doğru sayıda anlamlı rakamla veriniz.

(a) 5,6792 m + 0.6 m + 4,33 m

(b) 3,70 g − 2,9133 g

(c) 4,51 cm × 3,6666 cm

(d) $(3 \times 10^4$ g + 6.827 g)/(0,043 cm^3 − 0,021 cm^3)

1.36 Aşağıdaki işlemleri, deneysel sonuçlarla işlem yapıyor gibi yapınız ve sonuçları doğru birimlerle ve doğru sayıda anlamlı rakam ile veriniz.

(a) 7310 km ÷ 5,70 km

(b) $(3.26 \times 10^{-3}$ mg) − $(7.88 \times 10^{-5}$ mg)

(c) $(4.02 \times 10^{6}$ dm) + $(7{,}74 \times 10^{7}$ dm)

(d) (7.8 m − 0.34 m)/(1.15 s + 0,82 s)

1.37 Üç öğrenciden (A, B ve C) bir etanol örneğinin hacmini belirlemeleri isteniyor. Her öğrenci bir ölçülü silindir kullanarak hacmi üçer kez ölçüyor. Sonuçlar mililitre cinsinden şöyledir: A (87,1; 88.2; 87.6); B (86,9; 87,1; 87.2); C (87,6; 87,8, 87,9). Doğru hacim 87.0 mL olduğuna göre, her bir öğrencinin bulduğu sonucu kesinlik ve doğruluk açısından yorumlayınız.

1.38 Üç terzi çırağından (X, Y ve Z) pantolonun bir çift dikişini ölçmeleri isteniyor. Her çırak üç ölçüm alıyor. Sonuçlar inç cinsinden şöyledir: X (31,5; 31,6; 31.4); Y (32,8; 32,3; 32,7); Z (31,9; 32.2, 32,1). Doğru uzunluk 32.0 in'dir. Her bir çırağın ölçme sonuçlarını kesinlik ve doğruluk açısından yorumlayınız.

Boyut Analizi

Problemler

1.39 Aşağıdaki dönüşümleri yapınız: (a) 22,6 m'yi desimetreye. (b) 25.4 mg'ı kilograma, (c) 556 mL'yi litreye, (d) 10,6 kg/m^3 ü g/cm^3 e.

1.40 Aşağıdaki dönüşümleri yapınız: (a) 242 lb'yi miligrama, (b) 68,3 cm^3 ü metre küpe. (c) 7,2 m^3 ü litreye, (d)28,3 μg'ı pound'a.

1.41 Helyumun 25°C'deki hızı 1225 m/s'dir. Bu hızı saat başına mil (mph) olarak dönüştürünüz.

1.42 Bir güneş yılında (365,24 gün) kaç saniye vardır?

1.43 Işık güneşten Dünyaya kaç saniyede ulaşır? (Güneş ile Dünya arasındaki uzaklık 93 milyon mi; ışık hızı = 3.00×10^8 m/s)

1.44 Bir koşucu 8.92 dakikada bir mil koşuyor. Bu hızı (a) in/s, (b) m/min. (c) km/h cinsinden hesaplayınız.

1.45 6.0 ft uzunlundaki bir kişinin ağırlığı 168 lb'dir. Bu kişinin boyunu metre ve ağırlığını da kg cinsinden hesaplayınız (1 lb = 453.6 g; 1 m = 3,28 ft).

1.46 Alman otobanının bir kısmında uygulanan hız sınırı saatte 286 kilometredir (km/h). Hız sınırını saatte mil (mph) olarak hesaplayınız.

1.47 Bir jet uçağının uçak gemisinin güvertesinden havalanabilmesi için hızının 62 m/s'ye ulaşması gerekir. Hızı saatte mil (mph) cinsinden hesaplayınız.

1.48 İnsan kanının "normal" kurşun içeriği yaklaşık milyonda 0,40 kısımdır (yani milyon gram kan 40 gram kurşun içerir. Buna 40 ppm'de denir). Milyonda 0.80 kısım (ppm) kurşun değeri tehlikeli kabul edilir. Ortalama kurşun içeriği 0,62 ppm olan $6{,}0 \times 10^3$ g kan (bir yetişkinin ortalama kan miktarı) kaç gram kurşun içerir.

1.49 Aşağıdaki dönüşümleri yapınız. (a) 1,42 ışık yılını mil'e (bir ışık yılı astronomide uzaklık ölçümüdür. ışığın bir yılda veya 365 günde kat ettiği mesafedir. ışık hızı $3{,}00 \times 10^8$ m/s'dir). (b) 32.4 yd'yi santimetreye, (c) $3{,}0 \times 10^{10}$ cm/s'yi ft/s'ye.

1.50 Aşağıdaki dönüşümleri yapınız: (a) Orta yaştaki bir kadının ortalama ağırlığı olan 70 kg'ı pound'a, (b) 14 milyar yıl'ı (evrenin yaklaşık yaşı) saniye'ye (bir yılda 365 gün olduğunu varsayınız). (c) 88,6 m^3 ü litreye.

1.51 Alüminyum hafif metallerden biridir (yoğunluğu = 2.70 g/cm^3). Uçak yapımında, yüksek gerilim hatlarında ve folye olarak kullanılır. Alüminyumun yoğunluğu kg/m^3 cinsinden nedir?

1.52 Amonyak gazının yoğunluğu normal koşullarda 0.625 g/L'dir. Amonyağın yoğunluğunu g/cm^3 olarak hesaplayınız.

Ek Problemler

1.53 Aşağıda verilenler için bir tane nitel bir tane de nicel cümle yazınız. (a) su, (b) karbon, (c) demir, (d) hidrojen gazı, (e) sakaroz (şeker kamışı şekeri), (f) tuz tableti (sodyum klorür), (g) cıva, (h) altın, (i) hava.

1.54 Aşağıdaki açıklamalardan hangileri fiziksel, hangileri kimyasal özellikleri belirtmektedir? (a)Demir paslanma eğilimindedir. (b) Endüstri bölgelerinde yağmur suları asidik özelliktedir. (c) Hemoglobin molekülü kırmızı renklidir. (d) Bir bardak su güneşli bir yere bırakılırsa yavaş yavaş gözden kaybolur. (e) Havadaki karbon dioksit, bitkilerdeki fotosentez sırasında çok karmaşık moleküllere dönüşür.

1.55 Birleşik Devletlerde 2008 yılında yaklaşık 95,0 milyar lb sülfürik asit üretilmiştir. Bu miktarı tona çeviriniz.

1.56 Dikdörtgen şeklindeki metal bir çubuğun yoğunluğunu belirlemek amacıyla bir öğrenci aşağıda verilen ölçümleri yapıyor: uzunluk 8,53 cm; genişlik 2,4 cm; yükseklik 1,0 cm; kütle 52,7064 g. Metalin yoğunluğunu hesaplayınız ve sonucu doğru sayıda anlamlı rakamla veriniz.

1.57 Aşağıda verilenlerin kütlesini hesaplayınız. (a) Yarıçapı 10.0 cm olan altın küre (yarıçapı r olan bir kürenin hacmi $V = (4/3)\pi r^3$ tür), (b) kenar uzunluğu 0.040 mm olan platin küp (platinin yoğunluğu = 21,4 g/cm^3), (c) 50.0 mL etil alkol (etil alkolün yoğunluğu = 0,798 g/mL).

1.58 Uzunluğu 21,5 cm olan silindir şeklindeki cam şişe yoğunluğu 0.953 g/mL olan yemeklik yağ ile doldurulyor. Şişeyi doldurmak için gerekli olan yağın kütlesi 1360 g ise, şişenin iç çapını hesaplayınız.

1.59 Aşağıda verilen işlem bir balonun hacmini belirlemek için uygulanır. Balon kuru kuruya tartılır ve daha sonra su ile doldurulur. Balonun boş ve dolu kütlesi sırasıyla 56.12 g, 87,39 g ve suyun yoğunluğu 0,9976 g/cm^3 ise, balonun hacmini cm^3 cinsinden hesaplayınız.

1.60 Oda sıcaklığında sesin havadaki hızı yaklaşık 343 m/s'dir. Bu hızı saatte mil olarak hesaplayınız.

1.61 Kütlesi 194.3 g olan bir gümüş (Ag) metal parçası, içerisinde 242,0 mL su bulunan bir ölçülü silindire yerleştiriliyor. Son durumda suyun hacmi 260.5 mL olarak okunuyor. Bu verileri kullanarak gümüşün yoğunluğunu hesaplayınız.

1.62 Problem 1.61'de anlatılan deneysel yöntem basit, ancak birçok katının yoğunluğunu belirlemek için yaygın olarak uygulanan yöntemlerden biridir. Buzun yoğunluğunu ölçebileceğiniz benzer bir yöntem tarif ediniz. Özellikle, yapacağınız deney için nasıl bir sıvıya gereksiniminiz olduğunu belirtiniz.

1.63 Bir kurşun kürenin çapı 48.6 cm'dir. Bu kürenin kütlesi 6.852×10^5 g olduğuna göre, kurşunun yoğunluğunu hesaplayınız.

1.64 Lityum bilinen en az yoğun elementtir (Yoğunluk: 0,53 g/cm^3). 1.20×10^3 g lityum ne kadar hacim kaplar?

1.65 Genellikle evlerde kullanılan tıbbi termometre ile sıcaklık ±0,1°F duyarlıkla okunabilir. Bu termometrelerin duyarlılığı doktor muayenehanelerinde ±0.1°C olabilir. Her iki termometre ile yapılan ölçmelere göre vücut sıcaklığı 38,9°C olan bir insan için, ölçmedeki hata yüzdesini °C cinsinden hesaplayınız?

1.66 Çok az miktarda vanilin (dondurma ve bazı gıdalarda kullanılan vanilya çiçeği), insan burnu tarafından algılanabilir. Algılanabildiği en küçük değer bir litre havada 2.0×10^{-11}g'dır. Vanilinin 50 g'ının piyasa fiyatı 112 dolar olduğuna göre 5.0×10^7 ft^3 hacimli büyük bir uçak hangarında algılanabilir vanilin miktarının fiyatı ne kadardır?

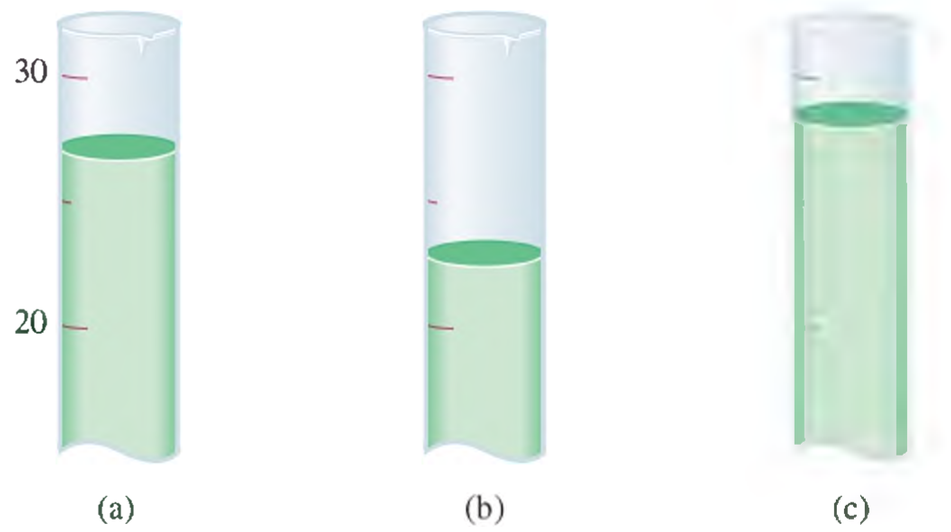
1.67 Celsius termometresinde hangi sıcaklıkta okunan değer Fahrenheit termometresindeki değere eşittir.

1.68 Etanol'ün erime (−117,3°C) ve kaynama noktasını (78.3°C) esas alan yeni bir termometre geliştirildiğini varsayınız. Bu termometrede etanolun erime noktası 0 °S, kaynama noktası 100 °S kabul edilmiştir. Burada S yeni sıcaklık eşelinin simgesidir. Bu yeni eşele göre Celsius sıcaklığını elde edebilmek için gereken bağıntıyı türetiniz. Bu termometrede 25°C'un karşılığı nedir?

1.69 Dinlenme halinde olan yetişkin bir insanın saf oksijen ihtiyacı dakikada 240 mL'dir ve bu insan bir dakikada ortalama 12 kez nefes alır. Eğer nefes olarak alınan hava hacimce yüzde 20 oksijen içeriyorsa ve dışarıya verilen nefeste yüzde 16 oksijen bulunuyorsa, nefes başına havanın hacmi ne kadardır? (Nefes alırken alınan hava hacminin nefes verirken verilen hava hacmine eşit olduğunu varsayınız.)

1.70 (a) Problem 1.69 ile ilgili olarak, bir yetişkinin bir günde soluyacağı havanın toplam hacmini litre cinsinden hesaplayınız. (b) Bir şehirde yoğun trafikteki hava litrede 2.1×10^{-6} L karbon monoksit (zehirli bir gaz) içerir. Bir kişinin günlük ortalama karbon monoksit alımını litre cinsinden hesaplayınız.

1.71 Kütleleri 25.0 g olan üç farklı katı pellet örneği, üç ayrı silindirde bulunan 20.0 mL suya ilave ediliyor. Sonuç şekilde gösterildiği gibidir. Kullanılan üç metalin yoğunlukları (A: 2,9 g/cm^3), (B: 8,3 g/cm^3) ve (C: 3,3 g/cm^3) olduğuna göre, her bir pellet örneğini tanımlayınız.



(a) (b) (c)

1.72 NBA onaylı bir basketbol topunun çevresi 29,6 in'dir. Dünyanın yarıçapının yaklaşık 6400 km olduğu göz önüne alındığında, bu basketbol toplarının kaç tanesi birbirine değerek ekvator çevresinde bir daire oluşturacaktır. Cevabınızı üç anlamlı rakam içeren bir tam sayıya yuvarlayınız.

1.73 Bir öğrenciye verilen krozenin, saf platin olup olmadığının belirlenmesi isteniyor. Öğrenci krozeyi önce hava da sonra su (yoğunluğu = 0.9986 g/cm^3) içinde tartıyor ve sırası ile, 860,2 g ve 820,2 g değerlerini elde ediyor. Platinin yoğunluğu 21,45 g/cm^3 olduğuna göre, öğrenci elde ettiği verileri nasıl değerlendirmelidir? (*İpucu*: Bir sıvı içinde bulunan her cisim, kendi hacmine eşit sıvının ağırlığı kadar bir kuvvetle kaldırılır. Bu kaldırma kuvveti hava için ihmal edilir.)

1.74 Pasifik Okyanusunun yüzey alanı ve ortalama derinliği, sırası ile $1,8 \times 10^8$ km^2 ve $3,9 \times 10^3$ m'dir. Okyanusun hacmini litre olarak hesaplayınız.

1.75 Kuyumcu birimi "ons" sıklıkla altın (Au) ve platin (Pt) gibi değerli metaller için kullanılır. (1 kuyumcu birimi, ons = 31,103'g dır). (a) Bir madeni altın paranın ağırlığı 2.41 kuyumcu ons'u olduğuna göre, kütlesini gram cinsinden hesaplayınız. (b) Bir kuyumcu ons'u bir onstan ağır mı, yoksa hafif midir? (1 lb = 16 oz; 1 lb = 453,6 g).

1.76 Osmiyum (Os) bilinen en yoğun elementtir (yoğunluk = 22,57 g/cm^3). Çapı 15 cm olan (yaklaşık bir greyfurt büyüklüğünde) küre şeklinde bir Os parçasının kütlesini pound ve kilogram olarak hesaplayınız. Kürenin hacmi için Problem 1.57'ye bakınız.

1.77 Yüzde hata çoğunlukla gerçek ve ölçülen büyüklüklerin mutlak değerleri arasındaki farkın gerçek değere bölünmesi ile elde edilir:

$$\text{yüzde hata} = \frac{|\text{gerçek değer} - \text{deneysel değer}|}{|\text{gerçek değer}|} \times \%100$$

Dikey çizgiler mutlak değeri belirtmektedir. Aşağıda verilen ölçme sonuçları için hata yüzdelerini hesaplayınız. (a) Alkolün (etanol) yoğunluğu 0,802 g/mL olarak bulunmuştur. (Gerçek değer: 0,798 g/mL.) (b) Bir altın küpenin analizinde içindeki altın kütlesinin 0,837 g olduğu bulunmuştur. (Gerçek değer: 0.864 g.)

1.78 İnsan vücudundaki elementlerin doğal bolluğu kütlece yüzde cinsinden gösterildiğinde oksijen (O): % 65; karbon (C): % 18; hidrojen (H): % 10; azot (N): % 3; kalsiyum (Ca): % 1,6; fosfor (P): % 1,2 ve diğer elementlerin tamamı % 1,2'dir. 62 kg ağırlığındaki bir kişinin vücudunda bulunan her bir elementin kütlesini gram cinsinden hesaplayınız.

1.79 Bir milin açık havada koşulmasına ilişkin erkekler dünya rekoru 1999 yılında 3 dakika 43,13 saniye'dir. Bu hızda 1500 m'yi koşmak ne kadar süre alır (1 mi = 1609 m).

1.80 Güneş'e en yakın ikinci gezegen olan Venüs'ün yüzey sıcaklığı $7,3 \times 10^2$ K'dir. Bu sıcaklığı °C ve °F'a çeviriniz.

1.81 Bakırın (Cu) ana filizi olan kalkopirit kütlece yüzde 34.63 Cu içerir. $5,11 \times 10^3$ kg cevherden kaç gram Cu elde edilebilir.

1.82 8.0×10^4 ton altının (Au) madenlerden çıkarıldığı hesaplanmıştır. Altının onsunun fiyatı 948 dolar olduğuna göre bu kadar altının toplam değeri nedir?

1.83 1.0 mL deniz suyunda yaklaşık $4,0 \times 10^{-12}$ g altın bulunur. Okyanus suyunun toplam hacmi $1,5 \times 10^{21}$ L'dir. Deniz suyunda bulunan altının toplam miktarını gram, değerini de dolar (Problem 1.82'ye bakınız) olarak hesaplayınız. Denizde bu kadar çok altın olduğuna göre neden hiç kimse denizdeki bu cevheri kullanıp zengin olmamaktadır?

1.84 Ölçümler 1,0 g demirin (Fe) $1,1 \times 10^{22}$ Fe atomu içerdiğini göstermiştir. Bir yetişkinin vücudunda bulunan 4,9 g'lık toplam demir miktarı kaç tane Fe atomu içerir.

1.85 Dünyanın, yeryüzü olarak adlandırılan dış kısmındaki ince tabaka, dünyanın toplam kütlesinin yaklaşık % 0,50'sini oluşturmaktadır, ancak bu tabaka hemen hemen tüm elementlerin kaynağıdır (oksijen, azot ve bir kaç diğer gazlar atmosferden sağlanır). Silisyum (Si) yer kabuğunda en çok bulunan ikinci elementtir (kütlece % 27,2). Yerkabuğunda bulunan silisyumun kütlesini kilogram olarak hesaplayınız. (Dünyanın kütlesi $5,9 \times 10^{21}$ ton; 1 ton = 2000 lb; 1 lb = 453,6 g'dır)

1.86 Bakır atomunun (Cu) yarıçapı yaklaşık olarak $1,3 \times 10^{-10}$ m'dir. 10 cm uzunluğundaki bir bakır çubuğu, atom boyutuna kadar küçültebilmek için kaç kez bölme işlemi yapmanız gerektiğini hesaplayınız. Bu işlemin yapılabilmesi için uygun bir aletin olduğunu ve 10 cm uzunluğundaki bakır çubuğun tüm atomlarının uç uca bir sıra halinde dizilebildiklerini varsayınız. Yanıtınızı tam sayıya yuvarlayınız.

1.87 Otomobil motorunda bir galon benzin yandığında, sera gazı olarak da bilinen ve atmosferin ısınmasına sebep olan 9.5 kg karbon dioksit oluşur. Birleşik Devletlerde 40 milyon otomobilin olduğunu, varsayalım. Her arabanın yılda ortalama 5000 mil yol gittiğini ve bir galon benzinle 20 mil gidebildiğini kabul ederek, yılda atmosfere bırakılan karbon dioksit gazının kütlesini kilogram olarak hesaplayınız.

1.88 İnce bir alüminyum (Al) levhanın toplam alanı 1.000 ft^2 ve kütlesi 3.636 g'dır. Alüminyum levhanın kalınlığı milimetre olarak ne kadardır? (Al'un yoğunluğu = 2,699 g/cm^3.)

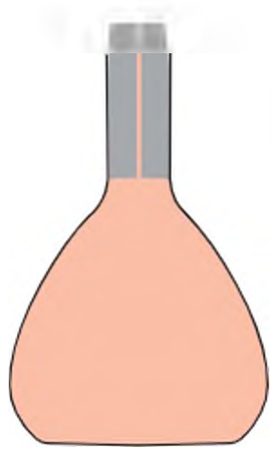
1.89 Aşağıda verilenlerin homojen karışım mı ya da heterojen karışım mı olduğunu yorumlayınız: (a) kapalı bir şişe içersindeki hava ve (b) New York şehri üzerindeki hava.

1.90 Klor yüzme havuzlarını dezenfekte etmek için kullanılır. Bu amaçla kabul edilebilen maksimum klor derişimi 1 ppm klor, yani 1 milyon gram suda 1 g klordur. İçinde 2.0×10^4galon suyun bulunduğu bir

yüzme havuzuna, kütlece % 6,0 klor içeren bir çözeltiden eklenmesi gereken miktarı (mililitre olarak) hesaplayınız. (1 galon = 3,79 L; sıvının yoğunluğu = 1,0 g/mL'dir)

1.91 Bir alüminyum silindirin uzunluğu 10,0 cm ve yarıçapı 0,25 cm'dir. Tek bir Al atomunun kütlesi 4.48×10^{-23}g olduğuna göre, silindirde bulunan Al atomlarının sayısını hesaplayınız. Alüminyumun yoğunluğu 2,70 g/cm^3 tür.

1.92 Piknometre sıvıların yoğunluğunun ölçülmesinde kullanılan bir alettir. Piknometre cam bir balon olup, içerisinde kılcal bir boşluk bulunan buzlu camdan yapılmış bir tıpa içerir. (a) Piknometrenin hacmi, 20°C'de yoğunluğu 0,99820 g/mL olan su kullanılarak tayin edilir. Önce piknometrenin boğazına kadar su doldurulur. Tıpa yerleştirildiğinde suyun fazlası tıpadaki kılcal içersinde yükselir. Piknometre daha sonra süzgeç kağıdı ile kurulanır. Piknometrenin boş ve dolu kütleleri sırasıyla 32,0764 g ve 43,1195 g olduğuna göre piknometrenin hacmini hesaplayınız. (b) Piknometrenin etil alkolle dolu iken kütlesi 20°C'de 40,8051 g olduğuna göre, etil alkolün yoğunluğunu hesaplayınız. (c) Piknometreler katıların yoğunluğunun ölçülmesinde de kullanılır. Önce, ağırlığı 22,8476 g olan küçük çinko tanecikleri piknometreye konur, daha sonra üzeri su ile doldurulur. Piknometrenin çinko tanecikleri ve su ile toplam kütlesi 62,7728 g olduğuna göre çinkonun yoğunluğu nedir?



1.93 Bir altın arayıcısı, 1849 yılında California'da bir torba kumlu altın külçelerini topladı. Altın ve kumun yoğunlukları sırasıyla 19,3 g/cm^3, 2,95 g/cm^3 ve karışımın yoğunluğu da 4,17 g/cm^3 olduğuna göre altının karışımdaki kütlece yüzdesini bulunuz.

1.94 Bir molekülün x uzaklığına difüzlenmesi için gerekli ortalama süre şu ifade ile verilir:

$$t = \frac{x^2}{2D}$$

Burada t saniye cinsinden zaman; D ise difüzlenme katsayısıdır. Glikozun difüzlenme katsayısı $5,7 \times 10^{-7}$ cm^2/s olduğuna göre, bir glikoz molekülünün yaklaşık 10 μm büyüklüğünde olan bir hücreye difüzlenmesi için gerekli süreyi hesaplayınız.

1.95 İnsan beyninin ağırlığı yaklaşık 1 kg olup, yaklaşık 10^{11} hücre içerir. Her bir hücrenin, yoğunluğu 1 g/mL olan su ile tamamen dolu ve bir hücrenin de küp şeklinde olduğunu farz ederek hücrenin kenar uzunluğunu hesaplayınız. Hücreler tek hücre kalınlığında ince bir tabaka oluşturmak üzere yayılırsa, yüzey alanı m^2 cinsinden ne kadar olur?

1.96 (a) Karbon monoksit (CO), kanda bulunan oksijen taşıyıcı homoglobine çok hızlı bağlanması sebebiyle zehirli bir gazdır. Karbon monoksitin hacimce 8.00×10^2 ppm'lik derişimi insanlar için öldürücü olarak kabul edilir. Uzunluğu 17,6 m; genişliği 8.80 m ve yüksekliği 2.64 m olan bir odadaki karbon monoksitin hacmini litre cinsinden hesaplayınız. (b) Uzun süre cıva (Hg) buharına maruz kalmak nörolojik bozukluklara ve solunum problemlerine neden olabilir. Güvenli hava kalitesi için, cıva buharının derişimi 0.050 mg/m^3 ün altında olmalıdır. Bu değeri g/L'ye çeviriniz. (c) Tip II diyabet testinin uygulanması için, kan şekeri (glikoz) seviyesi 120 mg/dL değerinin altında olmalıdır. Bu değeri mililitrede mikrogram (μg/mL) olarak çeviriniz.

1.97 Bir banka gişe memuru müşterileri için "bir dolarlık" bozuk para setleri oluşturdu. Her set 3 tane çeyrek, bir tane 5 sent ve 2 tane de 10 sentten oluşmaktadır. Bozuk paraların kütleleri çeyrek 5,645 g; 5 sent 4,967 g; 10 sent 2,316 g'dır. 33,871 kg çeyrek, 10,432 kg 5 sentlik ve 7,990 kg 10 sentlik bozuk para kullanılarak en fazla kaç set oluşturulabilir. Oluşturulan bozuk para setlerinin toplam kütlesi g cinsinden ne kadardır?

1.98 Bir ölçülü silindir 40,00 mL işaret çizgisine kadar madeni yağ ile doldurulyor. Silindirin madeni yağ ilave edilmeden ve edildikten sonraki kütleleri sırasıyla 124,966 g ve 159,446 g'dır. Başka bir deneyde, kütlesi 18,713 g olan metal bir bilye silindire yerleştiriliyor ve silindir tekrar 40,00 mL işaret çizgisine kadar madeni yağ ile dolduruluyor. Bilye ve madeni yağın toplam kütlesi 50,952 g olduğuna göre bilyenin yoğunluğunu ve yarıçapını hesaplayınız. [Yarıçapı r olan bir kürenin hacmi $(4/3)\pi r^3$'tür].

1.99 On dokuzuncu yüzyılda bir kimyacı bilinmeyen bir madde hazırladı. Genel olarak, bu maddenin bir element ya da bir bileşik olduğunu kanıtlamanın zor olduğunu düşünür müsünüz? Açıklayınız.

1.100 Bronz, bakır (Cu) ve kalay (Sn)'dan yapılmış bir alaşımdır. Yarıçapı 6,44 cm ve uzunluğu 44,37 cm olan bir bronz silindirin kütlesini hesaplayınız. Bronzun bileşimi % 79,42 Cu ve % 20.58 Sn olup, Cu ve Sn'ın yoğunlukları sırasıyla 8.94 g/cm^3 ve 7,31 g/cm^3 tür. Bu hesaplamayı yaparken hangi varsayımlarda bulunmalısınız?

1.101 Size bir sıvı verilmiş olsun. Bu sıvının bir saf madde mi yoksa homojen bir karışım mı olduğunu göstermek için izleyeceğiniz basamakları kısaca açıklayınız.

1.102 Bir kimyacı homojen bir karışım oluşturmak üzere A ve B sıvılarını karıştırıyor. A sıvısının yoğunluğu 2,0514 g/mL ve B sıvısının yoğunluğu da 2,6678 g/mL'dir. Kimyacı küçük bir cismi bu karışımın içerisine bıraktığında cismin asılı kaldığını gözlemliyor yani cisim ne batıyor ne de yüzüyor. Sıvı karışımı hacimce % 41,37 A ve % 58,63 B sıvısından oluşuyorsa, metalin yoğunluğu nedir? Bu işlem genel olarak katıların yoğunluğunun tayini için kullanılabilir mi? Bu yöntem uygulanırken hangi varsayımlar yapılmaktadır?

1.103 Tum, mide ekşimesi (asit hazımsızlığı) için yaygın bir çözümdür. Tipik bir Tum tablet kalsiyum karbonat ve bazı inert maddeler içerir. Tablet mideye alındığında, mide sıvısı (hidroklorik asit) ile karbondioksit oluşturmak üzere tepkime verir. 1,328 g'lık bir tablet 40,00 mL hidroklorik asit (yoğunluğu: 1,140 g/mL) ile tepkime verdiğinde karbondioksit gazı oluşuyor ve çözelti 46,699 g geliyor. Karbon dioksit gazının yoğunluğu 1,81 g/L ise, açığa çıkan karbon dioksit gazını litre cinsinden hesaplayınız.

1.104 Hacmi 250 mL olan cam bir şişe, 20°C'daki 242 mL su ile doldurulyor ve ağzı sıkıca kapatılıyor. Daha sonra, bir gece boyunca ortalama – 5°C olan bir sıcaklıkta, dışarıda bırakılıyor. Ne olacağını tahmin ediniz? Suyun yoğunluğu 20°C ve – 5°C'de sırasıyla 0,998 g/cm^3 ve 0,918 g/cm^3 tür.

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

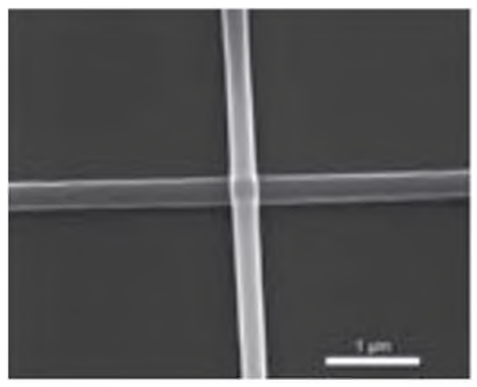
1.105 Bir mol karıncanın kütlesi ne kadardır? (*faydalanılacak bilgi*: Bir mol, atom veya atom altı tanecikler için kullanılan bir birimdir. 1 mol yaklaşık 6×10^{23} tanecik içerir. 1 cm uzunluğundaki bir karıncanın kütlesi yaklaşık 3 mg'dır).

1.106 80 yaşındaki bir kişinin ömrü boyunca uykuda geçirdiği zaman yıl cinsinden ne kadardır?

1.107 Birleşik Devletlerde dört kişilik bir ailenin evdeki günlük su tüketimi galon cinsinden ne kadardır?

1.108 Bovling salonları genel olarak kütleleri tam sayılarla belirtilen 8 lb'den 16 lb'ye kadar bovling topları-nı bulundurur. Yönetmeliğe göre bovling toplarının çapı 8,6 in'dir. Böyle bir bovling topunun suda yüzmesini bekler misiniz?

1.109 Çapları 100 nm – 300 nm olan "nanoliflerin" kaynaştırılmasıyla çok küçük hacme sahip birleşme noktaları oluşur. Bu küçük hacimler birkaç molekülün yer aldığı tepkimelerin gerçekleşmesine olanak sağlar. İç çapı 200 nm olan bu tür iki lif arasında oluşan birleşme noktası hacmini litre cinsinden tahmin ediniz. Okunan ölçek 1 μm'dir.



1.110 Birleşik Devletlerdeki binek otomobillerinin yıllık benzin tüketimini tahmin ediniz.

1.111 Toplam deniz suyu miktarını litre cinsinden tahmin ediniz.

1.112 Bir yetişkinin kanının hacmini litre cinsinden tahmin ediniz.

1.113 Işık bir nanosaniyede ne kadar uzağa gider?

1.114 Bir NBA oyuncusunun profesyonel bir basketbol oyununda ne kadar mesafe kat ettiğini mil cinsinden tahmin ediniz.

1.115 Su muhafaza edilirken, kimyacılar haznedeki suyun buharlaşma hızını azaltmak amacıyla, su yüzeyini bazı inert malzemelerden yapılmış ince bir film tabakası ile kaplarlar. Benjamin Franklin tarafından üç asır önce bulunmuş olan bu teknik çığır açmıştır. Franklin 0,10 mL yağın 40 m^2 lik bir alana sahip su yüzeyine yayılabileceğini keşfetti. Yağın *tek tabaka* oluşturduğunu yani tabakanın tek bir molekül kalınlığında olduğunu farz ederek, her bir yağ molekülünün uzunluğunu tahmin ediniz (1 nm = 1×10^{-9} m.)

Alıştırmaların Cevapları

1.1 96,5 g. **1.2** 341 g. **1.3** (a) 621,5 °F, (b) 78,3°C, (c) -196°C. **1.4** (a) İki. (b) Dört. (c) Üç, (d) İki. (e) İki veya üç. **1.5** (a) 26,76 L. (b) 4,4 g, (c) $1,6 \times 10^7$ dm^2. (d) 0,0756 g/mL, (e) $6,69 \times 10^4$ m. **1.6** 2,36 lb. **1.7** $1,08 \times 10^5$ m^3. **1.8** 0,534 g/cm^3. **1.9** 0,03 g.

Dinozorların Yok Oluşu

Milyonlarca yıl yeryüzünde yaşama egemen olan dinozorlar aniden ortadan yok olmuşlardır. Bu sırrı çözümlemek amacıyla paleontologlar yeryüzü kabuğunun değişik katmanlarındaki kayaçlarda bulunan fosil ve iskelet kalıntılarını incelediler. Araştırmacılar elde ettikleri bilgileri kullanarak, belirli jeolojik dönemler boyunca yeryüzünde var olan türlerin



haritasını oluşturdular. Ayrıca, 65 milyon yıl önce gerçekleşen Kretase döneminden hemen sonra oluşan kayaçlarda dinozor iskeleti kalıntılarının olmadığını da ortaya koydular. Bu sebeple 65 milyon yıl önce dinozorların soyunun tükendiği varsayılır.

Dinozorların ortadan yok olmalarını açıklamak üzere ileri sürülen hipotezler arasında besin zincirindeki aksaklıklar ve çok şiddetli volkanik patlamaların sebep olduğu büyük iklim değişiklikleri vardır. Ancak 1977 yılına kadar herhangi bir hipotez için ikna edici bir kanıt bulunamamıştır. O sırada İtalya'da araştırma yapan bir grup paleontolog, Gubbio yakınlarındaki bir yerleşim yerinde çok şaşırtıcı bulgular elde ettiler. Kretase dönemi sırasında oluşmuş çökeltilerin üzerine biriken kil tabakasının (bu nedenle Kretase döneminden sonra ortaya çıkan olayları kaydeden bir katman) kimyasal analizi şaşırtıcı bir şekilde yüksek miktarda iridyum (Ir) elementinin varlığını ortaya çıkardı. İridyum, asteroitlerde nispeten bol bulunan ancak yerkabuğunda çok nadir bulunan bir elementtir.

Bu araştırma, dinozorların soyunun tükenmesini ortaya koyan aşağıdaki hipotezin geliştirilmesini sağladı. Bulunan iridyum miktarı dikkate alındığında, bilim insanları çapı birkaç mil olan çok büyük bir asteroitin Dünyaya çarptığını, bu zamanda dinozorların soyunun tükendiğini ileri sürdüler. Asteroitin, dünyaya çarptığı yerdeki etkisi o kadar şiddetli olmuştur ki, bu etki büyük miktardaki kaya, toprak ve diğer cisimlerin tam anlamıyla buharlaşmasına neden olmuştur. Oluşan toz ve kalıntı havaya yayılarak güneş ışınlarının aylarca, beklide yıllarca dünyaya gelmesini engellemiştir. Güneş ışınının yeterli olmaması sebebiyle pek çok bitki büyüyememiştir. Aslında, pek çok bitki türünün bu zamanda bir anda yok olduğunu fosil kayıtları doğrulamaktadır. Sonuç olarak pek çok ot obur hayvan telef olmuş, buna bağlı olarak etobur hayvanlar da açlıktan ölmeye başlamışlardır. Yiyecek kaynaklarındaki azalma şüphesiz, daha fazla miktarda yiyecek ihtiyacı olan büyük hayvanları küçük hayvanlara göre hızla ve daha ciddi bir şekilde etkilemiştir. En irilerinin ağırlığı yaklaşık 30 ton'a kadar ulaşabilen devasa dinozorlar yiyeceğin tükenmesi nedeniyle ortadan yok olmuşlardır.

Kimyasal İpuçları

1. Dinozorların yok oluşlarına ilişkin araştırma, bilimsel yöntemle nasıl gösterilir?
2. Asteroit çarpma hipotezini deneyebileceğiniz iki yöntem öneriniz.
3. Sizin kişisel görüşünüze göre, dinozorların yok oluş kuramı olarak asteroit çarpmasını sebep göstermek savunulabilir mi?
4. Mevcut kanıtlar asteroit kütlesinin yaklaşık % 20'sinin toza dönüştüğünü ve bu tozların atmosferin üst tabakasının üzerine yerleşerek Dünya'nın üzerini tamamen kapladığını göstermektedir. Bu toz yeryüzünde yaklaşık 0,02 g/cm^2 tabaka oluşturmuştur. Asteroitin yoğunluğu yaklaşık 2 g/cm^3 dür. Asteroitin küre şeklinde olduğunu farz ederek, kütlesini kilogram ve ton cinsinden hesaplayınız ve yarıçapını da metre cinsinden hesaplayınız. (Dünya'nın alanı $5{,}1 \times 10^{14}$ m^2 ve 1 lb = 453,6 g'dır). (*Kaynak*: *Consider a Spherical Cow – A course in Environmental problem Solving* by J. Harte, Univercity Science Books, Mill Valley, CA 1988. İzin alınarak kullanılmıştır.)

Bölüm 2

Atomlar, Moleküller ve İyonlar



Marie ve Pierre Curie'yi laboratuvarda çalışırken gösteren resim. Curie'ler birçok radyoaktif element üzerinde çalıştı ve bunları tanımladı.

Bölüm Başlıkları

2.1 Atom Kuramı
2.2 Atomun Yapısı
2.3 Atom Numarası, Kütle Numarası ve İzotoplar
2.4 Periyodik Çizelge
2.5 Moleküller ve İyonlar
2.6 Kimyasal Formüller
2.7 Bileşiklerin Adlandırılması
2.8 Organik Bileşiklere Giriş

Toplu Bakış

- Maddenin temel birimlerinin incelenmesine tarihi bir bakış ile başlayalım. Modern atom kuramı John Dalton tarafından ondokuzuncu yılda ortaya konulmuştur. Dalton, elementlerin atom adı verilen çok küçük taneciklerden oluştuğunu, belli bir elementin bütün atomlarının birbirinin aynı olduğunu, ancak bunların tüm diğer elementlerin atomlarından farklı olduğunu ileri sürmüştür. (2.1)
- Bilim insanları, yapılan deneylerden atomun proton, elektron ve nötron adı verilen üç temel parçacıktan oluştuğunu öğrenmişlerdir. Proton artı bir yüklüdür, elektron eksi bir yüklüdür, nötron ise yüksüzdür. Protonlar ve nötronlar, atomun merkezinde çekirdek adı verilen çok küçük bir bölgede bulunurlar; elektronlar ise çekirdekten belli bir mesafede, çekirdek etrafına dağılmışlardır. (2.2)
- Atomları tanımlamanın yollarını öğreneceğiz. Atom numarası çekirdekteki proton sayısıdır; farklı elementlerin atomları farklı atom numaralarına sahiptir. İzotoplar aynı elementin atomlarıdır, ancak izotopların içeriğindeki nötron sayıları farklıdır. Kütle numarası bir atomdaki proton ve nötron sayılarının toplamıdır. Atom elektriksel açıdan yüksüz olduğundan, atomdaki proton sayısı elektron sayısına eşittir. (2.3)
- Bundan sonra, elementlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre periyodik çizelge adı verilen bir cetvelde nasıl gruplar halinde dizildiklerini göreceğiz. Periyodik çizelge sayesinde elementleri metal, yarı metal ve ametal olarak sınıflandırabilir ve özellikleri arasında sistematik bir bağıntı kurabiliriz. (2.4)
- Çoğu elementlerin atomlarının etkileşerek bileşikleri oluşturduğunu göreceğiz. Bileşikler, moleküllerden oluşan moleküler bileşikler ve pozitif ile negatif yüklü iyonlardan oluşan (katyonlar ve anyonlardan) iyonik bileşikler olarak sınıflandırılırlar. (2.5)
- Molekülleri ve iyonik bileşikleri göstermek için kimyasal formülleri (molekül formülleri ve kaba formüller) ve modelleri kullanmayı öğreneceğiz. (2.6)
- İnorganik bileşiklerin adlandırılmasında kullanılacak olan bir dizi kuralları öğreneceğiz. (2.7)
- Son olarak daha ilerideki bir bölümde ayrıntılı olarak göreceğimiz organik dünyayı burada kısaca inceleyeceğiz. (2.8)

Eski çağlardan beri insanlar maddenin doğası üzerinde kafa yormuşlardır. Maddenin yapısıyla ilgili modern fikirler ondokuzuncu yüzyılın başlarında Dalton'un atom kuramı ile oluşmaya başlamıştır. Şimdi artık biliyoruz ki tüm maddeler atomlar, moleküller ve iyonlardan oluşmuştur. Kimyanın tümü de bir şekilde bu türlerle ilgilidir.

2.1 Atom Kuramı

Milattan önce beşinci yüzyılda, Yunan filozofu Democritus, bütün maddeleri, bölünemez veya kesilemez anlamında *atomos* olarak adlandırılan çok küçük, bölünmez taneciklerden oluştuğunu öne sürdü. Democritus'un bu fikri, özellikle Plato ve Aristo gibi çoğu çağdaşları tarafından kabul edilmemekle birlikte, bir biçimde uzun süre varlığını sürdürmüştür. İlk bilimsel araştırmalardan elde edilen deneysel kanıtlar "atom" kavramına destek sağlamış ve zamanla element ve bileşiklerin modern tanımlarının yapılmasına yol açmıştır. Atom adını verdiğimiz, maddenin bölünmez yapı taşlarının açık tanımı, 1808 yılında, bir İngiliz bilim insanı ve öğretmen olan John Dalton tarafından yapılmıştır.

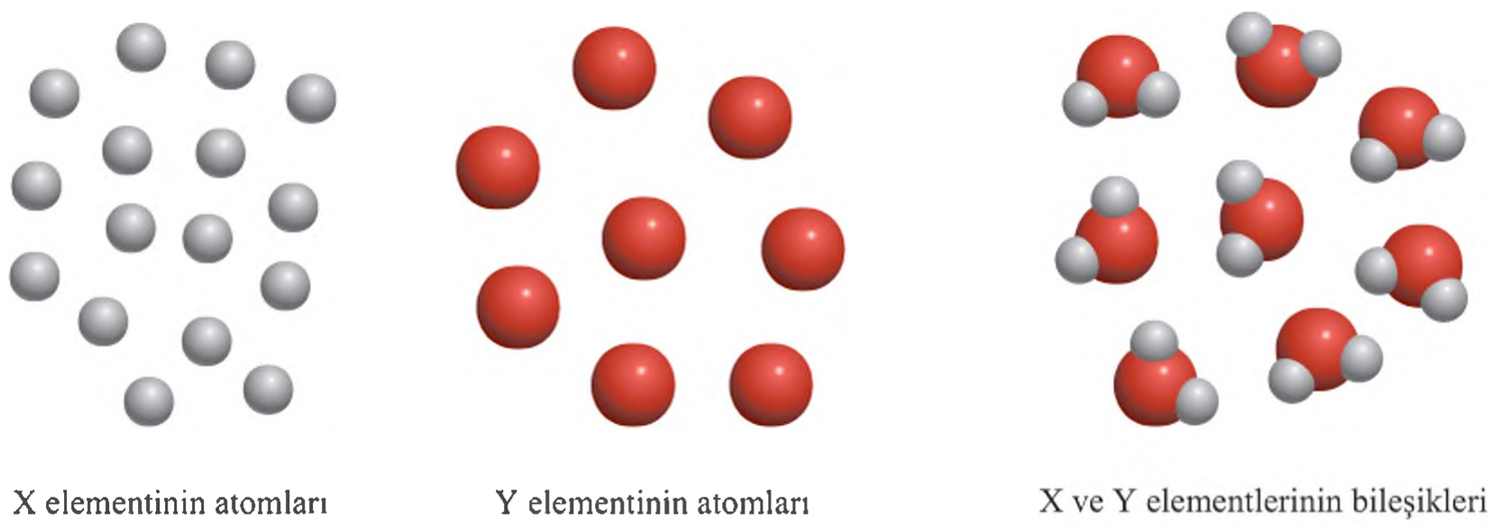
Dalton'un çalışmaları kimyada modern çağın başlangıcıdır. Dalton atom kuramı aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Elementler atom adı verilen son derece küçük taneciklerden oluşurlar.
2. Belli bir elementin bütün atomları birbirinin aynıdır; yani bu atomların boyutları eşittir, hepsi aynı kütleye sahiptir ve kimyasal özellikleri aynıdır. Ancak, bir elementin atomları diğer bütün elementlerin atomlarından farklıdır.
3. Bileşikler birden çok elementin atomlarından oluşmuştur. Herhangi bir bileşikteki iki elementin atom sayılarının oranı ya bir tam sayı, ya da basit bir kesirdir.
4. Kimyasal tepkimeler, yalnızca atomların birbirlerinden ayrılması, birbirleri ile birleşmesi ya da yeniden düzenlenmesinden ibarettir; atomların yok olmasına ya da oluşmasına yol açmaz.

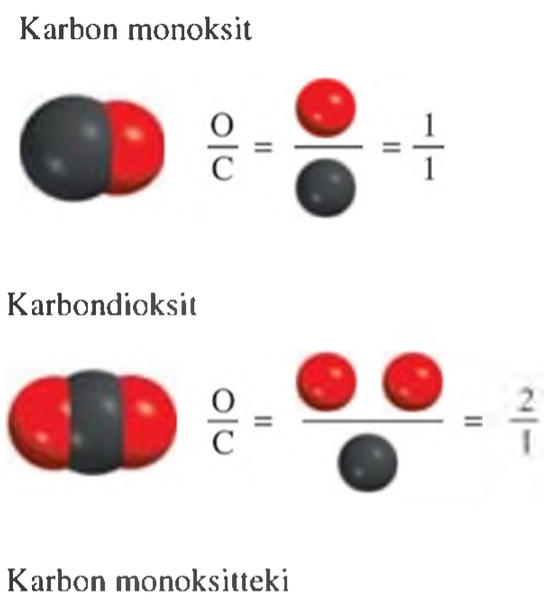
Şekil 2.1'de yukarıdaki son üç varsayım şematik olarak gösterilmiştir.

Dalton'un atom kavramı Democritus'unkinden çok daha ayrıntılı ve spesifik (atoma özgü) idi. Örneğin, 2. varsayımda bir elementin atomlarının diğer bütün elementlerin atomlarından farklı olduğu belirtilmiştir. Dalton, atomun yapısını veya içeriğini açıklamaya hiç yeltenmediği ve atomun gerçekte nasıl bir şey olduğu hakkında fikri olmadığı halde hidrojen ve oksijen gibi elementlerin farklı özellikler göstere-

[1]John Dalton (1766-1844) . İngiliz kimyacı, matematikçi ve filozof. Atom kuramının yanısıra Dalton birçok gaz yasasını bulmuş, ve kendi hastalığı ile ilgili olan renk körlüğünün ilk ayrıntılı tanımlamasını yapmıştır. Dalton sıradan bir deneyci, dil ve hayal gücü zayıf olan birisi olarak tanımlanır. Boş vakitlerinde tek yaptığı, perşembe öğleden sonraları açık havada bovling oynamaktı. Belki de ona atom kuramı fikrini veren tahta bovling toplarının görüntüsüydü.



Şekil 2.1 *(a) Dalton atom kuramına göre, bir elementin atomları birbirinin aynıdır, fakat diğer elementlerin atomlarından farklıdır. (b) X ve Y elementlerinin atomlarından oluşan bileşik. Burada X elementinin atomlarının, Y elementinin atomlarına oranı 2:1 dir. Kimyasal bir tepkime sonucunda atomların yok olmadığına ya da oluşmadığına, ancak sadece yeniden düzenlendiğine dikkat ediniz.*



Karbon monoksitteki oksijenin karbon dioksitteki oksijene oranı

Şekil 2.2 *Katlı oranlar yasasına bir örnek.*

sinin. sadece hidrojen atomlarının oksijen atomları ile aynı olmamasıyla açıklanabileceğini biliyordu.

3. varsayımda, bir bileşik oluşturabilmek için belli elementlerin belirli sayıda atomlarına gereksinim olacağına işaret edilmektedir. Bu fikir, Fransız kimyacı Joseph Proust'un 1799 yılında yayınladığı bir yasanın uzantısıdır. Proust'un ***sabit oranlar yasası,*** *bir bileşiğin farklı örneklerinde, bileşiği oluşturan elementlerin kütlece daima aynı oranda bulunduklarını* belirtir. Örneğin, farklı kaynaklardan alınmış karbon dioksit gazı örneklerini analiz edersek, örneklerin hepsinde karbon oksijen oranının kütlece aynı olduğunu buluruz. Böylece, bir bileşikteki elementlerin kütlelerinin oranı sabit olduğuna göre, bileşikteki elementlerin atomlarının oranı da sabit olmalıdır.

Dalton'un üçüncü varsayımı, diğer bir önemli yasa olan ***katlı oranlar yasasını*** da destekler niteliktedir. Bu yasaya göre, *iki element birden fazla bileşik oluşturmak üzere birleşebilirse, bir elementin belli bir kütlesi ile birleşen diğer elementin farklı kütleleri arasında küçük tam sayılı bir oran vardır.* Dalton kuramı katlı oranlar yasasını basit bir biçimde açıklar: Aynı elementleri içeren farklı bileşiklerde, birleşen elementlerin atomlarının sayısı farklıdır. Örneğin, karbon oksijen ile iki tane kararlı bileşik oluşturur. Bunlar karbon monoksit ve karbon dioksittir. Modern ölçüm teknikleri, karbon monoksitte bir karbon atomu ile bir oksijen atomunun, karbon dioksitte ise bir karbon atomu ile iki oksijen atomunun birleşmiş olduğunu gösterir. Buna göre karbon monoksitteki oksijenin karbon dioksitteki oksijene oranı 1:2'dir. Bu sonuç katlı oranlar yasası ile uyum içindedir (Şekil 2.2).

Dalton'un dördüncü varsayımı, *madde yoktan var edilemez ve varken yok edilemez* diye bilinen ***kütlenin korunumu yasasının**** başka bir ifadesidir. Kimyasal tepkimelerde maddeyi oluşturan atomlar değişmediğine göre, kütlenin de yok olmayacağı açıktır. Dalton'un, maddenin doğasına ilişkin bu zekice önsezisi, ondokuzuncu yüzyılda kimyanın hızla gelişmesinde en önemli itici güç olmuştur.

Kavramların Değerlendirilmesi

A (mavi) ve B (kavuniçi) elementlerinin atomları aşağıda gösterilen iki bileşiği oluşur. Bu bileşikler katlı oranlar yasası ile uyumlu mudur?



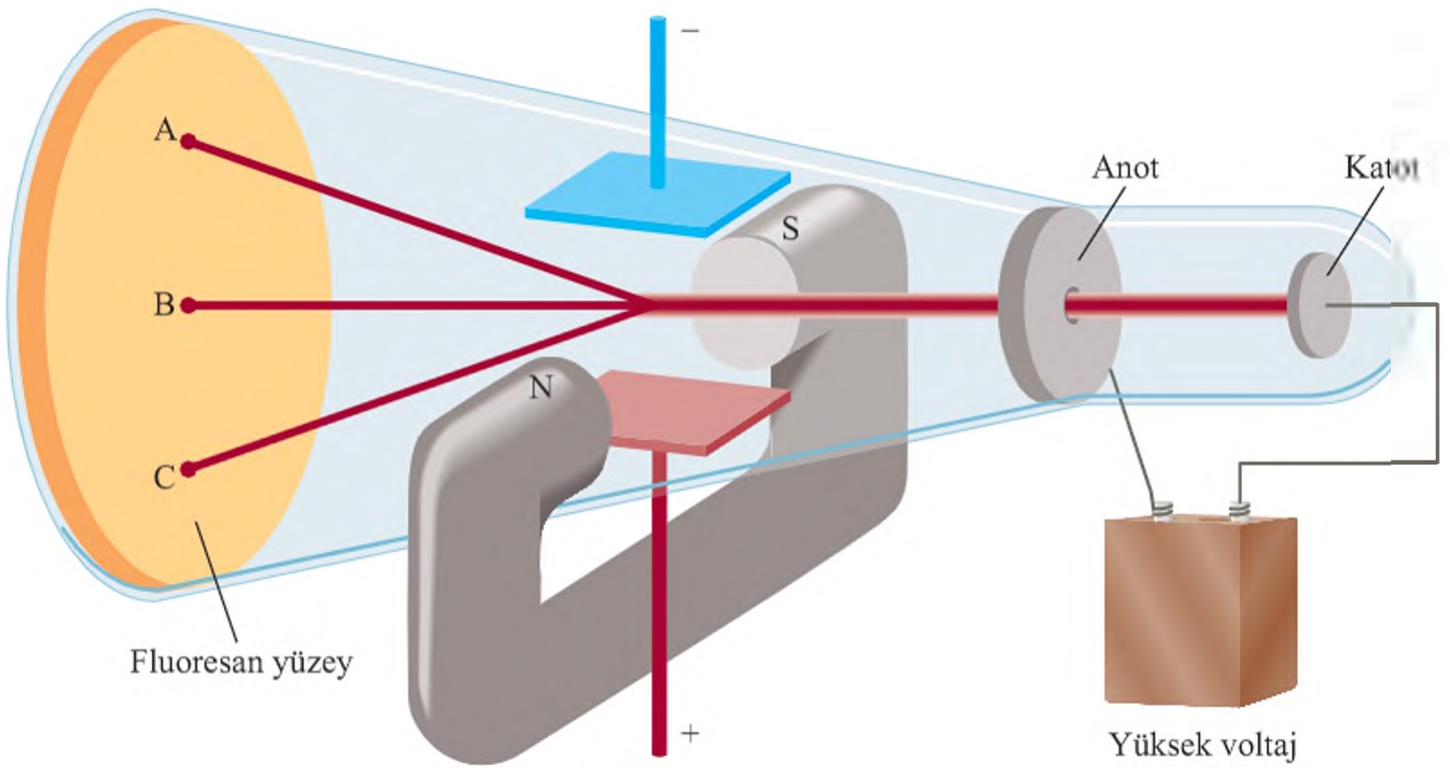
2.2 Atomun Yapısı

Dalton atom kuramına göre ***atomu,*** *kimyasal bir bileşime girebilen, elementin temel birimi* olarak tanımlayabiliriz. Dalton, atomu hem çok çok küçük hem de bölünemez olarak düşünmüştür. Oysa, 1850'li yıllarda başlayıp yirminci yüzyıla kadar uzanan araştırmalar, atomların bir içsel yapısının olduğunu, yani atomların *atom altı tanecikler* adı verilen daha da küçük taneciklerden oluştuğunu açıkça göstermiştir. Bu araştırmalar elektron, proton ve nötronların keşfine yol açmıştır.

---

*Joseph Louis Proust (1754- 1826). Fransız kimyacı. Prust üzümden şekeri ayırıp elde eden ilk kişidir.

*Albert Einstein'a göre kütle ve enerji, *kütle-enerji* adı verilen tek bir olgunun farklı biçimleridir. Kimyasal tepkimelerde çoğu zaman ısı, veya enerjinin başka bir türü, kazanılır ya da kaybedilir. Böylece bir tepkimede enerji kaybedildiğinde kütle kaybı da olur. Ancak, radyoaktif tepkimeler (bakınız Bölüm 19) dışında , kimyasal tepkimelerde meydana gelen kütle değişimleri ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle pratikte kütlenin korunumu her zaman geçerlidir.



Şekil 2.3 *Katot ışınlarının hareket ettiği yöne dik konumda bir elektrik alanı ve dışsal manyetik alan bulunan bir katot tüpü. N ve S mıknatısın kuzey ve güney kutuplarını göstermektedir. Katot ışınları manyetik alanın etkisinde olduğunda tüpün sonundaki A noktasına, elektrik alanın etkisinde olduğunda C noktasına, bu alanlar bulunmadığı zaman, ya da birbirini yok ettiği zaman ise B noktasına çarpar.*

Elektron

1890'larda birçok bilim adamı ***radyasyon***, yani *enerjinin uzayda dalgalar halinde yayımlanması ve iletilmesi* konusunda çalışmalar yapmıştır. Bu araştırmalardan elde edilen bilgiler atomun yapısını algılamamıza önemli katkı sağlamıştır. Radyasyon olgusunu incelemek için kullanılan araçlardan biri, bu günkü televizyon tüpünün öncüsü olan katot ışınları tüpüdür (Şekil 2.3). Katot ışınları tüpü havası neredeyse tamamen boşaltılmış cam bir tüptür. Tüpte bulunan metal levhalar bir yüksek voltaj kaynağına bağlandığında, *katot* adı verilen eksi yüklü levha, görünmeyen bir ışın yayımlar; bu katot ışını, *anot* adı verilen artı yüklü levhaya doğru çekilir ve orada bulunan delikten geçip tüpün diğer ucuna doğru hareket eder. Tüpün diğer ucunun yüzeyi özel bir maddeyle kaplanmıştır; katot ışını bu yüzeye çarptığında kuvvetli flüoresans, yani parlak bir ışık oluşur.

Animasyon
Katot ışını tüpü

Bazı deneylerde katot ışını tüpünün dışına elektrik yüklü iki levha ve bir mıknatıs yerleştirilmiştir (Şekil 2.3). Manyetik alan etkisinde katot ışını A noktasına, elektrik alanı etkisinde C noktasına çarpar; manyetik ve elektrik alanları birbirlerinin etkisini giderecek şekilde dengelendiğinde veya bu alanlar uzaklaştırıldığında ise katot ışını B noktasına çarpar. Elektromanyetik kurama göre, hareket halinde olan yüklü bir tanecik bir mıknatıs gibi davranır ve içinden geçtiği elektrik veya manyetik alanla etkileşir. Katot ışını artı yüklü levhaya doğru çekilip eksi yüklü levha tarafından itildiği için, bu ışının eksi yüklü taneciklerden oluşması gerekir. Bu *eksi yüklü tanecikleri* ***elektron*** olarak tanımlarız. Şekil 2.4, bir mıknatısın katot ışınına etkisini göstermektedir.

Elektronlar normal olarak atomlarla ilişkilendirildiği halde, tek tek de araştırılabilirler.

Bir İngiliz fizikçisi olan J. J. Thomson*, katot ışını tüpü ve elektromanyetik kuram hakkındaki bilgilerini kullanarak, tek bir elektronun elektriksel yükünün elektronun kütlesine oranını saptamıştır. Thomson'un bulduğu rakam $-1{,}76 \times 10^8$ C/g'dır. Burada C elektrik yükü birimi olan *coulomb*'dur. Daha sonra, R. A. Millikan, 1908 ile 1917 yılları arasında yaptığı deneylerde, elektronun yükünü çok yüksek duyarlılıkla ölçmeyi başarmıştır. Millikan'ın çalışmaları tüm elektronların yükünün birbirinin aynı olduğunu ispat etmiştir. Millikan deneyinde, havadaki iyonlardan statik yük kapan minik yağ damlacıklarının hareketini inceledi. Yüklü yağ damlacıklarına elektrik alanı uygulayarak, damlacıkların havada askıda kalmasını sağlamış ve bu damlacıkların hareketini bir

Animasyon
Millikan yağ damlası deneyi

*Joseph John Thomson (1856- 1940). Elektronu keşfettiği için, 1906'da Fizik'de Nobel Ödülü alan İngiliz fizikçi.

*Robert Andrews Millikan (1868- 1953) Elektronun yükünü saptadığı için 1923'te Fizik'de Nobel Ödülü alan Amerikalı fizikçi.



(a) (b) (c)

Şekil 2.4 *(a) Bir boşalma tüpünde oluşturulan katot ışını katottan (soldan) anoda (sağa) doğru hareket halindedir. Katot ışını gözle görülemediği halde, cam üzerine kaplanmış çinko sülfür tabakasının fluoresansı sayesinde yeşil renkli görünür. (b) Bir mıknatısın kutbu yaklaştırıldığında, katot ışını aşağıya sapar, (c) diğer kutup yaklaştırılırsa ters yöne sapar.*

mikroskopla izlemiştir (Şekil 2.5). Elektrostatik bilgilerini de kullanarak bir elektronun yükünün -1.6022×10^{-19} C olduğunu buldu ve bu verilerden bir elektronun kütlesini aşağıdaki gibi hesapladı:

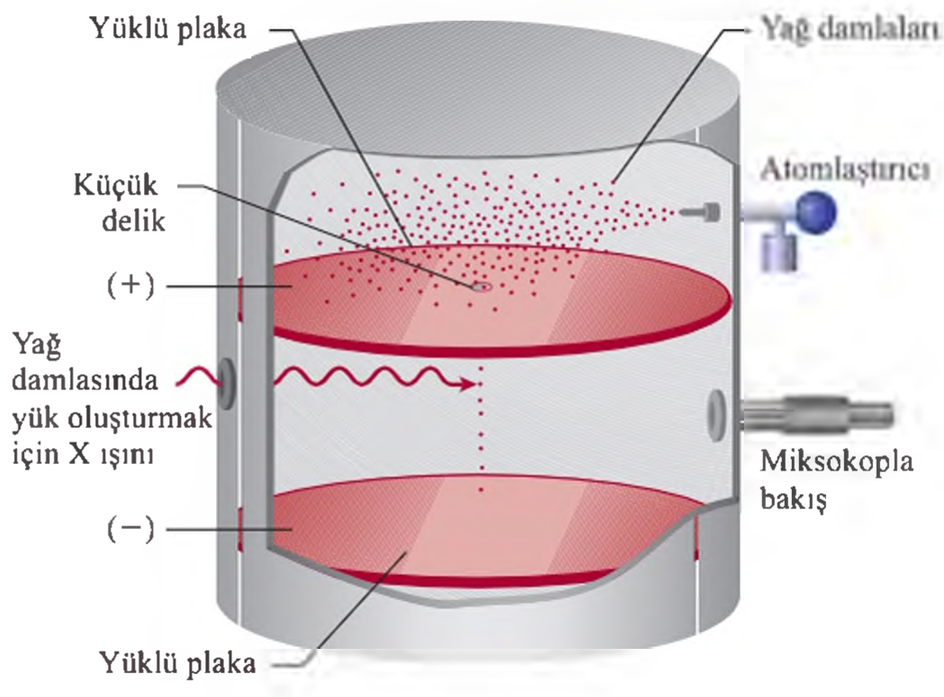
$$\text{Bir elektronun kütlesi} = \frac{\text{yük}}{\text{yük/kütle}} = \frac{-1.6022 \times 10^{-19}\ \text{C}}{-1{,}76 \times 10^{8}\ \text{C/g}} = 9{,}10 \times 10^{-28}\ \text{g}$$

Görüldüğü gibi, elektronun kütlesi aşırı derecede küçük bir kütledir.

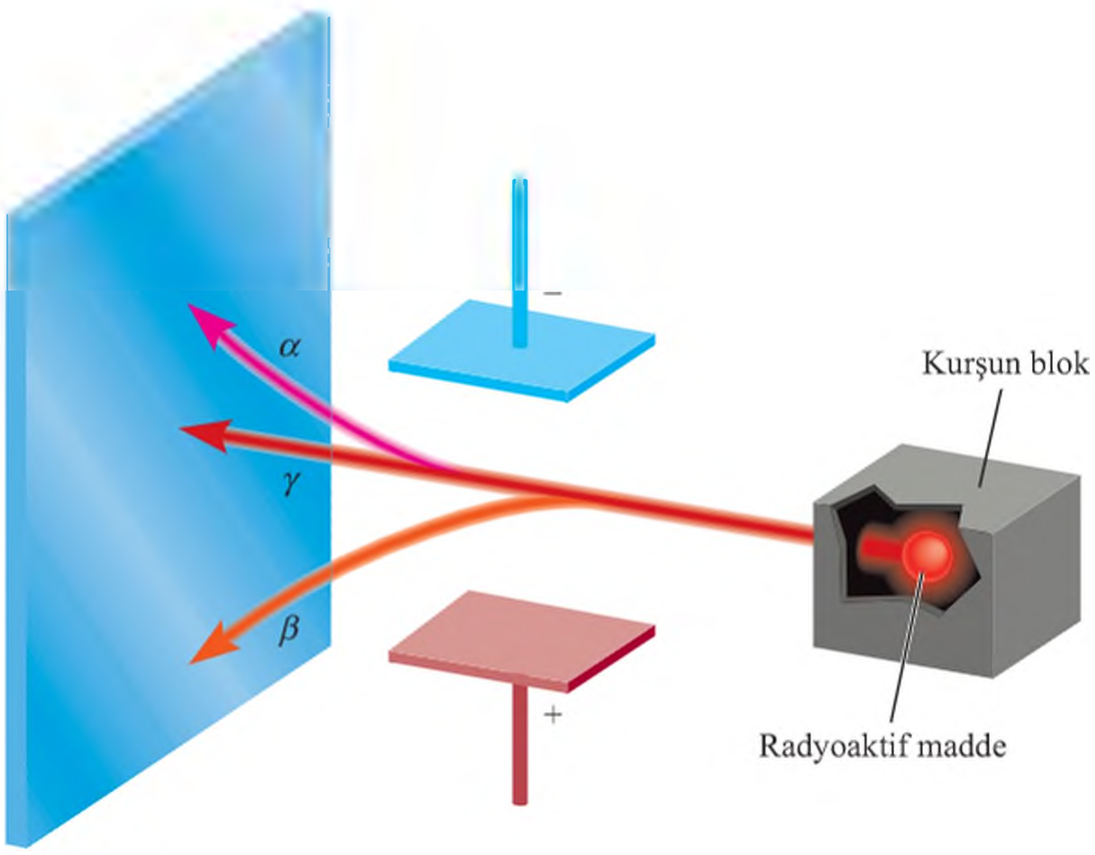
Radyoaktiflik

1895'te, Alman fizikçi Wilhelm Röntgen[1] katot ışınlarının, cam ve metallerin olağan dışı ışın yaymasına neden olduğunu gördü. Yayımlanan bu yüksek enerjili radyasyon maddenin içinden geçebiliyor, fotoğraf filmi levhalarını karartıyor ve çeşitli maddelerin flüoresan ışık yayımlamasına sebep oluyordu. Bu ışınlar bir mıknatıs etkisi ile saptırılamadığından, katot ışınları gibi yüklü tanecikler değildi. Röntgen bu ışınlara X- ışınları adını verdi, çünkü nitelikleri bilinmiyordu.

[1] Wilhelm Konrad Röntgen (1845- 1923). X– ışınlarını keşfettiği için 1901'de Fizik Nobel Ödülü alan Alman fizikçi.



Şekil 2.5 *Millikan'ın yağ damlacıkları deneyinin şematik olarak gösterimi.*



Şekil 2.6 *Radyoaktif elementler tarafından yayımlanan üç tür ışın. β ışınları eksi yüklü taneciklerden (elektronlar) oluşmuştur ve bu nedenle artı yüklü levha tarafından çekilir. α-ışınları için bunun tersi geçerlidir. α-ışınları artı yüklü olup eksi yüklü levhaya doğru çekilirler. γ ışınlarının yükü olmadığından, dışsal elektrik alanı bu ışınların doğrultusunu etkilemez.*

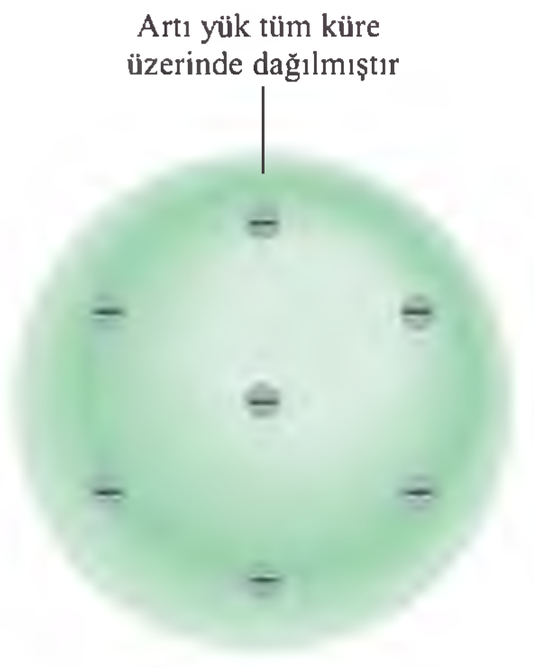
Röntgen'in bu buluşundan hemen sonra, Paris'te bir fizik profesörü olan Antoine Becquerel[1], maddelerin flüoresan özelliklerini incelemeye başladı. Tamamen bir tesadüf sonucunda Becquerel, kalın kâğıtla sarılmış fotoğraf filmi levhalarının bir uranyum bileşiğinin etkisinde katot ışınları olmadan da kararadığını fark etti. Uranyum bileşiğinden kaynaklanan bu ışınlar aynı X- ışınları gibi yüksek enerjili idi ve bir mıknatıs ile saptırılamıyorlardı. Ancak X- ışınlarından farklı olarak bu ışınlar kendiliğinden oluşuyordu. Becquerel'in öğrencilerinden biri olan Marie Curie[†], bu *kendiliğinden tanecik ve (veya) ışın yayımlanması* olgusunu betimlemek üzere ***radyoaktiflik*** terimini önerdi. Bu nedenle, kendiliğinden radyasyon yayımlayan herhangi bir elemente *radyoaktif* element denir.

Uranyum gibi radyoaktif maddelerin *bozunması* ya da parçalanması ile üç tür ışın oluşur. Bu ışınlardan ikisi, artı ve eksi yüklü metal levhalar tarafından saptırılır (Şekil 2.6). ***Alfa (α) ışınları,*** α ***tanecikleri*** adı verilen *artı yüklü taneciklerden* oluşur ve bu nedenle de artı yüklü levha tarafından saptırılırlar. ***Beta (β) ışınları,*** ya da β ***tanecikleri,*** *elektronlar* olup eksi yüklü levha tarafından saptırılırlar. Üçüncü çeşit radyoaktif ışıma, ***gama (γ) ışınları*** adı verilen *yüksek enerjili ışınlardan* oluşur. Tıpkı X- ışınları gibi γ ışınları da yüksüz olup, dışsal bir elektrik veya manyetik alan tarafından etkilenmezler.

Animasyon
Alfa, Beta ve Gama Işınları

Proton ve Çekirdek

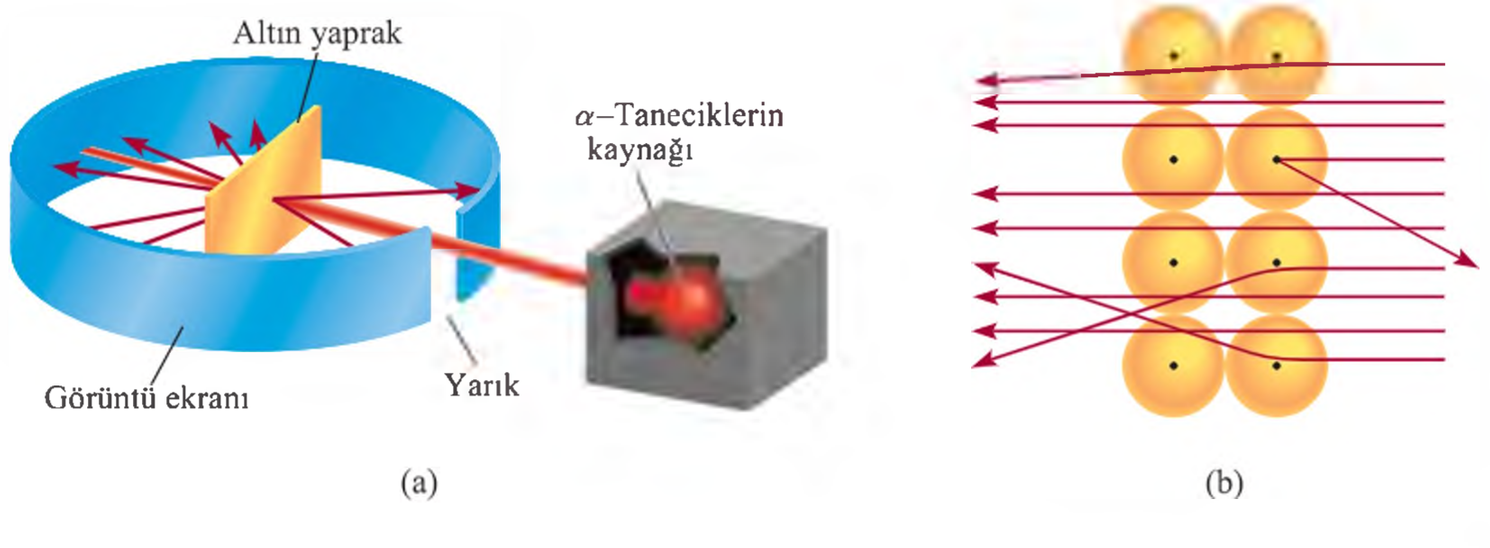
1900'lü yılların başlarında, atomların iki özelliği açıkça bellı olmuştu. Atomlar elektronları içeriyordu ve elektriksel olarak nötür, yani yüksüzdü. Elektriksel açıdan yüksüz olabilmesi için, bir atomda eşit sayıda artı ve eksi yük bulunmalıydı. Bu bilgilere dayanarak, Thomson atomu içinde gömülmüş halde elektronlar bulunan artı yüklü bir küre olarak öneriyordu (Şekil 2.7). Thomson'un bu "kuru üzümlü kek" benzeri atom modeli, uzun yıllar atom kuramı olarak kabul gördü.



Şekil 2.7 *Thomson atom modeli. Bu model "üzümlü kek" e benzer. Elektronlar homojen olarak pozitif yüklü küre içerisinde gömülmüş gibidir.*

[1]Antoine Henry Becquerel (1852- 1908) Uranyumun radyoaktif olduğunu keşfettiği için 1903'de Fizik'de Nobel Ödülü alan Fransız fizikçi.

[†]Marie (Marya Skolodowska) Curie (1867- 1934). Polonyada doğmuş kimyacı ve fizikçi. Radyoaktiflik konusundaki çalışmaları için 1903'de Fransız eşi Pierre Curie ile birlikte Fizik Nobel Ödülünü aldılar. Marie Curie, radyoaktif elementler olan radyum ve polonyum üzerindeki araştırmaları için, bu kez 1911'de Kimya Nobel Ödülünü aldı. Kendisi bilim alanında iki kez Nobel Ödülü alan üç kişiden biridir. Bilime yaptığı büyük katkıya rağmen, 1911'de Fransız Bilimler Akademisine üyelik adaylığı, kadın olması nedeniyle bir oy farkla reddedilmiştir! Kızı Irene ve damadı Frederic Juliot- Curie 1935'de Kimya Nobel ödülünü paylaşmışlardır.



Şekil 2.8 *(a) α- Taneciklerinin bir altın yaprak tarafından saçılmasını ölçmek için Rutherford'un tasarladığı deney düzeneği. α-Taneciklerinin çoğu sapma yapmadan ya da çok az sapma ile altın yaprağın içinden geçerlerken bir kaç tanesi geniş açılarla sapar ve zaman zaman bir α- taneciği geri teper. (b) Altın yaprağın içinden geçen ve çekirdek tarafından saptırılan α- taneciklerinin büyütülmüş görünümü.*

Animasyon
α-taneciği saçılması

Animasyon
Rutherford's Deneyi

1910'da, önceleri Cambridge üniversitesinde Thomson ile çalışmış olan Yeni Zelandalı fizikçi Ernest Rutherford, α - taneciklerini kullanarak atomun yapısını incelemeye karar verdi. Meslektaşı Hans Geiger ve öğrencisi Ernest Marsden ile birlikte, Rutherford bir dizi deney yaptı. Bu deneylerde radyoaktif bir kaynaktan çıkan α- taneciklerinin çarpacağı hedef olarak, çok ince altın ve başka metal yapraklar kullandı (Şekil 2.8). Deneylerinde α-taneciklerinin çoğunun metal yaprakların içinden sapmadan ya da çok az sapma yaparak geçtiğini gördü. Ancak zaman zaman bazı α taneciklerinin büyük bir açı ile sapma yaptığını da fark etti. Hatta bazen α – taneciği geldiği yöne doğru geri tepiyordu! Bu çok şaşırtıcı bir buluştu, çünkü Thomson'un atom modeline göre atomun artı yükü tüm atoma o kadar dağılmış ve yoğunluğu o kadar küçüktü ki, α taneciklerinin atomun içinden hemen hemen hiç sapmadan geçmesi beklenmekteydi. Nitekim Rutherford'un bu buluş karşısında ilk tepkisi, "bu bir kağıt mendile 15 inç'lik bir kurşun sıktığımızda kurşunun geri tepip sizi vurması kadar inanılmaz bir olaydı" demek olmuştur.

α - Tanecikleri saçılması deneyinin sonuçlarını açıklayabilmek amacıyla, Rutherford atom yapısı için yeni bir model oluşturdu. Bu modelde atomun büyük bir kısmının boşluktan oluştuğunu öneriyordu. Böyle bir yapıda α tanecıklerının çoğu altın yaprağının içinden sapmadan ya da çok az sapma yaparak geçebilirdi. Rutherford atomdakı artı yüklerin tümünün, atomun içinde *yoğun ve merkezi* bir ***çekirdekte*** odaklandığını önerdi. Buna göre saçılma deneylerinde. herhangi bir α taneciği, bir atomun çekirdeğine yaklaştığında büyük bir itici kuvvetle karşı karşıya kalıyor ve büyük bir sapma yapıyordu. Ayrıca, doğrudan doğruya bir çekirdeğe doğru hareket eden bir α taneciği hareket yönünü tam tersine çevirecek kadar büyük bir itici güce maruz kalacaktı.

Çekirdekteki bu artı yüklü taneciklere ***proton*** adı verilir. Yapılan başka deneylerde ise, bir protonun yükünün *büyüklük* olarak bir elektronun yüküne eşit olduğu ve protonun kütlesinin de $1{,}67262 \times 10^{-24}$ g, yani elektron kütlesinin 1840 katı kadar olduğu bulunmuştur.

Araştırmaların bu safhasında. bilim adamları atomu şu şekilde algılıyorlardı: Çekirdeğin kütlesi atomun kütlesinin çoğunu içerir, ancak çekirdeğin kapladığı hacım atomun hacminin sadece $1/10^{13}$ ü kadardır. Günümüzde atom (ve molekül) büyüklükleri *pikometre* (*pm*) adı verilen SI birimi cinsinden ifade edilir ve

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m'dir.}$$

Angstrom (Å; 1 Å = 100 pm) SI birimi olmayan ancak yaygın olarak kullanılan bir atom uzunluk birimidir.

[†]Ernest Rutherford (1871- 1937) Yeni Zellandalı fizikçi. Rutherford çalışmalarının çoğunu İngilterede yapmıştır (Manchester ve Cambridge üniversiteleri). 1908'de atom çekirdeğinin yapısına ilişkin araştırmaları için Kimya Nobel Ödülünü almıştır.Öğrencilerine söylediği "bilimin tamamı ya fiziktir ya da pul koleksiyonculuğudur" sözüne sıkça atıf yapılır.

[‡]Johannes Hans Wilhelm Geiger (1882- 1945). Alman fizikçi. Geiger'in çalışmaları atom çekirdeğinin yapısı ve radyoaktiflik üzerine odaklanmıştır. Günümüzde Geiger sayacı olarak anılan ve radyasyon ölçmeye yarayan aygıtı bulmuştur.

[§]Ernest Marsden (1889- 1970) İngiliz fizikçi. Bazen bir lisans öğrencisinin Nobel Ödülü almaya yardım edebileceğini bilmek onur vericidir. Marsden Yeni Zelandada bilimin gelişmesine önemli katkıda bulunmuştur.

Tipik bir atomun yarıçapı 100 pm kadardır. Oysa, bir atom çekirdeğinin yarıçapı sadece 5×10^{-3} pm dolayındadır. Bir atomla o atoma ait çekirdeğin göreceli olarak boyutlarını anlamak için şöyle düşünebilirsiniz: Atom bir stadyum büyüklüğünde olsaydı atomun çekirdeği küçük bir taş parçası kadar olurdu. Protonlar atomun çekirdeğine doluşmuş durumda olmalarına karşın, elektronların çekirdekten belli bir uzaklıkta, çekirdeğin etrafında yayılmış durumda oldukları düşünülür.

Atom yarıçapı kavramı deneysel açıdan yararlı bir kavramdır, ancak atomların iyi tanımlanabilen sınırları veya yüzeyleri olduğunu düşünmemeliyiz. Daha ileride göreceğimiz gibi atomların dış bölgeleri oldukça "bulanık" veya "belirsiz" dir.



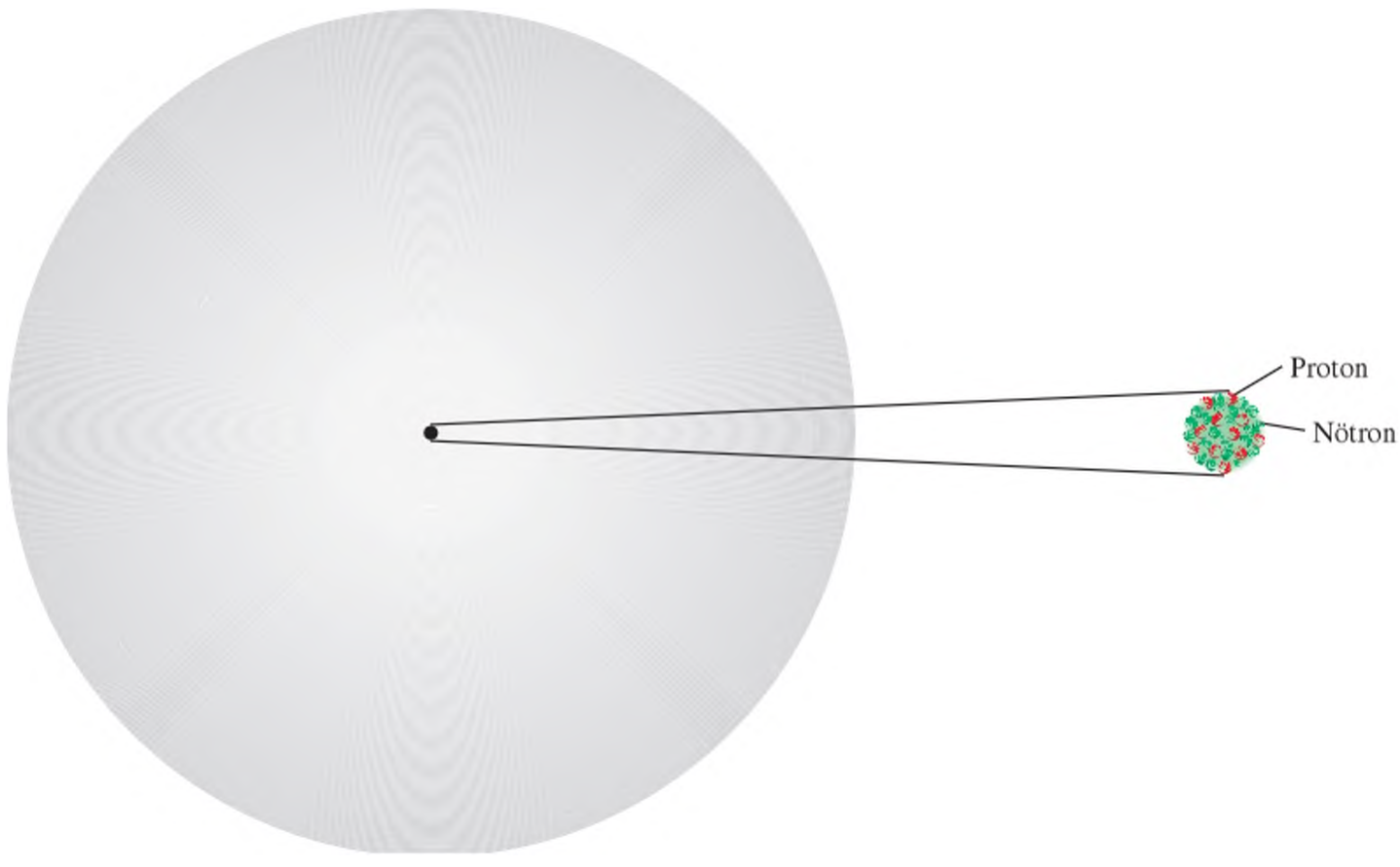
Atom bir stadyum kadar büyük olsaydı, çekirdek küçük bir taş kadar olurdu.

Nötron

Rutherford'un atom yapısı modeli önemli bir problemi çözümsüz bırakıyordu. Rutherford'un zamanında, en basit atom olan hidrojenin bir tane protonu, helyum atomunun ise iki tane protonu olduğu bilmiyordu. Bu nedenle, helyum atomunun kütlesinin hidrojen atomunun kütlesine oranı 2:1 olmalıydı (elektronlar protonlardan çok daha hafif olduklarından, elektronların atomun kütlesine olan katkısı ihmal edilebilir). Oysa gerçekte bu oran 4:1 idi. Buna göre, Rutherford ve diğer araştırmacılar atom çekirdeğinde diğer bir atom altı tanecik bulunması gerektiğini düşündüler. Bunun ispatı da 1932'de İngiliz fizikçi James Chadwick* tarafından yapıldı. Chadwick ince bir berilyum levhasını α - tanecikleri ile bombardıman ettiğinde, berilyum metali γ-ışınlarına benzeyen çok yüksek enerjili ışınlar yayımladı. Daha sonraki deneyler, bu ışınların *protonun kütlesinden biraz daha büyük bir kütleye sahip, elektrik yükü taşımayan nötür taneciklerden* oluştuğunu gösterdi. Chadwick bu tanecıklere ***nötron*** adını verdi. Kütle oranlarındaki gizem artık açıklanabiliyordu. Helyumun çekirdeğinde iki tane proton ve iki tane nötron vardı. Fakat, hidrojenin çekirdeğinde sadece bir proton vardı ve hiç nötron yoktu. Bu nedenle oran 4:1'dir.

Şekil 2.9 atomdaki temel taneciklerin (protonlar, nötronlar ve elektronlar) konumlarını göstermektedir. Başka atom altı tanecikler de vardır. Ancak atomun kimyada

[1]James Chadwick (1891 - 1972) İngiliz fizikçi. 1935'de nötronların varlığını ispat ederek Nobel Fizik Ödülü aldı.



Şekil 2.9 *Atomun protonları ve nötronları çok küçük bir çekirdeğe doluşmuşlardır. Elektronlar çekirdeğin etrafında bulutlar şeklinde gösterilmiştir.*

Çizelge 2.1 Atomaltı Taneciklerinin Kütlesi ve Yükü

Tanecik	Kütle (g)	Yük	
		Coulomb	Yük Birimi
Elektron*	$9,10938 \times 10^{-28}$	-1.6022×10^{-19}	-1
Proton	$1,67262 \times 10^{-24}$	$+1.6022 \times 10^{-19}$	$+1$
Nötron	$1,67493 \times 10^{-24}$	0	0

*Yapılan daha detaylı deneyler, elektronun kütlesini Millikan'dan daha doğru olarak vermektedir.

önemli olan üç temel bileşeni elektron, proton ve nötrondur. Çizelge 2.1 bu üç temel taneciğin yük ve kütlelerini göstermektedir.

2.3 Atom Numarası, Kütle Numarası ve İzotoplar

Atomlar içerdikleri proton ve nötron sayıları ile tanımlanabilirler. *Bir elementin atomlarının çekirdeklerinde bulunan protonların sayısına* ***atom numarası (Z)*** denir. Nötür bir atomda protonların sayısı elektronların sayısına eşittir. Bu nedenle, atom numarası aynı zamanda atomda bulunan elektron sayısını da gösterir. Bir atomun kimyasal kimliği sadece atom numarası ile belirlenebilir. Örneğin, florun atom numarası 9'dur, bu da bir flor atomunun 9 tane proton ve 9 tane elektronu olduğu anlamına gelir. Başka bir deyişle, evrende 9 tane proton içeren atomların hepsinin adı "flor"dur.

Kütle numarası (A) *bir elementin atomlarının çekirdeklerinde bulunan proton ve nötronların sayısının toplamıdır.* Bir proton içeren, nötronu bulunmayan ve en yaygın olarak rastlanan hidrojenin dışında, tüm atomların çekirdeklerinde hem protonlar hem de nötronlar vardır. Genel olarak kütle numarası aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

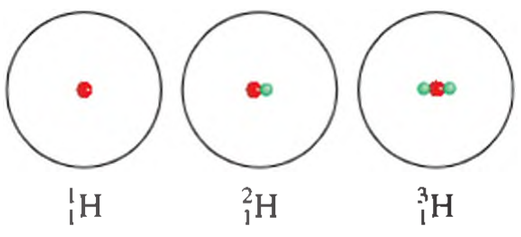
Proton ve nötronlara topluca *nükleonlar* denir.

$$\begin{aligned}\text{kütle numarası} &= \text{proton sayısı} + \text{nötron sayısı} \\ &= \text{atom numarası} + \text{nötron sayısı}\end{aligned} \tag{2.1}$$

Bir atomda bulunan nötronların sayısı, kütle numarası ile atom numarasının farkına eşittir ($A - Z$). Örneğin belli bir bor atomunun kütle numarası 12 ve atom numarası 5 ise (çekirdekte 5 tane proton vardır), buna göre nötron sayısı $12 - 5 = 7$'dir. Bu değerlerin (atom numarası, nötron sayısı ve kütle numarası) pozitif ve tam sayılı olduğuna dikkat ediniz.

Çoğu zaman belli bir elementin atomlarının tümü aynı kütleye sahip değildir. *Atom numaraları aynı, ancak kütle numaraları farklı olan atomlara* ***izotop*** adı verilir ve çoğu elementin iki veya daha çok sayıda izotopu vardır. Örneğin, hidrojenin üç izotopu vardır. Hidrojen olarak bilinen birinci izotopun bir tane protonu vardır ve nötronu yoktur. Döteryum izotopunun bir tane protonu ve bir tane nötronu, trityumun ise bir tane protonu ve iki tane nötronu vardır. Bir X elementinin atomunun atom numarası ve kütle numarası aşağıdaki gibi gösterilir.

kütle numarası → $^{A}_{Z}X$ ← atom numarası



Böylece, hidrojenin izotopları şöyle gösterilir.

$^{1}_{1}H$	$^{2}_{1}H$	$^{3}_{1}H$
hidrojen	döteryum	trityum

Kütle numaraları 235 ve 238 olan uranyumun yaygın olan iki izotopu diğer bir örnektir.

$^{235}_{92}U$ $^{238}_{92}U$

Birinci izotop atom bombaları ve nükleer reaktörlerde kullanılır. Halbuki ikinci izotop bu uygulamalar için gereken özellikleri içermez. Hidrojen dışında, elementlerin farklı izotopları kütle numaraları ile tanımlanır. Hidrojen izotoplarının ise farklı adları vardır. Buna göre yukarıdaki uranyum izotopları, uranyum-235 (uranyum iki yüz otuz beş) ve uranyum-238 (uranyum iki yüz otuz sekiz) olarak adlandırılır.

Bir elementin kimyasal özelliklerini atomlarındaki protonlar ve elektronlar belirler. Normal koşullarda nötronlar kimyasal değişimlerde rol oynamazlar. Bu nedenle, bir elementin izotoplarının kimyasal özellikleri aynıdır, yani kimyasal etkinlikleri ve oluşturdukları bileşik türleri aynıdır.

Örnek 2.1'de atom numaraları ve kütle numaraları kullanılarak proton, nötron ve elektron sayılarının hesaplanması gösterilmiştir.

Örnek 2.1

Aşağıdakilerin her biri için proton nötron ve elektron sayılarını bulunuz.
(a) $^{20}_{11}Na$ (b) $^{22}_{11}Na$ (c) ^{17}O (d) karbon – 14.

İzlenecek Yol Üst indisin kütle numarasını (A), alt indisin de atom numarasını (Z) gösterdiğini hatırlayınız. Kütle numarası daima atom numarasından büyüktür. (Buna tek istisna kütle numarasının atom numarasına eşit olduğu $^{1}_{1}H$ dir). (c) ve (d) şıklarında olduğu gibi alt indisin gösterilmediği durumlarda, atom numarası elementin adından ya da simgesinden bulunur. Atomlar nötral olduğundan, elektron sayılarını bulmak için, elektron sayısının proton sayısına eşit olduğunu hatırlayınız.

Çözüm (a) Atom numarası 11'dir. bu nedenle 11 proton vardır. Kütle numarası 20'dir, buna göre nötron sayısı = 20 – 11 = 9'dur. Elektron sayısı proton sayısına eşittir ve 11'dir.

(b) Atom numarası (a) daki ile aynıdır ve 11'dir. Kütle numarası 22'dir. Buna göre nötron sayısı = 22 – 11 = 11'dir. Elektron sayısı 11'dir. (a) ve (b) deki türlerin sodyumun kimyasal açıdan birbirine benzeyen izototopları olduğuna dikkat ediniz.

(c) Oksijen'in (O) atom numarası 8'dir, buna göre 8 proton vardır. Kütle numarası 17'dir, buna göre 17 – 8 = 9 nötron vardır.

(d) Karbon – 14, ^{14}C olarak da gösterilebilir. Karbonun atom numarası 6'dır, buna göre 14 – 6 = 8 nötronu vardır. Elektron sayısı 6'dır.

Benzer problemler: 2.15, 2.16.

Alıştırma Bakırın ^{63}Cu, izotopunda kaç tane proton, elektron ve nötron vardır?

Kavramların Değerlendirilmesi

(a) İzotoplarının bir tanesinde 117 nötron bulunan ve kütle numarası 195 olan elementin atom numarası nedir?

(b) Aşağıdaki simgelerden hangisi daha çok bilgi verir? ^{17}O ya da $_{8}O$.

2.4 Periyodik Çizelge

Günümüzde bilinen elementlerin yarısından çoğu 1800 ile 1900 yılları arasında bulunmuşlardır. O yıllarda kimyacılar çok sayıda elementin bir çok benzer özellikleri olduğunu görmüşlerdi. Elementlerin fiziksel ve kimyasal davranışlarındaki periyodik benzerliklerin anlaşılmasıyla yapı ve özellikleri ile ilgili çok miktarda bilginin sınıflandırılması gerektiği ortaya konmuş ve buda ***periyodik çizelgenin*** oluşturulmasına yol açmıştır. ***Periyodik çizelge*** *benzer kimyasal ve fiziksel özellikleri olan elementlerin birlikte gruplandırıldıkları bir çizelgedir.* Şekil 2.10'da modern periyodik çizelge görülmektedir. Burada elementler atom numaralarına göre yatay ***periyotlarda***, kimyasal özelliklerindeki benzerliklere göre ise dikey ***gruplarda*** sıralanmışlardır (atom numaraları element simgesinin üzerinde gösterilmiştir). Atom numarası 113- 118 olan elementlerin son yıllarda sentezlenmiş olduklarına ve henüz adlandırılmadıklarına dikkat ediniz.

Elementler üç sınıfa ayrılabilir – metaller, ametaller ve yarı metaller (metalimsiler). ***Metaller,*** *ısı ve elektriği iyi ileten elementlerdir.* ***Ametaller,*** genellikle *ısı ve elektriği iletmezler.* ***Yarı metaller*** ise *metallerle ametaller arası özelliklere sahiptirler.* Şekil 2.10'da görüldüğü gibi, elementlerin çoğu metaldir. Sadece 17 element ametaldir ve 8 element ise yarı metal sınıfındandır. Bir periyotta soldan sağa gidildikçe elementlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri metalden ametale doğru yavaş yavaş değişir.

1 1A																	18 8A
1 H	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Metaller

Yarı metaller

Ametaller

Şekil 2.10 *Modern periyodik çizelge. Elementler, simgeleri üzerinde verilen atom numaralarına göre dizilmişlerdir. Hidrojen (H) dışında, ametaller çizelgenin en sağında bulunurlar. Çizelgenin aşırı geniş olmaması için, alt kısımda iki sıra halinde bazı metaller ana çizelgeden ayrı olarak dizilmişlerdir. Aslında seryum'un (Ce) lantan'ı, toryum'un (Th) ise aktinyum'u (Ac) izlemesi gerekirdi. 1–18 grup gösterimi IUPAC tarafından önerilmiş olmasına rağmen yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu kitapta grup numaraları standart US gösterimi (1A–8A) ve (1B–8B) kullanılmıştır. Atom numarası 113–118 arasında olan elementler henüz isimlendirilmemiştir.*

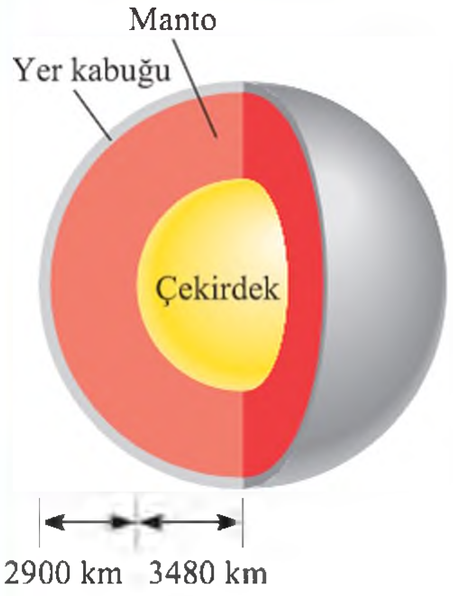
Elementlerin Dünyada ve Canlı Sistemlerde Dağılımı

Elementlerin çoğu doğal olarak bulunurlar. Bu elementler dünyada nasıl dağılmışlardır ve hangileri canlı sistemler için gereklidir?

Yer kürenin kabuğu yüzeyden yaklaşık 40 km (24 mil kadar) derinliğe uzanır. Teknik zorluklar nedeniyle bilim adamları yer kürenin iç kısımlarını kabuğu kadar kolay araştıramamışlardır. Yine de dünyanın merkezinde büyük oranda demirden oluşan katı halde bir çekirdek olduğuna inanılmaktadır. Çekirdeğin etrafında demir, karbon, silisyum ve kükürtten oluşan ve *manto* adı verilen sıcak bir akışkan tabaka bulunmaktadır.

Doğada bulunan 83 elementten 12 tanesi yer kabuğunun kütlece % 99,7'sini oluşturur. Bunlar doğadaki bolluk oranlarındaki azalma sırasına göre; oksijen (O), silisyum (Si), alüminyum (Al), demir (Fe), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), sodyum (Na), potasyum (K), titan (Ti), hidrojen (H), fosfor (P) ve mangan (Mn)'dır. Elementlerin doğadaki bolluk oranlarını tartışırken, (1) elementlerin yer kabuğunda eşit olarak dağılmadıkları ve (2) çoğu elementin bileşikler halinde bulunduğu unutulmamalıdır. Daha ilerideki bölümlerde görüleceği gibi, saf elementlerin bileşiklerinden elde edilmelerinde kullanılan bir çok yöntem vardır.

Aşağıdaki çizelgede insan vucudundaki gerekli elementlerin listesi verilmiştir. Bunlar arasında özellikle ilginç olanları vücut kütlesinin yaklaşık yüzde 0,1'ini oluşturan demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn), iyot (I), ve kobalt (Co) gibi *eser elementlerdir*. Bu elementler büyüme gibi biyolojik işlevler, metabolizma için oksijen taşınımı ve hastalıklara karşı savunma için gereklidir. Vücudumuzda bu elementlerin miktarına ilişkin hassas bir denge vardır. Bu elementlerin uzun bir süre devam eden fazlalığı ya da eksikliği ciddi hastalıklara, zeka geriliğine, hatta ölüme bile yol açabilir.

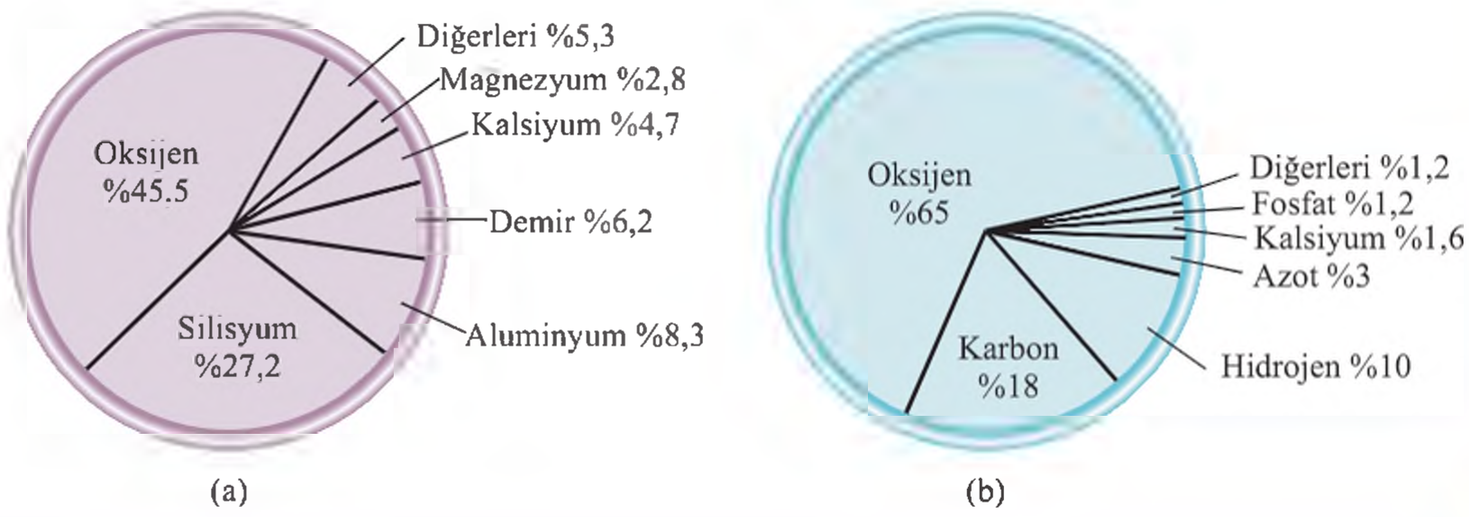


Yerkürenin içsel yapısı

İnsan Vücudunda Gerekli Elementler

Element	Kütle Yüzdesi*	Element	Kütle Yüzdesi*
Oksijen	65	Sodyum	0,1
Karbon	18	Mağnezyum	0,05
Hidrojen	10	Demir	<0,05
Azot	3	Kobalt	<0,05
Kalsiyum	1,6	Bakır	<0,05
Fosfor	1.2	Çinko	<0,05
Potasyum	0.2	İyot	<0,05
Kükürt	0.2	Selenyum	<0,01
Klor	0.2	Flor	<0,01

*Kütle yüzdesi 100 g örnekteki elementin gram cinsinden değeridir.



(a) Elementlerin doğada kütlece yüzde bulunma miktarları. Örneğin,oksijenin bolluğu yüzde 45,5'tir. Yani, yer kabuğundan alınan 100 g örneğin ortalama 45,5 gramı oksijen elementidir. (b) İnsan vücudunda bulunan elementlerin kütlece yüzde bollukları.

Elementler çoğu zaman toplu olarak periyodik çizelgedeki grup numaraları ile anılırlar (1A Grubu, 2A Grubu gibi). Ancak, kolaylık açısından bazı element gruplarına özel isimler verilmiştir. *1A Grubu elementleri (Li, Na, K, Rb, Cs, ve Fr)* ***alkali metaller****. 2A Grubu elementleri (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, ve Ra)* ***toprak alkali metaller*** olarak adlandırılır. *7A Grubu elementleri (F, Cl, Br, I, ve At)* ***halojenler*** *ve 8A Grubu elementleri (He, Ne, Ar, Kr, Xe, ve Rn)* ***asal gazlar*** *ya da* ***soy gazlar*** olarak bilinir.

Periyodik çizelge, elementlerin özellikleri arasında sistematik ilişkiler kurmamızı sağlayan ve kimyasal davranışları hakkında öngörüde bulunmamıza yardımcı olan kullanışlı bir araçtır. Bölüm 8'de, kimyanın bu önemli yapı taşını daha yakından inceleyeceğiz.

Sayfa 49'daki "Kimya İşbaşında" yazısı yeryüzünde ve insan vücudunda elementlerin dağılımını anlatmaktadır.

Kavramların Değerlendirilmesi

Periyodik Çizelgeye bakıldığında, periyot boyunca soldan sağa gidildikçe mi, yoksa grupta yukarıdan aşağıya gidildikçe mi kimyasal özellikler daha çok değişir?

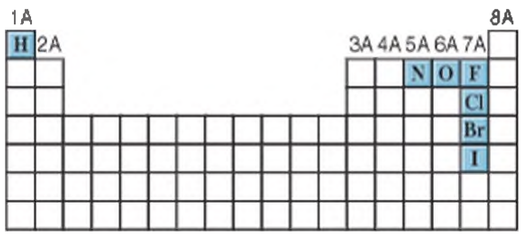
2.5 Moleküller ve İyonlar

Tüm elementler arasında, doğada tek başına atomlar halinde bulunan elementler, periyodik çizelgede 8A Grubundaki altı tane asal gazdır (He, Ne, Ar, Kr, Xe, ve Rn). Bu nedenle, bu elementlere *tek atomlu* gazlar denir. Oysa, maddelerin büyük çoğunluğu atomların bir araya gelmesinden oluşan moleküllerden ya da iyonlardan oluşmuştur.

Moleküller

Kimyasal bağları Bölüm 9 ve 10'da ele alacağız

Molekül, *en az iki atomun belli bir düzende, kimyasal kuvvetlerle (*diğer adıyla *kimyasal bağlarla) bir arada tutulduğu atomlar topluluğudur.* Bir molekülde tek bir elementin atomları bulunabileceği gibi, iki veya daha çok sayıda elementin atomları sabit oranlar yasasına uygun biçimde(Kesim 2.1) bellı bir oranda birleşmiş olarak da bulunabilir. Bileşikler tanımları gereği birden çok element içerdiklerine göre, her molekül bileşik olmayabilir (Kesim 1.4'e bakınız). Örneğin, hidrojen gazı saf bir elementtir, ancak iki tane hidrojen atomu içeren moleküllerden oluşur. Su ise, hidrojen ve oksijen içeren moleküler bir bileşiktir. Su molekülünde H atomlarının O atomlarına oranı ikiye birdir. Aynı atomlar gibi, moleküller de elektrik yükü bakımından nötürdür.



İki atomlu molekül halinde bulunan elementler

H_2 olarak gösterilen hidrojen molekülüne ***diatomik (iki atomlu) molekül*** denir. Çünkü bu molekül *sadece iki atom içerir*. Normal olarak iki atomlu moleküller halinde bulunan diğer elementler, azot (N_2), oksijen (O_2) ve 7A Grubu elementleri olan flor (F_2), klor (Cl_2), brom (Br_2), iyottur (I_2). İki atomlu moleküller farklı elementlerin atomlarından da oluşabilir. Hidrojen klorür (HCl) ve karbon monoksit (CO) bunlara örnek olarak gösterilebilir.

Moleküllerin büyük çoğunluğu ikiden çok atom içerir. Bunlar üç tane oksijen atomundan oluşan ozonda (O_3) olduğu gibi aynı elementin atomları olabilir ya da iki veya daha çok sayıda elementin atomlarının birleşmesinden oluşabilir. *İkiden çok atom içeren moleküllere* ***poliatomik (çok atomlu) moleküller*** denir. Su (H_2O) ve amonyak (NH_3) aynı ozon gibi, çok atomlu moleküllerdir.

İyonlar

Pozitif veya negatif yükü olan bir atoma ya da atomlar grubuna ***iyon*** denir. Kimyasal tepkime adını verdiğimiz olağan kimyasal değişimlerde, atomun çekirdeğinde bulunan pozitif yüklü protonların sayısı değişmezken, eksi yüklü elektronlar kaybedilebi-

lır veya kazanılabilir. Nötür bır atomdan bir ya da daha çok sayıda elektronun kaybedilmesi sonucunda *pozitif yüklü bir iyon*, yani ***katyon*** oluşur. Örneğin, sodyum atomu kolaylıkla bır tane elektron kaybedip sodyum katyonuna, Na^+, dönüşür.

Bölüm 8'de farklı elementlerin atomlarının neden belli sayıda elektron kazandıklarını ya da kaybettiklerini göreceğiz.

Na Atomu	Na^+ İyonu
11 proton	11 proton
11 elektron	10 elektron

Diğer taraftan, ***anyon***, elektron sayısındaki artış nedeniyle, *yüklü negatif olan bir iyondur*. Örneğin, klor atomu bır elektron alarak, klorür iyonuna dönüşür. Cl^-:

Cl Atomu	Cl^- İyonu
17 proton	17 proton
17 elektron	18 elektron

Sofra tuzu olarak bilinen sodyum klorüre (NaCl) ***iyonik bileşik*** denir. Çünkü *katyon ve anyonlardan oluşmuştur*.

Atomlar birden fazla elektron kaybedebilir veya kazanabilir. Birden fazla elektronun kaybedilmesi veya kazanılması ile oluşan iyonlara örnekler, Mg^{2+}, Fe^{3+}, S^{2-}, N^{3-} Na^+ ve Cl^- dür. Bu iyonlara ***tek atomlu iyonlar*** denir. Çünkü bunlarda *sadece bir atom vardır*. Şekil 2.11' de bazı tek atomlu iyonlar ve yükleri görülmektedir. Bir kaç istisna dışında metaller katyonları, ametaller ise anyonları oluştururlar.

Ayrıca, iki veya daha çok sayıda atom birleşerek, pozitif ya da negatif yüklü bir iyon oluşturabilir. OH^- (hidroksit iyonu), CN^- (siyanür iyonu) ve NH_4^+(amonyum iyonu) gibi ***poliatomik iyonlar*** ya da çok atomlu iyonlar, *birden çok atom içeren iyonlardır*.

Kavramların Değerlendirilmesi

(a) S_8 neyi ifade eder? 8S'den farkı nedir?
(b) Aşağıdaki ıyonların proton ve elektron sayısını bulunuz.
(a) P^{3-} ve (b) Ti^{4+}.

1 1A																	18 8A
	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	
Li^+													C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-	
Na^+	Mg^{2+}	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	Al^{3+}		P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	
K^+	Ca^{2+}				Cr^{2+} Cr^{3+}	Mn^{2+} Mn^{3+}	Fe^{2+} Fe^{3+}	Co^{2+} Co^{3+}	Ni^{2+} Ni^{3+}	Cu^+ Cu^{2+}	Zn^{2+}				Se^{2-}	Br^-	
Rb^+	Sr^{2+}									Ag^+	Cd^{2+}		Sn^{2+} Sn^{4+}		Te^{2-}	I^-	
Cs^+	Ba^{2+}									Au^+ Au^{3+}	Hg_2^{2+} Hg^{2+}		Pb^{2+} Pb^{4+}				

Şekil 2.11 *Çok bilinen tek atomlu iyonlar ve periyodik çizelgedeki yerleri. Hg_2^{2+} iyonunun iki tane atom içerdiğine dikkat ediniz.*

2.6 Kimyasal Formüller

Kimyacılar *moleküllerin ve iyonik bileşiklerin bileşimini kimyasal simgelerle ifade etmek için* ***kimyasal formüller*** kullanırlar. Bileşimden kastımız, bileşikteki element ve atomların birleşme oranlarıdır. Burada başlıca iki tür formülle ilgileneceğiz: Molekül formülü ve kaba formül.

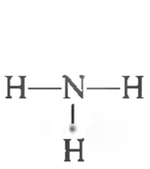
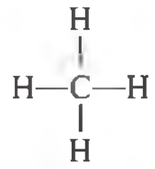
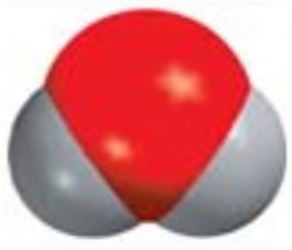
Molekül Formülü

Molekül formülü *bir maddenin en küçük biriminde bulunan elementlerin atom sayısını tam olarak gösteren formüldür.* Molekül konusu incelenirken verilen örneklerde molekül formülleri parantez içinde verilmişti. Buna göre, hidrojenin molekül formülü H_2, oksijenin O_2, ozonun O_3, ve suyun ise H_2O'dur. Bu formüllerde alt indis herhangi bir elementin atom sayısını gösterir. H_2O'da O'nun alt indisi yoktur, çünkü bir su molekülünde yalnızca bir tane oksijen atomu bulunur ve formüllerde "bir" rakamı gösterilmez. Oksijen (O_2) ve ozonun (O_3), oksijen elementinin allotropları olduğuna dikkat ediniz. ***Allotrop,*** *bir elementin iki veya daha çok sayıdaki farklı biçimlerine* verilen isimdir. Karbon elementinin allotropları olan elmas ve grafit, gerek özellikleri gerekse maliyetleri bakımından birbirinden çok farklıdır.

Molekül Modelleri

Moleküller doğrudan doğruya gözle algılanamayacak kadar küçüktür. Molekülleri gözümüzün önünde canlandırabilmenin etkin bir yolu, molekül modelleri kullanmaktır. Günümüzde iki tip standart molekül modeli kullanılmaktadır: *Top–çubuk modeli ve uzay—dolgu modeli* (Şekil 2.12). Top ve çubuk modellerinde atomlar, üzerlerinde delikler bulunan tahta ya da plastik toplarla gösterilir. Bu modellerde kimyasal bağları göstermek için çubuklar veya yaylar kullanılır. Çubukların atomlar arasında oluşturduğu açılar, yaklaşık olarak gerçek moleküldeki bağ açılarını gösterir. H atomu dışında toplar aynı büyüklüktedir ve her elementin atomu farklı bir renkle gösteril-

Atomların renk kodları için kitabın en son sayfasına bakınız.

	Hidrojen	Su	Amonyak	Metan
Molekül formülü	H_2	H_2O	NH_3	CH_4
Yapı formülü	H—H	H—O—H		
Top ve çubuk modeli				
Uzay-dolgu modeli				

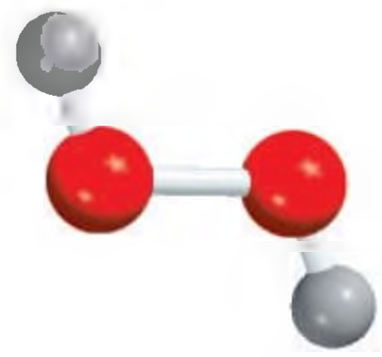
Şekil 2.12 *Çok bilinen dört molekülün molekül formülleri, yapı formülleri ve molekül modelleri.*

miştir. Uzay—dolgu modellerinde ise atomlar kesilmiş toplar biçiminde olup, toplar birbirlerine geçmeli olarak bağlanmışlardır. Bu nedenle, bu modellerde bağlar görünmez. Topların boyutları atom boyutları ile orantılıdır. Molekül modeli oluşturmak için önce *molekülde atomların birbirine nasıl bağlandığını gösteren* ***yapısal formül (yapı formülü)*** çizilir. Örneğin, su molekülünde H atomlarının her ikisinin de O atomuna bağlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle suyun yapı formülü H—O—H dır. Atom simgelerini birleştiren çizgiler kimyasal bağları temsil etmektedir.

Top ve çubuk modellerinin yapılması oldukça kolay olup, bunlar atomların üç boyutlu dizilişini açıkça gösterir. Ancak bu modellerde topların boyutu atom boyutları ile orantılı değildir. Çubuklar molekülde atomların arasındaki uzaklığı abartılı olarak gösterir. Uzay-dolgu modelleri atom boyutlarındaki farklılıkları da gösterdiğinden daha gerçekçidir. Ancak bunların yapılması uzun sürer ve uzayda atomların yerlerini çok iyi göstermezler. Bu kitapta her iki model sıkça kullanılacaktır.

Kaba Formüller (Empirik Formüller)

Antiseptik özelliği olan, saç bakımı ve tekstil'de ağartıcı olarak kullanılan hidrojen peroksidin molekül formülü H_2O_2 dir. Bu formül hidrojen peroksit molekülünün iki tane hidrojen ve iki tane oksijen içerdiğini gösterir. Bu molekülde hidrojen atomlarının oksijen atomlarına oranı 2:2 veya basitçe 1:1 olup hidrojen peroksidin kaba formülü HO'dur. Buna göre. ***kaba formül*** *bir molekülde hangi elementlerin bulunduğunu ve bu elementlerin atomlarının en basit tam sayılı oranını gösterir,* ancak moleküldeki atomların gerçek sayısını göstermeyebilir. Başka bir örnek olarak, roket yakıtı olarak kullanılan hidrazine (N_2H_4) bakalım. Hidrazinin kaba formülü NH_2'dir. Azotun hidrojene oranı gerek molekül formülünde (N_2H_4) gerekse kaba formülde (NH_2) 1:2 olduğu halde. bir hidrazin molekülünde bulunan N ve H atomlarının gerçek sayısını (ikı ve dört) sadece molekül formülünü gösterir.



H_2O_2

"Empirik" sözcüğü "deneyden türetilmiş" anlamına gelir. Bölüm 3'te göreceğimiz gibi empirik (kaba) formüller deneysel olarak bulunur.

Kaba ya da empirik formüller *en basit* kimyasal formüllerdir. Bunlar molekül formülündeki alt indislerin mümkün olan en küçük tam sayıya dönüştürülmesi ile elde edilir. Molekül formülleri ise moleküllerin *gerçek* formülleridir. Bir bileşiğin molekül formülünü biliyorsak kaba formülünü de biliriz, ancak bunun tersi geçerli değildir. O zaman kimyacılar niçin kaba formüllerle ilgilenir? Bölüm 3'te görüleceği gibi, kimyacılar bilinmeyen bir bileşiği analiz ettiklerinde, önce bileşiğin kaba formülünü saptarlar ve sonra ek bilgilerin yardımıyla molekül formülünü çıkarmak mümkün olur.

Bir çok molekül için molekül formülü ve kaba formül aynıdır. Su (H_2O), amonyak (NH_3), karbon dioksit (CO_2) ve metan (CH_4) buna örneklerdir.

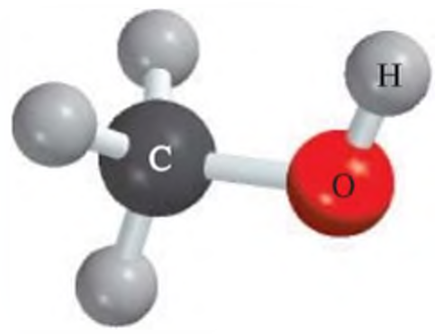
Örnek 2.2 ve 2.3, molekül modellerinden molekül formüllerinin ve molekül formüllerinden kaba formüllerin yazılabilmesi ile ilgilidir.

Örnek 2.2

Yan tarafta gösterilen top- çubuk modeline bakarak, organik bir çözücü ve antifriz olarak kullanılan metanolün molekül formülünü yazınız.

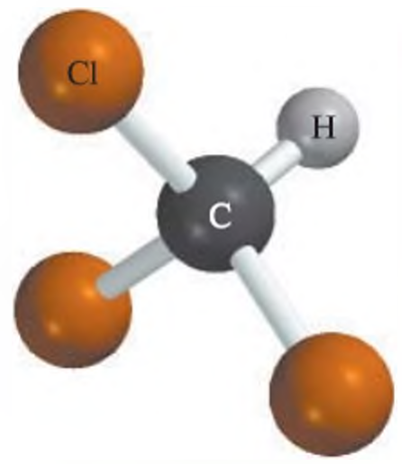
Çözüm Kitabın en arka sayfasındaki renklerden atomları belirleyiniz. Molekülde dört tane H, bir tane C ve bir tane O atomu bulunmaktadır. Bu nedenle molekül formülü CH_4O'dur. Ancak metanolün molekül formülü CH_3OH şeklinde yazılır, çünkü bu formül molekülde atomların birbirine nasıl bağlandıklarını da gösterir.

Alıştırma Çözücü ve temizlik maddesi olarak kullanılan kloroformun molekül formülünü yazınız. Kloroformun top- çubuk modeli sayfa 54'te, yanda gösterilmiştir.



Metanol

Benzer problemler: 2.47, 2.48.



Kloroform

Örnek 2.3

Aşağıdaki moleküllerin kaba formüllerini yazınız: (a) Kaynak yapımında kullanılan asetilen (C_2H_2); (b) kan şekeri olarak bilinen glukoz ($C_6H_{12}O_6$); ve (c) anestezide kullanılan, "güldürücü gaz" olarak bilinen ve sprey kutularında da itici güç sağlayan diazot monoksit (N_2O).

İzlenecek Yol Kaba formülü yazmak için, molekül formülündeki alt indislerin mümkün olan en küçük tam sayılara dönüştürülmesi gerektiğini hatırlayınız.

Çözüm

(a) Asetilende iki tane karbon, iki tane hidrojen atomu vardır. Alt indisleri 2'ye bölerek, kaba formülü CH olarak buluruz.

(b) Glukozda 6 tane karbon, 12 tane hidrojen ve 6 tane oksijen atomu vardır. Alt indisleri 6'ya bölerek CH_2O kaba formülünü elde ederiz. Alt indisleri 3'e bölseydik $C_2H_4O_2$ formülünü bulurduk. Gerçi, $C_2H_4O_2$ formülünde karbon atomlarının hidrojen ve oksijen atomlarına oranı (1:2:1) olup bu atomların $C_6H_{12}O_6$ formülündeki oranıyla aynıdır, ancak, $C_2H_4O_2$ formülünde alt indisler mümkün olan en küçük tam sayılar olmadığından, bu formül en basit formül değildir.

(c) N_2O'da alt indisler zaten mümkün olan en küçük tam sayılar olduğundan, diazot oksitin kaba formülü ile molekül formülü aynıdır.

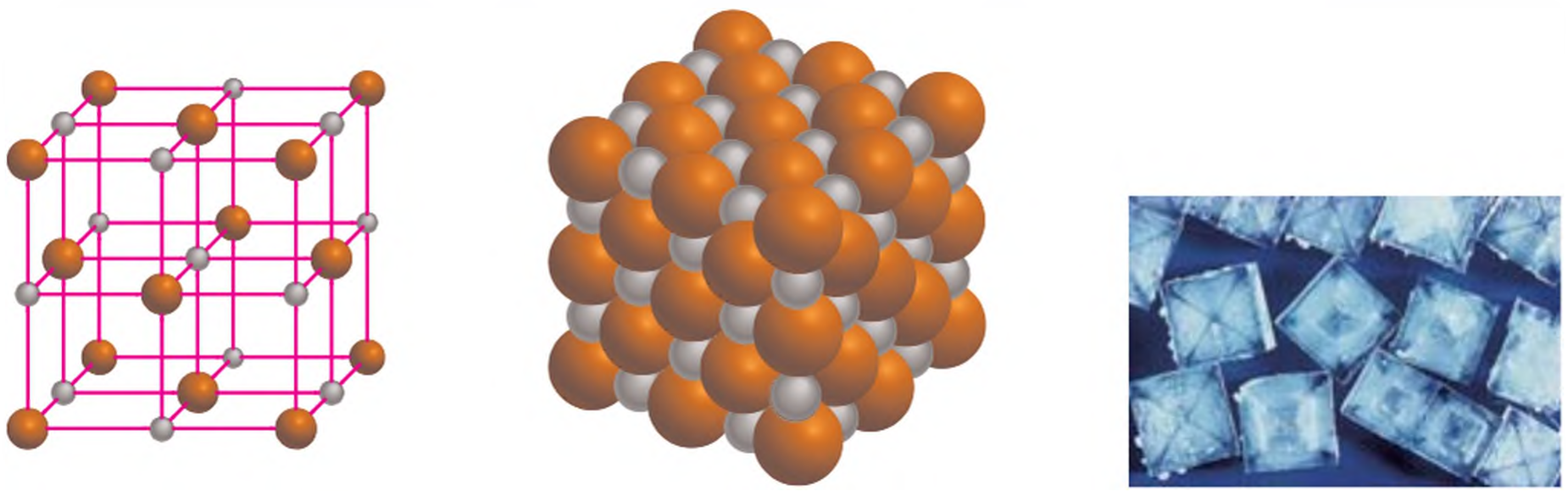
Alıştırma Kahve ve çayda bulunan ve bir uyarıcı madde olan kafeinin ($C_8H_{10}N_4O_2$) kaba formülünü yazınız.



Sodyum klorür oluşturmak üzere sodyum metalinin klor gazı ile tepkimesi.

İyonik Bileşiklerin Formülleri

İyonik bileşiklerin formülleri çoğu zaman kaba formülleri ile aynıdır. Çünkü, iyonik bileşikler bağımsız molekül birimlerinden oluşmazlar. Örneğin, katı sodyum klorür üç boyutlu ağ örgü yapıda dizilmiş eşit sayıda Na^+ ve Cl^- iyonlarından oluşur (Şekil 2.13). Böyle bir bileşikte katyonların anyonlara oranı 1:1 olup bileşik elektriksel açıdan yüksüzdür. Şekil 2.13'de görebileceğiniz gibi NaCl'deki Na^+ iyonlarından hiçbiri sadece belli bir Cl^- iyonuna bağlı değildir. Aslında Na^+ iyonlarının her birinin etrafında altı tane Cl^- iyonu vardır. Ayrıca bunun tersi de geçerlidir. Yani her Cl^- iyonu altı tane Na^+ iyonu ile sarılmıştır. Bu nedenle, NaCl, sodyum klorürün kaba formülüdür. Başka iyonik bileşiklerde gerçek yapı farklı olabilir. Ancak bileşikte katyon ve anyonlar elektriksel açıdan nötür olacak biçimde dizilirler. Katyon ve anyon yüklerinin iyonik bileşiğin formülünde gösterilmediğine dikkat ediniz.



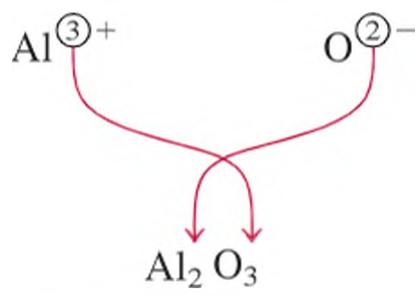
(a) (b) (c)

Şekil 2.13 *(a) Katı NaCl'ün yapısı. (b) Gerçekte katyonlar anyonlarla temas halindedir. (a) ve (b)'de daha küçük olan küreler Na^+ iyonlarını, büyük küreler ise Cl^- iyonlarını temsil etmektedir. (c) NaCl kristalleri.*

İyonik bileşiklerin elektriksel açıdan nötür olabilmeleri için birim formüldeki anyon ve katyon yüklerinin toplamı sıfır olmalıdır. Katyon ve anyonun yükleri farklı ise formülün nötür olması için şu kural uygulanır: *Katyonun alt indisi sayısal açıdan anyonun yüküne, anyonun alt indisi ise katyonun yüküne eşittir.* Katyon ve anyon yükleri birbirine eşit ise alt indislere gerek yoktur. İyonik bileşiklerin çoğunun formülü kaba formül olduğundan, bu kural alt indis oranlarının daima en küçük tam sayılara indirgenmesine dayanmaktadır. Şimdi bazı örneklere bakalım.

Anyon ve katyon yükleri için Şekil 2.11'e bakınız.

- **Potasyum Bromür.** Potasyum iyonu, K^+, ile bromür iyonu, Br^-, iyonik bir bileşik olan potasyum bromürü oluşturmak üzere birleşirler. İyon yüklerinin toplamı $+1 + (-1) = 0$ olduğundan alt indislere gerek yoktur ve formül KBr'dir.
- **Çinko İyodür.** Çinko iyonu, Zn^{2+}, ile iyodür iyonu, I^-, çinko iyodür oluşturmak üzere birleşirler. Bir tane Zn^{2+} iyonu ile bir tane I^- iyonunun yüklerinin toplamı $+2 + (-1) = +1$ dir. Yüklerin toplamını sıfıra eşitlemek için anyonun -1 yükünü 2 ile çarpıp, iyodun simgesine "2" alt indisini koyarız. Bu nedenle, çinko iyodürün formülü ZnI_2'dir.
- **Aluminyum Oksit.** Katyon Al^{3+}, oksijen anyonu ise O^{2-} dir. Aşağıdaki gösterim bu katyon ve anyondan oluşan bileşiğin alt indislerini bulmamıza yardımcı olur:



Yüklerin toplamı $2(+3) + 3(-2) = 0$'dır. Bu nedenle alumnyum oksitin formülü Al_2O_3'tür.

Her üç örnekte de alt indislerin en küçük oranlarda olduğuna dikkat ediniz.

Örnek 2.4

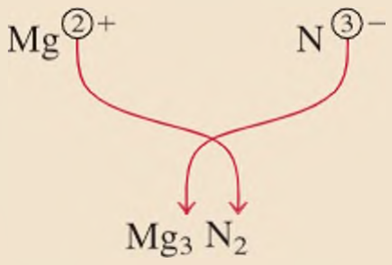
Mg^{2-} ve N^{3-} iyonlarını içermekte olan, magnezyum nitrür'ün formülünü yazınız.

İzlenecek Yol Elektrik olarak nötürlük, yani katyonların toplam yükünün anyonların toplam yüküne eşit olma zorunluluğu, iyonik bileşiklerin formüllerini yazmada bize yol göstericidir. Mg^{2-} ve N^{3-} üzerindeki yükler birbirine eşit olmadığından, formülün MgN olamayacağını biliyoruz. Bunun yerine, formülü Mg_xN_y olarak yazarız. Burada x ve y alt indisleri belirlenmesi gereken katsayılardır.

Çözüm Elektrikçe nötürlüğü sağlamak için, aşağıdaki eşitlik sağlanmalıdır:

$$(+2)x + (-3)y = 0$$

Yukarıdaki eşitliği çözdüğümüzde $x/y = 3/2$ elde ederiz. Buradan $x = 3$ ve $y = 2$ elde edilir ve formülü aşağıdaki gibi yazabiliriz.



Kontrol Altindisler en küçük tamsayılı atom oranına indirgenmiştir, çünkü bir iyonik bileşiğin kimyasal formülü genellikle onun kaba formülüdür.

Alıştırma Aşağıdaki iyonik bileşiklerin formüllerini yazınız: (a) kromsülfat (Cr^{3-} ve SO_4^{2-} iyonlarını içerir) ve (b) titanyum oksit (Ti^{4-} ve O^{2-} iyonlarını içerir).

Benzer problemler: 2.43, 2.44.



Magnezyum havada yandığında hem magnezyum oksit hem de magnezyum nitrür oluşur.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda verilen her bir gösterimi, şu iyonik bileşiklerle eşleştiriniz: Al_2O_3, LiH, Na_2S, $Mg(NO_3)_2$. (Yeşil küreler katyonları kırmızı küreler anyonları gösterir.)



(a) (b) (c) (d)

2.7 Bileşiklerin Adlandırılması

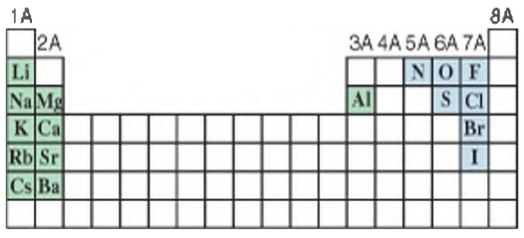
Kimya henüz genç bir bilim iken ve bilinen bileşiklerin sayısı az iken bileşiklerin adlarını ezberlemek mümkündü. Bu adların çoğu bileşiklerin fiziksel görünümü, özellikleri, kaynakları, ya da uygulamalarından elde edilmişti. Örneğin magnezyum sütü, güldürücü gaz, kireç taşı, kostik soda, soda, yıkama sodası, içme sodası gibi.

Günümüzde bilinen bileşiklerin sayısı 66 milyonu geçmiştir. Neyseki bunların adlarını ezberlemek gerekmemektedir. Yıllar geçtikçe kimyacılar, kimyasal maddeleri adlandırmak için açık seçik bir sistem geliştirmişlerdir. Bu sistemin kuralları dünya çapında kabul edilmiş, böylece hem kimyacılar arasında bilgi alışverişi kolaylaşmış, hem de çok sayıda farklı maddenin adlandırılması için yararlı bir yöntem oluşturulmuştur. Bu kurallara hemen şimdi hakim olmamız, bundan sonraki kimya derslerimizde çok yararlı olacaktır.

Kimyasal *adlandırma* ya da kimyasal bileşiklerin adlandırılmasına başlarken, önce inorganik bileşikleri organik bileşiklerden ayırmalıyız. ***Organik bileşikler*** *karbon içerirler ve karbon çoğu zaman hidrojen, oksijen, azot, ve kükürt elementleri ile bileşik halinde bulunur.* Geriye kalan diğer bütün bileşikler ***inorganik bileşikler*** olarak sınıflandırılır. Ancak, karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2), karbon disülfür (CS_2) gibi karbon içeren bileşikler ve siyanür (CN^-), karbonat (CO_3^{2-}) ve bikarbonat (HCO_3^-) grupları içeren bileşikler inorganik olarak düşünülür. Kesim 2.8'de organik bileşiklere kısaca giriş yapılacaktır.

Adlandırmayı düzenlemek ve basitleştirmek amacı ile inorganik bileşikleri dört sınıfa ayırabiliriz: iyonik bileşikler, moleküler bileşikler, asitler ve bazlar ve hidratlar.

Elementlerin adları ve simgeleri için ön sayfalara bakınız.



En reaktif metaller (yeşil) ile en reaktif ametaller (mavi) iyonik bileşikleri oluştururlar.

İyonik Bileşikler

Kesim 2.5'te iyonik bileşiklerin katyonlar (artı yüklü iyonlar) ve anyonlardan (eksi yüklü iyonlar) oluştuğunu öğrenmiştik. Önemli bir iyon olan amonyum iyonu (NH_4^+), dışında, incelediğimiz tüm katyonlar metal atomlarından kaynaklanır. Metal katyonları da adlarını elementlerinden alırlar. Örneğin,

Element		Katyon Adı	
Na	sodyum	Na^+	sodyum iyonu (sodyum katyonu)
K	potasyum	K^+	potasyum iyonu (potasyum katyonu)
Mg	magnezyum	Mg^{2+}	magnezyum iyonu (magnezyum katyonu)
Al	alumınyum	Al^{3+}	aluminyum iyonu (alüminyum katyonu)

Animasyon
Bir iyonik bileşiğin oluşumu

İyonik bileşiklerin çoğu yalnızca *iki elementten oluşan* ***ikili bileşiklerdir***. İkili iyonik bileşiklerde, önce metal katyonunun adı söylenir, sonra da ametal anyonun adı verilir. Buna göre NaCl'nin adı sodyum klorürdür. Anyonun adı, element adına (klor)

Çizelge 2.2 Çok Rastlanan Bazı Tek Atomlu Anyonların "ür" Adlandırması ve Periyodik Çizelgedeki Yerleri

4A Grubu	5A Grubu	6A Grubu	6A Grubu
C karbür (C^{4-})*	N nitrür (N^{3-})	O aksit (O^{2-})	F florür (F^-)
Si silisür (Si^{4-})	P fosfür (P^{3-})	S sülfür (S^{2-})	Cl klorür (Cl^-)
		Se selenür (Se^{2-})	Br bromür (Br^-)
		Te telürür (Te^{2-})	I İyodür (I^-)

*Karbür adı aynı zamanda C_2^{2-} anyonu için de kullanılır.

"ür" son eki eklenerek oluşturulur. Potasyum bromür (KBr), çinko iyodür (ZnI_2) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) de ikili bileşiklerdir. Çizelge 2.2'de çok bilinen bazı tek atomlu anyonların adları ve periyodik çizelgedeki yerleri gösterilmiştir.

"Ür" son eki farklı elementler içeren anyonlar için de kullanılır. Örneğin siyanür (CN^-) gibi. Buna göre KCN, potasyum siyanür olarak adlandırılır. KCN gibi *üç elementten oluşan bileşiklere* ***üçlü bileşikler*** denir. Çizelge 2.3'te çok bilinen bazı katyon ve anyonların adları verilmiştir.

Bazı metaller, özellikle geçiş metalleri birden çok katyon oluşturabilirler. Örneğin demir iki tane katyon oluşturur: Fe^{2+} ve Fe^{3+}. Az da olsa hala kullanılan daha eski bir adlandırma yönteminde ise, düşük artı yük içeren katyon "öz", yüksek artı yük içeren katyon ise "ik" son eki takılarak adlandırılır:

Fe^{2+}	ferröz iyonu
Fe^{3+}	ferrik iyonu

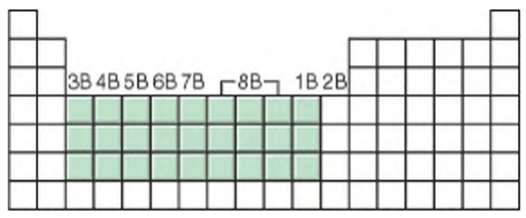
Bu iyonların klorla oluşturdukları bileşiklerin adları da aşağıdaki gibi olur:

$FeCl_2$	ferröz klorür
$FeCl_3$	ferrik klorür

İyonları bu şekilde adlandırmanın bazı eksiklikleri vardır. Öncelikle, "öz" ve "ik" son ekleri söz konusu katyonların gerçek yükü ile ilgili bilgi vermez. Örneğin, ferrik iyonu Fe^{3+} dir, ancak bakırın kuprik olarak adlandırılan katyonu Cu^{2+} dır. Ayrıca, "öz" ve "ik" adlandırması sadece bir elementin iki farklı katyonu için kullanılabilir. Halbuki bazı metal elementler bileşiklerinde üç veya daha çok artı yük alabilir. Bu nedenle farklı katyonları Romen rakamları ile göstermek gittikçe yaygınlaşmıştır. Buna *Stock*[1] *sistemi* denir. Bu sistemde, artı bir yük için Romen rakamı I, artı iki yük için II kullanılır. Örneğin, mangan (Mn) atomlarının çeşitli artı yükleri bulunabilir:

Mn^{2+}: MnO	mangan(II) oksit
Mn^{3+}: Mn_2O_3	mangan(III) oksit
Mn^{4+}: MnO_2	mangan(IV) oksit

Bu bileşiklerin adları mangan-iki oksit, mangan-üç oksit ve mangan-dört oksit olarak okunur. Stok sistemine göre ferröz ve ferrik iyonları sırasıyla demir(II) ve demir(III) olarak adlandırılır; ferröz klorür demir- iki klorür, ferrik klorür ise demir-üç klorür olur.



Geçiş metalleri 1B ve 3B- 8B Grubunda bulunan elementlerdir (bak Şekil 2.10).



Solda $FeCl_2$, sağda $FeCl_3$ görülmektedir.

Roman rakamlarının metal katyonları üzerindeki yükü gösterdiğini unutmayınız

[1] Alfred E. Stock (1876 – 1946) Alman kimyacı. Stock çoğu araştırmasını bor, berilyum ve silisyum bileşiklerinin sentezi ve tanımlanması konularında yaptı. Civa zehirlenmesinin zararlarını ilk inceleyen bilim insanıdır.

Çizelge 2.3 Çok Rastlanan Bazı İnorganik Katyon ve Anyonlar

Katyon	Anyon
Alüminyum (Al^{3+})	Bromür (Br^-)
Amonyum (NH_4^+)	Karbonat (CO_3^{2-})
Baryum (Ba^{2+})	Klorat (ClO_3^-)
Kadmiyum (Cd^{2+})	Klorür (Cl^-)
Kalsiyum (Ca^{2+})	Kromat (CrO_4^{2-})
Sezyum (Cs^+)	Siyanür (CN^-)
Krom(III) ya da kromik (Cr^{3+})	Dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$)
Kobalt(II) ya da kobaltöz (Co^{2+})	Dihidrojen fosfat ($H_2PO_4^-$)
Bakır(I) ya da kupröz (Cu^+)	Florür (F^-)
Bakır(II) ya da kuprik (Cu^{2+})	Hidrür (H^-)
Hidrojen (H^+)	Hidrojen karbonat ya da bikarbonat (HCO_3^-)
Demir(II) ya da ferröz (Fe^{2+})	Hidrojen fosfat (HPO_4^{2-})
Demir(III) ya da ferrik (Fe^{3+})	Hidrojen sülfat ya da bisülfat (HSO_4^-)
Kurşun(II) ya da plumböz (Pb^{2+})	Hidroksit (OH^-)
Lityum (Li^+)	İyodür (I^-)
Magnezyum (Mg^{2+})	Nitrat (NO_3^-)
Mangan(II) ya da manganöz (Mn^{2+})	Nitrür (N^{3-})
Cıva(I) ya da merküröz (Hg_2^{2+})*	Nitrit (NO_2^-)
Cıva(II) ya da merkürik (Hg^{2+})	Oksit (O^{2-})
Potasyum (K^+)	Permanganat (MnO_4^-)
Gümüş (Ag^+)	Peroksit (O_2^{2-})
Sodyum (Na^+)	Fosfat (PO_4^{3-})
Stronsiyum (Sr^{2+})	Sülfat (SO_4^{2-})
Kalay(II) ya da stanöz (Sn^{2+})	Sülfür (S^{2-})
Çinko (Zn^{2+})	Sülfit (SO_3^{2-})
	Tiyosiyanat (SCN^-)

*Cıva(I) iyon çifti olarak bulunur.

Kalay (Sn) ve kurşun (Pb) gibi geçiş metali olmayan metaller de birden çok katyon oluşturabilir.

Modern kullanıma uygun olarak bu kitapta bileşikleri adlandırmada, Stok sistemi tercih edilecektir.

Örnek 2.5 ve 2.6'da, Şekil 2.11 ve Çizelge 2.2 ve 2.3'te verilen bilgilere göre, iyonik bileşiklerin adlandırılması ve formüllerinin yazılması gösterilmiştir.

Örnek 2.5

Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız: (a) $Cu(NO_3)_2$, (b) KH_2PO_4, (c) NH_4ClO_3.

İzlenecek Yol (a) ve (b)'deki bileşiklerin hem metal hem de ametal atomları içerdiğine dikkat ediniz; bu nedenle bu bileşiklerin iyonik olmasını bekleriz. (c)'de metal atomu yoktur ancak artı yük taşıyan amonyum grubu vardır. Anyon ve katyonların adlarına

(Devamı)

Çizelge 2.3'ten bakarız. Bir metal, farklı yükleri olan katyonlar oluşturabiliyorsa (Şekil 2.11'a bakınız.) Stock sistemini kullanmak gerektiğini unutmayınız.

Çözüm

(a) Nitrat iyonunun (NO_3^-) eksi bir yükü vardır, demek ki bakır artı iki yüklüdür. Bakır hem Cu^{1+} hemde Cu^{2+} iyonlarını oluşturduğundan Stock sistemini kullanıp bileşiği bakır(II) nitrat olarak adlandırırız.

(b) Katyon K^+, anyon ise $H_2PO_4^-$ (dihidrojen fosfat)tır. Potasyum sadece K^+ iyonu oluşturabildiğinden, bileşik adlandırılırken potasyum (I) demeye gerek yoktur ve bileşiğin adı potasyum dihidrojen fosfattır.

(c) Katyon NH_4^+(amonyum) iyonudur, anyon ise ClO_3^- dür. Bileşik amonyum klorattır.

Alıştırma Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız: (a) V_2O_5 ve (b) Li_2SO_3.

Benzer problem: 2.57(b), (e), (f).

Örnek 2.6

Aşağıdaki bileşiklerin kimyasal formüllerini yazınız: (a) cıva (I) nitrit, (b) sezyum sülfür ve (c) kalsiyum fosfat.

İzlenecek Yol Anyon ve katyonların formüllerini Çizelge 2.3'ten buluruz. Stock sisteminde Romen rakamlarının katyon yükü hakkında bilgi verdiğini hatırlayınız.

Çözüm

(a) Romen rakamı cıva iyonunun +1 yüklü olduğunu göstermektedir. Ancak Çizelge 2.3' te cıva(I) iyonunun iki atomlu (yani Hg_2^{2+}) olduğu görülmektedir, nitrit iyonu da NO_2^- dir. Buna göre formül $Hg_2(NO_2)_2$'dir.

(b) Sülfür iyonu eksi iki yüklü, sezyum ise artı bir yüklüdür (sezyum aynı sodyum gibi 1A Grubundadır). Bu nedenle formül Cs_2S'dir.

(c) Kalsiyum iyonu (Ca^{2+}) artı iki yüklü, fosfat iyonu (PO_4^{3-}) eksi üç yüklüdür. Yük toplamını sıfıra eşitlemek için katyon ve anyon sayılarını ayarlarız:

$$3(+2) + 2(-3) = 0$$

Buna göre formül $Ca_3(PO_4)_2$ dir.

Alıştırma Aşağıdaki iyonik bileşiklerin formüllerini yazınız: (a) rubidyum sülfat ve (b) baryum hidrür.

Bu bileşikte alt indislerin en küçük sayılar olmadığına dikkat ediniz; bunun nedeni Hg(I) iyonunun iki atomlu (dimer) olmasıdır.

Benzer problem: 2.59(a), (b), (d), (h), (i).

Moleküler Bileşikler

İyonik bileşiklerden farklı olarak, moleküler bileşikler belirli ve bağımsız molekül birimleri içerirler. Moleküler bileşikler genellikle ametallerden oluşurlar (Şekil 2.10'a bakınız.). Moleküler bileşiklerin birçoğu ikili bileşiklerdir. İkili moleküler bileşiklerin adlandırılması ikili iyonik bileşiklerinkine benzer. Formüldeki ilk elementin adını söyleyip ikinci elementin adının köküne "ür" son ekı koyarız. Bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

HCl	hidrojen klorür
HBr	hidrojen bromür
SiC	silisyum karbür

Çizelge 2.4

Moleküler Bileşiklerin Adlandırılmasında Kullanılan Yunanca Ön Ekler

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

İki element birden çok sayıda bileşik oluşturabilir. Bu durumlarda, bileşiklerin adlandırılmasında ortaya çıkacak karmaşayı önlemek için, bileşikteki elementlerin atom sayısı Yunanca ön ekleri ile belirtilir (Çizelge 2.4'e bakınız). Aşağıdaki örnekleri inceleyelim:

CO	karbon monoksit
CO_2	karbon dioksit
SO_2	kükürt dioksit
SO_3	kükürt trioksit
NO_2	azot dioksit
N_2O_4	diazot tetroksit

Adlandırmada ön ekler kullanılırken aşağıdaki kuralları uygulamak yararlı olacaktır:

- Birinci element için "mono" ön eki kullanılmaz. Örneğin, PCl_3 için monofosfor triklorür yerine fosfor triklorür denir. Yani, bileşikteki ilk elementte ön ek olması, genellikle molekülde bu elementin bir tane atomu bulunduğunu gösterir.
- Oksitler adlandırılırken bazen ön ekteki "a" atlanır. Örneğin N_2O_4 diazot tetraoksit yerine diazot tetroksit olarak adlandırılır.

Hidrojen içeren moleküler bileşikler adlandırılırken, Yunanca ön ekler kullanılmaz. Geleneksel olarak bu bileşikler, yaygın olarak bilinen ve sistematik olmayan adları ile, ya da hidrojen atomu sayısının belirtilmediği adlarla anılırlar:

B_2H_6	diboran
CH_4	metan
SiH_4	silan
NH_3	amonyak
PH_3	fosfin
H_2O	su
H_2S	hidrojen sülfür

Karbon ve hidrojen içeren ikili bileşikler organik bileşiklerdir, bunların adlandırma kuralları farklıdır ve Bölüm 24'te tartışılacaktır.

Bu formüllerdeki elementlerin yazılış sırası bile kurallı değildir. Yukarıdaki örneklerde görüldüğü gibi, su ve hidrojen sülfürde H ilk element olduğu halde diğer bileşiklerde son elementtir.

Moleküler bileşiklerin formüllerini yazmak ise oldukça basittir. Örneğin, arsenik triflorür adı molekülde bir tane As ve üç tane F atomu bulunduğunu belirtir ve molekül formülü AsF_3'tür. Formülde elementlerin sırası bileşiğin adındaki sıra ile aynıdır.

Örnek 2.7

Aşağıdaki moleküler bileşikleri adlandırınız: (a) $SiCl_4$ ve (b) P_4O_{10}.

İzlenecek Yol Ön ekleri Çizelge 2.4'ten buluruz. (a)'da sadece bir silisyum atomu vardır, bu nedenle "mono" ön ekini kullanmayız.

Çözüm (a) Dört tane klor atomu bulunduğundan bileşik silisyum tetraklorürdür.

(b) Dört tane fosfor ve on tane oksijen atomu vardır ve bileşik tetrafosfor dekoksittir. Deka ekinden "a" harfinin düşürüldüğüne dikkat ediniz.

Alıştırma Aşağıdaki moleküler bileşikleri adlandırınız: (a) NF_3 ve (b) Cl_2O_7.

Benzer problem: 2.57(c), (i), (j).

Örnek 2.8

Aşağıdaki moleküler bileşiklerin kimyasal formüllerini yazınız: (a) karbon disülfür ve (b) disilisyum hekzabromür.

İzlenecek Yol Ön ekleri atomların sayılarına çeviririz (Çizelge 2.4'e bakınız). (a)'da karbonun ön eki olmadığından bileşikte sadece bir karbon atomu vardır.

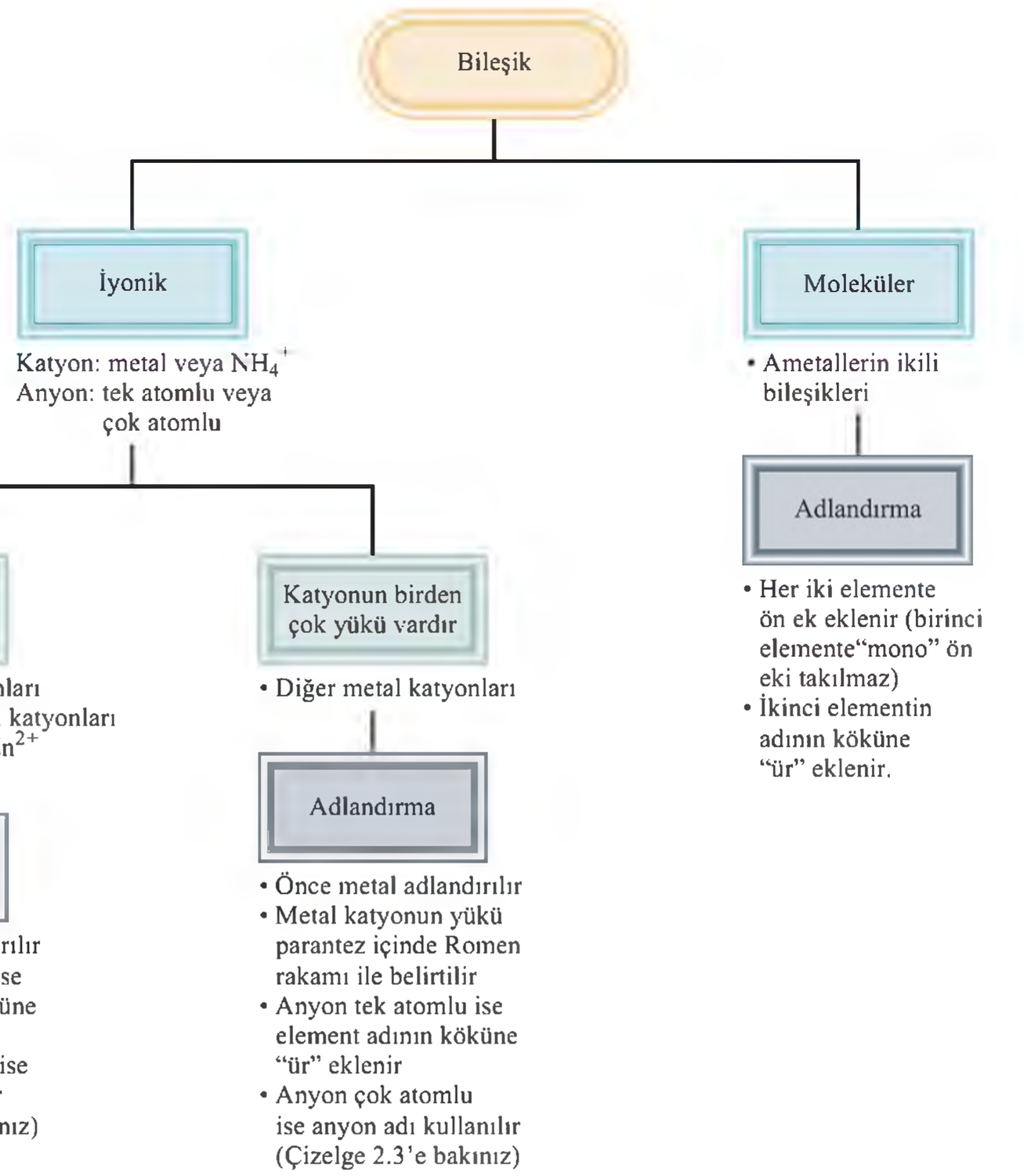
Çözüm (a) Bileşikte iki tane kükürt, bir tane karbon atomu bulunduğundan formül CS_2'dir.

(b) Bileşikte iki tane silisyum ve altı tane brom atomu vardır. Bu nedenle formül Si_2Br_6 dır.

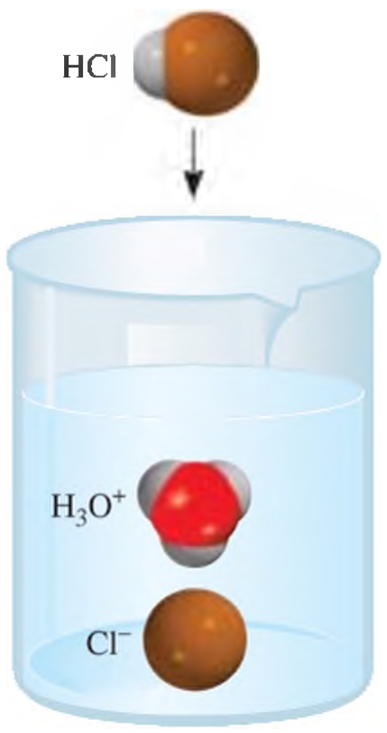
Benzer problem: 2.59(g), (j).

Alıştırma Aşağıdaki moleküler bileşiklerin kimyasal formüllerini yazınız: (a) kükürt tetraflorür ve (b) diazot pentoksit.

Şekil 2.14'te iyonik ve ikili moleküler bileşiklerin adlandırılması için izlenecek adımlar özetlenmiştir.



Şekil 2.14 *İkili moleküler ve iyonik bileşiklerin adlandırılmasında izlenecek adımlar.*



Suda çözündüğünde HCl molekülü H^+ ve Cl^- iyonlarına dönüşür. H^+ iyonu bir veya birkaç tane su molekülü ile birlikte bulunur ve çoğu zaman H_3O^+ olarak gösterilir.

Asitler ve Bazlar

Asitlerin Adlandırılması

Asit *suda çözündüğünde hidrojen iyonları* (H^+) *veren bir madde* olarak tanımlanabilir. (H^+ bir protona eşdeğer olduğundan, proton olarak da adlandırılır.) Asitlerin formülleri bir anyon ile bir ya da daha çok hidrojen içerir. Çizelge 2.5'te görüldüğü gibi, adları "ür" ile biten anyonların asitleri "hidro" ön eki ve "ik" son eki içerirler. Bazen aynı kimyasal formüle iki farklı ad verilebilir. Örneğin, HCl hem hidrojen klorür hem de hidroklorik asit olarak bilinir.

HCl	hidrojen klorür
HCl	hidroklorik asit

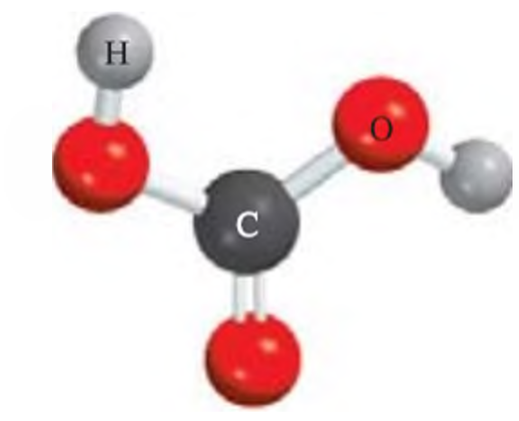
Aslında bu bileşik için kullanılan ad fiziksel haline bağlıdır. Gaz veya saf sıvı haldeki HCl moleküler bir bileşik olup hidrojen klorür olarak adlandırılır. Halbuki, HCl suda çözündüğünde H^+ ve Cl^- iyonlarına ayrışır ve bu koşullarda adı hidroklorik asittir.

Hidrojen, oksijen ve bir diğer element (merkez elementi) içeren asitlere ***oksiasitler*** denir. Aşağıda görüldüğü gibi, oksiasitlerin formüllerini yazarken genellikle önce H, sonra merkez elementi ve en sonda da O yazılır. Burada oksiasitlerin adlandırılmasında aşağıdaki en çok bilinen 5 asiti temel aldık.

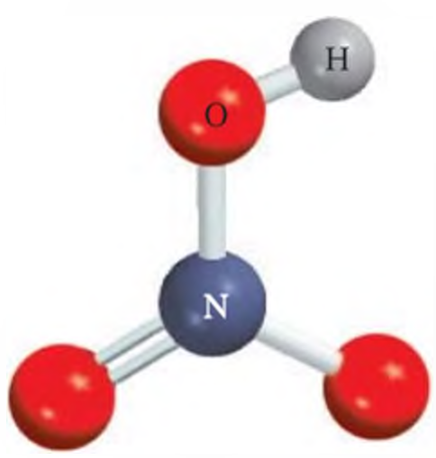
H_2CO_3	karbonik asit
$HClO_3$	klorik asit
HNO_3	nitrik asit
H_3PO_4	fosforik asit
H_2SO_4	sülfürik asit

Çoğu zaman, iki veya daha çok sayıda oksiasitte aynı merkez atomu, ancak farklı sayıda O atomu bulunur. Adları "ik" ile biten oksiasitlerden başlayarak, bu tür bileşiklerin adlandırılması için aşağıdaki kurallar uygulanır:

1. "ik" asidine bir tane O atomunun eklenmesi: Bu durumda asit "per. . . . ik" asit olarak adlandırılır. Örneğin, ($HClO_3$) asitine ("ik") bir tane O atomu eklenmesi ile klorik asit ($HClO_3$) perklorik asite ($HClO_4$) dönüştür.
2. "ik" asidinden bir tane O atomunun çıkarılması: Bu durumda asit "öz" asiti olarak adlandırılır. Buna göre, nitrik asit, (HNO_3), nitröz asite (HNO_2) dönüştür.
3. "ik" asidinden iki tane O atomunun çıkarılması: Bu durumda asıt "hipo. . . öz" asiti olarak adlandırılır. Buna göre, $HBrO_3$, HBrO'ya dönüştüğünde asıt hipobromöz asit olarak adlandırılır.



H_2CO_3

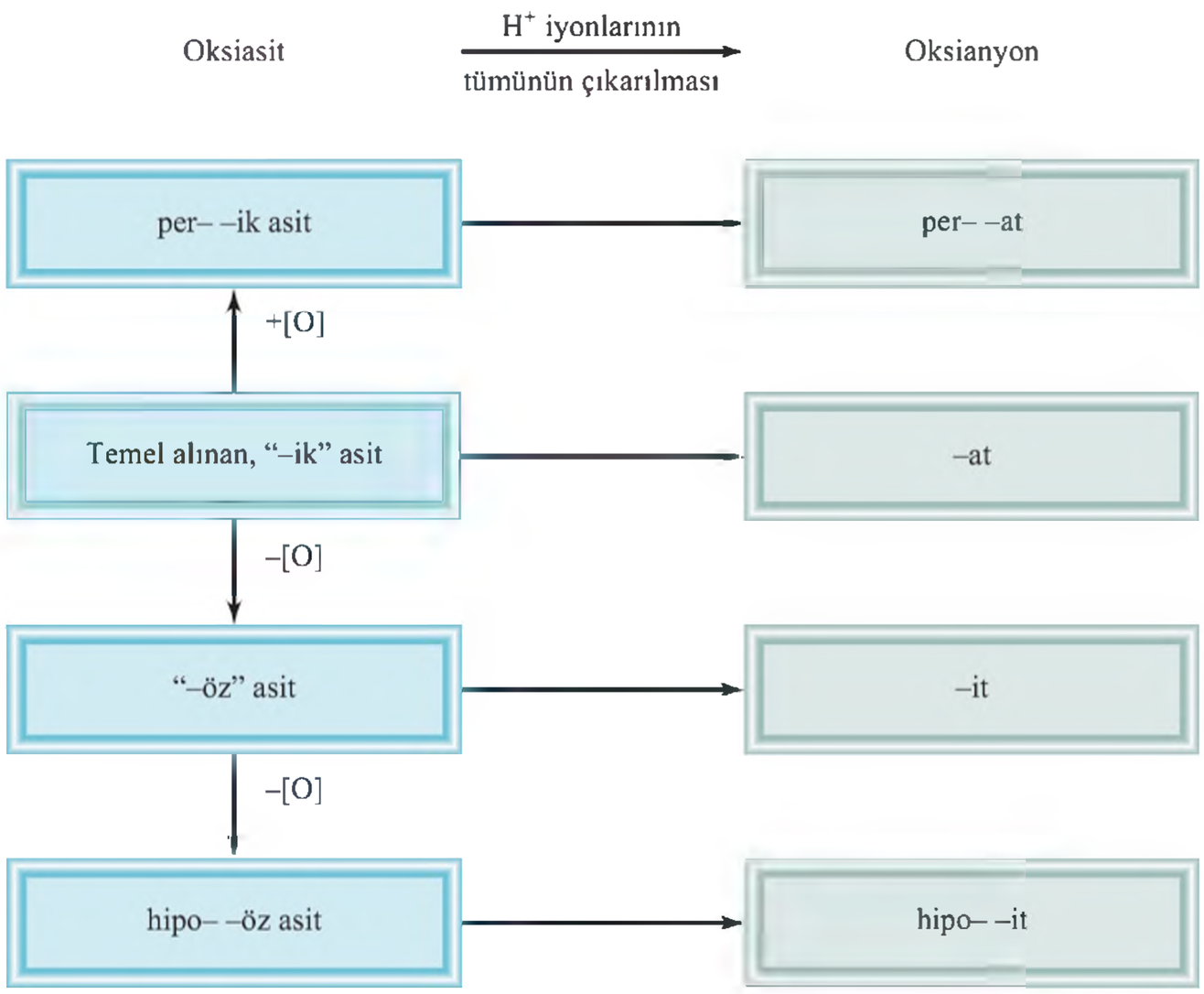


HNO_3

Çizelge 2.5 Bazı Basit Yapılı Asitler

Karşılık Gelen Asiti	Anyon
HF (hidroflorik asit)	F^- (florür)
HCl (hidroklorik asit)	Cl^- (klorür)
HBr (hidrobromik asit)	Br^- (bromür)
HI (hidroiyodik asit)	I^- (iyodür)
HCN (hidrosiyanik asit)	CN^- (siyanür)
H_2S (hidrosülfürik asit)	S^{2-} (sülfür)

Bütün bu asitlerin gaz fazda moleküler bileşikler halinde bulunduğuna dikkat ediniz.

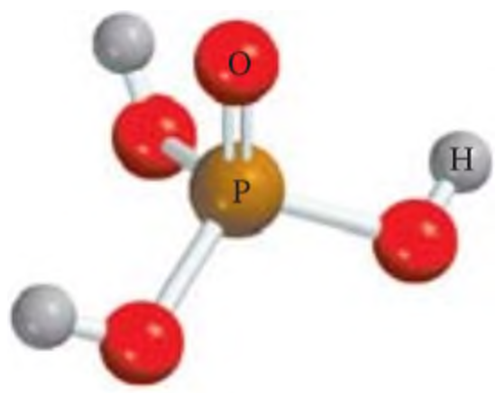


Şekil 2.15 *Oksiasit ve oksianyonların adlandırılması.*

Oksianyonlar adı verilen *oksiasit anyonları* aşağıdaki kurallara göre adlandırılır:

1. "ik" asidinden H iyonlarının hepsi çıkarıldığında, geriye kalan anyon adı "at" ile sonlandırılarak adlandırılır. Örneğin, H_2CO_3'ten kaynaklanan CO_3^{2-} karbonat olarak adlandırılır.
2. " öz" asidinden H iyonlarının hepsi çıkarıldığında. anyon adı "it" ile sonlanır. Bu nedenle $HClO_2$'nin anyonu ClO_2^-, klorit anyonudur.
3. Asitten bir ya da daha çok sayıda H iyonu çıkarıldığında oluşan anyon adı, anyonda kaç hidrojen olduğunu belirtilerek adlandırılır. Örneğin. fosforik asitten kaynaklanan anyonlar şunlardır:

H_3PO_4	fosforik asit
$H_2PO_4^-$	dihidrojen fosfat
HPO_4^{2-}	hidrojen fosfat
PO_4^{3-}	Fosfat



H_3PO_4

Anyonda sadece bir tane H bulunuyorsa "mono" ön ekinin genellikle kullanılmadığına dikkat ediniz. Çizelge 2.6'da klor içeren oksiasıtlerin ve oksianyonların adları verilmiş, Şekil 2.15'de ise oksiasitlerin ve oksıanyonların adlandırılma yöntemi özetlenmiştir.

Çizelge 2.6 Klor İçeren Oksiasitlerin ve Oksianyonların Adları

Asit	Anyon
$HClO_4$ (perklorik asit)	ClO_4^- (perklorat)
$HClO_3$ (klorik asit)	ClO_3^- (klorat)
$HClO_2$ (kloröz asit)	ClO_2^- (klorit)
HClO (hipokloröz asit)	ClO^- (hipoklorit)

Örnek 2.9'da bir oksiasit ile bir oksianyonun adlandırılması gösterilmiştir.

Örnek 2.9

Yanda verilen oksiasit ve oksianyonu adlandırınız: (a) H_3PO_3 ve (b) IO_4^-.

İzlenecek Yol (a)'daki asidi adlandırmak için Şekil 2.15'ten adı "ik" ile biten asidi bulunuz. (b)'de ise anyonu Çizelge 2.6'da gösterilen asidine çevirirz.

Çözüm (a) Esas asidimiz olan fosforik asit (H_3PO_4) ile başlarız. H_3PO_3'te bir O atomu eksik olduğundan adı fosforöz asittir.

(b) Ana asit HIO_4'tür. Bu asitte O atomu sayısı referans asidimiz olan iyodik asitten (HIO_3) bir tane fazla olduğundan, asidin adı periyodik asittir. Buna göre, HIO_4'ten kaynaklanan bu anyonun adı periyodattır.

Benzer problem: 2.58(f).

Alıştırma Verilen şu oksiasit ve oksianyonu adlandırınız: (a) $HBrO$ ve (b) HSO_4^-.

Bazların Adlandırılması

Baz, *suda çözündüğünde hidroksit iyonları (OH^-) veren bir madde* olarak tanımlanabilir. Aşağıda bazı örnekler verilmiştir:

NaOH	sodyum hidroksit
KOH	potasyum hidroksit
$Ba(OH)_2$	baryum hidroksit

Gaz veya saf sıvı halde, moleküler bir bileşik olan amonyak da (NH_3), yaygın olarak karşılaşılan bir bazdır. Bu ilk bakışta, yapısında hidroksit olmadığından baz tanımına uygun görünmemektedir. Ancak, bir madde suda çözündüğünde *hidroksit iyonları oluşturuyorsa,* yapısında hidroksit iyonları içermese de baz olarak tanımlanır. Nitekim amonyak suda çözündüğünde, NH_3 su ile kısmen tepkimeye girip NH_4^+ ve OH^- iyonlarını oluşturur. Bu nedenle amonyağın baz olarak sınıflandırılması doğrudur.

Hidratlar

Hidratlar *bileşimlerinde belli sayıda su molekülü bulunan bileşiklerdir.* Örneğin, normal haldeki bakır(II) sülfatta, bakır(II) sülfat birimleri beş tane su molekülü içerir. Bu bileşiğin sistematik adı bakır(II) sülfat pentahidrat olup, formülü $CuSO_4 \cdot 5H_2O$'dur. Bu bileşikteki su molekülleri bileşiğin ısıtılması ile uzaklaştırılabilir. Bileşik ısıtıldığında, bazen *susuz* bakır(II) sülfat adı verilen $CuSO_4$ elde edilir. "Susuz" terimi artık bileşik bünyesinde su molekülleri bulunmadığı anlamında kullanılır (Şekil 2.16). Diğer bazı hidratlar aşağıda gösterilmiştir:

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	baryum klorür dihidrat
$LiCl \cdot H_2O$	lityum klorür monohidrat
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	magnezyum sülfat heptahidrat
$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	stronsiyum nitrat tetrahidrat

Çok Tanınan İnorganik Bileşikler

Bazı bileşikler sistematik kimyasal adlarından çok yaygın adları ile tanınırlar. Bunların iyi bilinen örnekleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.16 *$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (solda) mavidir. $CuSO_4$ (sağda) beyazdır.*

Çizelge 2.7 Bazı Bileşiklerin Yaygın ve Sistematik Adları

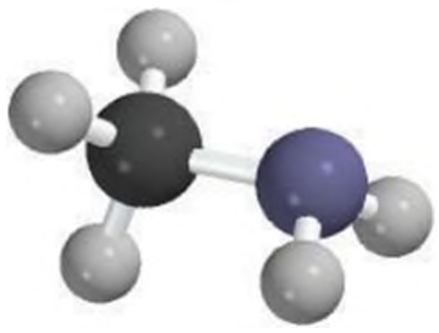
Formül	Yaygın Adı	Sistematik Adı
H_2O	Su	Dihidrojen monoksit
NH_3	Amonyak	Trihidrojen nitrür
CO_2	Kuru buz	Katı karbon dioksit
NaCl	Sofra tuzu	Sodyum klorür
N_2O	Güldürücü gaz	Dinitrogen monoxide
$CaCO_3$	Mermer, tebeşir, kireç taşı	Kalsiyum karbonat
CaO	Sönmemiş kireç	Kalsiyum oksit
$Ca(OH)_2$	Sönmüş kireç	Kalsiyum hidroksit
$NaHCO_3$	İçme sodası	Sodyum hidrojen karbonat
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	Yıkama sodası	Sodyum karbonat dekahidrat
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Epsom tuzu	Magnezyum sülfat heptahidrat
$Mg(OH)_2$	Magnezyum sütü	Magnezyum hidroksit
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Alçı taşı	Kalsiyum sülfat dihidrat

2.8 Organik Bileşiklere Giriş

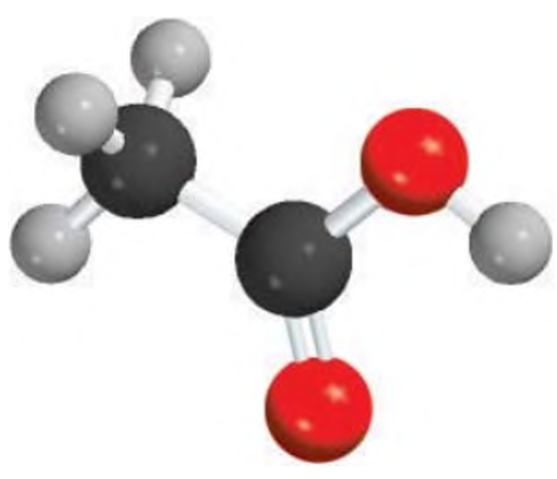
En basit organik bileşik türü sadece karbon ve hidrojen atomları içeren *hidrokarbonlardır*. Hidrokarbonlar evsel ve endüstriyel amaçlı ısıtmada, elektrik üretiminde ve içten yanmalı motorlarda yakıt olarak, kimyasal endüstrilerde de ham madde olarak kullanılırlar. Hidrokarbonların bir sınıfı *alkanlar* olarak adlandırılır. Çizelge 2.8'de ilk on alkanın adları, formülleri ve molekül modelleri gösterilmiştir. Bunlar karbon zincirinde dallar bulunmayan *düz- zincirli* alkanlardır. Alkan adlarının *–an* ile sonlandığına dikkat ediniz. C_5H_{12}'den başlayarak bileşikteki karbon atomlarının sayısını belirtmek için, Çizelge 2.4'teki Yunanca ön ekleri kullanırız.

Organik bileşiklerin kimyası büyük oranda, molekülde belli biçimde bağlanmış bir veya birkaç atomun oluşturduğu *fonksiyonel gruplara* bağlıdır. Örneğin metan molekülündeki bir H atomu, bir hidroksil (−OH), bir amin ($-NH_2$), ya da bir karboksil (− COOH) grubu ile yer değiştirirse aşağıdaki moleküller oluşur.

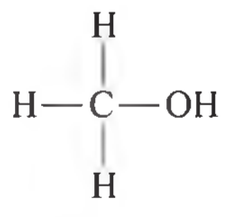
CH_3OH



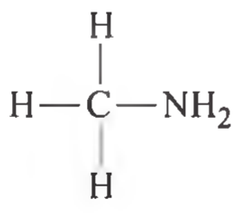
CH_3NH_2



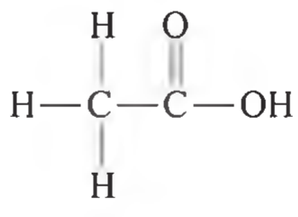
CH_3COOH



Metanol



Metilamin



Asetik asit

Çizelge 2.8 Düz Zincirli Alkanların İlk on Üyesi

Adı	Formülü	Molekül Modeli
Metan	CH_4	
Etan	C_2H_6	
Propan	C_3H_8	
Bütan	C_4H_{10}	
Pentan	C_5H_{12}	
Hekzan	C_6H_{14}	
Heptan	C_7H_{16}	
Oktan	C_8H_{18}	
Nonan	C_9H_{20}	
Dekan	$C_{10}H_{22}$	

Bu moleküllerin kimyasal özellikleri fonksiyonel gruplarının reaktiflıklerine göre öngörülebilir. Başlıca organik bileşik sınıflarının adlandırılması ve fonksiyonel grupların özellikleri Bölüm 24'te tartışılacak olmakla beraber, organik bileşikler kitabın tüm bölümlerinde kimyasal bağlar, asit- baz tepkimeleri ve diğer özelliklere örnek olarak sıklıkla kullanılacaktır.

Kavramların Değerlendirilmesi

Bütanda, bir H atomunun yerine bir hidroksil grubu (—OH) koyarak kaç tane farklı molekül oluşturabilirsiniz? (Çizelge 2.8'e bakınız)?

Anahtar Eşitlik

kütle numarası = proton sayısı + nötron sayısı
= atom numarası + nötron sayısı (2.1)

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Modern kimya Dalton'un atom kuramı ile başlamıştır. Bu kurama göre, bütün maddeler atom adı verilen çok küçük ve bölünemeyen taneciklerden oluşur. Bir elementin bütün atomları birbirinin aynıdır. Bileşikler, farklı elementlerin atomlarını tam sayılı oranlarda içerirler. Kimyasal tepkimelerde atomlar yoktan var edilemez ve varken yok edilemezler (kütlenin korunumu yasası).
2. Bir bileşiği oluşturan elementlerin atomları daima kütlece aynı oranda birleşirler (sabit oranlar yasası). İki element birden çok bileşik oluşturabiliyorsa, elementlerden bir tanesinin sabit miktarı ile birleşen diğer elementin farklı miktarları arasında küçük tam sayılı bir oran vardır (katlı oranlar yasası).
3. Atom; proton ve nötronlardan oluşan çok yoğun merkezi bir çekirdek ile bu çekirdek etrafında oldukça uzak bir mesafede hareket eden elektronlardan oluşur.
4. Protonlar artı yüklü, nötronlar yüksüz, elektronlar ise negatif yüklüdür. Proton ve nötronların kütlesi hemen hemen aynı olup, elektron kütlesinin 1840 katı kadardır.
5. Atom numarası, bir elementin atomunun çekirdeğindeki proton sayısı olup, elementin kimliğini belirler. Kütle numarası çekirdekteki proton ve nötron sayısının toplamıdır.
6. İzotoplar bir elementin eşit sayıda proton ancak farklı sayıda nötron içeren atomlarıdır.
7. Kimyasal formüller, bir bileşiği oluşturan ve bileşiğin en küçük birimlerinde bulunan elementlerin simgelerini ve alt indislerle sayılarını gösterir.
8. Molekül formülü, bir bileşiğin bir molekülünde bulunan atomları ve sayılarını tam olarak gösterir. Kaba formül ise moleküldeki atomların en küçük oranlarını belirtir.
9. Kimyasal bileşikler ya moleküler bileşiklerdir (ki bunlarda en küçük birim belirli ve bağımsız moleküllerdir) ya da iyonik bileşiklerdir (bunlar artı ve eksi iyonların birbirini çekmesi ile bir arada tutulurlar). İyonik bileşikler elementlerin elektron kaybetmesi ya da kazanması ile meydana gelen katyon ve anyonlardan oluşurlar.
10. Anorganik bileşikler bazı basit kurallara göre adlandırılır ve formülleri de bileşiklerin adlarına göre yazılır.
11. Organik bileşikler karbon ile birlikte hidrojen, oksijen ve azot gibi elementleri içerirler. En basit organik bileşikler hidrokarbonlardır.

Anahtar Kelimeler

Alfa (α) tanecikleri, s. 43
Alfa (α) ışınları, s. 43
Alkali metal, s. 50
Allotrop, s. 52
Ametal, s. 48
Anyon, s.51
Asal gazlar, s.50
Asit, s. 62
Atom numarası (Z), s. 46
Atom, s. 40
Baz, s. 64
Beta (β) tanecikleri, s. 43
Beta (β) ışınları, s. 43
Çekirdek, s. 44
Çok atomlu iyon, s. 51
Çok atomlu molekül, s. 50
Elektron, s. 41
Gama (γ) ışınları, s. 43
Grup, s. 48
Grup, s. 48
Halojenler, s. 50
Hidrat, s. 64
İki atomlu molekül, s. 50
İkili bileşik, s.56
İnorganik bileşikler, s 56
İyon, s. 50
İyonik bileşik, s. 51
İzotop, s. 46
Kaba formül, s. 53
Katlı oranlar yasası, s. 40
Katyon, s. 51
Kimyasal formül, s. 52
Kütle numarası (A), s. 46
Kütlenin korunumu yasası s. 40
Metal, s. 48
Molekül formülü, s. 52
Molekül, s. 50
Nötron, s. 45
Oksianyon, s. 63
Oksiasit, s. 62
Organik bileşik, s 56
Periyodik çizelge, s. 48
Periyotlar, s. 48
Proton, s. 44
Radyasyon, s. 41
Radyoaktiflik, s. 43
Sabit oranlar yasası, s. 40
Soy gazlar, s. 37
Tek atomlu iyon, s. 51
Toprak alkali metal, s. 50
Üçlü bileşik, s. 57
Yapı formülü, s. 53
Yarımetal, s. 48

Sorular ve Problemler

Atomun Yapısı

Tarama Soruları

2.1 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: (a) α taneciği. (b) β taneciği. (c) γ ışını. (d) X ışını.

2.2 Radyoaktif elementlerin yaymladığı radyasyon türlerini belirtiniz.

2.3 Aşağıdakilerin özelliklerini karşılaştırınız: α tanecikleri. katot ışınları. protonlar. nötronlar ve elektronlar.

2.4 "Temel tanecik" terimi ne anlamda kullanılır?

2.5 Aşağıdaki bilim insanlarının atom yapısının aydınlatılmasına yaptıkları katkıları açıklayınız: J. J. Thomson. R. A. Millıkan. Ernest Rutherford. James Chadwick.

2.6 Atom çekirdeği. atomun hacmının çok çok küçük bir kısmını oluşturur. Bu hangi deneysel bulgulara dayanmaktadır?

Problemler

2.7 Nötür bir helyum atomunun çapı 1×10^2 pm kadardır. Helyum atomları yan yana dizildiğinde 1 cm'lik bir mesafeye kaç tane helyum atomu sığar?

2.8 Atom çapı çekirdek çapının 10000 katı kadardır. Bir atomun çekirdeğinin yarıçapı 2 cm(küçük bir taş kadar) olsaydı, bu atomun yarıçapı kaç mil olurdu? (1 mil = 1609 m.)

Atom Numarası, Kütle Numarası ve İzotoplar

Tarama Soruları

2.9 Helyum-4 izotopunu örnek alarak atom numarası ve kütle numarasını tanımlayınız. Atom numarasını bilirsek, bir atomdaki elektronların sayısını nasıl buluruz?

2.10 Bir elementin atomlarının kütle numaraları farklı olabildiği halde. neden atom numaraları aynıdır?

2.11 Bir elementin farklı kütle numarasına sahip atomlarına ne ad verilir?

2.12 ${}^{A}_{Z}X$ simgesindeki terimlerin anlamını açıklayınız.

Problemler

2.13 28 nötronu olan bir demir atomunun kütle numarası nedir?

2.14 ^{239}Pu atomunun nötron sayısını hesaplayınız.

2.15 Aşağıdakilerin her biri için çekirdekteki proton ve nötron sayısını hesaplayınız.

${}^{1}_{2}He$, ${}^{4}_{2}He$, ${}^{24}_{12}Mg$, ${}^{25}_{12}Mg$, ${}^{48}_{22}Ti$, ${}^{79}_{35}Br$, ${}^{195}_{78}Pt$

2.16 Aşağıdakilerin proton. nötron ve elektron sayılarını belirtiniz.

${}^{15}_{7}N$, ${}^{32}_{16}S$, ${}^{63}_{29}Cu$, ${}^{84}_{38}Sr$, ${}^{130}_{56}Ba$, ${}^{186}_{74}W$, ${}^{202}_{80}Hg$

2.17 Aşağıdaki izotoplar için uygun simgeleri yazınız: (a) $Z = 11$, $A = 23$; (b) $Z = 28$, $A = 64$.

2.18 Aşağıdaki izotoplar için uygun simgeleri yazınız: (a) $Z = 74$, $A = 186$; (b) $Z = 80$, $A = 201$.

Periyodik Çizelge

Tarama Soruları

2.19 Periyodık çizelge nedir. kimya öğreniminde önemi nedir?

2.20 Bır metal ve ametal arasındaki iki farkı belirtiniz.

2.21 Aşağıdaki sınıflamalarda yer alan dört elementin simgesini ve adını yazınız: (a) ametal, (b) metal. (c) yarımetal (metalimsi).

2.22 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız ve ıkişer örnek veriniz. (a) alkali metaller. (b) toprak alkali metaller. (c) halojenler. (d) asal gazlar.

Problemler

2.23 Adları "yum" ile biten elementler genellikle metaldir. örneğin sodyum. Adı "yum" ile biten bir ametal söyleyiniz.

2.24 (a) Periyodik çizelgede bir grupta yukarıdan aşağıya doğru; (b) bir periyotta soldan sağa doğru gidildikçe. elementlerin özellikleri nasıl değişir açıklayınız.

2.25 Kimyasal ve fiziksel verilerin toplandığı bir el kitabından(nereden bulabileceğinizi öğretim elemanına sorunuz) aşağıda istenenleri bulunuz (a) Yoğunluğu sudan az olan iki metal, (b) yoğunluğu cıvadan fazla olan ıki metal, (c) yoğunluğu en yüksek olan katı metal. (d) yoğunluğu en yüksek olan katı ametal.

2.26 Aşağıdakileri, benzer kimyasal özelliklerine göre ikişerli gruplarda toplayınız: K. F. P. Na. Cl. ve N.

Moleküller ve İyonlar

Tarama Soruları

2.27 Atomla molekül arasındaki fark nedir?

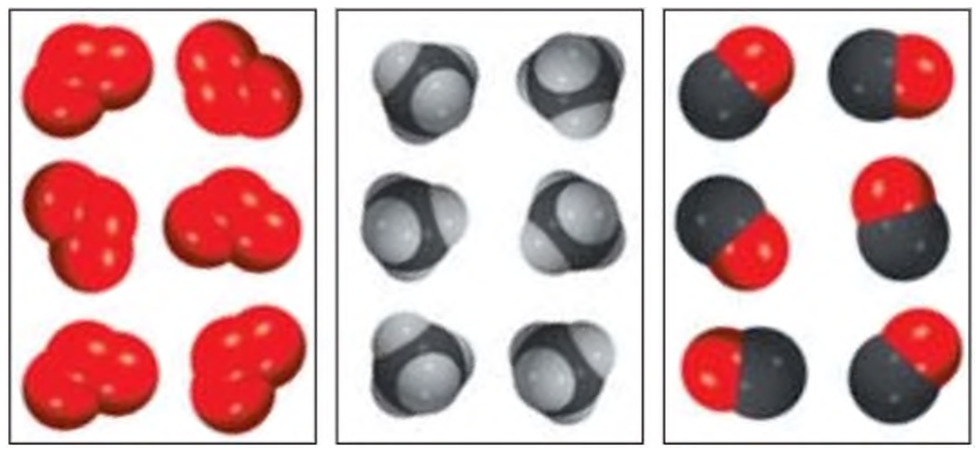
2.28 Allotrop nedir, örnek veriniz. Allotrop ile izotopun farkı nedir?

2.29 En çok kullanılan iki molekül modeli türünü açıklayınız.

2.30 Aşağıdakilere birer örnek veriniz: (a) tek atomlu katyon, (b) tek atomlu anyon, (c) çok atomlu katyon, (d) çok atomlu anyon.

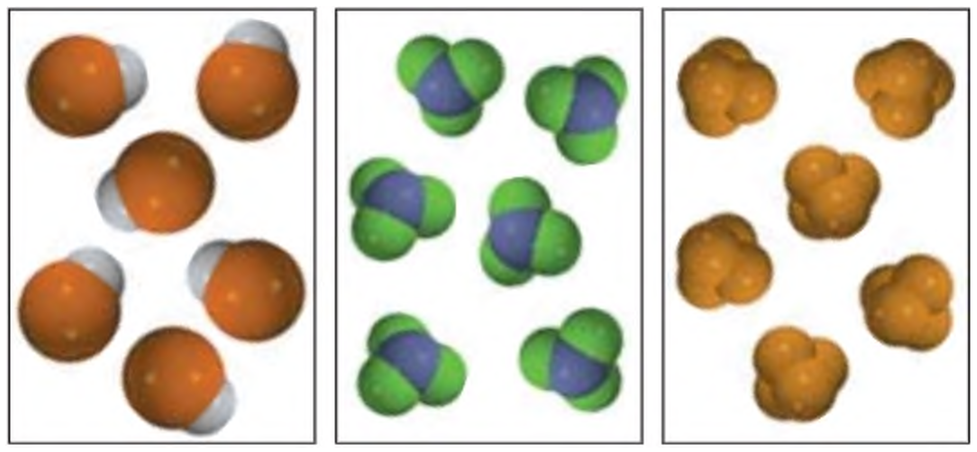
Problemler

2.31 Aşağıdaki şekillerden hangisi iki atomlu molekülleri, hangisi çok atomlu molekülleri, hangisi bileşik olmayan molekülleri, hangisi bileşik moleküllerini ve hangisi maddenin element halini göstermektedir?



(a) (b) (c)

2.32 Aşağıdaki şekillerden hangisi iki atomlu molekülleri, hangisi çok atomlu molekülleri, hangisi bileşik olmayan molekülleri, hangisi bileşik moleküllerini, ve hangisi maddenin element halini göstermektedir?



(a) (b) (c)

2.33 Aşağıdakileri element ya da bileşik olarak tanımlayınız: NH_3, N_2, S_8, NO, CO, CO_2, H_2, SO_2.

2.34 Aşağıdakilere ikişer örnek veriniz: (a) Aynı elementin atomlarını içeren iki atomlu molekül, (b) farklı elementlerin atomlarını içeren iki atomlu molekül, (c) aynı elementin atomlarını içeren çok atomlu molekül, (d) farklı elementlerin atomlarını içeren çok atomlu molekül.

2.35 Aşağıdaki iyonların proton ve elektron sayısını belirtiniz: Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, I^-, F^-, S^{2-}, O^{2-}, and N^{3-}.

2.36 Aşağıdaki iyonların proton ve elektron sayısını belirtiniz: K^+, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Br^-, Mn^{2+}, C^{4-}, Cu^{2+}.

Kimyasal Formüller

Tarama Soruları

2.37 Kimyasal formül neyi temsil eder? Aşağıdaki molekül formüllerinde atomların oranı nedir? (a) NO, (b) NCl_3, (c) N_2O_4, (d) P_4O_6

2.38 Molekül formülü ve kaba formül nedir, tanımlayınız. Bir bileşiğin kaba formülü ile molekül formülü arasındaki benzerlikler ve farlılıklar nelerdir?

2.39 Kaba formülleri aynı, ancak molekül formülleri farklı olan iki bileşiğe örnek veriniz.

2.40 P_4 ne anlama gelir, 4P ile farkı nedir?

2.41 İyonik bileşik ne demektir? İyonik bir bileşikte elektriksel nötrallık nasıl sağlanmıştır.

2.42 İyonik bileşiklerin kimyasal formülleri genellikle kaba formülleri ile aynıdır, neden? Açıklayınız.

Problemler

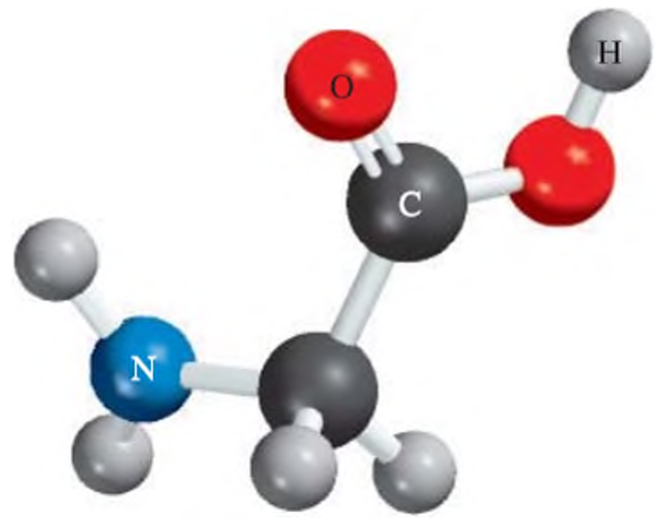
2.43 Aşağıdaki iyonik bileşiklerin formüllerini yazınız: (a) sodyum oksit, (b) Fe^{2+} iyonu içeren demir sülfür, (c) Co^{3+} ve SO_4^{2-} iyonları içeren kobalt sülfat, ve (d) baryum florür. (*İpucu*: Şekil 2.11'e bakınız)

2.44 Aşağıdaki iyonik bileşiklerin formüllerini yazınız: (a) Cu^+ iyonu içeren bakır bromür, (b) Mn^{3+} iyonu içeren mangan oksit, (c) Hg_2^{2+} iyonu içeren cıva iyodür, (d) PO_4^{3-} iyonu içeren magnezyum fosfat. (*İpucu*: Şekil 2.11'e bakınız.)

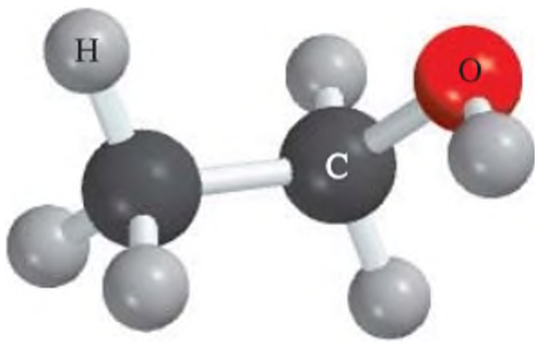
2.45 Aşağıdaki bileşiklerin kaba formüllerini yazınız (a) C_2N_2, (b) C_6H_6, (c) C_9H_{20}, (d) P_4O_{10}, (e) B_2H_6

2.46 Aşağıdaki bileşiklerin kaba formüllerini yazınız (a) Al_2Br_6, (b) $Na_2S_2O_4$, (c) N_2O_5, (d) $K_2Cr_2O_7$

2.47 Glisin proteinlerde bulunan bir amino asittir, aşağıdaki şekilden yararlanarak glisinin molekül formülünü yazınız. Renk kodları: Siyah (karbon), mavi (azot), kırmızı (oksijen), gri (hidrojen).



2.48 Aşağıdaki şekilden yararlanarak etanolün molekül formülünü yazınız. Renk kodları: Siyah (karbon), kırmızı (oksijen), gri (hidrojen).



2.49 Aşağıdaki bileşiklerden hangileri iyonik, hangileri moleküler olabilir, belirtiniz: $SiCl_4$, LiF, $BaCl_2$, B_2H_6, KCl, C_2H_4

2.50 Aşağıdaki bileşiklerden hangileri iyonik, hangileri moleküler olabilir, belirtiniz: CH_4, NaBr, BaF_2, CCl_4, ICl, CsCl, NF_3

İnorganik Bileşiklerin Adlandırılması

Tarama Soruları

2.51 İnorganik bileşiklerle organik bileşikler arasında farklar nelerdir?

2.52 İnorganik bileşiklerin en önemli dört sınıfı nedir?

2.53 İkili ve üçlü bileşikler için birer örnek veriniz.

2.54 Stok sistemi nedir? Eski katyon adlandırma yöntemine göre avantajları nedir?

2.55 HCl formülünün iki farklı kimyasal sistemi nasıl temsil edebildiğini açıklayınız.

2.56 Aşağıdaki terimleri açıklayınız: asitler, bazlar, oksiasitler, oksianyonlar ve hidratlar.

Problemler

2.57 Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız: (a) $Na_2C_1O_4$, (b) K_2HPO_4, (c) HBr (gas), (d) HBr (in water), (e) Li_2CO_3, (f) $K_2Cr_2O_7$, (g) NH_4NO_2, (h) PF_3, (i) PF_5, (j) P_4O_6, (k) CdI_2, (l) $SrSO_4$, (m) $Al(OH)_3$, (n) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

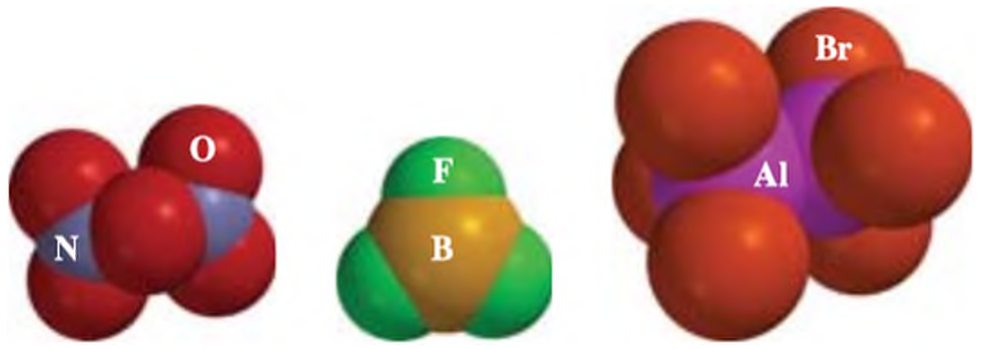
2.58 Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız: (a) KClO, (b) Ag_2CO_3, (c) $FeCl_2$, (d) $KMnO_4$, (e) $CsClO_3$, (f) HIO, (g) FeO, (h) Fe_2O_3, (i) $TiCl_4$, (j) NaH, (k) Li_3N, (l) Na_2O, (m) Na_2O_2, (n) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

2.59 Aşağıdaki bileşiklerin formüllerini yazınız: (a) rubidyum nitrit, (b) potasyum sülfür, (c) sodyum hidrojen sülfür, (d) magnezyum fosfat, (e) kalsiyum hidrojen fosfat, (f) potasyum dihidrojen fosfat, (g) iyot heptaflorür, (h) amonyum sülfat, (i) gümüş perklorat, (j) bor triklorür.

2.60 Aşağıdaki bileşiklerin formüllerini yazınız: (a) bakır(I) siyanür, (b) stronsiyum klorit, (c) perbromik asit, (d) hidroiyodik asit, (e) disodyum amonyum fosfat, (f) kurşun(II) karbonat, (g) kalay(II) florür, (h) tetrafosfor dekasülfür, (i) cıva(II) oksit, (j) cıva(I) iyodür, (k) selenyum heksaflorür.

2.61 Kükürt ile flor birçok farklı bileşik oluşturur. Bunlardan bir tanesi SF_6'dır ve bu bileşikte 1 g S ile 3,5 g F birleşmiştir. Katlı oranlar yasasından yararlanarak, 1 g kükürdün 2,37 g F ile birleştiği SF_n bileşiğinde n' nın değerini bulunuz.

2.62 Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız.



2.63 Aşağıdakilerden aynı sayıda elektron içerenleri eşleştiriniz: Ar, Sn^{4+}, F^-, Fe^{3+}, P^{3-}, V, Ag^-, N^{3-}.

2.64 Aşağıdakileri içeren atomların simgelerini yazınız: (a) 25 proton, 25 elektron, ve 27 nötron, (b) 10 proton, 10 elektron, ve 12 nötron, (c) 47 proton, 47 elektron, ve 60 nötron, (d) 53 proton, 53 elektron, ve 74 nötron, (e) 94 proton, 94 elektron, ve 145 nötron.

Ek Problemler

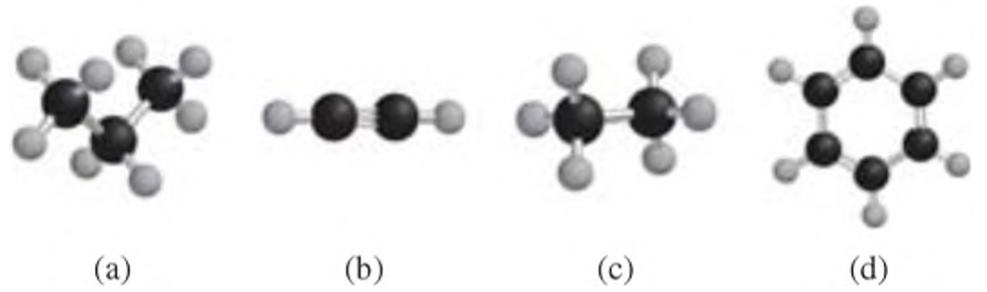
2.65 Bir uranyum bileşiği örneğinin yavaş yavaş kütle kaybettiği gözlenmiştir. Bu örneğe neler olmaktadır? Açıklayınız.

2.66 Aşağıdaki çiftlerin hagisindeki iki türün kimyasal özellikleri birbirine en çok benzer? Açıklayınız. (a) ^1H ve $^1H^+$, (b) $^{14}_7N$ ve $^{14}_7N^{3-}$, (c) $^{12}_6C$ ve $^{13}_6C$.

2.67 Metalik bir elementin bir izotopunun kütle numarası 65 olup çekirdeğinde 35 nötron vardır. Bu izotopun katyonunda 28 elektron bulunduğuna göre, katyonun simgesini yazınız.

2.68 Ametal bir elementin bir izotopunun kütle numarası 127 olup çekirdeğinde 74 nötron vardır. Bu izotopun anyonunda 54 elektron bulunduğuna göre, anyonun simgesini yazınız.

2.69 Aşağıda gösterilen bileşiklerin molekül formüllerini ve kaba formüllerini yazınız. (Siyah küreler karbon gri küreler ise hidrojendir).



(a) (b) (c) (d)

2.70 "Dört tane NaCl molekülü" ifadesi neden yanlıştır ve neden açık ve net değildir?

2.71 Aşağıdaki fosfor sülfürleri bilinen bileşiklerdir. Bu bileşikler katlı oranlar yasasına uyar mı? P_4S_3, P_4S_7, P_4S_{10}.

2.72 Aşağıdakilerden hangileri elementtir, hangileri moleküldür ancak bileşik değildir, hangileri bileşiktir ancak molekül değildir ve hangileri hem bileşiktir hem de moleküldür? (a) SO_2, (b) S_8, (c) Cs, (d) N_2O_5, (e) O, (f) O_2, (g) O_3, (h) CH_4, (ı) KBr, (j) S, (k) P_4, (l) LiF.

2.73 Aşağıdaki çizelgede bazı elementlerin atom ya da iyonlarındaki elektron, proton ve nötron sayıları verilmiştir. (a) Hangi türler nötürdür? (b) Hangileri eksi yüklüdür? (c) Hangileri artı yüklüdür? (d) Bu türlerin simgelerini yazınız.

Atom, iyon ya da element	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**
Elektron sayısı	5	10	18	28	36	5	9
Proton sayısı	5	7	19	30	35	5	9
Nötron sayısı	5	7	20	36	46	6	10

2.74 Aşağıdaki elementleri tanımlayınız ve her birinin proton ve nötron sayısını belirtiniz: (a) ${}^{20}_{10}X$, (b) ${}^{63}_{29}X$, (c) ${}^{107}_{47}X$, (d) ${}^{182}_{74}X$, (e) ${}^{203}_{84}X$, (f) ${}^{234}_{94}X$.

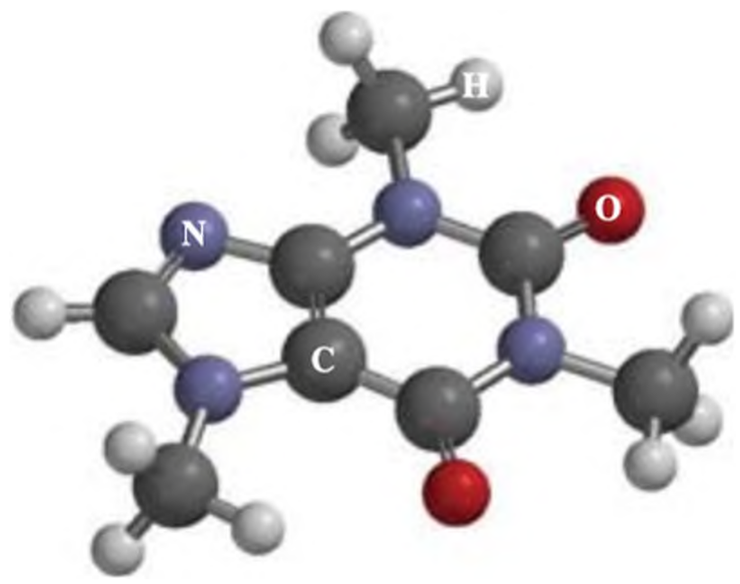
2.75 Aşağıdaki element çiftlerinin her biri tepkimeye girip iyonik bir bileşik oluşturur. Bu bileşiklerin formüllerini yazınız ve adlandırınız. (a) baryum ve oksijen, (b) kalsiyum ve fosfor, (c) alüminyum ve kükürt, (d) lityum ve azot.

2.76 Aşağıda verilen tanımların (a – h) her birini verilen elementlerden biri ile eşleştiriniz. P, Cu, Kr, Sb, Cs, Al, Sr, Cl. (a) Bir geçiş metali, (b) −3 iyonu oluşturan bir ametal, (c) bir asal gaz, (d) bir alkali metal, (e) +3 iyonu oluşturan bir metal, (f) bir yarımetal, (g) iki atomlu moleküller halinde bulunan bir gaz, (h) bir toprak alkali metal.

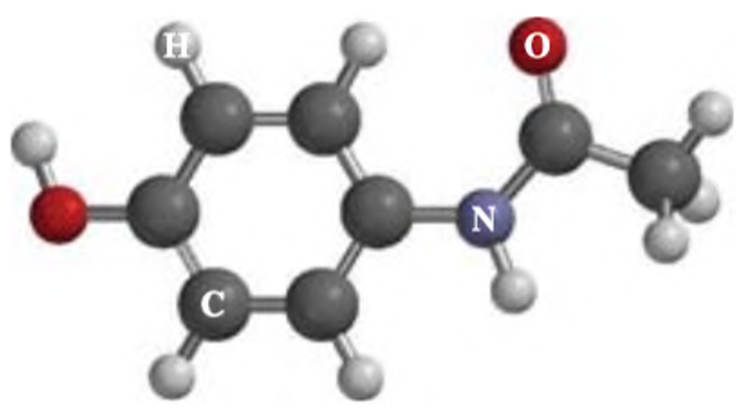
2.77 Anyonlar daima oluştukları atomdan daha büyük, katyonlar ise daha küçüktür. Bunun nedenini açıklayınız. (*İpucu*: protonlarla elektronların arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerini hatırlayınız.)

2.78 (a) Rutherford'un deneyini ve bu deney sonuçlarına göre atomun yapısına nasıl ulaşıldığını açıklayınız. Rutherford, α tanecikleri saçılma deneyinden çekirdekteki proton sayısını nasıl bulabilmiştir? (b) ^{23}Na atomunu ele alınız; bu atomun çekirdeğinin yarıçapı ve kütlesi sırasıyla 3.04×10^{-15} m ve 3.82×10^{-23} g olduğuna göre, çekirdeğin yoğunluğunu g/cm^3 cinsinden hesaplayınız. ^{23}Na atomunun yarıçapı 186 pm'dir, buna göre sodyum atomunda elektronların bulunduğu bölgenin yoğunluğunu hesaplayınız. Bulduğunuz sonuçlar Rutherford'un atom modelini destekler nitelikte midir? [Kürenin hacmi $(4/3)\pi r^3$ olup, burada r yarıçaptır.]

2.79 Aşağıda gösterilen kafein uyarıcı bir ilaçtır. Bu bileşiğin molekül formülünü ve kaba formülünü yazınız.



2.80 Aşağıda gösterilen asetaminofen, Tylenol adlı ilacın etken maddesidir. Bu bileşiğin molekül formülünü ve kaba formülünü yazınız.



2.81 Aşağıdaki bileşiklerin kimyasal formüllerinde ne gibi yanlışlıklar vardır? (a) magnezyum iyodat, $[Mg(IO_4)_2]$, (b) fosforik asit, (H_3PO_3), (c) baryum sülfit, (BaS), (d) amonyum bikarbonat, (NH_3HCO_3).

2.82 Aşağıdaki bileşiklerin parantez içinde verilen adları niçin yanlıştır? (a) $SnCl_4$ (kalay klorür), (b) Cu_2O (bakır (II) oksit, (c) Co $(NO_3)_2$ (kobalt nitrat), (d) $Na_2Cr_2O_7$ (sodyum kromat).

2.83 Aşağıdaki çizelgede boşlukları doldurunuz:

Simge		$^{54}_{26}Fe^{2-}$			
Proton	5			79	86
Nötron	6		16	117	136
Elektron	5		18	79	
Net yük			−3		0

2.84 (a) İyonik bileşikleri en çok hangi elementler oluşturur? (b) Farklı yüklere sahip katyonları en çok hangi metalik elementler oluşturur?

2.85 Aşağıdakilerden elde edilen yaygın iyonların formülünü yazınız (a) Li, (b) S, (c) I, (d) N, (e) Al, (f) Cs, (g) Mg.

2.86 ^{23}Na ya da $_{11}Na$ simgelerinden hangisi atom hakkında daha çok bilgi verir? Açıklayınız.

2.87 7A Grubu elementlerini içeren ikili asitlerin ve oksiasitlerin kimyasal formüllerini ve adlarını yazınız. Bu işlemi 3A, 4A, 5A ve 6A Grubu elementleri için de yapınız.

2.88 Bilinen 118 elementten sadece iki tanesi oda sıcaklığında (25°C) sıvı halde bulunur. Bu elementler hangileridir? (*İpucu*: Bunlardan biri yaygın olarak bilinen bir metal, diğeri ise bir 7A Grubu elementidir).

2.89 Soy gazlar için (Grup 8A elementleri: $^{4}_{2}He$, $^{20}_{10}Ne$, $^{40}_{18}Ar$, $^{84}_{36}Kr$ ve $^{132}_{54}Xe$) (a)herbirinin atomlarının çekirdeğinde bulunan proton ve nötronların sayılarını bulunuz. (b) atomlarının çekirdeğinde bulunan nötronların protonlara oranını bulunuz. Atom numarası arttıkça bu oranın nasıl değiştiğini açıklayınız.

2.90 Oda sıcaklığında gaz olarak bulunan elementlerin bir listesini yapınız. (*İpucu*: Bir tanesi dışında bu elementler 5A, 6A, 7A ve 8A Gruplarında bulunurlar.)

2.91 1B Grubu metalleri olan Cu, Ag ve Au bozuk para metalleri olarak adlandırılır. Bu metalleri bozuk para ve mücevher yapımına uygun kılan kimyasal özellikler nelerdir?

2.92 Periyodik çizelgede 8A Grubu elementleri soy gazlar olarak adlandırılır."Soy" teriminin bu kapsamda neden kullanıldığını açıklayabilir misiniz?

2.93 Kalsiyum oksitin formülü CaO'dur. Magnezyum oksit ve stronsiyum oksitin formüllerini yazınız.

2.94 Barit ya da baryum sülfat ($BaSO_4$) baryumun yaygın bir mineralidir. Periyodik çizelgede aynı grupta bulunan elementler benzer kimyasal özelliklere sahip olduğundan ve radyum da 2A Grubunun son elementi olduğundan, barit mineralinde bir miktar radyum sülfat ($RaSO_4$) bulunması beklenebilir. Ancak, doğada radyum bileşiklerinin tek kaynağı uranyum mineralleridir. Bunun nedenini açıklayınız.

2.95 Adlarını (a) yer isimlerinden, (b) insan isimlerinden, (c) renk isimlerinden alan beşer element yazınız. (*İpucu:* Ek 1'e bakınız.)

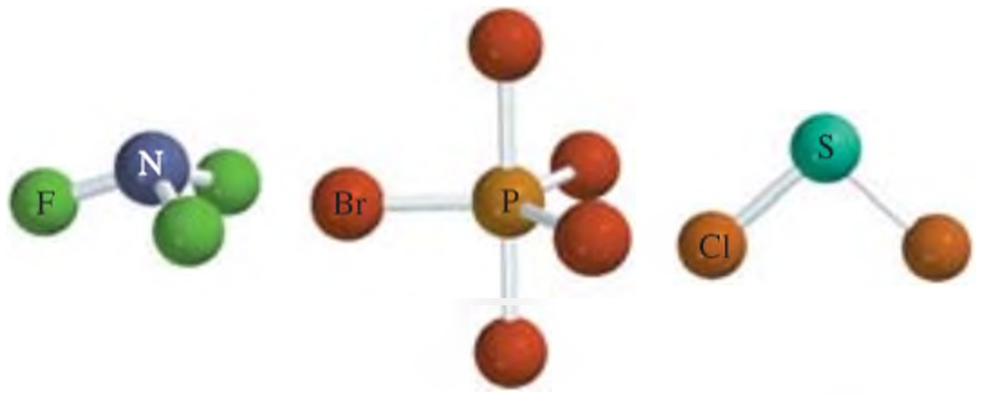
2.96 Ametal bir elementin bir izotopunun kütle numarası 77'dir ve çekirdeğinde 43 nötron vardır. Bu izotoptan elde edilen anyon 36 elektron içermektedir. Bu anyonun simgesini yazınız.

2.97 Flor hidrojenle (H) ve deteryum (D) ile tepkimeye girerek sırasıyla hidrojen florür (HF) ve deteryum florür (DF) oluşturur. [Deteryum ($^{2}_{1}H$), hidrojenin bir izotopudur]. Florun belli bir miktarı, bu iki hidrojen izotopunun farklı miktarlarıyla mı tepkime verecektir? Bu sabit oranlar yasasına aykırı mıdır? Açıklayınız.

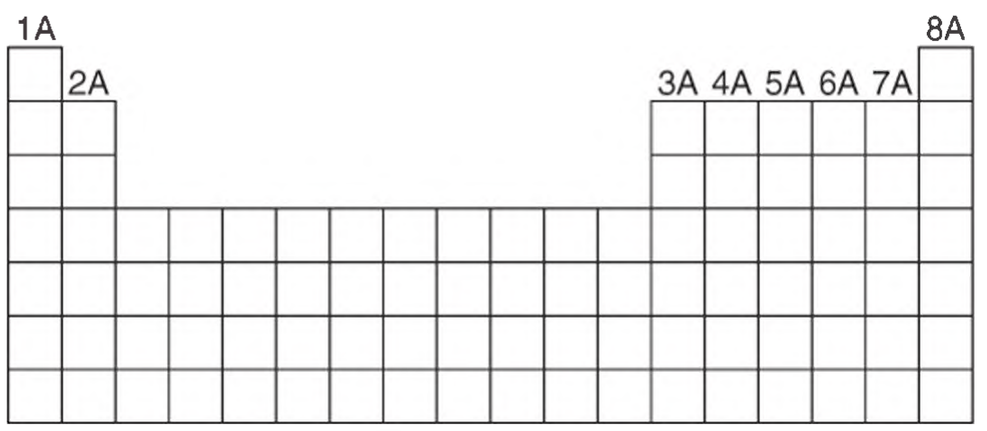
2.98 Aşağıdaki elementlerden oluşan ikili bileşiklerin adlarını ve formüllerini belirleyiniz.(a) Na ve H, (b) B ve O, (c) Na ve S, (d) Al ve F, (e) F ve O, (f) Sr ve Cl.

2.99 Aşağıdaki elementlerin kimliğini belirleyiniz: (a) anyonunda 36 tane elektron bulunan bir halojen, (b) 86 protonu olan radyoaktif bir asal gaz, (c) anyonunda 36 tane elektron bulunan bir 6A Grubu elementi, (d) 36 elektronu olan bir alkali metal katyonu, (e) 80 elektronu olan bir 4A Grubu katyonu.

2.100 Aşağıdaki bileşiklerin molekül formüllerini ve adlarını yazınız.



2.101 Periyodik cetvel aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. Bu cetvelde aşağıdakilerin yerini gösteriniz (a) alkali metaller, (b) toprak alkali metaller, (c) halojenler ve (d) soy gazlar. Ayrıca, cetvele metallerle yarı metalleri, ve yarı metallerle ametalleri ayıran çizgiler çiziniz.



2.102 Aşağıdaki çizelgede boş bırakılan yerleri doldurunuz.

Katyon	İyon	Formül	İsim
			Magnezyum bikarbonat
		$SrCl_2$	
Fe^{3+}	NO_2^-		
			Mangan (II) klorat
		$SnBr_4$	
Co^{2+}	PO_4^{3-}		
Hg_2^{2+}	I^-		
		Cu_2CO_3	
			Lityum nitrür
Al^{3+}	S^{2-}		

2.103 Bazı bileşikler sistematik veya kimyasal adları yerine, yaygın olarak kullanılan adları ile bilinirler. Aşağıdaki bileşiklerin formüllerini yazınız : (a) kuru buz (b) sofra tuzu, (c) güldürücü gaz, (d) mermer (tebeşir, kireç taşı), (e) sönmemiş kireç, (f) sönmüş kireç, (g) içme sodası, (h) çamaşır sodası, (i) alçı taşı (j) magnezyum sütü.

2.104 Sayfa 40'ta kütle ve enerjinin *kütle – enerji* adı verilen tek bir olgunun değişik biçimleri olduğuna işaret edilmişti. Bu iki fiziksel değer arasındaki ilişki Einstein'in ünlü denklemi $E = mc^2$ olup burada, E = enerji, m = kütle ve c = ışık hızıdır. Bir yanma deneyinde 12.096 g hidrojen molekülünün 96.000 g oksijen molekülü ile su oluşturmak üzere birleşip 1.715×10^3 kJ ısı açığa çıktığı bulunmuştur. Bu tepkimedeki kütle değişimini hesaplayınız, ve sıradan kimyasal süreçler için kütle korunumu yasasının geçerli olup olmadığı konusunda yorum yapınız. (*İpucu*: Einstein denklemi enerji değişimi sonucunda meydana gelen kütle değişimini hesaplamakta kullanılabilir. $1 J = 1 kg\ m^2/s^2$ ve $c = 3.00 \times 10^8$ m/s)

2.105 Aşağıdaki hidrokarbonlar için mümkün olan tüm yapı formüllerini çiziniz: CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, and C_5H_{12}.

2.106 (a) Çekirdeğin küresel olduğunu kabul edip çekirdek yarıçapının, r, kütle numarasının (A) küp kökü ile orantılı olduğunu gösteriniz. (b) Genellikle çekirdeğin yarı çapı $r = r_0 A^{1/3}$ olarak verilir. Burada r_0 orantı sabiti olup değeri 1.2×10^{-15} m 'dir. ^{7}Li çekirdeğinin hacmini hesaplayınız. (c) Li atomunun yarıçapı 152 pm olduğun göre, lityum çekirdeği lityum atomunun hacminin ne kadarını kaplamaktadır, hesaplayınız. Bulduğunuz sonuç Rutherford'un atom modelini destekler nitelikte midir?

2.107 Formülü C_2H_6O olan iki farklı yapı formülü çiziniz. Aynı molekül formülüne sahip farklı bileşiklerin bulunması Dalton atom kuramı ile uyumlu mudur?

2.108 Etan ve asetilen gaz halde bulunan iki hidrokarbondur. Kimyasal analiz sonuçlarına göre bir etan örneğinde 2,65 g karbon ile 0.665 g hidrojen, bir asetilen örneğinde ise 4,56 g karbon ile 0.383 g hidrojen birleşmiştir. (a) Bu sonuçlar katlı oranlar yasası ile uyumlu mudur? (b) Bu bileşiklerin molekül formüllerini yazınız.

2.109 Platinden (Pt) oluşan bir kübün kenarı 1.0 cm'dir. (a) Bu küpteki Pt atomlarının sayısını hesaplayınız. (b) Atomlar küresel biçimdedir, bu nedenle küpteki Pt atomları kübün hacminin tümünü kaplayamaz. Pt atomlarının küp hacminin yüzde 74'ünü doldurduğunu varsayarak, bir Pt atomunun yarıçapını pikometre cinsinden hesaplayınız. Pt nin yoğunluğu 21,45 g/cm^3 olup bir Pt atomunun kütlesi ise 3.240×10^{-22} g'dır. [Yarıçapı r olan bir kürenin hacmi $(4/3)\pi r^3$ tür.]

2.110 Tek atomlu bir iyonun yükü +2 dir. Bu iyonun atom çekirdeğinin kütle numarası 55'tir. Çekirdekteki nötronların sayısı proton sayısının 1.2 katı ise, elementin adı ve simgesi nedir?

2.111 Aşağıdaki 2 × 2 bulmaca her harf, hem kendi başına hem de yatay dikey ve çapraz yönlerde doğru ve anlamlı olmalıdır. Bulmaca tamamlandığında dört bölgede 10 tane elementin çakışan simgeleri bulunacaktır. Herbir karede büyük harf kullanınız. Sadece bir doğru çözümü vardır*

1	2
3	4

Yatay

1–2: Çok eski zamanlarda kullanılan bir metalin iki harfli simgesi

3–4: Grup 5A'da bulunan ve havada yanan bir metalin iki harfli simgesi

Dikey

1–3: Bir yarı metalin iki harfli simgesi

2–4: ABD'de, bozuk paralarda kullanılan bir metalin iki harfli simgesi

Tek kareler

1: Renkli bir ametal

2: Renksiz bir gaz olan bir ametal

3: Havai fişeklere yeşil rengi veren element

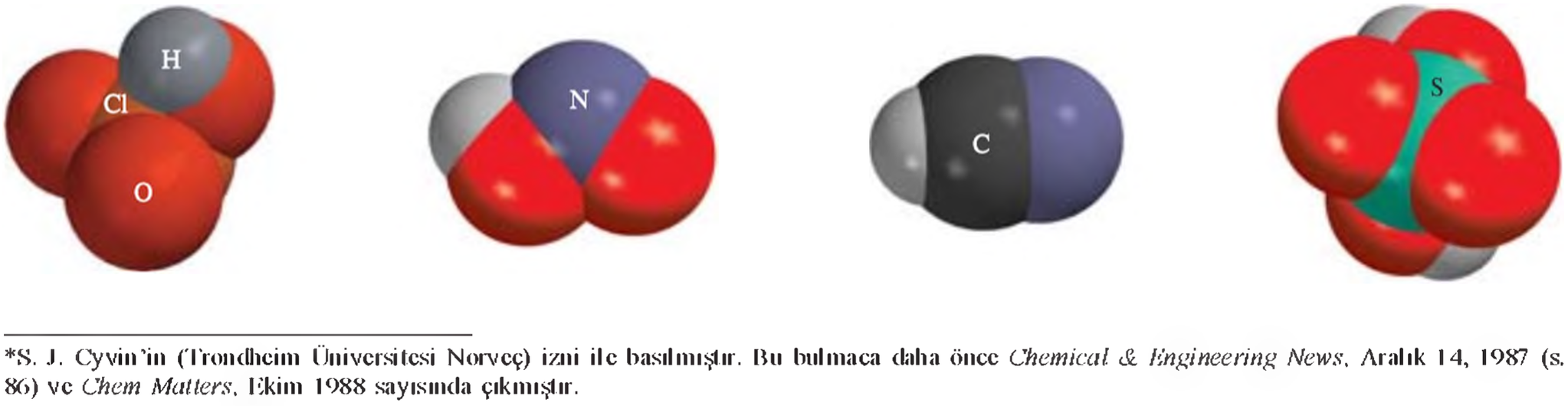
4: Tıpta kullanılan bir element

Çapraz

1–4: Elektronik sanayiinde kullanılan ıki harfli bir elementin simgesi

2–3: Süper iletken mıknatıslar için tel yapımında Zr ile birlıkte kullanılan bir metalin iki harfli simgesi

2.112 Aşağıdaki asitleri adlandırınız.



*S. J. Cyvin'in (Trondheim Üniversitesi Norveç) izni ile basılmıştır. Bu bulmaca daha önce *Chemical & Engineering News*, Aralık 14, 1987 (s. 86) ve *Chem Matters*, Ekim 1988 sayısında çıkmıştır.

2.113 $^{56}_{26}Fe$ çekirdeğinin kütlesi 9.229×10^{-23} g olduğuna göre, bu atomun çekirdeğinin yoğunluğunu hesplayınız. Bulduğunuz sonuçtan yararlanarak, birden çok protonu olan bir atom çekirdeğinde nötronların da var olması gerektiği konusunda yorum yapınız. (*İpucu*: problem 2.106'ya bakınız.)

2.114 X elementi ile Y elementi tepkimeye girip X^{4+} ve Y^{2-} iyonlarını içeren iyonik bir bileşik oluştururlar. Bu bileşik için bir formül yazınız ve bu elementlerin hangi periyodik gruplarda bulunabileceğini belirtiniz. Temsili bileşiği adlandırınız.

2.115 Metan, etan ve propan Çizelge 2.8'de gösterilmiştir. Aşağıdaki verilerin katlı oranlar yasası ile uyumlu olduğunu gösteriniz.

	1g Örnekteki Karbon Kütlesi	**1 g Örnekteki Hidrojen Kütlesi**
Metan	0,749 g	0,251 g
Etan	0,799 g	0,201 g
Propan	0,817 g	0,183 g

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

2.116 Rutherford'un saçılma deneyide bir α taneciği bir altın çekirdeğine doğru ilerlemektedir. Bu taneciğin kinetik enerjisinin tamamı elektriksel potansiyel enerjiye dönüştüğünde tanecik duracaktır. Bu gerçekleştiğinde, kinetik enerjisi 6.0×10^{-14} J olan bir α taneciği çekirdeğe ne kadar yaklaşmış olur? [Coulomb Yasasına göre iki yüklü tanecik arasındaki elektriksel potansiyel enerji, $E = kQ_1Q_2/r$ olup burada Q_1 ve Q_2, α taneciğinin ve altın çekirdeğinin yükleri, r metre cinsinden yüklü tanecikler arasındaki mesafe, ve $k = 9.0 \times 10^9$ kg · m^3/s^2 · C^2 olan bir sabittir. Joule (J) enerji birimi olup J = 1 kg m^2 / s^2 dir.

2.117 Yanda verilenlerin boyutlarını karşılaştırınız: Li, Li^+, Li^-.

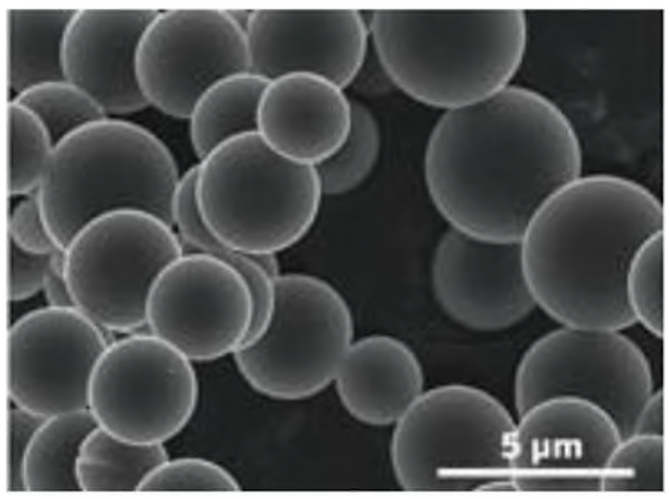
2.118 Yandaki iki magnezyum izotopunun atom büyüklüklerini karşılaştırınız: ^{24}Mg, ^{26}Mg .

2.119 Görünür bölgede biz insanlar çıplak gözle 2×10^{-5} cm'den daha küçük olan nesneleri göremeyiz. Yaklaşık olarak kaç tane gümüş atomu yanyana dizili olursa, biz bu atomları görebiliriz?

2.120 Bir atomun çekirdeği bir bezelye büyüklüğünde olsaydı, elektronlar çekirdekten yaklaşık olarak kaç metre uzakta olurdu?

2.121 Sodyum ve potasyum yer yüzünde yaklaşık olarak eşit bollukta bulunur ve bileşiklerinin çoğu da suda çözünür. Buna rağmen deniz suyunda sodyum oranı potasyumdan çok daha yüksektir. Açıklayınız.

2.122 Plastik alışveriş torbalarının geri dönüşümü için önerilen yöntemlerden biri, bunların 700°C ve yüksek basınçta ısıtılarak, çeşitli uygulamalarda kullanılabilen karbon mikroküreciklerin oluşturulmasıdır. Elektron mikroskopu bu yöntemle elde edilen bazı temsili karbon mikroküreleri göstermektedir. Aşağıdaki şekilde görülen mikro küreciklerin ölçeği şeklin sağ alt köşesinde verilmiştir. Tipik bir karbon mikrokürecikte kaç tane karbon atomu vardır, belirleyiniz.



Alıştırmaların Cevapları

2.1 29 proton, 34 nötron ve 29 elektron. **2.2** $CHCl_3$. **2.3** C_5H_7N. **2.4** (a) $Cr_2(SO_4)_3$ (b) TiO_2 **2.5** (a) Vanadyum (V) oksit (b) Lityum sülfit. **2.6** (a) Rb_2SO_4 (b) BaH_2 **2.7** (a) Azot triflorür, (b) diklor heptoksit. **2.8** (a) SF_4, (b) N_2O_5. **2.9** (a) Hipobromöz asit, (b) hidrojen sülfat iyonu

Bölüm 3

Kimyasal Tepkimelerde Kütle İlişkileri



Havai fişek gösterileri, enerji veya madde üretiminden ziyade, muhteşem renkleri oluşturan kimyasal tepkimelerdir.

Bölüm Başlıkları

3.1 Atom Kütlesi

3.2 Avogadro Sayısı ve bir Elementin Mol Kütlesi

3.3 Molekül Kütlesi

3.4 Kütle Spektrometresi

3.5 Bileşiklerin Yüzde Bileşimi

3.6 Kaba (basit) Formüllerin Deneysel olarak Belirlenmesi

3.7 Kimyasal Tepkimeler ve Kimyasal Eşitlikler

3.8 Tepken ve Ürünlerin Miktarları

3.9 Sınırlayıcı Bileşenler

3.10 Tepkime Verimi

Toplu Bakış

- Bir atomun kütlesinin C–12 izotop ölçeğine bağlı olduğunu ifade ederek başlayabiliriz. Bir C–12 izotop atomu tam 12 atomik kütle birimi (akb) olarak verilir. Daha kullanışlı olan gram ölçeği ile çalışmak için, mol kütlesini kullanırız. C-12'nin mol kütlesi, tam olarak 12 gramdır ve Avogadro sayısı ($6{,}022 \times 10^{23}$) kadar C-12 atomu içerir. Diğer elementlerin mol kütleleri de gram olarak ifade edilir ve yine aynı sayıda atom içerir. (3.1 ve 3.2)
- Atom kütlesi tartışması bizi, atomların kütleleri toplamı olan mol kütlesine götürür. Atom ve mol kütlesi tayinin en kısa yolunun ise, bir kütle spektrometresi kullanmak olduğunu öğreneceğiz (3.3 ve 3.4)
- Çalışmamıza moleküler ve iyonik bileşikleri öğrenerek devam edeceğiz, kimyasal formüllerinden yüzde bileşimlerinin nasıl hesaplanacağını öğreneceğiz. (3.5)
- Bir bileşiğin basit (kaba) ve molekül formülünün deneysel olarak nasıl belirleneceğini öğreneceğiz. (3.6)
- İleride, bir kimyasal tepkimenin ürününü bildiğimizde buna uygun nasıl bir kimyasal denklem yazacağımızı öğreneceğiz. Başlangıç maddeleri olan tepkenler ve tepkime sonucunda oluşan ürünlerin atom sayıları ve türlerini eşitlemek için, bir kimyasal tepkimenin nasıl denkleştirildiğini öğreneceğiz (3.7)
- Kimyasal tepkimelerle ilgili önceki bilgilerimize dayanarak, kimyasal tepkimelerde kütle ilişkilerine geçeceğiz. Bir kimyasal eşitlik, kullanılan madde miktarına bağlı olarak, elde edilecek olan ürünün miktarını mol yöntemini ile öngörmemizi sağlar. Buna göre, ne kadar tepken kullanıldığı bilinirse, oluşan ürünün veya ürünlerin miktarı tahmin edilebilir. Ayrıca, bir tepkime veriminin, tepkimede harcanan ve miktarca az olan sınırlayıcı bileşene bağlı olduğunu göreceğiz. (3.8 ve 3.9)
- Bir tepkimeye ait gerçek verimin, bazı nedenlerden dolayı, teorik verim olarak da adlandırılan ve denklemden tahmin edilenden verimden her zaman daha az olduğunu öğreneceğiz. (3.10)

Bu bölümde atom ve moleküllerin kütleleri üzerinde duracağız, kimyasal değişmeler olduğunda atom ve moleküllerin ne olduğunu öğreneceğiz. Bunun için dayanağımız kütlenin korunumu kanunu olacaktır.

3.1 Atom Kütlesi

Bu bölümde, daha önce öğrendiğimiz kimyasal yapı ve formüllerden yararlanarak, atom ve moleküllerin kütle ilişkilerini öğreneceğiz. Bu ilişkiler bize, daha sonra, bileşiklerin bileşimleri ve bileşimlerdeki değişimleri açıklamamızda yardımcı olacaktır.

Kesim 3.4 atom kütlesi tayini için bir yöntemi açıklamaktadır.

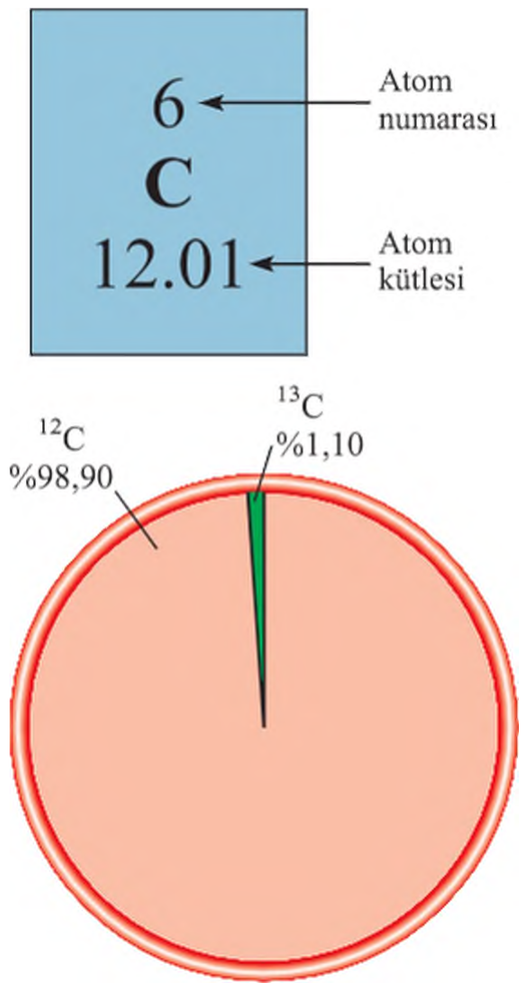
Atomun kütlesi içerdiği elektron, proton ve nötron sayısına bağlıdır. Atom kütlesinin bilinmesi laboratuar çalışmaları için gereklidir. Ancak, atomlar yapıları itibariyle çok küçük parçacıklardır. Öyle ki, bir göze kaçabilen çok küçük bir toz parçacığı bile 1×10^{16} atom içerir! Bu nedenle, bir tek atomun tartılması mümkün değildir. Ancak atom kütlesi göreceli olarak başka bir atoma göre verilebilir. Bunun için karşılaştırma olarak kullanılacak bir atom kütlesi gereklidir.

Bir atomik kütle birim bir Dalton olarak da tanımlanır

Uluslararası kabüllere göre, ***atom kütlesi*** (bazen *atom ağırlığı* denilmektedir) atom kütle birimi (akb) ile verilir. Bir ***atom kütle birimi,*** *tam olarak C-12 atomunun kütlesinin 1/12'sine eşittir.* C-12, karbon atomunun izotopu olup altı proton ve altı nötron içerir. C-12 izotopunun kütlesinin 12 akb olarak standart kabül edilmesi, diğer elementlerin kütlelerinin buna göre ölçülmesini sağlar. Örneğin, deneysel bulgular hidrojen atomunun kütlesinin ortalama olarak C-12 kütlesinin %8,400'ü olduğunu göstermiştir ve C-12 izotopunun kütlesi 12 akb olduğundan, hidrojen atomunun kütlesi 0,08400 × 12 akb veya 1,008 akb olur. Benzer hesaplamalar oksijen atomunun kütlesinin 16,00 akb ve demirin kütlesinin 55,85 akb olduğunu göstermiştir. Buna göre, demirin kütlesi hidrojenin kütlesinin yaklaşık 56 katı olur.

Ortalama Atom Kütlesi

Periyodik çizelgeye bakıldığında, karbon atomu kütlesinin 12.00 akb olmayıp, 12.01 akb olduğu görülür. Bu farkın nedeni, doğada bulunan elementlerin birden fazla izotopunun bulunmasıdır. Bunun anlamı şudur: elementin atom kütlesi ölçülürken, genellikle doğada bulunan izotopların *ortalama kütleleri* ölçülür. Örneğin, karbon-12 ve karbon-13 atomlarının doğal izotop bollukları sırasıyla %98,90 ve %1,10'dur. Karbon-13 atomunun kütlesi 13,00335 akb olarak bulunmuştur. Böylece, karbon atomunun ortalama atom kütlesi aşağıdaki şekilde hesaplanır:



C-12 ve C-13 izotoplarının doğadaki dağılımları (bollukları)

doğal karbonun ortalama
atom kütlesi = (0,9890)(12 amu) + (0.0110)(13,00335 akb)
= 12,01 amu

Yüzde değerler hesaplamalarda kullanırken, kesirlere dönüştürülmelidir. Örneğin %98,90 değeri 98,90/100 ya da 0.9890'a eşittir. Karbon-12 atomunun izotop bolluğu, C-13'e göre daha fazla olduğundan, karbonun ortalama atom kütlesi, 12 değerine daha yakındır.

Karbon-12 izotopunun atom kütlesi 12.01 akb denildiğinde, anlaşılması gereken en önemli nokta bu değerin *ortalama* değer olduğudur. Eğer karbon atomları ayrı ayrı incelenmiş olsaydı, karbon atomunun kütlesi ya 12,0000 akb ya da 13,00335 akb olurdu, ama hiçbir zaman 12,01 akb olmazdı. Örnek 3.1 bir elementin ortalama atomik kütlesinin nasıl hesaplandığını gösterir.

Örnek 3.1

İlk çağlardan itibaren bilinen bakır, elektrik kablolarının, madeni paraların ve diğer maddelerin yapımında kullanılmaktadır. Bakırın iki kararlı izotopunun bolluk yüzdeleri $^{63}_{29}Cu$ (%69,09) ve $^{65}_{29}Cu$ (%30,91) olup atom kütleleri ise 62,93 akb ve 64,9278 akb'dir. Bakır atomunun ortalama atom kütlesini, parantez içerisinde verilen bolluk yüzdelerini kullanarak hesaplayınız.

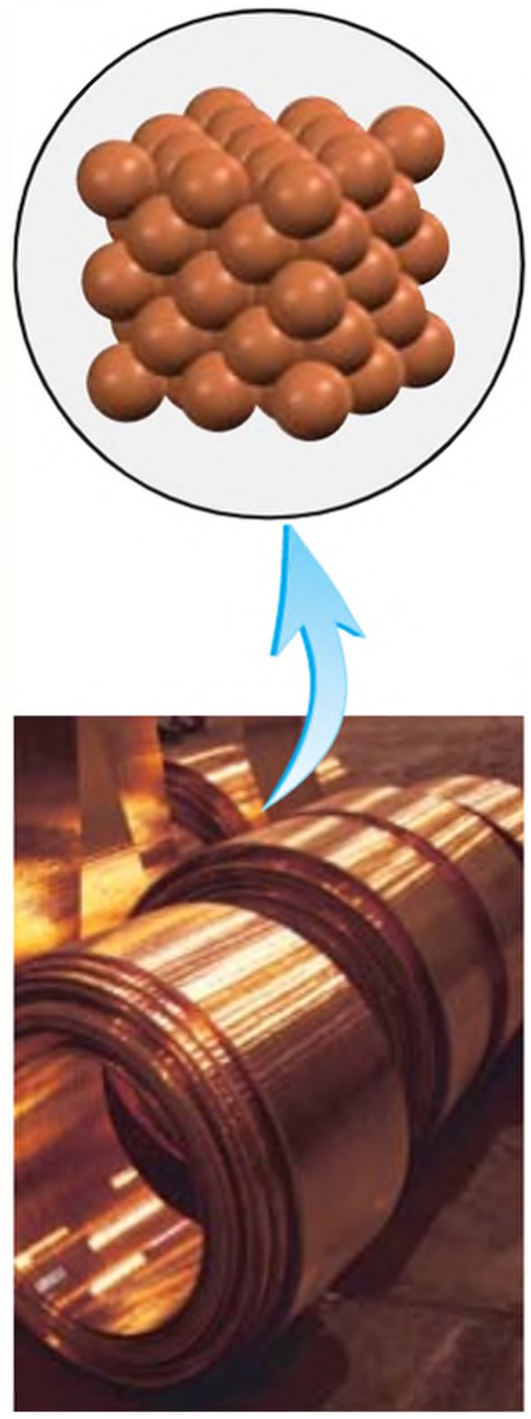
İzlenecek Yol Her izotop, doğal bolluğuna bağlı olarak, ortalama atom kütlesine katkıda bulunur. İzotopların kütlelerinin doğal bolluk kesri ile (% değil) çarpılması sonucu, istenilen atomun ortalama atom kütlesi bulunur.

Çözüm Önce, yüzdeler kesirlere dönüştürülür: %69,09 sayısı 69,09/100 yani 0,6909 olur. %30,91 = 30,91/100 yani 0,3091 olur. Her bir izotopun ortalama atom kütlesine katkısını bulmak istediğimize göre, ortalama atom kütlesini hesaplamak için bu katkıları toplammız gerekir.

$$(0{,}6909)(62{,}93 \text{ akb}) + (0{,}3091)(64{,}9278 \text{ akb}) = 63{,}55 \text{ akb}$$

Kontrol Ortalama atom kütlesinin her iki izotopun kütlelerinin ortasında bir değer olması beklenir. Bu nedenle, yukarıdaki yanıt uygundur. $^{63}_{29}Cu$ izotopunun bolluğu $^{65}_{29}Cu$ izotopunun bolluğundan daha fazla olduğundan, ortalama atom kütlesi olarak bulunan 63,55 akb değeri 62,93 akb'ye 64,9278 akb'den daha yakındır.

Alıştırma Bor elementinin kararlı izotoplarının doğal bolluğu sırasıyla, $^{10}_{5}B$ (%19,78) ve $^{11}_{5}B$ (%80,22) ve atom kütleleri, 10,0129 akb ve 11,0093 akb'dir. Bor atomunun ortalama atom kütlesini hesaplayınız.



Bakır metali ve bakırın katı hal yapısı.

Benzer problemler: 3.5, 3.6.

Birçok elementin atom kütlesi beş ya da altı anlamlı sayıya kadar kesin olarak bulunmuştur. Ancak, biz amacımıza uygun olması nedeniyle dört anlamlı sayıya kadar kullanacağız (kitabın ön kapağında verilen atom kütleleri çizelgesine bakınız). Kolaylık sağlaması bakımından "ortalama" sözcüğü kullanılmayacak ve elementlerin atom kütleleri denilecektir.

Kavramların Değerlendirilmesi

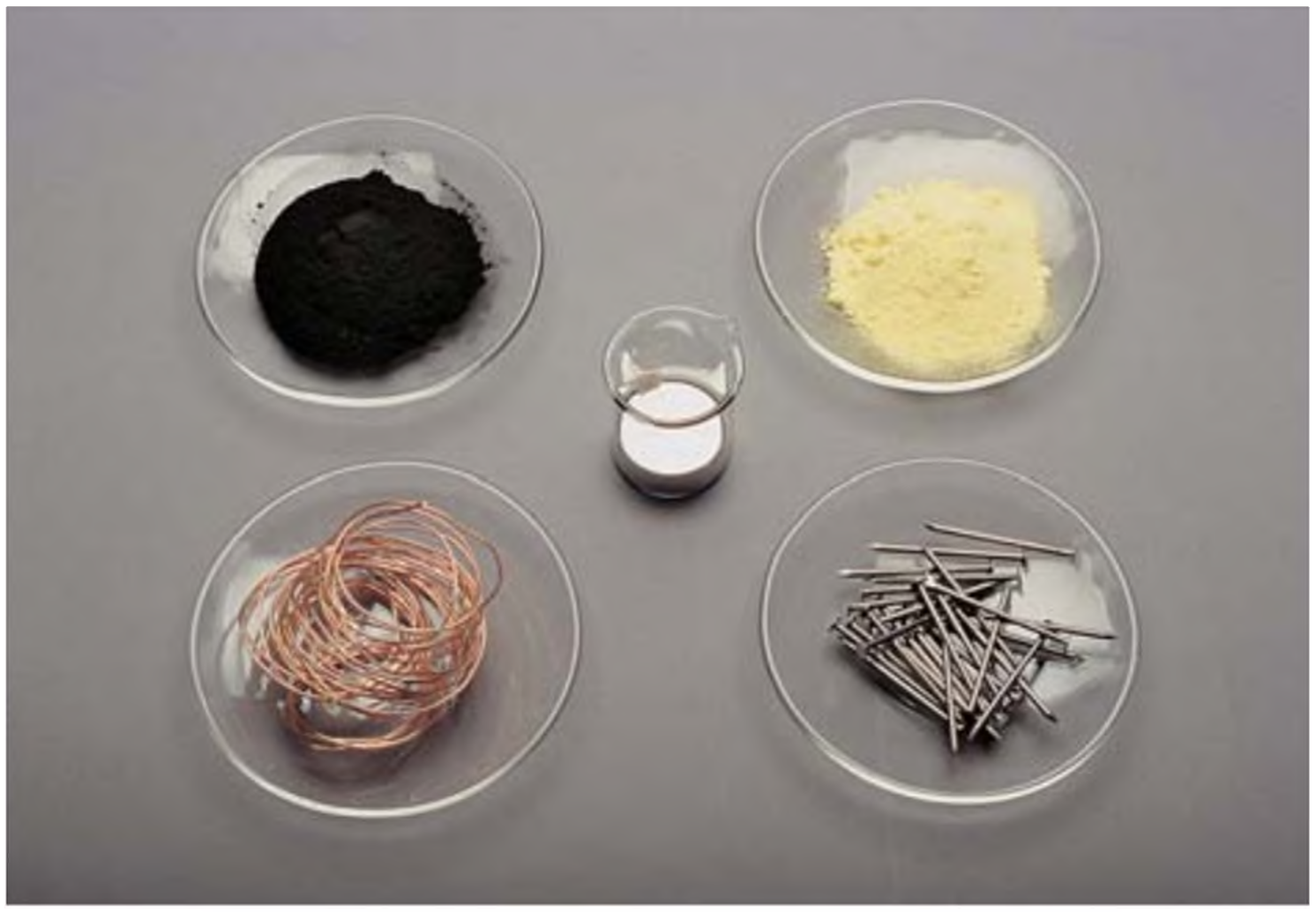
İridyumun kararlı iki izotopu vardır: Bunlar ^{191}Ir (190,96 akb) ve ^{193}Ir (192,96 akb)dır. Büyük bir miktarda toplanmış halde bulunan iridyum atomlarından rastgele bir atomu seçerseniz, muhtemelen hangi izotopu seçmiş olursunuz?

3.2 Avogadro Sayısı ve Elementlerin Mol Kütleleri

Atom kütle birimleri göreceli olduğundan, elementlerin kütleleri için göreceli bir eşel oluştururlar. Fakat, atomların kütleleri çok küçük olduğundan, elementleri atom kütle birimleri cinsinden tartamayız. Çoğu kez o kadar büyük miktarlarla çalışırız ki elimizdeki örnek katrilyonun katrilyon katından daha fazla atom içerir. Bu yüzden, çok büyük sayıda atomu ifade edebilmek için özel bir birime ihtiyaç duyulmuştur. Aslında, belirli sayıda çokluğu belirten birimlerin kullanılması düşüncesi yeni değildir. Sözgelimi, çift (2 parça), düzine (12 parça) ve gros (144 parça) ve benzer birimler çok eskilerden beri kullanılmaktadır. İşte, kimyacılar da atom ve molekülleri ölçmek için mol kavramını kullanırlar.

SI birim sitemine göre ***mol***, *12 g (ya da 0,012 kg) C–12 izotopunun içerdiği atom sayısı kadar tanecik (atom, molekül ya da diğer tanecikler) içeren madde miktarıdır.* 12g C-12'de bulunan gerçek atom sayısı deneysel olarak tayin edilir. Bu sayı ***Avagadro***

"Mol" adından oluşturulan sıfat "molar" dır.



Şekil 3.1 *Çok bilinen birkaç elementin birer molü. Karbon (siyah kömür tozu şeklinde), kükürt (sarı toz), demir (çivi olarak), bakır teller, civa (parlak sıvı metal).*

sayısı (İtalyan bilim adamı Amedeo Avogadro[1]'nun anısına) olarak adlandırılır. Avogadro sayısının son kabül edilen hali şöyledir:

$$N_A = 6{,}0221415 \times 10^{23}$$

Genellikle, Avogadro sayısı 6.022×10^{23} e yuvarlanır. Böylece, bir düzine portakalın 12 portakal içermesi gibi, 1 mol hidrojen atomu da $6{,}022 \times 10^{23}$ tane H atomu içerir. Şekil 3.1'de değişik elementlerin birer molleri gösterilmektedir.

Avogadro sayısının büyüklüğünü hayal etmek bile güçtür. Örneğin $6{,}022 \times 10^{23}$ adet portakalı yeryüzünün tamamına dağıttığımızda, uzaya doğru 14,5 km'lik bir tabaka oluşturacaktır! Atomlar ve moleküller çok küçük olduklarından, onların inlenmesi için gereken miktarların içerisinde, akıl almaz sayılarda atom ve moleküller bulunacaktır.

Hesaplamalarda mol (molar) kütle birimleri g/mol veya kg/mol'dür

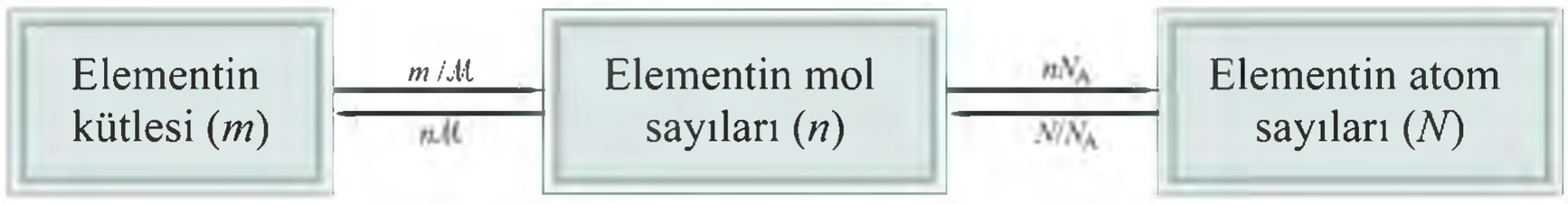
Daha önce gördüğümüz gibi, 1 mol karbon-12 atomunun tam kütlesi 12 g olup $6{,}022 \times 10^{23}$ atom içerir. Karbon-12'nin bu kütlesi ***mol kütlesi (M)*** olup, *bir mol atom ya da molekülün (gram ya da kilogram cinsinden) kütlesi* olarak tanımlanır. Karbon-12 atomu mol kütlesinin (gram olarak) sayısal bakımdan, akb cinsinden atom kütlesine eşit olduğunu unutmayınız. Benzer şekilde, sodyum (Na) atomunun kütlesi 22,99 akb ve mol kütlesi 22,99 g; fosfor (P) elementinin atom kütlesi 30,97 akb ve mol kütlesi 30,97 g'dır. Yani bir elementin atom kütlesi bilindiğinde, mol kütlesi de bilinir demektir.

Elementlerin mol kütleleri kitabın ön kapağının içinde verilir.

Mol kütlesini ve Avogadro sayısını bilirsek, gram cinsinden tek bir atomun kütlesini hesaplayabiliriz. Örneğin, karbon-12'nin mol kütlesinin 12 g olduğunu ve 1 molünde $6{,}022 \times 10^{23}$ tane karbon-12 atomlarının bulunduğunu biliriz. Bundan dolayı bir karbon-12 atomunun kütlesi aşağıdaki gibi bulunur.

$$\frac{12 \text{ g karbon-12 atomları}}{6.022 \times 10^{23} \text{ tane karbon-12 atomları}} = 1.993 \times 10^{-23} \text{ g}$$

[1]Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregua e di Cerreto (1776–1856). İtalyan matematik-fizikçidir. Fen bilimlerinde çalışmadan önce uzun yıllar hukukla meşgul oldu. Onun şimdi Avogadro kanunu olarak bilinen bu meşhur çalışması(bölüm 5'e bakınız)o hayatta iken neredeyse yok sayıldı. Ancak, ondokuzuncu asrın sonlarında, Avogadro kanunu atom kütlelerinin tayininde temel olarak alındı..



Şekil 3.2 *Bir elementin kütlesi (g olarak) ile mol sayıları (n) ve bir elementin mol sayılarıyla (n) atom sayıları (N) arasındaki ilişkiler. M bir elementin mol kütlesidir (g/mol olarak) ve N_A Avogadro sayıdır.*

Yukarıdaki sonucu atomik kütle birimleri ile gramlar arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanabiliriz. Her karbon–12 atomunun kütlesi tam olarak 12 akb olduğundan, 1 gram'a eşit olan atom kütle birimi (akb) şöyle bulunur:

$$\frac{\text{akb}}{\text{gram}} = \frac{12 \text{ akb}}{1 \text{ karbon-12 atomu}} \times \frac{1 \text{ karbon-12 atomu}}{1{,}993 \times 10^{-23} \text{ g}}$$
$$= 6.022 \times 10^{23} \text{ akb/g}$$

Böylece,

$$1 \text{ g} = 6.022 \times 10^{23} \text{ akb}$$

ve

$$1 \text{ akb} = 1{,}661 \times 10^{-24}$$

Bu örnek, atom kütle birimlerini gram cinsinden kütleye çevirmek için Avogadro sayısının kullanılabileceğini gösterir. Bu işlemin terside (g'dan akb'ne) gerçekleştirilebilir.

Avogadro sayısı ve mol kütlenin kullanılması, kütle ile mol ve mol ile atom sayısının birbirlerine dönüştürülmesine imkan sağlar (Şekil 3.2). Hesaplamalarda aşağıdaki çevirme faktörlerini kullanacağız.

$$\frac{1 \text{ mol X}}{\text{X in mol kütlesi}} \quad \text{ve} \quad \frac{1 \text{ mol X}}{6.022 \times 10^{23} \text{ X atomları}}$$

Burada X, herhangi bir elementin sembolünü gösterir. Uygun dönüştürme faktörlerini kullanarak, Örnekler 3.2, 3.3 ve 3.4'de olduğu gibi, bir miktarı diğerine dönüştürebiliriz.

Uygulama yaptıkça Şekil 3.2'deki denklemleri doğrudan kullanabilirsiniz: $n = m/M$ ve $N = nN_A$.

Örnek 3.2

Helyum (He) endüstride, düşük sıcaklık araştırmalarında, derin deniz dalış tanklarında ve balonlarda kullanılan değerli bir gazdır. He'un 6,46 gramında kaç mol He vardır?

İzlenecek Yol Bize helyumun gramı verilmekte ve molünü bulmamız istenmektedir. Verilen miktarı(g) mole dönüştürmek için hangi dönüşüm faktörüne ihtiyacımız vardır? Cevabımızda gram birimini sadeleştirip mol birimine çevirmek için uygun dönüşüm faktörünü kullanırız.

Çözüm Mol kütlesi, gram ile molleri birbirine dönüştürmek için gerekli olan dönüşüm faktörüdür. Periyodik Çizelgede(kitabın ön kapağının içerisine bakınız) He'un mol kütlesinin 4,003 g olduğu görülmektedir. Bunu aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

$$1 \text{ mol He} = 4{,}003 \text{ g He}$$

Bu eşitlikten, iki dönüşüm faktörü yazabiliriz.

$$\frac{1 \text{ mol He}}{4{,}003 \text{ g He}} \quad \text{ve} \quad \frac{4{,}003 \text{ g He}}{1 \text{ mol He}}$$

(Devamı)



Bilimsel araştırmada kullanılan bir helyum balonu

Soldaki verilen faktör doğru olanıdır. Cevapta sadece mol kalacak şekilde gramlar sadeleşecektir:

$$6{,}46 \text{ g He} \times \frac{1 \text{ mol He}}{4{,}003 \text{ g He}} = 1{,}61 \text{ mol He}$$

Buna göre, 6.46 gram He'da **1,61 mol** He atomu vardır.

Kontrol Verilen kütle (6,46 g), He'un mol kütlesinden daha büyük olduğundan, mol miktarının da 1 mol'den daha büyük olması zaten beklenir.

Benzer problem: 3.15.

Alıştırma Magnezyumun (Mg) 87,2 gramında kaç mol Mg vardır?



Çinko.

Örnek 3.3

Çinko (Zn), bakırla ile birlikte pirinç yapımında kullanılan veya korozyonu önlemek için demir yüzeyine kaplama yapımında kullanılan gümüş renkli bir metaldir. 0,356 mol Zn'da kaç g Zn vardır?

İzlenecek Yol Çinkonun grammı bulmayı amaçlıyoruz. O halde, mol miktarını grama dönüştürmek için hangi dönüşüm faktörüne ihtiyacımız vardır? Cevabımızda, molleri sadeleştirerek sonuçta gram birimine ulaşacak şekilde uygun dönüşüm faktörünü kullanmız.

Çözüm Gram ile molleri birbirine dönüştürmek için gerekli olan dönüşüm faktörü mol kütlesidir. Periyodik Çizelgede (kitabın ön kapağının içine bakınız), Zn'nun mol kütlesinin 65,39 g olduğunu görürüz. Bunu aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

$$1 \text{ mol Zn} = 65{,}39 \text{ g Zn}$$

Bu eşitlikten, iki dönüşüm faktörü yazabiliriz.

$$\frac{1 \text{ mol Zn}}{65{,}39 \text{ g Zn}} \quad \text{ve} \quad \frac{65{,}39 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}}$$

Sağdaki faktör doğru olanıdır. Cevabımızda, moller sadeleşerek geriye gram kalacaktır. Zn'nun g miktarı şöyle bulunur:

$$0{,}356 \text{ mol Zn} \times \frac{65{,}39 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 23{,}3 \text{ g Zn}$$

Böylece, Zn'un 0,356 molünde 23,3 g Zn atomu vardır.

Kontrol 0,356 mol Zn için 23,3 g'lık kütle mantıklı görünüyor mu? 1mol Zn'un kütlesi nedir?

Benzer problem: 3.16.

Alıştırma Kurşunun (Pb) 12,4 molünde kaç gram Pb vardır?

Örnek 3.4

Kükürt (S) kömürde bulunan ve metal olmayan bir elementtir. Kömür yakıldığı zaman, kükürt dioksite ve en sonunda asit yağmurlarına neden olan sülfürik aside dönüştürülür. Kükürdün (S) 16,3 grammda kaç tane atom vardır?

İzlenecek Yol Soru kükürt atomlarının sayısını istemektedir. Doğrudan gram S miktarından atom sayısına gidemeyiz. Bu çevirme için hangi birimlere ihtiyaç duyulmaktadır? Avogadro sayısı nedir?

(Devamı)

Çözüm İki dönüşüme ihtiyaç duyarız; birincisi gram-mol dönüşümü ve daha sonra mol-atom sayısı dönüşümü. Birinci basamak Örnek 3.2'ye benzemektedir. Çünkü,

$$1 \text{ mol S} = 32{,}07 \text{ g S}$$

dönüşüm faktörü şöyledir:

$$\frac{1 \text{ mol S}}{32{,}07 \text{ g S}}$$

Avogadro sayısı ikinci basak için bir anahtardır.

$$1 \text{ mol} = 6{,}022 \times 10^{23} \text{ tanecik (atom)}$$

Dönüşüm faktörü de aşağıdadır.

$$\frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ S atomları}}{1 \text{ mol S}} \quad \text{ve} \quad \frac{1 \text{ mol S}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ S atomları}}$$

Eşitliğin pay kısmında S atomlarının sayısı verildiğinden, ihtiyaç duyduğumuz soldaki faktördür. Önce 16,3 g S'ün mol sayısını hesaplarız ve daha sonra S'ün molünden atom sayısını hesaplayabiliriz.

S'ün gramları ⟶ S'ün molleri ⟶ S'ün atom sayıları

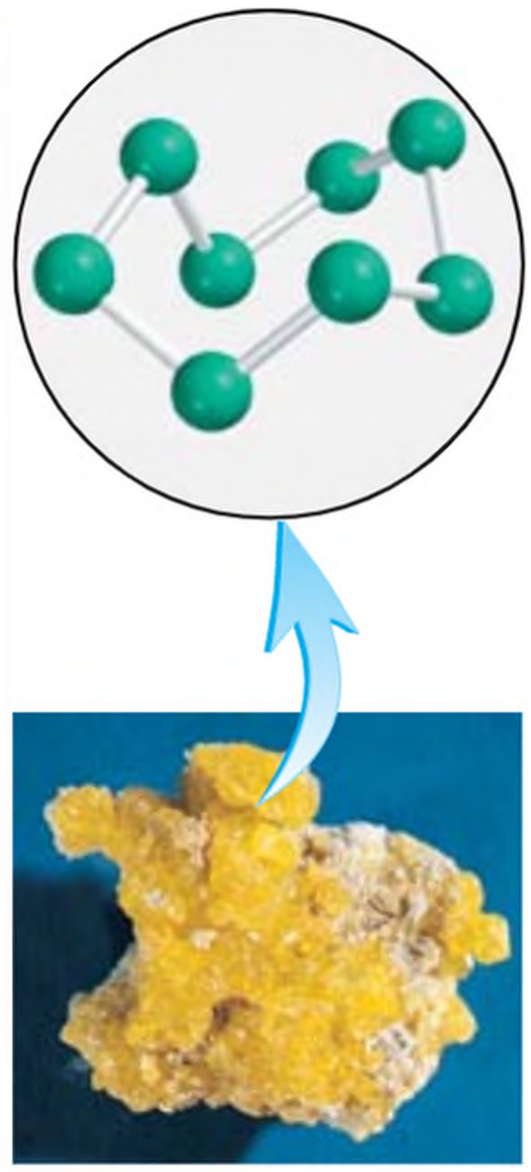
Aşağıdaki gibi bu dönüşümleri tek adımda birleştirebiliriz.

$$16{,}3 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ mol S}}{32{,}07 \text{ g S}} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ S atomları}}{1 \text{ mol S}} = 3{,}06 \times 10^{23} \text{ S atomları}$$

Buna göre, S'ün 16,3 gramında 3.06×10^{23} tane S atomu vardır.

Kontrol 16,3 g S Avogadro sayısı kadar atomdan daha az atom içermesi gerekir? S'ün hangi kütlesi Avogadro sayısı kadar atom içermelidir?

Alıştırma Potasyumun (K) 0,551 gramında bulunan atomların sayısını hesaplayınız.



Sekiz S atomunun bir halka şeklinde bağlandığı, kükürt elementi (S_8)

Benzer problemler: 3.20, 3.21.

Kavramların Değerlendirilmesi

Kıtabın ön kapağının içindeki periyodik çizelgeye ve Şekil 3.2'ye başvurarak, aşağıda verilenlerden hangisinin en çok atom içerdiğini bulunuz (a) 7,68 g He, (b) 112 g Fe (c) 389 g Hg.

3.3 Molekül Kütlesi

Bileşik içerisindeki atomların kütlelerini bilirsek, molekülün kütlesini de hesaplayabiliriz. ***Molekül kütlesi*** (bazen *molekül ağırlığı* denilmektedir) *molekül içindeki atomların kütleleri (akb) toplamıdır*. Örneğin, su, H_2O, molekülünün kütlesi;

2 (H'nin atom kütlesi) + O'nun atom kütlesi

veya 2 (1.008 akb) + 16,00 akb = 18,02 akb

Genelde, molekül içerisindeki her elementin atom sayısı, atom kütleleri ile çarpılır ve çarpımlar toplanarak molekül kütlesi bulunur. Örneğin 3.5 bu yaklaşımı göstermektedir.



SO_2

Örnek 3.5

Verilen şu bileşiklerin molekül kütlelerini *(akb)* hesaplayınız: (a) asit yağmurlarına neden olan kükürt dioksit (SO_2) gazının ve (b) çay, kahve ve kolalı içeceklerde bulunan, uyarıcı kafein ($C_8H_{10}O_2$).

İzlenecek Yol Bir molekülün molekül kütlesini bulmak için farklı atomların atom kütlelerini nasıl birleştirirsiniz?

Çözüm Molekül kütlesini hesaplamak için, moleküldeki tüm atom kütlelerini toplamamız gerekir. Her bir element için, moleküldeki ilgili elementin atom kütlesiyle atom sayısını çarparız. Periyodik çizelgeden (kitabın ön kapağının içinde) atom kütlelerini bulabiliriz.

(a) SO_2'de iki O atomu ve bir S atomu vardır, Bundan dolayı

$$SO_2\text{'nin mol kütlesi} = 32.07 \text{ akb} + 2\ (16.00 \text{ akb})$$
$$= 64.07 \text{ akb}$$

(b) Kafeinde sekiz karbon C atomu, on H atomu, 4 N atomu ve iki O atomu vardır. Buna göre, $C_8H_{10}N_4O_2$'nin molekül kütlesi aşağıdaki hesaplanabilir:

$$8(12.01 \text{ akb}) + 10(1.008 \text{ akb}) + 4(14.01 \text{ akb}) + 2(16.00 \text{ akb}) = 194.20 \text{ akb}$$

Alıştırma Metanolün (CH_4O) molekül kütlesi nedir?

Benzer problemler: 3.23, 3.24.

Bir molekülün ya da bileşiğin mol kütlesini molekül kütlesinden bulabiliriz. Bir bileşiğin gram cinsinden mol kütlesi akb cinsinden molekül kütlesine sayısal olarak eşittir. Örneğin, suyun molekül kütlesi 18,02 akb, mol kütlesi ise 18,02 g'dır. 1 mol su 18,02 g olup $6,022 \times 10^{23}$ tane H_2O *molekülü* içerir. Tıpkı, 1 mol karbon elementinin $6,022 \times 10^{23}$ karbon *atomu* içermesi gibi.

Örnek 3.6 ve 3.7 de görüleceği gibi, mol kütlesi verileri, miktarı verilen bir bileşiğin ve her bir atomunun mol sayılarını hesaplayabilmemizi sağlar.



CH_4



Bir ocakta yemek pişirme kıvamında yanan metan gazı.

Örnek 3.6

Metan (CH_4) doğal gazın ana bileşenidir. 6,07 g CH_4'de kaç mol CH_4 vardır?

İzlenecek Yol Bize CH_4'ün gramı verilmekte ve mol sayısını bulmamız istenmektedir. Mol ile gramı birbirine dönüştürmek için hangi dönüşüm faktörüne ihtiyacımız vardır? Cevabımızda gramları sadeleştirmek ve mole ulaşmak için uygun dönüşüm faktörünü uygulayınız.

Çözüm Gram ve molün birbirine dönüştürülmesinde gerekli olan dönüşüm faktörü mol kütlesidir. Önce, Örnek 3.5'deki yolu izleyerek CH_4'ün mol kütlesini hesaplamamız gerekir.

$$CH_4\text{'ün molekül kütlesi} = 12.01 \text{ akb} + 4\ (1.008 \text{ akb})$$
$$= 16.04 \text{ g}$$

Çünkü

$$1 \text{ mol } CH_4 = 16.04 \text{ g olduğundan,}$$

(Devamı)

Çevirme faktöründe gram miktarının paydada olması, gram birimlerinin birbirini yok etmesi için gereklidir.

$$\frac{1 \text{ mol } CH_4}{16,04 \text{ g } CH_4}$$

Buna göre şöyle yazarız,

$$6,07 \text{ g } \cancel{CH_4} \times \frac{1 \text{ mol } CH_4}{16,04 \text{ g } \cancel{CH_4}} = 0,378 \text{ mol } CH_4$$

Sonuç olarak CH_4'nın 6.07 gramında 0,378 mol CH_4 vardır.

Kontrol 6,07 g CH_4'ın kütlesi, 1 mol CH_4'ın kütlesinden az mıdır? 1 mol CH_4'ın kütlesi nedir?

Alıştırma 198 gram kloroformun ($CHCl_3$) mol sayısını hesaplayınız.

Benzer problem: 3.26.

Örnek 3.7

Üre gübre, hayvansal besin ve polimer yapımında kullanılmaktadır 25,6 g üre $[(NH_2)_2CO]$ içerisinde kaç hidrojen atomu vardır?

İzlenecek Yol Bizden 25,6 g üredeki hidrojen atomlarının sayısını bulmamız istenmektedir. Doğrudan ürenin verilen gramından hidrojen atomları sayısına geçemeyiz. Peki, bu hesaplamada mol kütlesi ve Avogadro sayısı nasıl kullanılmalıdır? Bir mol ürede kaç mol H vardır?

Çözüm H atomlarının sayısını hesaplamak için, önce ürenin mol kütlesini kullanarak ürenin gramını, molüne dönüştürmeliyiz. Bu kısım örnek 3.2'ye benzerdir. Ürenin molekül formülü, ürenin 1 molünde 4 mol H olduğunu gösterir. Bundan dolayı mol oranı 4:1'dir. Son olarak H atomlarının mol sayısını bilirsek, Avogadro sayısını kullanarak H atomlarının sayısını hesaplayabiliriz. Mol kütlesi ve Avogadro sayısı olmak üzere iki dönüşüm faktörüne ihtiyacımız vardır. Bu dönüşümlerini birleştirebiliriz:

Urenin gramı ⟶ Urenin molü ⟶ H'nin molü ⟶ H atomları sayısı

$$25,6 \text{ g } \cancel{(NH_2)_2CO} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{(NH_2)_2CO}}{60,06 \text{ g } \cancel{(NH_2)_2CO}} \times \frac{4 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } \cancel{(NH_2)_2CO}} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ H atomları}}{1 \text{ mol H}}$$

$$= 1,03 \times 10^{24} \text{ H atomları}$$

Kontrol Cevap mantıklı görünüyor mu? Ürenin 60,06 gramı kaç tane H atomu içerir?

Alıştırma İzopropanol'ün (C_3H_8O, ispirto alkolü), 72,5 gramında kaç tane H atomu vardır?



Üre

Benzer problemler: 3.27, 3.28.

Son olarak, NaCl ve MgO gibi bağımsız molekül birimi içermeyen iyonik bileşiklerde *formül kütlesi* terimi kullanılır. NaCl formül birimi bir Na^+ iyonu ve bir Cl^- iyonundan oluşmuştur. Böylelikle, NaCl bileşiğinin formül kütlesi:

$$\text{NaCl formül kütlesi} = 22,99 \text{ akb} + 35,45 \text{ akb}$$
$$= 58,44 \text{ akb}$$

Buna göre, NaCl'ün mol kütlesi 58,44 g olur.

Bir Na^+ iyonu ile bir Cl^- iyonunun birleştirilmiş kütlelerinin bir Na atomu ile bir Cl atomunun birleştirimiş kütlerine eşit olduğunu dikkat edin.

3.4 Kütle Spektrometresi

Atom ve molekül kütlelerinin en doğru ve en kesin şekilde belirlenmesi kütle spektrometresi ile yapılmaktadır. Şekil 3.3'de kütle spektrometresinin şematik gösterimi verilmiştir. Herhangi bir *Kütle Spektrometresinde,* bir gaz örneği yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilir. Gaz halindeki atomlar veya moleküller ile yüksek enerjili elektronların çarpışması, atom ya da molekülden elektron ayrılması sonucu, pozitif yüklü iyonlar oluşturur. Bu pozitif iyonlar (kütle m ve yük e) iki zıt yüklü plaka arasından geçerken hızlandırılırlar. Oluşan iyonlar manyetik alan tarafından dairesel bir yol şeklinde saptırılır. İzlenen yolun yarıçapı (e/m gibi) yük ile kütle oranına bağlıdır. Küçük e/m oranına sahip iyonlar, büyük e/m oranına sahip iyonlara göre daha geniş dairesel yol izlerler. Böylelikle aynı yüklü, ancak farklı kütleli iyonlar birbirinden ayrılırlar. Sapmanın büyüklüğüne bakılarak, her bir iyonun (ana atom ya da molekül) kütlesi belirlenir. En sonunda, iyonlar her biri için akım kaydeden dedektöre ulaşır. Oluşan akımın miktarı doğrudan iyonların sayısı ile orantılıdır. Bu durum izotopların göreceli bolluğunu bulmamıza yardımcı olur.

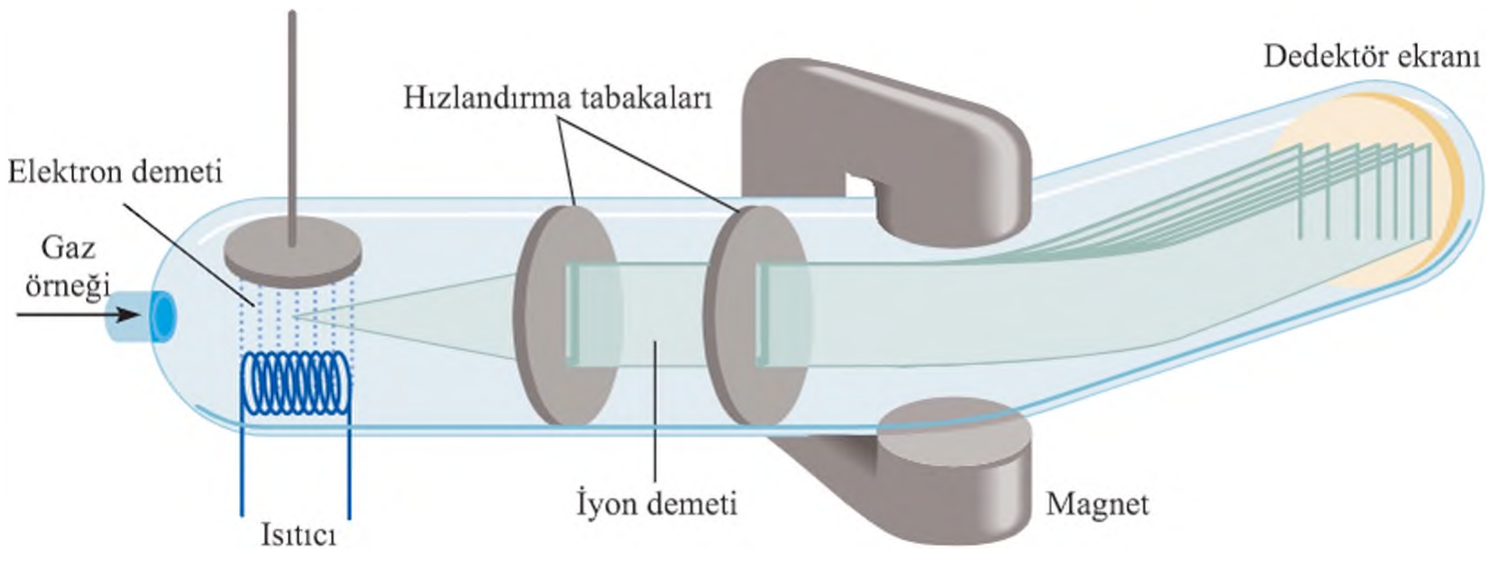
İlk kütle spektrometresi 1920 yılında İngiliz fizikçi F.W. Aston[1] tarafından bulunmuştur. Ancak bu cihaz bugünkü durumuna göre çok az duyarlıydı. Buna rağmen neon izotoplarının varlığını göstermiştir. Örneğin, neon-20 için atom kütlesi 19,9924 akb ve doğal izotop bolluğu %90,92, neon–22 atom kütlesi 21.9914 akb ve doğal izotop bolluğu %8,82 olarak bulunmuştur. Daha kapsamlı ve duyarlı spektrometrelerin bulunması ile neon'un üçüncü izotopunun da keşfedilmesi bilim insanlarını şaşırtmış ve bu iztopun atom kütlesinin 20,9940 akb ve doğal bolluğunun %0,257 olduğu ispatlanmıştır (Şekil 13.4). Bu örnek deneysel duyarlılığın kimya gibi nicel bilimlerde, ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Eski denemelerde, neon-21 izotopunun varlığı, doğal bolluğu %0,257 gibi az bir miktar olduğu için ölçülememiştir. Bir başka ifade ile 10000 neon atomundan sadece 26 tanesi neon-21'dir. Molekül kütleleri de kütle spektrometresi ile benzer şekilde belirlenmektedir.

Bir bileşiğin mol kütlesinin, kimyasal formülü bilinmeden de belirlenebileceğine dikkat ediniz.

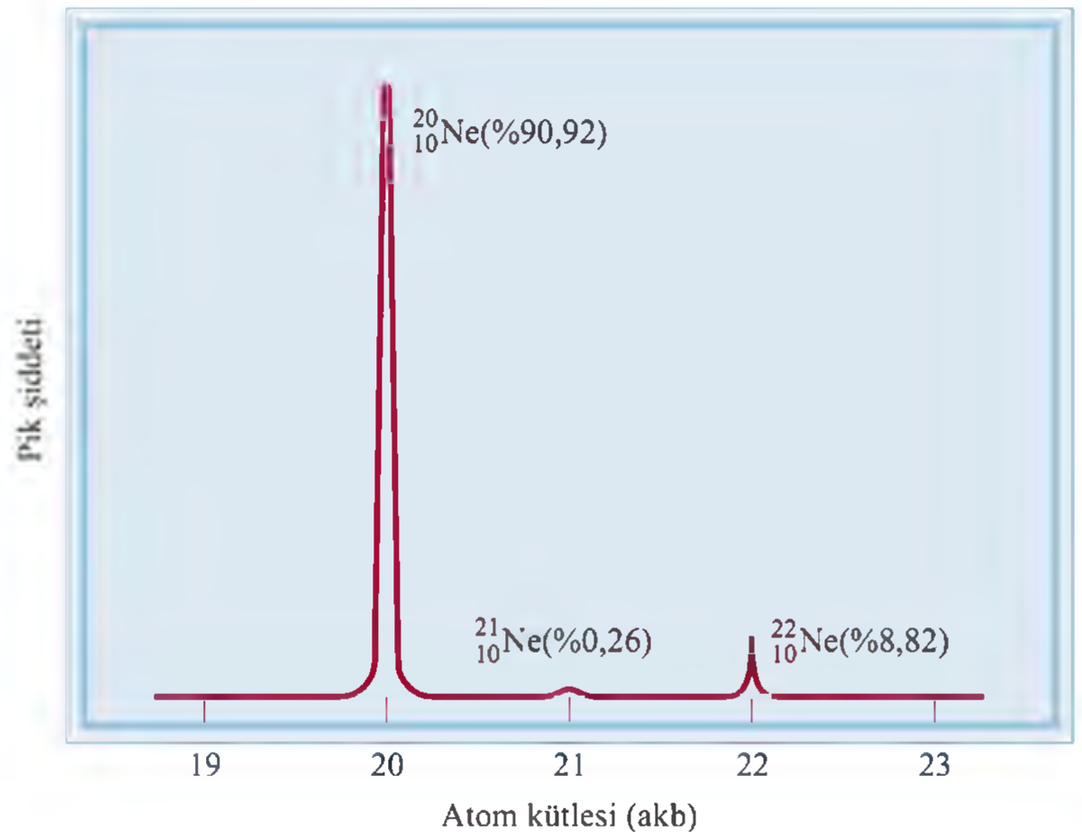
Kavramların Gözden Geçirilmesi

İki kararlı izotopu (^{35}Cl ve ^{37}Cl) bulunan klorun, ortalama atom kütlesinin belirlenmesinde kütle spektrometresi kimyacılara nasıl katkı sağlar? Açıklayınız.

[1] Francis William Aston (1877–1945). İngiliz fizikçi ve kimyacıdır. Kütle spektroskopisini geliştirdiği için 1922'de Nobel kimya ödülünü almıştır.



Şekil 3.3 *Bir kütle spektrometresinin şematik gösterimi.*



Şekil 3.4 *Neon'un üç izotopunun kütle spektrumu*

3.5 Bileşiklerin Yüzde Bileşimi

Daha önce gördüğümüz gibi, bileşiklerin formüllerine bakarak, içerdikleri elementlerin atom sayılarını bulabiliriz. Şimdi, bir deneyde kullanacağımız bir bileşiğin saflığını öğrenmek istediğimizi varsayalım. Bunun için, laboratuar koşullarında bir bileşik incelenirken, toplam kütleyi oluşturan her bir elementin kütleye yüzde katkısından yararlanarak hesaplama yapmak gerekir. Böylece, elementlerin hesapla bulunan bileşim yüzdelerini deneysel olarak bulunan bileşim yüzdeleri ile karşılaştırarak elimizdeki örneğin saflığını belirleyebiliriz.

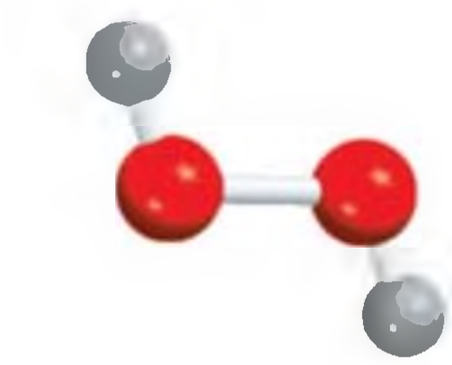
Kütlece yüzde bileşim *bir bileşik içerisindeki her elementin kütlece yüzdesidir.* Yüzde bileşim her bir elementin kütlesinin bileşiğin bir molünün kütlesine bölünmesi ve bu bölümün 100 ile çarpılmasıyla hesaplanır. Herhangi bir elementin yüzde bileşimi matematiksel olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\text{bir elementin yüzde bileşimi} = \frac{n \times \text{elementin mol kütlesi}}{\text{bileşiğin mol kütlesi}} \times \%100 \qquad (3.1)$$

"n" 1 mol bileşik içersindeki elementin mol sayısıdır. Örneğin, 1 mol hidrojen peroksit (H_2O_2), 2 mol H atomu ve 2 mol O atomu içermektedir. H_2O_2, H ve O türlerinin mol kütleleri sırasıyla 34,02g, 1,008 g ve 16,00 g'dır. Bu nedenle, H_2O_2'in yüzde bileşimi şöyle bulunur:

$$\%H = \frac{2 \times 1{,}008 \text{ g H}}{34{,}02 \text{ g } H_2O_2} \times \%100 = \%5{,}926$$

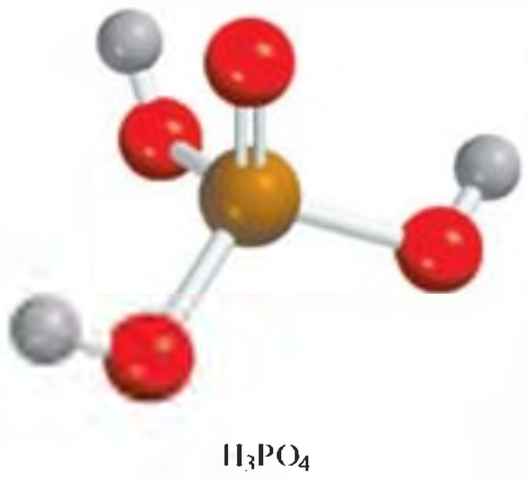
$$\%O = \frac{2 \times 16{,}00 \text{ g O}}{34{,}02 \text{ g } H_2O_2} \times \%100 = \%94{,}06$$



H_2O_2

Yüzdelerin toplamı %5,296 + %94,06 = %99,99 eder. Toplamın %100 olmamasının nedeni elementlerin mol kütle değerlerinin yuvarlanmış olmasıdır. Kaba formülü HO olan bir bileşiğin de %H ve %O değerleri yukarıdaki değerler ile aynıdır. Bunun böyle

olmasının nedeni, hem molekül formülünün hem de kaba formülün, bize bileşiğin kütlece yüzdesini göstermesidir.



H_3PO_4

Örnek 3.8

Fosforik asit (H_3PO_4), deterjanlarda, gübrelerde, diş macununda ve keskin bir koku vermek için karbonatlı içeceklerde kullanılan renksiz şurup kıvamında bir sıvıdır. Bu bileşikte, H, P ve O'nin kütlece yüzdelerini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Kütlece yüzde hesaplama işlemini hatırlayınız. Bizim 1 mol H_3PO_4'e sahip olduğumuzu kabul ediniz. H, P ve O'nin kütlece yüzdeleri, şu şekilde bulunur: 1 mol H_3PO_4'deki elementlerin birleşik mol kütleleri, H_3PO_4'ün mol kütlesine bölünür ve sonuç 100 ile çarpılır.

Çözüm H_3PO_4 ün molekül kütlesi 97,99 gramdır. H_3PO_4 de her bir elementin kütlece yüzdesi, şu şekilde hesaplanır.

$$\%H = \frac{3(1{,}008\text{ g})\text{ H}}{97{,}99\text{ g }H_3PO_4} \times \%100 = \%3{,}086$$

$$\%P = \frac{30{,}97\text{ g P}}{97{,}99\text{ g }H_3PO_4} \times \%100 = \%31{,}61$$

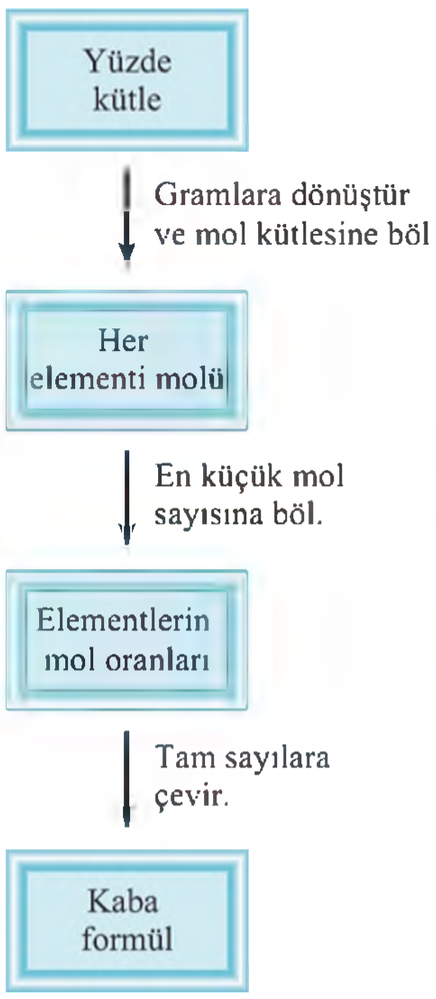
$$\%O = \frac{4(16{,}00\text{ g})\text{ O}}{97{,}99\text{ g }H_3PO_4} \times \%100 = \%65{,}31$$

Kontrol Yüzdeleri toplar mısınız? Yüzdelerin toplamı %3.086 + %31.61+ %65,31 = %100.01 dir. Yüzde 100'den sapan küçük farklılık, sayıları yuvarlanmamızdan kaynaklanır.

Alıştırma Sülfürik asitteki (H_2SO_4), her bir elementin kütlece yüzdelerini hesaplayınız?

Benzer problem: 3.40.

Gerektiğinde yukarıdaki işlemin terside hesaplamada kullanılabilir. Yani, bir bileşiğin kütlece yüzdeleri verilirse, biz bileşiğin kaba formülünü belirleyebiliriz (Şekil 3.5). Yüzdelerle ilgilendiğimizden, tüm türlerin yüzdelerinin toplamını 100'dür ve örnek 3.9'da gösterildiği gibi, bir bileşiğin başlangıç kütlesi 100 gram alınabilir.



Şekil 3.5 *Bir bileşiğin yüzde bileşiminden kaba formülünün bulunması için akış şeması.*

Örnek 3.9

Askorbik asit (C vitamini) deri dökülmesini tedavi eder. C vitamini kütlece %40.92 C, %4.58 H ve %54.50 O'den oluşmuştur. Askorbik asidin kaba formülünü bulunuz.

İzlenecek Yol Kimyasal formüllerdeki alt indis, bileşik içerisindeki elementlerin sayıca mollerini göstermektedir. % bileşenler mol yüzdelerine nasıl çevrilecektir? Tam 100 g örneğimiz olduğunu varsayarsak, bileşik içersindeki elementlerin kütlelerini bilmiş olur muyuz? Peki, bu kütle(g) değerlerini daha sonra nasıl mol değerlerine çevirebiliriz?

Çözüm Eğer 100 g askorbik asit olduğunu varsayarsak, her elementin yüzdesi doğrudan gram değerlerine çevrilebilir. Yani 100g örnekte, 40.92 g C, 4,58 g H ve 54,50 g O vardır. Bileşik formüllerindeki alt indis değeri mol oranını verdiğinden, her elementin

(Devamı)

gram değerinin mol değerine dönüştürülmesi gerekir. Bu dönüşüm için gerekli olan çevirme faktörü her elementin mol kütlesi değeridir. "n" elementin mol sayısı ise

$$n_C = 40{,}92\ \text{g C} \times \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}01\ \text{g C}} = 3{,}407\ \text{mol C}$$

$$n_H = 4{,}58\ \text{g H} \times \frac{1\ \text{mol H}}{1{,}008\ \text{g H}} = 4{,}54\ \text{mol H}$$

$$n_O = 54{,}50\ \text{g O} \times \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}00\ \text{g O}} = 3{,}406\ \text{mol O}$$

Bulunan formül $C_{3,407}H_{4,54}O_{3,406}$ olur. Ancak, kimyasal formüller tam sayılar ile yazıldığından, bu değerlerin tam sayıya dönüştürülmesi gerekir. Bu amaçla, alt indis değerleri kural olarak en küçük indis değerine (3,406) bölünür:

$$\text{C: } \frac{3{,}407}{3{,}406} \approx 1 \quad \text{H: } \frac{4{,}54}{3{,}406} = 1{,}33 \quad \text{O: } \frac{3{,}406}{3{,}406} = 1$$

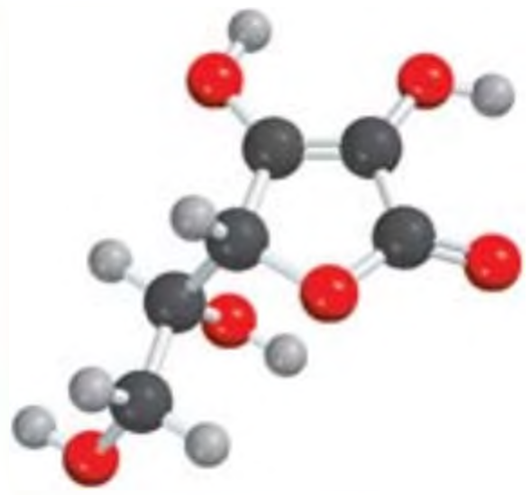
Burada $\approx$ işareti yaklaşık olarak eşit anlamında kullanılmaktadır. Buradan, askorbik asit için $CH_{1,33}O$ kaba formülü bulunur. Ancak, 1,33 değerinin tam sayıya dönüştürülmesi gerekir. Bu da deneme yanılma yöntemi ile gerçekleştirilir.

$$1{,}33 \times 1 = 1{,}33$$
$$1{,}33 \times 2 = 2{,}66$$
$$1{,}33 \times 3 = 3{,}99 \approx 4$$

1,33 × 3 bize bir tam sayıyı (4) verdiğinden, tüm indisleri 3 ile çarparız ve askorbik asit için kaba formülü $C_3H_4O_3$ olarak elde ederiz.

Kontrol $C_3H_4O_3$'de indisler en küçük tam sayılara indirgenmiş midir?

Alıştırma Kütlece yüzdeleri: %24,75 K, %34,77 Mn ve % 40,51 O olan bir bileşiğin kaba formülünü bulunuz.



Askorbik asidin molekül formülü $C_6H_8O_6$'dır.

Benzer problemler: 3.49, 3.50.

Kimyacılar genellikle belirli bir kütleye sahip bileşikteki elementlerin kesin kütlesini bilmek isterler. Örneğin maden endüstrisinde, böyle bir bilgi ile madenin kalitesi hakkında bilgi elde ederler. Bir maddedeki elementlerin kütlece yüzde bileşimi kolayca hesaplanabildiğinden, böyle bir problem doğrudan bir yolla çözülebilir.

Örnek 3.10

Kalkopirit ($CuFeS_2$) bakırın esas mineralidir. Kalkopiritin $3{,}71 \times 10^3$ kg'ında kaç kg Cu bulunduğunu hesaplayınız.

İzlenecek Yol Kalkopirit Cu, Fe ve S elementlerinden oluşmuştur. Bakırın kütlesi bileşik içerisindeki yüzdesine bağlıdır. Elementin kütlece yüzde değeri nasıl hesaplanacaktır?

Çözüm Cu ve $CuFeS_2$'nin mol kütleleri sırayla 63,5 g ve 183,5 g'dır. Kütlece % Cu:

$$\%\text{Cu} = \frac{\text{Cu'in mol kütlesi}}{\text{CuFeS}_2\text{'in mol kütlesi}} \times \%100$$

$$= \frac{63{,}55\ \text{g}}{183{,}5\ \text{g}} \times \%100 = \%34{,}63$$

71×10^3 kg $CuFeS_2$ örneği içerisindeki bakırın kütlesini hesaplayabilmek için yüzde değerlerinin kesir değerlerine çevrilmesi gerekmektedir. %34,63 değeri 34,63/100 yani 0,3463 değerine dönüştürülür ve Cu miktarı şöyle hesaplanır:

$$\text{CuFeS}_2\text{'deki Cu miktarı} = 0{,}3463 \times (3{,}71 \times 10^3\ \text{kg}) = 1{,}28 \times 10^3\ \text{kg}$$

(Devamı)



Kalkopirit.

Kontrol Cu'ın bileşikteki kütlece yüzdesi kabaca % 33 olup, buna göre verilen kütlenin üçte biri yani $\frac{1}{3} \times 3{,}71 \times 10^3$ kg $\approx 1{,}24 \times 10^3$ kg, kadarı Cu olmalıdır. Bu miktar cevaba yakındır.

Alıştırma 371 g Al_2O_3'de kaç g Al vardır?

Kavramların Değerlendirilmesi

Detaylı hesaplama yapmaksızın, stronsiyum nitratta [$Sr(NO_3)_2$], Sr'un kütlece yüzde bileşiminin O'den daha mı büyük yoksa daha mı küçük olduğunu tahmin ediniz.

3.6 Kaba Formüllerin Deneysel Belirlenmesi

Bir bileşiğin kaba formülünün belirlenebilmesi için, bileşik içerisindeki elementlerin yüzde bileşimlerinin deneysel olarak bulunması gerekir. Bunun için önce, verilen bileşiğin kimyasal analizi yapılır ve her bir elementin gram cinsinden miktarı bulunur. Sonra, gramlar her element için mole çevrilir. Sonuçta, Örnek 3.9'da verildiği gibi, bileşiğin kaba formülü belirlenir.

Etil alkol örneğini ele alalım. Etil alkol (etanol) Şekil 3.6'da verilen düzenekteki gibi yakılırsa, karbon dioksit (CO_2) ve su (H_2O) açığa çıkar. Sisteme gönderilen gazlar içerisinde karbon ve hidrojen bulunmadığına göre, açığa çıkan CO_2 ve H_2O'daki karbon (C) ve hidrojen (H) etil alkolden gelen elementler olmalıdır. Oksijen de etil alkolden gelebilir (yakma sırasında oksijen molekülü kullanılır, ancak oksijenin bir kısmı etil alkol örneğinden de gelebilir.)

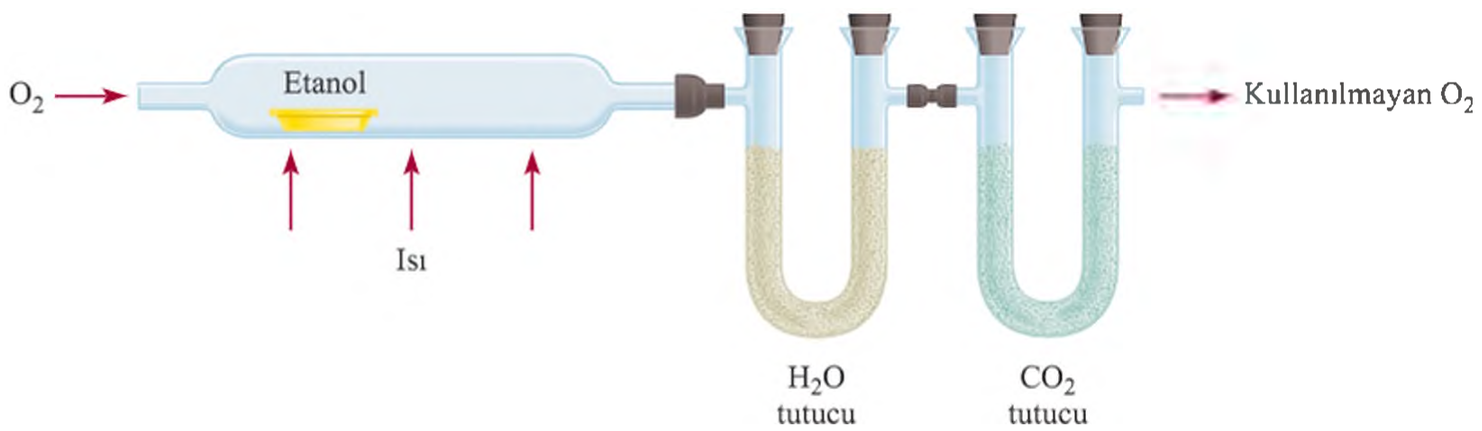
Oluşan CO_2 ve H_2O kütleleri, CO_2 ve H_2O tuzaklayıcılarının kütlelerindeki artış ile belirlenir. Örneğin, 11,5 g etil alkol yakıldığında 22,0 g CO_2 ve 13,5 g H_2O oluştuğunu varsayalım. 11,5 g etil alkol örneği içersindeki karbon ve hidrojen kütlelerini hesaplayabiliriz.

$$\text{C'nun kütlesi} = 22{,}0 \text{ g } \cancel{CO_2} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{CO_2}}{44{,}01 \text{ g } \cancel{CO_2}} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } \cancel{CO_2}} \times \frac{12{,}01 \text{ g C}}{1 \text{ mol } \cancel{C}}$$

$$= 6{,}00 \text{ g C}$$

$$\text{H'nin kütlesi} = 13{,}5 \text{ g } \cancel{H_2O} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{H_2O}}{18.02 \text{ g } \cancel{H_2O}} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } \cancel{H_2O}} \times \frac{1{,}008 \text{ g H}}{1 \text{ mol } \cancel{H}}$$

$$= 1.51 \text{ g H}$$



Şekil 3.6 *Etonolün kaba formülün tayininde kullanılan düzenek. Tutucular (absoplayıcılar) sırasıyla su ve karbon dioksiti tutabilen maddelerdir.*

Böylece, 11,5 g etil alkol, 6,00 g karbon ve 1,51 g hidrojen içermektedir. Kalan miktar oksijene ait olup, oksijenin kütlesi:

$$\begin{aligned}\text{O'nin kütlesi} &= \text{Örnek kütle} - (\text{C'nun kütlesi} + \text{H'nin kütlesi}) \\ &= 11{,}5\ \text{g} - (6{,}00\ \text{g} + 1{,}51\ \text{g}) \\ &= 4{,}0\ \text{g}\end{aligned}$$

11,5 g etil alkol içerisindeki elementlerin mol sayıları şöyledir:

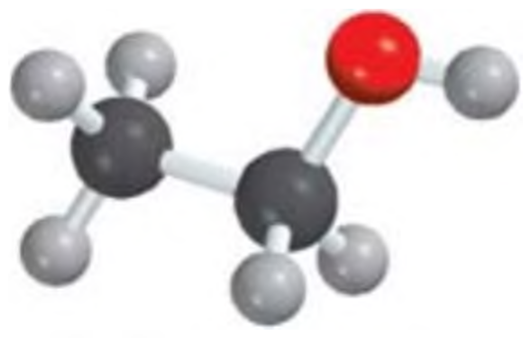
$$\text{C'nun mol sayısı} = 6{,}00\ \cancel{\text{g C}} \times \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}01\ \cancel{\text{g C}}} = 0.500\ \text{mol C}$$

$$\text{H'nın mol sayısı} = 1{,}51\ \cancel{\text{g H}} \times \frac{1\ \text{mol H}}{1{,}008\ \cancel{\text{g H}}} = 1{,}50\ \text{mol H}$$

$$\text{O'nun mol sayısı} = 4{,}0\ \cancel{\text{g O}} \times \frac{1\ \text{mol O}}{16.00\ \cancel{\text{g O}}} = 0{,}25\ \text{mol O}$$

Buna göre, etil alkolün formülü $C_{0,50}H_{1,5}O_{0,25}$ (mol sayıları iki anlamlı sayıya kadar yuvarlanırsa) olur. Bileşik içerisindeki atom sayılarının tam sayı olması gerektiğinden, tüm alt indisler en küçük değer olan 0,25'e bölünür ve etil alkolün kaba formülü C_2H_6O bulunur.

"Kaba" teriminin anlamı gözlem ve ölçüme dayalı demektir. Buna göre, etil alkol bileşenlerine göre analiz edilerek, deneysel olarak kaba formülü belirlenmiştir. Ancak, molekül içerisindeki elementlerin birbirleri ile nasıl bağlandıkları konusu daha sonraki bölümlerde verilecektir.



Etanolün molekül formülü,kaba formülüyle aynıdır.

Molekül Formüllerinin Bulunması

Kütlece yüzde bileşimlerden hesaplanan formül, indisler daima en küçük tam sayıları gösterdiğinden her zaman kaba formüldür. Gerçek molekül formülünü hesaplamak için, kaba formüle ilaveten *yaklaşık* molekül kütlesinide bilmeliyiz. Bir bileşiğin mol kütlesinin, kaba formülüne ait mol kütlesiyle bir tam sayının çarpımı olduğunu bilirsek, Örnek 3.11'de gösterildiği gibi mol kütlesini kullanarak molekül formülünü bulabiliriz.

Örnek 3.11

Bir kütle spektrometresi kullanılarak yapılan tayinde, bir bileşik örneğinin kütlesi yüzde 30,46 azot ve yüzde 69,54 oksijen içerdiği bulunmuştur. Ayrı bir denemede, bileşiğin mol kütlesinin 90 g ile 95 g arasında olduğu bulunmuştur. Bileşiğin molekül formülünü ve gerçek mol kütlesini bulunuz.

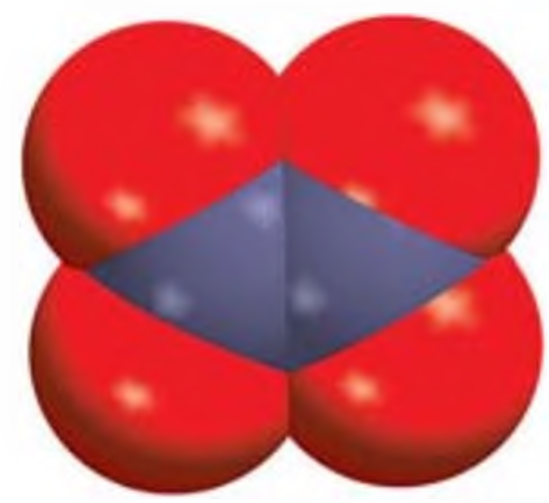
İzlenecek Yol Molekül formülünü belirlemek için, önce kaba formülü bulmalıyız. Kaba formüle ait mol kütlesiyle, deneysel olarak tayin edilen mol kütlesini karşılaştırarak, ikisi arasındaki bağıntıyı bulabiliriz.

Çözüm Bileşiğin 100 g olduğunu kabul ederek başlarız. Bu durumda her bir yüzde, doğrudan gram olarak düşünülebilir. Başka bir deyişle, 30,46 g N ve 69,54 g O vardır. Her elementin mol sayısı için n kullanalım. Buna göre mol miktarları:

$$n_N = 30.46\ \cancel{\text{g N}} \times \frac{1\ \text{mol N}}{14.01\ \cancel{\text{g N}}} = 2{,}174\ \text{mol N}$$

$$n_O = 69.54\ \cancel{\text{g O}} \times \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}00\ \cancel{\text{g O}}} = 4{,}346\ \text{mol O}$$

(Devamı)



N_2O_4

Buradan, mevcut atomların oranını veren formülü, $N_{2.174}O_{4.346}$ olarak buluruz. Ancak, kimyasal formüller tam sayılarla yazılır. İndisleri en küçük indise (2,174) bölerek tam sayıları bulmaya gayret ediniz. Yuvarlamadan sonra, kaba formül olarak NO_2 elde ederiz.

Molekül formülü kaba formülle aynı veya onun tam katları olabilir (örneğin, 2, 3, 4,... kat kaba formül). Mol kütlesinin, kaba formülün mol kütlesine oranının karşılaştırılması, kaba ve molekül formülleri arasındaki bağıntıyı gösterecektir. Kaba formül olan NO_2'nin mol kütlesi aşağıdadır.

$$\text{kaba formül mol kütlesi} = 14{,}01\ \text{g} + 2\ (16{,}00\ \text{g}) = 46{,}01\ \text{g}$$

Daha sonra, mol kütlesi ile kaba mol kütlesi arasındaki ilişkiyi belirleriz.

$$\frac{\text{mol kütlesi}}{\text{kaba formül mol kütlesi}} = \frac{90\ \text{g}}{46{,}01\ \text{g}} \simeq 2$$

Mol kütlesi, kaba formül mol kütlesinin iki katıdır. Bunun anlamı, bileşiğin her molekülünde iki birim NO_2 olduğu, yani molekül formülünün $(NO_2)_2$ yani N_2O_4 olduğudur.

90 g ile 95 g arasındaki $2 \times (46{,}01\ \text{g})$ yani 92,02 g, bileşiğin gerçek mol kütlesi olup kaba formül mol kütlesinin iki katıdır.

Kontrol Kaba formülden molekül formülüne geçerken, bileşiğin sadece *yaklaşık* mol kütlesini bilmemizin yeterli olduğunu unutmayınız. Bunun sebebi, gerçek mol kütlesine kaba mol kütlesini tam sayılarla (1×, 2×, 3×, . . .) çarparak ulaşmamızdır. Buna göre, oran(mol kütlesi/kaba mol kütlesi) daima bir tamsayıya yakın olacaktır.

Alıştırma Bor (B) ve hidrojen (H) içeren bir bileşik 6,444 g B ve 1,803 g H içermektedir. Bileşiğin mol kütlesi yaklaşık 30 gramdır. Molekül formülü nedir?

Kavramların Değerlendirilmesi

Yalnızca karbon ve hidrojen içeren bileşiğin 1,05 gramı yakıldığında 3,30 g CO_2 ve 1,35 g H_2O oluşturmaktadır. Bileşiğin mol kütlesi yaklaşık 70 g ise, molekül formülü nedir?

3.7 Kimyasal Tepkimeler ve Kimyasal Denklemler

Atom ve molekül kütlelerini öğrendiğimize göre, şimdi *kimyasal tepkimelerde* atom ve moleküllere ne olduğunu araştırabiliriz. ***Kimyasal tepkime,*** *bileşik ya da bileşiklerin yeni bileşik veya bileşikler oluşturduğu bir işlemdir.* Kimyasal tepkimelerin anlaşılır olabilmesi için, kimyagerler kimyasal eşitlikleri kullanırlar. ***Kimyasal eşitlikte,*** *kimyasal tepkimelerde ne olduğunu göstermek için kimyasal simgeler kullanılır.* Bu bölümde, kimyasal eşitliklerin yazılmasını ve denkleştirilmesini öğreneceğiz

Kimyasal Eşitliklerin Yazılması

Hidrojen gazının havada (hava oksijen içermektedir) yanması ve su oluşturması sırasında neler olacağını düşünün. Tepkime aşağıdaki eşitlikle verilebilir:

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \qquad (3.2)$$



Şekil 3.7 *Hidrojenin yanmasını gösteren üç yol. Kütlenin korunumu kanununa göre, her atomun sayısı denklemin her iki tarafında aynı olmalıdır.*

Burada "artı" işaretinin anlamı H_2 ve O_2 "tepkimeye girer" demektir. Ok işaretinin anlamı ise bu tepkime "ürün verir" demektir. Bu simgelerin okunuşu "hidrojen molekülü oksijen molekülü ile tepkimeye girerek su oluşturur" şeklindedir. Tepkime ok işaretinin gösterdiği yönde, soldan sağa doğru gerçekleşir.

Kimyasal eşitlikleri denkleştirmede rehber olarak, kütlenin korunumu kanununu kullanırız

Eşitlik (3.2) denk değildir, çünkü eşitliğin sol tarafında, sağ tarafa göre bir fazla oksijen atomu bulunmaktadır. Kütlenin korunumu yasasına göre, aynı tür atomların ok işaretinin her iki yanında eşit sayıda bulunması gerekir. Bu nedenle, tepkime başlamadan önceki atom sayıları ile tepkime tamamlandıktan sonraki atom sayılarının aynı olmasını sağlamalıyız. Eşitlik (3.2)'yi *denkleştirmek* için H_2 molekülü ve H_2O molekülü önüne uygun bir sayı (burada 2 sayısı) yazarız.

Katsayı 1 olduğu zaman, gösterilmez. (O_2'de olduğu gibi)

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

Bu *denkleştirilmiş kimyasal eşitlik* "iki hidrojen molekülünün bir oksijen molekülüyle iki su molekülü oluşturmak üzere tepkimeye girdiğini" gösterir (Şekil 3.7). Molekül sayılarının oranı ile mol sayılarının oranı eşit olduğundan, denklem şu şekilde de okunabilir: "iki mol hidrojen molekülü bir mol oksijen molekülü ile iki mol su molekülü oluşturmak üzere tepkimeye girer." Her bir maddenin bir molünün kütlesini bildiğinize göre eşitliği şu şekilde de yorumlayabiliriz: "4,04 g H_2 ile 32 g O_2, 36,04 g H_2O vermek üzere tepkimeye girer." Kimyasal eşitliği okumanın üç şekli Çizelge 3.1'de özetlenmektedir.

Eşitlik (3.2)'de verilen tepkimede H_2 ve O_2 ***tepkenler*** olup, *kimyasal tepkimede çıkış maddeleridir.* H_2O *ise kimyasal tepkime sonucu oluşur ve* ***ürün*** *adını alır.* Kimyasal eşitlikler kimyacıların tepkimeleri açıklamak için kullandıkları kısaltmalardır. Kimyasal eşitliklerde tepkenler ok işaretinin solunda, ürünler ise sağında yazılırlar.

$$\text{tepkenler} \longrightarrow \text{ürünler}$$

Kimyasal tepkimelerde çoğu kez ek bilgi olarak, tepken ve ürünlerin fiziksel durumlarını gösteren gaz (g), sıvı (s) ve katı (k) simgeleri kullanırlar. Örneğin,

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$
$$2HgO(k) \longrightarrow 2Hg(s) + O_2(g)$$

Kimyasal eşitliği denkleştirmek işlemi 92. Sayfada gösterilmiştir.

Çizelge 3,1 **Bir kimyasal tepkimenin yorumlanması**

$2H_2$	+ O_2	⟶	$2H_2O$
İki molekül	+ bir molekül	⟶	iki molekül
2 mol	+ 1 mol	⟶	2 mol
$2(2,02\ g) = 4,04\ g$	+ $32,00\ g$	⟶	$2(18,02\ g) = 36,04\ g$
36,04 g tepken			36,04 g ürün

Bazen tepkimede ne olduğunu göstermek için ok işaretinin üzerine ek bilgiler yazılabilir. Örneğin, NaCl(k) suya ilave edildiğinde aşağıdaki eşitliği yazabiliriz

$$NaCl(k) \xrightarrow{H_2O} NaCl(suda)$$

"*suda*" su içinde anlamına gelir. Ok işaretinin üzerine H_2O yazılması, "maddenin suda çözüldüğü" anlamında fiziksel bir işlemi gösterdiği halde, basit olması açısından tepkimede pek gösterilmez.

Tepken ve ürünlerin fiziksel hallerinin bilinmesi, laboratuvar çalışmalarında özellikle kullanışlıdır. Örneğin, potasyum bromür (KBr) ve gümüş nitrat ($AgNO_3$) sulu ortamda tepkimeye girdiğinde, katı gümüş bromür (AgBr) oluşur. Tepkime aşağıdaki denklemle gösterilebilir.

$$KBr(suda) + AgNO_3(suda) \longrightarrow KNO_3(suda) + AgBr(k)$$

Eğer tepken ve ürünlerin fiziksel halleri belirtilmezse, bu durumdan habersiz bir kişi bu tepkimeyi katı KBr ile katı $AgNO_3$' den oluşturabileceğini düşünebilir. Halbuki katı haldeki KBr ile $AgNO_3$ ya çok yavaş şekilde tepkime verecek veya hiç vermeyecektir. Tepkimeyi mikro düzeyde göz önüne alırsak, ürün olarak AgBr'ün oluşması için Ag^+ ve Br^- iyonlarının bir araya gelmeleri gerektiğini anlayabiliriz. Halbuki bu iyonlar katı bileşiklerinde belirli bir konumdadır ve çok az hareketliliğe sahiptirler. (Bu örnek, bölüm 1.2'de tartıştığımız, moleküler düzeyde bir olayı nasıl açıklayabileceğimiz ile ilgilidir.)

Kimyasal Denklemlerin Denkleştirilmesi

Laboratuvarda gerçekleştirdiğimiz bir kimyasal tepkimenin kimyasal eşitliğini yazmak istediğinizi düşünün. Bunu hangi yolla yapabiliriz? Tepkenlerin ne olduğunu baştan bildiğimize göre, onların kimyasal formüllerini de yazabiliriz. Ancak ürünlerin neler olduğunu bilmek daha zordur. Basit bir tepkimede, ürün veya ürünleri genellikle tahmin etmek mümkündür. Üç veya daha çok ürün içeren karmaşık tepkimeler için, kimyacılar bileşiklerin varlığını daha ileri testler yaparak belirlemek zorunda kalabilirler.

Tepken ve ürünler tam olarak belirlendikten sonra, doğru formülleri yazılır. Tepkenler solda, ürünler sağda olmak üzere ok işareti ile uygun şekilde düzenleme yapılır. Yazılan ilk tepkime büyük olasılıkla *denk değildir*. Yani okun her iki tarafındaki atom sayıları eşitlenmiş değildir. Genel olarak, aşağıda gösterilen basamakları takip ederek bir kimyasal denklemi eşitleyebiliriz.

1. Tüm tepken ve ürünleri belirleyiniz ve doğru formüllerini sırayla denklemin soluna ve sağına yazınız.
2. Farklı katsayılar deneyerek, eşitliğin her iki tarafındaki atomların sayılarını denkleştirmeye çalışınız. Eşitlikte katsayılar değiştirilebildiği halde, formüllerin altında indis olarak yazılan sayılar değiştirilemez. Çünkü indis değiştirilirse, başka bir bileşik yazılmış olur. Örneğin, $2NO_2$'nin anlamı "iki molekül azot dioksit" demektir, ancak eğer indisleri iki ile çarparsak yapı N_2O_4 olur. Bu ise başka bir bileşik olan diazot tetroksitdir. Yani tamamıyla ayrı bir bileşiktir.
3. Kimyasal tepkimeleri denkleştirirken ilk olarak, eşitliğin her iki tarafında yalnızca bir kez yer alan, her iki taraftaki atom sayıları eşit olan elementlere bakınız. Bu elementleri içeren formüllerin katsayıları eşit olmalıdır. Bu elementlerin katsayılarını hemen eşitlemeniz gerekmez. Sonra, eşitliğin her iki tarafında, birer kez yer alan ancak, atom sayıları eşit olmayan elementleri ele alınız ve bu elementleri eşitleyiniz. Son olarak, eşitliğin aynı tarafında iki ya da daha fazla formülde bulunan elementleri denkleştiriniz.

4. Okun her iki tarafında bulunan tüm atomların aynı sayılarda olduklarından emin olmak için denkleştirdiğiniz eşitliği kontrol ediniz.



Potasyum klorat ısıtılırsa, odun kıymığının yanmasını sağlayan oksijeni meydana getirir.

Şimdi. anlatanları bir örneğe uygulayalım. Laboratuvarda potasyum klorat ($KClO_3$) ısıtıldığında oksijen gazı oluşur. Yani oluşan ürünler oksijen gazı (O_2) ve potasyum klorür (KCl)'dür. Bu bilgilerden yararlanarak. eşitliği yazarsak:

$$KClO_3 \longrightarrow KCl + O_2$$

Basitleştirmek için tepken ve ürünlerin fiziksel halleri verilmemiştir. Üç element (K, Cl ve O) eşitliğin her iki yanında da birer kez görünmektedir. Ancak, sadece K ve Cl eşitliğin iki yanında eşit sayıda atom içermektedir. Bu nedenle $KClO_3$ ve KCl aynı katsayıya sahip olmalıdır. Bir sonraki basamakta, eşitliğin sol tarafında üç oksijen atomu, sağında ise iki oksijen atomu bulunduğundan, "O" atomlarının sayısı eşitliğin her iki tarafında eşitlenmelidir. Bunu sağlamak için $KClO_3$'ün önüne 2 ve O_2'nın önüne 3 yazılarak her iki taraftaki "O" atomları denkleştirilir.

$$2KClO_3 \longrightarrow KCl + 3O_2$$

Daha sonra sağ taraftaki, K atomunun önüne 2 yazılarak K ve Cl atomları da denkleştirilmelidir.

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2 \qquad (3.3)$$

Son kontrol olarak, tepken ve ürünlerdeki her bir elementin atom sayılarının parantez içerisinde verildiği bir denkleştirme çizelgesi düzenlenir.

Tepkimeler	**Ürünler**
K (2)	K (2)
Cl (2)	Cl (2)
O (6)	O (6)

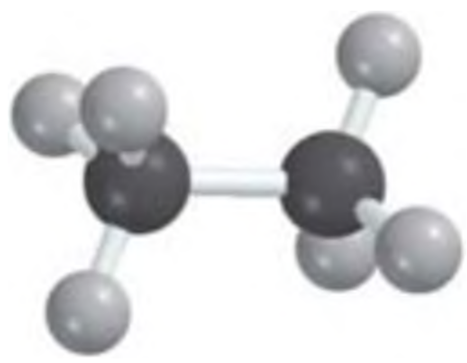
Bu eşitliğin 2'nin diğer katları ile de denkleştirilebileceğini unutmayınız. Örneğin,

$$4KClO_3 \longrightarrow 4KCl + 6O_2$$

Ancak, denklemi denkleştirmede genellikle mümkün olan *en basit* tam sayılar kullanılır. Buna göre en uygun denkleştirme şekli Eşitlik 3.3'tür.

Şimdi, doğal gaz bileşenlerinden etanın (C_2H_6) oksijen ile veya havada yakılarak karbon dioksit (CO_2) ve suyun oluşturulduğu yanma tepkimesini düşünelim. Denk olmayan tepkime şöyledir.

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$



C_2H_6

Eşitliğin her iki yanındaki C, H ve O atomlarının sayılarının denk olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, C ve H eşitliğin her iki yanında bir kez yer almakta. O ise sağ tarafta CO_2 ve H_2O de görülmektedir. Öncelikle C atomunu denkleştirmek için, CO_2 önüne 2 yazılır.

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$

H atomlarını denkleştirmek için ise suyun önüne bir 3 yazılır:

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

Bu basamakta, C ve H denkleştirilmiştir, ancak O atomu denk değildir. Çünkü denklemin sağ tarafında yedi O atomu, sol tarafında ise sadece iki O atomu bulunmakta-

dır. Oksijen atomlarının eşitliği sol taraftaki O_2'nin önüne 7/2 katsayısı yazmakla sağlanabilir:

$$C_2H_6 + \tfrac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

Bir katsayı olarak 7/2'nin kullanılmasının "mantığı" eşitliğin sağ tarafında 7 oksijen atomunun bulunmasıdır. Buna karşın, sol tarafta yalnızca ıkı oksijen (O_2) atomu bulunmaktadır. Oksijenleri denkleştirmek için, yedı oksijen atomuna eşit olacak kaç tane oksijen atomu *çifti*(O_2) gereklidir? Benzetme yaparsak, tam olarak 3,5 çift ayakkabı yedi ayakkabıya eşit olduğundan, 7/2 O_2 molekülü de yedi oksijen atomuna eşit olur. Denkleştirme çizelgesi tekrar düzenlenirse:

Tepkenler	Ürünler
C (2)	C (2)
H (6)	H (6)
O (7)	O (7)

Ancak, normal olarak kesirli katsayılardan ziyade tam sayılı katsayıları tercih ederiz. Bunu sağlamak için, 7/2 katsayısını 7'ye dönüştürmek için tüm eşitliği 2 ile çarparız.

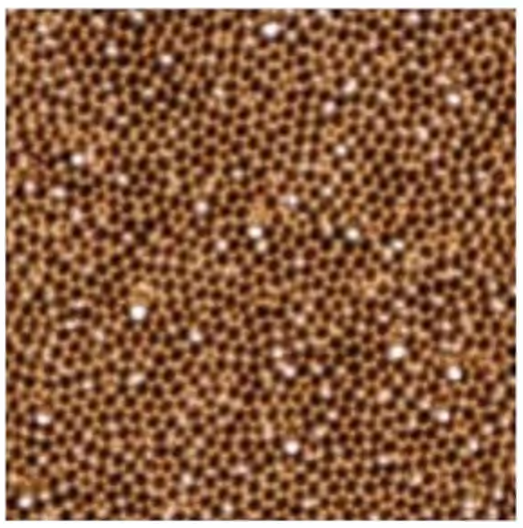
$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$

Son olarak denkleştirme çizelgesi şöyle olur:

Tepkenler	Ürünler
C (4)	C (4)
H (12)	H (12)
O (14)	O (14)

En son yazılan eşitliği denkleştirmede kullanılan katsayıların mümkün olan en küçük tam sayılar olduğunu dikkat ediniz.

Kimyasal eşitlikleri denkleştirebilme becerimizin uygulamasına Örnek 3.12 ile devam edelim.



Alüminyum oksitin atomik ölçekteki bir görüntüsü.

Örnek 3.12

Aluminyum metali hava oksijeni ile temas ederse, yüzeyde koruyucu bir oksit tabakası, yani aluminyum oksit (Al_2O_3) oluşur. Bu tabaka aluminyumun hava oksijeni ile daha ileri tepkimelerini önler ve bu nedenle gazlı içeceklerin konulduğu aluminyum kutular korozyona (metalik aşınma) uğramazlar. [Demir paslandığında, demir (III) oksit oluşur ve bu oksit gözenekli olduğundan, daha ileri paslanma tepkimelerini önleyemez, paslanma devam eder.]. Al_2O_3 oluşumunun denkleştirilmiş eşitliği yazınız.

İzlenecek Yol Bir kimyasal denklemi denkleştirdiğimiz zaman, element veya bileşiğin formülünün değişmediğini hatırlayınız. Eşitlik, formüllerin önüne uygun katsayıları koyarak denkleştirilir. Sayfa 92'de açıklanan işlem sırasını izleyiniz.

Çözüm Denkleştirilmemiş eşitlik aşağıdadır.

$$Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Denkleştirilmiş tepkimede eşitliğin her iki yanındaki atomların türleri ve sayıları eşit olmalıdır. Eşitliğin sol yanında bir Al atomu, ürünler tarafında ise iki Al atomu bulunmaktadır. Al atomları, tepkenler tarafındaki aluminyum önüne 2 katsayısı yazılarak denkleştirilir.

$$2Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Eşitliğin tepkenler tarafında iki O atomu, ürünler tarafında ise üç O atomu vardır. Tepkenler tarafındaki O_2'nin önüne 3/2 katsayısını koymakla O atomlarını denkleştirebiliriz.

$$2Al + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

(Devamı)

Bu denkleştirilmiş bir eşitliktir. Ancak, denklemler normal olarak en küçük tam sayılarla denkleştirilir. Eşitliğin her iki tarafı 2 ile çarpılırsa, tam sayılı katsayılar elde edilir.

$$2(2Al + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow Al_2O_3)$$

veya

$$4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3$$

Kontrol Eşitliğin denk olabilmesi için her iki taraftaki atom sayılarının eşit olması gerekir. Denkleştirme çizelgesi şöyle yazılabilir:

Tepkenler	Ürünler
Al (4)	Al (4)
O (6)	O (6)

Eşitlik denkleştirilmiştir ve katsayılar en basit tam sayılara indirgenmiştir.

Alıştırma Demir (Fe) ve karbon dioksit (CO_2) oluşturmak üzere tepkimeye giren, demir (III) oksit (Fe_2O_3) ile karbon monoksitin (CO) tepkimesini gösteren eşitliği denkleştiriniz.

Benzer problemler: 3.59, 3.60.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki denkleştirilmiş bir tepkime için yazılanlardan hangi kısımlar gereklidir? Bu tepkimeyi laboratuarda gerçekleştirmek istersek, tepkimede yazılanlardan hangi kısımlar bize yardımcı olur?

$$BaH_2(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow Ba(OH)_2(suda) + 2H_2(g)$$

3.8 Tepkenler ve Ürünlerin Miktarları

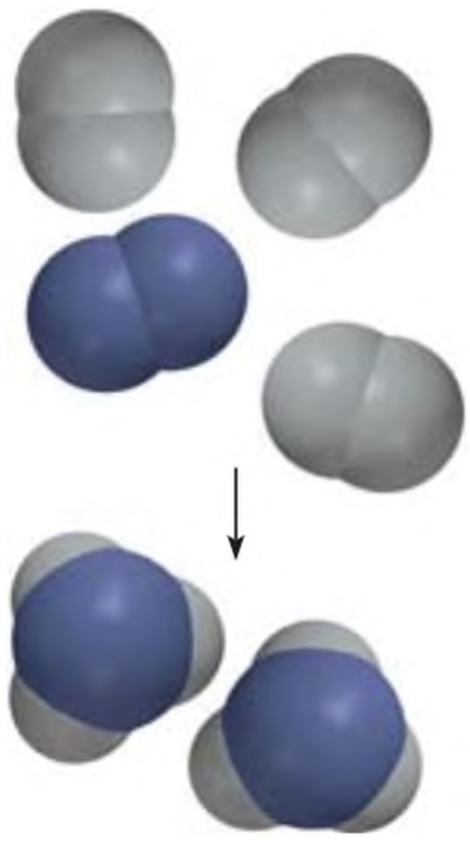
Laboratuvarlarda sıkça sorulan en temel soru "bilinen miktarlardaki tepkenlerden ne kadar ürün elde edilebileceğidir" Bazı durumlarda bunun tersi de sorulabilmektedir: "bilinen miktarlarda ürün elde edebilmek için ne kadar tepken kullanılmalıdır?" Tepkimeden nicel sonuçlar elde edebilmek için mol kütlesi ve mol kavramlarının kullanılması gerekmektedir. *Bir kimyasal tepkimede tepkenler ve ürünlerin nicel olarak çalışılmasına* ***stokiyometri*** denir.

Tepken veya ürünlerin birimleri mol, gram, litre (gazlar için), ya da diğer bazı birimler cinsinden verilse bile, tepkimede ürün miktarlarının hesaplanmasında mol birimi kullanılır. Bu yaklaşıma ***mol yöntemi*** adı verilir ve *basitçe, bir kimyasal tepkimede katsayılar bileşiklerin mol sayılarını belirtir.* Örneğin, Endüstriyel olarak amonyak aşağıdaki gibi hidrojen ve amonyaktan sentezlenir.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Stokiyometrik katsayılar bir molekül N_2 ile üç molekül H_2'nin iki molekül NH_3 oluşturmak üzere tepkimeye girdiğini gösterir. Tepkimedeki bağıl mol sayıları ile molekül sayıları aynıdır.

$N_2(g)$	+	$3H_2(g)$	$\longrightarrow$	$2NH_3(g)$
1 molekül		3 molekül		2 molekül
$6{,}022 \times 10^{23}$ molekül		$3(6{,}022 \times 10^{23}$ molekül)		$2(6{,}022 \times 10^{23}$ molekül)
1 mol		3 mol		2 mol



N_2 ve H_2 den NH_3'ün sentezi

Bu tepkime şu şekilde okunabilir: "1 mol N_2 gazı 3 mol hidrojen gazı ile birleşerek 2 mol NH_3 gazı oluşturur." Stokiyometrik hesaplamalarda 3 mol H_2'nin, iki mol $2NH_3$'e eşdeğer olduğunu söyleyebiliriz. Şöyle ki:

$$3 \text{ mol } H_2 \mathrel{\widehat{=}} 2 \text{ mol } NH_3$$

$\mathrel{\widehat{=}}$ simgesinin anlamı, "stokiyometrik olarak eşdeğer" ya da basitçe "eşdeğer" dir. Buna göre aşağıdaki çevirme faktörleri yazılabilir.

$$\frac{3 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol } NH_3} \quad \text{ve} \quad \frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \text{ mol } H_2}$$

Aynı şekilde, 1 mol $N_2 \mathrel{\widehat{=}}$ 2 mol NH_3 ve 1 mol $N_2 \mathrel{\widehat{=}}$ 3 mol H_2 diyebiliriz.

6,0 mol H_2'nin NH_3 oluşturmak üzere N_2 ile tamamen tepkimeye girdiği, basit bir örneği düşünelim. 6,0 mol H_2'den oluşacak olan NH_3'ün mol miktarını hesaplamak için, H_2'nin paydada olduğu dönüşüm faktörünü kullanırız:

$$\begin{aligned} NH_3\text{'ün molü} &= 6{,}0 \text{ mol } H_2 \times \frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \text{ mol } H_2} \\ &= 4{,}0 \text{ mol } NH_3 \end{aligned}$$

Şimdide 16,0 g H_2'nin NH_3 oluşturmak üzere N_2 ile tamamen tepkimeye girdiğini düşününüz. Kaç g NH_3 oluşturulacaktır? Bu hesaplamayı yapabilmek için denkleştirilmiş eşitlikten elde edeceğimiz H_2 ve NH_3 arasındaki mol oranını bilmemiz gerektiğine dikkat ediniz. Bunun için, ilk olarak H_2'nin gramını molüne, daha sonra bu molü NH_3'ün molüne ve son olarak da NH_3'ün gramına dönüştürmemiz gerekir. Dönüşüm adımları aşağıdaki gibidir:

$$H_2\text{'nin gramı} \longrightarrow H_2\text{'nin molü} \longrightarrow NH_3\text{'ün molü} \longrightarrow NH_3\text{'ün gramı}$$

İlk önce H_2'nin mol kütlesini dönüşüm faktörü olarak kullanarak, H_2'nin gramını, H_2'nin molüne dönüştürürüz.

$$\begin{aligned} H_2\text{'nin molü} &= 16{,}0 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2{,}016 \text{ g } H_2} \\ &= 7{,}94 \text{ mol } H_2 \end{aligned}$$

Sonra, NH_3'ün mol sayısını hesaplarız.

$$\begin{aligned} NH_3\text{'ün gramı} &= 7{,}94 \text{ mol } H_2 \times \frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \text{ mol } H_2} \\ &= 5{,}29 \text{ mol } NH_3 \end{aligned}$$

Daha sonra, dönüşüm faktörünü olarak NH_3'ün mol kütlesini kullanarak, NH_3'ün gram cinsinden kütlesini, hesaplarız.

$$\begin{aligned} NH_3\text{'ün gramı} &= 5.29 \text{ mol } NH_3 \times \frac{17.03 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} \\ &= 90{,}1 \text{ g } NH_3 \end{aligned}$$

Alternatif olarak, bu üç ayrı basamakta yapılan hesaplamaları aşağıdaki gibi tek bir basamakta da birleştirebiliriz.

$$\begin{aligned} NH_3\text{'ün gramı} &= 16{,}0 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2.016 \text{ g } H_2} \times \frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \text{ mol } H_2} \times \frac{17{,}03 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} \\ &= 90{,}1 \text{ g } NH_3 \end{aligned}$$



Şekil 3.8 *Mol yöntemi kullanarak bir tepkimede tepken veya ürünlerin miktarını hesaplama işlemi.*

Benzer şekilde, bu tepkimede tüketilen N_2'ün kütlesini g olarak hesaplayabiliriz Dönüşüm kademeleri aşağıdadır.

$$H_2\text{'nin gramı} \longrightarrow H_2\text{'nin molü} \longrightarrow N_2\text{'nin molü} \longrightarrow N_2\text{'nin gramı}$$

1 mol $N_2 \cong$ 3 mol H_2 bağlantısını kullanarak aşağıdaki bağlantıyı yazarız.

$$\begin{aligned} N_2\text{'nin gramı} &= 16{,}0\ \cancel{g\ H_2} \times \frac{1\ \cancel{mol\ H_2}}{2{,}016\ \cancel{g\ H_2}} \times \frac{1\ \cancel{mol\ N_2}}{3\ \cancel{mol\ H_2}} \times \frac{28{,}02\ g\ N_2}{1\ \cancel{mol\ N_2}} \\ &= 74{,}1\ g\ N_2 \end{aligned}$$

Stokiyometri problemlerini çözmeniz için genel yaklaşım aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Tepkime için denkleştirilmiş eşitliği yazınız.
2. Verilen tepkenin miktarını (g veya diğer birimlerde) mol sayısına dönüştürünüz.
3. Denkleştirilmiş eşitlikteki mol oranını kullanarak oluşan ürünün mol sayısını hesaplayınız.
4. Oluşan ürünün molünü gramına (veya diğer birimlere) dönüştürünüz.

Şekil 3.8 bu adımları göstermektedir. Bazen bizden bir ürünün belirli bir miktarını elde etmek için gerekli olan tepkenin miktarını hesaplamamız istenir. Bu durumda, Şekil 3.8'de gösterilen adımların tersini uygulayarak çözüme ulaşırız.

Örnek 3.13 ve 3.14'de bu yaklaşım için uygulamalar verilmektedir.

Örnek 3.13

Yediğimiz besinler bozunarak ya da parçalanarak büyümeyi ve vücut fonksiyonları için gerekli enerjiyi sağlarlar. Glukoz ($C_6H_{12}O_6$) bir dizi karmaşık tepkime vererek karbon dioksit (CO_2) ve su (H_2O) oluşturur. Net tepkime:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Eğer bir insan tarafından belirli bir zaman diliminde 856 g $C_6H_{12}O_6$ tüketilirse, oluşan CO_2 kütlesi ne olur?



$C_6H_{12}O_6$

İzlenecek Yol $C_6H_{12}O_6$ ve oluşan CO_2'in miktarlarını denkleştirilmiş eşitliğe bakarak nasıl karşılaştırabiliriz? Denkleştirilmiş eşitlikteki *mol oranına* göre karşılaştırabiliriz. $C_6H_{12}O_6$'un gramından başlayarak $C_6H_{12}O_6$'un molüne nasıl geçeriz? Önce denkleştirilmiş denklemden mol oranını kullanarak CO_2'in mol sayısı belirlenir. Peki, CO_2'in gramına nasıl geçebiliriz?

Çözüm Önceki basamakları ve Şekil 3.8'i izleriz.

(Devamı)

Adım 1. Problemde denkleştirilmiş eşitlik verilmiştir.

Adım 2: $C_6H_{12}O_6$'un gramını $C_6H_{12}O_6$'un molüne dönüştürmek için, aşağıdaki işlemi yaparız:

$$856\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \times \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}2\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} = 4{,}750\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6$$

Adım 3: Tepkimenin mol oranından, 1 mol $C_6H_{12}O_6 \cong$ 6 mol CO_2 olduğunu görmekteyiz. Buna göre, oluşan CO_2'in mol sayısı:

$$4{,}750\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6 \times \frac{6\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6} = 28{,}50\ \text{mol}\ CO_2$$

Adım 4: Son olarak, oluşan CO_2'in gramı:

$$28{,}50\ \text{mol}\ CO_2 \times \frac{44{,}01\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 1{,}25 \times 10^3\ \text{g}\ CO_2$$

Deneyim kazandıkça yukarıdaki dönüşüm adımlarını,

$C_6H_{12}O_6$'un gramı $\longrightarrow$ $C_6H_{12}O_6$'un molü $\longrightarrow$ CO_2'in molü $\longrightarrow$ CO_2'in gramı

şeklinde, tek bir eşitlikte birleştirebiliriz:

$$CO_2\text{'nin kütlesi} = 856\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \times \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}2\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} \times \frac{6\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6} \times \frac{44{,}01\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2}$$
$$= 1{,}25 \times 10^3\ \text{g}\ CO_2$$

Kontrol Cevap mantıklı görünüyor mu? CO_2'in mol kütlesi $C_6H_{12}O_6$'un mol kütlesinden çok daha düşük olmasına rağmen, tepkimede oluşan CO_2 kütlelisinin $C_6H_{12}O_6$'den daha fazla olması beklenebilir miydi? CO_2 ile $C_6H_{12}O_6$ arasındaki mol oranı nedir?

Alıştırma Metanol (CH_3OH) aşağıdaki eşitliğe göre havada yanar:

$$2CH_3OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$

Bir yanma işleminde 209 g metanol tüketilirse, oluşan H_2O'nun kütlesi nedir?

Benzer problem: 3.72.



Hidrojen gazı üretmek için suyla tepkimeye giren lityum.

Örnek 3.14

Alkali metallerin hepsi, hidrojen gazı ve metal hidroksitleri vermek üzere su ile tepkimeye girerler. Böyle bir tepkime, lityum ile su arasında şöyle gerçekleşir:

$$2Li(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2LiOH(suda) + H_2(g)$$

Buna göre 9,89 g H_2 elde etmek için kaç g Li gereklidir?

İzlenecek Yol Ürünün (H_2) belirli bir miktarını elde etmek için, tepkenin (Li) gram miktarı sorulmaktadır. Buna göre, şekil 3.8'de verilen adımlara tersinden bakmamız gerekir. Verilen kimyasal eşitlikten "2 mol Li $\cong$ 1 mol H_2" olduğunu görmekteyiz.

Çözüm Dönüşüm adımları aşağıdadır.

H_2'nin gramı $\longrightarrow$ H_2'nin molü $\longrightarrow$ Li'un molü $\longrightarrow$ Li'un gramı

(Devamı)

Bu adımları tek bir eşitlikte birleştirirsek, aşağıdaki işlemi yazarız:

$$9.89\ \text{g}\ \cancel{H_2} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol}}\ \cancel{H_2}}{2.016\ \text{g}\ \cancel{H_2}} \times \frac{2\ \cancel{\text{mol}}\ \text{Li}}{1\ \cancel{\text{mol}}\ \cancel{H_2}} \times \frac{6.941\ \text{g Li}}{1\ \cancel{\text{mol}}\ \text{Li}} = 68.1\ \text{g Li}$$

Kontrol 9.89 g H_2 kabaca 5 mol H_2'dir. Buna göre 10 mol Li'a ihtiyacımız vardır. Lityumun mol kütlesi yaklaşık 7 g alınırsa, cevap makul olur mu?

Alıştırma Azot monoksit (NO) ve oksijen ile azot dioksit (NO_2) oluşturan tepkime, fotokimyasal duman oluşumunu açıklayan kilit bir tepkimedir.

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

2.21 g NO_2 elde etmek için kaç g O_2 gereklidir?

Benzer problem: 3.66.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki eşitlik için, verilen ifadelerden hangisi doğrudur?

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

(a) Tepkimeye giren her 4 g NH_3'dan 6 g H_2O elde edilir.
(b) 1 mol NH_3'dan 1 mol NO elde edilir.
(c) Tepkimeye giren her 3 mol O_2'den 2 mol NO elde edilir.

Animasyon
Sınırlayıcı Tepken

3.9 Sınırlayıcı Tepkenler

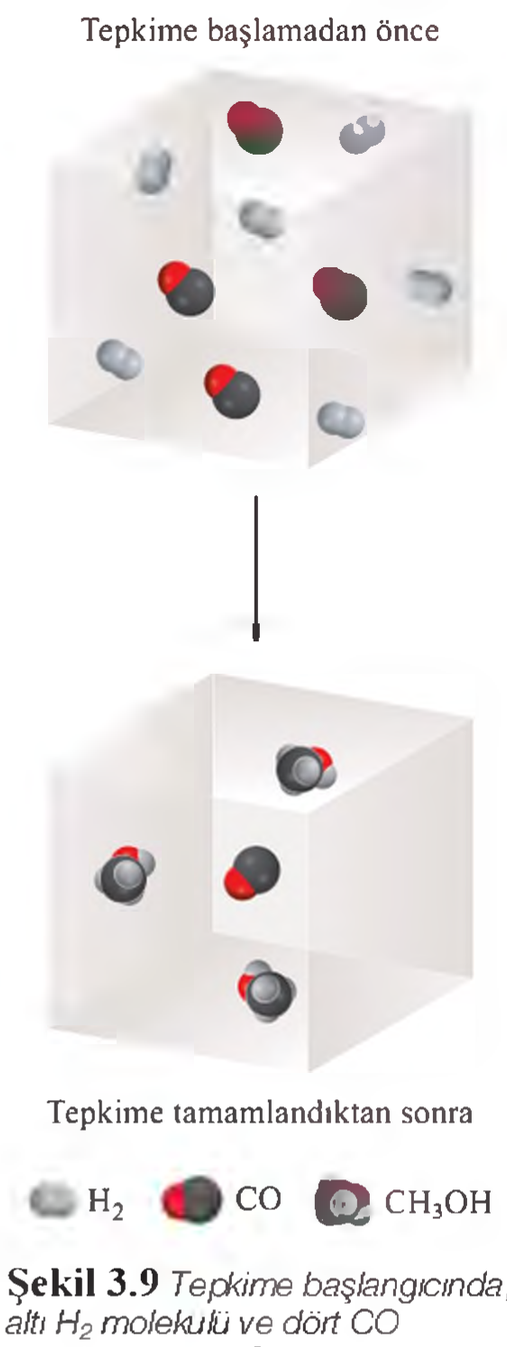
Herhangi bir kimyasal tepkimede, tepkenler her zaman ***stokiyometrik miktarlarda*** verilmeyebilir, ancak tepkenler belirli bir stokiyometrik oranda birleşerek ürün oluştururlar. ***Stokiyometrik miktar*** *denkleştirilmiş tepkimede belirtilen oranlar kadardır.* Tepkimenin amacı başlangıç maddelerinden en yüksek miktarda ve verimde bileşikler elde etmektir. Sanayide genellikle daha pahalı olan tepkenin tamamen tepkimeye girmesini sağlamak için, ucuz tepken çok miktarda kullanılır. Bu olayın sonucunda, tepkimede fazla eklenen tepkenler tamamen tükenmezler ve tepkime ortamında artarlar. *Tepkimede tamamen tükenen maddeye ise* ***sınırlayıcı tepken*** denir. *Sınırlayıcı tepken* tamamen tükendiğinden, oluşan ürünlerin miktarını belirler. Bu tepken tükendiği zaman artık tepkime olmaz ve ürün oluşması durur. ***Aşırı tepken*** *sınırlayıcı tepken ile tepkime verebileceği nicel miktardan fazlasına sahip olan* bileşendir.

Sınırlayıcı tepken olgusu dans yarışmasına katılan kadın ve erkeğe benzetilebilir. Eğer 14 erkek ve sadece 9 kadın varsa, sadece 9 bay/bayan çifti yarışabilir. 5 erkek yalnız kalmıştır. Bu olayda kadın sayısı dans edebilecek erkek sayısını belirlemektedir, yani *sınırlayıcıdır*. Erkek sayısı ise *aşırıdır* ve dans etmeden kalırlar.

Yüksek sıcaklıklarda karbon monoksit ve hidrojenden metanolün (CH_3OH) endüstriyel sentezini düşününüz.

$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

Başlangıçta 4 mol CO ve 6 mol H_2 (Şekil 3.9) olduğunu varsayalım. İki tepkenden hangisinin sınırlayıcı olduğunu belirlemenin bir yolu, CO ve H_2'nin başlangıç miktarlarından elde edilebilecek CH_3OH'ün mol sayısını hesaplamaktır. Daha önce veri-



Şekil 3.9 *Tepkime başlangıcında, altı H_2 molekülü ve dört CO molekülü vardır. Sonunda, tüm H_2 molekülleri tepkimeye girer ve yalnızca bir CO molekülü kalır. Bundan dolayı, H_2 molekülü sınırlayıcı tepken ve CO aşırı tepkendir. Bu tepkimede her bir molekül bir mol olarak işlem görür.*

len tanımdan, sadece sınırlayıcı tepkenden daha az ürünün oluşabileceğini bılmekteyiz. 4 mol CO ile yola çıkarsak, aşağıdakı CH_3OH mol sayısını buluruz.

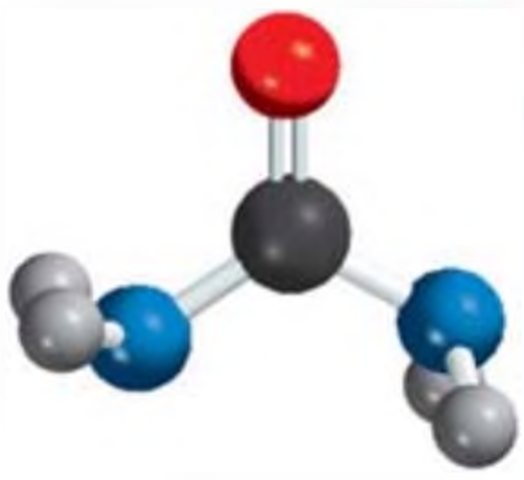
$$4 \text{ mol CO} \times \frac{1 \text{ mol } CH_3OH}{1 \text{ mol CO}} = 4 \text{ mol } CH_3OH$$

Eğer 6 mol H_2 ile yola çıkarsak aşağıdakı CH_3OH mol sayısını bulunur.

$$6 \text{ mol } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } CH_3OH}{2 \text{ mol } H_2} = 3 \text{ mol } CH_3OH$$

Verilen tepkenlerden H_2 daha az miktarda CH_3OH oluşturduğundan, H_2 sınırlayıcı tepkendir. Buna göre, CO aşırı tepkendir.

Sınırlayıcı tepkenleri içeren stokiyometrik hesaplamalarda, ilk adım hangi tepkenin sınırlayıcı tepken olduğuna karar vermektir. Sınırlayıcı tepken belirlendikten sonra problemin geri kalanı, bölüm 3.8'de gösterildiği gibi çözülebilir. Örnek 3.15 bu yaklaşımın uygulamasını göstermektedir.



$(NH_2)_2CO$

Örnek 3.15

Üre $[(NH_2)_2CO]$ amonyağın karbondioksitle tepkimesinden hazırlanır.

$$2 \text{ } NH_3(g) + CO_2 \text{ } (g) \longrightarrow (NH_2)_2CO \text{ } (suda) + H_2O(s)$$

Bir işlemde, 637,2 g NH_3 ile 1142 g CO_2 tepkimeye girmektedir. (a) İki tepkenden hangisi sınırlayıcı tepkendir? (b) Oluşan $(NH_2)_2CO$'nun kütlesini hesaplayınız. (c) Tepkime sonunda aşırı tepkenden ne kadar (g olarak) geride kalır?

(a) İzlenecek Yol Oluşabilecek ürünün miktarını sınırladığından, ürünün daha düşük molünü veren tepken sınırlayıcı tepkendir. Tepkenin miktarından ürünün miktarına nasıl geçeriz? Her bir tepken için bu hesaplamayı yapınız. Sınırlayıcı tepkeni belirlemek için, NH_3 ve CO_2 için verilen miktarlardan oluşan ürünlerin$[(NH_2)_2CO]$ mollerini karşılaştırınız.

Çözüm İki farklı hesaplama yapılmalıdır. Birincisinde 637,2 g NH_3 miktarından oluşan üre miktarı mol olarak hesaplanır. Bu hesaplamada aşağıdaki çevirme faktörleri kullanılır:

$$NH_3\text{'ün gramı} \longrightarrow NH_3\text{'ün molü} \longrightarrow (NH_2)_2CO\text{'nin molü}$$

Bu adımları tek bir adımda birleştirirsek, şöyle yazarız.

$$(NH_2)_2CO\text{'nın kütlesi} = 637{,}2 \text{ g } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17{,}03 \text{ g } NH_3} \times \frac{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}{2 \text{ mol } NH_3}$$
$$= 18{,}71 \text{ mol } (NH_2)_2CO$$

İkincisi, 1142 g CO_2 için, dönüşüm şöyledir:

$$CO_2\text{'in gramı} \longrightarrow CO_2\text{'in molü} \longrightarrow (NH_2)_2CO\text{'nin molü}$$

Tüm CO_2 tepkimeye girerse oluşabilecek $(NH_2)_2CO$'nin mol sayısı aşağıdaki gibidir:

$$(NH_2)_2CO\text{'nin kütlesi} = 1142 \text{ g } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44{,}01 \text{ g } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}{1 \text{ mol } CO_2}$$
$$= 25{,}95 \text{ mol } (NH_2)_2CO$$

(Devamı)

Bulduğumuz sonuca göre, $(NH_2)_2CO$'nin daha küçük miktarını oluşturduğundan, NH_3 sınırlayıcı tepkendir.

(b) İzlenecek Yol NH_3'ı sınırlayıcı bileşen olarak belirledik ve buna göre $(NH_2)_2CO$'nin mol miktarını bulduk(a). $(NH_2)_2CO$' nin bu molünü grama nasıl dönüştürebiliriz?

Çözüm $(NH_2)_2CO$'nin mol kütlesi 60,06 gramdır. Mol kütlesini dönüşüm faktörü olarak alırız ve $(NH_2)_2CO$'nin molünü gramına dönüştürürüz.

$$(NH_2)_2CO\text{'nin kütlesi} = 18{,}71 \text{ mol } (NH_2)_2CO \times \frac{60{,}06 \text{ g } (NH_2)_2CO}{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}$$
$$= 1124 \text{ g } (NH_2)_2CO$$

Kontrol Cevabımız mantıklı görüyor mu? 17,81 mol ürün oluştu. 1 mol $(NH_2)_2CO$' nin kütlesi nedir?

(c) İzlenecek Yol Geriye doğru giderek, 17,81 mol $(NH_2)_2CO$ oluşturacak CO_2'in miktarını belirleyebiliriz. Artan CO_2 miktarı, başlangıç miktarı ile tepkimeye girenin farkıdır.

Çözüm 17,81 mol $(NH_2)_2CO$ den başlayarak ve denkleştirilmiş eşitlikteki mol oranını ve CO_2 in mol kütlesinide kullanarak, CO_2'in tepkimeye giren kütlesini bulabiliriz.

$$(NH_2)_2CO\text{'nin molü} \longrightarrow CO_2\text{'in molü} \longrightarrow CO_2\text{'in gramı}$$

Buna göre

$$\text{tepkimeye giren } CO_2\text{'in kütlesi} = 18{,}71 \text{ mol } (NH_2)_2CO \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO} \times \frac{44{,}01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}$$
$$= 823{,}4 \text{ g } CO_2$$

Geri kalan CO_2 miktarı (aşırı tepken) başlangıç miktar(1142 g) ile tekimeye giren miktar (823,4 g) arasındaki farktır.

$$\text{Artan } CO_2\text{'in kütlesi} = 1142 \text{ g} - 823{,}4 \text{ g} = 319 \text{ g}$$

Alıştırma Alüminyum ve demir (III) oksit arasındaki tepkime yaklaşık 3000°C'de gerçekleşir ve metal kaynak işleminde kullanılır.

$$2 \text{ Al} + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2 \text{ Fe}$$

Bir işlemde, 124 g Al ile 601 g Fe_2O_3 tepkimeye sokulmaktadır. (a) Oluşan Al_2O_3'in kütlesini (g olarak) hesaplayınız. (b) Tepkime sonunda geri kalan aşırı tepken hangisidir?

Benzer problem: 3.86.

Örnek 3.15 önemli bir noktayı belirtmektedir. Pratikte, kimyacılar genellikle daha pahalı kimyasal maddeyi sınırlayıcı tepken olarak seçerler ve onun hepsi veya çoğu tepkimede ürünlere dönüştürülecektir. Üre sentezinde, NH_3 daima sınırlayıcı tepkendir, çünkü CO_2'e göre daha pahalıdır. Başka durumlarda, aşırı reaktif tepkimenin tamamlanması ya da yan tepkimeleri karşılamak için kullanılır. Örnek 3.16'da gösterildiği gibi sentezle uğraşan kimyacılar sık sık aşırı miktarlarda bulunan bir veya daha çok bileşenin miktarlarını buna göre hesaplamak zorundadır.

Örnek 3.16

Eterleri oluşturmak için alkollerle halojen bileşikleri arasındaki tepkime organik kimyada önemlidir. Aşağıda verilen tepkime. dimetileteri (CH_3OCH_3) oluşturmak için metanol (CH_3OH) ve metil bromür (CH_3Br) arasında gerçekleşmektedir. Dimetil eter diğer organik bileşiklerin ve aeresol püskürtücülerin sentezi için önemli bir öncü reaktiftir.

$$CH_3OH + CH_3Br + LiC_4H_9 \longrightarrow CH_3OCH_3 + LiBr + C_4H_{10}$$

Bu tepkime su içermeyen bir organik çözücüde gerçekleşir ve butil lityum (LiC_4H_9) bileşiği CH_3OH'den hidrojen iyonunu uzaklaştırma görevi görür. Butil lityum, çözücüde olabilecek olan su ile tepkimeye girer ve suyuda uzaklaştırır. Bu yüzden tepkime, Örneğin 2,5 mol aşırı LiC_4H_9 reaktifi ile gerçekleştirilir. Yukarıdaki tepkimeyi 10 g CH_3OH ile gerçekleştirmek için LiC_4H_9 ve CH_3Br'den kaçar gram gereklidir?

Çözüm Promlem çözümüne,CH_3OH ve CH_3Br'ün stokiyometrik miktarlarda mevcut olduğu ve LiC_4H_9'un aşırı reaktif olduğu bilgisiyle başlarız. Gerekli LiC_4H_9 ve CH_3Br'ün miktarlarını hesaplamak için, Örnek 3.14'de gösterildiği gibi işlem yaparız.

$$CH_3Br\text{'ün gramı} = 10{,}0\ \text{g}\ \cancel{CH_3OH} \times \frac{1\ \text{mol}\ \cancel{CH_3OH}}{32{,}04\ \text{g}\ \cancel{CH_3OH}} \times \frac{1\ \text{mol}\ \cancel{CH_3Br}}{1\ \text{mol}\ \cancel{CH_3OH}} \times \frac{94{,}93\ \text{g}\ CH_3Br}{1\ \text{mol}\ \cancel{CH_3Br}}$$

$$= 29{,}6\ \text{g}\ CH_3Br$$

$$LiC_4H_9\text{'ün gramı} = 10{,}0\ \text{g}\ \cancel{CH_3OH} \times \frac{1\ \text{mol}\ \cancel{CH_3OH}}{32{,}04\ \text{g}\ \cancel{CH_3OH}} \times \frac{2{,}5\ \text{mol}\ \cancel{LiC_4H_9}}{1\ \text{mol}\ \cancel{CH_3OH}} \times \frac{64{,}05\ \text{g}\ LiC_4H_9}{1\ \text{mol}\ \cancel{LiC_4H_9}}$$

$$= 50{,}0\ \text{g}\ LiC_4H_9$$

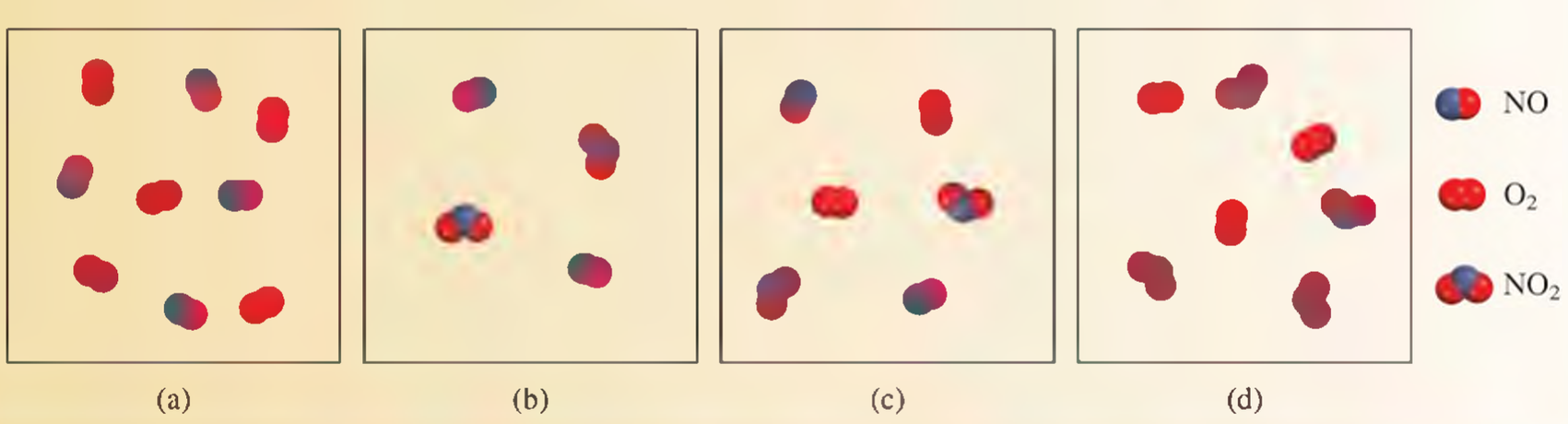
Benzer problemler: 3.137, 3.138.

Alıştırma Oktil benzoat ($C_6H_5COOC_8H_{17}$) ve suyun oluşumuna neden olan benzoik asit (C_6H_5COOH) ve oktanol ($C_8H_{17}OH$) arasındaki tepkimeye, tepkimenin tamlanmasını ve en fazla ürün eldesini sağlamak için aşırı $C_8H_{17}OH$ ile başlanır. Bir organik kimyacının 1,5 mol $C_8H_{17}OH$ ile başladığı tepkimede, 15,7 g C_6H_5COOH için $C_8H_{17}OH$'ın kaç gramını kullanması gerekir?

$$C_6H_5COOH + C_8H_{17}OH \longrightarrow C_6H_5COOC_8H_{17} + H_2O$$

Kavramların Değerlendirilmesi

Şekil (a)'daki gaz halinde gösterilen tepkenlerden başlayarak. tepkime için bir eşitlik yazınız. (b) – (d) arasında verilen durumlardan hangisinin sınırlayıcı bileşenle birlikte tepkimeyi gösterdiğini belirleyiniz.



3.10 Tepkime Verimi

Bir tepkimenin ***kuramsal verimini*** sınırlayıcı tepken belirler. *Kuramsal verim, sınırlayıcı tepkenin tümüyle kullanılması halinde oluşabilecek ürün miktarıdır.* Kuramsal verim, elde edilebilecek en *yüksek* verim olup, denkleştirilmiş tepkimeden sayısal olarak hesaplanabilir. Uygulamada ise ***gerçek verim*** kullanılır ve *gerçek verim tepkime sonunda gerçekten oluşan ürün miktarıdır.* Gerçek verim daima kuramsal verimden küçüktür. Bunun farklı nedenleri vardır. Örneğin, birçok tepkime tersinirdir ve soldan sağa %100 verimle gidemez. Tepkime %100 olsa bile, ürünlerin tamamının tepkime ortamından alınması çok zordur (örneğin sulu çözeltiden). Bazı tepkimeler karmaşıktır ve oluşan ürünler kendi aralarında başka bir tepkime verebilirler, bu da istenilen tepkime verimini düşürür.

Unutmayınızki kuramsal verim denkleştirilmiş eşitlikten hesapladığınız verimdir. Gerçek verim ise gerçekte tepkimenin oluşturduğu verimdir.

Kimyacılar bir tepkimenin verimini, *gerçek verimi kuramsal verime oranlayarak* hesaplarlar ve buna ***yüzde verim*** denir. Yüzde verim şöyle hesaplanır:

$$\%\text{Verim} = \frac{\text{gerçek verim}}{\text{kuramsal verim}} \times \%100 \qquad (3.4)$$

Yüzde verim %1 ile %100 arasında değişebilir. Kimyacının amacı her zaman tepkime verimini artırmaya çalışmaktır. Basınç ve sıcaklık tepkime verimini önemli oranda etkiler. Bu etkiler daha sonra anlatılacaktır.

Örnek 3.17'de, endüstriyel işlemlerde verim hesabını göreceğiz.

Örnek 3.17

Titanyum roket, hava araçları, jet motorları ve bisiklet gövdeleri gibi yerlerde kullanılan güçlü, hafif ve korozyona dayanaklı bir metaldir. Titanyum, 950°C ile 1150°C arasında titatnyum (IV) klorürün eritilmiş magnezyumun ile tepkimesinden elde edilir:

$$TiCl_4(g) + 2\ Mg\ (s) \longrightarrow Ti(k) + 2\ MgCl_2(s)$$

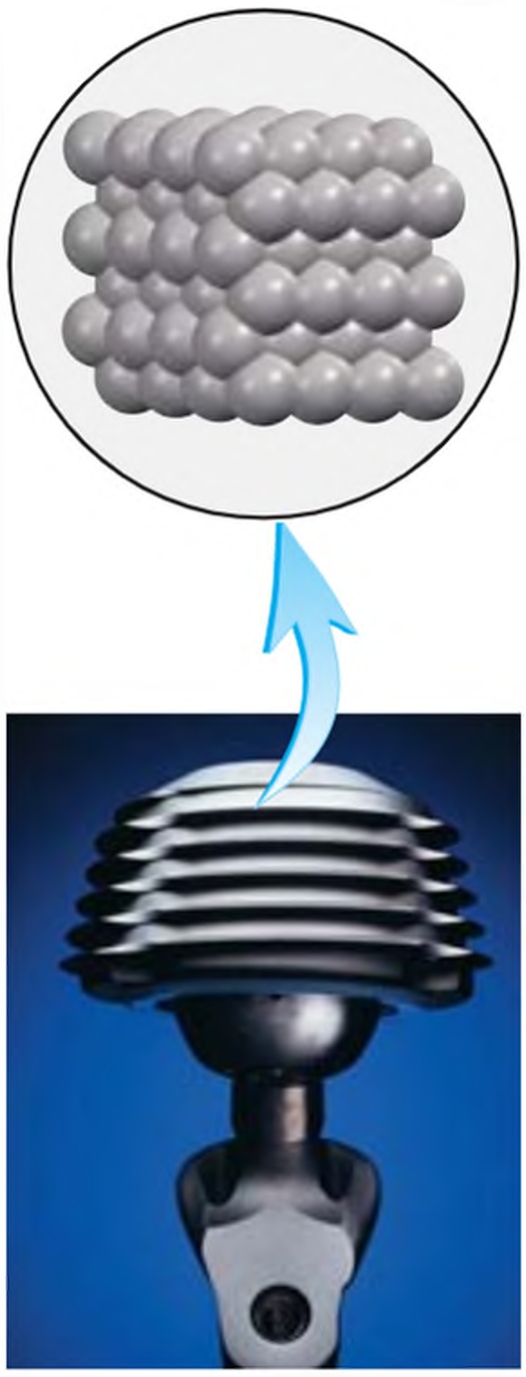
Bir endüstriyel işlemde $3{,}54 \times 10^7$ g $TiCl_4$ ile 1.13×10^7 g Mg tepkimeye sokulur. (a) Ti'un kuramsal verimini gram olarak hesaplayınız. (b) Deneysel olarak gerçekte 7.91×10^n g Ti elde edilmiş ise, yüzde verimi hesaplayınız

(a) İzlenecek Yol İki tepken olduğundan dolayı, bu işlem muhtemelen bir sınırlayıcı reaktif problemi olmalıdır. Ürünün daha az molünü oluşturan tepken sınırlayıcı tepkendir. Her bir tepken için bu hesabı yapınız, sonra oluşabilecek Ti ürünün mollerini karşılaştırınız.

Çözüm İki tepkenden hangisinin sınırlayıcı tepken olduğunu görmek için iki ayrı hesaplama yapınız. Birincisi, $3{,}54 \times 10^7$ g $TiCl_4$ ile başlayarak, $TiCl_4$'ün hepsi tepkimeye girdiğinde oluşabilecek Ti'un mol sayısını hesaplayınız. Dönüşüm şöyledir:

$$TiCl_4\text{'ün gramı} \longrightarrow TiCl_4\text{'ün molü} \longrightarrow \text{Ti'ın molü}$$

(Devamı)



Titanyumdan yapılmış yapay bir kalça kemiği ve katı titanyumun yapısı

Buna göre,

$$\text{T'nin molü} = 3{,}54 \times 10^{7}\ \text{g } \cancel{TiCl_4} \times \frac{1\ \text{mol } \cancel{TiCl_4}}{189{,}7\ \text{g } \cancel{TiCl_4}} \times \frac{1\ \text{mol Ti}}{1\ \text{mol } \cancel{TiCl_4}}$$
$$= 1{,}87 \times 10^{5}\ \text{mol Ti}$$

Daha sonra, $1{,}13 \times 10^{7}$ g Mg'dan oluşabilecek Ti'un mol sayısını hesaplayınız. Dönüşüm şöyledir:

$$\text{Mg'un gramı} \longrightarrow \text{Mg'ün molü} \longrightarrow \text{Ti'un molü}$$

Buna göre,

$$\text{Ti'nin kütlesi} = 1{,}13 \times 10^{7}\ \text{g } \cancel{Mg} \times \frac{1\ \text{mol } \cancel{Mg}}{24{,}31\ \text{g } \cancel{Mg}} \times \frac{1\ \text{mol Ti}}{2\ \text{mol } \cancel{Mg}}$$
$$= 2{,}32 \times 10^{5}\ \text{mol Ti}$$

Daha küçük miktarda Ti oluşturduğundan, $TiCl_4$ sınırlayıcı tepkendir. Buna göre oluşan Ti'un kütlesi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$1{,}87 \times 10^{5}\ \cancel{\text{mol Ti}} \times \frac{47{,}88\ \text{g Ti}}{1\ \cancel{\text{mol Ti}}} = 8{,}95 \times 10^{6}\ \text{g Ti}$$

(b) İzlenecek Yol Yukarıda (a kısmında) belirtilen Ti'un kütlesi, kuramsal verimdir. Promlemin (b) şıkkında verilen miktar ise, tepkimenin gerçek verimidir.

Çözüm Yüzde verim aşağıda verildiği gibi hesaplanır.

$$\%\text{verim} = \frac{\text{gerçek verim}}{\text{kurumsal verim}} \times \%100$$
$$= \frac{7{,}91 \times 10^{6}\ \text{g}}{8{,}95 \times 10^{6}\ \text{g}} \times \%100$$
$$= \%88{,}4$$

Kontrol Yüzde verimin, yüzde 100'den daha küçük olması gerçekten beklenir miydi?

Alıştırma Sanayide çelik alaşımında kullanılan vandiyum (V) metali, yüksek sıcaklıkta vanadiyum (V) oksitle kalsiyumun tepkimesinden elde edilebilir.

$$5Ca + V_2O_5 \longrightarrow 5CaO + 2V$$

Bir işlemde, $1{,}54 \times 10^{3}$ g V_2O_5 ile, $1{,}96 \times 10^{3}$ g Ca tepkimeye girmektedir. (a) V'un kuramsal verimini hesaplayınız. (b) Elde edilen V miktarı 803 g ise, yüzde verimi hesaplayınız.

Benzer problemler: 3.89, 3.90.

Endüstride elde edilen ürünler binlerce yada milyonlarca ton gibi çok büyük ölçektedirler. Bunun için, verimde elde edilecek çok küçük bir artış bile, üretim maliyetini önemli oranda düşürür. Bu durum, s.105'de "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında, kimyasal gübre üretimi konusunda ele alınmıştır.

Kavramların Değerlendirilmesi

Yüzde verim bir tepkimenin kuramsal verimininden daha fazla olabilir mi?

Kimyasal gübreler

Dünyanın hızla artan nüfusunu beslemek için, üreticilerin daha büyük ölçekte ve daha sağlıklı mahsülleri üretmeleri gerekmektedir. Bu amaçla her yıl yüzlerce milyon ton kimyasal gübre, mahsülün kalitesini ve verimini arttırmak için toprağa verilmektedir. Bitkiler daha iyi büyümeleri için, karbon dioksit ve suyun yanında en az altı elemente daha ihtiyaç duyarlar. Bunlar N, P, K, Ca, S ve Mg'dur. Bu bölümde azot ve fosfor içeren bir kaç gübrenin hazırlanışı ve özellikleri ele alınacaktır.

Azotlu gübreler, nitrat (NO_3^-) tuzları, amonyum (NH_4^+) tuzları ve bazı diğer bileşikleri içermektedirler. Bitkiler azotu doğrudan nitrat şeklinde alabilirler. Buna karşın, amonyum tuzları ve amonyak (NH_3), toprak bakterileri vasıtasıyla önce nitratlara dönüştürülmelidir. Azotlu gübrelerin ana ham maddesi, azot ve hidrojenin tepkimesinden elde edilen amonyaktır.

$$3\,H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

(Bu tepkime ayrıntılı olarak Bölüm 13 ve 14'de tartışılacaktır). Sıvı amonyak, toprağa doğrudan enjekte edilebilir.

Seçenek olarak amonyak, amonyum nitrat [NH_4NO_3] amonyum sulfat [$(NH_4)_2SO_4$] veya amonyum hidrojen fosfatlara [$(NH_4)_2HPO_4$] dönüştürülebilir. Bu dönüşümü gösteren asit-baz tepkimeleri aşağıda verilmektedir.

$$NH_3(suda) + HNO_3(suda) \longrightarrow NH_4NO_3(suda)$$
$$2NH_3(suda) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(suda)$$
$$2NH_3(suda) + H_3PO_4(suda) \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4(suda)$$

Amonyum sülfatı elde etmenin diğer bir yönteminde iki adım gerekir.

$$2NH_3(suda) + CO_2(suda) + H_2O(s) \longrightarrow (NH_4)_2CO_3(suda) \quad (1)$$
$$(NH_4)_2CO_3(suda) + CaSO_4(suda) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(suda) + CaCO_3(k) \quad (2)$$

Başlangıç maddeleri olan karbondioksit ve kalsiyum sülfat, sülfürik asitten daha az maliyetli olduğundan, bu son yaklaşım tercih edilir. Verimi arttırmak için, Tepkime 1'de amonyak sınırlayıcı reaktif yapılır. Tepkime 2'de ise amonyum karbonat sınırlayıcı reaktif yapılır.

Yandaki Çizelgede yaygın olarak kullanılan bazı gübrelerde, kütlece azot yüzdeleri verilmiştir. Ürenin eldesi, Örnek 3.15'de tartışılmıştı.



Ekim yapılmadan önce sıvı amonyağın toprağa karıştırılması.

Yaygın olarak kullanılan beş gübrede azotun kütlece yüzde bileşimi.

Gübre	Kütlece % Azot
NH_3	82,4
NH_4NO_3	35,0
$(NH_4)_2SO_4$	21,2
$(NH_4)_2HPO_4$	21,2
$(NH_2)_2CO$	46,7

Bir gübrenin diğerine tercih edilmesinde, birkaç faktörün ekisi vardır: (1) gübreyi elde etmek için hammadde maliyeti; (2) depolama, taşıma ve kullanım kolaylığı; (3)gübrede olması istenen elementin kütlece yüzde bileşimi ve (4) bileşiğin uygunluğu, yani bileşiğin suda çözünüp-çözünmediği ve bitkiler tarafından kolay alınıp-alınmayacağı. Tüm bu faktörler birlikte dikkate alındığında, kütlece en yüksek yüzdeye amonyak sahip olmasına rağmen, NH_4NO_3 dünyadaki en önemli azot içeren gübredir.

Fosfor gübreleri *florapatit,* $Ca_5(PO_4)F$, adı verilen fosfat kayasından elde edilir. Florapatit suda çözünmez ve bundan



(Devamı)

dolayı öncelikle suda çözünebilen kalsiyum dihidrojen fosfata [$Ca(H_2PO_4)_2$] dönüştürülmelidir:

$$2\ Ca_5(PO_4)_3F(k) + H_2SO_4(sulu) \longrightarrow 3\ Ca(H_2PO_4)_2(sulu) + 7\ CaSO_4(sulu) + HF(g)$$

Maksimum verim için, florapatit bu tepkimede sınırlayıcı reaktif yapılır.

Gübrelerin hazırlanması için yukarıda tartıştığımız tepkimelerin tamamı çok basit gibi görünmektedir, ancak verimi arttırmak için örneğin sıcaklık, basınç ve benzeri şartları değiştirerek çok çaba harcanmaktadır. Endüstride çalışan kimyacılar, genellikle ilk öncü tepkimelerini laboratuvarlarda gerçekleştirirler, daha sonra büyük çapta ticari üretime geçmeden önce pilot uygulamayla test ederler.

Anahtar Eşitlikler

Bir elementin yüzde bileşimi =

$$\frac{n \times \text{elementin mol kütlesi}}{\text{bileşiğin mol kütlesi}}\ \%\ 100 \quad (3.1)$$

$$\%\text{verim} = \frac{\text{gerçek verim}}{\text{kuramsal verim}}\ \%\ 100 \quad (3.4)$$

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Atom kütleleri, atomik kütle birimi(akb) cinsinden ölçülür ve C–12 izotopu tam 12 kabul edilerek, kıyaslama yapılır. Belirli bir elementin atomları için verilen atom kütleleri, doğal izotoplarının dağılımının ortalamasıdır. Bir molekülün molekül kütlesi, moleküldeki atomların atomik kütlelerinin toplamıdır. Hem atomik kütle hem de molekül kütlesi, kütle spektrometresi ile tam olarak belirlenebilir.
2. Bir mol, Avogadro sayısı (6.022×10^{23}) kadar atom, molekül veya diğer taneciklerdir. Bir elementin ya da bileşiğin gram cinsinden mol kütlesi, atomik kütle birimine (akb) sayısal olarak eşittir ve Avogadro sayısı kadar atom (elementlerde), molekül (bileşiklerde) veya en basit formül birimi (iyonik bileşiklerde) içerir.
3. Bir bileşiğin kütlece yüzde bileşimi kendisini oluşturan elementlerin kütlece yüzdeleridir. Bileşiğin kütlece yüzde bileşimini bilirsek, bileşiğin kaba formülü bulabiliriz. Eğer yaklaşık molekül kütlesi de bilinirse, bileşiğin molekül formülünü de bulabiliriz.
4. Kimyasal tepkime olarak adlandırılan kimyasal değişimler kimyasal eşitliklerle gösterilirler. Değişime uğrayan maddeler (tepkenler) çoğunlukla ok işaretinin sol tarafına ve oluşan maddeler (ürünler) sağ tarafına yazılırlar. Kimyasal eşitlikler kütlenin korunumu yasasına göre denkleştirilmelidir. Tepkenlerdeki her bir elementin atom sayısı, ürünlerdeki sayıya eşit olmalıdır.
5. Stokiyometri, kimyasal tepkimelerdeki ürün ve tepkenlerin nicel olarak incelenmesi işlemidir. Stokiyometrik hesaplamalar en iyi, bilinen ve bilinmeyen miktarlar mol cinsinden ifade edilerek yapılır, daha sonra gerekirse moller diğer birimlere dönüştürülür. Sınırlayıcı reaktif, stokiyometrik olarak en küçük miktarda bulunan tepkendir. Bir tepkimeden elde edilen ürün miktarı (gerçek verim), mümkün olan en yüksek miktardan (kuramsal verim) daha az olabilir. Bu ikisinin oranı 100 ile çarpılırsa, sonuç yüzde verim olarak ifade edilir.

Anahtar Kelimeler

Aşırı tepken, s. 99
Atomik kütle birimi (akb), s. 76
Atom kütlesi, s. 76
Avogadro sayısı (NA), s. 78
Gerçek verim, s. 103
Kimyasal eşitlik, s. 90
Kimyasal tepkime, s. 90
Kuramsal verim, s. 103
Kütlece yüzde bileşim, s. 85
Mol, s. 77
Mol kütlesi (), s. 78
Mol yöntemi, s. 95
Molekül kütlesi, s. 62
Sınırlayıcı tepken, s. 99
Stokiyometri, s. 95
Stokiyometrik miktar, s. 99
Sınırlayıcı tepken, s. 99
Tepken, s. 91
Ürün, s. 91
Yüzde verim, s. 103

Sorular ve Problemler

Atomik kütle

Tarama Soruları

3.1 Bir atomik kütle birimi nedir? Böyle bir birim niçin tanımlanmıştır?

3.2 Bir karbon-12 atomunun kütlesi (akb olarak) nedir? Kitabın ön kapağının içinde verilen periyodik çizelgede karbonun atomik kütlesi neden 12,01 akb olarak listelenmektedir?

3.3 "Altının atom kütlesi 197,0 akb'dir" ifadesiyle neyin anlatılmak istendiğini kısaca açıklayınız.

3.4 Bir elementin ortalama atom kütlesini hesaplamak için hangi bilgilere gerek duyarsınız?

Problemler

3.5 $^{35}_{17}Cl$ (yüzde 75.53) ve $^{37}_{17}Cl$ (yüzde 24.27) izotoplarının atomik kütleleri sırasıyla 34.968 akb ve 36,956 akb' dir. Klorun ortalama atomik kütlesini hesaplayınız. Parentez içindeki yüzdeler bağıl bollukları vermektedir.

3.6 $^{6}_{3}Li$ ve $^{7}_{3}Li$ izotoplarının atomik kütleleri sırasıyla 6,0151 akb ve 7,0160 akb'dir. Li atomunun ortalama atomik kütlesi 6,941 akb ise, bu iki doğal izotopun doğal bolluklarını hesaplayınız.

3.7 13.2 akb'ye karşılık gelen kütle kaç gramdır?

3.8 8,4 g'a karşılık gelen kütle kaç akb eder?

Avogadro Sayısı ve Mol Kütlesi

Tarama Soruları

3.9 "Mol" terimini tanımlayınız. Hesaplamalarda mol'un birimi nedir? Bir çift, bir düzine ve bir gross ile mol arasındaki ilişki nedir? Avogadro sayısı neyi temsil etmektedir?

3.10 Bir atomun mol kütlesi nedir? Mol kütlesi için kullanılan genel birim nedir?

Problemler

3.11 Dünyanın nüfusu 6,5 milyardır. Dünyadaki her kişinin saniyede iki tanecik saydığını düşünün. 6.0×10^{23} taneciği saymak için kaç yıl gerekir? (1 yıl 365 gün kabul edilecektir)

3.12 Bir kağıdın kalınlığı 0.0036 inçtir. Bir kitabın Avogadro sayısı kadar sayfaya sahip olduğunu varsayarak, kitabın kalınlığını ışık-yılı olarak bulunuz. (*İpucu:* ışık-yılının tanımı için Problem 1.49'a bakınız)

3.13 5,10 mol kükürt (S) içinde kaç tane atom vardır?

3.14 6.00×10^{9} (6 milyar) kobalt (Co) atomu kaç moldür?

3.15 77.4 g kalsiyum (Ca) kaç moldür?

3.16 15.3 mol altın (Au) kaç gramdır?

3.17 Şu elementlerin tek bir atomunun gram olarak kütlesi nedir? (a) Hg, (b) Ne

3.18 Şu elementlerin tek bir atomunun gram olarak kütlesi nedir? (a) As, (b) Ni

3.19 1.00×10^{12} tane kurşun (Pb) atomunun gram olarak kütlesi nedir?

3.20 3,14 g bakır (Cu) kaç tane Cu atomu içerir?

3.21 Hangisi daha fazla atoma sahiptir: 1,10 g hidrojen atomu ya da 14.7 g krom (Cr) atomu?

3.22 Hangisinin kütlesi daha büyüktür: 2 atom kurşun ve $5,1 \times 10^{-23}$ mol helyum?

Molekül Kütlesi

Problemler

3.23 Aşağıdaki maddelerin molekül kütlelerini veya formül kütlelerini (akb) hesaplayınız: (a) CH_4, (b) NO_2, (c) SO_3, (d) C_6H_6, (e) NaI, (f) K_2SO_4, (g) $Ca_3(PO_4)_2$.

3.24 Aşağıdaki maddelerin mol kütlelerini hesaplayınız: (a) Li_2CO_3, (b) CS_2, (c) $CHCl_3$, (kloroform) (d) $C_6H_8O_6$ (askorbik asit veya C vitamini), (e) KNO_3, (f) Mg_3N_2.

3.25 Bir bileşiğin 0,372 molü 152 g'dır. Mol kütlesini hesaplayınız.

3.26 Etanın (C_2H_6), 0,334 gramında kaç molekül etan molekülü vardır?

3.27 Bir şeker olan glikozun ($C_6H_{12}O_6$); 1,50 gramındaki C, H ve O atomlarının sayılarını hesaplayınız?

3.28 DMSO diye de adlandırılan dimetil sülfoksit [$(CH_3)_2SO$], yüzeysel ilaç dağıtıcı reaktif olarak kullanılan ve deriye nüfuz eden önemli bir çözücüdür. Dimetil sülfoksitin $7,14 \times 10^3$ gramındaki C, S, H, ve O atomlarının sayılarını hesaplayınız.

3.29 Feromon, bir çok dişi böcek türü tarafından salgılanan ve erkek böceği çiftleşmeye çağıran bir hormondur. Bir feromon molekülünün formülü $C_{19}H_{38}O$'dur. Dişi böcek tarafından salgılanan feromon miktarı yaklaşık $1,0 \times 10^{-12}$ g'dır. Bu miktar içinde kaç molekül vardır?

3.30 Suyun yoğunluğu 4°C'de 1.00 g/mL'dir. Bu sıcaklıktaki 2.56 mL su içinde kaç su molekülü vardır?

Kütle Spektrometresi

Tarama Soruları

3.31 Bir kütle spektrometresinin çalışmasını açıklayınız?

3.32 Bir elementin izotopik bolluğunun, o elementin kütle spektrumundan nasıl bulunacağını açıklayınız?

Problemler

3.33 Karbon iki kararlı izotopa, ^{12}C ve ^{13}C sahiptir ve flor (F) yalnızca tek kararlı izotopa ^{19}F sahiptir. Pozitif CF_4^- iyonunun kütle spektroetresinde kaç spektrum piki (çizgisi) gözlenir? İyonların daha küçük parçacıklara bölünmediğini varsayınız.

3.34 Hidrojen iki kararlı izotopa(^1H ve ^2H) ve kükürt dört kararlı izotopa(^{32}S, ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S ve ^{36}S sahiptir. Hidrojen sülfürün pozitif iyonu için(H_2S^+) kütle spektrumunda kaç spektrum çizgisi gözlenir? İyonların daha küçük parçacıklara bölünmediğini varsayınız.

Yüzde Bileşen ve Kimyasal Formüller

Tarama Soruları

3.35 Amonyak (NH_3) örneğini ele alarak, bir bileşiğin kütlece yüzde bileşimininin anlamını açıklayınız?

3.36 Bilinmeyen bir bileşiğin kütlece yüzde bileşiminin bilinmesi, bu bileşiğin yapısını bulmamıza nasıl yardımcı olur, açıklayınız.

3.37 Kaba formüldeki "kaba" kelimesinin anlamı nedir?

3.38 Bir bileşiğin kaba formülünü bilirsek, onun molekül formülünün bulunabilmemiz için gereken ek bilgi nedir?

Problemler

3.39 Kalay (Sn) yer kabuğunda SnO_2 şeklinde bulunur. SnO_2'deki Sn ve O'nin kütlece yüzde bileşimlerini hesaplayınız.

3.40 Kloroform ($CHCl_3$) karaciğer, böbrek ve kalp üzerinde hasar yapan zehirli bir bileşik olmasına karşın, anestezide uzun yıllar kullanılmıştır. Bu bileşiğin kütlece yüzde bileşimini hesaplayınız.

3.41 Sinnamik alkol çoğunlukla parfüm yapımında, özellikle sabun ve kozmetikte kullanılır ve molekül formülü $C_9H_{10}O$'dur. (a) Sinnamik alkoldeki C, H ve O'nun kütlece yüzdelerini hesaplayınız. (b) 0,469 g'lık bir örnekte kaç tane sinnamik alkol molekülü vardır?

3.42 Aşağıda verilen bileşiklerin hepsi gübre olup, toprağa azot sağlarlar. Bunlardan hangisi kütlece yüzdesine göre daha zengin azot kaynağıdır?

(a) Üre, $(NH_2)_2CO$

(b) Amonyum nitrat, NH_4NO_3

(c) Guanidin, $HNC(NH_2)_2$

(d) Amonyak, NH_3

3.43 Sarımsağın kendine özgü kokusunu veren bileşik alisindir. Bu bileşiğin analizi sonucu elde edilen kütlece yüzdeler şöyledir: C: %44; H: %6,21; S: %39.5; O: %9,86. Alisinin kaba formülünü bulunuz. Mol kütlesi yaklaşık 162 g ise molekül formülü nedir?

3.44 Peroksiaçilnitrat (PAN) dumanın (sis) bileşenlerden biridir. PAN, C, H, N ve O'den oluşur. Aşağıdaki yüzde bileşiminden yararlanarak, oksijenin yüzde bileşimini ve bileşiğin kaba formülünü belirleyiniz. C: %19,8; H:%2,50, N:%11.6. Bileşiğin mol kütlesi yaklaşık 120 g ise molekül formülü nedir?

3.45 Pasın formülü Fe_2O_3 şeklindedir. 24,6 g pastaki demir kaç moldür?

3.46 246 g civa (Hg) ile tepkimeye girerek HgS oluşturmak için gerekli kükürt kaç gramdır?

3.47 20,4 g Al ile tamamen tepkimeye girerek AlI_3 oluşturacak olan iyodun (I_2) kütlesini hesaplayınız?

3.48 Kalay (II) florür (SnF_2) diş çürümesini önlemek amacıyla diş macununa ilave edilen katkılardan biridir. 24.6 g SnF_2 bileşiği içerisindeki florun kütlesi gram olarak nedir?

3.49 Aşağıdaki bileşimlere sahip bileşiklerin kaba formülleri nedir? (a) %2,1 H, %65,3 O, %32,6 S (b) %20,2 Al, %79,8 Cl.

3.50 Aşağıdaki bileşimlere sahip bileşiklerin kaba formüllerini bulunuz? (a) %40,1 C, %6,6 H, %53,3 O (b) %18.2 C, %21,5 N, %60.1 K.

3.51 Morton tuzuna topaklanmasını önlemek için kalsiyum silikat ($CaSiO_3$) eklenir. Bu bileşik, kütlesinin 2,5 katı kadar suyu emer ve yine de serbest akışlı toz

olarak kalır. $CaSiO_3$'ın yüzde bileşimini hesaplayınız?

3.52 Bir bileşiğin kaba formülü CH'dır. Bu bileşiğin yaklaşık mol kütlesi 78 g ise, molekül formülü nedir?

3.53 Kafeinin mol kütlesi 194,19 g'dır. Hangisi kafeinin molekül formülüdür: $C_4H_5N_2O$ ya da $C_8H_{10}N_4O_2$?

3.54 Monosodyum glutamat (MSG) gıda lezzet artırıcıdır, baş ve göğüs ağrılarına neden olan "Çin lokantası sendromu" hastalığından sorumlu bileşik olarak gösterilmektedir. MSG'nin kütlece bileşimi: %35,51 C, %4,77 H, %37,85 O, %8,29 N ve %13,60 Na'dur. Bu bileşiğin molekül kütlesi yaklaşık169 g ise molekül formülünü bulunuz?

Kimyasal Tepkimeler ve Kimyasal Eşitlikler

Tarama Soruları

3.55 Hidrojen ve oksijenden su oluşumu tepkimesini kullanarak, şu terimleri açıklayınız: kimyasal tepkime, tepken, ürün.

3.56 Kimyasal tepkime ve kimyasal eşitlik arasındaki fark nedir?

3.57 Kimyasal denklem niçin denkleştirilmelidir? Denkleştirilmiş bir eşitlik hangi yasaya uyar?

3.58 Bir kimyasal tepkimede gaz, sıvı, katı ve sulu fazları gösteren simgeler nelerdir?

Problemler

3.59 Aşağıdaki tepkimeleri bölüm 3.7'de verilen yöntemi kullarak denkleştiriniz.

(a) $C + O_2 \longrightarrow CO$
(b) $CO + O_2 \longrightarrow CO_2$
(c) $H_2 + Br_2 \longrightarrow HBr$
(d) $K + H_2O \longrightarrow KOH + H_2$
(e) $Mg + O_2 \longrightarrow MgO$
(f) $O_3 \longrightarrow O_2$
(g) $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2$
(h) $N_2 + H_2 \longrightarrow NH_3$
(i) $Zn + AgCl \longrightarrow ZnCl_2 + Ag$
(j) $S_8 + O_2 \longrightarrow SO_2$
(k) $NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$
(l) $Cl_2 + NaI \longrightarrow NaCl + I_2$
(m) $KOH + H_3PO_4 \longrightarrow K_3PO_4 + H_2O$
(n) $CH_4 + Br_2 \longrightarrow CBr_4 + HBr$

3.60 Aşağıdaki tepkimeleri bölüm 3.7'de verilen yöntemi kullarak denkleştiriniz.

(a) $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + O_2$
(b) $KNO_3 \longrightarrow KNO_2 + O_2$
(c) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + H_2O$
(d) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$
(e) $NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$
(f) $P_4O_{10} + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$
(g) $HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$
(h) $Al + H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2$
(i) $CO_2 + KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$
(j) $CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$
(k) $Be_2C + H_2O \longrightarrow Be(OH)_2 + CH_4$
(l) $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$
(m) $S + HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$
(n) $NH_3 + CuO \longrightarrow Cu + N_2 + H_2O$

Tepken ve Ürünlerin Miktarları

Tarama Soruları

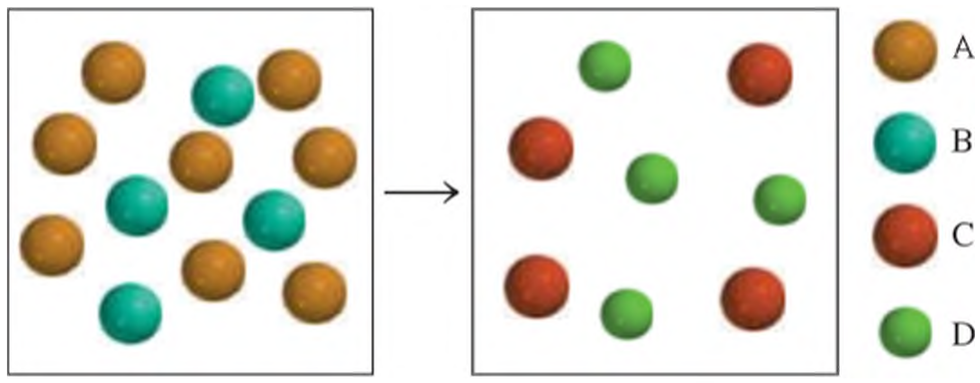
3.61 Stokiyometri hangi yasaya dayanır? Stokiyometrik problemlerin çözümünde niçin denkleştirlmiş eşitliği kullanmak esastır?

3.62 Mol yönteminde gerekli basamakları açıklayınız.

Problemler

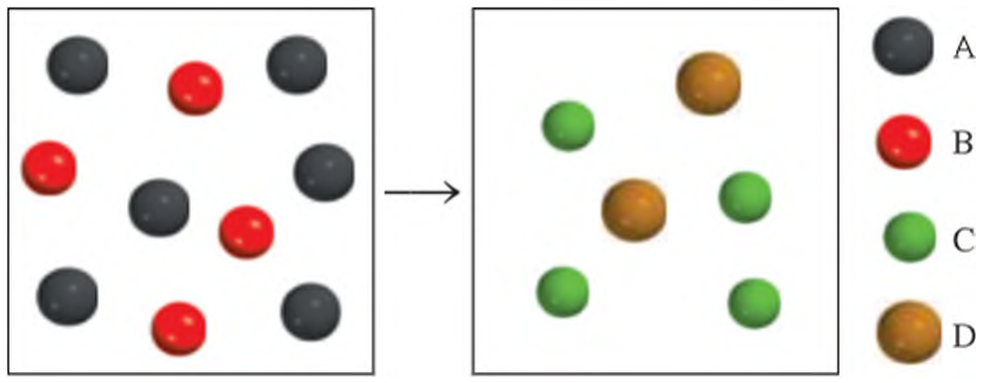
3.63 Diyagramda verilen tepkimeyi aşağıdaki eşitliklerden hangisi en iyi şekilde gösterir?

(a) $8A + 4B \longrightarrow C + D$
(b) $4A + 8B \longrightarrow 4C + 4D$
(c) $2A + B \longrightarrow C + D$
(d) $4A + 2B \longrightarrow 4C + 4D$
(e) $2A + 4B \longrightarrow C + D$



3.64 Diyagramda verilen tepkimeyi aşağıdaki eşitliklerden hangisi en iyi şekilde gösterir?

(a) $A + B \longrightarrow C + D$
(b) $6A + 4B \longrightarrow C + D$
(c) $A + 2B \longrightarrow 2C + D$
(d) $3A + 2B \longrightarrow 2C + D$
(e) $3A + 2B \longrightarrow 4C + 2D$



3.65 Aşağıdaki eşitliğe göre, karbon monoksit (CO) gazının oksijen gazı ile yanma tepkimesini düşününüz. Yeterince oksijen içinde 3.60 mol CO'in yanması ile oluşan CO_2 mol sayısını hesaplayınız.

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$

3.66 Aşağıdaki eşitliğe göre, silisyum tetraklorür ($SiCl_4$), silisyumun klor gazında ısıtılmasından elde edilmektedir. Bir tepkimede 0.507 mol $SiCl_4$ oluşmaktadır. Tepkimede kullanılan klor molekülünün mol sayısı kaçtır?

$$Si(k) + 2Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(s)$$

3.67 Amonyak temel bir azot gübresidir ve aşağıdaki eşitliğe göre, hidrojen ve azot arasındaki tepkimeden elde edilir. Belirli bir tepkimede, 6.0 mol NH_3 oluşmuştur. Bu amonyağın miktarı için kaç mol N_2 ve kaç mol H_2 tepkimeye girmiştir?

$$3\ H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

3.68 Bazı yarış arabaları yakıt olarak metanol (CH_3OH, odun alkolü olarak da adlandırılır) kullanır. Metanolün yanması aşağıdaki denkleme göre olur. Belirli bir tepkimede, 9.8 mol CH_3OH aşırı O_2 ile tepkimeye sokulur. Oluşan suyun mol sayısını hesaplayınız.

$$2\ CH_2OH(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + H_2O(s)$$

3.69 Fosil ve kömür yakıtlarının yanmasından, otomobil eksozları ve diğer kaynaklardan kükürt dioksitin (SO_2) yıllık üretimi yaklaşık 26 milyon tondur. Tepkime eşitliği aşağıdadır.

$$S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Başlangıç maddelerindeki kaç ton kükürt bu kadar kükürt dioksiti oluşturur?

3.70 Kabartma tozu (sodyum bikarbonat veya sodyum hidrojen karbonat, $NaHCO_3$) ısıtılırsa, kurabiye, lokma tatlısı ve ekmeğin kabarmasına neden olan CO_2 gazı açığa çıkar. Ekmek, kek v.b. ürünler bu nedenle kabarırlar. (a) Bozunma tepkimesini yazarak denkleştiriniz (ürünlerden biri Na_2CO_3'dır), (b) 20.5 g CO_2 oluşturan $NaHCO_3$ kütlesi nedir?

3.71 Eğer ağartıcı klor amonyak içeren diğer temizleyicilerle karıştırılırsa, aşağıdaki eşitliğe göre zehirli bir gaz olan $NCl_3(g)$ oluşabilir. 2.94 g NH_3, aşırı NaClO ile aşağıdaki eşitliğe göre tepkimeye girdiğinde, kaç g NCl_3 oluşturulur?

$$3\ NaClO(suda) + NH_3(suda) \longrightarrow 3\ \ NaOH(suda) + NCl_3(g)$$

3.72 Şarap yapımındaki fermantasyon oldukça karmaşık bir kimyasal işlem olup glukoz, etil alkol ve karbon dioksite dönüştürülür:

$$\underset{\text{glukoz}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

500,4 g glukozdan elde edilebilecek maksimum etil alkol miktarını gram ve litre olarak bulunuz (alkolün yoğunluğu = 0.789 g/mL.)

3.73 Her bakır(II) sülfat birimi beş molekül su ile birleşerek kristal yapılı, mavi bakır(II) sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) oluşturur. Bu bileşik havada 100° C'nin üstünde ısıtıldığında, su moleküllerini ve mavi rengini kaybeder:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow CuSO_4 + 5H_2O$$

15.01 g mavi bileşik ısıtılmış ve geriye 9.60 g $CuSO_4$ kalmıştır. Bu bileşikteki suyun mol sayısını bulunuz?

3.74 Uzun yıllardır, altının diğer maddelerden ayrılmasında KCN kullanılır.

$$4\ Au + 8\ KCN + O_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ KAu(CN)_2 + 4\ KOH$$

Yukarıdaki tepkimeye göre, 29.0 g (yaklaşık 1 ons) altın elde etmek için en az kaç mol KCN kullanılır?

3.75 Kireç taşı ($CaCO_3$) ısıtıldığı zaman sönmemiş kireç (CaO) ve karbon dioksite bozunur. 1.0 kg kireç taşından kaç gram sönmemiş kirecin elde edileceğini hesaplayınız.

3.76 "Güldürücü gaz" olarak bilinen nitröz oksit (N_2O) amonyum nitratın (NH_4NO_3) ısısal bozunmasıyla elde edilebilir. Oluşan diğer ürün ise H_2O'dur. (a) Bu tepkime için, denkleştirilmiş bir eşitliği yazınız. (b) Eğer tepkimede 0.46 mol NH_4NO_3 kullanılırsa, oluşacak N_2O miktarı kaç gramdır?

3.77 Amonyum sülfat [$(NH_4)_2SO_4$] gübresi, amonyak (NH_3) ile sülfürik asidin (H_2SO_4) tepkimesinden elde edilir. Tepkimeye göre, 1.00×10^5 kg $(NH_4)_2SO_4$ üretmek için kaç gram NH_3 gerekir?

$$2\ NH_3(g) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(suda)$$

3.78 Laboratuvar koşullarında oksijen gazı elde etmenin en yaygın yöntemi, potasyum kloratın ($KClO_3$) ısıyla bozunmasıdır. Bozunmanın tam olduğu varsayıldığında, 46.0 g $KClO_3$'dan elde edilebilecek O_2'in gram miktarını hesaplayınız. (Ürünler, KCl ve O_2'dir).

Sınırlayıcı reaktifler

Tarama Soruları

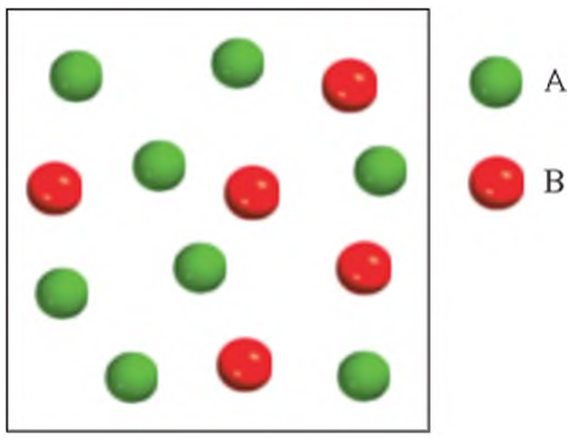
3.79 Sınırlayıcı reaktif ve aşırı reaktif kavramlarını açıklayınız. Bir tepkimede oluşacak ürünün miktarını tahmin etmede sınırlayıcı reaktifin önemi nedir? Tek bir tepken varsa sınırlayıcı reaktif olabilir mi?

3.80 Sınırlayıcı reaktif kavramını gösteren günlük yaşantıdan örnekler veriniz.

Problemler

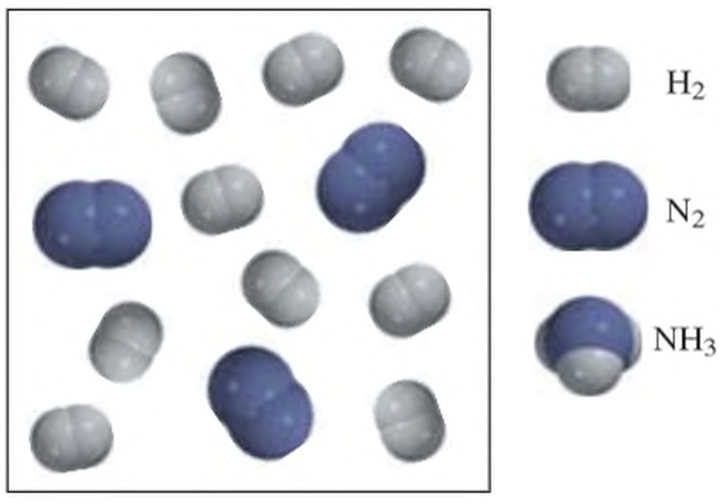
3.81 $2\,A - B \longrightarrow C$ tepkimesini düşününüz.

(a) Aşağıdaki diyagrama göre, A veya B tepkenlerinden hangisi sınırlayıcı tepkendir? (b) Tepkimenin tamamlandığını varsayarak, tepkime sonunda artan tepken ve oluşan ürün miktarlarını gösteren bir molekül modeli çiziniz. C'nin atom dizilişi ABA'dır.



3.82 $N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$ tepkimesini düşününüz.

Aşağıdaki diyagramda her bir modelin 1 mol maddeyi gösterdiğini kabul ederek, tamlanan tepkime sonunda oluşan ürünün ve geri kalan aşırı tepkenin mol sayılarını gösteriniz.



3.83 Azot monoksit (NO) oksijen ile koyu kahverengi azot dioksit (NO_2) gazını oluşturmak üzere tepkimeye girmektedir:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

Yukarıdaki tepkimeye göre, bir deneyde 0,886 mol NO ile 0.503 mol O_2 karıştırılmaktadır. Hangi tepkenin sınırlayıcı tepken olduğunu hesaplayınız. Oluşan NO_2'in kaç mol olduğunu hesaplayınız.

3.84 Amonyak ve sülfürik asit amonyum sülfat oluşturmak üzere tepkimeye girer. (a) Tepkime için bir eşitlik yazınız. (b) 20.3 g amonyum sülfat oluşur ve 5,89 g sülfürik asit tepkimeye girmeden geri kalırsa, her bir tepkenin başlangıç kütlesini gram olarak bulunuz.

3.85 Propan (C_3H_8) doğal gazın bir bileşenidir ve evlerde ısınma ve pişirmede kullanılır. (a) Propanın havada yanmasını gösteren aşağıdaki eşitliği denkleştiriniz.

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

(b) 3,65 mol propan yandığında kaç gram CO_2 oluşabilir? Oksijenin bu tepkimede aşırı reaktif olduğu kabul ediniz.

3.86

$$MnO_2 + 4\,HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

Yukarıdaki tepkimeyi dikkate alınız. Eğer 0,86 mol MnO_2 ile 48.2 g HCl tepkimeye girerse, hangi tepken önce tükenir? Kaç gram Cl_2 oluşur?

Tepkime Verimi

Tarama Soruları

3.87 Bir tepkimenin kuramsal verimi neden sadece sınırlayıcı reaktifin miktarıyla belirlenir?

3.88 Bir tepkimenin gerçek verimi neden, neredeyse daima kuramsal verimden daha küçüktür?

Problemler

3.89 Hidrojen florür, Freonlar (stratosferde ozonu tahrip ederler) ve alüminyum metali üretiminde kullanılır. Hidrojen florür aşağıdaki tepkime ile elde edilir. Bir işlemde 6,00 kg CaF_2 aşırı miktarda H_2SO_4 ile etkileştiriliyor ve 2.86 kg HF elde ediliyor. HF'in yüzde verimini hesaplayınız?

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,HF$$

3.90 Nitrogliserin ($C_3H_5N_3O_9$) güçlü bir patlayıcı olup, bozunma tepkimesi aşağıdaki gibidir.

$$4\,C_3H_5N_3O_9 \longrightarrow 6\,N_2 + 12\,CO_2 + 10\,H_2O + O_2$$

Bu tepkime gaz halinde bir çok ürün ve ısı oluşturur. Patlamanın nedeni ani gaz oluşumu ve bu gazların çok hızlı genleşmesidir. (a) $2{,}00 \times 10^2$ g nitrogliserinden oluşabilecek en yüksek O_2 miktarı gram olarak nedir? (b) 6,55 g O_2 elde edildiğini varsayarak, tepkimenin yüzde verimini hesaplayınız.

3.91 Titan(IV) oksit yani TiO_2 beyaz bir bileşik olup, sülfürik asit ile ilmenit ($FeTiO_3$) minerali arasındaki tepkimesinden oluşur.

$$FeTiO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow TiO_2 + FeSO_4 + H_2O$$

TiO_2 ışık geçirmeyen ve zehirsiz özelliği nedeniyle plastik ve boyalarda pigment olarak kullanılmaktadır. Yukarıdaki tepkimeye göre, bir işlemde $8{,}00 \times 10^3$ kg $FeTiO_3$'den $3{,}67 \times 10^3$ kg TiO_2 elde edilmiştir. Tepkimenin verimini hesaplayınız.

3.92 Önemli bir organik kimyasal madde olan etilen (C_2H_4), 800°C'de hekzanı (C_6H_{12}) ısıtmakla elde edilebilir.

$$C_6H_{12} \longrightarrow C_2H_4 + \text{Diğer ürünler}$$

Etilenin üretiminin verimi yüzde 42.5 ise, 481 g etilen elde etmek için kaç gram hekzan tepkimeye girmelidir ?

3.93 Lityum ısıtıldığı zaman azot ile tepkiyerek lityum nitrürü oluşturmaktadır:

$$6\,Li(k) + N_2(g) \longrightarrow 2\,Li_3N(k)$$

12,3 g Li metali 33,6 g N_2 ile ısıtıldığında oluşan Li_3N'ün kuramsal verimi gram cinsinden nedir? Eğer Li_3N için gerçek verim 5,89 g ise tepkime verimi yüzde kaçtır?

3.94 Disülfür diklorür (S_2Cl_2), araba lastiği üretiminin vulkanizasyonunda kullanılır. Bu işlem, lastik gerildiğinde moleküllerin birbiri üzerenden kaymasını önler.

$$S_8(k) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow S_2Cl_2(s)$$

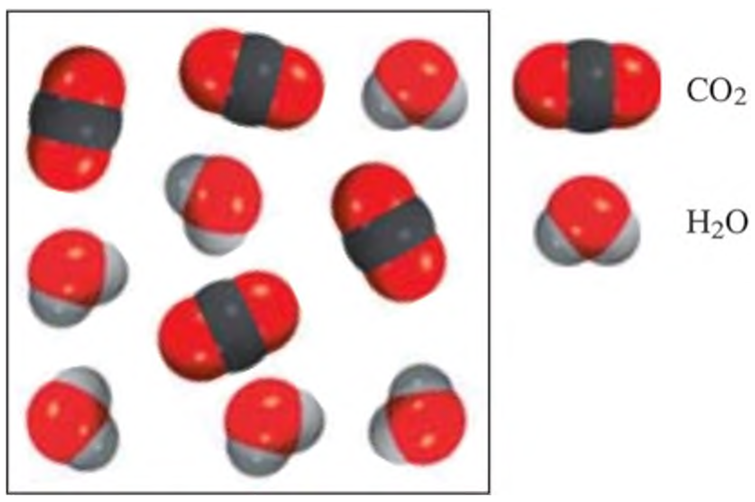
Disülfür diklorür, kükürtün(S_8) klor atmosferinde ısıtılmasıyla elde edilir. 4,06 g S_8, 6,24 g Cl_2 ile ısıtıldığında, S_2Cl_2'in gram cinsinden kuramsal verimi nedir? S_2Cl_2'in gerçek verimi 6,55 g ise, yüzde verimi nedir?

Ek Problemler

3.95 $^{69}_{31}Ga$ (68,9256 akb) ve $^{71}_{31}Ga$ (70,9247 akb) izotoplarının ortalama atomik kütlesi 69,72 akb dir. Galyum (Ga) izotoplarının doğal bolluğunu hesaplayınız.

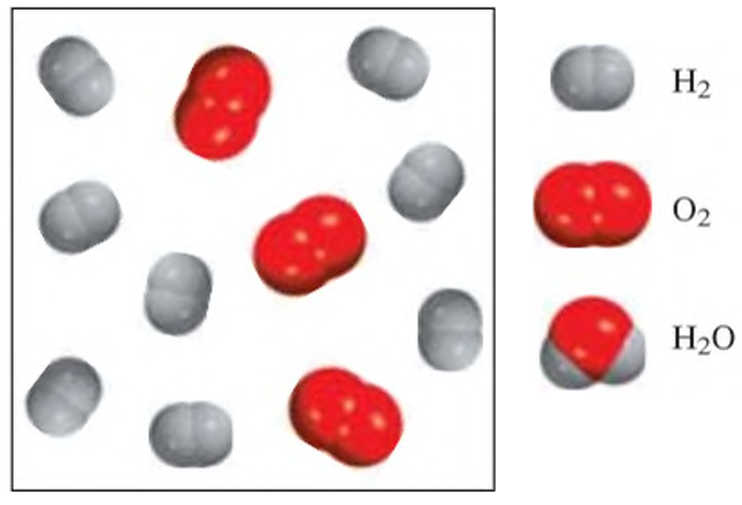
3.96 $^{85}_{37}Rb$ (84,912 akb) ve $^{87}_{37}Rb$ (86,909 akb) izotoplarının ortalama atomik kütlesi 85,47 akb'dir. Rubidyumun (Rb) izotoplarının doğal bolluğunu hesaplayınız.

3.97 Aşağıdaki diyagram bir hidrokarbonun (yanlızca C ve H içeren bir bileşik) yanmasından sonra oluşan ürünleri (CO_2 ve H_2O) gösterir. Tepkime için bir eşitlik yazınız. (*İpucu*: hidrokarbonun mol kütlesi yaklaşık 30 gramdır.)

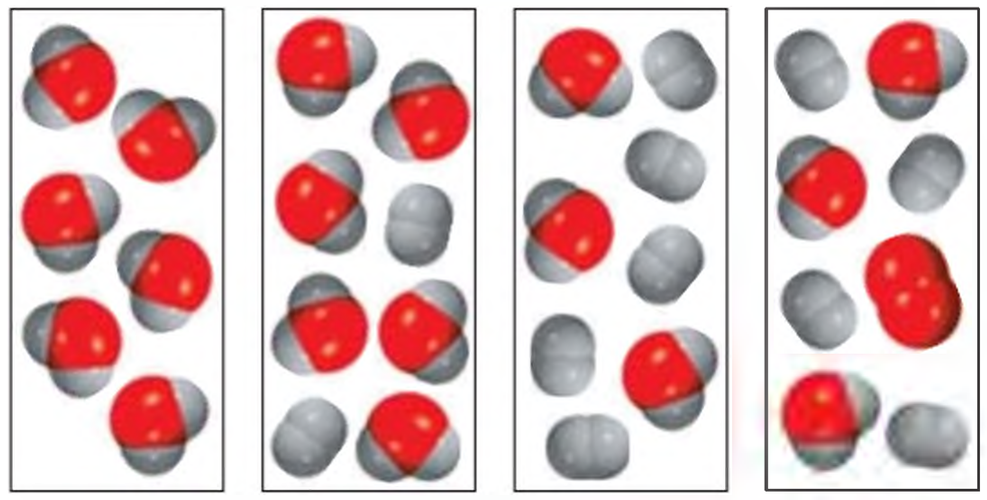


3.98 Hidrojenle gazı ile oksijen gazı arasındaki tepkimeyi düşününüz:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g)$$



Bu tepkimenin tamlandığını düşünerek, tepkimeden sonra geriye kalan tepken ve ürünleri gösteren kap aşağıdakilerden hangisidir?



3.99 Etilen (C_2H_4), etil klorür oluşturmak üzere hidrojen klorürle tepkimeye girer.

$$C_2H_4(g) + HCl(g) \longrightarrow C_2H_5Cl(g)$$

4,66 g etilenin yüzde 89,4'lük verimle oluşturacağı etil klorürün kütlesini hesaplayınız.

3.100 Aşağıda cümle olarak verilen tepkimeler için, denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız.

(a) Pentan su ve karbon dioksit oluşturmak üzere oksijende yanar.

(b) Sodyum bikarbonat hidroklorik asitle sodyum klorür, su ve karbon dioksit oluşturmak üzere tepkimeye girer.

(c) Lityum azot atmosferinde ısıtıldığında, lityum nitrür oluşur.

(d) Fosfor triklorür, fosforik asit ve hidrojen klorür oluşturmak üzere suyla tepkimeye girer.

(e) Bakır (II) oksit amonyakla ısıtıldığında bakır, azot gazı ve su oluşturacaktır.

3.101 Sanayide nitrik asit, Ostwald işlemi ile aşağıdaki eşitliklerde verildiği gibi üretilmektedir:

$$4\,NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(s)$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$
$$NO_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow HNO_3(suda) + HNO_2(suda)$$

Her basamağın verimi %80 ise, 1 ton HNO_3 elde etmek için kullanılması gereken NH_3 miktarını

gram cinsinden hesaplayınız? (1 ton = 2000 lb; 1 lb = 453.6 g)

3.102 Cl ve O içeren bir bileşik, 0.233 g HCl ve 0,403 g H_2O oluşturmak üzere aşırı H_2 ile tepkimeye girmektedir. Bu bileşiğin kaba formülünü bulunuz?

3.103 26.7 g bütanın (C_4H_{10}) tam yanmasından oluşacak olan su kaç gramdır?

3.104 26.2 gram okzalik asit dihidrat ($H_2C_2O_4\,2H_2O$) örneği bir fırında tüm suyu tamamen uzaklaştırılıncaya kadar ısıtılmaktadır. Geriye kalan susuz asid ne kadardır?

3.105 X elementinin atomik kütlesi 33,42 akb'dir. X'in 27.22 g'lık bir miktarı, Y elementinin 84,10 gramı ile bir XY bileşiğini oluşturmak üzere birleşmektedir. Y'nin atomik kütlesini hesaplayınız.

3.106 0,212 mol C ile (a) CO (b) CO_2 oluturmak üzere birleşmesi gereken O kaç moldür?

3.107 Bir kimyacı bir elementin iki izotopunu incelemek için kütle spektrometresi kullanmış ve belirli bir peritotta bu izotopların birçok spektrumunu kaydetmiştir. Yaptığı analizde, daha uzun olan pikin(daha çok bolluğa sahip izotop) kısa olan pike (daha az bolluğa sahip izotop) oranın zamanla kademeli olarak arttığını gözlemlemiştir. Kütle spektrometresinin doğru çalıştığı bilindiğine göre, size göre bu değişime ne sebep olmuştur?

3.108 Aluminyum sülfat hidrat [$Al_2(SO_4)_3{\cdot}xH_2O$] kütlece %8,20 Al içermektedir. $Al_2(SO_4)_3$ biriminde bulunan, suyun mol sayısı olan "x" i hesaplayınız

3.109 Nitrogliserin ($C_3H_5N_3O_9$) ağrıyı azaltmak (göğüs anjini) için kalp hastalıklarında bir ilaç olarak da kullanılır. Nitrogliserinin kasları dinlendiren ve arterleri genişleten azot oksiti (NO) meydana getirdiğini bilmekteyiz. Her bir nitrogliserin molekülü N atomu başına bir NO açığa çıkarırsa, nitrogliserindeki elverişli NO'nun kütlece yüzdesini hesaplayınız.

3.110 Karat kuyumcuların kullandığı bir kütle birimidir. Bir karat tam olarak 200 mg'dır. 24 karatlık bir elmasda kaç tane karbon atomu vardır.

3.111 Demir bir çubuk 664 g'dır. Bu çubuk nemli havada bir ay durduktan sonra demirin yaklaşık 1/8'i pasa (Fe_2O_3) dönüşmüştür. Demir çubuğun ve pasın son kütlesini hesaplayınız?

3.112 MO formülüne sahip bir oksit bileşiğinde "M" metali göstermektedir. 39,46 g bileşik örneği hidrojen atmosferinde ısıtılarak yapısındaki oksijen, su molekülü şeklinde uzaklaştırılmıştır. Sonuçta, 31.70 g metal kalmıştır. Oksijen atomunun atom kütlesi 16.00 akb ise, M metalinin atom kütlesi nedir? Bu hangi element olabilir?

3.113 Saf olmayan çinko (Zn) fazla miktarda sülfürik asıt (H_2SO_4) ile çinko sülfat ($ZnSO_4$) ve hidrojen molekülü (H_2) oluşturmak üzere tepkimeye sokulur. (a) Tepkime denklemi yazarak denkleştiriniz. (b) 3,86 g örnekten 0.0764 g H_2 elde edildiğine göre örneğin yüzde saflığını hesaplayınız. (c) b şıkkında hangi kabulleri yapmalısınız?

3.114 Yüksek fırınlarda oluşan tepkimelerden birinde, demir cevheri dökme demire dönüştürülür:

$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$$

2.62×10^3 kg Fe_2O_3 örneğinden 1.64×10^3 kg Fe elde edildiğini kabul ediniz. Tepkimenin tamlandığını varsayarak, örnekteki Fe_2O_3'in yüzde saflığını bulunuz?

3.115 Karbon dioksit (CO_2), sera etkisiyle küresel ısınmaya neden olan en önemli gazdır. Fosil yakıtlarının yakılması atmosferdeki CO_2 miktarının artmasının ana nedenidir. CO_2 aynı zamanda metabolizmanın son ürünüdür (Örnek 3.13). Besin örneği olarak glukozu ele alarak ve her insanın günde $5{,}0 \times 10^2$ g glukoz tükettiğini kabul ederek, yılda kişi başına ne kadar CO_2 oluşturulduğunu bulunuz. Dünya nüfusu 6,9 milyar ve bir yıl 365 gündür.

3.116 Karbonhidratlar karbon, hidrojen ve oksijen içeren bileşikler olup, hidrojenin oksijene oranı 2:1'dir. Bir karbonhidrat kütlece %40.0 karbon içermektedir. Bu karbonhidratın mol kütlesi yaklaşık 178 g ise bileşiğin kaba ve molekül formülünü bulunuz.

3.117 Şunlardan hangisi daha büyük kütleye sahiptir? 0,72 g O_2 veya 0,0011 mol klorofil ($C_{55}H_{72}MgN_4O_5$).

3.118 Bir metal klorür olan XCl_3'ün analizi, kütlece yüzde 67.2 klor içerdiğini göstermektedir. X elementinin mol kütlesini hesaplayınız ve hangi metal olduğunu söyleyiniz.

3.119 Hemoglobin ($C_{2952}H_{4664}N_{812}O_{832}S_8Fe_4$) kanda oksijen taşır. (a) Hemoglobin mol kütlesini hesaplayınız. (b) Ortalama bir yetişkin yaklaşık 5 L kana sahiptir. Kanın bir mililitresi yaklaşık $5{,}0 \times 10^9$ eritrosite (kırmızı kan hücresine) ve her bir kırmızı kan hücresi yaklaşık $2{,}8 \times 10^8$ hemoglobin molekülüne sahiptir. Bir yetişkindeki hemoglobin molekülleri miktarının kaç gram olduğunu hesaplayınız?

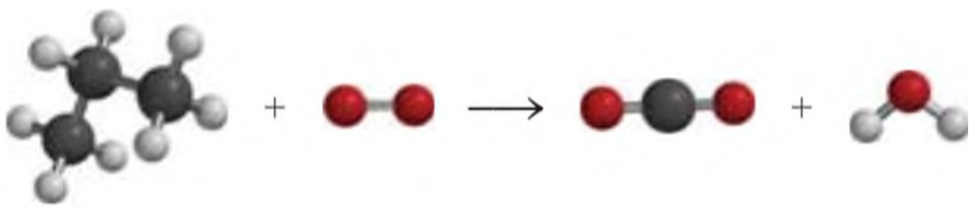
3.120 Miyoglobin, metabolik olaylar için kaslarda oksijen depolar. Kimyasal analizler miyoglobinin kütlece yüzde 0.34 Fe içerdiğini göstermiştir. Miyoglobinin mol kütlesi nedir? (Molekül başına bir Fe atomu içermektedir.)

3.121 Aşağıdaki bileşiklerin her birinde anyon ve katyonların sayılarını hesaplayınız.(a) 0.74 g CsI, (b) 72.8 g $K_2Cr_2O_7$,(c) 6,54 g $Hg_2(NO_3)_2$.

3.122 Bir NaBr ve Na_2SO_4 karışımı kütlece yüzde 29,96 Na içermektedir. Karşımdaki her bir bileşiğin kütlece yüzdelerini hesaplayınız.

3.123 3 A + 2 B $\longrightarrow$ 3 ***C*** tepkimesini düşününüz. Bir öğrenci 4.0 mol A ile 4,0 mol B'yi karıştırıyor ve 2.8 mol C elde ediyor. Tepkimenin yüzde verimini hesaplayınız.

3.124 Molekül modelleri ile gösterilen aşağıdaki eşitliği denkleştiriniz.



3.125 Aspirin veya diğer adı ile asetil salisilik asit, salisilik asit ile asetik anhidrit arasındaki tepkimeyle elde edilir:

$$\underset{\text{salisilik asit}}{C_7H_6O_3} + \underset{\text{asetik anhidrit}}{C_4H_6O_3} \longrightarrow \underset{\text{aspirin}}{C_9H_8O_4} + \underset{\text{asetik asit}}{C_2H_4O_2}$$

(a) 0.400 g aspirin(bir tablette yaklaşık olarak bulunur) elde etmek için kaç g salisilik asit gerekir? (asetik anhidritin aşırı olduğunu kabul ediniz) (b) Salisilik asitin yüzde 74.9'u aspirine dönüştürülebiliyorsa, başlangıçta gerekli olan salisılik asit miktarı nedir? (c) Bir deneyde, 9.26 g salisilik asit ile 8.54 g asetik anhidrit tepkimeye sokulmaktadır. Bu deneyde sadece 10.9 g aspirin elde edildiğine göre, aspirinin kuramsal verimini ve yüzde verimi hesaplayınız.

3.126 Kemiğin ana bileşeni olan kalsiyum fosfattaki [$Ca_3(PO_4)_2$] tüm elementlerin yüzde bileşimlerini hesaplayınız.

3.127 İnsan vücudunda gerekli amino asit olan lisin C, H, O ve N içermektedir. Bir deneyde, 2,175 g lisinin tamamen yanmasıyla 3.94 g CO_2 ve 1,89 g H_2O oluşmuştur. Başka bir deneyde, 1.873 lisin 0,436 g NH_3 vermiştir. (a) Lisinin kaba formülünü hesaplayınız. (b) Lisinin mol kütllesi yaklaşık olarak 150 g'dır. Bileşiğin molekül formülü nedir?

3.128 1 g hidrojen molekülü, 1 gram H atomu kadar atom sayısına sahip midir ?

3.129 Avogadro sayısı bazen akb ile gram arasında bir dönüşüm faktörü olarak kullanılır. Örnek olarak flor atomunu (19,00 akb), atomik kütle birimi ile gram arasındaki ilişkiyi göstermede kullanınız.

3.130 Hidrojenin iki kararlı izotopunun(hidrojen ve döteryum) doğal bolluğu $^{1}_{1}H$ (% 99,985) ve $^{2}_{1}H$ (% 0,015)'dir. Suyun hem H_2O hemde D_2O şeklinde olduğunu kabul ederek, suyun tam olarak 400 mL'sinde bulunan D_2O moleküllerinin sayısını hesaplayınız. (Yoğunluk = 1,00 g/mL.)

3.131 Sadece C, H ve Cl içeren bir molekül bir kütle spektrometresi ile incelendi. En yüksek kütleye sahip pik 52 akb olan iyon pikine karşılık gelmektedir. 50 akb'ye sahip olan iyona karşılık gelen pik, bolluğu en fazla olan piktir ve 52 akb'deki pik şiddetinin yaklaşık 3 katıdır. Bu bileşik için mantıklı bir molekül formülü çıkarınız ve ifade edilen kütle piklerinin şiddeti ve yerlerini belirleyiniz [*İpucu*: Klor karşılaştırılabilir bolluğa sahip tek elementtir. ($^{35}_{17}Cl$ yüzde 75,5 ve $^{37}_{17}Cl$ yüzde 24.5) H için $^{1}_{1}H$; C için $^{12}_{6}C$; kullanınız)].

3.132 Karbon monoksitin (CO) oluşumu için, 2.445 g karbon ile 3.257 g oksijenin birleştiği bulunmuştur. Karbonun atomik kütlesi 12.01 akb ise oksijenin atomik kütlesi nedir?

3.133 Cl_2O_7 bileşiğinin kendisini oluşturan elementlerine parçalanmasından oluşacak olan moleküler klorürün (Cl_2) moleküler oksijene (O_2) mol oranı ne olacaktır?

3.134 Şu maddelerin hangisinde klor kütlesi en fazladır? (a) 5.0 g Cl_2, (b) 60.0 g $NaClO_3$, (c) 0,1 mol KCl, (d) 30,0 g $MgCl_2$, (e) 0,5 mol Cl_2.

3.135 C, H ve Cl'dan meydana gelen bir bileşik kütlece % 55,0 Cl içermektedir. Eğer bu bileşiğin 9,00 gramı $4,19 \times 10^{23}$ tane H atomu içerirse, bileşiğin kaba formülü nedir?

3.136 Platin klorla iki farklı bileşik oluşturmaktadır. Biri kütlece yüzde 26,7 Cl ve diğeri kütlece yüzde 42,1 içermektedir. Her iki bileşiğin kaba formülünü bulunuz.

3.137 Aşağıdaki tepkime yazıldığı haliyle stokiyometriktir:

$$C_4H_9Cl + NaOC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5OH + C_4H_8 + NaCl$$

Bu tepkime, verimi düşürebilecek olası su ile tepkimeye girmesi için genellikle aşırı $NaOC_2H_5$ ile gerçekleştirilir. Eğer bu tepkimeye 6.83 g C_4H_9Cl ile başlanırsa, mol olarak yüzde 50 fazlası gerekli olan $NaOC_2H_5$ miktarı gram olarak ne kadar olacaktır?

3.138 Rutenyum (II) ve bipiridin $C_{10}H_8N_2$ içeren bileşikler, güneş enerjisini elektriğe dönüştüren sisitemlerdeki önemli rollerinden dolayı büyük ilgi çekmektedirler. $[Ru(C_{10}H_8N_2)_3]Cl_2$ bileşiği rutenyum (III)'ü rutenyum (II)'ye dönüştürmek için, aşırı trietilamin $N(C_2H_5)_3(s)$ ve $RuCl_3 \cdot 3H_2O$'nun 3 eşdeğer mol $C_{10}H_8N_2$ ile tepkimesiyle sentezlenir. Trietilaminin yoğunluğu 0,73 g/mL'dir ve sentezde sekiz eşdeğer mol kullanmıştır (a) 6,5 g $RuCl_3 \cdot 3\ H_2O$ ile başladığımızı kabul ederseniz tepkimede kullanmanız gereken $C_{10}H_8N_2$'nin gram olarak miktarı ve $N(C_2H_5)_3$'in hacmı nedir? (b) Bu tepkimeye ait verim yüzde 91 ise, $[Ru(C_{10}H_8N_2)_3]Cl_2$'den kaç g oluşturulacaktır?

3.139 2,40 g X metalinin oksidi (X'in mol kütlesi 55,9 g/mol) karbon monoksit (CO) içerisinde ısıtıldığında saf metal ve karbon dıoksit oluşmaktadır. Oluşan metal 1,68 g'dır. Verilen bilgilerden, metal oksitin basit formülünün X_2O_3 olduğunu gösteriniz ve tepkimeyi yazarak denkleştiriniz.

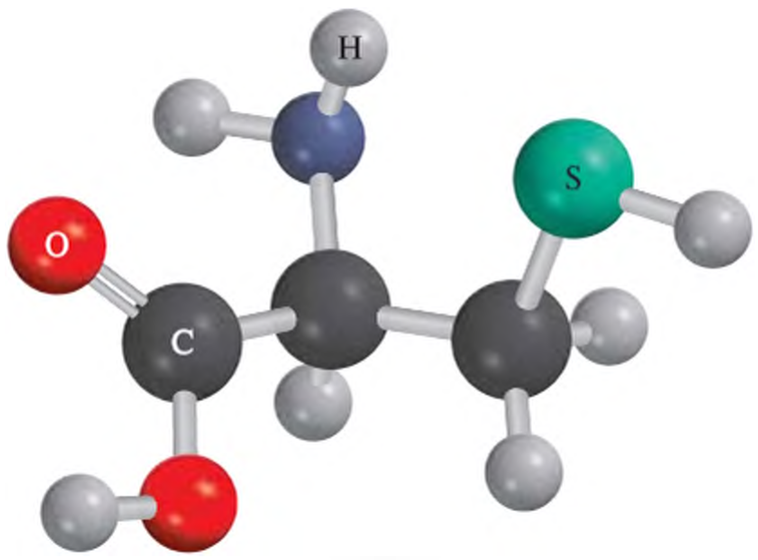
3.140 Bir X bileşiği kütlece %63,3 mangan (Mn) ve %36,7 O içermektedir. X ileşiği ısıtıldığında oksijen açığa çıkmakta ve yeni bir Y bileşiği oluşmaktadır. Bu Y bileşiği kütlece %72.0 Mn ve %28,0 O içermektedir.

(a) X ve Y bileşiğiklerinin kaba formüllerin bulunuz. (b) X'in Y'ye dönüşümü için denkleştirlmiş bir eşitlik yazınız.

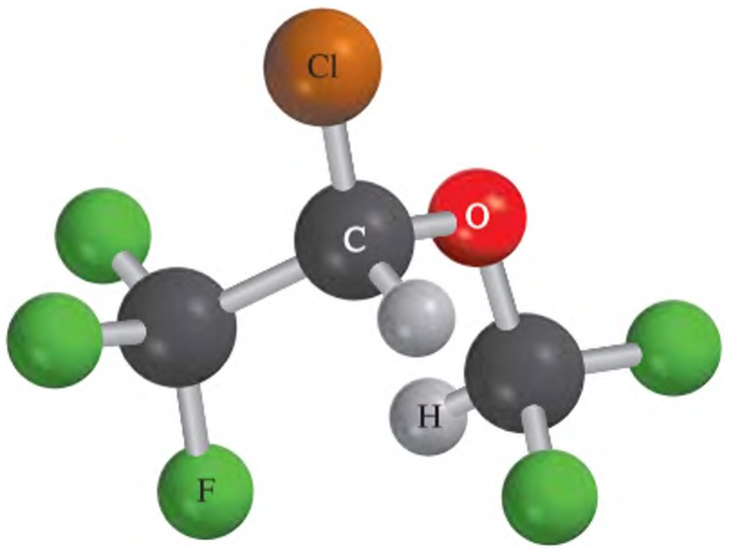
3.141 Sulu baryum klorürün formülü $BaCl_2 \cdot xH_2O$'dur. 1.936 g bileşik sülfürik asıtle etkileştirildiğinde 1,864 g susuz $BaSO_4$ verirse, x'in değerini hesaplayınız.

3.142 Mt. St. Helens volkanının patladığı gün (18 Mayıs 1980) yaklaşık 4.0×10^5 ton SO_2'in atmosfere yayıldığı hesaplanmıştır. Eğer tüm SO_2 sülfürik aside dönüştürülseydi, kaç ton sülfürik asit üretilirdi?

3.143 Aşağıda gösterilen sistin insan proteininde bulunan 20 amino asitten biridir. Sistinin molekül formülünü yazınız ve kütlece yüzde bileşimini hesaplayınız.



3.144 Aşağıda gösterilen isofloran genel bir nefes (inhalasyon) anesteziğidir. Molekül formülünü yazınız ve kütlece yüzde bileşimini hesaplayınız.



3.145 Bir $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ karışımı tüm suyu uçuruluncaya kadar ısıtılmaktadır. 5,020 g' lık örnek ısıtıldığında 2,988 g susuz tuz karışımı verilirse, karışımdaki $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ yüzdesi nedir?

3.146 0,273 g Mg, azot (N_2) atmosferinde ısıtıldığında, bir kimyasal tepkime oluşmaktadır. Oluşan ürün 0.378 g'dır. Mg ve N içeren bileşiğin kaba formülünü bulunuz ve adlandırınız.

3.147 13.43 g metan (CH_4) ve etan (C_2H_6) karışımı oksijen içersinde tamamen yakılmaktadır. Oluşan CO_2 ve H_2O bileşiklerinin toplam kütlesi 64.84 g ise karışımdaki CH_4 kesrini hesaplayınız.

3.148 Kurşunlu benzin, araba motorlarındaki "vuruntuyu" önlemek için bir katkı içerir. Kurşunlu benzinde yapılan bir analizde bu katkının karbon, hidrojen ve kurşun(Pb) içerdiği (bu yüzden kurşunlu benzin denir) bulunmuştur. Bu bileşiğin 51,36 gramı Şekil 3.6'daki düzenektedi gibi bir fırında yakılırsa, 55,90 g CO_2 ve 28,61 g H_2O oluşmaktadır. Benzindeki, bu katkı maddesinin kaba formülünü bulunuz.

3.149 Problem 3.148'de tanımlanan kurşunlu bileşik çevreye olan zararlı etkisinden dolayı, son yıllarda yerini aynı zamanda benzindeki performansıda artıran metil tersiyer butil etere (C, H ve O'dan oluşan bileşik) bıraktı. (Bu bileşikde 1999'den beri, içme sularını kirlettiğinden kademeli olarak kullanımdan kaldırılmaktadır). Bu bileşiğin 12,1 gramı Şekil 3.6'da gösterilen düzenekteki gibi fırında yakılırsa, 30.2 g CO_2 ve 14,8 g H_2O oluşmaktadır. Bileşiğin, kaba formülünü bulunuz.

3.150 Size kenar uzunluğu 1.0 cm olan mağnezyum metalinden yapılmış bir küp verildiğini düşünün. (a) Küpteki mağnezyum atomlarının sayısını hesaplayınız. (b) Atomlar küre şeklinde olduğundan küpteki Mg atomları küpün tüm hacmini dolduramazlar. Mg atomları küp hacminin sadece yüzde 74'ünü doldurabildiğine göre, bir Mg atomunun yarıçapını pikometre biriminde hesaplayınız. (Mg'un yoğunluğu 1,74 g/mL, kürenin hacmi $4/3\pi r^3$ ve r yarıçapı göstermektedir)

3.151 Belirli bir kömür örneği kütlece yüzde 1,6 kükürt içerir. Kömür yakıldığında bu kükürt, kükürt dioksite dönüşür. Bu kükürt dioksit, hava kirliliğini önlemek için kalsiyum sülfit ($CaSO_3$) oluşturmak üzere kalsiyum oksitle (CaO) etkileştirilir. Günlük $6,60 \times 10^6$ kg kömür kullanan bir elektrik santrali, bu dönüşüm için kaç kg CaO'e gerek duyar, hesaplayınız?

3.152 Hava pek çok gazın bir karışımıdır. Ancak, onun "mol kütlesini" hesaplamada, yanlızca üç ana bileşen olan azot, oksijen ve argonu dikkate almamız yeterlidir. Deniz seviyesinde bir mol hava yüzde 78,08 azot, yüzde 20,95 oksijen ve yüzde 0,97 argondan oluştuğuna göre, havanın mol kütlesi nedir?

3.153 (a) 89,6 g çinko metalinin mol sayısıyla aynı mol sayısına sahip olan kalsiyum metalinin kütlesini heasaplayınız. (b) 36,9 mol argonla aynı kütleye sahip olan moleküler florun mol sayısını hesaplayınız. (c) İçinde 0.56 mol oksijen atomu içeren sülfürik asidin kütlesi nedir? (c) İçinde 2,12 g hidrojen atomu içeren fosforik asidin mol sayısını hesaplayınız.

3.154 Hidroklorik asit endüstride büyük oranda metallerin pas ve tortularının temizlenmesinde kullanılır. Bu işlem, metal yüzeylerden metal oksitleri uzaklaştırır ve metali metal kaplamasına hazırlar. (a) Demir üzerindeki pas tabakası olarak belirtilen demir (III) oksitle HCl arasındaki tepkimeden demir (III) klo-

rür ile suyun oluşumunu gösteren eşitliği yazınız. (b) 1.22 mol Fe_2O_3 ile 289.2 g HCl tepkimeye girerse, kaç g $FeCl_3$ oluşur?

3.155 Oktan (C_8H_{18}) benzinin bir bileşenidir. Oktanın tam yanması sonucu H_2O ve CO_2 oluşur. Tam olmayan bir yanmada ise H_2O ve CO oluşur. Tam olmayan yanmada motor etkinliği düşer, ayrıca oluşan ürün CO zehirlidir. Bir deneyde, 1.000 galon oktan motorda yakılmış ve oluşan CO, CO_2 ve H_2O miktarları toplam 11.53 kg bulunmuştur. İşlemin etkinliğini yani CO_2'e dönüşen oktan kesrini bulunuz. (Oktanın yoğunluğu 2.650 kg/galon).

3.156 Sanayide, hidrojen yaklaşık 400°C de gaz propan ve buharın tepkimesiyle hazırlanabilir. Ürünler karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H_2) gazlarıdır. (a) Tepkime için bir denkleştirilmiş denklem yazınız. (b) 2.84×10^3 kg propandan kaç kg H_2 üretilebilir?

3.157 Bir kimyacı karmaşık bir biyolojik molekülü, doğal ürün sentezi için tamamen biyolojik olmayan başlangıç maddelerinden hazırlamaktadır. Bu tür moleküller genellikle tedavide umut verici olarak görülürler ve sentez sırasında geliştirilen organik tepkimelerden tüm kimyacılar yararlanır. Ancak, senezler birçok adımda gerçekleşir ve bu yüzden her bir adımda mümkün olan en iyi verimleri elde etmek önemlidir. Her bir adımı yüzde 80 ile gerçekleşen 24 adımlık bir sentezde, toplam yüzde verim nedir?

3.158 Aşağıdaki ifadelerin her birinde yanlış veya belirsiz olan nedir?

(a) Aşağıda gösterilen tepkimede NH_4NO_2 sınırlayıcı bir reaktiftir.

$$NH_4NO_2(k) \longrightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(s)$$

(b) Aşağıda gösterilen tepkime için sınırlayıcı reaktif NH_3 ve NaCl'dür.

$$NH_3(suda) + NaCl(suda) + H_2CO_3(suda) \longrightarrow NaHCO_3(suda) + NH_4Cl(suda)$$

3.159 (a) Küçük kütleli moleküller için, formüllerinin bulunmasında kütle spektrometresi kullanılır. Kütle spektrumunda gözlenen 16 akb, 17 akb, 18 akb ve 64 akb piklerinin hangi molekül ait olabileceklerini bulunuz. (b) CO_2 ve C_3H_8 (her ikiside 44 akb) gibi birden çok molekülün aynı yerde pik verebileceğine dikkat ediniz. Böyle bir durumda kimyacılar, moleküllerden bazılarının spektrometrede parçalanıp parçalanmadığına bakarlar. Örneğin, bir kimyacı 44 akb yanında, 15 akb'de ayrı bir pik görüyorsa, 44 akb'deki piki veren molekül CO_2 ve C_3H_8'den hangisi olabilir? Neden? (c) ^1H (1.00797 akb), ^{12}C (12.00000 akb), ve ^{16}O (15.99491 akb) olarak verilen duyarlı kütleler kullanılarak C_3H_8 ve CO_2 kütleleri birbirlerinden hangi kesinlikle ayrılabilir?

3.160 Potas, potasyum içeriğinden dolayı kullanılan bir potasyum mineralidir. Birleşik Devletlerde üretilen potasın çoğu gübre yapımında kullanılır. Potasın ana kaynağı potasyum klorür (KCl) ve potasyum sülfattır (K_2SO_4). Potas üretiminde bu mineral genellikle potasyum oksit (K_2O) cinsinden ifade edilerek verilir. (a) Eğer KCl'ün kilogramı 0.55 dolara mal olursa, dolar bazında potasyumun aynı miktarını sağlamak için K_2SO_4 (kg başına dolar olarak) kaça satılmalıdır? (b) Kaç kg K_2O, 1.00 kg KCl'deki K atomlarının mol sayısına eşit sayıda mol K atomu içerir?

3.161 Magnezyumun 21.496 gramlık bir örneği, magnezyum oksit ve magnezyum nitrür oluşturmak üzere havada yakılır. Ürünler suyla etkileştirildiğinde, 2.813 g amonyak gazı elde edilir. Oluşan magnezyum nitrür ve magnezyum oksitin miktarını hesaplayınız.

3.162 Bir metal kütlece yüzde 53.79 Br içeren bir metal bromür bileşiği meydana getirir. Bileşiğin kimyasal formülü nedir?

3.163 15.0 g'lık bir demir örneği, havası boşaltılmış bir kapta potasyum kloratla ($KClO_3$) ısıtılmıştır. $KClO_3$'ın parçalanmasından oluşan oksijen Fe'in bir kısmını Fe_2O_3'e dönüştürmüştür. Fe ve Fe_2O_3'in birlikte kütlesi 17.9 gram ise, ayrışan $KClO_3$'ın ve oluşan Fe_2O_3'in kütlelerini hesaplayınız.

3.164 NaCl, Na_2SO_4 ve $NaNO_3$ içeren bir örneğin element analiz sonucu şöyledir: yüzde 32.08 Na; yüzde 36.01 O; yüzde 19.51 Cl. Bu örnek içersindeki her bileşiğin kütlece yüzde bileşimini hesaplayınız.

3.165 10.00 gramlık bir sodyum örneği oksijenle tepkimeye girmiş ve 13.83 g sodyum oksit (Na_2O) ile sodyum peroksit (Na_2O_2) karışımı oluşturmuştur. Karışımın yüzde bileşimini hesaplayınız.

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

3.166 Oksijen ve fosfor gibi hafif elementlerin izotopları çoğunlukla eşit sayıda proton ve notron içerirken, son zamanlarda nötron zengini izotoplar diye adlandırılan nötron sayısı daha fazla olan hafif elementlerin izotopları elde edilebilmektedir. Bu elektronca zengin izotoplar çok sayıda nötron içeren türler olduklarından "nötron damlama çizgisine" yaklaşırken, çekirdek kararlılığı sınırını zorlarlar. Bu tür izotoplar, yıldızların çekirdek tepkimelerinde hayati bir rol oynayabilmektedirler. Alüminyumun olağanüstü bir ağır izotopu ($^{47}_{13}Al$) olduğu ortaya konulmuştur. Bu izotop ortalama bir alüminyum atomuyla karşılaştırıldığında ne kadar fazla nötron bulundurur?

3.167 Herhangi bir detaylı hesaplama yapmaksızın, verilen şu maddeleri artan mol sayılarına göre sıralayınız. 20.0 g Cl, 35.0 g Br ve 94.0 g I.

3.168 Herhangi bir detaylı hesaplama yapmaksızın, aşağıdaki bileşiklerin her birinde kütlece en yüksek olan elementi belirleyiniz.

(a) $Hg(NO_3)_2$

(b) NF_3

(c) $K_2Cr_2O_7$

(d) $C_{2952}H_{4664}N_{812}O_{832}S_8Fe_4$

3.169 Aşağıda verilen tepkimeye göre:

$$6Li(k) + N_2(g) \longrightarrow 2\,Li_3N(k)$$

Herhangi bir detaylı hesaplama yapmaksızın, verilen şu bileşimlerden hangisinde azotun sınırlayıcı bir reaktif olduğunu bulunuz?

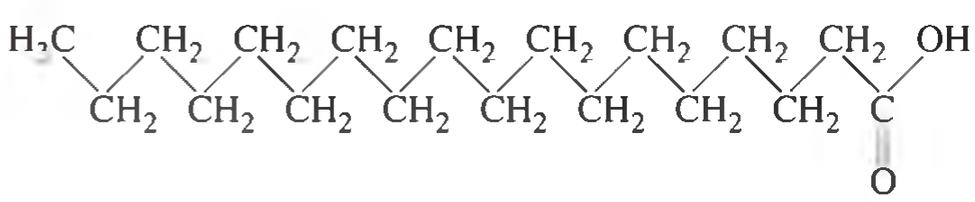
(a) 44 g Li ve 38 g N_2

(b) 1380 g Li ve 842 g N_2

(c) 1.1 g Li ve 0.81 g N_2

3.170 Bir portakalı bir küp şeklinde ve yer yüzeyini bir kare olarak düşündüğünüzde, yer yüzeyine Avogadro sayısı kadar portakalı yan yana ve üst üste yerleştirirseniz, yüksekliği kaç mil olur?

3.171 Avogadro sayısının *büyüklüğünü* kabaca tahmin edebilmek için aşağıdaki stearik asit örneği verilmektedir. Stearik asit ($C_{18}H_{36}O_2$) suya eklendiğinde molekülleri suyun yüzeyinde toplanır ve tekli bir tabaka oluşturur. Bu tabaka bir molekül kalınlığındadır. Stearik asit molekülünün kesit alanı 0.21 nm^2 dir. Yapılan bir deneyde 20 cm çapındaki bir kapta bulunan suyu tek bir tabaka kaplamak için 1.4×10^{-4} g stearik asitin gerekli olduğu saptanmıştır. Bu ölçümlere dayanarak, Avogadro sayısı nedir?

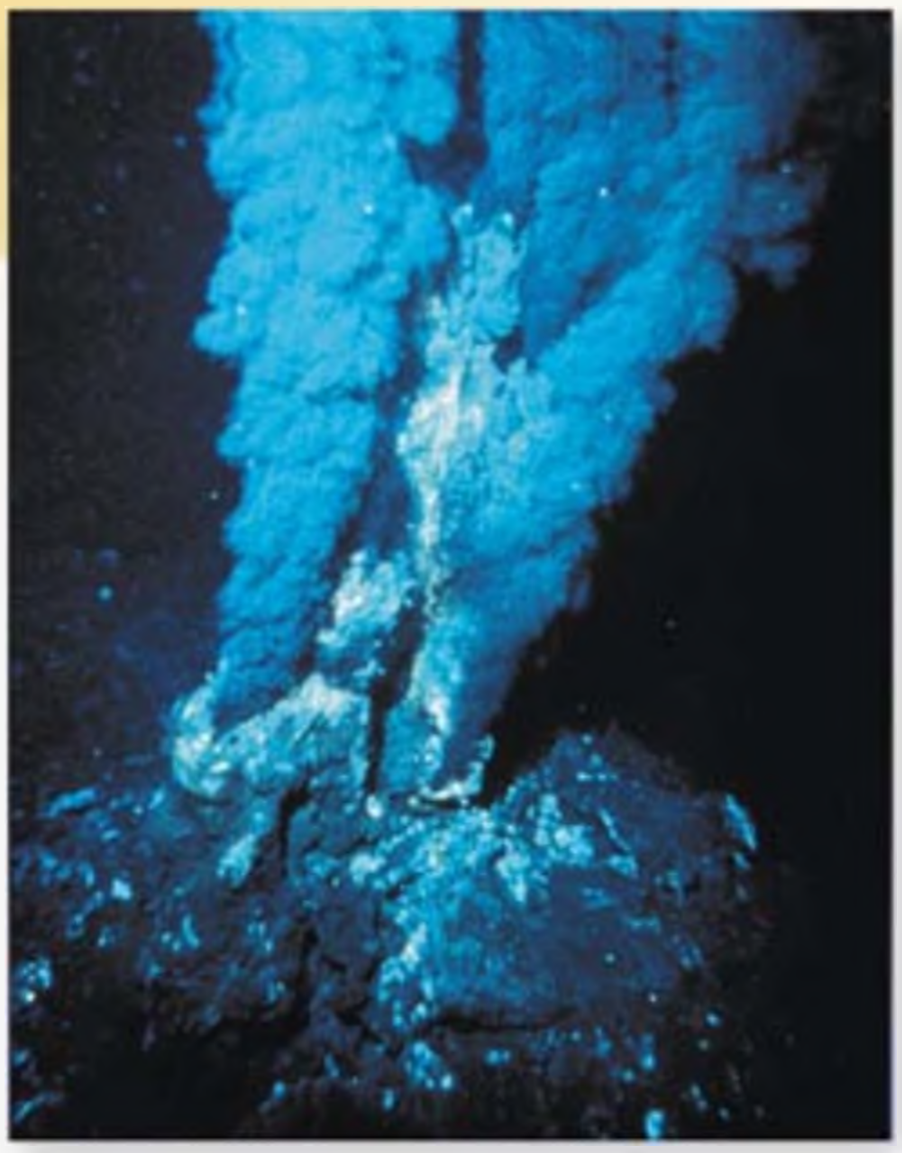


Alıştırmaların Cevapları

3.1 10.81 akb. **3.2** 3.59 mol . **3.3** 2.57×10^3 g. **3.4** 8.49×10^{21} K atomu. **3.5** 32.04 akb. **3.6** 1.66 mol. **3.7** 5.81×10^{24} H atomu. **3.8** H: 2.055%; S: %32.69; O: %65.25. **3.9** $KMnO_4$ (potasyum permanganat). **3.10** 196 g. **3.11** B_2H_6. **3.12** $Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$. **3.13** 235 g. **3.14** 0.769 g. **3.15** (a) 234 g, (b) 234 g. **3.17** (a) 863 g, (b) %93.0

Bölüm 4

Sulu Çözelti Tepkimeleri



Minerallerce zengin aşırı ısınmış su okyanus volkanından okyanus tabanına doğru. lavlar arasından çıktığında siyah bacalar oluşur. Okyanus derinliklerindeki hidrojen sülfür, metal iyonlarını az çözünen metal sülfürlere dönüştürür.

Bölüm Başlıkları

4.1 Sulu Çözeltilerin Genel Özellikleri

4.2 Çökme Tepkimeleri

4.3 Asit-Baz Tepkimeleri

4.4 Yükseltgenme -İndirgenme Tepkimeleri

4.5 Çözeltilerin Derişimi

4.6 Gravimetrik Analiz

4.7 Asit-Baz Titrasyonları

4.8 Redoks Titrasyonları

Toplu Bakış

- Sulu çözelti adı verilen ve maddelerin suda çözünmesi ile hazırlanan çözeltilerin özelliklerinin incelenmesi ile başlayacağız. Sulu çözeltiler, elektriği iletme yeteneğine göre elektrolit veya elektrolit olmayan çözeltiler olarak sınıflandırılabilir (4.1).
- Çökme tepkimelerinde oluşan ürünlerin çözünmeyen bileşikler olduğunu göreceğiz. Bu tepkimeleri, iyonik eşitlikler ve net iyonik eşitlikler kullanarak ifade etmeyi öğreneceğiz. (4.2)
- Daha sonra, bir asitten bir baza proton (H^+) aktarımını içeren asit-baz tepkimelerini öğreneceğiz. (4.3)
- Tepkenler arası elektron aktarımını içeren indirgenme- yükseltgenme (redoks) tepkimelerini öğreneceğiz. Bir kaç çeşit redoks tepkimeleri olduğunu göreceğiz. (4.4)
- Çözeltilerin nicel olarak incelenmesi için, çözelti derişiminin molarite cinsinden nasıl ifade edileceğini öğreneceğiz. Son olarak, Bölüm 3'deki mol yöntemi bilgilerimizi, burada öğrenilecek olan üç tür tepkimede uygulayacağız. Gravimetrik analizin çökme tepkimelerinde, titrasyon tekniğinin asit-baz ve redoks tepkimelerinin incelenmesinde nasıl kullanıldığını göreceğiz. (4.6, 4.7, ve 4.8)

Kimyasal tepkimelerin çoğu ve biyolojik işlemlerin tamamı sulu ortamda gerçekleşir. Bu bölümde, sulu çözeltilerde meydana gelen üç ana tepkimeyi tartışacağız. Bunlar çökme tepkimeleri, asit-baz tepkimeleri ve redoks tepkimeleridir. Daha sonraki bölümlerde *evrensel çözücü olarak tanımlanan suyun* ve çözeltilerinin yapısal özelliklerini öğreneceğiz.

4.1 Sulu Çözeltilerin Genel Özellikleri

Çözelti iki veya daha fazla maddenin homojen bir karışımıdır. *Çözeltide az miktarda bulunan madde* ***çözünen****, fazla miktarda bulunan madde* ise ***çözücü***dür. Bir çözelti gaz (hava gibi), katı (alaşım gibi) veya sıvı (deniz suyu gibi) olabilir. Bu bölümde sadece *çözünen maddenin başlangıçta sıvı ya da katı, çözücünün su olduğu* ***sulu çözeltileri*** *inceleyeceğiz.*

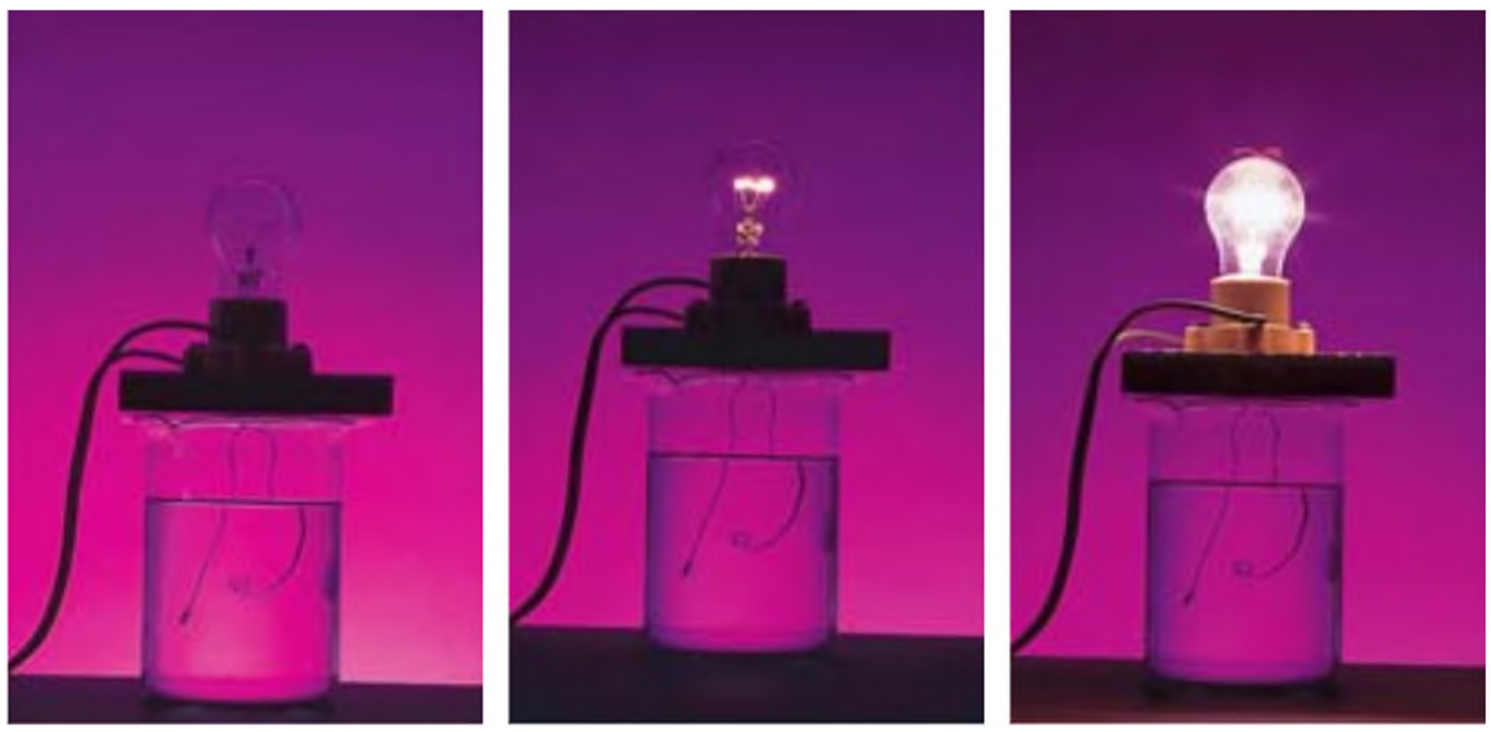
Elektrolitik Özellikler

Suda çözünen tüm maddeler elektrolit ve elektrolit olmayanlar diye iki sınıfa ayrılırlar. ***Elektrolit,*** *suda çözündüğünde elektriği ileten bir çözelti oluşturan maddedir.* ***Elektrolit olmayan*** *maddeler ise suda çözündüğünde elektrik akımını iletmezler.* Şekil 4.1' de elektrolit ve elektrolit olmayan maddelerin ayırt edilmesi için kolay ve basit bir yöntem gösterilmektedir. Burada, bir çift soy metal elektrot (bakır veya platin), içinde su bulunan bir beher içerisine daldırılır. Ampulün yanması için elektrik akımının bir elektrottan diğer elektrota doğru akarak devreyi tamamlaması gerekir. Saf su çok zayıf bir iletkendir, ancak üzerine, az miktarda sodyum klorür (NaCl) eklenirse, tuz suda çözünür çözünmez ampul yanar. İyonik bir bileşik olan katı NaCl suda çözündüğünde Na^+ ve Cl^- iyonlarına ayrışır. Na^+ iyonları negatif elektrota, Cl^- iyonları pozitif elektrota doğru çekilirler. Bu iyon hareketi, metal bir telde akan elektronlara eşdeğer bir elektrik akımı oluşturur. NaCl çözeltisi elektrik akımını ilettiği için NaCl'ün bir elektrolit olduğunu söyleriz. Saf su ise çok az iyon içerdiğinden elektrik akımını iletemez.

Çeşme suyu içinde bir hayli çözünmüş iyon olduğundan elektriği iletir.

Aynı mol miktarlarında çözünmüş maddelerin ampul parlaklıklarının karşılaştırılması bize kuvvetli ve zayıf elektrolitlerin ayırt edilmesinde yardımcı olur. Kuvvetli elektrolitlerin en karakteristik özelliği, çözeltide iyonlarına yüzde yüz ayrışan katı ola-

Animasyon
Kuvvetli elektrolitler, zayıf elektrolitler, elektrolit olmayanlar.



(a) (b) (c)

Şekil 4.1 *Elektrolit ve elektrolit olmayan türlerin ayırt edilebilmesi için bir düzenek. Bir çözeltinin elektrik akımını iletmesinin ölçüsü, içermiş olduğu iyon sayısına bağlıdır. (a) Elektrolit olmayan bir çözelti iyon içermez ve lamba ışık vermez. (b) Zayıf elektrolit çözeltisi az sayıda iyon içerir ve lamba zayıf ışık verir. (c) Kuvvetli elektrolit çözeltisi çok sayıda iyon içerir ve lamba parlak ışık verir. Her üç durumda da çözünen türlerin mol sayıları aynıdır.*

Çizelge 4.1 Suda Çözünen Maddelerin Sınıflandırılması

Kuvvetli Elektrolit	Zayıf Elektrolit	Elektrolit Olmayanlar
HCl	CH_3COOH	$(NH_2)_2CO$ (üre)
HNO_3	HF	CH_3OH (metanol)
$HClO_4$	HNO_2	C_2H_5OH (etanol)
H_2SO_4*	NH_3	$C_6H_{12}O_6$ (glukoz)
NaOH	H_2O[1]	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (sakkaroz)
$Ba(OH)_2$		
İyonik bileşikler		

*H_2SO_4 iki tane iyonlaşabilen H^+ iyonuna sahiptir, fakat H^+ iyonlarından sadece bir tanesi tam olarak iyonlaşır.
[1] Saf su son derece zayıf bir elektrolittir.

rak kabul edilmeleridir. (Ayrışma deyince çözünen maddenin katyon ve anyonlarına iyonlaştığını anlarız). Buna göre sodyum klorürün suda çözünmesini

$$NaCl(k) \xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + Cl^-(suda)$$

olarak ifade edebiliriz. Bu eşitlik sulu çözeltide bulunan sodyum klorürün tamamının Na^+ ve Cl^- iyonlarına ayrıştığını ve çözeltide ayrışmamış NaCl olmadığını ifade eder.

Çizelge 4.1'de kuvvetli elektrolit, zayıf elektrolit ve elektrolit olmayan bazı maddelerin örnekleri verilmiştir. Sodyum klorür, potasyum iyodür (KI) ve kalsiyum nitrat [$Ca(NO_3)_2$] gibi iyonik bileşikler kuvvetli elektrolittirler. İnsan vücudundaki sıvıların çok sayıda kuvvetli ve zayıf elektrolit içermesi ilgi çekicidir.

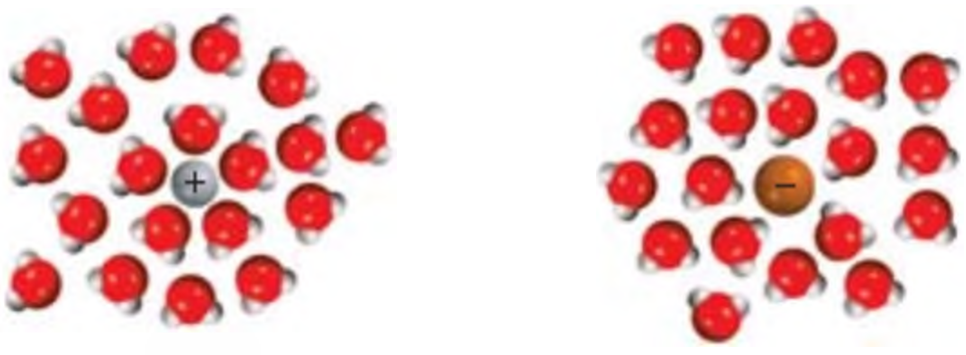
Su, iyonik bileşikler için çok etkin bir çözücüdür. Su elektriksel olarak nötür bir molekül olmasına karşın, pozitif bir bölge (H atomları) ve negatif bir bölge (O atomları) bulundurur. Başka bir ifadeyle pozitif ve negatif "kutuplar" içerir ve bu nedenle *polar* bir çözücüdür. Sodyum klorür gibi iyonik bir bileşik suda çözündüğünde, katıda bulunan üç boyutlu iyon örgüsü bozulur. Na^+ ile Cl^- iyonları birbirinden ayrılır ve *bir iyonun belirli bir yönlenmeyle su molekülleri tarafından sarılması olarak tanımlanan* ***hidratlaşma*** gerçekleşir. Her bir Na^+ iyonu, negatif uçlarını katyona doğru yönlendiren birçok sayıda su molekülü tarafından kuşatılır. Benzer şekilde, Cl^- iyonları, pozitif uçlarını anyona yönlendiren su molekülleriyle sarılırlar (Şekil 4.2) Hidratlaşma çözeltideki iyonların kararlı olmasına yardımcı olur ve katyonlarla anyonların birleşmesini engeller.

Animasyon
Hidratlaşma

Asitler ve bazlar da elektrolittirler. Hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO_3) gibi bazı asitler kuvvetli elektrolittirler. Bu asitlerin suda tamamen iyonlaştıkları kabul edilir. Örneğin, hidrojen klorür gazı suda çözündüğü zaman hidratlaşmış H^+ ve Cl^- iyonları oluşur:

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(suda) + Cl^-(suda)$$

Başka bir ifadeyle, çözeltide çözünmüş bütün HCl molekülleri hidratlaşmış H^+ ve Cl^- iyonlarına ayrışırlar. Bu yüzden, HCl(*suda*) yazdığımız zaman çözeltinin yalnızca

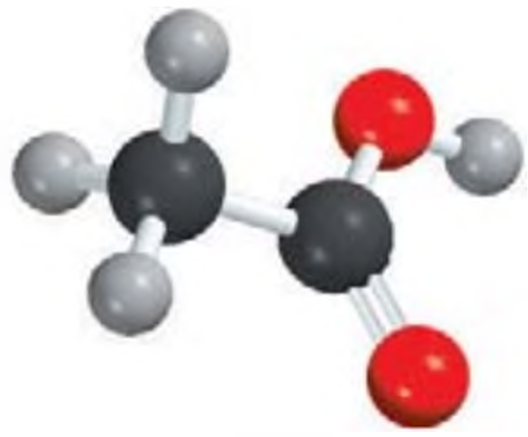


Şekil 4.2 *Na^+ ve Cl^- iyonlarının hidratlaşması*

$H^+(suda)$ ve $Cl^-suda)$ iyonları içerdiği ve hidratlaşan HCl molekülü bulunmadığı anlaşılır. Diğer yandan, sirkeye mayhoş tadını veren asetik asit gibi bazı asitler tam olarak iyonlaşmazlar ve bunlar zayıf elektrolitlerdir. Asetik asitin iyonlaşmasını

$$CH_3COOH(suda) \rightleftharpoons CH_3COO^-(suda) + H^+(suda)$$

olarak ifade ederiz. Burada CH_3COO^- ,asetat iyonu olarak adlandırılır. *İyonlaşma* terimini, asit ve bazların iyonlarına ayrılması anlamında kullanıyoruz. Asetik asidin formülünü CH_3COOH şeklinde yazarak, iyonlaşabilen protonun COOH grubunda bulunduğunu belirtiriz.



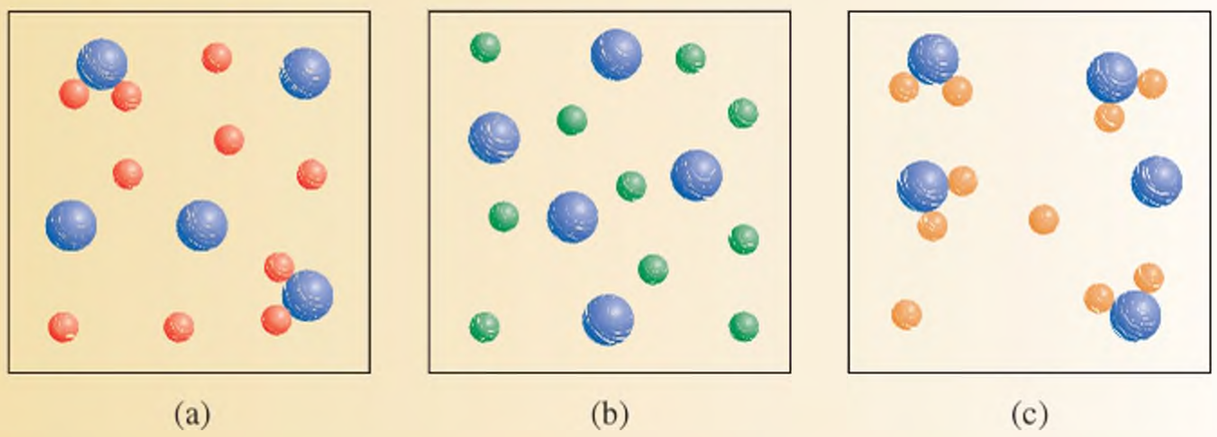
CH_3COOH

Asetik asidin iyonlaşması çift yönlü ok ile yazılmıştır. Çift yönlü ok, ***tepkimenin tersinir*** olduğu ve *her iki yönde de yürüyebileceğini ifade eder*. Başlangıçta CH_3COOH moleküllerinin bir kısmı CH_3COO^- ve H^+ iyonlarına ayrışır. Zaman ilerledikçe CH_3COO^- ve H^+ iyonlarının bir kısmı tekrar CH_3COOH molekülüne birleşirler. Sonunda, asit moleküllerinin ayrışma hızlarının, birleşme hızlarına eşit olduğu bir duruma ulaşılır. Net bir değişimin gözlenmediği bu kimyasal hal (moleküler anlamda sürekli bir değişim olmasına karşın) *kimyasal denge* diye adlandırılır. Asetik asidin sudaki iyonlaşması tam olmadığından zayıf bir elektrolittir. Bunun aksine hidroklorik asit çözeltisinde ayrışan H^+ ve Cl^- iyonlarının tekrar birleşerek HCl molekülünü oluşturma eğilimleri yoktur yani ayrışma tek yönlüdür. Tam iyonlaşma tek yönlü ok ile gösterilir.

Kimyasal dengenin farklı türleri vardır. Bu önemli konuya Bölüm 14' de yeniden döneceğiz.

Kavramların Değerlendirilmesi

Dıyagram suda çözünmüş üç bileşiği (a) AB_2, (b) AC_2 ve (c) AD_2 göstermektedir. Hangisi en kuvvetli, hangisi en zayıf elektrolittir? (Kolaylık açısından su molekülleri gösterilmemiştir.)



(a) (b) (c)

4.2 Çökme Tepkimeleri

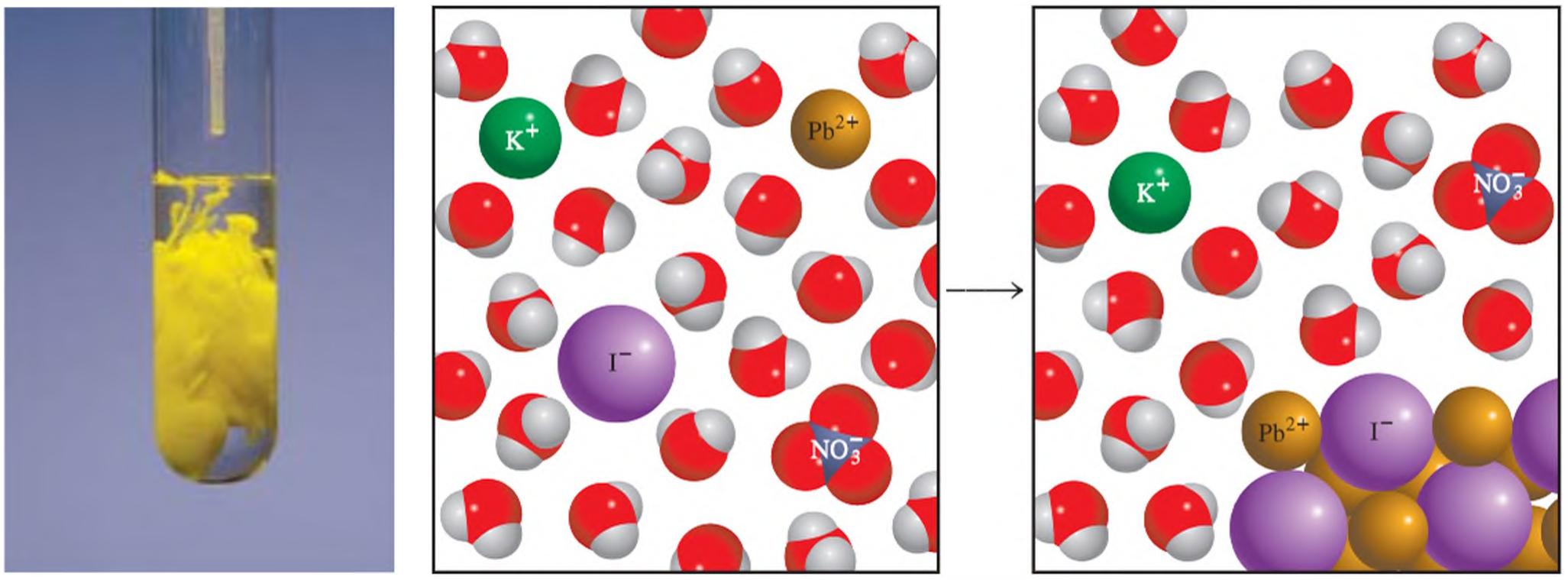
Çökme tepkimesi, sulu *çözeltide çözünmeyen ürün ya da çökelek oluşturan yaygın bir tepkime türüdür*. ***Çökelek***, çözeltiden ayrılan çözünmeyen bir katıdır. Çökme tepkimeleri genellikle iyonik bileşikler içerirler. Örneğin; kurşun(II) nitratın $[Pb(NO_3)_2]$ sulu çözeltisi, potasyum iyodürün (KI) sulu çözeltisine ilave edildiği zaman sarı renkli kurşun(II) iyodür (PbI_2) çökeleği oluşur.

Animasyon
Çökelme Tepkimeleri

$$Pb(NO_3)_2(suda) + 2KI(suda) \longrightarrow PbI_2(k) + 2KNO_3(suda)$$

Potasyum nitrat çözeltide kalır. Şekil 4.3 bu tepkimenin oluşumunu gösterir.

Bu tepkime iki bileşiğin bazı kısımlarının yer değiştirmeleriyle yürüyen ***metatez tepkimesine*** (çiftli yer değiştirme tepkimesi) bir örnektir. Bu durumda iki bileşikteki katyonlar anyonlarını değiştirmiş, yani Pb^{2+} ile I^- iyonları PbI_2 olarak, K^+ ise NO_3^- ile KNO_3 olarak sonlanmıştır. Bu bölümde göreceğimiz çökelme tepkimeleri metatez tepkimesi örnekleridir.



Şekil 4.3 *KI çözeltisine $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi ilave edildiğinde sarı renkli PbI_2 çökeleğinin oluşması.*

Çözünürlük

Bir çözeltiye bir bileşik eklendiğinde ya da iki çözelti karıştırıldığında bir çökeleğin oluşup oluşmayacağını nasıl anlayabiliriz? Bu durum çözünen türün çözünürlüğüne bağlıdır. ***Çözünürlük***, belirli bir sıcaklıkta *belirli miktardaki çözücüde çözünebilen maksimum çözünen madde miktarı olarak tanımlanır*. Kimyacılar maddeleri nitel anlamda "çözünen, az çözünen ve hiç çözünmeyen" diye sınıflandırırlar. Bir madde suya ilave edildiğinde önemli oranda çözünürse, çözünür olarak kabul edilir. Bunun tersi durumda ise, az çözünür veya çözünmez olarak adlandırılır. Bütün iyonik bileşikler kuvvetli elektrolittirler, ancak eşit miktarlarda çözünmezler.

Çizelge 4.2'de çok bilinen bazı iyonik bileşiklerin çözünür ve çözünmez olarak sınıflandırılması yer almaktadır. Ancak çözünmeyen bileşiklerin de belirli bir oranda çözündüğünü unutmayınız. Şekil 4.4 bazı çökelekleri göstermektedir.

Çizelge 4.2 **25°C'de Bazı Yaygın İyonik Bileşiklerin Suda Çözünebilme Kuralları**

Çözünebilen Bileşikler	Çözünmeyen İstisnalar
Aşağıdakileri içeren bileşikler: Alkali metal iyonları (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) ve amonyum iyonu (NH_4^+)	
Nitratlar (NO_3^-), asetatlar (CH_3COO^-), bikarbonatlar (HCO_3^-), kloratlar (ClO_3^-), perkloratlar (ClO_4^-)	
Halojenürler (Cl^-, Br^-, I^-)	Ag^+, Hg_2^{2+} ve Pb^{2+} halojenürleri
Sülfatlar (SO_4^{2-})	Ag^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg_2^{2+} ve Pb^{2+} sülfatları

Az çözünen bileşikler	Çözünen İstisnalar
Karbonatlar (CO_3^{2-}), fosfatlar (PO_4^{3-}), kromatlar (CrO_4^{2-}), sülfitler (S^{2-})	Alkali metal iyonları ve amonyum iyonunu içeren bileşikler
Hidroksitler (OH^-)	Alkali metal iyonları ve Ba^{2+} iyonunu içeren bileşikler



Şekil 4.4 *Çeşitli çökeleklerin görünümü. Soldan sağa: CdS, PbS, $Ni(OH)_2$ ve $Al(OH)_3$*

Örnek 4.1 Çizelge 4.2'deki çözünürlük kurallarının uygulamasıyla ilgilidir.

Örnek 4.1

Aşağıdaki iyonik bileşikleri çözünen ve az çözünen olarak sınıflandırınız: (a) gümüş sülfat (Ag_2SO_4), (b) kalsiyum karbonat ($CaCO_3$), (c) sodyum fosfat (Na_3PO_4).

İzlenecek Yol Bütün bileşiklerin çözünürlüklerini ezberlemek gereksiz olmakla beraber, şu yararlı kurallar unutulmamalıdır: Alkali metal katyonları, amonyum iyonu, nitrat, bikarbonat, klorat iyonlarını içeren bütün iyonik bileşikler suda çözünürler. Diğer bileşikler için Çizelge 4.2'ye bakınız.

Çözüm (a) Çizelge 4.2'ye göre Ag_2SO_4 suda az çözünür.

(b) Ca elementi, 2A Grubunda bulunan bir metaldir. Bundan dolayı $CaCO_3$ suda az çözünür.

(c) Sodyum bir alkali metaldir (1A Grubu) ve Na_3PO_4 suda çözünür.

Alıştırma Aşağıdaki iyonik bileşikleri çözünen ve çözünmeyen olarak sınıflandırınız: (a) CuS, (b) $Mg(OH)_2$, (c) $Zn(NO_3)_2$.

Benzer problemler: 4.19, 4.20.

Moleküler Eşitlikler, İyonik Eşitlikler ve Net İyonik Eşitlikler

Sayfa 121'de kurşun iyodürün çökmesini gösteren eşitlik, bütün türlerin molekül ya da formül birimi olarak yazılmasından dolayı ***moleküler eşitlik*** olarak ifade edilir. Moleküler eşitlik, tepkenleri göstermesi bakımından faydalıdır (kurşun nitrat ve potasyum iyodür gibi). Eğer bu tepkimeyi laboratuar ortamında uygulamak istersek moleküler eşitliği kullanabiliriz. Ancak, moleküler eşitlik mikroskobik seviyede gerçekte ne olduğunu ayrıntılı olarak belirtmez.

Daha önce belirtildiği gibi, iyonik bileşikler suda çözündüklerinde katyon ve anyon şeklinde bileşenlerine ayrılırlar. Daha gerçekçi olması için, kimyasal eşitliklerin çözünmüş iyonik bileşiklerin iyonlarına ayrışmasını göstermesi gerekir. Buna göre, potasyum iyodür ile kurşun nitrat arasındaki tepkimeye geri dönersek bu eşitliği aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$Pb^{2+}(suda) + 2NO_3^-(suda) + 2K^+(suda) + 2I^-(suda) \longrightarrow PbI_2(k) + 2K^+(suda) + 2NO_3^-(suda)$$



Şekil 4.5 *$BaSO_4$ çökeleğinin oluşumu.*

Yukarıdaki eşitlik, *çözünen türleri serbest iyonlar olarak gösteren* ***iyonik eşitliğe iyi*** bir örnektir. İyonik eşitlik, tepkimede işlevi olmayan iyonları da içerir. Bu çözeltide çökelek oluşup oluşmayacağını anlamak için öncelikle farklı bileşiklerin anyon ve katyonlarını birleştiririz. Bunlar PbI_2 ve KNO_3'dır. Çizelge 4.2'ye bakıldığında PbI_2'ün az çözünür, KNO_3'ın ise çözünür olduğunu görürüz. Dolayısı ile çözünen KNO_3 çözelti içinde K^+ ve NO_3^- iyonları olarak bulunur. Bunlara ***gözlemci iyonlar*** veya *toplam tepkime de yer almayan iyonlar* denir. Gözlemci iyonlar eşitliğin her iki yanında da yer aldıklarından iyonik eşitlikten çıkarılabilirler.

$$Pb^{2+}(suda) + 2\cancel{NO_3^-(suda)} + 2\cancel{K^+(suda)} + 2I^-(suda) \longrightarrow PbI_2(k) + 2\cancel{K^+(suda)} + 2\cancel{NO_3^-(suda)}$$

Sonuç olarak sadece tepkimeye katılan türleri dikkate alarak ***net iyonik eşitliği*** elde ederiz.

$$Pb^{2+}(suda) + 2I^-(suda) \longrightarrow PbI_2(k)$$

Diğer bir örnekte ise baryum klorür ($BaCl_2$) sulu çözeltisini, sodyum sülfat (Na_2SO_4) sulu çözeltisine ilave edildiğimizde beyaz renkte baryum sülfat ($BaSO_4$) çökeleğinin oluştuğunu gözleriz (Şekil 4.5). Bunu bir metatez tepkimesi olarak değerlendirdiğimizde, ürünler $BaSO_4$ ve NaCl'dir. Bu tepkime için moleküler eşitlik,

$$BaCl_2(suda) + Na_2SO_4(suda) \longrightarrow BaSO_4(k) + 2NaCl(suda)$$

olarak yazılır. İyonik eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$Ba^{2+}(suda) + 2Cl^-(suda) + 2Na^+(suda) + SO_4^{2-}(suda) \longrightarrow BaSO_4(k) + 2Na^+(suda) + 2Cl^-(suda)$$

Gözlemci iyonların (Na^+ ve Cl^-) eşitliğin her iki yanından çıkartılması ile geride net iyonik eşitlik kalır.

$$Ba^{2+}(suda) + SO_4^{2-}(suda) \longrightarrow BaSO_4(k)$$

İyonik ve net eşitlikleri yazmak için izlenmesi gereken dört basamak aşağıda özetlemiştir:

1. İyonik tepken ve ürünlerin doğru formüllerini kullanarak tepkimenin denkleşmiş moleküler eşitliğini yazınız. Çizelge 4.2'den yararlanarak hangi ürünlerin çözünmez olduğuna, dolayısı ile çökelek oluşturacağını karar veriniz.
2. Tepkime için iyonik eşitliği yazınız. Çökelek oluşturmayan iyonları serbest iyon olarak gösteriniz.
3. Gözlemci iyonları belirleyip eşitliğin her iki tarafından çıkartınız. Net iyonik eşitliği yazınız.
4. Net iyonik eşitlikteki yükleri ve atom sayılarını kontrol ediniz.

Bu basamaklar Örnek 4.2'de uygulanmıştır.



K_3PO_4 (suda) ile $Ca(NO_3)_2$ (suda) arasındaki tepkime ile oluşan çökelek.

Örnek 4.2

Potasyum fosfat (K_3PO_4) çözeltisi ile kalsiyum nitrat [$Ca(NO_3)_2$] çözeltisi karıştırıldığında ne olacağını tahmin ediniz. Bu tepkime için net iyonik eşitliği yazınız.

(Devamı)

İzlenecek Yol Verilen bilgiden, önce denkleştirilmemiş eşitliğin yazılması yararlı olacaktır.

$$K_3PO_4(suda) + Ca(NO_3)_2(suda) \longrightarrow ?$$

İyonik bileşikler suda çözündüğü zaman ne olur? K_3PO_4 ve $Ca(NO_3)_2$'ın ayrışmasından hangi iyonlar oluşur? Çözeltide katyonlarla anyonlar karşılaşınca ne olur?

Çözüm Çözeltide K_3PO_4; K^+ ve PO_4^{3-} iyonlarına, $Ca(NO_3)_2$ ise Ca^{2+} ve NO_3^- iyonlarına ayrışır. Çizelge 4.2'ye göre Ca^{2+} ve PO_4^{3-} iyonları suda az çözünen $Ca_3(PO_4)_2$ bileşiğini oluşturacaktır. Diğer ürün olan KNO_3 ise çözeltide çözünmüş olarak kalacaktır. Buna göre, bu tepkime bir çökelme tepkimesidir. Daha önce belirtilen basamakları takip ederiz.

Adım 1: Bu tepkimenin denkleştirilmiş moleküler eşitliğini yazarız.

$$2K_3PO_4(suda) + 3Ca(NO_3)_2(suda) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(k) + 6KNO_3(suda)$$

Adım 2: Çözünen bileşiklerin ayrışmış iyonlar olarak gösterildiği iyonik eşitliği yazarız.

$$6K^+(suda) + 2PO_4^{3-}(suda) + 3Ca^{2+}(suda) + 6NO_3^-(suda) \longrightarrow 6K^+(suda) + 6NO_3^-(suda) + Ca_3(PO_4)_2(k)$$

Adım 3: Gözlemci iyonların (K^+ ve NO_3^-) eşitliğin her iki yanından çıkartılması ile net iyonik eşitliği elde ederiz.

$$3Ca^{2+}(suda) + 2PO_4^{3-}(suda) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(k)$$

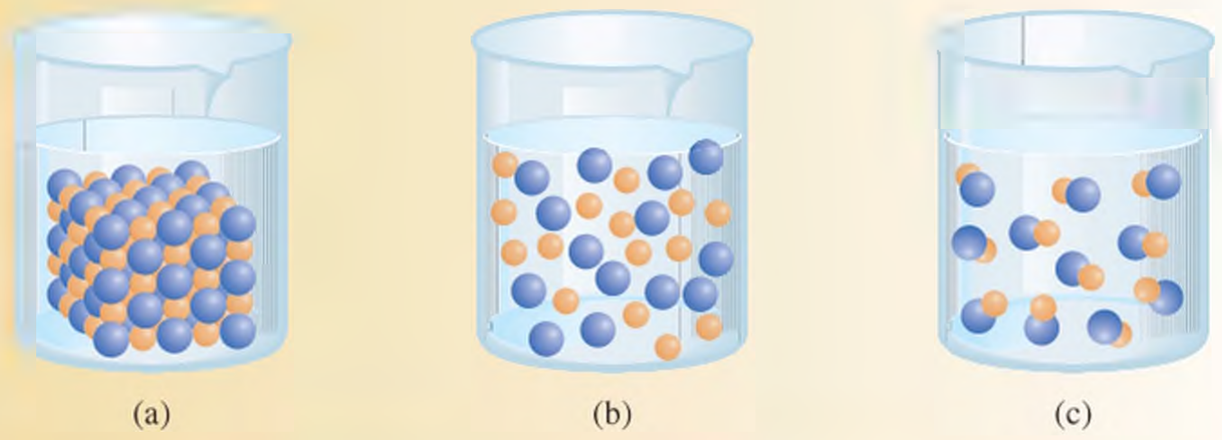
Adım 4: Moleküler eşitliği daha önceden denkleştirdiğimizden, eşitliğin her iki tarafındaki atom sayıları ve eşitliğin sol tarafındaki pozitif (+6) ve negatif (− 6) yükler eşit olup, net iyonik eşitlik denktir.

Alıştırma $Al(NO_3)_3$ çözeltisi ile NaOH çözeltisi karıştırıldığında hangi çökeleğin oluştuğunu tahmin ederek, tepkimenin net iyonik eşitliğini yazınız?

Benzer problemler: 4.21, 4.22.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki gösterimlerden hangisi $Ca(NO_3)_2$(suda) ve Na_2CO_3(suda) arasında gerçekleşen tepkimeyi tam olarak açıklar? Kolaylık olması açısından sadece Ca^{2+} (sarı) ve CO_3^{2-} (mavi) iyonları gösterilmiştir.



(a) (b) (c)

Sayfa 126'daki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında çökme tepkimeleriyle ilgili bazı güncel örnekler tartışılmaktadır.

KİMYA
İş Başında

İstenmeyen Çökme Tepkimeleri

Dünya yüzeyinde yaygın olarak bulunan kireç taşı ($CaCO_3$) ve dolomit ($CaCO_3\,MgCO_3$) çoğunlukla su kaynaklarına karışır. Çizelge 4.2'ye göre kalsiyum karbonat suda az çözünür. Buna karşın, çözünmüş karbon dioksit (atmosferden) varlığında suda çözünebilen kalsiyum bikarbonata [$Ca(HCO_3)_2$] dönüşür. Burada HCO_3^-, bikarbonat iyonudur.

$$CaCO_3(k) + CO_2(suda) + H_2O(s) \longrightarrow Ca^{2-}(suda) + 2HCO_3^-(suda)$$

Ca^{2+} ve /veya Mg^{2+} içeren su *sert su*, bu iyonları içermeyen su ise yumuşak su olarak adlandırılır. Sert su bazı evsel ve endüstriyel kullanımlar için uygun değildir.

Ca^{2+} ve HCO_3^- iyonlarını içeren su ısıtıldığında ya da kaynatıldığında, yukarıdaki tepkime $CaCO_3$ çökeleğini oluşturmak üzere geriye döner,

$$Ca^{2-}(suda) + 2HCO_3^-(suda) \longrightarrow CaCO_3(k) + CO_2(suda) + H_2O(s)$$

ve karbon dioksit gazı açığa çıkar:

$$CO_2(suda) \longrightarrow CO_2(g)$$

Bu şekilde oluşan kalsiyum karbonat kazanlarda, su ısıtıcılarında, borularda ve çaydanlıklarda biriken tabakanın ana bileşenidir. Kalın tabaka, ısı transferini kazanların, boruların ve aletlerin verimini ve dayanıklılığını azaltır. Bu durum evlerdeki sıcak su borularındaki su akışını kısıtlayabilir veya tamamen engelleyebilir. Bu tabaka birikintilerini uzaklaştırmak için tesisatçılar tarafından uygulanan basit bir yöntem, $CaCO_3$ ile tepkimeye giren (dolayısı ile onu çözen) hidroklorik asidin az miktarda kullanılmasıdır.



Kazan taşı, neredeyse sıcak su borusunu tıkamıştır. Bu birikinti başlıca $CaCO_3$ ve bir miktar $MgCO_3$'den oluşur.

$$CaCO_3(k) + 2HCl(suda) \longrightarrow CaCl_2(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$$

Böylece $CaCO_3$, suda çözünebilen $CaCl_2$ bileşiğine dönüşür.

4.3 Asit–Baz Tepkimeleri

Bir asit olan aspirin ve bir baz olan magnezya sütü bize tanıdık gelmekle birlikte, bunların kimyasal adlarının asetilsalisilik asit (aspirin) ve magnezyum hidroksit (magnezya sütü) olduğunu çoğumuz bilmeyiz. İlaç ve ev ürünlerinin temel maddesi olmaları yanında, asit – baz kimyası endüstriyel işlemler ve biyolojik sistemlerin sürdürülebilirlikleri açısından oldukça önemlidir. Asit- baz tepkimelerini incelemeye başlamadan önce asit ve bazlar hakkında daha fazla bilgiye ihtiyacımız vardır.

Asit ve Bazların Genel Özellikleri

Kesim 2.7'de suda H^+ iyonu vererek iyonlaşan maddeleri asit ve OH^- iyonu vererek iyonlaşan maddeleri baz olarak tanımlamıştık. Bu tanım 19.yüzyıl sonlarında İsveçli

kimyacı Svante Arrhenius[1] tarafından sulu çözeltilerde özellikleri iyi bilinen maddelerin sınıflandırılmasıyla ortaya konmuştur.



Şekil 4.6 *Tebeşirde en çok $CaCO_3$ vardır ve hidroklorik asit ile tepkimeye girdiğinde karbon dioksit gazı açığa çıkar.*

Asitler

- Asitlerin tadı ekşidir. Örneğin: sirkenin ekşiliği asetik asit yüzündendir. Limon ve diğer turunçgiller sitrik asit içerir.
- Asitler bitkisel boyalarda renk değişimine neden olurlar. Örneğin, mavi turnusol kağıdının rengini kırmızıya çevirirler.
- Asitler çinko, magnezyum ve demir gibi metallerle tepkimeye girerek hidrojen gazı açığa çıkarlar. Örneğin hidroklorik asit ve magnezyum arasında meydana gelen tepkime şöyledir:

$$2HCl(suda) + Mg(k) \longrightarrow MgCl_2(suda) + H_2(g)$$

- Asitler karbonatlarla (Na_2CO_3, $CaCO_3$ gibi) ve bikarbonatlarla ($NaHCO_3$ gibi) tepkimeye girerek CO_2 gazı açığa çıkarırlar (Şekil 4.6). Örneğin:

$$2HCl(suda) + CaCO_3(k) \longrightarrow CaCl_2(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$$
$$HCl(suda) + NaHCO_3(k) \longrightarrow NaCl(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$$

- Sulu asit çözeltileri elektrik akımını iletirler.

Bazlar

- Bazların tadı acıdır.
- Bazlar kayganlık hissi verirler. Örneğin sabunlar baz içerdiklerinden. bu özelliği gösterirler.
- Bazlar bitkisel boyalarda renk değişimine neden olurlar. Örneğin kırmızı turnusol kâğıdının rengini maviye çevirirler.
- Sulu baz çözeltileri elektrik akımını iletirler.

Brønsted Asit ve Bazları

Arrhenius'un asit ve baz tanımı sadece sulu çözeltilere uygulandığı için dar kapsamlıdır. Daha kapsamlı bir asit ve baz tanımı 1932 yılında Danimarkalı kimyacı Johannes Brønsted[1] tarafından önerilmiştir. Buna göre. ***Brønsted asidi*** *proton veren.* ***Br*****ønsted** bazı ise *proton alan* maddedir. Brønsted tanımına göre asit ve bazların sulu çözeltilerde bulunma zorunluluğu olmadığına dikkat edilmelidir.

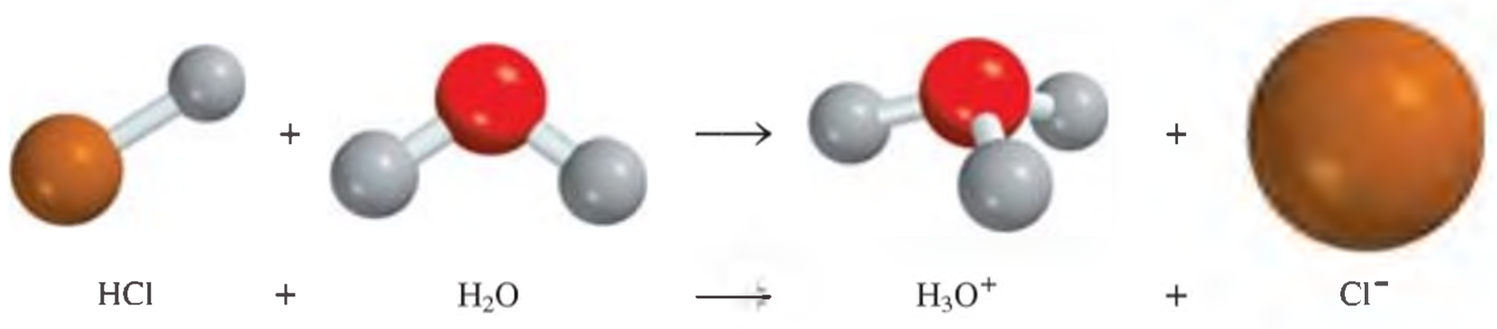
Hidroklorik asit sulu ortamda bir proton verdiği için Brønsted asididir.

$$HCl(suda) \longrightarrow H^+(suda) + Cl^-(suda)$$

Hidrojen iyonu elektronunu kaybetmiş hidrojen atomu olup. bu iyonun yalnızca çıplak bir proton olduğuna dikkat ediniz. Protonun boyutu 10^{-15} m dolayında olup aslında ortalama bir atom ya da iyonun boyutu yaklaşık olarak 10^{-10} m çapındadır. Protonlar, son derece küçük tanecikler olduğundan ve suyun negatif kutbu (O atomu) ile kuv-

[1]Svante August Arrhenius (1859–1927). İsveçli kimyacı Arrhenius kimyasal kinetik ve elektrolit çözeltiler konusunda önemli kaktılarda bulunmuştur. Dünya'ya hayatın başka gezegenlerden geldiğini savunan *Panspermia* kuramına inandığı söylenmektedir. Arrhenius 1903'de Nobel Kimya ödülünü almıştır.

[1]Johannes Nicolaus Brønsted (1879–1947). Danimarkalı kimyacı. Asit-baz kuramının yanısıra, termodinamik ve civa izotoplarının ayrılmasını da çalışmıştır. Bazı kitaplarda Brønsted asitleri ve bazları, Brønsted-Lowry asit ve bazları diye de adlandırılır. Thomas Martin Lowry (1874–1936), İngiliz Kimyacı. Brønsted ve Lowry 1923'de birbirinden bağımsız olarak aynı asit-baz kuramını geliştirdiler.

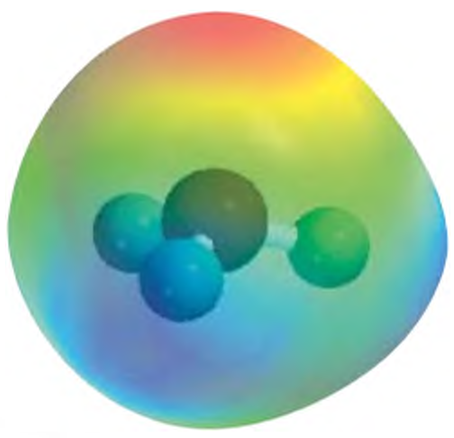


Şekil 4.7 *Suda HCl' nin hidronyum ve klorur iyonları vererek iyonlaşması.*

vetle çekildiğinden, sulu çözeltilerde tek başlarına bulunamazlar. Sonuç olarak proton Şekil 4.7'de gösterildiği gibi hidratlaşmış halde bulunur. Bundan dolayı hidroklorik asidin iyonlaşması aşağıdaki şekilde yazılmalıdır.

$$HCl(suda) + H_2O(s) \longrightarrow H_3O^+(suda) + Cl^-(suda)$$

Hidratlaşmış proton, H_3O^+, ***hidronyum iyonu*** *olarak adlandırılır. Yukarıdaki eşitlik bir Brønsted asitinin (HCl) Brønsted bazına (H_2O)* bir proton verdiğini gösterir.



H_3O^+ iyonlarının elektrostatik potansiyel haritası. Bu gökkuşağı spektrumunda, elektronca zengin bölgeler kırmızı, fakir bölgeler mavidir.

Deneysel çalışmalar hidronyum iyonunun daha fazla hidratlaşarak protonun bir kaç su molekülüyle sarıldığını göstermiştir. Protonun asidik özelliği hidratlaşma derecesinden etkilenmediğinden, bu kitapta proton genellikle H^+ ile gösterilecektir. Bu kabul sadece kolaylık için olup, H_3O^+ gerçeğe daha yakındır. İki simgenin de sulu çözeltilerde aynı türü ifade ettiği unutulmamalıdır.

Laboratuvarlarda en çok kullanılan asitler hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3), asetik asit (CH_3COOH), sülfürik asit (H_2SO_4) ve fosforik asit (H_3PO_4) dır. Bunlardan ilk üçü ***tek protonlu asitlerdir***. Başka bir ifadeyle *bu tür asitlerin her bir molekülü iyonlaştığında sadece bir hidrojen iyonu verir.*

$$HCl(suda) \longrightarrow H^+(suda) + Cl^-(suda)$$
$$HNO_3(suda) \longrightarrow H^+(suda) + NO_3^-(suda)$$
$$CH_3COOH(suda) \rightleftharpoons CH_3COO^-(suda) + H^+(suda)$$

Çoğu kez, asitlerin formülleri H ile başlar ya da COOH grubu içerir.

Çizelge 4.3

Bazı Yaygın Kuvvetli ve Zayıf Asitler

Kuvvetli Asitler	
Hidroklorik asit	HCl
Hidrobromik asit	HBr
Hidroiyodik asit	HI
Nitrik asit	HNO_3
Sülfürik asit	H_2SO_4
Perklorik asit	$HClO_4$
Zayıf Asitler	
Hidroflorik asit	HF
Nitröz asit	HNO_2
Fosforik asit	H_3PO_4
Asetik asit	CH_3COOH

Daha önce belirttiğimiz üzere, asetik asit tam olarak iyonlaşmaz (iki yönlü oka dikkat ediniz) ve zayıf bir elektrolittir. Bu yüzden zayıf asit olarak adlandırılır (bak. Çizelge 4.1). Buna karşın, HCl ve HNO_3 kuvvetli elektrolit olduklarından kuvvetli asitlerdir ve suda tam olarak iyonlaşırlar (tek yönlü oka dikkat ediniz).

Sülfürik asit (H_2SO_4) ***iki protonlu bir*** asittir. Çünkü her bir asit molekülü iki ayrışma *basamağında iki H^+ iyonu* verir.

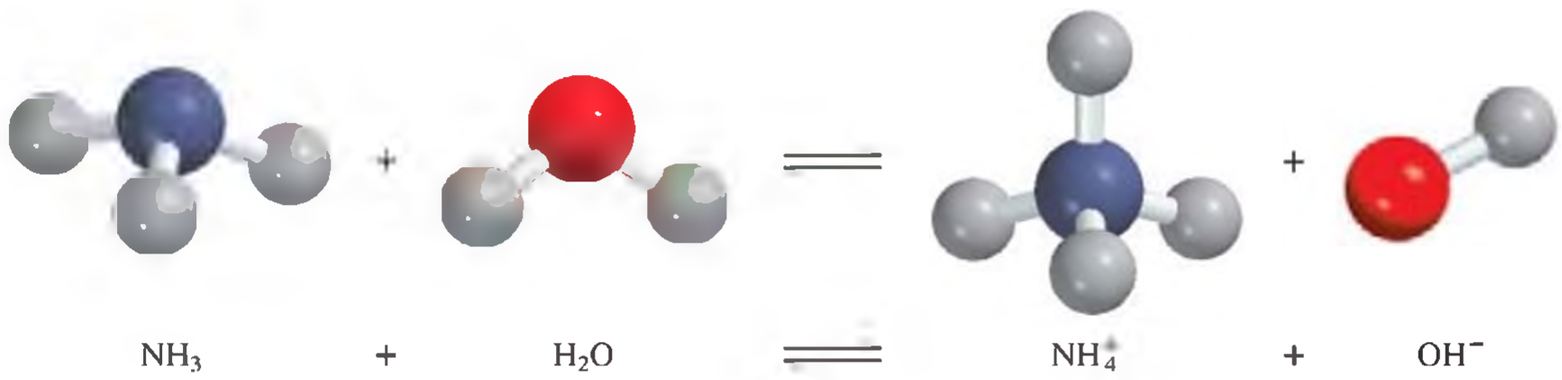
$$H_2SO_4(suda) \longrightarrow H^+(suda) + HSO_4^-(suda)$$
$$HSO_4^-(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + SO_4^{2-}(suda)$$

H_2SO_4 kuvvetli bir elektrolit ya da kuvvetli bir asittir (iyonlaşmanın ilk basamağı tamdır). Ancak HSO_4^- zayıf elektrolit ya da zayıf asit olup, iyonlaşması tam olmaz ve bu basamak için çift yönlü ok kullanmak gerekir.

Üç protonlu asitler*. üç H^+ iyonu veren asitlerdir ve sayıları nispeten azdır. En iyi bilinen üç protonlu asit fosforik asittir. Bu asitin iyonlaşması şöyledir:*

$$H_3PO_4(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + H_2PO_4^-(suda)$$
$$H_2PO_4^-(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + HPO_4^{2-}(suda)$$
$$HPO_4^{2-}(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + PO_4^{3-}(suda)$$

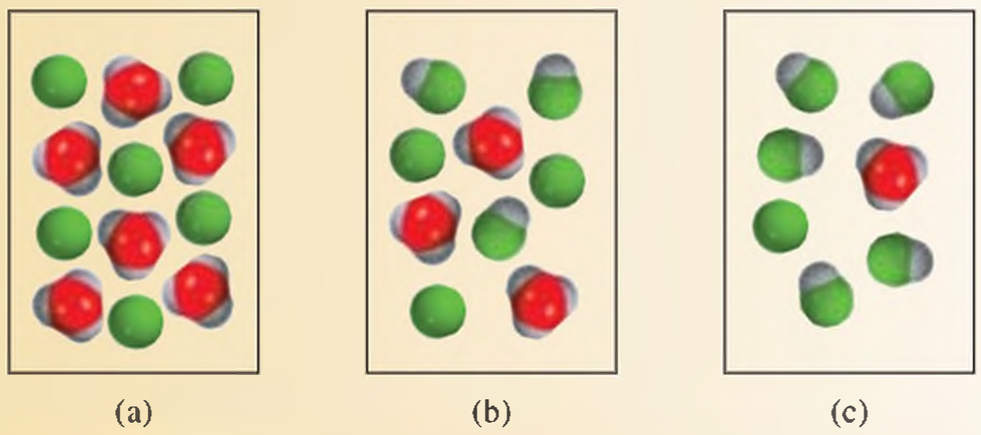
Üç tür de (H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-}) zayıf asit olduğundan, her iyonlaşma basamağını göstermek için çift yönlü ok kullanırız. $H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-} gibi anyonlar NaH_2PO_4 ve Na_2HPO_4 gibi fosfatların sulu çözeltilerinde bulunurlar. Çizelge 4.3'de sık kullanılan çeşitli asit ve bazlar listelenmiştir.



Şekil 4.8 *Amonyağın suda amonyum ve hidroksit iyonu oluşturmak üzere iyonlaşması.*

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki gösterimlerden hangisi bir zayıf asidi en iyi temsil eder? Hangisi oldukça zayıf bir asidi temsil eder? Hangisi kuvvetli bir asidi temsil eder? Proton suda hidronyum iyonu olarak bulunur. Bütün asitler tek protonludur. (Kolaylık olması açısından su molekülleri gösterilmemiştir.)



Çizelge 4.1 sodyum hidroksit (NaOH) ve baryum hidroksitin [$Ba(OH)_2$] kuvvetli elektrolit olduğunu gösterir. Bu, çözeltide tamamen iyonlaştıkları anlamına gelir.

$$NaOH(k) \xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + OH^-(suda)$$
$$Ba(OH)_2(k) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(suda) + 2OH^-(suda)$$

OH^- iyonu aşağıda gösterildiği gibi bir proton kabul edicidir:

$$H^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow H_2O(s)$$

Bu yüzden OH^- bir Brønsted bazıdır.

Amonyak (NH_3), H^+ iyonu alabildiği için Brønsted bazı olarak sınıflandırılır:

$$NH_3(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + OH^-(suda)$$

Çözünmüş amonyak moleküllerinin çok az bir kısmı su ile tepkimeye girerek NH_4^+ ve OH^- iyonlarını oluşturduğundan, amonyak zayıf bir elektrolittir dolayısı ile zayıf bir bazdır.

Laboratuvarda en çok kullanılan baz, sodyum hidroksittir. Ucuzdur ve suda çözünür. Aslında bütün alkali metal hidroksitleri suda çözünürler. En çok kullanılan zayıf baz ise sulu amonyak çözeltisidir. Bu çözelti bazen yanlışlıkla amonyum hidroksit olarak da adlandırılır. Oysa çözeltide NH_4^+ ve OH^- iyonların bulunmasından başka NH_4OH'ın varlığını gösteren herhangi bir kanıt bulunmamaktadır. Bütün 2A Grubu elementleri $M(OH)_2$ şeklinde hidroksitler oluştururlar. Burada M bir toprak alkali metali



Bu sulu amonyak çözeltisi şişesinin hatalı olarak amonyum hidroksit diye etiketlendiğine dikkat ediniz.

ifade eder. Bu hidroksitlerden yalnızca $Ba(OH)_2$ suda çok çözünür. Magnezyum ve kalsiyum hidroksit ilaç sanayinde ve endüstride kullanılır. $Al(OH)_3$ ve $Zn(OH)_2$ gibi diğer metal hidroksitleri suda çözünmez ve baz olarak kullanılmazlar.

Örnek 4.3'de bileşikler, Brønsted asit ve bazları olarak sınıflandırılmaktadır.

Örnek 4.3

Aşağıda verilen her bir türü, sulu çözeltide Brønsted asiti ve bazı olmalarına göre sınıflandırınız: (a) HBr, (b) NO_2^-, (c) HCO_3^-

İzlenecek Yol Brønsted asitlerinin karakteristik özellikleri nelerdir? En az bir H atomu içerirler mi? Amonyak hariç, karşılaşacağınız Brønsted bazlarının çoğu anyondur.

Çözüm (a) HCl'nin asit olduğunu biliyoruz. Br ve Cl'un her ikisi de halojen olduğundan (7A Grubu), HBr'ün de suda HCl gibi iyonlarına ayrışması beklenir:

$$HBr(suda) \longrightarrow H^+(suda) + Br^-(suda)$$

O halde HBr bir Brønsted asitidir.

(b) Çözeltide nitrit iyonları sudan bir proton alarak nitröz asit oluştururlar:

$$NO_2^-(suda) + H^-(suda) \longrightarrow HNO_2(suda)$$

Bu özellik NO_2^- iyonunu Brønsted bazı yapar.

(c) Bikarbonat iyonu suda aşağıdaki gibi iyonlaştığından bir Brønsted asitidir.

$$HCO_3^-(suda) \rightleftharpoons H^-(suda) + CO_3^{2-}(suda)$$

Ayrıca, bir proton alarak karbonik asit oluşturabildiği için aynı zamanda bir Brønsted bazıdır.

$$HCO_3^-(suda) + H^+(suda) \rightleftharpoons H_2CO_3(suda)$$

Yorum HCO_3^- iyonu hem asit hem de baz özelliği gösterdiğine göre *amfoter*dir. Çift yönlü ok tepkimenin her iki yönde (tersinir) olduğunu gösterir.

Benzer problemler: 4.31, 4.32.

Alıştırma Aşağıda verilen her bir türü sulu çözeltide Brønsted asiti ve Brønsted bazı olmalarına göre sınıflandırınız: (a) SO_4^{2-}, (b) HI.

Asit-Baz Nötralleşmesi

Nötralleşme tepkimesi*, bir asit ile bir baz arasında meydana gelen bir tepkimedir.* Sulu çözeltideki asit ve baz tepkimeleri genellikle tuz ve su oluşturur. ***Tuz****, katyon (H^+ hariç) ve anyonlardan (OH^- ve O^{2-} hariç) oluşan iyonik bir bileşiktir.*

Animasyon
Nötralleşme tepkimeleri

$$\text{asit} + \text{baz} \longrightarrow \text{tuz} + \text{su}$$

Örneğin, sofra tuzu olarak bilinen NaCl bir asit baz tepkimesi ürünüdür.

$$HCl(suda) + NaOH(suda) \longrightarrow NaCl(suda) + H_2O(s)$$

Asit-baz tepkimeleri genelde tek yönlü tepkimelerdir

Ancak, bu asit ve bazın her ikisi de kuvvetli elektrolit olduklarından, çözeltide tamamen iyonlaşırlar. Bu iyonik eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$H^-(suda) + Cl^-(suda) + Na^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow Na^+(suda) + Cl^+(suda) + H_2O(s)$$

Buna göre, tepkimeyi net iyonik eşitlik şeklinde şöyle yazabiliriz,

$$H^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow H_2O(s)$$

Burada hem Na^+ hem de Cl^- iyonları gözlemci iyonlardır.

Yukarıdaki tepkimeye eşit mol miktarları ile başlamış olsaydık. tepkime sonunda sadece tuz elde edecektik ve kalan asit ya da baz olmayacaktı. Bu asit-baz nötralleşme tepkimelerinin tipik bir özelliğidir.

Kuvvetli bir baz ile zayıf bir asit olan hidrojen siyanür (HCN) arasındaki tepkime aşağıdaki gibidir.

$$HCN(suda) + NaOH(suda) \longrightarrow NaCN(suda) + H_2O(s)$$

HCN zayıf bir asıt olduğundan çözeltide çok fazla iyonlaşmaz. Dolayısı ıle iyonik eşitlik,

$$HCN(suda) + Na^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow Na^+(suda) + CN^-(suda) + H_2O(s)$$

ve net iyonik eşitlik,

$$HCN(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow CN^-(suda) + H_2O(s)$$

olarak yazılabilir. Sadece Na^+ iyonunun gözlemci iyon olduğuna, OH^- ve CN^- iyonlarının ise gözlemci ıyon olmadıklarına dıkkat ediniz.

Aşağıda moleküler eşitlik olarak verilen tepkimeler de, asıt – baz nötralleşme tepkimelerine birer örnektir:

$$HF(suda) + KOH(suda) \longrightarrow KF(suda) + H_2O(s)$$
$$H_2SO_4(suda) + 2NaOH(suda) \longrightarrow Na_2SO_4(suda) + 2H_2O(s)$$
$$HNO_3(suda) + NH_3(suda) \longrightarrow NH_4NO_3(suda)$$

Son eşitlik ürün olarak su içermediğinden farklı görünmektedir, ancak daha öncede belirttiğimiz gibi NH_3 (*suda*) türünü NH_4^+ ve OH^- şeklinde gösterirsek, son eşıtlık aşağıdaki gibıde yazılabılır.

$$HNO_3(suda) + NH_4^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow NH_4NO_3(suda) + H_2O(s)$$

Örnek 4.4

Aşağıdaki asit-baz tepkimeleri için moleküler. iyonik, net iyonik eşitlikleri yazınız.

(a) hidrobromik asit (*suda*) + baryum hidroksit (*suda*) →

(b) sülfürik asit (*suda*)+ potasyum hidroksit (*suda*) →

İzlenecek Yol İlk yapılacak iş, asit ve bazları kuvvetli veya zayıf olarak tanımlamaktır. HBr'ün kuvvetli bir asit olduğunu H_2SO_4'in ise iyonlaşmanın ilk basamağında kuvvetli ikinci basamağında zayıf asit olduğunu görmüştük. Hem $Ba(OH)_2$ hem de KOH kuvvetli bazdır.

Çözüm (a) Moleküler eşitlik:

$$2HBr(suda) + Ba(OH)_2(suda) \longrightarrow BaBr_2(suda) + 2H_2O(s)$$

İyonik eşitlik :

$$2H^+(suda) + 2Br^-(suda) + Ba^{2+}(suda) + 2OH^-(suda) \longrightarrow Ba^{2+}(suda) + 2Br^-(suda) + 2H_2O(s)$$

(Devamı)

Net iyonik eşitlik:

$$2H^+(suda) + 2OH^-(suda) \longrightarrow 2H_2O(s)$$

veya

$$H^-(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow H_2O(s)$$

Yukarıda, hem Ba^{2+} hem de Br^- gözlemci iyonlardır.

(b) Moleküler eşitlik:

$$H_2SO_4(suda) + 2KOH(suda) \longrightarrow K_2SO_4(suda) + 2H_2O(s)$$

İyonik eşitlik:

$$H^+(suda) + HSO_4^-(suda) + 2K^+(suda) + 2OH^-(suda) \longrightarrow 2K^-(suda) + SO_4^{2-}(suda) + 2H_2O(s)$$

Net iyonik eşitlik:

$$H^+(suda) + HSO_4^-(suda) + 2OH^-(suda) \longrightarrow SO_4^{2-}(suda) + 2H_2O(s)$$

HSO_4^- ın zayıf asit olduğuna ve suda fazlaca iyonlaşmadığına , K^+ nın sadece gözlemci iyon olduğuna dikkat ediniz.

Benzer problem: 4.33(b).

Alıştırma Fosforik asit ve sodyum hidroksitin sulu çözeltileri arasında gerçekleşen tepkime için moleküler, iyonik ve net iyonik eşitlik yazınız.

Gaz Oluşturan Asit-Baz Tepkimeleri

Karbonatlar (CO_3^{2-}), bikarbonatlar (HCO_3^-), sülfitler (SO_3^{2-}) ve sülfürler (S^{2-}) gibi iyonları içeren bazı tuzlar asitlerle tepkimeye girdiğinde gaz ürünler oluştururlar. Örneğin, sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile HCl *(suda)* arasındaki tepkime için moleküler eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$Na_2CO_3(suda) + 2HCl(suda) \longrightarrow 2NaCl(suda) + H_2CO_3(suda)$$

Oluşan karbonik asit kararsızdır ve çözeltide yeterli derişime eriştiğinde aşağıdaki tepkimeyle bozunur:

$$H_2CO_3(suda) \longrightarrow H_2O(s) + CO_2(g)$$

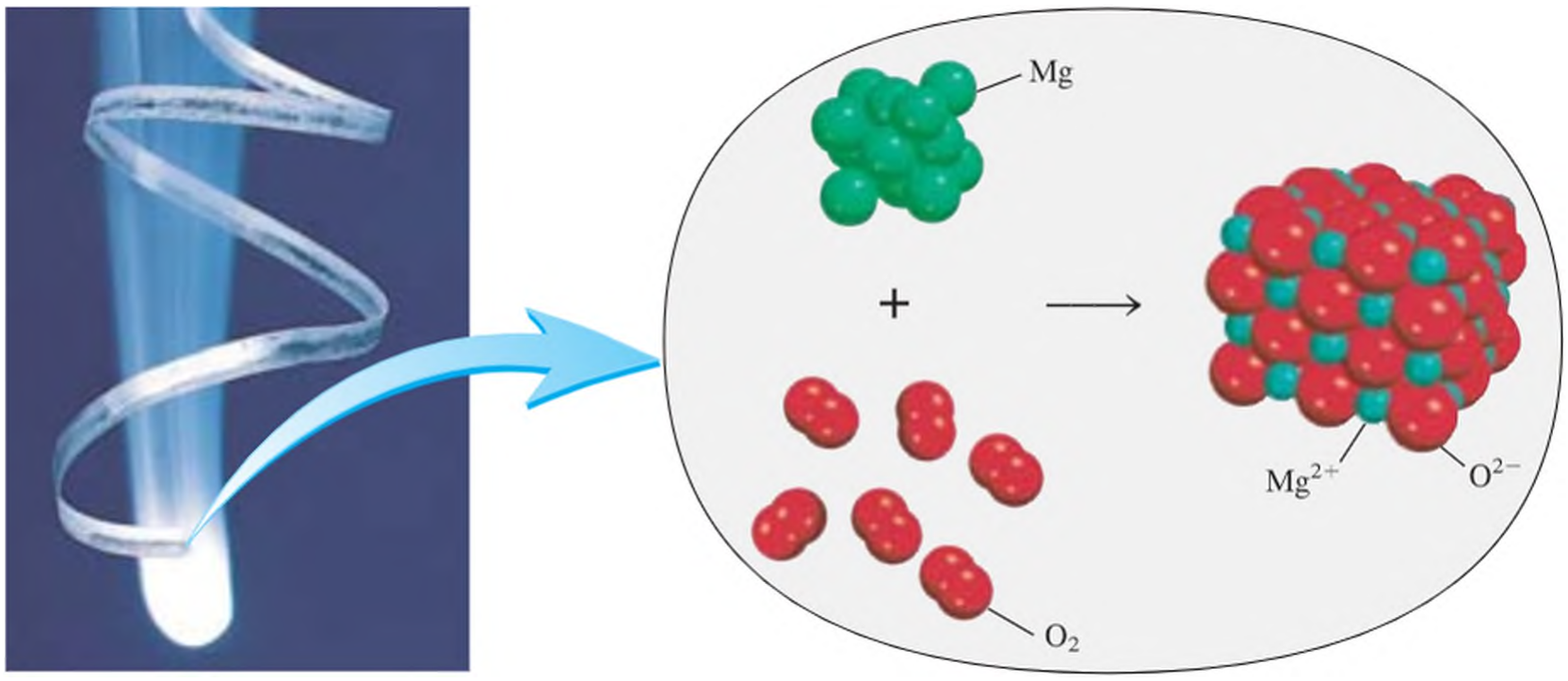
Daha önce bahsettiğimiz tuzlarla ilgili benzer tepkimeler ise aşağıdadır:

$$NaHCO_3(suda) + HCl(suda) \longrightarrow NaCl(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$$
$$Na_2SO_3(suda) + 2HCl(suda) \longrightarrow 2NaCl(suda) + H_2O(s) + SO_2(g)$$
$$K_2S(suda) + 2HCl(suda) \longrightarrow 2KCl(suda) + H_2S(g)$$

4.4 İndirgenme–Yükseltgenme Tepkimeleri

Animasyon
Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri

Asit-baz tepkimeleri proton aktarımına dayanırken, ***indirgenme-yükseltgenme*** ya da ***redoks tepkimelerinin*** *esasını elektron aktarımı* oluşturur. Çevremizdeki tepkimelerin pek çoğu indirgenme-yükseltgenme tepkimeleridir. Bunlar fosil yakıtlarının yanmasından, evlerde kullanılan ağartıcı maddelere kadar çeşitlilik gösterir. Ayrıca, pek çok



Şekil 4.9 *Magnezyum, oksijen ile yanarak magnezyum oksit oluşturur.*

metal ya da ametaller, filizlerinden yükseltgenme-indirgenme tepkimeleriyle elde edilirler.

Çoğu redoks tepkimeleri suda gerçekleşirken, hepsi suda gerçekleşmez. Konumuza iki elementin birleşmesi ile oluşan bir tepkime ile başlayacağız. Magnezyum ve oksijenden magnezyum oksidin (MgO) oluşumunu göz önüne alalım (Şekil 4.9):

Animasyon
Magnezyum ve oksijen tepkimesi

$$2Mg(k) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(k)$$

Magnezyum oksit (MgO), Mg^{2+} ve O^{2-} den oluşan iyonik bir bileşiktir. Bu tepkimede, iki Mg atomu 4 elektronunu, O_2'deki iki O atomuna verir. Aşağıda gösterildiği gibi, önce iki magnezyum atomunun dört elektron kaybettiğini, sonra bir O_2 molekülünün dört elektron kazandığını ve toplam işlemin bu şekilde iki basamaktan oluştuğunu düşünelim.

Animasyon
yükseltgenme-İndirgenme ile Ag_2S oluşumu.

$$2Mg \longrightarrow 2Mg^{2+} + 4e^-$$
$$O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$$

Yukarıdaki tepkimenin her bir basamağı ***yarı tepkime*** *olarak adlandırılır ve bir redoks tepkimesinde yer alan elektronları açıkça gösterir.* Yarı-tepkimelerin toplamı ise net tepkimeyi verir:

$$2Mg + O_2 + 4e^- \longrightarrow 2Mg^{2+} + 2O^{2-} + 4e^-$$

Yükseltgenme yarı- tepkimesinde elektronların ürün olarak, indirgenme tepkimesinde ise tepken olarak yer aldığına dikkat ediniz.

Eğer tepkimenin her iki tarafında yer alan elektronları yok edersek.

$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2Mg^{2+} + 2O^{2-}$$

Son olarak Mg^{2+} ve O^{2-} iyonları MgO oluşturmak üzere birleşirler:

$$2Mg^{2+} + 2O^{2-} \longrightarrow 2MgO$$

Redoks ile ilgili hafızada kalacak bir kısaltma. YKİK: Yükseltgenme kaybetmektir (elektronları) ve indirgenme kazanmaktır (elektronları).

Yükseltgenme tepkimesi, *elektron kaybının olduğu yarı-tepkimedir.* Kimyacılar eskiden yükseltgenme devimini elementlerin oksijenle birleşmesi anlamında kullanırlardı. Ancak şimdi oksijen içermeyen tepkimeleri de kapsayan daha geniş bir anlamı vardır. ***İndirgenme tepkimesi,*** *elektron kazanımının gerçekleştiği yarı-tepkimedir.*

Yükseltgenler her zaman indirgenir, indirgenler her zaman yükseltgenir. Bu açıklama biraz karışık olsa da iki sürecin tanımından kaynaklanmaktadır.

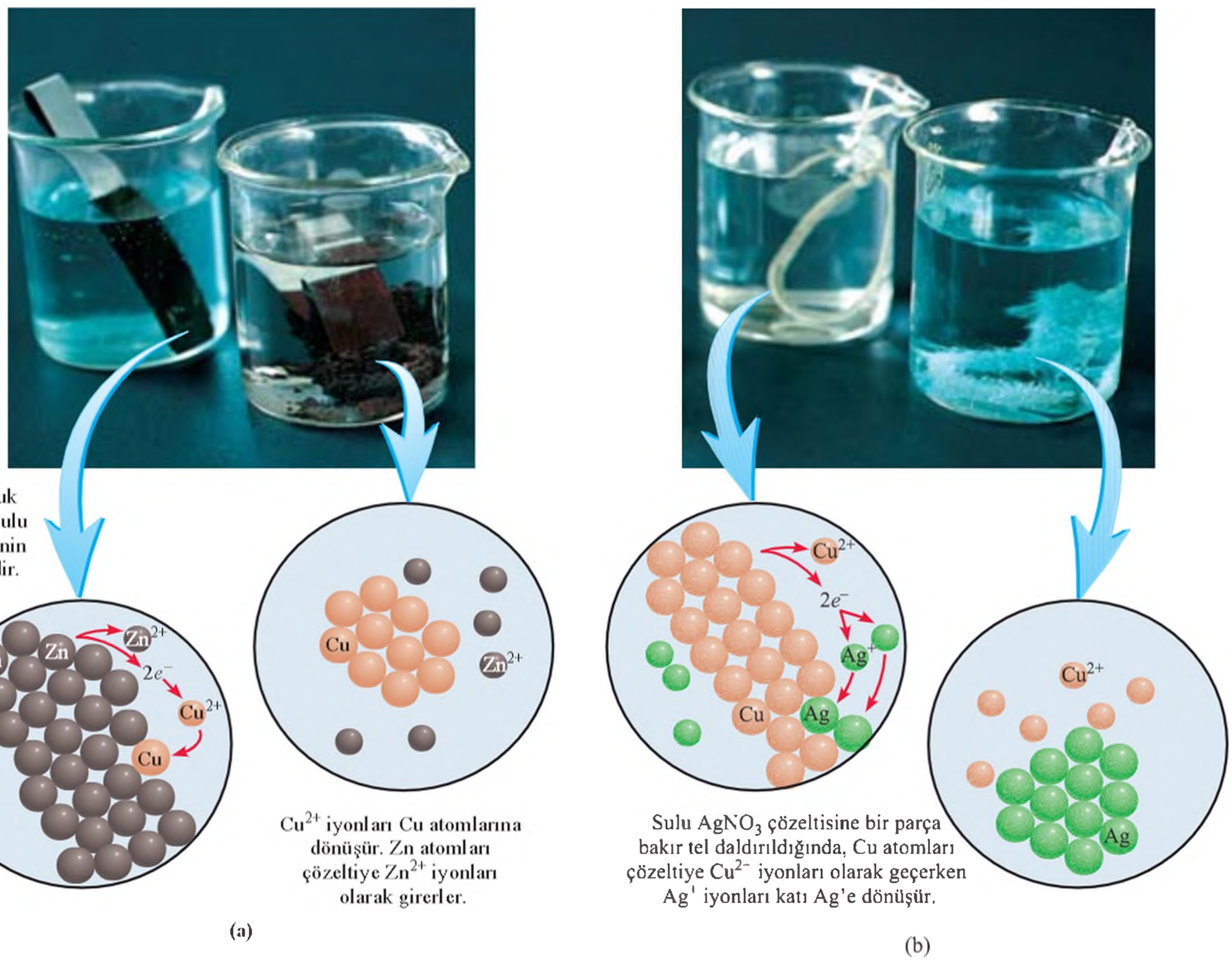
Magnezyum oksit oluşumunda magnezyum yükseltgenir. Magnezyum iki *elektronunu oksijene vererek* oksijeni indirgediğinden, magnezyum bu tepkimede ***indirgen***dir. Bu tepkimede oksijen indirgenirken magnezyumdan *iki elektron alarak* onu yükseltgediğinden, oksijen ***yükseltgen*** *olarak davranır*. Bir redoks tepkimesindeki yükseltgenme derecesi indirgenme derecesine eşit olmalıdır. *Yani* indirgenin kaybettiği elektron sayısı yükseltgenin aldığı elektron sayısına eşit olmalıdır.

Bazı redoks tepkimelerinde elektron aktarımı diğerlerinden daha belirgindir. Bakır (II) sülfat ($CuSO_4$) içeren çözeltiye metalik çinko eklendiğinde çinko, Cu^{2+} yi iki elektron vererek indirger.

$$Zn(k) + CuSO_4(suda) \longrightarrow ZnSO_4(suda) + Cu(k)$$

Bu işlemde, çözelti hidratlaşmış Cu^{2+} nın varlığını gösteren mavi rengini kaybeder (Şekil 4.10):

$$Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + Cu(k)$$



Şekil 4.10 *Çözeltide metal yer değiştirme tepkimeleri. (a) İlk beher: Çinko çubuk, mavi $CuSO_4$ çözeltisine daldırılır. Cu^{2+} iyonları anında Cu metaline indirgenir ve koyu bir tabaka oluşur. İkinci beher: Zamanla Cu^{2+} iyonlarının çoğu indirgenir ve çözelti renksizleşir. (b) İlk beher: Bir parça Cu tel renksiz $AgNO_3$ çözeltisine daldırılır. Ag^+ iyonları Ag metaline indirgenir. İkinci beher: Zaman ilerledikçe, Ag^+ iyonların büyük bir kısmı indirgenir ve hidratlaşmış Cu^{2+} iyonlarının varlığından dolayı çözelti karakteristik mavi rengi alır.*

Yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimeleri aşağıdaki gibidir.

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

Benzer bir biçimde metalik bakır, gümüş nitrat ($AgNO_3$) çözeltisindeki gümüş iyonlarını indirger:

Animasyon
Cu'ın $AgNO_3$ ile indirgenmesi

$$Cu(k) + 2AgNO_3(suda) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(suda) + 2Ag(k)$$

veya kısaca,

$$Cu(k) + 2Ag^+(suda) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2Ag(k)$$

Yükseltgenme Basamağı

Elektron kaybetme ve elektron kazanmayı içeren yükseltgenme–indirgenme kavramı, MgO gibi iyonik bileşiklere ve Cu^{2+} iyonlarının Zn tarafından indirgenmesine uyar. Ancak, bu tanımlama hidrojen klorür (HCl) ve kükürt dioksit (SO_2) gibi bileşiklerin oluşumunu doğru olarak açıklamaz:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$
$$S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

HCl ve SO_2 iyonik bileşikler değil, moleküler bileşiklerdir. Bu bileşiklerin oluşumunda MgO'de olduğu gibi doğrudan elektron aktarımı olmaz. Yine de kimyacılar deneysel ölçümlerden, kısmi elektron aktarımı göstermesinden dolayı (elektron aktarımları HCl'de H'den Cl'a ve SO_2'de S'den O'ya) bu tür tepkimeleri redoks tepkimesi olarak ele alırlar.

Bir redoks tepkimesinde elektron aktarımını izlemek için ürün ve tepkenlerin yükseltgenme basamağının belirlenmesi gerekir. Bir atomun ***yükseltgenme basamağı,*** *eğer elektron aktarımı tamamıyla gerçekleşmişse, moleküldeki veya iyonik bileşikteki atomun yük sayısıdır*. Örneğin yukarıda verilen HCl ve SO_2 oluşumunu tekrar şöyle yazabiliriz:

$$\overset{0}{H_2}(g) + \overset{0}{Cl_2}(g) \longrightarrow \overset{+1\,-1}{2HCl}(g)$$

$$\overset{0}{S}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow \overset{+4\,-2}{SO_2}(g)$$

Yukarıda verilen tepkimelerde, elementlerin üzerindeki sayılar yükseltgenme basamağıdır. Her iki eşitlikte de tepkenlerdeki atomlar üzerinde yük yoktur ve bu nedenle yükseltgenme basamakları sıfırdır. Ürün molekülleri için elektron aktarımının tam olarak gerçekleştiği ve atomların elektron aldıkları veya verdikleri kabul edilir. Sonuç olarak yükseltgenme basamağı "aktarılan" elektron sayısını verir.

Yükseltgenme basamakları elementlerin yükseltgendiğini ya da indirgendiğini bir bakışta anlamanızı sağlar. Yukarıdaki örnek, hidrojen ve kükürtün yükseltgenme basamağında bir artış olduğunu, dolayısıyla yükseltgendiklerini gösterir. Klor ve oksijen ise indirgenmekte yani yükseltgenme basamağı başlangıca göre azalmaktadır. HCl'deki H ve Cl'un yükseltgenme basamakları (+1 ve −1) toplamının sıfır olduğuna dikkat edelim. Benzer şekilde, S'ün yükseltgenme basamağı (+4) ile ve iki oksijen atomu-

num [2 × (−2)] yükseltgenme basamakları toplandığında, toplam yük sıfırdır. HCl ve SO_2 nötür olduklarından yükler birbirine eşit olmalıdır.

Yükseltgenme basamaklarını bulmak için aşağıdaki kuralları izlemek yararlı olur:

1. Serbest elementlerin (bağ yapmadıkları durumda) yükseltgenme basamağı sıfırdır. Bu yüzden H_2, Br_2, Na, Be, K, O_2 ve P_4'deki her bir atomun yükseltgenme basamağı aynıdır ve sıfırdır.
2. Tek atomlu iyonlarda (monoatomik iyonlar) yükseltgenme basamağı iyonun yüküne eşittir. Bundan dolayı Li^+ iyonu +1, Ba^{2+} iyonu +2, Fe^{3+} iyonu +3, I^- iyonu −1, O^{2-} iyonu −2 yükseltgenme basamağına sahiptir. Alkali metallerin bileşiklerinde yükseltgenme basamakları +1, toprak alkali metallerin yükseltgenme basamakları +2'dir. Alüminyumun bütün bileşiklerinde yükseltgenme basamakları +3'tür.
3. Oksijenin pek çok bileşiğinde yükseltgenme basmağı −2'dir (örneğin MgO ve H_2O), ancak hidrojen peroksitte (H_2O_2) ve peroksit iyonunda (O_2^{2-}), −1'dir.
4. Hidrojenin yükseltgenme basamağı metallerle tek başına oluşturduğu ikili bileşikler dışında +1'dir. Metallerle oluşturduğu bileşiklerde ise −1'dir (örneğin, LiH, NaH, CaH_2).
5. Flor *bütün* bileşiklerinde −1 yükseltgenme basamağına sahiptir. Diğer halojenler (Cl, Br, ve I) bileşiklerinde halojenür iyonları halinde bulunduklarında negatif yükseltgenme basamağına sahiptirler. Ancak, oksiasit ve oksianyonlarda olduğu gibi oksijenle oluşturdukları bileşiklerde (bak.Kesim 2.7) pozitif yükseltgenme basamağına sahiptirler.
6. Nötür bir molekülde atomların yükseltgenme basamakları toplamı sıfır olmalıdır. Birden fazla atom içeren iyonlarda (poliatomik iyonlar) elementlerin yükseltgenme basamakları toplamı iyon yüküne eşit olmalıdır. Örneğin bir amonyum iyonunda (NH_4^+) azotun yükseltgenme basamağı −3, hidrojeninki +1'dir. Bu yüzden yükseltgenme basamakları toplamı $-3 + 4(+1) = +1$'dir. Bu da net iyon yüküne eşittir.
7. Yükseltgenme basamağı tam sayı olmak zorunda değildir. Örneğin süperoksit (O_2^-) iyonundaki oksijenin yükseltgenme basamağı $-\frac{1}{2}$'dir.

Yukarıda verilen kuralları Örnek 4.5'de uygulayalım.

Örnek 4.5

Aşağıda verilen iyon ve bileşiklerdeki elementlerin yükseltgenme basamaklarını belirleyiniz. (a) Li_2O, (b) HNO_3, (c) $Cr_2O_7^{2-}$.

İzlenecek Yol Yükseltgenme basamaklarını belirlemek için yukarıda verilen kuralları izleriz. Alkali metallerin hepsinin yükseltgenme basamaklarının +1, çoğu bileşiklerinde hidrojenin+1 ve oksijenin −2 yükseltgenme basamaklarına sahip olduğunu hatırlayınız.

Çözüm (a) Kural 2'ye göre lityumun yükseltgenme basamağının +1 (Li^+) ve oksijenin yükseltgenme basamağının −2 (O^{2-}) olduğunu görürüz.

(b) Burada verilen formül nitrik asidin formülüdür. Nitrik asit suda iyonlaşarak H^+ ve NO_3^- iyonlarını verir. 4. kuraldan H'nin +1 yükseltgenme basamağına sahip olduğunu görürüz. Buna göre diğer grup (nitrat iyonu) net olarak −1 yükseltgenme

(Devamı)

basamağına sahip olmalıdır. Oksijenin yükseltgenme basamağı −2 olduğuna göre azotun yükseltgenme basamağını x ile gösterirsek nitrat iyonu şöyle yazılabilir:

$$[N^{(x)}O_3^{(2-)}]^-$$

veya
$$x + 3(-2) = -1$$
$$x = +5$$

(c) 6. kuraldan dikromat iyonunda, $Cr_2O_7^{2-}$, yükseltgenme basamaklarının toplamının −2 olması gerektiğini anlıyoruz. Oksijenin yükseltgenme basamağının −2 olduğunu bildiğimize göre yapacağımız tek şey Cr'un y ile gösterdiğimiz yükseltgenme basamağını bulmaktır. Dikromat iyonunu şöyle yazabiliriz.

$$[Cr_2^{(y)}O_7^{(2-)}]^{2-}$$

veya
$$2(y) + 7(-2) = -2$$
$$y = +6$$

Kontrol Her örnekte, atomların yükseltgenme basamakları toplamı türlerin üzerindeki net yüke eşit midir?

Alıştırma Verilen şu bileşik ve iyondaki elementlerin yükseltgenme basamaklarını belirleyiniz: (a) PF_3, (b) MnO_4^-.

Benzer problemler: 4.47, 4.49.

Şekil 4.11'de birçok elementin periyodik çizelgedeki yerleri ve elementin bilinen yükseltgenme basamakları görülmektedir. Bu çizelgeyi şöyle özetleyebiliriz.

- Metal elementlerin yalnızca pozitif yükseltgenme basamakları varken, ametal elementler hem pozitif hem de negatif yükseltgenme basamaklarına sahip olabilirler.
- 1A – 7A Grubu elementlerinin en yüksek yükseltgenme basamakları grup numarasına eşittir. Örneğin; halojenler 7A grubundadır ve olabilecek en yüksek yükseltgenme basamağı +7'dir.
- Geçiş metalleri (1B, 3B-8B Grupları) genelde birden çok yükseltgenme basamaklarına sahiptirler.

Redoks Tepkimelerinin Türleri

Çok bilinen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinden bazıları birleşme, bozunma, yanma ve yer değiştirme tepkimeleridir. Daha kapsamlı bir türü ise yine bu bölümde anlatılacak olan yarılma(disproporsiyon) tepkimeleridir.

Birleşme Tepkimeleri

Birleşme tepkimesi, iki *ya da daha fazla maddenin tek bir ürün oluşturmak üzere bir araya geldiği tepkimedir.* Şekil 4.12 bazı bileşme tepkimelerini göstermektedir. Örneğin;

Doğadaki her birleşme tepkimesi redoks tepkimesi değildir. Aynı şey ayrışma tepkimeleri için de geçerlidir.

$$\overset{0}{S}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow \overset{+4\ -2}{SO_2}(g)$$

$$\overset{0}{2Al}(s) + \overset{0}{3Br_2}(l) \longrightarrow \overset{+3\ -1}{2AlBr_3}(s)$$

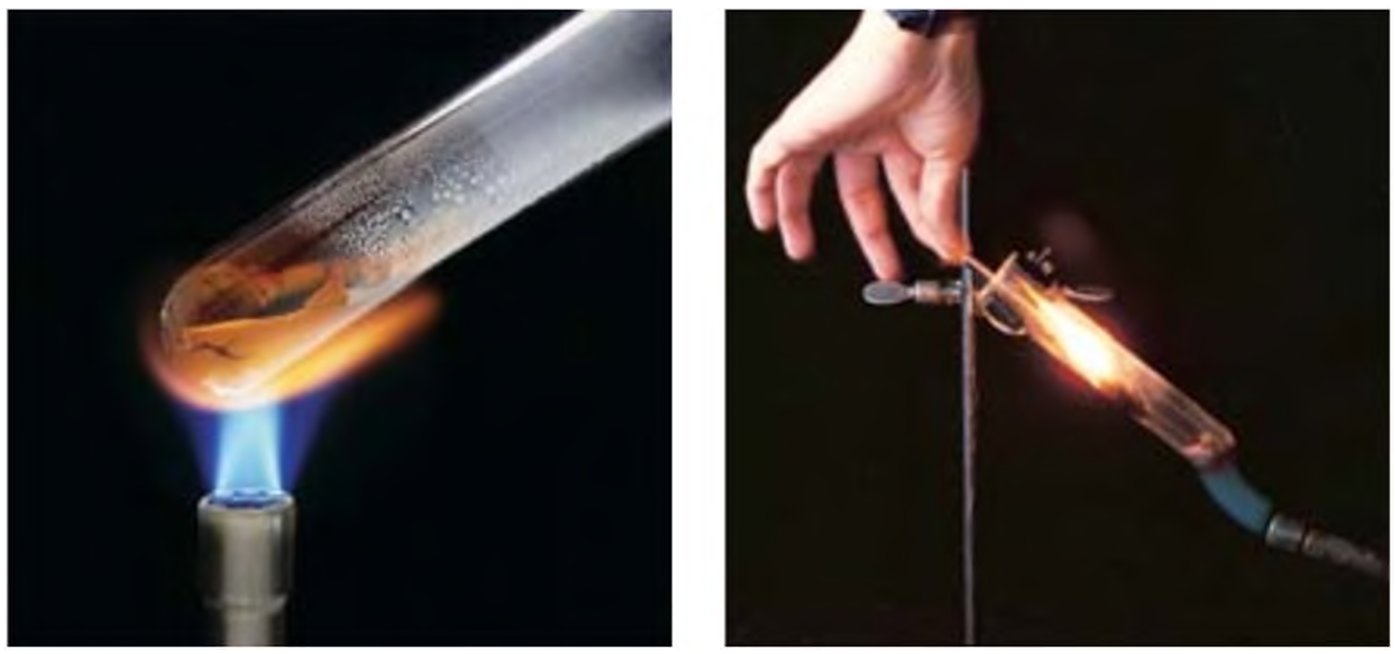
1 1A												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** +1 −1	2 2A																2 **He**
3 **Li** +1	4 **Be** +2											5 **B** +3	6 **C** +4 +2 −4	7 **N** +5 +4 +3 +2 +1 −3	8 **O** +2 $+\frac{1}{2}$ −1 −2	9 **F** −1	10 **Ne**
11 **Na** +1	12 **Mg** +2	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 **Al** +3	14 **Si** +4 −4	15 **P** +5 +3 −3	16 **S** +6 +4 +2 −2	17 **Cl** +7 +6 +5 +4 +3 +1 −1	18 **Ar**
19 **K** +1	20 **Ca** +2	21 **Sc** +3	22 **Ti** +4 +3 +2	23 **V** +5 +4 +3 +2	24 **Cr** +6 +5 +4 +3 +2	25 **Mn** +7 +6 +4 +3 +2	26 **Fe** +3 +2	27 **Co** +3 +2	28 **Ni** +2	29 **Cu** +2 +1	30 **Zn** +2	31 **Ga** +3	32 **Ge** +4 −4	33 **As** +5 +3 −3	34 **Se** +6 +4 −2	35 **Br** +5 +3 +1 −1	36 **Kr** +4 +2
37 **Rb** +1	38 **Sr** +2	39 **Y** +3	40 **Zr** +4	41 **Nb** +5 +4	42 **Mo** +6 +4 +3	43 **Tc** +7 +6 +4	44 **Ru** +8 +6 +4 +3	45 **Rh** +4 +3 +2	46 **Pd** +4 +2	47 **Ag** +1	48 **Cd** +2	49 **In** +3	50 **Sn** +4 +2	51 **Sb** +5 +3 −3	52 **Te** +6 +4 −2	53 **I** +7 +5 +1 −1	54 **Xe** +6 +4 +2
55 **Cs** +1	56 **Ba** +2	57 **La** +3	72 **Hf** +4	73 **Ta** +5	74 **W** +6 +4	75 **Re** +7 +6 +4	76 **Os** +8 +4	77 **Ir** +4 +3	78 **Pt** +4 +2	79 **Au** +3 +1	80 **Hg** +2 +1	81 **Tl** +3 +1	82 **Pb** +4 +2	83 **Bi** +5 +3	84 **Po** +2	85 **At** −1	86 **Rn**

Şekil 4.11 *Elementlerin bileşiklerindeki yükseltgenme basamakları. Yaygın olan yükseltgenme basamakları renkli gösterilmiştir.*



(a) (b) (c)

Şekil 4.12 *Bazı basit birleşme redoks tepkimeleri. (a) Kükurdün, kükürt dioksit oluşturmak üzere havada yanması. (b) Sodyumun, sodyum klorür oluşturmak üzere klorla yanması. (c) Alüminyumun, alüminyum bromür oluşturmak üzere bromla tepkimesi.*



(a) (b)

Şekil 4.13 *(a) Cıva(II) oksitin ısıtılarak cıva ve oksijene bozunması. (b) potasyum kloratın ($KClO_3$) ısıtılması sonucu açığa çıkan oksijen tahta kıymıklarının yanmasını şiddetlendirir.*

Bozunma Tepkimeleri

Bozunma tepkimeleri birleşme tepkimelerinin tersidir. ***Bozunma tepkimesi****. bir bileşiğin iki ya da daha fazla bileşene ayrıldığı tepkimedir (Şekil 4.13).* Örneğin:

Sadece yükseltgenmiş ya da indirgenmiş elementler için yükseltgenme basamağını gösteririz.

$$\overset{+2\ -2}{2HgO(k)} \longrightarrow \overset{0}{2Hg(s)} + \overset{0}{O_2(g)}$$

$$\overset{+5\ -2}{2KClO_3(k)} \longrightarrow \overset{-1}{2KCl(k)} + \overset{0}{3O_2(g)}$$

$$\overset{+1\ -1}{2NaH(k)} \longrightarrow \overset{0}{2Na(k)} + \overset{0}{H_2(g)}$$

Yanma Tepkimeleri

Yanma tepkimesi, *bir* maddenin oksijenle tepkimeye girerek genellikle ısı ve ışığın *açığa çıktığı alev oluşturan tepkimedir*. Daha önce açıklandığı gibi magnezyum ve kükürdün. oksijen ile verdikleri tepkimeler yanma tepkimeleridir. Diğer bir örnek de günlük yaşamda ısınma ve yemek pişirmede kullanılan doğal gazın bir bileşeni olan propanın (C_3H_8) yanmasıdır:

Bütün yanma tepkimeleri redoks işlemidir.

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(s)$$

Organik bileşiklerde C atomunun yükseltgenme basamağının belirlenmesi daha kapsamlıdır. Burada biz sadece O atomların 0 ile −2 arasında değişen yükseltgenme basamaklarına odaklanacağız.

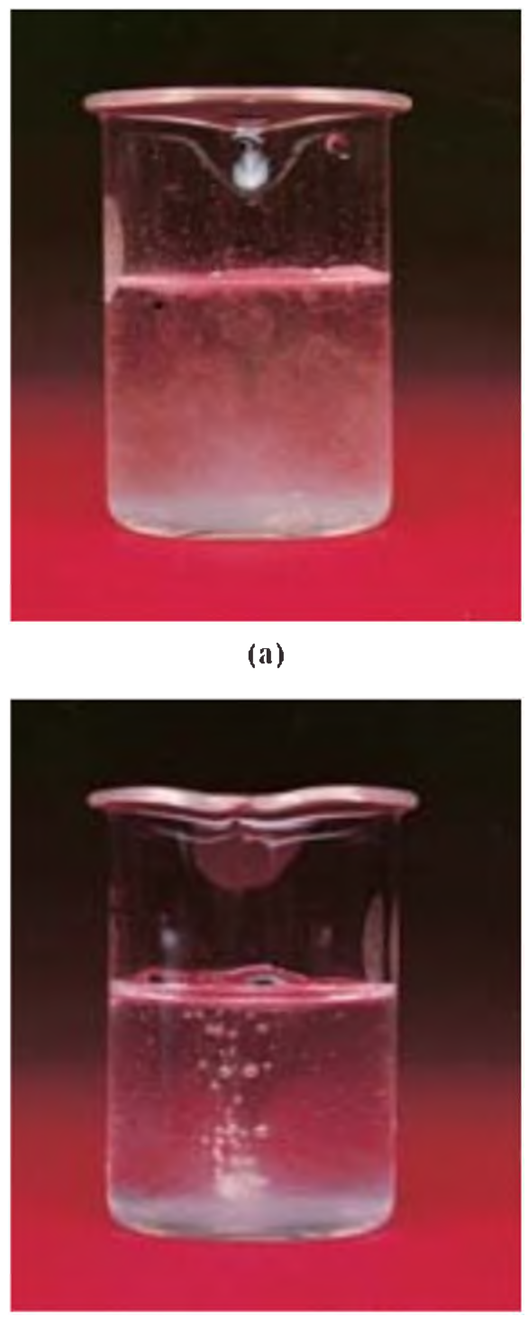
Yer değiştirme Tepkimeleri

Yer değiştirme ***tepkimesinde,*** *bir bileşikteki iyon ya da atom başka bir elementin iyonu ya da atomuyla yer değiştirir*. Yer değiştirme tepkimelerinin çoğu şu üç alt sınıflandırmadan birine uyar. Bunlar; hidrojen yer değiştirmesi, metal yer değiştirmesi ve halojen yer değiştirmesidir.

1. Hidrojen Yer değiştirmesi. Metal elementleri arasında tepkime yatkınlıkları en fazla olan alkali metallerin tamamı ve bazı toprak alkali metaller (Ca, Sr ve Ba) soğuk suda hidrojenle yer değiştirme tepkimesi verirler (Şekil 4.14).

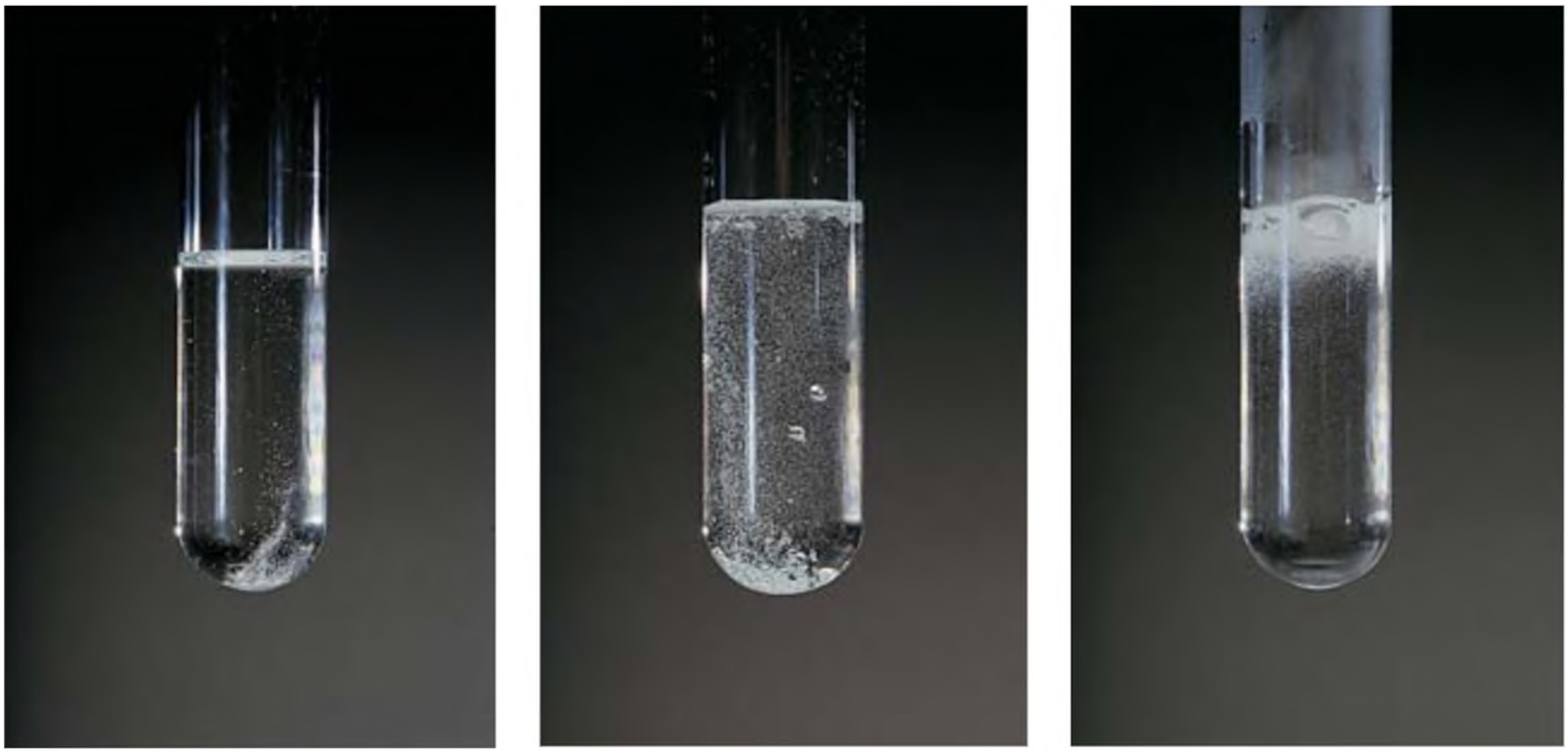
$$\overset{0}{2Na(k)} + \overset{+1}{2H_2O(s)} \longrightarrow \overset{+1\ +1}{2NaOH(suda)} + \overset{0}{H_2(g)}$$

$$\overset{0}{Ca(k)} + \overset{+1}{2H_2O(s)} \longrightarrow \overset{+2\ +1}{Ca(OH)_2(k)} + \overset{0}{H_2(g)}$$



(a) (b)

Şekil 4.14 *(a) Sodyum (Na) ve (b) kalsiyumun (Ca) soğuk su ile tepkimesi. Sodyumun su ile tepkimesi kalsiyumun su ile tepkimesinden çok daha hızlıdır.*



(a) (b) (c)

Şekil 4.15 *(a) Demir (Fe), (b) çinko (Zn) ve (c) magnezyumun (Mg) ile hidroklorik asit (HCl) tepkimesinden hidrojen gazı ve metal klorürlerin ($FeCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$) oluşumu. Bu metallerin tepkimeye yatkınlıkları hidrojen gazının açığa çıkma hızı ile belirlenir. Hidrojen gazı çıkışı, tepkime yatkınlığı daha az olan Fe ile yavaş, tepkime yatkınlığı daha çok olan Mg ile hızlıdır.*

Su ile tepkime vermeyen metaller de dahil olmak üzere, çok sayıda metal, asit hidrojeni ile yer değiştirir. Örneğin, çinko (Zn) ve magnezyum (Mg) soğuk su ile tepkime vermezken, hidroklorik asitle aşağıdaki tepkimeleri verirler.

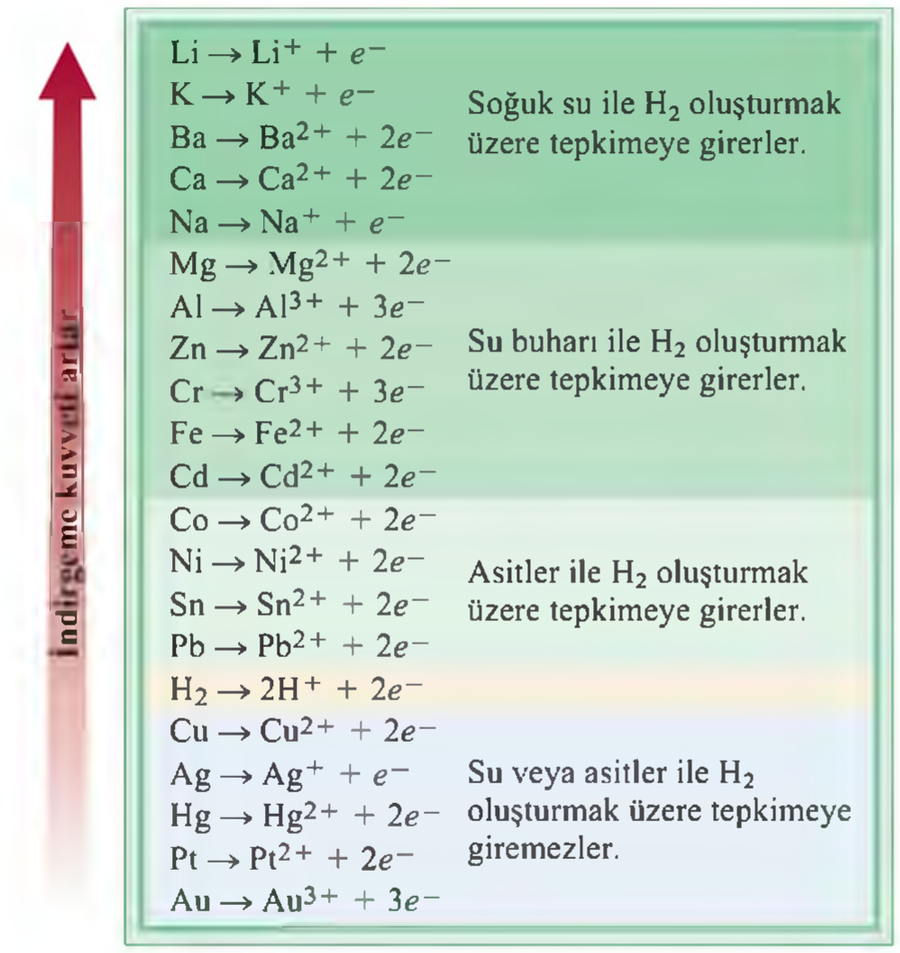
$$\overset{0}{Zn}(k) + 2H\overset{+1}{Cl}(suda) \longrightarrow \overset{+2}{Zn}Cl_2(suda) + \overset{0}{H_2}(g)$$

$$\overset{0}{Mg}(k) + 2H\overset{+1}{Cl}(suda) \longrightarrow \overset{+2}{Mg}Cl_2(suda) + \overset{0}{H_2}(g)$$

Demir (Fe), çinko (Zn) ve magnezyumun (Mg) hidroklorik asit (HCl) ile tepkimesi Şekil 4.15'de görülmektedir. Bu tepkimeler laboratuvarda hidrojen gazı elde etmek için kullanılır.

2. Metal Yer değiştirmesi. Bir bileşikteki metal temel haldeki diğer bir metal ile yer değiştirebilir. Daha önce çinkonun bakır iyonları ile, bakırın ise gümüş iyonları ile yer değiştirdiğini görmüştük (bak. s.134). Bu metallerin rolleri değiştirilirse tepkime olmaz. Yani, çinko sülfat çözeltisi içinde bakır metali çinko iyonuyla veya bakır nitrat çözeltisindeki gümüş metali bakır iyonu ile yer değiştirmez.

Bir metal ya da hidrojenin yer değiştirme tepkimesi verip vermeyeceğini öngörmenin en kolay yolu Şekil 4.16'da verilen ***etkinlik serisini*** (bazen *elektrokimyasal seri* olarak adlandırılır) dikkate almaktır. Aslında etkinlik *serisi, tartıştığımız yer değiştirme tepkimelerine benzer pek çok tepkimenin özetidir.* Bu seriye göre hidrojenin üzerindeki herhangi bir metal, su veya asidin hidrojeni ile yer değiştirecektir. Bunun tersine, hidrojenin altındaki metaller ne asit ile ne de suyla tepkime vermeyeceklerdir. Aslında bu seride yer alan herhangi bir metal, kendi altındaki herhangi bir metalle (bir bileşikte bulunan) tepkimeye girecektir. Örneğin, Zn bakırın üzerinde yer almakta ve bunun için çinko metali bakır sülfat çözeltisindeki bakır iyonu ile yer değiştirebilir.



Şekil 4.16 *Metallerin etkinlik sırası. Metaller asit ya da sudaki hidrojen ile yer değiştirebilme etkinliklerine göre sıralanmıştır. Burada Li (lityum) en etkin, altın (Au) ise en az etkin olan metaldir.*

Metal yer değiştirme tepkimeleri metalürjide cevherden saf metali ayırma amacı ile kullanılır. Örneğin vanadyum, vanadyum(V)oksitin kalsiyum ile muamele edilmesi ile elde edilir:

$$V_2O_5(k) + 5Ca(s) \longrightarrow 2V(s) + 5CaO(k)$$

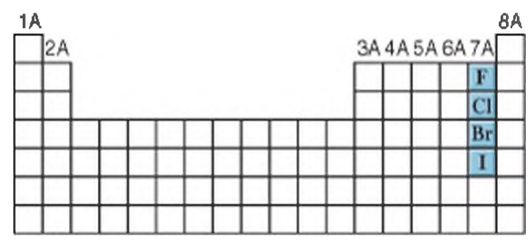
Benzer bir biçimde titanyum da titanyum (IV) klorürden elde edilir.

$$TiCl_4(g) + 2Mg(s) \longrightarrow Ti(k) + 2MgCl_2(s)$$

Her durumda indirgen olarak davranan metal, etkinlik serisinde indirgenen metalın (Ca, V'nin üzerinde ve Mg, Ti' nin üzerindendir) üzerindedir. Bölüm 18'de bu tip tepkimeler ile ilgili daha fazla örnek göreceğiz.

3. Halojen Yer değiştirmesi. Yerdeğiştirme tepkimelerinde, halojenlerin davranışlarını özetleyen bir diğer etkinlik serisi aşağıdaki gibidir:

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$



Halojenler

Bu elementlerin yükseltgeme güçleri 7A Grubunda yukarıdan aşağıya gidildikçe, yani flordan iyoda doğru, azalır. Buna göre flor molekülü çözeltideki klorür, bromür ya da iyodür iyonlarıyla yer değiştirebilir. Gerçekte flor molekülünün tepkimeye girme yatkınlığı öylesine büyüktür ki, çözeltideki su ile kuvvetli bir tepkime verdiğinden bu tepkimeler sulu çözeltilerde gerçekleştirilemez. Buna karşın, klor molekülü sulu çözeltide bromür ve iyodür iyonları ile yer değiştirebilir. Halojenlerin yer değiştirme tepkimeleri:

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{-1}{KBr}(suda) \longrightarrow 2\overset{-1}{KCl}(suda) + \overset{0}{Br_2}(s)$$

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{-1}{NaI}(suda) \longrightarrow 2\overset{-1}{NaCl}(suda) + \overset{0}{I_2}(ks)$$

İyonik eşitlikler:

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{-1}{Br}(suda) \longrightarrow 2\overset{-1}{Cl^-}(suda) + \overset{0}{Br_2}(s)$$

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{-1}{I^-}(suda) \longrightarrow 2\overset{-1}{Cl^-}(suda) + \overset{0}{I_2}(k)$$

Brom molekülü, çözeltideki iyodür iyonu ile yer değiştirebilir:

$$\overset{0}{Br_2}(s) + 2\overset{-1}{I^-}(suda) \longrightarrow 2\overset{-1}{Br^-}(suda) + \overset{0}{I_2}(k)$$

Yukarıdaki halojenlerin rolleri ters çevrildiğinde tepkime olmaz. Buna göre, brom molekülü klorür iyonlarıyla, iyot molekülü de bromür ve klorür iyonlarıyla yer değiştiremez.

Halojen yer değiştirme tepkimelerinin doğrudan endüstriyel uygulamaları vardır. Metal olmayan elementler arasında halojenler grup olarak tepkime yatkınlığı en yüksek olanlardır. Hepsi kuvvetli yükseltgendirler. Bunun sonucu olarak doğada serbest element olarak değil, metaller ile bileşmiş halde bulunurlar. Bu dört element arasında klor en önemli endüstriyel kimyasaldır. 2010 yılında Birleşik Devletler'de 11,3 milyar ton klor üretilmiş olup, en çok üretilen kimyasallar arasında onuncu sıradadır. Bromun yıllık üretimi klorun yüzde biri kadardır, flor ve iyot daha da az üretilmektedir.

Halojenlerin halojenürlerden geri kazanımı yükseltgeme ile olup aşağıdaki gibidir:

$$2X^- \longrightarrow X_2 + 2e^-$$

Brom dumanlı bir kırmızı sıvıdır.

Burada X halojen elementini temsil etmektedir. Deniz suyu ve tuz yatakları ile temas halinde olan yer altı suları Cl^-, Br^- ve I^- iyonları açısında zengindir. Florit (CaF_2), kriyolit (Na_3AlF_6) gibi mineraller flor elde edilmesinde kullanılırlar. Flor bilinen en kuvvetli yükseltgendir ve dolayısıyla F^- ü kimyasal olarak F_2'ye dönüştürme yolu yoktur. Detayları Bölüm 18'de tartışılacak olan bu yükseltgeme, sadece elektrolitik anlamda yapılabilir. Endüstride, klor da flor gibi bu yolla üretilir.

Klor, suyu değil ancak Br^- ü yükseltgeyebilecek kuvvette olduğundan, endüstriyel olarak brom, Br^- ün klor ile yükseltgenmesi ile hazırlanır:

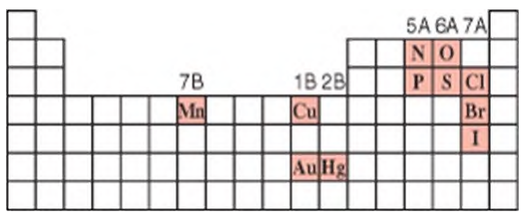
$$2Br^-(suda) \longrightarrow Br_2(s) + 2e^-$$



Şekil 4.17 *Sanayide sıvı brom, Br^- iyonları içeren sulu çözeltinin klor ile yükseltgenmesiyle elde edilir.*

Br^- iyonlarının en zengin kaynaklarından biri Ölü Deniz'de olup, Ölü Deniz'de çözünmüş tüm maddelerin kütlece milyonda yaklaşık 4000 birimi (400 ppm) Br^-'dur. Br^- iyonlarının yükseltgenmesinden sonra oluşan brom, çözeltinin üzerine uygulanan hava üflenmesi ile uzaklaştırılır. Daha sonra hava –brom karışımı bromu yoğunlaştırmak için, soğutulur (Şekil 4.17).

İyot da deniz suyundan ve tuzlu yeraltı sularından I^- iyonlarının klor ile yükseltgenmesiyle elde edilir. Aynı kaynakta Br^- ve I^- iyonları her zaman bulunduğundan, her ikisi de klorla yükseltgenir. Buna karşın, Br_2'un I_2'den ayrılması iyodun suda az çözünmesi sebebi ile nispeten kolaydır. Hava üfleme işlemi bromun büyük bir kısmını uzaklaştıracağından iyoda etki etmeyecektir.



Yarılma tepkimesi verme olasılığı yüksek elementler.

Yarılma (Disproporsiyonlanma) Tepkimesi

Özel bir tür redoks tepkimesi yarılma tepkimesidir. ***Yarılma tepkimesinde***, *bir yükseltgenme basamağında bulunan element aynı anda hem yükseltgenir hem de indirgenir.* Yarılma tepkimesinde, bir tepken *her zaman* en az üç yükseltgenme basamağı bulunan bir element içerebilmelidir. Elementin kendisi ara bir yükseltgenme halinde

olur; böylelikle o elementin hem yükseltgenmiş hem de indirgenmiş ürünleri bulunur. Hidrojen peroksitin bozunması yarılma tepkimesine bir örnektir:

$$\overset{-1}{2H_2O_2}(suda) \longrightarrow \overset{-2}{2H_2O}(s) + \overset{0}{O_2}(g)$$

H'de +1 yükseltgenme basamağı sayısının değişmediğine dikkat ediniz.

Burada oksijenin (−1) yükseltgenme basamağı hem O_2'de sıfıra artar, hem de H_2O'da −2' ye iner. Bir başka örnek de moleküler klor ile NaOH çözeltisi arasındaki tepkimedir:

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2OH^-(suda) \longrightarrow \overset{+1}{ClO^-}(suda) + \overset{-1}{Cl^-}(suda) + H_2O(s)$$

Bu tepkime, ev tipi ağartıcıların oluşumunu anlatır. Burada hipoklorit iyonu (ClO^-) renkli lekeleri yükseltger ve onları renksiz hale getirir.

Son olarak, redoks tepkimeleri ile asit-baz tepkimelerinin karşılaştırılması ilginçtir. Asit-baz tepkimeleri proton aktarımı, redoks tepkimeleri ise elektron aktarımını içerdiğinden benzerdir. Buna karşın, asit baz tepkimelerinin belirlenmesi her zaman bir asit ve bir baz içerdiğinden kolayken, redoks tepkimelerinin belirlenmesi için böyle kolay bir yöntem yoktur. Tek emin yol, tepken ve ürünlerdeki bütün elementlerin yükseltgenme basamağını kontrol etmektir. Yükseltgenme basamaklarındaki herhangi bir değişiklik, tepkimenin yükseltgenme-indirgenme tepkimesi olduğunu *garantiler*.

Örnek 4.6'da, farklı türdeki redoks tepkimelerinin sınıflandırılması gösterilmiştir.

Örnek 4.6

Aşağıdaki redoks tepkimelerini sınıflandırıp, elementlerin yükseltgenme basamaklarındaki değişimleri belirtiniz.

(a) $2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$

(b) $6Li(k) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(k)$

(c) $Ni(k) + Pb(NO_3)_2(suda) \longrightarrow Pb(k) + Ni(NO_3)_2(suda)$

(d) $2NO_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow HNO_2(suda) + HNO_3(suda)$

İzlenecek Yol Birleşme tepkimesi, bozunma tepkimesi, yer değiştirme tepkimesi ve yarılma tepkime tanımlarını yeniden gözden geçiriniz.

Çözüm (a) Bir tepken iki farlı ürüne dönüştüğünden bu bir bozunma tepkimesidir. N'un yükseltgenme basamağı +1'den 0'a değişirken, O'nin ki −2'den 0'a değişir.

(b) İki tepken bir ürün oluştuğundan bu bir birleşme tepkimesidir. Lityumun yükseltgenme basamağı 0'dan + 1'e değişirken, N atomunun 0'dan −3'e değişir.

(c) Bu bir metal yer değiştirme tepkimesidir. Nikel metali Pb^{2+} iyonu ile yer değiştirir yani onu indirger. Ni'in yükseltgenme basamağı 0'dan + 2'ye artarken Pb'nin +2'den 0'a azalır.

(d) N'nin yükseltgenme basamağı NO_2'de +4, HNO_2'de +3, HNO_3'de ise +5'dir. Aynı elementin yükseltgenme basamağı hem arttığı hem de azaldığından bu bir yarılma tepkimesidir.

Benzer problemler: 4.55, 4.56.

Alıştırma Aşağıdaki redoks tepkimelerini türlerine göre sınıflandırınız:

(a) $Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$

(b) $S + 3F_2 \longrightarrow SF_6$

(c) $2CuCl \longrightarrow Cu + CuCl_2$

(d) $2Ag + PtCl_2 \longrightarrow 2AgCl + Pt$

KİMYA İş Başında

Nefes Analiz Cihazı (Alkolmetre)

Birleşik Devletlerde her yıl içkili araç kullanımı sonucu 25000 kişi ölmekte ve 500000 kişi de yaralanmaktadır. Her ne kadar toplum alkollü araç kullanımının tehlikeleri ile ilgili olarak eğitilmeye çalışılsa da, alkollü araç kullanımı için ağırlaştırılmış sert cezalar olsa da, alkollü sürücülerin Amerika karayollarından uzaklaştırılması için yasa uygulayıcıların daha ciddi önlemler almaları gerekmektedir.

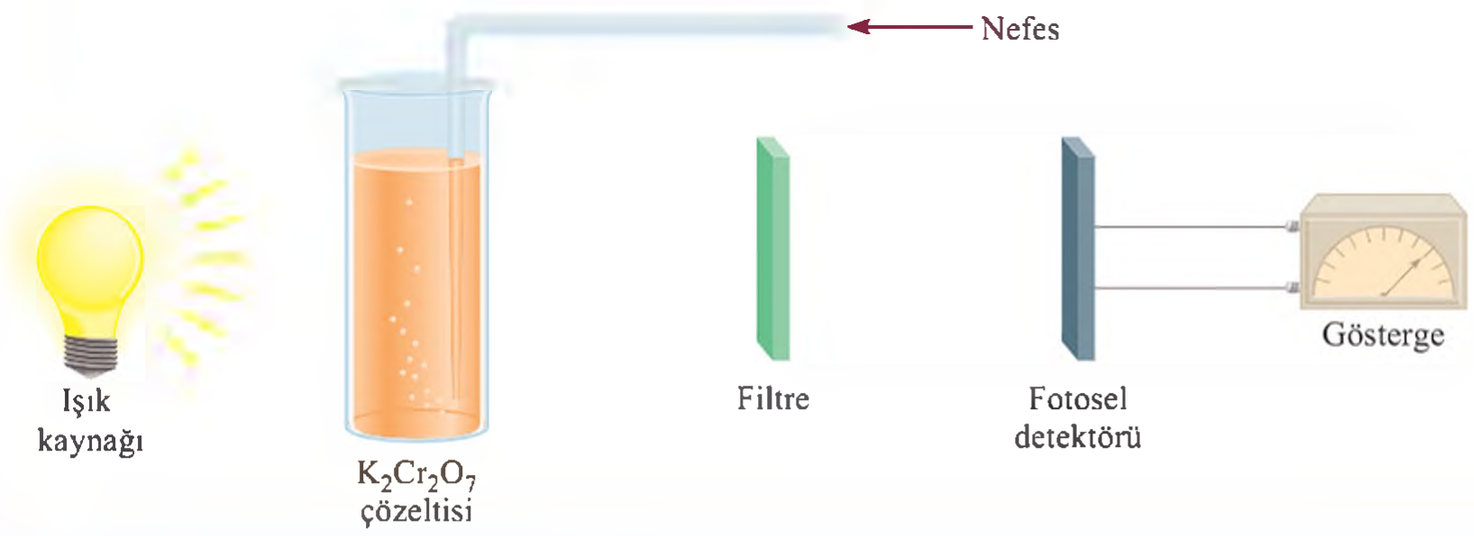
Polisler, sarhoş olduğundan şüphelenilen sürücüleri kontrol etmek için çoğunlukla nefes analiz cihazı yani alkolmetre adı verilen bir cihaz kullanırlar. Bu cihazın kimyasal temeli bir redoks tepkimesidir. Bu işlemde, sürücünün nefesi üfleme ile bir alkolmetreye alınır ve burada asidik potasyum dikromat çözeltisi ile etkileşime girer. Aşağıda gösterilen eşitlikte olduğu gibi, nefesteki alkol (etanol) asetik aside dönüşür:

$$\underset{\text{etanol}}{3CH_3CH_2OH} + \underset{\substack{\text{potasyum dikromat}\\ \text{(portakal sarısı renginde)}}}{2K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{sülfürik asit}}{8H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{asetik asit}}{3CH_3COOH} + \underset{\substack{\text{krom(III) sülfat}\\ \text{(yeşil)}}}{2Cr_2(SO_4)_3} + \underset{\text{potasyum sülfat}}{2K_2SO_4} + 11H_2O$$

Bu tepkimede etanol asetik aside yükseltgenir ve dikromattaki turuncu-sarı krom (VI), yeşil krom (III) iyonuna dönüşür (bak. Şekil 4.22). Bu renk değişiminin seviyesi daha önceden kalibre edilmiş cihazdan okunarak, sürücünün kanındaki alkol oranı hızlı bir biçimde belirlenir. Kandaki yasal alkol sınırı kütlece yüzde 0,08'dir. Bundan daha fazlası sarhoşluğa neden olur.



Bir sürücünün kanındaki alkol içeriği, taşınabilir bir alkolmetre cihazı ile test edilmektedir.



Alkolmetrenin şematik gösterimi. Sürücünün nefesinde bulunan alkol, potasyum dikromat çözeltisi ile tepkimeye girer. Krom(III) sülfat oluşumuna göre ışık soğurmasındaki değişiklikler detektör ile kaydedilir ve cihaz kandaki alkol miktarını doğrudan gösterir. Filtre sadece ölçülecek olan ışığın dalga boyunu seçer.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki birleşme tepkimelerinden hangisi redoks tepkimesi değildir?

(a) $2Mg(k) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(k)$
(b) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$
(c) $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(k)$
(d) $2Na(k) + S(k) \longrightarrow Na_2S(k)$

Yukarıdaki "Kimya İşbaşında" okuma parçasında, alkollü sürücüleri yakalamakta kolluk kuvvetlerinin redoks tepkimelerini nasıl kullandıkları anlatılmaktadır.

4.5 Çözelti Derişimleri

Çözelti stokiyometrisini kullanırken, çözeltide ne kadar tepken olduğunu ve tepkimeyi sağlamak için gereken tepken miktarını nasıl sağlayacağımızı bilmemiz gerekir.

Bir çözeltinin derişimi*, belli miktardaki çözelti ya da çözücü içerisinde çözünen madde miktarıdır* (Biz burada, çözünen maddeyi sıvı ya da katı, çözücüyü ise sıvı olarak ele alacağız). Bölüm 12'de ayrıntılı olarak göreceğimiz gibi çözelti derişimi pek çok birim ile belirtilebilir. Ancak burada, kimyada en yaygın derişim birimi olan ***molarite (M)*** ya da ***molar derişim*** *dikkate alınacaktır.* ***Molarite,*** *1 litre çözeltide çözünen maddenin mol sayısıdır ve aşağıdaki eşitlik* ile ifade edilir.

$$\text{molarite} = \frac{\text{çözünenin molü}}{\text{çözeltinin litresi}} \qquad (4.1)$$

Eşitlik 4.1 aynı zamanda matematiksel olarak da ifade edilebilir.

$$M = \frac{n}{V} \qquad (4.2)$$

V'nin, litre cinsinden çözeltinin hacmi olduğunu, çözücünün litresi olmadığını unutmayınız. Ayrıca, bir çözeltinin molaritesi sıcaklığa bağlıdır.

Burada, *n çözünen maddenin mol sayısını, V* ise çözeltinin litre cinsinden hacmini belirtir.

1,46 molar glukoz ($C_6H_{12}O_6$) çözeltisi (1,46 *M* $C_6H_{12}O_6$ şeklinde yazılır), 1 L çözeltide 1,46 mol ($C_6H_{12}O_6$) çözünen madde içerir. Elbette her zaman çözelti hacmi 1 L olan çözeltiler ile çalışmıyoruz. Örneğin, 0,730 mol $C_6H_{12}O_6$ içeren 500 mL çözeltinin derişimi de 1,46 *M'dır*:

$$\text{molarite} = \frac{0{,}730 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{500 \text{ mL çözt.}} \times \frac{1000 \text{ mL çözt.}}{1 \text{ L çözl.}} = 1{,}46\ M\ C_6H_{12}O_6$$

Derişimin, tıpkı yoğunluk gibi, şiddet özelliğine sahip olduğuna ve çözeltinin miktarına bağlı olmadığına dikkat edelim.

Molaritenin başlangıçta çözünen madde miktarını ifade ettiğini, tuzun ayrışması veya asidin iyonlaşması gibi başlangıçtaki maddenin sonradan gerçekleşen olaylarını dikkate almadığını unutmayalım. Örneğin bir KCl örneğinin 1*M* çözeltisini hazırlamak için yeterli miktarda KCl suda çözündüğünde neler olduğunu düşünelim:

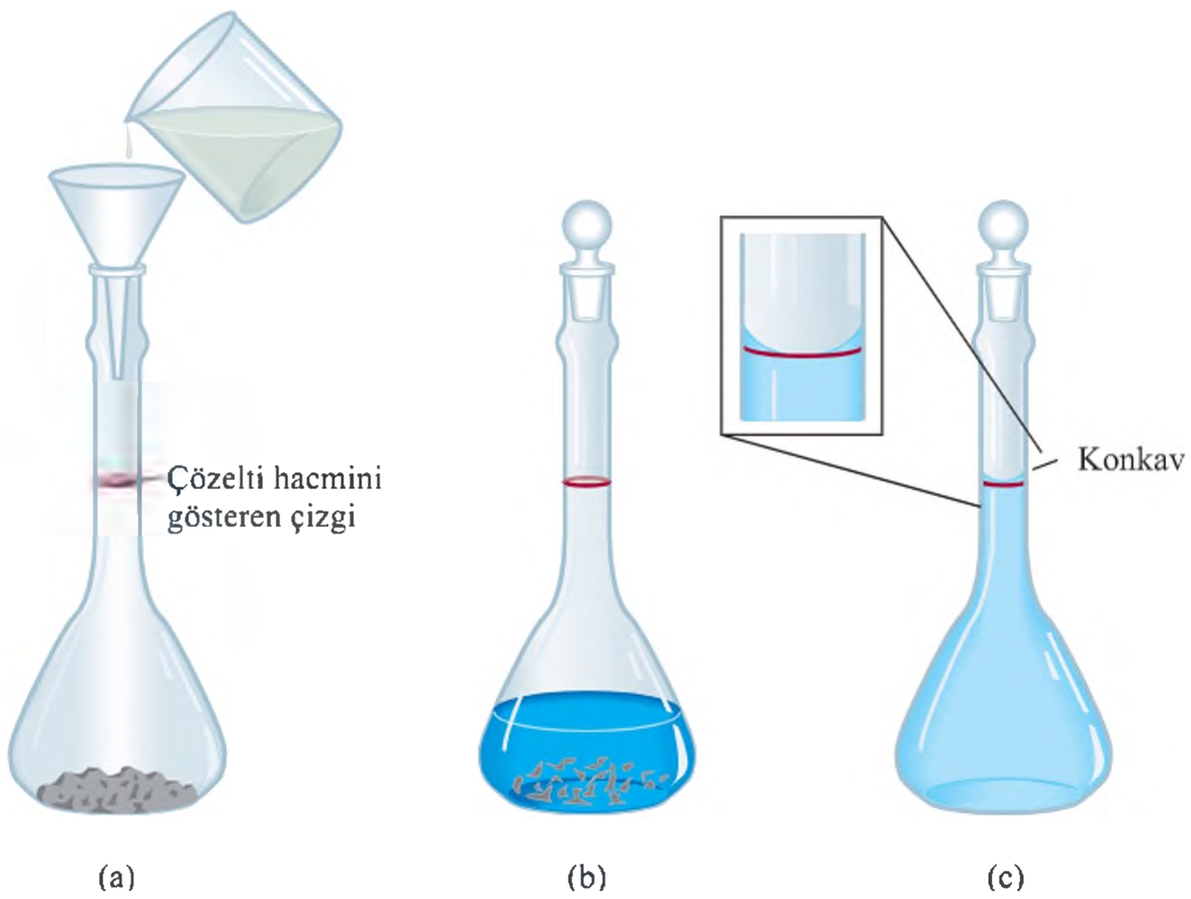
$$KCl(k) \xrightarrow{H_2O} K^+(suda) + Cl^-(suda)$$

KCl kuvvetli bir elektrolit olduğundan çözelti tamamen iyonlaşır. Dolayısıyla, 1*M* KCl çözeltisi 1 mol K^+ iyonu ve 1 mol Cl^- iyonu içerirken, KCl birimleri bulunmaz. İyonların derişimleri $[K^+] = 1M$ ve $[Cl^-] = 1M$ olarak ifade edilir. Burada köşeli parantezler [ ] molarite cinsinden ifade edilen derişimi belirtir. Benzer bir biçimde 1*M* baryum nitrat [$Ba(NO_3)_2$] çözeltisi, $[Ba^{2+}] = 1M$ ve $[NO_3^-] = 2M$ içerirken, $Ba(NO_3)_2$ birimleri bulunmaz.

$$Ba(NO_3)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(suda) + 2NO_3^-(suda)$$

Molar derişimi tam bilinen bir çözelti şöyle hazırlanır. Önce, çözünen madde hassas olarak tartılır ve bir ölçülü cam balon içerisine hunı yardımıyla aktarılır (Şekil 4.18). Daha sonra, cam balona katıyı çözmek için bir miktar su ilave edilip dikkat-

Animasyon
Çözelti hazırlama.



Şekil 4.18 *Bilinen derişimde bir çözelti hazırlanması. (a) Katı çözünenin bilinen miktarı ölçülü balona aktarılır ve üzerine huni yardımıyla su ilave edilir. (b) Balon yavaşça çalkalanarak katı çözülür. (c) Katı tamamen çözündükten sonra, ölçülü balonun işaret çizgisine kadar su ilave edilir. Çözelti hacmi ve çözünen madde miktarını biliniyorsa, hazırlanan çözeltinin molaritesi hesaplanabilir.*

lice çalkalanarak karıştırılır. *Tüm* katı çözündükten sonra balon ölçü çizgisine kadar su ile doldurulur. Çözeltinin hacmi ve çözünen madde miktarı (mol miktarı) bilindiğinden, çözeltinin molaritesi Eşitlik (4.1) kullanılarak hesaplanır. Bu yöntemde son çözelti hacminin bilinmesi koşulu ile başlangıçta katıyı çözmek için ilave edilen suyun miktarının bilinmesine gerek yoktur.

Örnek 4.7 ve Örnek 4.8, Eşitlik (4.1) ve (4.2)'nin uygulamalarını göstermektedir.



Bir $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi.

Örnek 4.7

Derişimi 2.16 *M* olan 250 mL bir çözelti hazırlamak için kaç gram potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) gereklidir?

İzlenecek Yol 1L (ya da 1000 mL) 2.16 *M* $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi hazırlamak için kaç mol $K_2Cr_2O_7$ gereklidir? 250 mL çözelti hazırlamak için ne kadar gerekir? Mol grama nasıl çevrilir?

Çözüm Öncelikle 250 mL (0.250 L) hacminde 2.16 *M* $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinde kaç mol $K_2Cr_2O_7$ olduğu bulunur. Eşitlik (4.1)'i yeniden düzenleyelim.

$$\text{mol çözünen} = \text{molarite} \times \text{L çözelti}$$

Dolayısı ile,

$$K_2Cr_2O_7\text{'ün molü} = \frac{2{,}16 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ L çözl.}} \times 0{,}250 \text{ L çözl.}$$
$$= 0{,}540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7$$

$K_2Cr_2O_7$'ın mol kütlesi 294,2 g olduğuna göre:

$$K_2Cr_2O_7\text{'ın gereken gramı} = 0{,}540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \times \frac{294{,}2 \text{ g } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}$$
$$= 159 \text{ g } K_2Cr_2O_7$$

(Devamı)

Kontrol Yaklaşık bir hesaplama yapılırsa gerekli $K_2Cr_2O_7$ kütlesi şu şekilde bulunabilir; [molarite (mol/L) × hacim (L) × mol kütlesi (g/mol)] ya da [2 mol/L × 0,25 L × 300 g/mol] = 150 g. Buna göre cevap mantıklıdır.

Alıştırma 1,77 g etanol (C_2H_5OH) içeren 85,0 mL etanol (C_2H_5OH) çözeltisinin molaritesi nedir?

Benzer problemler: 4.65, 4.68.

Örnek 4.8

Bir biyokimyasal araştırmada, bir kimyagerin tepkime karışımına 3,81 g glukoz eklemesi gerekmektedir. Bu ekleme için 2,53*M* glukoz çözeltisinden kaç mililitre kullanması gerektiğini hesaplayınız.

İzlenecek Yol 3,81 g glukozun kaç mol olduğunu hesaplayıp daha sonra Eşitlik (4.2)'yi kullanarak hacim hesaplanır.

Çözüm Glikozun mol kütlesinden

$$3{,}81\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \times \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}2\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} = 2{,}114 \times 10^{-2}\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6$$

Ara basamakta anlamlı sayıdan bir sonraki haneyi de dikkate aldığımıza dikkat ediniz.

yazılır. Daha sonra $2{,}114 \times 10^{-2}$ mol çözünen madde içeren çözeltinin hacmi hesaplanır. Eşitlik (4.2) yeniden düzenlenir:

$$V = \frac{n}{M}$$

$$= \frac{2{,}114 \times 10^{-2}\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{2{,}53\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6/\text{L çözl.}} \times \frac{1000\ \text{mL çözl.}}{1\ \text{L çözl.}}$$

$$= 8{,}36\ \text{mL çözl.}$$

Kontrol Bir litre çözelti 2,53 mol $C_6H_{12}O_6$ içerir. Dolayısıyla 8,36 mL (8,36 $x10^{-3}$L) deki mol sayısı (2,53 mol × 8,36 $\times 10^{-3}$) veya $2{,}12 \times 10^{-2}$ mol'dür. Aradaki küçük fark yuvarlama yöntemindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

Alıştırma 0,315 *M* NaOH çözeltisinin hangi hacmi (mililitre cinsinde) 6,22g NaOH içerir?

Benzer problem: 4.67.

Çözeltilerin Seyreltilmesi

Derişik çözeltiler laboratuvar depolarında, gerektiğinde seyreltik çözeltiler hazırlanmak üzere muhafaza edilirler. Bu derişik "stok "çözeltiler kullanmadan önce genellikle seyreltilir. ***Seyreltme,*** *derişimi daha yüksek bir çözeltiden derişimi daha düşük bir çözelti hazırlama işlemidir.*

1,00 *M* $KMnO_4$ çözeltisinden 1 L hacminde 0,400 *M* $KMnO_4$ çözeltisi hazırlamak istediğimizi varsayalım. Bunun için 0,400 mol $KMnO_4$'e ihtiyacımız vardır. 1L'lik 1,00 *M* $KMnO_4$ çözeltisinde 1,00 mol $KMnO_4$ olduğuna göre, aynı çözeltinin 0,400 litresinde 0,400 mol $KMnO_4$ var demektir.

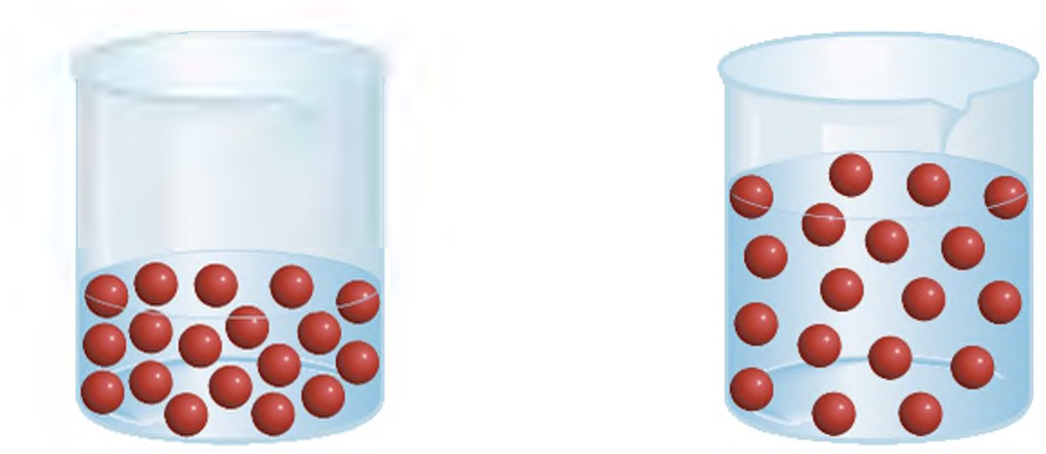
$$\frac{1{,}00\ \text{mol}}{1\ \text{L çözl.}} = \frac{0{,}400\ \text{mol}}{0{,}400\ \text{L çözl.}}$$

O halde, 1,00 *M* $KMnO_4$ çözeltisinden 400 mL hacminde çözelti alınır ve 1L'lik ölçülü balon içerisine aktarılarak su ile 1000 mL'ye tamamlanır. Bu yöntem ile istenilen 1L'lık 0,400 *M* $KMnO_4$ çözeltisi hazırlanmış olur.

Animasyon
Seyrelterek çözelti hazırlama



Farklı derişimlerde iki $KMnO_4$ çözeltisi.



(a) (b)

Şekil 4.19 *Yüksek derişimli bir çözeltinin (a), düşük derişime seyreltilmesi (b), çözünen taneciklerin toplam sayısını (18) değiştirmez.*

Seyreltme işlemi sırasında, alınan belirli miktardaki stok çözelti üzerine çözücü eklenmesi, çözelti derişimini azaltır, ancak çözelti içerisindeki çözünen madde miktarı değiştirmez. (Şekil 4.19). Diğer bir deyişle:

Seyreltme işleminden önce çözünenin mol sayısı = seyreltme işleminden sonra çözünenin mol sayısı

Molarite 1 litre çözeltideki çözünenin mol sayısı olarak tanımlandığına göre, çözünenin mol sayısı da şöyle verilebilir:

$$\underbrace{\frac{\text{çözünenin molü}}{\text{çözeltinin litresi}}}_{M} \times \underbrace{\text{çözeltinin hacmi (litre)}}_{V} = \underbrace{\text{çözünenin molü}}_{n}$$

veya

$$MV = n$$

Çözünen maddenin tümü başlangıç stok çözeltisinden geldiğine göre aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$\underbrace{M_i V_i}_{\substack{\text{seyrelmeden önceki} \\ \text{çözünenin molü}}} = \underbrace{M_s V_s}_{\substack{\text{seyrelmeden sonraki} \\ \text{çözünenin molü}}} \qquad (4.3)$$

Burada M_i ve M_s çözeltinin molarite cinsinden ilk ve son derişimlerini, V_i ve V_s ise çözeltinin ilk ve son hacimlerini göstermektedir. V_i ve V_s' nin birimleri hesaplamalarda aynı (mL veya L) olmak zorundadır. Elde edilen sonuçlarda, $M_i > M_s$ ve $V_s > V_i$ karşılaştırmaları yapılabilir.

Eşitlik (4.3)'ü Örnek 4.9'da uygulayalım.

Örnek 4.9

8,61 M H_2SO_4 çözeltisinden başlayarak $5,00 \times 10^2$ mL 1,75 M H_2SO_4 çözeltisinin nasıl hazırlanacağını açıklayınız.

İzlenecek Yol Son çözeltinin derişimi başlangıç çözeltisine göre daha az olduğu için, bu bir seyreltme işlemidir. Seyreltme işleminde, çözeltinin derişimi azalır ancak çözünen madde miktarı değişmez.

Çözüm Hesaplama için veriler şöyle düzenlenebilir:

$M_i = 8,61\ M$ $\qquad$ $M_s = 1,75\ M$

$V_i = ?$ $\qquad$ $V_s = 5,00 \times 10^2$ mL

(Devamı)

Bu verileri Eşitlik 4.3'de yerine koyarsak:

$$(8{,}61\ M)(V_i) = (1{,}75\ M)(5{,}00 \times 10^2\ \text{mL})$$

$$V_i = \frac{(1{,}75\ M)(5{,}00 \times 10^2\ \text{mL})}{8{,}61\ M}$$

$$= 102\ \text{mL}$$

Buna göre, 102 mL 8.61 M H_2SO_4 çözeltisi, 500 mL'lik ölçülü balon içerisine alınıp su ile $5{,}00 \times 10^2$ mL'ye tamamlanırsa, istenen derişimde çözelti elde edilmiş olur.

Kontrol Derişik çözeltiden alınan başlangıç hacmi son hacimden azdır, dolayısıyla, cevap mantıklıdır.

Alıştırma 5,07 M stok NaOH çözeltisinden $2{,}00 \times 10^2$ mL 0,866 M NaOH çözeltisi nasıl hazırlanır?

Benzer problemler: 4.75, 4.76.

Kavramların Değerlendirilmesi

0,6 M NaCl çözeltisinin hacmi iki katına çıkartılıp, çözünen maddenin mol sayısı üç katına çıkartılırsa çözeltinin son derişimi ne olur?

Çözelti derişimleri ve seyreltilmesini incelediğimize göre çözelti stokiyometrisini veya sulu çözeltilerde gerçekleşen tepkimeleri nicel olarak inceleyebiliriz. Aşağıdaki 4.6-4.8 bölümleri, çözelti stokiyometrisi ile ilgili iki teknik olan, gravimetrik analiz ve titrasyon ile ilgilidir. Bu teknikler, herhangi bir numunedeki madde miktarı veya derişimin belirlenmesi için ***nicel analiz*** yöntemleridir.

4.6 Gravimetrik Analiz

Gravimetrik analiz, *kütle ölçümüne dayanan analitik bir tekniktir*. Gravimetrik analiz, katı çökelek oluşumu, bunun ayrılması ve kütlesinin belirlenmesini içerir. Genellikle bu işlem iyonik bileşiklere uygulanır. Bunun için, bileşimi bilinmeyen bir örnek suda çözülür ve bir başka madde ile tepkimeye sokularak çökelek oluşması sağlanır. Daha sonra çökelek süzülür, kurutulur ve tartılır. Oluşan çökeleğin kütlesi ve kimyasal formülü bilindiğinden, başlangıçtaki örnek bileşeninin (anyon veya katyon) kütlesi hesaplanabilir. Son olarak, bileşenin kütlesi ve başlangıçtaki örneğin kütlesinden, bileşenin kütlece yüzdesi tayin edebilir.

Tepkenler saf halde temin edilebildiğinden aşağıdaki tepkime gravimetrik analizde oldukca sık kullanılır.

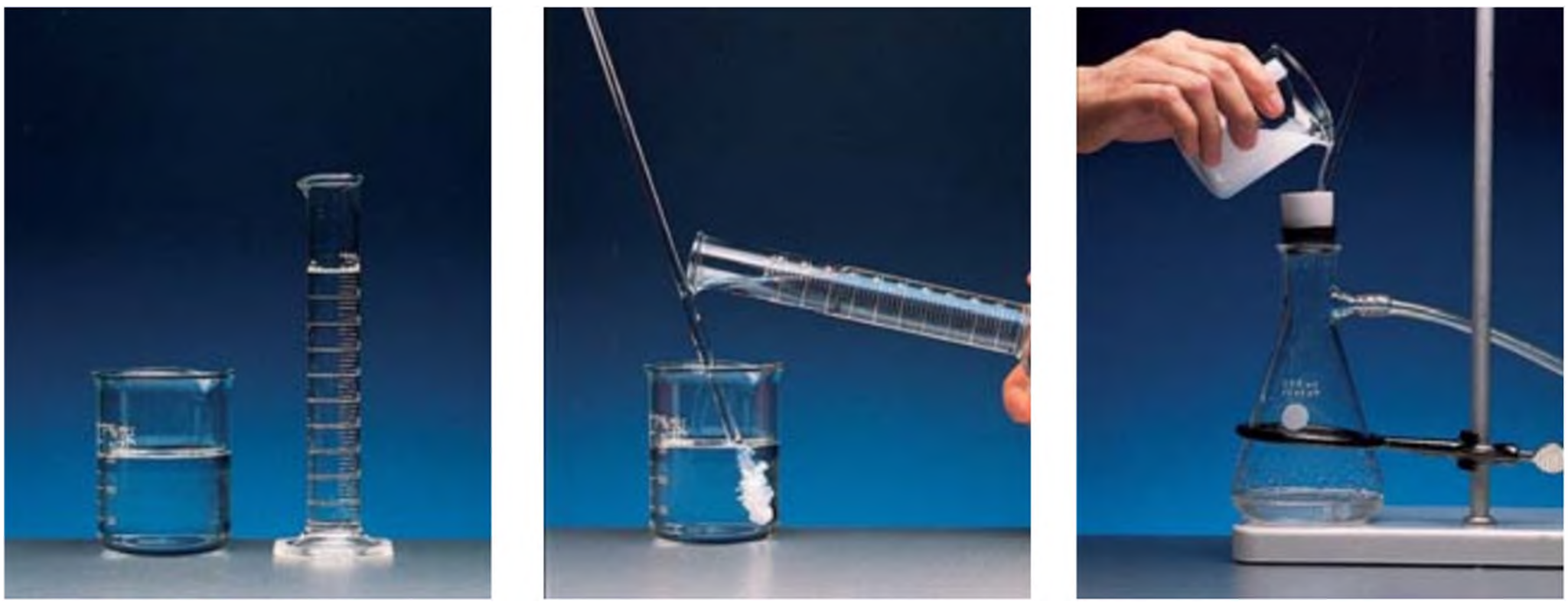
$$AgNO_3(suda) + NaCl(suda) \longrightarrow NaNO_3(suda) + AgCl(k)$$

Net iyonik tepkime şu şekildedir.

$$Ag^+(suda) + Cl^-(suda) \longrightarrow AgCl(k)$$

Burada elde edilen çökelek AgCl'dür (bak.Çizelge 4.2). Bir örnek olarak, diyelim ki NaCl'deki Cl'un kütlece yüzdesini *deneysel* olarak bulmak istiyoruz. Önce NaCl örneğini hassas bir şekilde tartıp suda çözmeliyiz. Daha sonra NaCl çözeltisine yeterı kadar $AgNO_3$ çözeltisi ekleyerek çözeltideki tüm Cl^- iyonlarının AgCl olarak çökmesini sağlamalıyız. Bu yöntemde NaCl sınırlayıcı bileşen, $AgNO_3$ ise aşırı bileşendir. AgCl

Bu yöntem, NaCl örneğinin saflığını belirlememizi sağlar.



(a) (b) (c)

Şekil 4.20 *Gravimetrik analizde temel basamaklar. (a) Beherde, miktarı bilinen NaCl çözeltisi.(b)Ölçülü silindirden $AgNO_3$ çözeltisinin eklenmesi ile AgCl'ün çöktürülmesi. Bu tepkimede $AgNO_3$ aşırı, NaCl ise sınırlayıcı bileşendir. (c) Önceden tartılmış, sıvı geçişine izin veren fakat çökeleğe izin vermeyen, sinterli-disk kroze ile AgCl çökeleğini içeren çözelti süzülür. Daha sonra kroze düzenekten çıkarılır ve fırında kurutulup tekrar tartılır. Bu kütle ile boş krozenin kütlesi arasındaki fark AgCl çökeleğinin kütlesini verir.*

çökeleği süzme yoluyla çözeltiden ayrılır, kurutulur ve tartılır. Ölçülen AgCl kütlesinden, AgCl içerisindeki Cl^- ün kütlece yüzdesini kullanarak, örnekteki Cl kütlesini hesaplayabiliriz. Başlangıçtaki NaCl örneğindeki Cl^- miktarı aynı olduğundan, NaCl içerisindeki Cl^- ün kütlece yüzde miktarını hesaplayabilir, saflık oranını belirleyebiliriz. Şekil 4.20 bu yöntemin nasıl uygulandığını göstermektedir.

Örneğin kütlesi tam olarak ölçülebildiğinden, gravimetrik analiz doğruluk derecesi oldukça yüksek bir yöntemdir. Ancak, bu yöntem tamamlanan ya da hemen hemen %100 verimle oluşan tepkimelere uygulanabilir. Örneğin, AgCl suda bir miktar çözünür olsaydı. NaCl çözeltisinden Cl iyonlarının tamamı uzaklaştırılamaz ve sonuçta yapılan hesaplamalar hatalı sonuç verirdi.

Örnek 4.10 gravimetrik analiz ile ilgili hesaplamaları göstermektedir.

Örnek 4.10

Klorür iyonları ve bir metal iyonu içeren 0,5662 g'lık bir iyonik bileşik suda çözülmekte ve aşırı $AgNO_3$ ile tepkimeye sokulmaktadır. Tepkime sonucunda, 1.0882 gram AgCl çökeleği oluştuğuna göre, başlangıçtaki örnekte klorun kütlece yüzdesi nedir?

İzlenecek Yol Örnekteki Cl'un kütlece yüzdesini hesaplamamız isteniyor.

$$\%Cl = \frac{\text{Cl miktarı}}{0{,}5662 \text{ g örnek}} \times \%100$$

Cl iyonlarının tek kaynağı başlangıç bileşiğidir. Bu iyonların tamamı sonuçta AgCl çökeleğine dönüşecektir. Eğer AgCl'deki Cl' ün kütlece yüzdesini bulursak, Cl^- iyonlarının kütlesini hesaplayabilir miyiz?

(Devamı)

Çözüm Cl ve AgCl' ün mol kütleleri sırası ile 35,45 g/mol ve 143,4 g/mol'dür. Buna göre AgCl'deki Cl'un kütlece yüzdesi:

$$\%Cl = \frac{35{,}45 \text{ g Cl}}{143{,}4 \text{ g AgCl}} \times \%100$$
$$= \%24{,}72$$

Daha sonra 1,0882 g AgCl'deki Cl miktarı hesaplanır. Bunun için önce % 24,72'yi 0,2472 şekline dönüştürerek yazarız ve buna göre

$$\text{Cl}^- \text{un kütlesi} = 0{,}2472 \times 1{,}0882 \text{ g bulunur.}$$
$$= 0{,}2690 \text{ g}$$

Başlangıç bileşik de aynı miktarda Cl^- içerdiğinden, bileşikteki Cl'un kütlece yüzdesi:

$$\%Cl = \frac{0{,}2690 \text{ g}}{0{,}5662 \text{ g}} \times \%100$$
$$= \%47{,}51$$

Kontrol AgCl kütlesinin yaklaşık yüzde 25'ini Cl oluşturur ve kabaca 1g AgCl çökeleğinin 0,25 g'ı klora karşılık gelir ki bu da orijinal örneğin kütlesinin yarısından çok az küçüktür. Dolayısı ile hesaplanan % 47,51 klorür miktarı mantıklıdır.

Alıştırma Bromür iyonu (Br^-) içeren 0.3220 gramlık bir iyonik bileşik örneği suda çözülmekte ve üzerine aşırı $AgNO_3$ ilave edilmektedir. Oluşan AgBr çökeleğinin kütlesi 0,6964 g olduğuna göre, başlangıç bileşiğindeki Br'un kütlece yüzdesi nedir?

Benzer problem: 4.82.

Gravimetrik analizin, bilinmeyen bileşenin kimliğini tamamen ortaya çıkarmadığına dikkat edelim. Dolayısıyla, Örnek 4.10'daki katyonun hangisi olduğunu halen bilmiyoruz. Ancak yinede Cl'nin kütlece yüzdesini bilmek bazı olasılıkların daraltılmasına yardımcı olur. Aynı anyonu (ya da katyonu) içeren hiçbir bileşiğin kütlece yüzde bileşimi aynı olmadığından, gravimetrik analiz sonucunda hesaplanan kütlece yüzde ile bir seri bilinen bileşikteki kütlece yüzdeler karşılaştırıldığında, bilinmeyen ortaya çıkartılabilir.

Kavramların Değerlendirilmesi

6,00 g KBr içeren çözelti aşırı miktarda $AgNO_3$ ile etkileştirildiğinde oluşan AgBr'ün kütlesi nedir?

4.7 Asit-Baz Titrasyonları

Asit-baz nötralleşme tepkimelerine dayanan nicel tayinler, ***titrasyon*** *olarak bilinen yöntemle yapılır.* ***Titrasyon****'da derişimi kesin olarak bilinen çözelti yani* ***standart çözelti****, derişimi bilinmeyen çözelti üzerine, tepkime tamamlanıncaya kadar yavaş yavaş ilave edilir.* Eğer kullanılan standart çözelti ve bilinmeyen çözeltinin hacimleri bilinmiyorsa, titrasyonda kullanılan standart çözeltinin derişiminden, bilinmeyen çözeltinin derişimi hesaplanabilir.



Potasyum hidrojen ftalat (KHP).

Sodyum hidroksit laboratuvarda en çok kullanılan bazlardan birisidir. Ancak saf halde katı sodyum hidroksit temin etmek, sodyum hidroksitin havadaki suyu tutması ve çözeltisinin karbondioksit ile tepkimeye girmesi sebebi ile oldukça zordur. Bu sebeple, sodyum hidroksit çözeltisi bir analitik çalışmada kullanılmadan önce *standardize* edilmelidir yani ayarlanmalıdır. Sodyum hidroksit çözeltisini, derişimi tam olarak bilinen bir asit çözeltisine karşı titre ederek ayarlayabiliriz. Bu iş için sıklıkla seçilen asit, molekül formülü $KHC_8H_4O_4$ (mol kütlesi = 204,2 g) olan tek protonlu potasyum hidrojen fitalatdır (KHP). KHP yüksek saflıkta ticari olarak bulunabilen, beyaz renkli çözünebilir bir katıdır. KHP ile sodyum hidroksit arasındaki tepkime aşağıdaki gibidir.

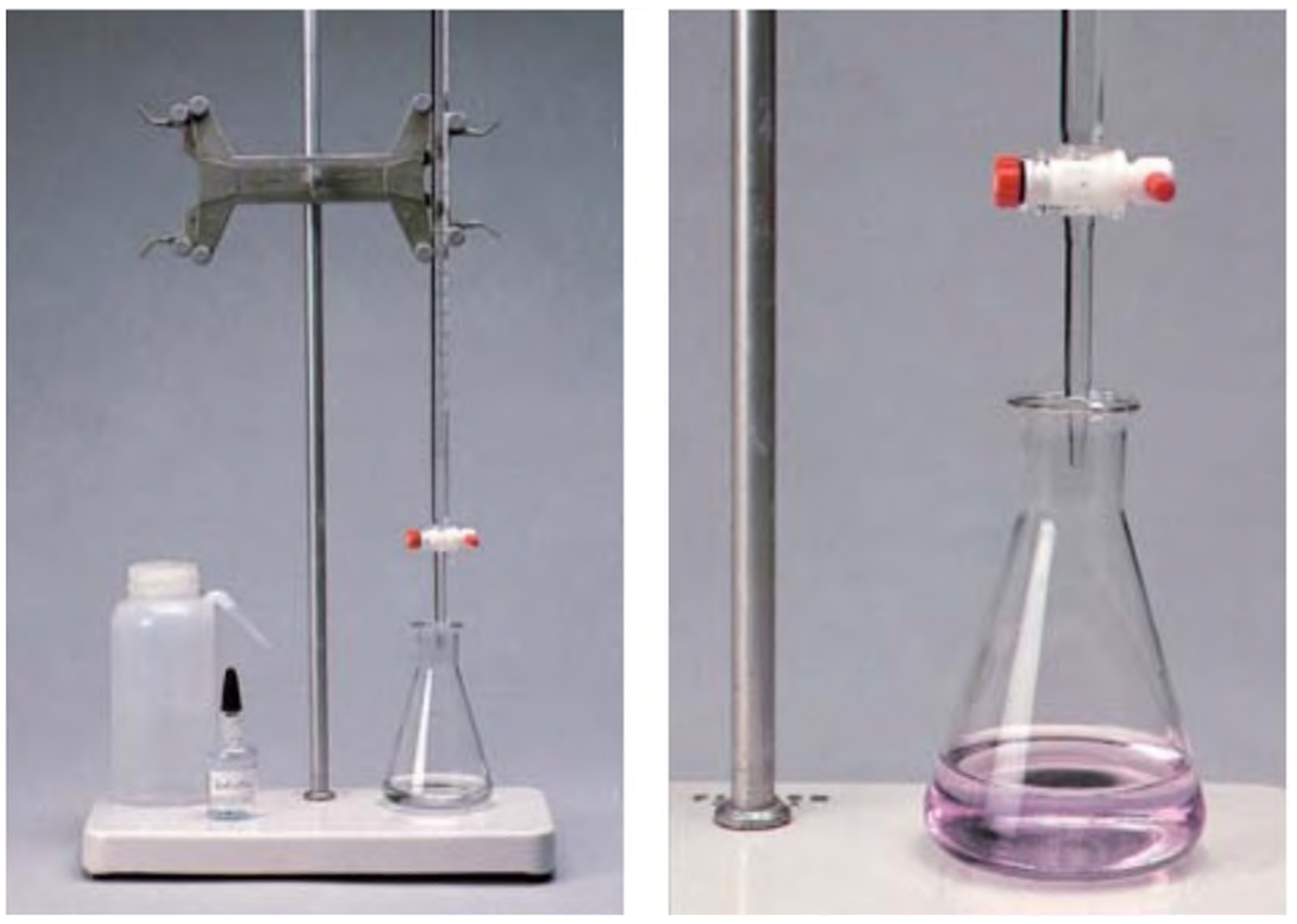
$$KH\ C_8H_4O_4\ (suda) + NaOH(suda) \longrightarrow KNaC_8H_4O_4\ (suda) + H_2O(s)$$

KHP zayıf bir asittir.

Net iyonik eşitlik:

$$HC_8H_4O_4^-(suda) + OH^-\ (suda) \longrightarrow C_8H_4O_4^{2-}(suda) + H_2O(s)$$

Titrasyon işlemi Şekil 4.21'de görülmektedir. Bu titrasyonda ilk olarak miktarı tam olarak bilinen KHP tartılarak erlene konur ve üzerine biraz saf su ilave edilerek çözülür. Daha sonra, büretteki NaOH çözeltisi KHP çözeltisi üzerine ***eşdeğerlik noktasına*** ulaşıncaya kadar kontrollü olarak eklenir. ***Eşdeğerlik noktası*** *asitin baz ile tamamen tepkimeye girdiği ya da nötürleştiği noktadır*. Eşdeğerlik noktası genellikle çözeltiye önceden ilave edilen bir kimyasal *indikatörün* keskin renk değişimi ile anlaşılır. Asit-baz titrasyonlarında kullanılan ***indikatörler***, *asidik ve bazik ortamlarda değişik renklere sahip maddelerdir. En çok kullanılan indikatörlerden biri fenolftalein*dir. Bu indikatör asidik ve nötr çözeltilerde renksiz, bazik çözeltilerde ise kırmızımsı pembedir. Eşdeğerlik noktasında, ortamdaki KHP'ın tamamı ilave edilen NaOH ile nötralleşmiştir ve çözelti hala renksizdir. Ancak, büretten fazladan bir damla daha NaOH çözeltisi ilave edilirse, çözelti birden pembeye dönüşür. Bunun nedeni, indikatörün baz ortamındaki renginin pembe olmasıdır. Örnek 4.11 böyle bir titrasyonu göstermektedir.



(a) (b)

Şekil 4.21 *(a) Asit-baz titrasyonu için düzenek. Büretteki NaOH çözeltisi, erlen içindeki KHP çözeltisine ilave edilir. (b) Eşdeğerlik noktasına ulaşıldığında kırmızımsı-pembe renk açığa çıkar. Burada renk, görsellik için kuvvetlendirilmiştir.*

Örnek 4.11

Bir titrasyon deneyinde, bir öğrenci 0.5468 g KHP'yi nötralleştirmek için 23,48 mL NaOH çözeltisi gerektiğini bulmuştur. Buna göre NaOH çözeltisinin molarite cinsinden derişimi nedir?

İzlenecek Yol NaOH çözeltisinin molaritesini bulmak istiyoruz. Molaritenin tanımı nedir?

$$\text{NaOH molaritesi} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L çözl.}}$$

(bulunmak istenen: NaOH molaritesi; hesaplamak istenen: mol NaOH; verilen: L çözl.)

NaOH çözeltisinin hacmi problemde veriliyor. Ancak, molariteyi bulmak için NaOH'in mol sayısını bulmamız gerekir. Daha önce verilen KHP ve NaOH arasındaki tepkimeye göre 1 mol KHP, 1 mol NaOH'i nötralleştirir. O halde 0,5468 g KHP kaç mol KHP etmektedir?

Çözüm Önce, titrasyonda harcanan KHP mol sayısını buluruz.

$$\text{KHP molü} = 0{,}5468\ \text{g KHP} \times \frac{1\ \text{mol KHP}}{204{,}2\ \text{g KHP}}$$
$$= 2{,}678 \times 10^{-3}\ \text{mol KHP}$$

1 mol KHP ≡ 1 mol NaOH ilişkisinden 23,48 mL NaOH çözeltisinde $2{,}678 \times 10^{-3}$ mol NaOH olmalıdır. Son olarak, aşağıdaki gibi 1L çözeltideki NaOH mol sayısını hesaplarız. Bu da bize NaOH'in molar derişimini verir.

$$\text{NaOH çözl. molaritesi} = \frac{2{,}678 \times 10^{-3}\ \text{mol NaOH}}{23{,}48\ \text{mL çözl.}} \times \frac{1000\ \text{mL çözl.}}{1\ \text{L çözl.}}$$
$$= 0{,}1141\ \text{mol NaOH/1 L çözl.} = 0{,}1141\ M$$

Alıştırma 0,1004 *M* NaOH çözeltisinin 18,64 mL'sini nötralleştirmek için kaç gram KHP gerekir?

KHP'nin $KHC_8H_4O_4$ olduğunu hatırlayalım.

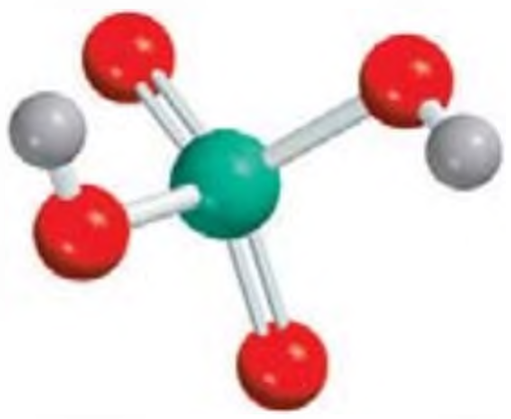
Benzer problemler: 4.89, 4.90.

NaOH ve KHP arasındaki nötralleşme tepkimesi, asit-baz nötralleşme tepkimelerinin en basitlerindendir. Bu titrasyonda KHP yerine H_2SO_4 gibi iki protonlu bir asit kullandığımızı düşünelim. Bu durumda tepkime aşağıdaki gibi olur.

$$2NaOH(suda) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow Na_2SO_4(suda) + 2H_2O(s)$$

Tepkime stokiyometrisine göre 2 mol NaOH ≈ 1 mol H_2SO_4 olup, H_2SO_4'in iki katı NaOH gereklidir. Halbuki NaOH ile tek protonlu bir asit olan HCl tepkimeye girseydi, tepkime eşit mol sayısında asit ve baz harcanmasıyla gerçekleşecekti. Diğer yandan, HCl'nin $Ba(OH)_2$ çözeltisini nötralleştirmesi için, NaOH ile kıyaslandığında aynı derişimdeki HCl'den iki kat gerekecektir. Bunun nedeni 1 mol $Ba(OH)_2$ in 2 mol OH^- iyonu vermesidir.

$$2HCl(suda) + Ba(OH)_2(suda) \longrightarrow BaCl_2(suda) + 2H_2O(s)$$



H_2SO_4 iki tane iyonlaşabilir protona sahiptir.

Asit-baz titrasyonları hesaplamalarında, tepkimede yer alan asit ya da bazın ne olduğuna bakmaksızın, eşdeğerlik noktasına kadar tepkimeye giren H^+ iyonu mol sayısının, tepkimeye giren OH^- iyonu mol sayısına eşit olması gerektiğini unutmayınız.

Diprotik (iki protonlu) bir asitin. NaOH ile titrasyonuna ait bir uygulama Örnek 4.12'de gösterilmektedir.

Örnek 4.12

0,245 *M* H_2SO_4 çözeltisinin 20,0 mL'sini nötralleştirmek için 0,610 *M* NaOH çözeltisinden kaç mL gerekir?

İzlenecek Yol NaOH çözeltisinin hacmini hesaplamak istiyoruz. Molarite tanımından [bak. Eşitlik (4.1)],

$$\text{L çözl.} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{molaritesi}}$$

(L çözl.: hesaplanmak istenen; mol NaOH: bulunmak istenen; molaritesi: verilen)

Yukarıda verilen nötralleşme tepkimesinden, 1 mol H_2SO_4'ün 2 mol NaOH'i nötralleştirdiğini anlıyoruz. 20,0 mL 0,245 *M* H_2SO_4 çözeltisindeki H_2SO_4'ün mol sayısı nedir? Kaç mol NaOH, bu miktardaki H_2SO_4'ü nötralleştirir?

Çözüm İlk önce 20,0 mL çözelti içindeki H_2SO_4'in mol miktarını hesaplamalıyız.

$$H_2SO_4 \text{ molü} = \frac{0{,}245 \text{ mol } H_2SO_4}{1000 \text{ mL çözl.}} \times 20.0 \text{ mL çözl.}$$
$$= 4{,}90 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2SO_4$$

Tepkime stokiyometrisinden 1 mol H_2SO_4 = 2 mol NaOH olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre, tepkimeye giren NaOH'in mol sayısı $2 \times 4.9 \times 10^{-3}$ mol, yani $9{,}80 \times 10^{-3}$ mol olmalıdır. Molaritenin tanımından [bak. Eşitlik (4.1)] aşağıdaki eşiklikleri yazabiliriz.

$$\text{çözeltinin litresi} = \frac{\text{çözünenin molü}}{\text{molarite}}$$

veya

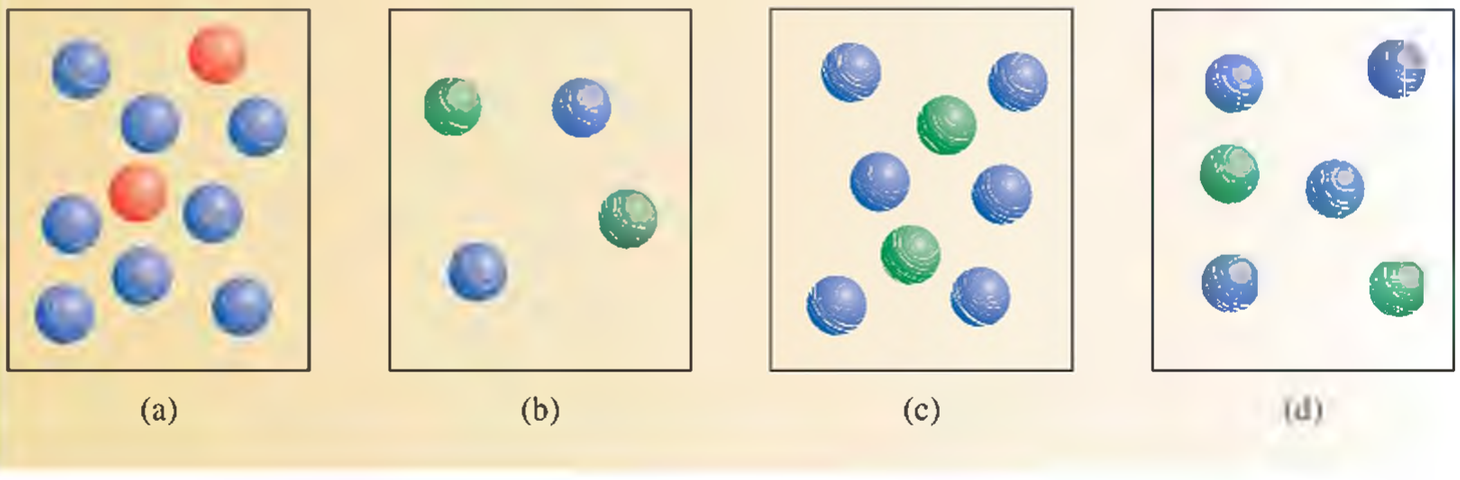
$$\text{NaOH hacmi} = \frac{9{,}80 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{0{,}610 \text{ mol/L çözl.}}$$
$$= 0{,}0161 \text{ L veya } 16{,}1 \text{ mL}$$

Benzer problem: 4.91(b), (c).

Alıştırma 0,427 *M* KOH çözeltisinin 60,2 mL'sini nötralleştirmek için 1.28 *M* H_2SO_4 çözeltisinden kaç mililitre gereklidir?

Kavramların Değerlendirilmesi

Bir NaOH çözeltisi ile bir asit çözeltisinin ilk andaki(başlangıçtaki) karışımı (a)'da verilmektedir. (b), (c) ve (d)'de gösterilenlerden hangisi şu asitlerden birine karşılık gelir; HCl, H_2SO_4, H_3PO_4? Renk kodlaması: Mavi küreler (OH^- iyonları); kırmızı küreler (asit molekülleri); yeşil küreler (asitlerin anyonları). Bütün asit-baz nötralleşmelerinin tamamlandığını kabul ediniz.



(a) (b) (c) (d)



Şekil 4.22 *Soldan sağa: MnO_4^-, Mn^{2+}, Cr_2O^{2-} ve Cr^{3-} iyonlarını içeren çözeltiler.*

4.8 Redoks Titrasyonları

Daha önce belirtildiği gibi, redoks tepkimeleri elektron aktarımı, asit-baz tepkimeleri ise proton aktarımı içerir. Tıpkı bir asitin bir baza karşı titre edilebilmesi gibi, benzer şekilde bir yükseltgen reaktif de bir indirgen reaktife karşı titre edilebilir. Örneğin yükseltgen bir reaktifi içeren bir çözeltiyi, indirgen bir reaktifi içeren diğer bir çözeltiye ilave ederek titrasyon gerçekleştirebiliriz. İndirgen tür, yükseltgen tür ile tamamen yükseltgendiğinde *eşdeğerlik noktasına* ulaşılır.

Asit-baz titrasyonlarında olduğu gibi, redoks titrasyonları da genelde renk değiştiren indikatörlere ihtiyaç duyarlar. Ortamda indirgen türün aşırısı bulunduğunda, indikatörün indirgenmiş halinin karakteristik rengi gözlenir. Eğer ortamda yükseltgen türün aşırısı varsa, bu kez indikatörün yükseltgenmiş halinin rengi gözlenir. Eşdeğerlik noktasında ya da yakınında indikatör bir halden diğerine geçerken, rengi keskin bir şekilde değişir. Böylece, indikatör yardımı ile eşdeğerlik noktası kolaylıkla belirlenebilir.

Redoks indikatörlerinin sayısı asit-baz indikatörleri kadar fazla değildir.

Potasyum permanganat($KMnO_4$) ve potasyum dikromat($K_2Cr_2O_7$), en yaygın kullanılan yükseltgen maddelerdir. Şekil 4.22'de görüldüğü gibi, permanganat ve dikromat anyonlarının renkleri indirgenmiş hallerinden belirgin bir biçimde farklıdır.

$$\underset{\text{mor}}{MnO_4^-} \longrightarrow \underset{\text{açık pembe}}{Mn^{2+}}$$

$$\underset{\text{portakal rengi}}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow \underset{\text{yeşil}}{Cr^{3+}}$$

Dolayısıyla, yükseltgenmiş ve indirgenmiş halleri farklı renklerde olan bu tür yükseltgenler, redoks titrasyonlarında kendileri de indikatör olarak davranırlar, yani *iç indikator* olarak kullanılabilirler.

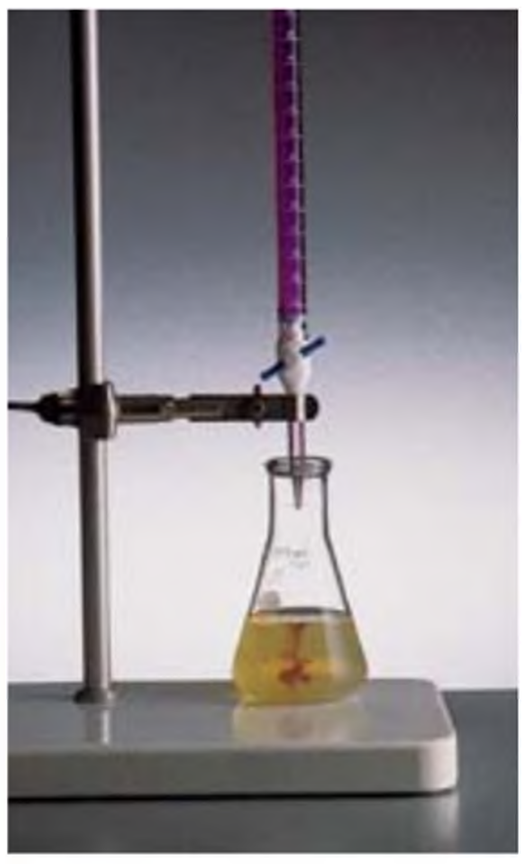
Redoks titrasyonlarında da, asit-baz nötralizasyonlarına benzer biçimde mol yöntemine dayalı olarak hesaplama yapılır. Aralarındaki fark, redoks tepkimelerinin eşitliklerinin ve strokiyometrilerinin daha karmaşık olmasıdır. Aşağıdaki Örnek, redoks titrasyonlarına ait bir hesaplamayı göstermektedir.

Örnek 4.13

Asidik ortamda 25,00 ml $FeSO_4$ çözeltisinin yükseltgenmesi için 16,42 mL 0,1327 *M* $KMnO_4$ çözeltisi gerekmektedir. $FeSO_4$ çözeltisinin derişimi kaç molardır? Net iyonik eşitlik:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(Devamı)



$KMnO_4$ çözeltisinin bir büretten $FeSO_4$ çözeltisine eklenmesi.

Denizden Metal Eldesi

Magnezyum çok değerli bir hafif metaldir. Yapı malzemesi olarak kullanılanmın yanı sıra alaşımlar, piller, ve kimyasal sentezlerde kullanılır. Magnezyum yerkabuğunda bol olmasına rağmen, deniz suyundan eldesi daha ucuzdur. Magnezyum denizde en çok bulunan ikinci (sodyumdan sonra) iyondur. Bir kilogram deniz suyunda yaklaşık 1,3 g magnezyum bulunur. Deniz suyundan magnezyum elde etmek için, bu bölümde tartıştığımız üç tip tepkime kullanılır: çöktürme, asit-baz ve redoks tepkimeleri.

Magnezyum eldesinin ilk aşamasında, sönmemiş kireç (kalsiyum oksit, CaO) elde etmek üzere kireç taşı ($CaCO_3$) yüksek sıcaklıklarda ısıtılır:

$$CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$$

Kalsiyum oksit deniz suyu ile etkileştirildiğinde, az çözünen kalsiyum hidroksit [$Ca(OH)_2$] oluşur ve buda Ca^{2+} ve OH^- iyonlarına ayrışır:

$$CaO(k) + H_2O(s) \longrightarrow Ca^{2+}(suda) + 2OH^-(suda)$$

Fazla hidroksit iyonları, çözünürlüğü çok daha az olan magnezyum hidroksitin çökmesine neden olur:

$$Mg^{2+}(suda) + 2OH^-(suda) \longrightarrow Mg(OH)_2(k)$$

Katı magnezyum hidroksit süzülür ve magnezyum klorür ($MgCl_2$) oluşturmak üzere hidroklorik asit ile tepkimeye sokulur:

$$Mg(OH)_2(k) + 2HCl(suda) \longrightarrow MgCl_2(suda) + 2H_2O(s)$$

Su buharlaştırıldıktan sonra, katı magnezyum klorür çelik hücrelerde eritilir. Erimiş magnezyum klorür, hem Mg^{2+} hem de Cl^- iyonlarını içerir. Elektroliz adı verilen bir işlem ile hücreden elektrik akımı geçirilerek, Mg^{2+} iyonları indirgenirken Cl^- iyonları yükseltgenir. Yarı tepkimeler ve toplam tepkime aşağıdaki gibidir:



Teksas, Freeport'ta faaliyet gösteren Dow Kimyasal Şirketinin çöktürme havuzlarında, deniz suyundan magnezyum hidroksitin çöktürülmesi.

$$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$$
$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

Toplam tepkime:

$$MgCl_2(s) \longrightarrow Mg(s) + Cl_2(g)$$

Böylece magnezyum metali üretilmiş olur. Üretilen klor gazı hidroklorik aside dönüştürülür ve bu işlem ile geri kazanılır.

İzlenecek Yol $FeSO_4$ çözeltisinin derişimini hesaplamak istiyoruz. Molaritenin tanımından,

$$\text{FeSO}_4 \text{ molaritesi} = \frac{\text{mol FeSO}_4}{\text{L çözl.}}$$

(bulunmak istenen: mol $FeSO_4$; hesaplanmak istenen: $FeSO_4$ molaritesi; verilen: L çözl.)

(Devamı)

Soruda $FeSO_4$ çözeltisinin hacmi verilmiştir. Molariteyi bulabilmek için $FeSO_4$'ın mol sayısını bulmalıyız. Fe^{2+} ile MnO_4^- arasındaki stokiyometrik bağıntı (net iyonik eşitlikten yararlanınız) nedir? 16,42 mL 0,1327 *M* $KMnO_4$ çözeltisi kaç mol $KMnO_4$ içerir?

Çözüm 16,42 mL çözeltideki $KMnO_4$'ın mol sayısı:

$$\text{mol } KMnO_4 = \frac{0{,}1327 \text{ mol } KMnO_4}{1000 \text{ mL çözl.}} \times 16{,}42 \text{ mL}$$
$$= 2{,}179 \times 10^{-3} \text{ mol } KMnO_4$$

Net iyonik eşitlikten 5 mol $Fe^{2+} \equiv 1$ mol MnO_4^- olduğunu anlıyoruz. Dolayısı ile yükseltgenen $FeSO_4$ mol sayısı:

$$FeSO_4 \text{ molaritesi} = 2{,}179 \times 10^{-3} \text{ mol } KMnO_4 \times \frac{5 \text{ mol } FeSO_4}{1 \text{ mol } KMnO_4}$$
$$= 1{,}090 \times 10^{-2} \text{ mol } FeSO_4$$

$FeSO_4$ çözeltisinin litredeki mol sayısı olarak derişimi:

$$FeSO_4 \text{ molaritesi} = \frac{\text{mol } FeSO_4}{\text{L çözl.}}$$
$$= \frac{1{,}090 \times 10^{-2} \text{ mol } FeSO_4}{25{,}00 \text{ mL çözl.}} \times \frac{1000 \text{ mL çözl.}}{1 \text{ L çözl.}}$$
$$= 0{,}4360 \, M$$

Alıştırma 22,5 mL 0,374 *M* $KMnO_4$ çözeltisini indirgemek için 0,206 *M* HI çözeltisinden kaç mL gerekir?

$$10HI + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5I_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Benzer problemler: 4.95, 4.96.

Sayfa 156'daki "Kimya İşbaşında" konusunda, bu bölümde tartışılan tepkime türlerini içeren endüstriyel bir süreç açıklanmaktadır.

Anahtar Eşitlikler

$$\text{molarite} = \frac{\text{çözünen mol sayısı}}{\text{çözelti litresi}} \quad (4.1)$$ Molarite hesaplaması

$$M = \frac{n}{V} \quad (4.2)$$ Molarite hesaplaması

$$M_i V_i = M_s V_s \quad (4.3)$$ Çözelti seyreltilmesi

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Eğer çözünen türler elektrolit ise, sulu çözeltiler elektriği iletir. Çözünen türler elektrolit değilse, çözeltileri elektriği iletmezler.
2. Sulu ortamda gerçekleşen tepkimeler: çökme tepkimeleri, asit-baz tepkimeleri ve yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri olmak üzere üç ana gruba ayrılır.
3. İyonik bileşiklerin genel çözünürlük kurallarından, bir tepkimede çökeleğin oluşup oluşmayacağını tahmin edebiliriz.
4. Arrhenius asitleri suda H^+ iyonları, Arrhenius bazları ise suda OH^- iyonları vererek iyonlaşır. Brønsted asitleri proton verirken, Brønsted bazları proton alırlar.

5. Bir asit ile bazın tepkimesi nötralleşme olarak adlandırılır.
6. Redoks tepkimelerinde, yükseltgenme ve indirgenme daima eş zamanlı olarak gerçekleşir. Yükseltgenme elektron kaybetme, indirgenme ise elektron kazanma işlemidir.
7. Yükseltgenme basamağı yük dağılımını takip etmemizi sağlar. Yükseltgenme basamağı, bileşik ya da iyondaki tüm atomlar için özel kurallar uygulanarak belirlenir. Yükseltgenme işlemi, yükseltgenme basamağındaki artış, indirgenme ise yükseltgenme basamağındaki azalma olarak tanımlanır.
8. Redoks tepkimelerinin çoğu, birleşme, bozunma, yanma, yer değiştirme veya yarılma tepkimeleri olarak alt sınıflara ayrılabilir.
9. Çözelti derişimi, belirli miktardaki çözelti içerisinde çözünen madde miktarıdır. Molarite, 1 L çözeltide çözünen maddenin mol sayısıdır.
10. Seyrelme, çözeltiye çözücü ilavesiyle sağlanır ve çözeltideki çözünen maddenin toplam mol sayısını değiştirmeden çözelti derişiminin (molaritesinin) azalmasına neden olur.
11. Gravimetrik analiz, kütle ölçümü yoluyla bir bileşiğin ne oluğunu ve/veya bir çözeltinin derişimini belirleme tekniğidir. Gravimetrik tayinler genellikle çökme tepkimelerini içerirler.
12. Asit-baz titrasyonlarında, derişimi bilinmeyen ve belirlenecek olan bir çözelti(asit olsun) üzerine derişimi kesin olarak bilinen bir çözelti (baz olsun) kontrollü olarak ilave edilir ve bilinmeyen derişim bulunur. Titrasyonda indikatör renginin değişmesi ile gözlenen tepkimenin tamamlandığı nokta, eşdeğerlik noktası olarak adlandırılır.
13. Redoks titrasyonları asit-baz titrasyonlarına benzer. İndirgenme-yükseltgenme tepkimelerinin tamamlandığı noktaya eş değerlik noktası denir.

Anahtar Kelimeler

Birleşme tepkimesi 137
Bozunma tepkimesi 139
Bronsted asiti s. 127
Bronsted bazı s.127
Çökelek s. 1221
Çökme tepkimesi s. 121
Çözelti derişimi s.145
Çözücü s.119
Çözünen s.119
Çözünürlük s.122
Elektrolit olmayan s. 119
Elektrolit s. 119
Eşdeğerlik noktası, s. 152
Etkinlik serisi, s. 140
Gözlemci iyon s. 124
Gravimetrik analiz, s. 149
Hidratlaşma s. 120
Hidronyum iyonu s.128
İki protonlu asit s.128
İndikatör s. 152
İndirgen s. 134
İndirgenme tepkimesi s. 133
İyonik eşitlik s. 124
İyonik eşitlik, s. 124
Metatez tepkimesi s. 121
Molar derişim s. 145
Molarite (*M*) s. 145
Moleküler eşitlik s. 123
Net iyonik eşitlik s.
Nicel analiz s. 149
Nötralleşme tepkimesi s. 130
Redoks tepkimesi s 132
Seyrelme s. 147
Standart çözelti s.151
Sulu çözelti s. 119
Tek protonlu asit s. 128
Tersinir tepkime s. 121
Titrasyon s.151
Tuz s.130
Üç protonlu asit s.128
Yanma tepkimesi s.139
Yarı-tepkime, s. 133
Yarılma tepkimesi 142
Yer değiştirme tepkimesi s.139
Yükseltgen s.134
Yükseltgenme –indirgenme tepkimesi s. 132
Yükseltgenme basama€ı s.135
Yükseltgenme sayısı s. 135
Yükseltgenme tepkimesi s. 133

Sorular ve Problemler

Sulu Çözeltilerin Özellikleri

Tarama Soruları

4.1 Bir katının sıvı içerisinde çözünmesi işlemini göz önüne alarak, çözünen, çözücü ve çözelti kavramlarını tanımlayınız.

4.2 Elektrolit ve elektrolit olmayan arasındaki fark nedir? Kuvvetli ve zayıf elektrolit arasındaki fark nedir?

4.3 Hidratlaşmayı tanımlayınız. Suyun hangi özelliği, moleküllerinin iyonlar ile etkileşime girebilmesine neden olur?

4.4 Kimyasal eşitlikte kullanılan $\longrightarrow$ ve $\rightleftharpoons$ simgeleri arasındaki fark nedir?

4.5 Su son derece zayıf bir elektrolittir ve bundan dolayı elektriği iletemez. Neden ellerimiz ıslak iken elektrikli cihazları çalıştırmamamız önerilir?

4.6 Sodyum sülfat (Na_2SO_4) kuvvetli bir elektrolittir. Na_2SO_4(*suda*) içinde hangi türler vardır?

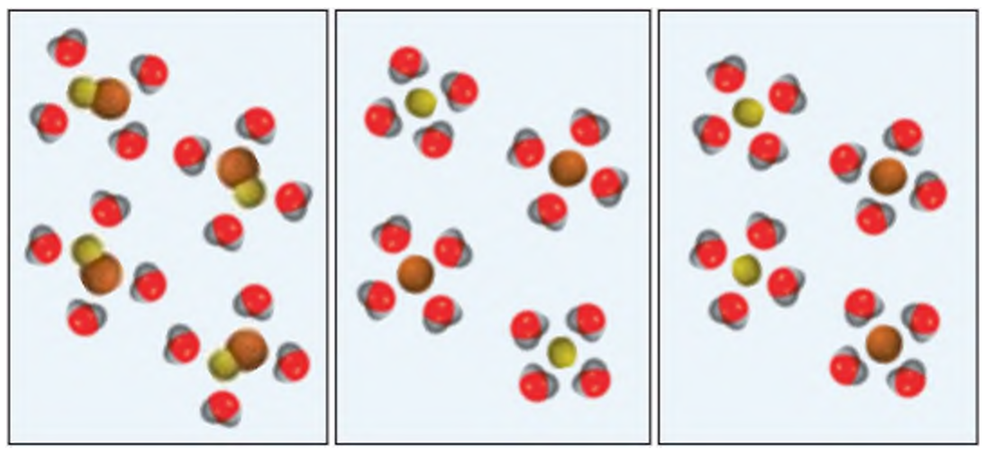
Problemler

4.7 Sulu çözeltideki üç bileşik aşağıdaki çizimle gösterilmiştir. Her bir bileşiği elektrolit olmayan, zayıf elektrolit ve kuvvetli elektrolit olarak tanımlayınız.



(a) (b) (c)

4.8 Aşağıdaki şekillerden hangisi suda çözünen NaCl'ün hidratlaşmasını en iyi gösterir? Cl^- iyonu Na^+ iyonuna göre daha büyüktür.



(a) (b) (c)

4.9 Aşağıdaki bileşiklerin her birini kuvvetli elektrolit, zayıf elektrolit ya da elektrolit olmayan şeklinde tanımlayınız. (a) H_2O, (b) KCl, (c) HNO_3, (d) CH_3COOH, (e) $C_{12}H_{22}O_{11}$.

4.10 Aşağıdaki bileşiklerin her birini kuvvetli elektrolit, zayıf elektrolit ya da elektrolit olmayan şeklinde tanımlayınız. (a) $Ba(NO_3)_2$, (b) Ne, (c) NH_3, (d) NaOH.

4.11 Bir elektrolit çözeltisinin elektriği iletmesi aşağıdakilerden hangisi ile olur? (a) yalnızca elektronların hareketiyle, (b) yalnızca katyonların hareketiyle, (c) yalnızca anyonların hareketiyle, (d) anyon ve katyonların hareketiyle.

4.12 Aşağıda verilenlerden hangilerinin elektriği ilettiğini belirtiniz ve açıklayınız. (a) katı NaCl, (b) erimiş NaCl, (c) NaCl'ün sulu çözeltisi.

4.13 Size suda çözünebilen bir X bileşiği veriliyor. Elektrolit olup olmadığını nasıl belirlersiniz? Elektrolit ise, kuvvetli ya da zayıf elektrolit olduğunu nasıl anlarsınız?

4.14 HCl'in benzendeki çözeltisi elektriği iletmezken sudaki çözeltisinin iletmesini nasıl açıklarsınız?

Çökme Tepkimeleri

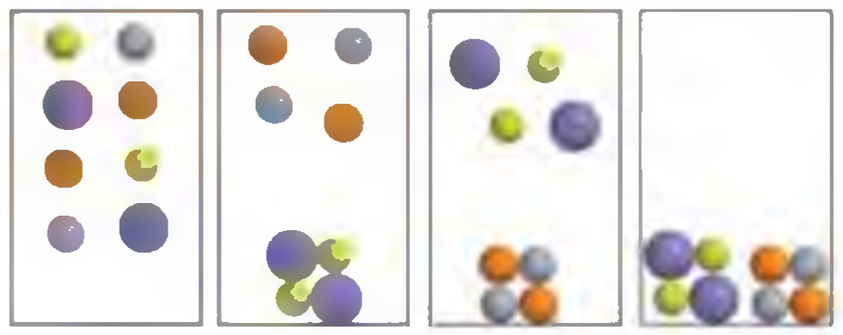
Tarama Soruları

4.15 İyonik eşitlik ile moleküler eşitlik arasındaki fark nedir?

4.16 Net iyonik eşitliği yazmanın üstünlüğü nedir?

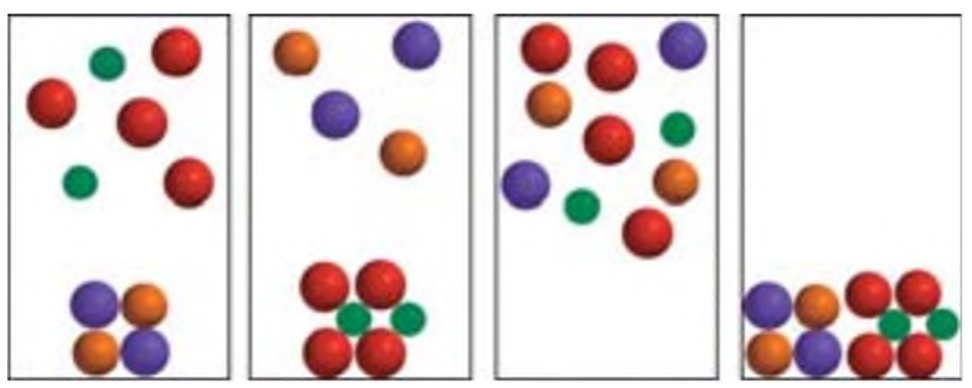
Problemler

4.17 $AgNO_3$ ve NaCl'ün sulu çözeltileri karıştırılmıştır. Aşağıdaki gösterimlerden hangisi bu karışımı en iyi temsil eder? Basitlik için su molekülleri gösterilmemiştir. (Renk kodları: Ag^+ = gri, Cl^- = turuncu, Na^+ = yeşil, NO_3^- = mavi.)



(a) (b) (c) (d)

4.18 KOH ve $MgCl_2$'ün sulu çözeltileri karıştırılmıştır. Aşağıdaki gösterimlerden hangisi bu karışımı en iyi temsil eder? Basitlik için su molekülleri gösterilmemiştir. (Renk kodları: K^+ = mor, OH^- = kırmızı, Mg^{2+} = yeşil, Cl^- = turuncu.)



(a) (b) (c) (d)

4.19 Aşağıdaki bileşikleri 'suda çözünür' ya da 'az çözünür' olarak sınıflandırınız.(a) $Ca_3(PO_4)_2$, (b) $Mn(OH)_2$, (c)$AgClO_3$, (d) K_2S.

4.20 Aşağıdaki bileşikleri 'suda çözünür' ya da 'az çözünür' olarak sınıflandırınız: (a) $CaCO_3$, (b) $ZnSO_4$, (c) $Hg(NO_3)_2$, (d) $HgSO_4$, (e) NH_4ClO_4.

4.21 Aşağıdaki tepkimeler için iyonik ve net iyonik eşitlikleri yazınız.
(a) $AgNO_3(suda) + Na_2SO_4(suda) \longrightarrow$
(b) $BaCl_2(suda) + ZnSO_4(suda) \longrightarrow$
(c) $(NH_4)_2CO_3(suda) + CaCl_2(suda) \longrightarrow$

4.22 Aşağıdaki tepkimeler için iyonik ve net iyonik eşitlikleri yazınız.
(a) $Na_2S(suda) + ZnCl_2(suda) \longrightarrow$
(b) $K_3PO_4(suda) + 3Sr(NO_3)_2(suda) \longrightarrow$
(c) $Mg(NO_3)_2(suda) + 2NaOH(suda) \longrightarrow$

4.23 Aşağıdaki işlemden hangisi çökme ile sonuçlanır? (a) $NaNO_3$ ve $CuSO_4$ çözeltilerini karıştırılması, (b) $BaCl_2$ ve K_2SO_4 çözeltilerini karıştırılması. Çökme tepkimesi için net iyonik eşitlik yazınız.

4.24 Çizelge 4.2'den yararlanarak, aşağıda verilen karışımları birbirinden ayırmak için bir yöntem öneriniz? (a)Ag^{1} dan K^{1}, (b) Pb^{2l} dan Ba^{2l}, (c) Ca^{2l} dan NH_4^-, (d) Cu^{2l} dan Ba^{2l}. Katyonları sulu çözeltide düşününüz ve ortak iyonun nitrat iyonu olduğunu kabul ediniz.

Asit-Baz Tepkimeleri

Tarama Soruları

4.25 Asit ve bazların genel özelliklerini sıralayınız.

4.26 Arrhenius ve Brønsted asit-baz tanımlarını belirtiniz. Neden, Brønsted asit-baz tanımı, asit ve bazların özelliklerini açıklamak için daha kullanışlıdır?

4.27 Tek protonlu, iki protonlu, üç protonlu asitlere birer örnek veriniz.

4.28 Asit-baz nötralleşme tepkimelerinin özellikleri nelerdir?

4.29 Bir bileşiğin tuz olarak tanımlanmasında hangi etkenler kullanılır? Verilen şu bileşiklerinden hangisinin tuz olduğunu belirtiniz: CH_4, NaF, NaOH, CaO, $BaSO_4$, HNO_3, NH_3, KBr?

4.30 Verilen şu bileşiklerinden hangisi zayıf asit yada baz, veya kuvvetli asit yada bazdır?: (a) NH_3, (b) H_3PO_4, (c) LiOH, (d) HCOOH (formic acid), (e) H_2SO_4, (f) HF, (g) $Ba(OH)_2$.

Problemler

4.31 Aşağıdaki türleri Brønsted asiti, Brønsted bazı veya hem Brønsted asiti hem de Brønsted bazı şeklinde tanımlayınız: (a) HI, (b) CH_3COO^-, (c) $H_2PO_4^-$, (d) HSO_4^-.

4.32 Aşağıdaki türleri Brønsted asiti, Brønsted bazı veya hem Brønsted asiti hem de Brønsted bazı şeklinde tanımlayınız: PO_4^{3-}, (b) ClO_2^-, (c) NH_4^-, (d) HCO_3^-.

4.33 Aşağıdaki eşitlikleri denkleştiriniz, uygun olanların iyonik ve net iyonik eşitliklerini yazınız:
(a) $HBr(suda) + NH_3(suda) \longrightarrow$
(b) $Ba(OH)_2(suda) + H_3PO_4(suda) \longrightarrow$
(c) $HClO_4(suda) + Mg(OH)_2(k) \longrightarrow$

4.34 Aşağıdaki eşitlikleri denkleştiriniz uygun olanların iyonik ve net iyonik eşitliklerini yazınız:
(a) $CH_3COOH(suda) + KOH(suda) \longrightarrow$
(b) $H_2CO_3(suda) + NaOH(suda) \longrightarrow$
(c) $HNO_3(suda) + Ba(OH)_2(suda) \longrightarrow$

Yükseltgenme-İndirgenme Tepkimeleri

Tarama Soruları

4.35 Birleşme redoks tepkimesi, bozunma redoks tepkimesi ve yer değiştirme redoks tepkimesine birer örnek veriniz.

4.36 Bütün yanma tepkimeleri redoks tepkimesidir. Doğru mu, yanlış mı? Açıklayınız.

4.37 Yükseltgenme basamağı nedir? Redoks tepkimelerinin tanımlanmasında nasıl kullanılır? İyonik bileşikler hariç, yükseltgenme basamağının neden fiziksel bir önemi olmadığını açıklayınız.

4.38 (a) Şekil 4.11'e bakmadan, alkali ve toprak alkali metallerin bileşiklerindeki yükseltgenme basamağını belirtiniz. (b) Grup 3A-7A elementlerinin sahip olabileceği en yüksek yükseltgenme basamağını belirtiniz.

4.39 Etkinlik(aktiflik) serisi nasıl düzenlenmiştir? Redoks tepkimelerinde nasıl kullanılır?

4.40 Redoks tepkimesi, yarı tepkime, yükseltgen ve indirgen tanımlamalarını, aşağıdaki tepkimeyi kullanarak yapınız.

$$4Na(k) + O_2(g) \longrightarrow 2Na_2O(k)$$

4.41 Yükseltgenmenin olduğu ancak indirgenmenin olmadığı bir tepkime olabilir mi? Açıklayınız.

4.42 Bir elementin yarılma tepkimesi verebilmesi için şartlar nedir? Bu tip tepkimelerde yer alabilecek beş element söyleyiniz.

Problemler

4.43 Aşağıda verilen redoks tepkimeleri için (i) her tepkimeyi yarı tepkimelerine bölünüz; (ii) yükseltgen türü belirleyiniz; (iii) indirgen türü belirleyiniz.
(a) $2Sr + O_2 \longrightarrow 2SrO$
(b) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$
(c) $2Cs + Br_2 \longrightarrow 2CsBr$
(d) $3Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$

4.44 Aşağıdaki her bir redoks tepkimesi için yarı-tepkimeyi yazınız? Yükseltgen türü ve indirgen türü belirleyiniz.
(a) $4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$
(b) $Cl_2 + 2NaBr \longrightarrow 2NaCl + Br_2$
(c) $Si + 2F_2 \longrightarrow SiF_4$
(d) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$

4.45 Aşağıdaki türleri kükürt atomunun artan yükseltgenme basamağına göre sıralayınız: (a) H_2S, (b) S_8, (c) H_2SO_4, (d) S^{2-}, (e) HS^-, (f) SO_2, (g) SO_3.

4.46 Fosfor pek çok oksi-asit oluşturur. Aşağıda verilen oksi-asitlerdeki fosforların yükseltgenme basamaklarını belirtiniz: (a) HPO_3, (b) H_3PO_2, (c) H_3PO_3, (d) H_3PO_4, (e) $H_4P_2O_7$, (f) $H_5P_3O_{10}$.

4.47 Aşağıda verilen molekül ve iyonlardaki altı çizili atomların yükseltgenme basamaklarını bulunuz: (a) $\underline{Cl}F$, (b) $\underline{I}F_7$, (c) $\underline{C}H_4$, (d) $\underline{C}_2H_2$, (e) $\underline{C}_2H_4$, (f) $K_2\underline{Cr}O_4$, (g) $K_2\underline{Cr}_2O_7$, (h) $K\underline{Mn}O_4$, (i) $NaH\underline{C}O_3$, (j) $\underline{Li}_2$, (k) $Na\underline{I}O_3$, (l) $K\underline{O}_2$, (m) $\underline{P}F_6^-$, (n) $K\underline{Au}Cl_4$.

4.48 Aşağıdaki türlerin yükseltgenme basamaklarını bulunuz: H_2, Se_8, P_4, O. U. As_4, B_{12}.

4.49 Aşağıda verilen molekül ve iyonlardaki altı çizili atomların yükseltgenme basamaklarını bulunuz: (a) $\underline{Cs}_2O$, (b) $Ca\underline{I}_2$, (c) $\underline{Al}_2O_3$, (d) $H_3\underline{As}O_3$, (e) $\underline{Ti}O_2$, (f) $\underline{Mo}O_4^{2-}$, (g) $\underline{Pt}Cl_4^{2-}$, (h) $\underline{Pt}Cl_6^{2-}$, (i) $\underline{Sn}F_2$, (j) $\underline{Cl}F_3$, (k) $\underline{Sb}F_6^-$.

4.50 Aşağıda verilen molekül ve iyonlardaki altı çizili atomların yükseltgenme basamaklarını bulunuz: (a) $Mg_3\underline{N}_2$, (b) $Cs\underline{O}_2$, (c) $Ca\underline{C}_2$, (d) $\underline{C}O_3^{2-}$, (e) $\underline{C}_2O_4^{2-}$, (f) $Zn\underline{O}_2^{2-}$, (g) $Na\underline{B}H_4$, (h) $\underline{W}O_4^{2-}$.

4.51 Nitrik asit kuvvetli bir yükseltgendir. Aşağıdaki türlerden hangisi, Zn metali gibi kuvvetli bir indirgenle nitrik asit tepkimeye girdiğinde oluşma ihtimali *en az* olan maddedir? Nedenini açıklayınız. N_2O, NO, NO_2, N_2O_4, N_2O_5, NH_4^+.

4.52 Aşağıdaki metallerden hangisi su ile tepkimeye girer? (a) Au, (b) Li, (c) Hg, (d) Ca, (e) Pt.

4.53 Yükseltgeme sayısı kavramına göre, aşağıdaki oksitlerden biri moleküler oksijen ile tepkime vermez. NO, N_2O, SO_2, SO_3, P_4O_6. Hangisi? Neden?

4.54 Etkinlik serisini kullanarak aşağıdaki eşitliklerde gösterilen tepkimelerin sonuçlarını tahmin edip, eşitlikleri denkleştiriniz.

(a) $Cu(k) + HCl(suda) \longrightarrow$

(b) $I_2(k) + NaBr(suda) \longrightarrow$

(c) $Mg(k) + CuSO_4(suda) \longrightarrow$

(d) $Cl_2(g) + KBr(suda) \longrightarrow$

4.55 Aşağıdaki redoks tepkimelerini sınıflandırınız:

(a) $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

(b) $Mg + 2AgNO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + 2Ag$

(c) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

(d) $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$

4.56 Aşağıdaki redoks tepkimelerini sınıflandırınız:

(a) $P_4 + 10Cl_2 \longrightarrow 4PCl_5$

(b) $2NO \longrightarrow N_2 + O_2$

(c) $Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2$

(d) $3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$

4.57 Aşağıdakilerden hangileri redoks işlemidir?

(a) $CO_2 \longrightarrow CO_4^{2-}$

(b) $VO_3 \longrightarrow VO_2$

(c) $SO_3 \longrightarrow SO_4^{2-}$

(d) $NO_2 \longrightarrow NO_3$

(e) $Cr^{3+} \longrightarrow CrO_4^{2-}$

4.58 Hangisi en kuvvetli yükseltgen olabilir? O_2, O_2^-, O_2^{2-}, O_2^{4-}.

Çözelti Derişimleri

Tarama Soruları

4.59 Molariteyi hesaplamak için bir eşitlik yazınız. Neden molarite kimyada kullanışlı bir derişim birimidir?

4.60 Ölçülü balon kullanarak bilinen molar derişimde bir çözelti hazırlanması sırasındaki basamakları anlatınız.

Problemler

4.61 5.00×10^2 mL, 2,80 *M* KI çözeltisi hazırlamak için gereken KI miktarını (gram) hesaplayınız.

4.62 250 mL 0,707*M* $NaNO_3$ çözeltisini nasıl hazırlarsınız?

4.63 60,0 mL 0.100 M $MgCl_2$ çözeltisinde kaç mol $MgCl_2$ vardır?

4.64 35,0 mL 5,50 *M KOH* çözeltisinde kaç gram KOH vardır?

4.65 Aşağıdaki çözeltilerin molaritelerini hesaplayınız: (a) 545 mL çözeltide 29,0 g etanol (C_2H_5OH) (b) 74.0 mL çözeltide, 15,4 g sukroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$), (c) 86,4 mL çözeltide 9,00 g sodyum klorür (NaCl).

4.66 Aşağıdaki çözeltilerin molaritelerini hesaplayınız. (a) $1,50 \times 10^2$ mL çözeltide 6,57 g metanol (CH_3OH), (b) 2.20×10^2 mL çözeltide 10,4 g kalsiyum klorür ($CaCl_2$), (c) 85.2 mL benzende 7,82 g naftalin ($C_{10}H_8$).

4.67 Aşağıdaki çözeltilerin hacimlerini mL olarak hesaplayınız: (a) 2,14 g sodyum klorür içeren 0,270 *M* çözelti, (b) 4,30 g etanol içeren 1.50 *M* çözelti, (c) 0,85 g asetik asit (CH_3COOH) içeren 0,30 *M* çözelti.

4.68 Aşağıdaki çözünenlerden $2,50 \times 10^2$ mL, 0,100 *M* çözelti hazırlamak için kaç gram gerektiğini bulunuz: (a) sezyum iyodür (CsI), (b) sülfürik asit (H_2SO_4), (c) sodyum karbonat (Na_2CO_3), (d) potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), (e) potasyum permanganat ($KMnO_4$).

4.69 0.278 *M* NO_3^- iyonu içeren çözelti hazırlamak için, 255 mL 0.102 *M* KNO_3 çözeltisine eklenmesi gereken 0,416 *M* $Mg(NO_3)_2$'ın hacmı nedir? Hacimlerin toplanabilir olduğunu kabul ediniz.

4.70 Organik asitlerin titrasyonunda sıklıkla kullanılan baryum hidroksit, oktahidrat şeklinde [$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$] temin edilir. Bu bileşikten 0,1500 M hidroksit iyonu içeren 500,0 mL çözelti hazırlamak için gerekli $Ba(OH)_2 H_2O$ kütlesi nedir?

Çözeltilerin Seyreltilmesi

Tarama Soruları

4.71 Bilinen derişimdeki bir çözeltinin seyreltilmesi işlemindeki temel basamakları anlatınız.

4.72 Derişik bir çözeltiden seyreltik bir çözelti hazırlamamızı sağlayan eşitliği yazınız. Tüm terimlerin birimlerini veriniz.

Problemler

4.73 2,00 *M* HCl çözeltisinden başlayarak, 1,00 L 0,646 *M* HCl çözeltisini nasıl hazırlanacağını anlatınız.

4.74 25,0 mL 0,866 *M* KNO_3 çözeltisine hacmi 500 mL oluncaya kadar su ilave ediliyor. Son çözeltinin derişimi nedir?

4.75 4,00 *M* HNO_3 stok çözeltisinden 60,0 mL 0,200 *M* HNO_3 çözeltisini nasıl hazırlarsınız?

4.76 Elinizde 505 mL 0,125 *M* HCl çözeltisi vardır. Bu çözeltiyi 0,100 *M*'a seyreltmek istiyorsunuz. Ne kadar su eklemelisiniz? Hacimlerin toplanabilir olduğunu kabul ediniz.

4.77 35,2 mL 1,66 *M* $KMnO_4$ çözeltisi ile 16,7 mL 0,892 *M* $KMnO_4$ çözeltisi karıştırılıyor. Son çözelti derişimini hesaplayınız.

4.78 46,2 mL 0,568 *M* kalsiyum nitrat [$Ca(NO_3)_2$] çözeltisi ile 80,5 mL 1,396 *M* kalsiyum nitrat çözeltisi karıştırılıyor. Son çözelti derişimini hesaplayınız

Gravimetrik Analiz

Tarama Soruları

4.79 Gravimetrik analizdeki temel basamakları anlatınız. Bu yöntem, bir bileşiğin tanımlanması ya da bilinen yapıdaki bir bileşiğin saflığının bulunmasında bize nasıl yardımcı olur?

4.80 Klorürlerin gravimetrik analizinde saf su kullanılmalıdır. Neden?

Problemler

4.81 30,0 mL 0,150 *M* $CaCl_2$ çözeltisi, 15,0 mL 0,100 *M* $AgNO_3$ çözeltisine ilave edildiğinde, çöken AgCl'ün gram cinsinden kütlesi ne olur?

4.82 Baryum iyonu (Ba^{2+}) içeren 0.6760 g bilinmeyen bir örnek suda çözülüyor ve üzerine aşırı miktarda Na_2SO_4 ilave ediliyor. Çöken $BaSO_4$'ın kütlesi 0.4105 g olduğuna göre bilinmeyen örnekte kütlece Ba yüzdesi nedir?

4.83 2.50×10^2 mL 0.0113 *M* $AgNO_3$ çözeltisindeki Ag^+ iyonlarını çöktürmek için kaç gram NaCl gerekli-dir? Tepkimenin net iyonik eşitliğini yazınız.

4.84 Sudaki sülfat miktarı, sülfat iyonlarını çöktürmek üzere baryum sülfat çözeltisi eklenmesi ile bulunabilir. Bu tepkime için net iyonik eşitliği yazınız. 145 mL su örneği fazla miktarda $BaCl_2$(suda) ile muamele edildiğinde 0,330 g $BaSO_4$ çökmüştür. Başlangıçtaki su numunesindeki sülfat iyonu derişimini bulunuz.

Asit-Baz Titrasyonları

Tarama Soruları

4.85 Asit-baz titrasyonundaki temel basamakları anlatınız. Uygulamada bu teknik neden çok önemlidir?

4.86 Bir asit-baz indikatörü nasıl çalışır?

4.87 Bir öğrenci, bürette bulunan ve derişimi bilinmeyen NaOH çözeltisi ile iki titrasyon yapmıştır. Birinci titrasyonda 0.2458 g KHP'ı (bak.s.152) tartmış ve bir erlene koymuştur. Asiti(KHP) çözmek için üzerine 200 mL su koymuştur. Diğer titrasyonda ise 0,2507 g KHP tartmış ve çözmek için üzerine 40 mL su ilave etmiştir. Deneysel hata olmadığını kabul ederek, NaOH çözeltisinin derişimi için öğrenci her iki deneyden aynı sonucu elde eder mi?

4.88 25,0 mL 0,10 *M* HNO_2 (bir zayıf asit) titrasyonu için gerekli olan 0,10 *M* NaOH hacmi ile 25,0 mL 0,10 *M* HCl (bir kuvvetli baz) titrasyonu için gerekli olan 0,10 *M* NaOH hacmi farklı olur mu?

Problemler

4.89 0,4218 g KHP'in nötralleşmesi için 18,68 mL KOH çözeltisi kullanılmıştır. KOH çözeltisinin derişimi (molarite cinsinden) nedir?

4.90 17.4 mL 0,312 *M* HCl çözeltisini nötralleştirmek için 25.0 mL NaOH çözeltisi gerekiyorsa, NaOH çözeltisinin derişimi (molarite cinsinden) nedir?

4.91 Aşağıdaki çözeltileri titre etmek için 1.420 M NaOH çözeltisinden kaç mL gerekir?

(a) 25,0 mL 2.430 M HCl çözeltisi

(b) 25,0 mL 4.500 M H_2SO_4 çözeltisi

(c) 25,0 mL 1.500 M H_3PO_4 çözeltisi

4.92 Aşağıdaki çözeltileri titre etmek için 0.500 M HCl çözeltisinden kaç mL gerekir?

(a) 10,0 mL 0.300 M NaOH çözeltisi

(b) 10,0 mL 0.200 M $Ba(OH)_2$ çözeltisi

Redoks Titrasyonları

Tarama Soruları

4.93 Asit-baz titrasyonları ile redoks titrasyonları arasındaki benzerlik ve farklılıklar nelerdir?

4.94 Potasyum permanganat ($KMnO_4$) ile potasyum dikromatın ($K_2Cr_2O_7$) redoks titrasyonlarında iç indikator olarak nasıl kullanıldığını açıklayınız.

Problemler

4.95 Asidik $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile demir (II) aşağıda verilen net iyonik eşitliğe göre yükseltgenebilir:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

25.0 mL Fe^{2+} içeren çözeltinin titrasyonu için 26.0 mL 0.0250 M $K_2Cr_2O_7$ gerekiyorsa Fe^{2+} nin molar derişimi nedir?

4.96 Havada bulunan SO_2 asit yağmuru olgusunun ana sorumlusudur. SO_2'in derişimi aşağıdaki gibi standart permanganat çözeltisine karşı titrasyon ile bulunabilir:

$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2-} + 4H^+$$

Titrasyon için 7.57 mL 0.00800 *M* $KMnO_4$ çözeltisi gerektiğine göre örnekteki SO_2 miktarını gram cinsinden bulunuz.

4.97 0.2792 g demir cevheri (sadece Fe^{2+} iyonları içeren) seyreltik asit çözeltisinde çözülmüş ve bütün Fe(II) iyonları titrasyonda yükseltgenerek Fe(III) iyonlarına dönüştürülmüştür. Bu çözeltinin titrasyonunda 23.30 mL 0.0194 M $K_2Cr_2O_7$ kullanmıştır. Cevherdeki kütlece demir yüzdesini hesaplayınız. (*İpucu*: Denkleştirilmiş eşitlik için bak.Problem 4.95.)

4.98 Aşağıda belirtilen eşitliğe göre hidrojen peroksit çözeltisinin derişimi standart potasyum permanganat çözeltisine karşı titrasyon ile kolaylıkla bulunabilir:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 5O_2 + 2Mn^{2-} + 8H_2O$$

25.0 mL H_2O_2 çözeltinin yükseltgenmesi için 36.44 mL 0.01652 M $KMnO_4$ çözeltisi gerekiyor ise. H_2O_2 çözeltisinin molaritesi nedir?

4.99 Okzalik asit ($H_2C_2O_4$) pek çok bitki ve sebzelerde bulunur. 1.00 g $H_2C_2O_4$ örneğinin eşdeğerlik noktasına kadar titrasyonu için 24.00 mL 0.0100 M $KMnO_4$ gerekiyorsa, bu örnekteki kütlece yüzde $H_2C_2O_4$ miktarı nedir? Net iyonik eşitlik:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

4.100 15 mL okzalik asit çözeltisinin nötralleşmesi için 25.2 mL 0.149 M NaOH gerekmektedir. Aynı okzalik asit çözeltisinin 15 mL'lik ikinci bir örneği ile tepkimeye girecek olan 0.122 M $KMnO_4$ çözeltisinin hacmi nedir? (*İpucu*: Okzalik asit iki protonlu bir asittir. Redoks eşitliği için bak. Problem 4.99.)

4.101 İyodat iyonu[IO_3^-] asidik çözeltideki SO_3^{2-} iyonunu yükseltger. Yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:

$$SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

1.390 g KIO_3 içeren 100.0 mL çözelti örneği 32.5 mL 0.500M Na_2SO_3 ile tepkimeye giriyor. Tepkime gerçekleştikten sonra, iyotun türlerinin yükseltgenme basamağı nedir?

4.102 Suda az çözünen kalsiyum okzalat (CaC_2O_4) böbrek taşlarının ana bileşenidir. Bu sebeple kan gibi sıvılardaki Ca^{2+} iyonlarının miktarlarının belirlenmesinde kullanılabilir. Problem 4.99'da tepkimesi gösterildiği gibi, kandan izole edilen kalsiyum okzalat asitte çözülür ve $KMnO_4$'a karşı titre edilir. Bir deneyde 10.0 mL kan örneğinden izole edilen kalsiyum oksalatın titrasyonu için 24.2 mL 9.56×10^{-4} M $KMnO_4$ harcanmıştır. Mililitre kandaki miligram kalsiyum miktarını hesaplayınız.

Ek Problemler

4.103 Aşağıdaki tepkimeleri, bu bölümde incelenen tepkime türlerine göre sınıflandırınız.

(a) $Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

(b) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3$

(c) $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$

(d) $2CCl_4 + CrO_4^{2-} \longrightarrow 2COCl_2 + CrO_2Cl_2 + 2Cl^-$

(e) $Ca + F_2 \longrightarrow CaF_2$

(f) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$

(g) $Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2NaNO_3 + BaSO_4$

(h) $CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$

(i) $Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$

(j) $2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$

(k) $LiOH + HNO_3 \longrightarrow LiNO_3 + H_2O$

4.104 Oksijen (O_2) ve karbondioksit (CO_2) renksiz ve kokusuz gazlardır. Bu iki gazı birbirinden ayırt etmemizi sağlayacak iki kimyasal test öneriniz.

4.105 Aşağıdaki çözeltilerden hangisinin 25°C'de elektriği en iyi ileten olmasını beklersiniz. Cevabınızı açıklayınız.

(a) 0.20 *M* NaCl

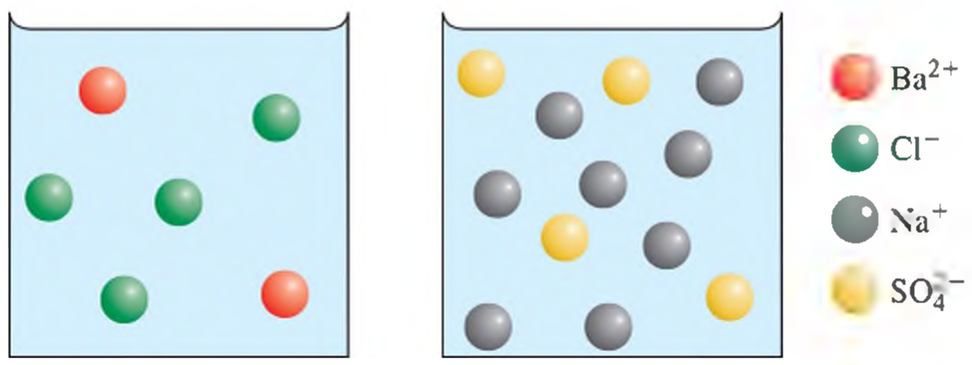
(b) 0.60 *M* CH_3COOH

(c) 0.25 *M* HCl

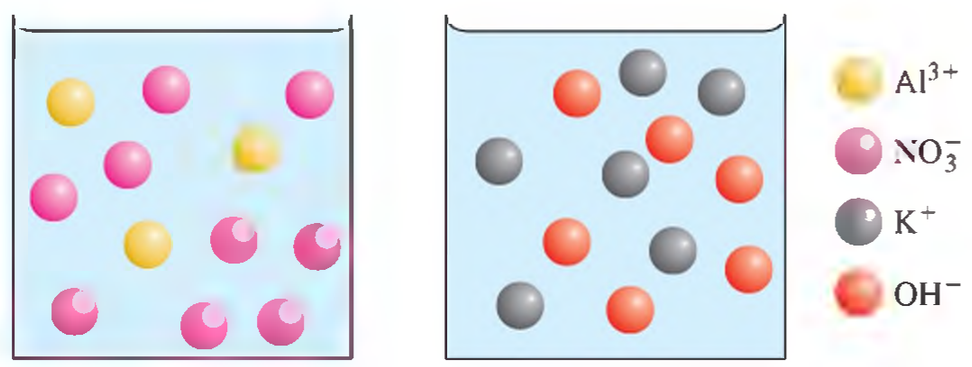
(d) 0.20 *M* $Mg(NO_3)_2$

4.106 4.47 g magnezyum 5.00×10^{2} mL 2.00 M HCl çözeltisi ile muamele ediliyor. Bütün metal tepkimeye girdikten sonra asit çözeltisinin derişimini hesaplayınız. Hacmin değişmediğini kabul ediniz.

4.107 Aşağıda çeşitli iyonları içeren iki çözelti gösterilmiştir. Çözeltilerin her birinin hacmi 200mL'dir. (a) Çözeltiler karıştırıldıktan sonra oluşacak çökeleğin kütlesi (g olarak) nedir? (b) Son çözeltideki iyonların derişimleri nelerdir? Her küreyi 0,100 mol olarak değerlendiriniz. Hacimlerin toplanabilir olduğunu kabul ediniz.



4.108 Aşağıda çeşitli iyonları içeren iki çözelti gösterilmiştir. Çözeltilerin her birinin hacmı 200 mL'dir. (a) Çözeltiler karıştırıldıktan sonra oluşacak çökeleğin kütlesi (g olarak) nedir? (b) Son çözeltideki iyonların derişimleri nelerdir? Her küreyi 0,100 mol olarak değerlendiriniz. Hacimlerin toplanabılir olduğunu kabul ediniz.



4.109 7,89 g çinko ile tepkimeye girecek olan 0,156 *M* $CuSO_4$ çözeltisinin hacmi nedir?

4.110 Sodyum karbonat (Na_2CO_3) oldukça saf halde bulunur ve asit çözeltilerinin standardizasyonunda kullanılabilir. 28.8 mL HCl çözeltisi 0,256 g $NaCO_3$ ile tepkimeye giriyorsa, HCl çözeltisinin derişimi nedir?

4.111 3.664 g tek protonlu asit suda çözünmüştür. Bu asidin nötralleşmesi için 20.27 mL 0,1578 *M* NaOH çözeltisi gerekmektedir. Asidin mol kütlesini hesaplayınız.

4.112 Asetik asit (CH_3COOH) sirkenin önemli bir bileşenidir. 50,0 mL ticari sirke 1,00 *M* NaOH'e karşı titre ediliyor. Bu titrasyon için 5.75 mL baz gerektiğine göre sirkedeki asetik asidin derişimi (*M* olarak) nedir?

4.113 15,00 mL potasyum nitrat (KNO_3) çözeltisi 125.0 mL'ye seyreltiliyor. Daha sonra bu çözeltinin 25.00 mL'si 1.000×10^3 mL' ye seyreltiliyor. Son çözeltinin derişimi 0.00383*M* olduğuna göre ilk çözeltinin derişimi nedir?

4.114 2,50 g çinko çubuk. $AgNO_3$ çözeltisine yerleştirildiğinde çubuğun üzerinde gümüş metali oluşmuştur. Bir süre sonra çubuk çözeltiden çıkartılıp, kurutulup, tartılmıştır. Çubuğun kütlesi 3.37 g olduğuna göre, buradaki Ag ve Zn metallerinin kütlelerini hesaplayınız.

4.115 2.27 L 0.0820 *M* $Ba(OH)_2$ ile 3.06 L 0.0664 *M* Na_2SO_4 karıştırıldığında oluşan çökeleğin kütlesini hesaplayınız.

4.116 10,7 mL 0,211 M HNO_3 çözeltisi 16,3 mL 0258 M NaOH çözeltisine eklendiğinde, son çözeltide kalan asidin (veya bazın) derişimini hesaplayınız.

4.117 (a) Magnezyum hidroksitin[$Mg(OH)_2$], bir elde edilme yöntemini anlatınız, çözünürlüğünü bulunuz. (b) Mide asidi salgısına karşı (çoğunlukla hidroklorik asit) kullanılan magnezya sütü, çoğunlukla magnezyum hidroksitten [$Mg(OH)_2$] oluşur. İki kaşık magnezya sütü (yaklaşık 10,0 mL) ile tepkimeye girecek olan 0.035 *M* HCl (mide rahatsızlığındaki derişim) çözeltisinin hacmini hesaplayınız. [magnezya sütü: 0,080 g $Mg(OH)_2$/mL]

4.118 X^{2l} iyonu oluşturduğu bilinen 1,00 gram X metal örneği 0,100 L 0.500 *M* H_2SO_4 çözeltisine atılmıştır. Bütün metal tepkimeye girdikten sonra geriye kalan asidi nötralleştirmek için 0,0334 L 0,500 *M* NaOH gerektiğine göre, metalin mol kütlesini hesaplayınız ve hangi metal olduğunu belirleyiniz.

4.119 Havadaki karbon dioksit, LiOH ve $Ba(OH)_2$ gibi metal hidroksitler kullanılarak uzaklaştırılabilir. (a) Bu tepkimelerin eşitlerini yazınız. (Karbon dioksit su ile tepkime vererek karbonik asidi oluşturur.) (b) 5.00×10^2 mL 0,800M LiOH ve 5.00×10^2 mL 0,800M $Ba(OH)_2$ çözeltisi ile uzaklaştırılabilecek CO_2 kütlesini hesaplayınız. (c) Uzay kapsülünde ve deniz altıda kullanmak için, bu çözeltilerden hangisini tercih edersiniz?

4.120 Malonik asidin molekül formülü $C_3H_4O_4$'dür. 0.762 g malonik asit içeren çözeltinin nötralizasyonu için 12,44 mL 1.174 M NaOH gerekiyorsa, molekülde iyonlaşabilen kaç tane H atomu vardır?

4.121 Çözünürlüğün nicel tanımı, belirli bir sıcaklıkta bilinen bir hacimdeki suda çözünebilen (g olarak) maksimum madde miktarıdır. Bir bileşiğin çözünürlüğünü bulmanızı sağlayacak olan, bir deney tarif ediniz.

4.122 60,0 mL 0,513 *M* glukoz ($C_6H_{12}O_6$) ile 120,0 mL 2,33 *M* glukoz çözeltileri karıştırılıyor. Toplam hacmin değişmediğini kabul ederek, son çözeltinin derişimini hesaplayınız.

4.123 Bir X iyonik bileşiği suda çok az çözünmektedir. Bileşiğin suda bir miktarda olsa çözündüğünü göstermek için hangi test uygulanmalıdır.

4.124 Bir öğrenciye demir(II) sülfat mı, yoksa demir (III) sülfat mı olduğu bilinmeyen bir örnek veriliyor. Bu bileşiğin hangisi olduğunu belirlemek için kimyasal bir yöntem öneriniz. (Her iki demir bileşiği de suda çözünebilmektedir.)

4.125 Size renksiz bir sıvı veriliyor. Bu sıvının su olduğunu kanıtlamak için yapabileceğiniz üç kimyasal testi tarif ediniz.

4.126 Bir öğrenci Şekil 4.1'de gösterilen düzeneği kullanarak, sülfürik asit çözeltisinin ampulün daha parlak yanmasına neden olduğunu bulmuştur. Buna karşın belirgin bir miktar baryum hidroksit [$Ba(OH)_2$] eklendiğinde ışığın kısıldığını gözlemlemiştir. Baryum hidroksit kuvvetli bir elektrolit olmasına karşın gözlemlenen bu durumu açıklayınız.

4.127 Bir metal karbonatın (MCO_3) mol kütlesi, karbonatın tamamı ile tepkimeye girecek olan HCl asidi eklenmesinden sonra, kalan asidin NaOH çözeltisi ile "geri titrasyonu" ndan bulunabilir. (a) Bu tepkimeler için bir eşitlik yazınız. (b) Belirli bir deneyde, 20.00 mL 0,00800 M HCl, 0,1022 g MCO_3 örneğine eklenmiştir. Fazla HCl'in nötralleşmesi için 5,64 mL 0,1000M NaOH gerekmiştir. Karbonatın mol kütlesini hesaplayınız ve M'yi belirleyiniz.

4.128 5,012 g demir klorür hidrat örneği fırında kurutuluyor. Susuz bileşiğin kütlesi 3,195 g'dır. Daha sonra bileşik suda çözünüyor ve fazla miktarda $AgNO_3$ ile tepkimeye sokuluyor. Oluşan AgCl çökeleği 7.225 g olduğuna göre başlangıçtaki bileşiğin formülü nedir?

4.129 Molekül formülü bilinmeyen, çözünebilir bir madde veriliyor. (a) Bu maddenin asit olduğunu gösteren üç test öneriniz. (b) Asit olduğunu belirledikten sonra, derişimi bilinen NaOH çözeltisi kullanarak mol kütlesinin nasıl bulabileceğini açıklayınız (asit tek protonludur). (c) Asitin kuvvetli ya da zayıf asit olup olmadığını nasıl anlarsınız? Karşılaştırma için Şekil 4.1'deki NaCl örneği ve düzenek verilmiştir.

4.130 Size NaCl ve sukroz($C_{12}H_{22}O_{11}$) içeren iki ayrı renksiz çözelti veriliyor. Bu iki çözeltiyi birbirinden ayırt etmenizi sağlayacak kimyasal ve fiziksel testler öneriniz.

4.131 Nitrat (NO_3^-) iyonlarını da içeren atık sudaki Pb^{2+} derişimi, 500 mL atık suya sodyum sülfat (Na_2SO_4) eklenmesi ile belirleniyor. (a) Tepkime için moleküler ve net iyonik eşitlikleri yazınız.(b) Pb^{2+} iyonlarının $PbSO_4$ olarak tam çökmesi için 0.00450 g Na_2SO_4 gerektiğine göre Pb^{2+} derişimi nedir?

4.132 Hidroklorik asit, sülfürik asit ve nitrik asit gibi yükseltgen bir asit değildir. Neden, klorür iyonunun SO_4^{2-} ve NO_3^- gibi kuvvetli bir yükseltgen olmadığını açıklayınız.

4.133 Potasyum iyodürü (KI), (a)bir asit-baz tepkimesi ile (b) bir asit ile bir karbonat bileşiği tepkimesi ile nasıl elde edersiniz.

4.134 Sodyum, su ile hidrojen gazı vermek üzere tepkimeye girer. Bu tepkime neden hidrojenin laboratuvarda eldesi için kullanılmaz?

4.135 Aşağıdaki bileşikleri nasıl elde edebileceğinizi anlatınız: (a) $Mg(OH)_2$, (b) AgI, (c) $Ba_3(PO_4)_2$.

4.136 Laboratuvar zeminine derişik H_2SO_4 döküldüğünde, asidi nötürleştirmek için üzerine derişik NaOH çözeltisi dökmek mi yoksa katı $NaHCO_3$ püskürtmek mi uygundur? Tercihinizi kimya ilkeleriyle açıklayınız.

4.137 (a) $NaNO_3$ ve $Ba(NO_3)_2$, (b) $Mg(NO_3)_2$ ve KNO_3, (c) KBr ve KNO_3, (d) K_3PO_4 ve KNO_3, (e) Na_2CO_3 ve $NaNO_3$, sulu çözeltilerindeki anyon ve katyonları nasıl ayırabileceğinizi açıklayınız:

4.138 Verilen şu maddeler evlerde yaygın olarak kullanılmaktadır: Sofra tuzu (NaCl), çay şekeri(sukroz), sirke (asetik asit içerir), yemek sodası ($NaHCO_3$), çamaşır sodası ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), borik asit (H_3BO_3, göz yıkamada kullanılır), İngiliz tuzu ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), sodyum hidroksit (lavabo açmada kullanılır), amonyak, magnezya sütü [$Mg(OH)_2$] ve kalsiyum karbonat. Bu bölümde öğrendiklerinizi kullanarak, yukarıda verilen bileşiklerin tanınmasını sağlayacak testler öneriniz.

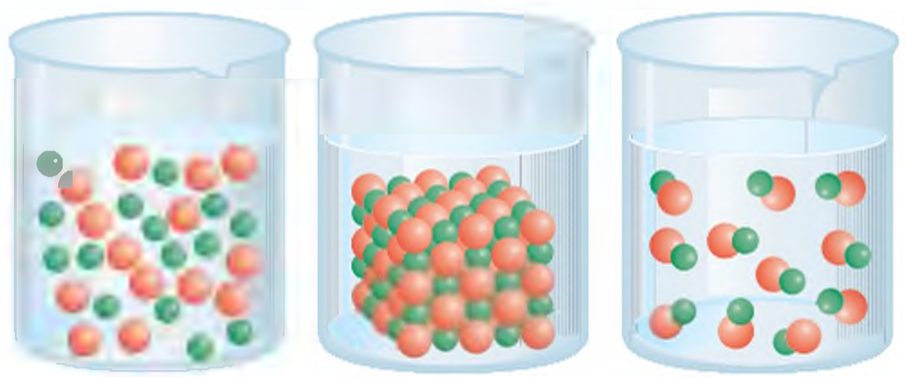
4.139 Sülfitler (SO_3^{2-} içeren bileşikler) kuru meyve-sebze ve şarap üretiminde koruyucu olarak kullanılır. Meyvede sülfit varlığını tespit etmek için yapılan bir deneyde, öğrenci birkaç kuru kayısıyı suya koymuş ve bir gece bekletmiştir. Ardından bütün katı tanecikleri uzaklaştırmak için çözeltiliyi süzmüştür. Daha sonra sülfit iyonlarını sülfata çevirmek için çözeltiyi hidrojen peroksit (H_2O_2) ile muamele etmiştir. Son olarak sülfat iyonlarını birkaç damla baryum klorür çözeltisi ($BaCl_2$) ile çöktürmüştür. Her bir basamak için denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız.

4.140 0.8870 gram NaCl ve KCl karışımı suda çözülüyor ve üzerine aşırı miktarda $AgNO_3$ ilavesiyle 1,913 g AgCl çökeleği elde ediliyor. Karışımdaki her bir bileşiğin kütlece yüzdesini bulunuz.

4.141 Yükseltgenme basamaklarını düşünerek, neden karbon monoksitin (CO) yanıcı olduğunu, buna karşın karbon dioksitin (CO_2) yanıcı olmadığını açıklayınız.

4.142 Aşağıdaki diyagramlardan hangisi, AgOH(suda) ile HNO_3 (suda) arasındaki tepkimeye karşılık gelir?

Bu tepkime için denkleştirilmiş eşitlik yazınız. Yeşil küreler Ag^+ iyonlarını, kırmızı küreler ise NO_3^- iyonlarını göstermektedir.



(a) (b) (c)

4.143 Klor, farklı yükseltgenme basamaklarında (+1, +3, +4, +6 ve +7) bir kaç oksit oluşturur. Bu bileşiklerin her biri için bir formül yazınız.

4.144 Okzalik asitin faydalı bir uygulaması, örneğin banyo giderlerindeki pasın (Fe_2O_3) uzaklaştırılmasıdır. Tepkime şöyledir:

$$Fe_2O_3(k) + 6H_2C_2O_4(suda) \longrightarrow 2Fe(C_2O_4)_3^{3-}(suda) + 3H_2O + 6H^+(suda)$$

5.00×10^2 mL 0.100 M okzalik asit çözeltisi ile kaç gram pas uzaklaştırılabilir?

4.145 Asetilsalisilik asit ($C_9H_8O_4$), "aspirin" olarak bilinen tek protonlu bir asittir. Ancak aspirin tableti bu asitin küçük bir miktarını içerir. Aspirinde asetilsalisilik asit tayini için yapılan bir deneyde, bir aspirin tableti ezilip suda çözülüyor ve asiti nötürleştirmek için 0.1466 *M* NaOH' ten 12.25 mL harcanıyor. Tabletteki aspirin miktarının kaç granül olduğunu bulunuz. (bir granül = 0.0648 gram)

4.146 0.9157 g $CaBr_2$ ve NaBr karışımı suda çözülüyor ve AgBr çökeleği oluşturmak için üzerine $AgNO_3$ çözeltisi ekleniyor. Çökeleğin kütlesi 1.6939 g ise, başlangıç karışımında kütlece yüzde kaç NaBr vardır?

4.147 Hidrojen halojenürler (HF, HCl, HBr, HI) sanayide ve laboratuvarlarda birçok uygulama alanı olan bileşiklerdir. (a) Laboratuvarlarda, HF ve HCl, hidrojen halojenürleri, CaF_2 ve NaCl'ün derişik H_2SO_4 ile tepkimesi sonucu elde edilirler. Bu tepkimeler için uygun eşitlikler yazınız (*İpucu*: Redoks tepkimesi değildirler). (b) Neden HBr ve HI benzer tepkimelerle, yani NaBr ve NaI' ün derişik H_2SO_4 ile tepkimesi sonucu elde edilemezler? (*İpucu*: H_2SO_4 bileşiği Br_2 ve I_2'dan daha güçlü yükseltgen maddedir.) (c) HBr, fosfor tribromürün (PBr_3) su ile tepkimesi sonucu elde edilir. Bu tepkime için bir eşitlik yazınız.

4.148 325 mL'lik bir çözelti 25.3 gram $CaCl_2$ içermektedir. (a) Bu çözeltideki Cl^- iyonlarının molar derişimini hesaplayınız. (b) Bu çözeltinin 0.100 L'sinde kaç gram Cl iyonu vardır?

4.149 Fosforik asit (H_3PO_4) gübrelerde, deterjanlarda ve gıda sanayide kullanılan önemli bir sanayi kimyasalı olup, iki değişik yolla üretilir. Bunlardan *elektrik fırını yönteminde,* elementel fosfor (P_4), P_4O_{10} oluşturmak üzere hava ile yakılır, sonra oluşan P_4O_{10} su ile tepkimeye sokularak H_3PO_4 elde edilir. *Islak yöntemde* ise, fosfat kayası minerali [$Ca_5(PO_4)_3F$] sülfürik asit ile tepkimeye sokularak H_3PO_4 elde edilir (HF ve $CaSO_4$'da oluşur). Her iki yöntem için de eşitlikleri yazınız. Her bir basamağın çöktürme, asit-baz ya da redoks tepkimesi şeklinde sınıflandırmasını yapınız.

4.150 Amonyum nitrat (NH_4NO_3) en önemli azot içeren gübrelerden biridir. Amonyum nitratın saflık derecesi, NH_4NO_3 çözeltisinin ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilmesiyle bulunur. Yapılan bir deneyde, sanayide üretilen 0.2041 gramlık NH_4NO_3 örneğini nötürleştirmek için 0.1023 *M* NaOH' ten 24.42 mL kullanılmıştır.

(a) Tepkime için net iyonik eşitliği yazınız.

(b) Örneğin saflık yüzdesi nedir?

4.151 Aşağıdaki tepkime bir redoks tepkimesi midir? Açıklayınız

$$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$$

4.152 HFO' daki O' nin yükseltgenme basamağı kaçtır?

4.153 Şekil 4.7 ve 4.8'deki gibi molekül modelleri kullanarak aşağıdaki asit-baz tepkimelerini gösteriniz.

(a) $OH^- + H_3O^+ \longrightarrow 2H_2O$

(b) $NH_4^+ + NH_2^- \longrightarrow 2NH_3$

Her ikisin de, Bronsted asit ve bazını belirleyiniz.

4.154 Bir sürücünün 10.0 g kan örneğindeki alkol miktarı titrasyonu için 4.23 mL 0.07654 M K_2CrO_7 gerekmektedir. Alkollü araç kullanımından sürücü tutuklanmalı mıdır? (*İpucu:* bak. s.144 "Kimya İşbaşında".)

4.155 Derişik nitrik asit durdukça yavaş yavaş sarı renge döner. Açıklayınız. (*İpucu*: Nitrik asit yavaşça bozunur. Azot dioksit renkli bir gazdır.)

4.156 Aşağıdaki gazların laboratuvar koşullarında hazırlanışını açıklayınız: (a) hidrojen, (b) oksijen, (c) karbondioksit ve (d) azot. Her durumda tepken ve ürünlerin fiziksel hallerini belirtiniz. [*İpucu:* Azot, amonyum nitratın (NH_4NO_2) ısıtılması ile elde edilebilir.]

4.157 Şekil 4.18' den yararlanarak, çözelti hacmini ayarlamadan önce neden katının tamamen çözülmesi gerektiğini açıklayınız.

4.158 Aşağıdaki tepkime asit- baz tepkimesi olarak tanımlanabilir mi? Açıklayınız

$$NH_4Cl(k) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

4.159 Aşağıdakilerden her birine kimya açısından açıklama getiriniz: (a) Kalsiyum metali sülfürik asit çözeltisine atıldığında hidrojen gazı oluşur. Birkaç da-

kika sonra, tepkime yavaşlar ve tepkenlerin ikisi de bitmemesine rağmen tepkime durur. Açıklayınız. (b) Etkinlik serisinde alüminyum hidrojenin üzerindedir. Ancak buna rağmen su buharı ve hidroklorik asit ile tepkimeye girmez. Neden? (c) Sodyum ve potasyum etkinlik serisinde bakırın üzerindedir. Bu metalleri $CuSO_4$ çözeltisine koyduğumuzda Cu^{2+} iyonlarının metalik bakıra neden dönüşmediğini açıklayınız. (d) Bir M metali su buharı ile yavaş tepkimeye girer. Açık yeşil renkli demir (II) çözeltisine konulduğunda ise gözle görünür bir değişim olmaz. Bu metalı etkinlik serisinde nereye koymalıyız? (e) Alüminyum metalı önceleri elektroliz ile elde edilemiyordu ve $AlCl_3$'ün aktif bir metal ile indirgenmesiyle elde ediliyordu. Bu yöntem ile alüminyum elde etmek için hangi metaller kullanılabilir?

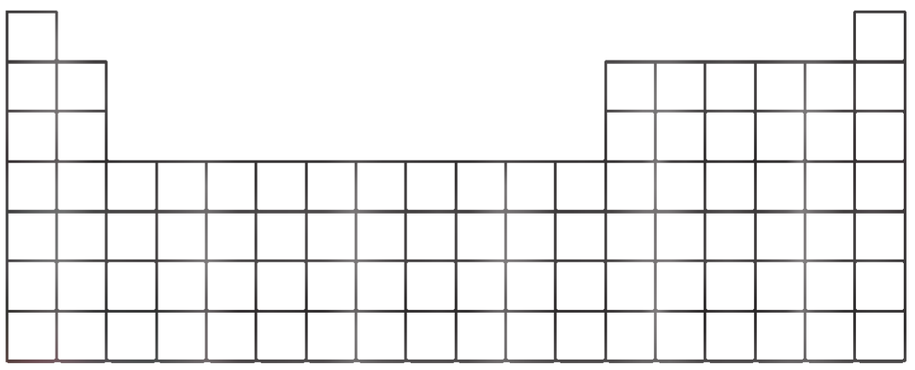
4.160 Çok seyreltik çözeltilerin çok küçük kütle tartımıyla ya da çok küçük hacimde stok çözeltiyle hazırlanması yerine, büyük derişimlerden bir seri seyreltmeyle hazırlanması önerilir. Buna göre, $KMnO_4$ çözeltisi hazırlamak için 0.8214 gram $KMnO_4$ suda çözülüyor ve ölçülü balonda 500 mL'ye tamamlanıyor. Bu çözeltiden 2.000 mL' lik bir kısım alınarak 1000 mL' lik ölçülü balona aktarıldıktan sonra ölçü çizgisine kadar su ilave edilerek seyreltiliyor. Daha sonra bu seyreltik çözeltiden 10.00 mL alınıp 250 mL'lik balonda transfer edilip ve ölçü çizgisine kadar su ilave edilerek seyreltiliyor. (a) Son çözeltinin derişimini (*M*) hesaplayınız. (b) Son çözeltiyi doğrudan hazırlamak için gerekli $KMnO_4$ kütlesini hesaplayınız.

4.161 Bazı genel kimya laboratuvarlarında "bakır döngüsü" deneyi yapılmaktadır. Deneyde bakır ile başlayan bir dizi tepkime, metalik bakır ile sona erer. Deney basamakları şunlardır: (1) Kütlesi bilinen bir parça bakır tel derişik nitrik asit ile tepkimeye sokulur [ürünler bakır(II) nitrat, azot dioksit ve sudur]. (2) Bakır (II) nitrat, sodyum hidroksit ile bakır(II) hidroksit çökeleği vermek üzere muamele edilir. (3) Isıtmayla bakır (II) hidroksit bozunarak bakır(II) oksite dönüştürülür. (4) Bakır(II) oksit ile derişik sülfürik asit, bakır (II) sülfat oluşturur. (5) Bakır(II) sülfat aşırı miktarda çinko ile tepkimeye sokularak metalik bakıra dönüştürülür. (6) Fazla çinko metali hidroklorik asit ile uzaklaştırılıp, metalik bakır süzülür, kurutulur ve tartılır. (a) Her bir basamak için eşitlikleri denkleştirerek yazınız ve tepkimeleri sınıflandırınız. (b) Öğrencinin 65,6 gram bakır ile deneye başladığını varsayarak, her basamak için kuramsal verimi hesaplayınız. (c) Her bir basamaktaki tepkimelerin kimyasal özelliklerini düşünerek, neden başlangıçtaki bakırın tamamının değil de çoğunun geri kazanılmasının mümkün olduğunu yorumlayınız.

4.162 Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarını içeren 25.0 mL'lik çözelti, 23.0 mL 0.0200M $KMnO_4$ (seyreltik sülfürik asitte) ile titre ediliyor. Sonuç olarak bütün Fe^{2+} iyonları Fe^{3+} iyonlarına yükseltgeniyor. Daha sonra çözelti bütün Fe^{3+} iyonlarını Fe^{2+} iyonlarına dönüştürmek için çinko metali ile etkileştiriliyor. Son olarak, sadece Fe^{2+} iyonlarını içeren çözeltinin Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenmesi için aynı $KMnO_4$ çözeltisinden 40 mL gerekiyor. İlk çözeltideki Fe^{2+} ve Fe^{3+} ün molar derişimlerini hesaplayınız. Net iyonik eşitlik:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

4.163 (a) Soğuk su ile hidrojen yer değiştirmesi yapabilecek, (b) su buharı ile hidrojen yer değiştirmesi yapabilecek, (c) asit ile hidrojen yer değiştirmesi yapabilecek iki metalin adlarını ve yerlerini aşağıda verilen periyodik çizelgede gösteriniz.



4.164 Sayfa 156'daki "Kimya İşbaşında" okuma parçasına dayanarak aşağıdaki soruları cevaplayınız. (a) Çökme, asit-baz, redoks işlemlerini tanımlayınız. (b) Kalsiyum oksit yerine, magnezyum hidroksiti çöktürmek için neden basitçe deniz suyuna sodyum hidroksit eklemiyoruz? (c) Bazen magnezyum hidroksitin çökelmesi için kireç taşı yerine, dolomit adı verilen bir mineral ($CaCO_3$ ve $MgCO_3$ karışımı) kullanılır. Dolomit kullanılmasının avantajı nedir?

4.165 1.615 g $Mg(NO_3)_2$ içeren 22.02 mL çözelti, 1,073 g NaOH içeren 28.64 mL çözelti ile karıştırılıyor. Tepkime tamamlandıktan sonra çözeltide kalan iyonların derişimlerini hesaplayınız. Hacimlerin toplanabilir olduğunu kabul ediniz.

4.166 Dört metale (A,B,C ve D) uygulanan testlerin sonuçları aşağıdaki gibidir.

(a) Sadece B ve C, 0,5 M HCl ile H_2 gazı açığa çıkarmak üzere tepkime veriyor.

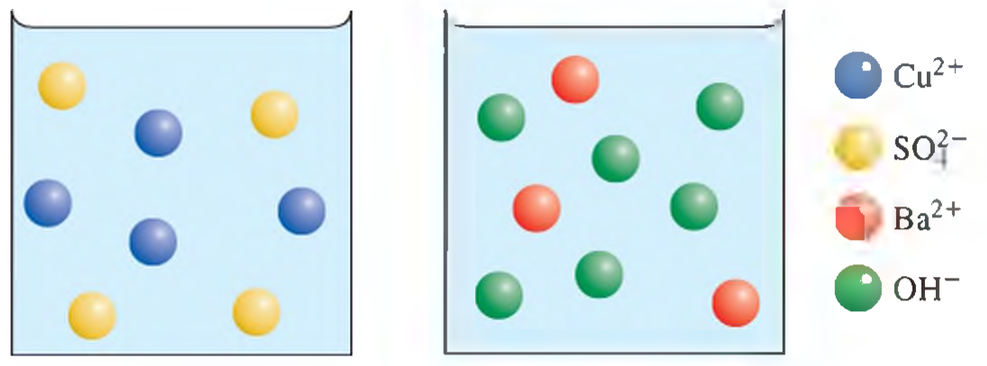
(b) Diğer metallerin iyonlarını içeren çözeltiye B eklendiğinde metalik A,C ve D oluşuyor.

(c) A, 6M HNO_3 ile tepkime verirken, D tepkime vermiyor.

Bu metalleri artan indirgenliklerine göre sıralayınız. Bu özelliklere uyan dört metali tanımlayınız.

4.167 Bilinen bazı hücrelerde, Gramisidin A antibiyotiği Na^+ iyonlarını 5.0×10^7 Na^+ / s hızla transfer eder. İç hücre hacmi 2.0×10^{-10} mL olan bir hücrenin derişimini 8.0×10^{-3} M'a çıkarmak için gerekli zamanı saniye cinsinden hesaplayınız.

4.168 Yanda değişik iyonlar içeren iki çözelti gösterilmiştir. Her iki çözeltinin de hacmi 600 mL'dir. (a) Çözeltiler karıştırıldıktan sonra meydana gelen tepkime için net iyonik eşitliği yazınız. (b)Oluşan çökeleklerin kütlesini ve çözeltideki iyonların derişimini hesaplayınız. Her küreyi 0,0500 mol olarak kabul ediniz.



Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

4.169 Pek çok proteinde yapısal ya da redoks işlevi için metal iyonları bulunur. Verilen şu metallerden hangisi bu işlevlerden birine veya her ikisine de uyar: Ca. Cu. Fe.Mg.Mn.Ni.Zn?

4.170 Tedavi edeci reaktiflerin damardan verilmesi kan dolaşımına en hızlı katılma yoludur (intravenöz tedavi, veya IV terapi). Araştırmacılar yeni bir ilacın deneme çalışmalarına katılan yetişkin bir erkeğin kandaki ilaç başlangıç derişimini 6×10^{-4} mmol/L yapmak istiyorlar. İlaç serumu hastanede 1.2×10^{-1} mol/L olarak bulunduğuna göre, istenilen ilaç başlangıç derişimine ulaşılabilmesi için damar yolu ile ne kadar serum verilmesi gerekir?

4.171 Topluma verilen sular NaF, H_2SiF_6 ve Na_2SiF_6 gibi kimyasalların eklenmesi ile "florlanır". Florun diş çürümesini engellediği bilinmektedir. Buna karşın fazla miktarda alınmamasına dikkat edilmelidir. Güvenli ve etkin flor derişimi yaklaşık 1 mg/L olarak kabul edilir. 1 yılda boyunca florlu su içen bir kişi ne kadar flor tüketir? Buna denk sodyum florür kütlesi ne olur?

4.172 Potasyum süperoksit (KO_2) solunum ekipmanlarında yer alan faydalı bir oksijen kaynağıdır. Potasyum süperoksit su ile potasyum hidroksit, hidrojen peroksit ve oksijen oluşturmak üzere tepkimeye girer. Ayrıca, potasyum süperoksit karbondioksit ile tepkimeye girerek potasyum karbonat ve oksijen oluşturur. (a) Bu iki tepkime için eşitlikleri yazınız, potasyum süperoksitin uygulamadaki etkinliği hakkında yorum yapınız. (b) Sadece KO_2 ve CO_2 arasındaki tepkimeye yoğunlaştığımızda, kirli bir çevrede bulunan işçinin 30 dakika çalışmaya devam edebilmesi için ihtiyaç duyacağı KO_2 miktarını bulunuz. Faydalanılacak bilgi için Problem 1.69' a bakınız.

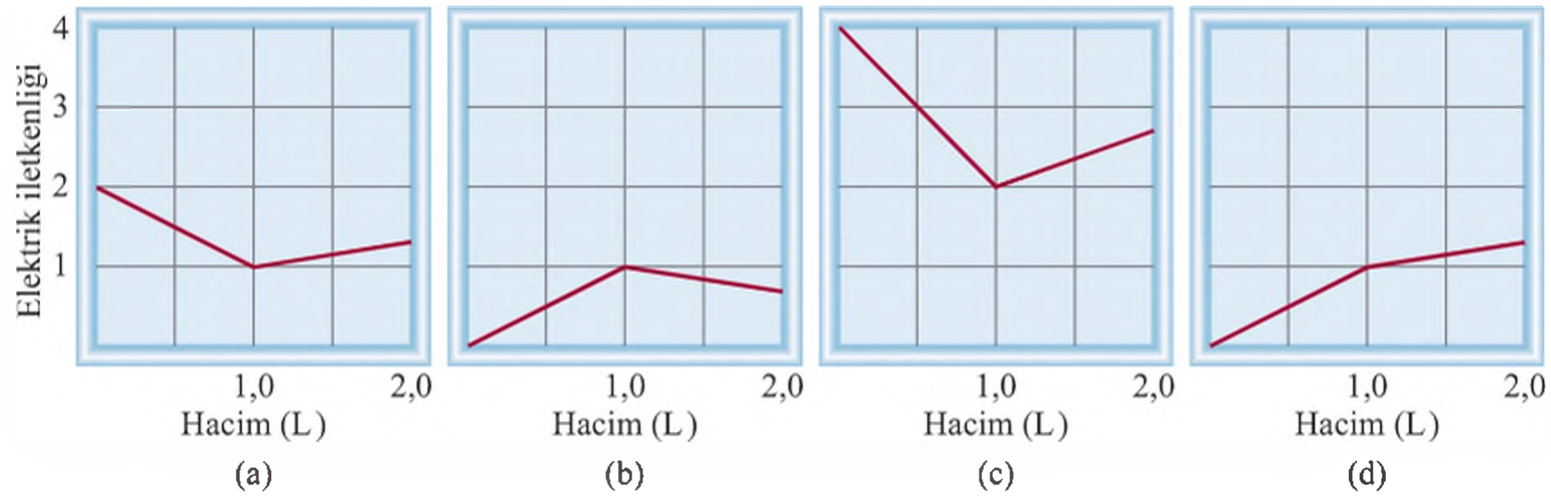


4.173 Tuz ruhu, duvar yüzeylerinin temizliğinde kullanılan ticari saflıktaki hidroklorik asittir. Tuz ruhu genel olarak kütlece % 10 HCl içerir ve yoğunluğu 1,2 g/cm^3 dür. 5.08 cm iç çaplı sıcak su borusunun 210,3 cm'lik kısmında 1.26 cm tabaka kalınlığında kazan taşı birikmiştir. (bak. s.126 Kimya İşbaşında) Kazan taşının uzaklaştırılması için kullanılması gereken minimum tuzruhu hacmi nedir?

4.174 Bu bölümde gördüğümüz bütün asit-baz ve çökme tepkimeleri iyonik türler içerdiğinden, tepkimelerin ilerleyişi, çözeltinin elektriksel iletkenliğinin ölçümü ile yapılabilir. Aşağıdaki tepkimeleri, altta verilen çizimler ile eşleştiriniz. Elektriksel iletkenlik keyfi bir birimde gösterilmiştir.

(1) 1.0 L 1.0 *M* CH_3COOH'e 1.0 M KOH ekleniyor.
(2) 1.0 L 1.0 M HCl'e 1,0 M NaOH ekleniyor.

(3) 1,0 L 1,0 K_2SO_4'e 1,0 M $BaCl_2$ ekleniyor.
(4) 1,0 L 1,0 M $AgNO_3$'a 1,0 M NaCl ekleniyor.
(5) 1,0 L 1,0 M NH_3'a 1,0 M CH_3COOH ekleniyor.



Alıştırmaların Cevapları

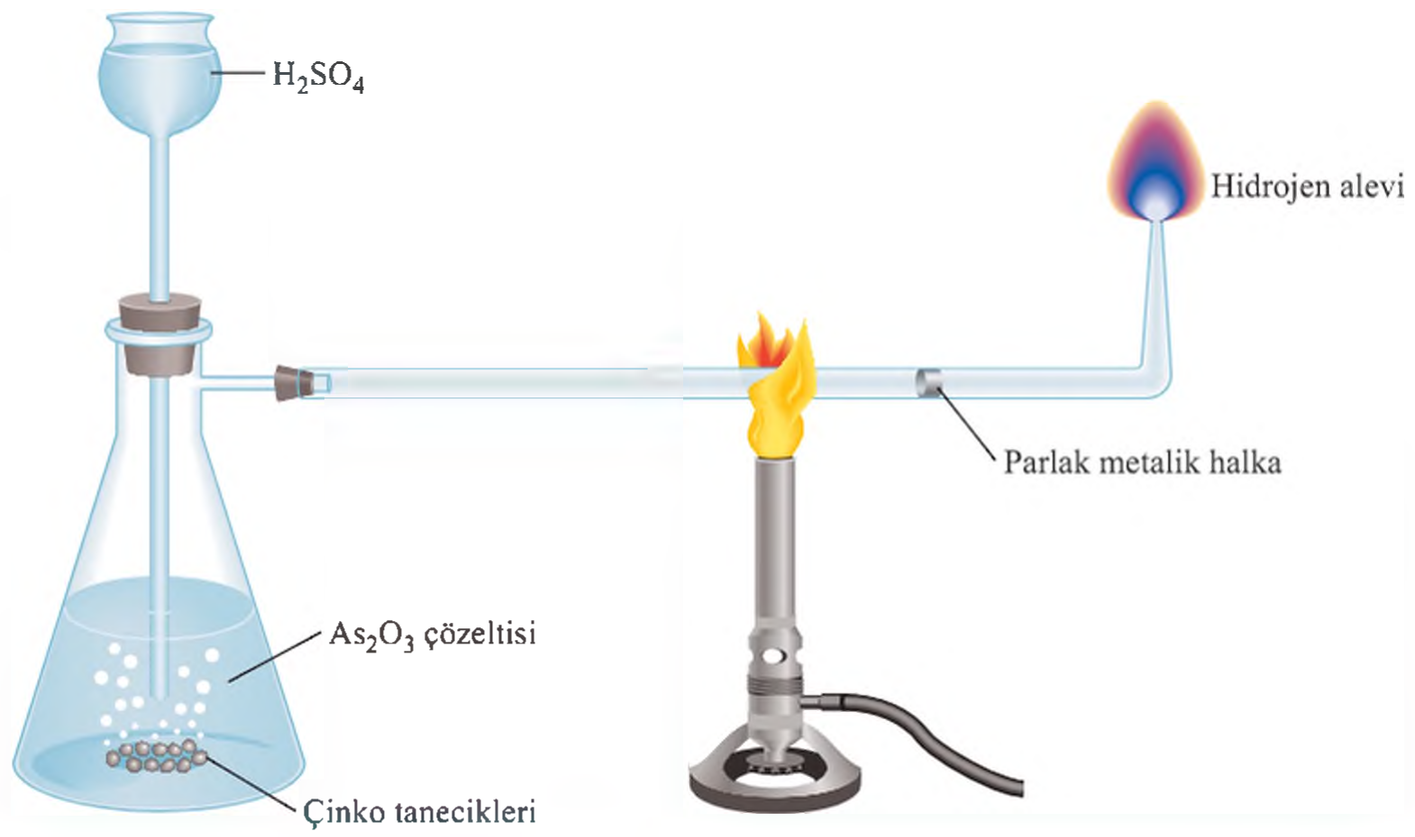
4.1 (a) Az çözünür, (b) Az çözünür, (c) çözünür. **4.2** $Al^{3+}(suda) + 3OH^-(suda) \longrightarrow Al(OH)_3(k)$. **4.3** (a) Brønsted bazı, (b) Brønsted asiti. **4.4** Moleküler eşitlik: $H_3PO_4(suda) + 3NaOH(suda) \longrightarrow Na_3PO_4(suda) + 3H_2O(s)$; iyonik eşitlik: $H_3PO_4(suda) + 3Na^-(suda) + 3OH^-(suda) \longrightarrow 3Na^-(suda) + PO_4^{3-}(suda) + 3H_2O(s)$; net iyonik eşitlik: $H_3PO_4(suda) + 3OH^-(suda) \longrightarrow PO_4^{3-}(suda) + 3H_2O(s)$. **4.5** (a) P: +3, F:−1; (b) Mn: +7, O:−2. **4.6** (a) Hidrojen yer değiştirme tepkimesi, (b) birleşme tepkimesi,(c) yarılma tepkimesi,(d) metal yer değiştirme tepkimesi. **4.7** 0,452 *M*. **4.8** 494 mL **4.9** Stok çözeltinin 34,2 mL' si 200 mL' ye seyreltilir. **4.10** %92,02. **4.11** 0,3822 g. **4.12** 10,0 mL. **4.13** 204 mL.

Napolyon'u Kim Öldürdü?

1815'deki Waterloo yenilgisinden sonra Napolyon. Atlantik Okyanusunda küçük bir ada olan St Helena'ya sürüldü ve burada hayatının 6 yılını geçirdi. 1960'larda Napolyon'un saç örneği analiz edildi ve yüksek seviyede arsenik içerdiği bulundu. Bu da zehirlenmiş olabileceğini düşündürdü. Başlıca şüpheliler Napolyon ile pek anlaşamayan St. Helena valisi ve Fransa'ya dönmesini engellemek isteyen Fransız kraliyet ailesi idi.

Elementel arsenik zararlı değildir. Yaygın olarak kullanılan bu zehir gerçekte arsenik (III) oksit [As_2O_3] olup beyaz. suda çözünebilen, tatsız, ve belirli bir zaman aralığı içinde verildiğinde belirlenmesi güç bir bileşiktir. Torunların dedelerin şaraplarına ekleyerek ölümlerini hızlandırdıkları ve mülklerinin miras olarak kalmasını sağladıkları bu madde eskiden "miras tozu" olarak bilinirdi!

1832'de İngiliz kimyager James Marsh arsenik tespiti için bir yöntem geliştirmiştir. Şimdi Marsh'ın adını taşıyan bu teste göre, çinko ile sülfürik asit tepkimesi sonucu oluşturulan hidrojen gazını, şüphelenilen zehir ile tepkimeye sokulmaktadır. Örnekte As_2O_3 varsa, As_2O_3 ile hidrojen gazı, zehirli bir bileşik olan arsin (AsH_3) gazını üretmek üzere tepkimeye girer. Arsin gazı ısıtıldığında bozunup arseniği oluşturur ve arsenik metalik parlaklığı ile fark edilir. Marsh testi, As_2O_3 cinayetleri için etkili ve caydırıcıdır. Ancak. Napolyon gerçekten kasıtlı arsenik zehirlenmesi kurbanıysa, ne yazık ki bu test ona faydası olamayacak kadar geç icat edilmiştir.



Marsh testi için bir düzenek. Sülfürik asit, çinko ve arsenik(III)oksit içeren çözeltiye ilave edilir. Açığa çıkan hidrojen gazı As_2O_3 ile Arsin(AsH_3)oluşturmak üzere tepkimeye girer. Arsin ısıtıldığında, metalik parlaklığı ile fark edilen elementel arseniğe ve hidrojen gazına bozunur.

1990'ların başında, Napolyon'un ölümü ile ilgili komplo teorisi konusundaki şüpheler, Napolyon'un resim odasındaki bir tablodan alınan örnekte bakır arsenat ($CuHAsO_4$) tespiti ile güçlenmiştir. $CuHAsO_4$ Napolyon'un yaşadığı dönemde, boyamada sık kullanılan yeşil bir pigmenttir. St Helena'nın nemli iklimi, resim üzerindeki küf oluşumunu tetiklemiştir. Arseniğin küften uzaklaşması, küfün arseniği uçucu ve çok zehirli bir bileşik olan trimetil arsine [$(CH_3)_3As$] dönüştürmesiyle gerçekleşmiştir. Ölümünün başlıca sebebi olmasa da, Napolyon'un trimetil arsin buharına uzun süre maruz kalması, sağlığını bozmuş olabilir. Bu durum Napolyon'un vücudundaki arsenik varlığını açıklayabilir. Bu ilginç teori, Napolyon'un yanında sürekli olarak bulunanların barsak hastalığına yakalanmaları ve arsenik zehirlenmesinin diğer semptomlarından muzdarip olmaları, buna karşın adadaki hobileri olan bahçede çalıştıklarında ise bu rahatsızlıktan kurtulup sağlıklarının daha iyiye gitmesi ile desteklenmiştir.

Napolyon'un kasıtlı olarak veya bilmeden, arsenik zehirlenmesinden ölüp ölmediğini muhtemelen hiçbir zaman bilemeyeceğiz. Ancak, tarihin izini sürdüğümüz bu uygulama, kimyasal analizin kullanımı ile ilgili heyecan verici bir örnektir. Kimyasal analiz sadece adli bilimlerde değil, ticari ürünlerin kalite kontrolü, tıbbi teşhis gibi, temel bilimden pratik uygulamalara kadar pek çok alanda önemli rol oynar.



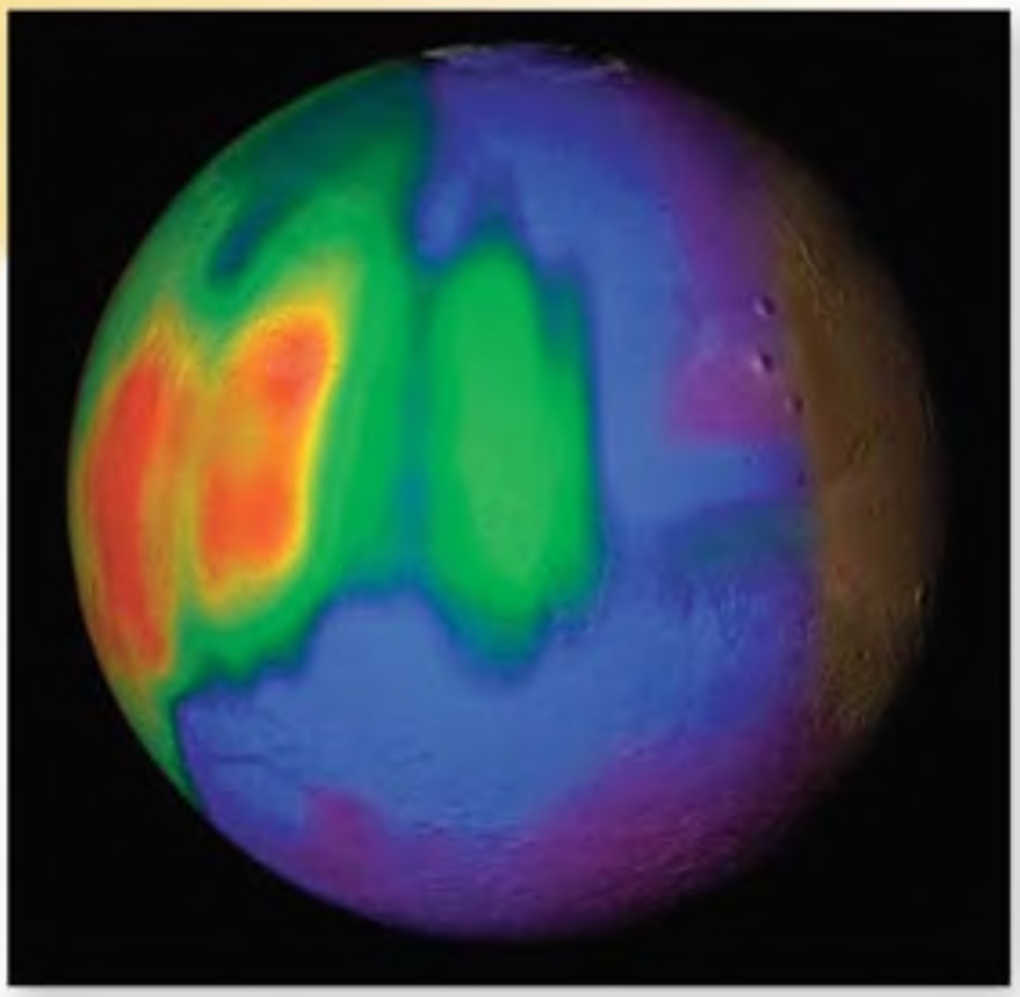
Napolyon'un bir tutam saçı.

Kimyasal İpuçları

1. Napolyon'un saçındaki arsenik, *nötron aktivasyon yöntemi* olarak adlandırılan bir teknik ile belirlenmiştir. As-75 yüksek enerjili nötronlar ile bombardıman edildiğinde, radyoaktif izotopu olan As-76'ya dönüşür. Bu radyoaktif izotop tarafından yayınlanan γ ışınlarının enerjileri karakteristik olup ışının şiddeti örnekte ne kadar arsenik olduğunu ortaya koyar. Bu teknikle oldukça az miktardaki arsenik belirlenebilir. Başka bir deyişle, 1 g örnekte 5 ng (5×10^{-9} g) kadar arsenik belirlenebilir. (a) As'in iki izotopu için kütle numarası ve atom numarasını gösteren simgeleri yazınız. (b)Arsenik içeriğinin kimyasal analiz yerine, nötron aktivasyon yöntemi ile analiz edilmesinin iki avantajını belirtiniz.
2. Arsenik insan vücudu için vazgeçilmez elementlerden biri değildir. (a) Periodik çizelgedeki konumuna bakarak , bu elementin toksik oluşu ile ılgili bir açıklama öneriniz. (b) Arsenik zehirlenmesinden şüphe ediliyorsa, saç dışında bu elementin birikmesini araştırmak için başka nereye bakılabilir?
3. Arsenik için yapılan Marsh testi aşağıdaki aşamaları içerir: (a) Çinkoya sülfürik asit eklenmesi ile hidrojen gazı oluşumunu. (b) As(III) oksitin, arsin oluşturmak üzere hidrojen ile tepkimeye girmesini. (c) Arsinin ısıtılma ile arseniğe dönüşmesi. Bu basamakları temsil eden eşitlikleri yazınız ve her basamakta tepkime türünü belirtiniz.

Bölüm 5

Gazlar



Son yıllarda Mars atmosferinde önemli miktarda su buharı ve metan tespit edilmiştir (derişim mordan kırmızıya artış göstermektedir). Metan jeotermal aktivite yoluyla salınabilir veya bakteriler tarafından üretilebilir. Bu da Mars'da hayat olabileceği spekülasyonlarınca neden olmaktadır.

Bölüm Başlıkları

5.1 Gaz Halinde Bulunan Maddeler

5.2 Bir Gaz Basıncı

5.3 Gaz Yasaları

5.4 İdeal Gaz Eşitliği

5.5 Gaz Stokiyometri

5.6 Dalton'un Kısmi Basınçlar Yasası

5.7 Gazların Kinetik Moleküler Teorisi

5.8 İdeal Gaz Davranışından Sapma

Toplu Bakış

- Gaz halinde bulunan madddeler ve onların genel özelliklerini inceleyerek başlayacağız. (5.1)
- Gaz basıncını ve atmosferik basıncın özelliklerini ifade etmek için birimleri öğreneceğiz. (5.2)
- Sonra, gazın basınçı, hacmi, sıcaklığı ve miktarı arasındaki ilişkiyi çeşitli gaz yasaları ile inceleyeceğiz. Bu yasalar bir gazın mol kütlesi yada yoğunluğunu da hesaplamak için kullanılabilen ideal gaz eşitliği ile özetlenebilir. (5.3 ve 5.4)
- Gazları içeren tepkimelerin stokiyometrilerini incelemek için ideal gaz eşitliğinin kullanılabileceğini göreceğiz. (5.5)
- İdeal gaz eşitliğinin bir uzantısı olan Dalton kısmi basınçlar yasası yardımıyla, gaz karışımlarının davranışlarını anlayabileceğiz (5.6).
- Bir gazın basınç ve sıcaklık gibi makroskobik özelliklerini tanımlamak için, tek bir molekülün özelliklerini esas alarak m oleküler kinetik teorinin nasıl kullanılabileceğini göreceğiz. Moleküler kinetik teori, belirli sıcaklıktaki moleküllerin hızları için matematiksel bir ifade elde etmeye ve gaz difüzyonu ile efüzyonu gibi olayları anlamamıza yardımcı olur (5.7)
- Son olarak van der Waals eşitliğini kullanarak, ideal olmayan gazların davranışları için yapılan düzeltmeyi de ele alacağız. (5.8)

Belirli bir basınç ve sıcaklıkda pek çok madde, maddenin üç hali olan katı, sıvı yada gaz hallerinden herhangi birinde bulunabilir. Örneğin su bileşiği katı buz, sıvı su, buhar yada su buharı olabilir. Bir maddenin fiziksel özelliği o maddenin hangi halde bulunduğuna bağlıdır.

Bu bölümün konusu olan gazlar, birçok yönden sıvı ve katıların incelenmesinden daha basittir. Gazlarda moleküler hareketler tamamen rastgeledir ve moleküller arasındaki çekim kuvvetleri oldukça küçük olup herbiri diğer molekülden bağımsız olarak hareket eder. Sıvı ve katılara gore, sıcaklık ve basınç değişimlerine maruz bırakıldıklarında gazların davranışını öngörmek daha kolaydır. Gazların bu davranışlarını içeren yasalar, atom kuramının ve gazların moleküler kinetik kuramının geliştirilmesinde önemli rol oynamıştır.

5.1 Gaz Halinde Bulunan Maddeler

Bizler, hacimce bileşimi yaklaşık %78 N_2, %21 O_2, %1 CO_2 ve diğer gazlar olan, atmosfer okyanusunun en alt tabakasında yaşıyoruz. Bugün, çevre kirliliğinin zararlı etkilerinden dolayı hayati önemi olan bu gaz karışımının kimyası büyük bir ilgi kaynağı haline gelmiştir. Atmosfer kimyası ve çevreyi kirleten gazlar Bölüm 20'de anlatılmıştır. Burada, 25°C ve 1 atmosfer (atm) basınç olarak tanımlanan normal atmosfer koşulları altında gaz halinde bulunan maddelerin davranışları üzerinde duracağız.

Şekil 5.1, normal atmosfer koşullarında gaz halinde bulunan elementleri göstermektedir. Hidrojen, azot, oksijen, flor ve klor elementlerinin iki atomlu gaz molekülleri (H_2, N_2, O_2, F_2, ve Cl_2) halinde bulunduklarına dikkat ediniz. Oksijenin diğer bir allotropu olan ozon da (O_3) oda sıcaklığında gaz halinde bulunur. 8A grubundaki soy gazlar: He, Ne, Ar, Kr, Xe ve Rn, tek atomlu gazlardır.

İyonik katı bileşikler çok güçlü elektrostatik çekim kuvvetleri ile bir arada tutulduklarından 25°C ve 1 atm'de gaz olarak bulunmazlar. Bu çekim kuvvetlerinin üstesinden gelmek için ısıtma yoluyla çok büyük miktarlarda enerji vermek gerekir. Normal koşullar altında bu iyonik katıları eritmek mümkündür. Örneğin NaCl, 801°C gibi oldukça yüksek bir sıcaklıkta erir. NaCl'ü kaynatmak için ise1000°C'nin üzerinde bir sıcaklık değerine çıkmamız gerekir.

1A																	8A
H	2A											3A	4A	5A	6A	7A	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B		8B			1B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						

Şekil 5.1 *25°C ve 1 atm'de gaz halinde bulunan elementler. Soy gazlar (Grup 8A elementleri) tek-atomludur; diğer elementler iki-atomlu moleküller halinde bulunurlar. Ozon (O_3) üç atomlu bir gazdır.*

"Gaz" ve "buhar" sık sık birbirinin yerine kullanılsa da, aralarında bir fark vardır. Gaz, normal sıcaklık ve basınçlarda gaz halinde bulunan maddeler için kullanılır. Buhar ise normal sıcaklık ve basınçlarda bir sıvı veya katının gaz şeklidir. Buna göre, 25°C ve 1 atm basınçta, su buharı ve oksijen gazı diye bahsederiz.

Çizelge 5.1 1 atm ve 25°C'de Gaz Halinde Bulunan Bazı Maddeler

Elementler	Bileşikler
H_2 (hidrojen molekülü)	HF (hidrojen florür)
N_2 (azot molekülü)	HC_l (hidrojen klorür)
O_2 (oksijen molekülü)	CO (karbon monoksit)
O_3 (ozon)	CO_2 (karbon dioksit)
F_2 (flor molekülü)	CH_4 (metan)
Cl_2 (klor molekülü)	NH_3 (amonyak)
He (helyum)	NO (azot monoksit)
Ne (neon)	NO_2 (azot dioksit)
Ar (argon)	N_2O (diazot monoksit)
Kr (kripton)	SO_2 (kükürt dioksit)
Xe (ksenon)	H_2S (hidrojen sülfür)
Rn (radon)	HCN (hidrojen siyanür)*

*HCN'nin kaynama noktası 26°C'dir, fakat normal atmosfer koşullarında bir gaz olarak nitelendirilebilir.

Moleküler bileşiklerin davranışları ise çok daha farklıdır. Örneğin, moleküler bileşiklerin bazıları (CO, CO_2, HCl, NH_3, ve CH_4) oda sıcaklığında gaz halindedirler, ancak büyük bir çoğunluğu ise sıvı yada katı halde bulunurlar. Moleküler bileşikler ısıtıldıklarında iyonik bileşiklerden çok daha kolay gaz haline dönüştürülebilirler. Diğer bir deyişle, moleküler bileşikler genellikle iyonik bileşiklerden çok daha düşük sıcaklıklarda kaynarlar. Moleküler bir bileşiğin normal atmosfer koşullarında gaz olup olmadığını anlamak için basit bir kural yoktur. Böyle saptama yapmak için *moleküller arasındaki çekim* kuvvetlerinin (Bölüm 11 de tartışılan) yapısını ve büyüklüğünü de bilmemiz gerekir. Genellikle bu çekim kuvvetleri büyük olduğundan, sıradan bir sıcaklıkta bir bileşiğin gaz halinde bulunma ihtimali oldukça düşüktür.

Çizelge 5.1'de belirtilen gazlardan sadece O_2 hayatta kalmamız için gerekli olan temel bir gazdır. Hidrojen siyanür (HCN) ve hidrojen sülfür (H_2S) ise ölümcül ve zehirlidir. Karbon monoksit (CO), azot dioksit (NO_2), O_3 ve kükürt dioksit (SO_2) daha az zehirlidir. He, Ne ve argon gazları kimyasal olarak inert olup başka bir madde ile tepkimeye girmezler. F_2, Cl_2 ve NO_2 hariç, gazların çoğu renksizdir. NO_2 koyu-kahve renklidir ve kirli havada görülebilir. Gazların tamamı aşağıdaki fiziksel özellikleere sahiptirler:

- Bulundukları kapların hacim ve şeklini alırlar.
- Maddenin en sıkıştırılabilir halidir.
- Aynı kaba konulduğunda tamamen karışırlar.
- Sıvı ve katılardan daha düşük yoğunluğa sahiptirler.



NO_2 gazı.

5.2 Bir Gazın Basıncı

Gaz molekülleri sürekli hareket halinde olduklarından temas ettikleri yüzeye basınç uygularlar. Biz insanlar etrafımızdaki havanın basıncına psikolojik olarak kendimizi o kadar alıştırmışız ki, çoğunlukla onun varlığını hissetmeyiz bile. Belli ki balıklarda suyun basıncını hissetmiyorlardır.

Atmosfer basıncını kanıtlamak oldukça kolaydır. Örneğin, bir meyve suyunu pipet yardımı ile içmemiz buna günlük hayatımızdan bir örnektir. Pipetin içindeki havayı emmek, içindeki basıncı düşürür ve sıvının üzerinde bağıl olarak fazla olan atmosfer basıncı, sıvıyı pipet boyunca yukarıya doğru iterek emilen havanın yerini almasını sağlar.

Basıncın SI Birimleri

Basınç, bir gazın en kolay ölçülebilen özelliklerinden biridir. Bir gazın basıncının nasıl ölçüldüğünü anlamak için, ölçüm birimlerinin nasıl türetildiğini bilmek gerekir. Bunun için, önce hız ve ivme ile başlayalım.

Hız, birim zamanda alınan yoldur; yani,

$$\text{hız} = \frac{\text{alınan yol}}{\text{geçen zaman}}$$

Hızın SI birimi m/s'dir, ancak cm/s'de kullanılır.

İvme hızın zamanla değişimi olup aşağıda olduğu gibi ifade edilebilir:

$$\text{ivme} = \frac{\text{hızdaki değişim}}{\text{geçen zaman}}$$

İvme, m/s^2 (ya da cm/s^2) olarak ölçülür.

Onyedinci yüzyılın sonlarına doğru Isaac Newton[1] tarafından formülllendirilen hareketin ikinci yasası, basınç birimininin türetildiği *kuvveti* tanımlar. Bu yasaya göre,

$$\text{kuvvet} = \text{kütle} \times \text{ivme}$$

Kuvvetin SI birimi, ***newton (N)***'dur:

$$1\ \text{N} = 1\ \text{kg m/s}^2$$

Basınç, *birim alana uygulanan kuvvettir*:

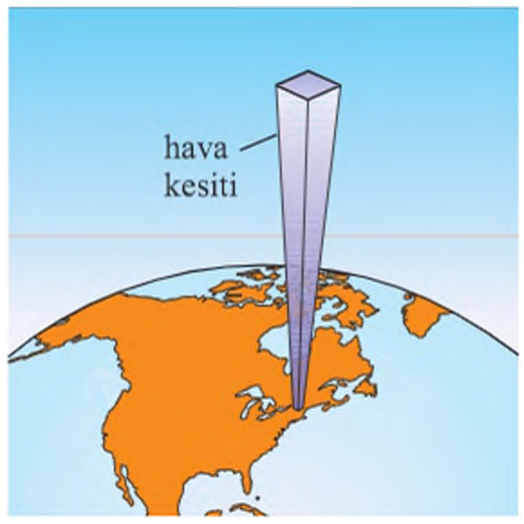
$$\text{basınç} = \frac{\text{kuvvet}}{\text{alan}}$$

Basıncın SI birimi ***paskal (Pa)***'dır[1] ve bir paskal, *bir newton/metre kare* olarak tanımlanır:

$$1\ \text{Pa} = 1\ \text{N/m}^2$$

Atmosfer Basıncı

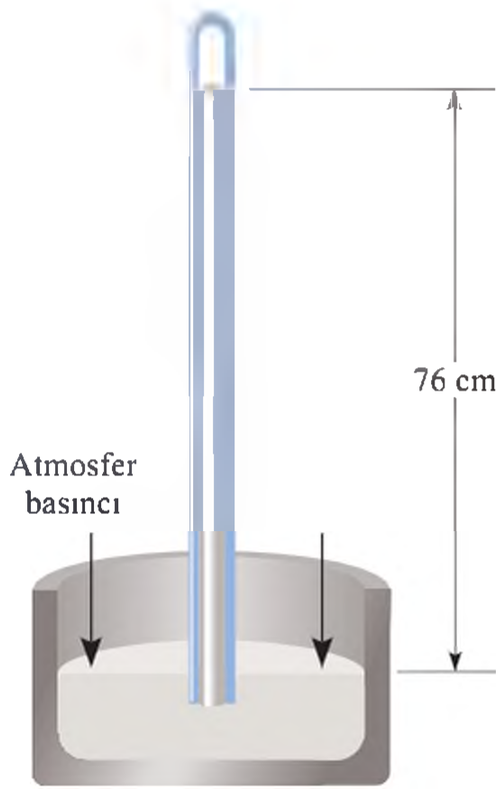
Atmosferdeki gazların atom ve molekülleri diğer tüm maddeler gibi, Dünyanın yerçekimi kuvvetinin etkisi altındadır. Bunun sonucu olarak atmosfer, yeryüzü yakınlarında yükseklere göre daha yoğundur. (9 km yükseklikteki bir uçağın basınç kabininin dışındaki havanın yoğunluğu nefes almak için çok azdır.) Havanın yoğunluğu yeryüzeyinden uzaklaştıkça hızlı bir şekilde azalır. Yapılan çalışmalar, atmosferin yaklaşık %50 sinin yer yüzeyinden 6,4 km, %90'ının 16 km ve %99'unda 32 km yüksekliğe kadar olan tabakalarda bulunduğunu göstermektedir. Hava yoğunluğu yeryüzüne doğru arttıkça, uygulayacağı basıncın da artması şaşırtıcı değildir. Yeryüzündeki herhangi bir alana uygulanan kuvvet, *üzerindeki hava kesitinin ağırlığına eşittir*. ***Atmosfer basıncı,*** *atmosferdeki gazlar tarafından uygulanan basınçtır* (Şekil 5.2). Atmosfer basıncının gerçek değeri, yerküredeki konumuna, sıcaklığa ve hava koşullarına bağlı olarak değişir.



Şekil 5.2 *Deniz seviyesinden atmosferin yukarılarına doğru uzanan bir hava kesiti.*

[1]Sir Isaac Newton (1642–1726) İngiliz matematikçi, fizikçi ve astronomudur. Newton çoğu kişi tarafından dünyadaki en büyük iki fizikçiden biri olarak bilinir (diğeri Albert Einstein'dır). Newton'un bilimsel bir katkısının olmadığı fizik dalı hemen hemen yok gibidir. 1687'de yayınlana kitabı *Principia* bilim tarihinde bir mihenktaşı olmuştur.

[1]Blaise Pascal (1623–1662) Fransız matematikçi ve fizikçisi. Pascal'ın çalışmaları matematik ve fizikte geniş bir alana yayılmasına rağmen, onun uzmanlık alanı hidrodinamiktir (akışkanların hareketini inceleyen alan). Paskal aynı zamanda bir hesap makinası da icad etmiştir.



Şekil 5.3 *Atmosfer basıncını ölçen barometre. Tüpdeki civanın üzerinde boşluk (vakum) vardır. Civa sütunu atmosfer basıncı ile dengelemektedir.*

Atmosfer basıncı sadece aşağı doğru mu etki eder? Eğer bir parça kâğıdı her iki elinizle, başınızın üzerinde gergin olarak tutarsanız ne olur, düşününüz. Kâğıt, üzerindeki hava basıncı etkisiyle kıvrılır mı? Hayır, bu olmaz. Nedeni ise, havanın su gibi bir akışkan olmasıdır. Akışkanların içindeki bir cisme uygulanan basınç gibi, atmosfer içindeki bir cisme uygulanan basınç da sağdan, soldan, aşağıdan ve yukarıdan, yani tüm yönlerden gelmektedir. Molekül düzeyinde düşünüldüğünde, hava basıncı, hava moleküllerinin temas ettikleri herhangi bir yüzey arasındaki çarpışmalardan doğar. Basıncın büyüklüğü, moleküllerin yüzeye hangi sıklıkla ve hangi kuvvetle çarptıklarına bağlıdır. Kâğıda üzerinden çarpan moleküller olduğu kadar, altından çarpan moleküllerde vardır. Kâğıt bu nedenle düz kalır.

Atmosfer basıncı nasıl ölçülür? ***Barometre*** *atmosfer basıncını ölçen bir düzenektir*. Basit bir barometre, bir ucu kapalı ve civa ile doldurulmuş uzun bir cam tüpten ibarettir. Eğer bu tüp, içine hava girmeyecek şekilde bir civa kabına dikkatlice ters çevrilip daldırılırsa, tüpteki bir miktar civa, tüpün yukarısında bir boşluk bırakarak kaba akar (Şekil 5.3). Tüpte kalan civanın ağırlığı, kaptaki civanın yüzeyine etki eden atmosfer basıncı tarafındanda dengelenir. ***Standart atmosfer basıncı (1 atm)****, deniz seviyesinde ve 0°C da, tam olarak 760 mm (veya 76 cm) yükseklikte bir civa sütununun basıncına* eşittir. Diğer bir deyişle, standart atmosfer basıncı, 760 mmHg basıncına eşittir. mmHg birimi, barometreyi bulan İtalyan bilim adamı Evangelista Torricelli[1] anısına, *torr* olarak da adlandırılır. Buna göre,

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg}$$

ve

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} \quad \text{(tam olarak)}$$
$$= 760 \text{ torr}$$

Atmosfer ve paskal arasındaki ilişki (Ek 2'ye bakınız) söyledir:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$
$$= 1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

ve 1000 Pa = 1 kPa (kilopaskal) olduğu için

$$1 \text{ atm} = 1{,}01325 \times 10^2 \text{ kPa}$$

Örnek 5.1 ve 5.2, mmHg'dan atm ve kPa'a dönüşümü göstermektedir.

Örnek 5.1

Yüksek irtifada uçan bir jet uçağının dışındaki basınç, standart atmosfer basıncının oldukça altındadır. Bundan dolayı, kabin içindeki hava basıncı, yolcuları koruyacak şekilde ayarlanmıştır. Kabindeki barometrede okunan değer 688 mmHg ise, bu basıncın atmosfer cinsinden değeri nedir?

İzlenecek Yol 1 atm = 760 mmHg olduğundan, atmosfer basıncını hesaplamak için aşağıda verilen çevirme faktörüne gereksinim vardır:

$$\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}$$

(Devamı)

[1]Evangelista Torricelli (1608–1674) İtalyan matematikçisi. Torricelli atmosfer basıncının varlığını farkeden ilk kişi olarak kabul edilir.

Çözüm Kabin içindeki basınç şöyledir:

$$\text{basınç} = 688\ \cancel{\text{mmHg}} \times \frac{1\ \text{atm}}{760\ \cancel{\text{mmHg}}}$$

$$= 0{,}905\ \text{atm}$$

Alıştırma 749 mmHg'yı atmosfere dönüştürünüz.

Benzer problem: 5.13.

Örnek 5.2

Belirli bir günde San Francisco'daki atmosfer basıncı 732 mmHg'dır.Bu basınç kPa cinsinden nedir?

İzlenecek Yol Burada bize mmHg biriminin kPa birimine çevirilmesi sorulmaktadır.

$$1\ \text{atm} = 1{,}01325 \times 10^5\ \text{Pa} = 760\ \text{mmHg}$$

Bize gerekli olan dönüştürme faktörü şöyledir:

$$\frac{1{,}01325 \times 10^5\ \text{Pa}}{760\ \text{mmHg}}$$

Çözüm kPa cinsinden basınç şöyle hesaplanır:

$$\text{basınç} = 732\ \cancel{\text{mmHg}} \times \frac{1{,}01325 \times 10^5\ \text{Pa}}{760\ \cancel{\text{mmHg}}}$$

$$= 9{,}76 \times 10^4\ \text{Pa}$$

$$= 97{,}6\ \text{kPa}$$

Alıştırma 295 mmHg'yı kilopaskala dönüştürünüz.

Benzer problem: 5.14.

Kavramların Değerlendirilmesi

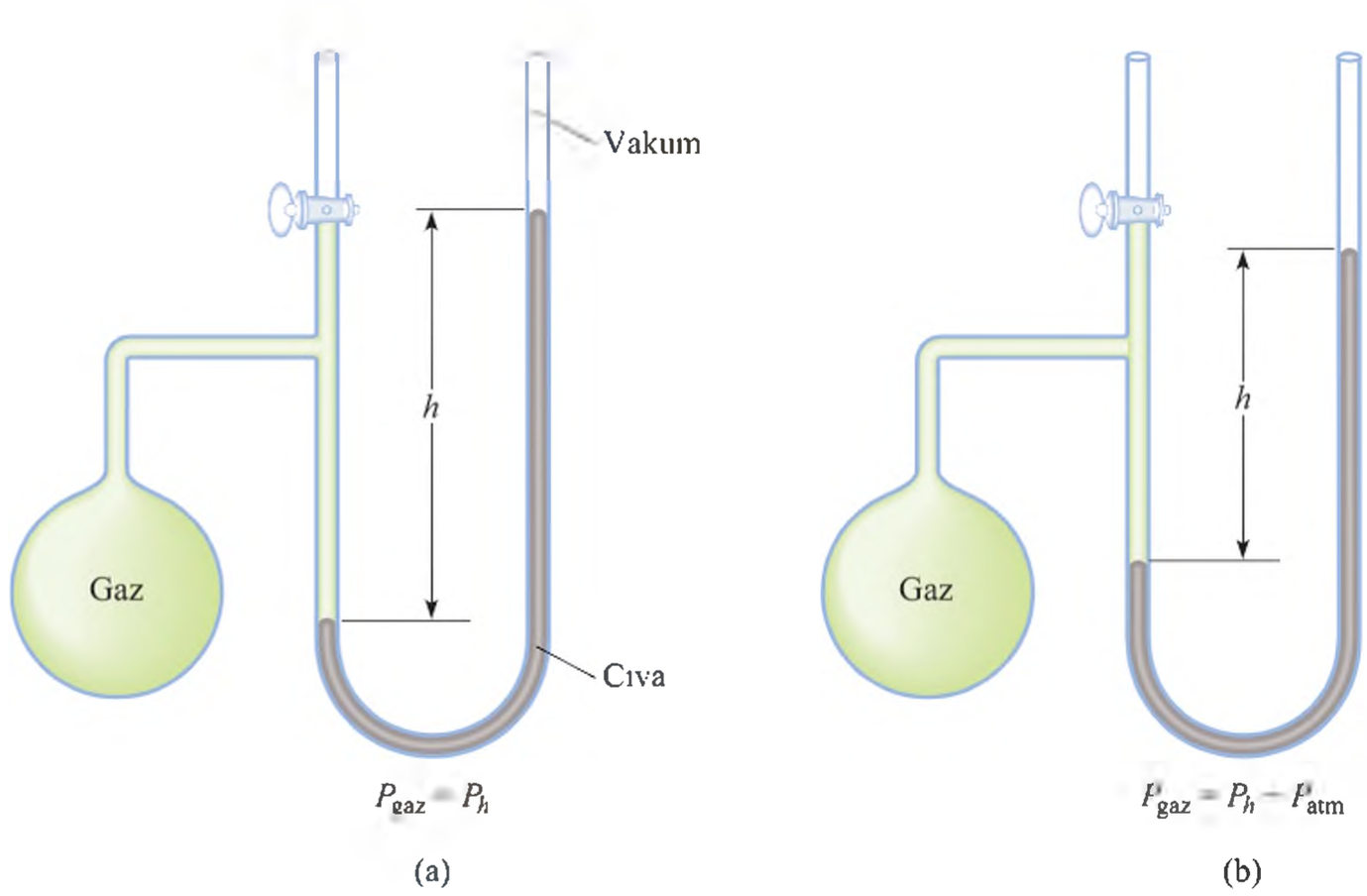
Aşağıda verilen basınçları küçükten büyüğe doğru sıralayınız: (a) 736 mmHg, (b) 0.928 atm, (c) 728 torr, (d) $1{,}12 \times 10^5$ Pa.

Manometre *atmosfer basıncından çok, gazların basıncını ölçmek için kullanılan bir araçtır*. Manometrenin çalışma prensibi barometreninkine oldukça benzerdir. Şekil 5.4'te gösterildiği gibi, iki tip manometre vardır. *Kapalı-tüplü manometre*, atmosfer basıncının altındaki basınçları ölçmek için kullanılırken [Şekil 5.4(a)], *açık-tüplü manometre daha çok* atmosfer basıncına eşit veya atmosfer basıncından büyük basınçları ölçmek için kullanılır [Şekil 5.4(b)].

Hemen hemen tüm barometre ve manometrelerde zehirli ve buharının sağlığa zararlı olmasına rağmen cıva kullanılır. Bunun nedeni, cıvanın yoğunluğunun (13,6 g/mL) pek çok sıvının yoğunluğundan yüksek olmasıdır. Bir sütundaki sıvının yüksekliği yoğunluğu ile ters orantılı olduğundan, cıvanın yüksek yoğunluğu sayesinde kullanışlı ve küçük barometre ya da manometrelerin yapılması mümkün olmuştur.

Kavramların Değerlendirilmesi

Bir pipet ile su içmek Mt. Everest'in eteğinde mi yoksa zirvesinde mi daha kolaydır?



Şekil 5.4 *Gaz basınçlarını ölçmek için kullanılan iki çeşit manometre. (a) Gaz basıncı atmosfer basıncından daha az ya da fazla olabilir. (b) Gaz basıncı atmosfer basıncından daha yüksektir.*

5.3 Gaz Yasaları

Bu bölümde inceleyeceğimiz gaz yasaları, birkaç yüzyıl boyunca gazların fiziksel özellikleri üzerine gerçekleştirilen sayısız deneylerin sonucudur. Gazların makroskopik davranışı ile ilgili genellemelerin her biri, bilim tarihinde birer mihenktaşı olmuştur. Gaz yasalarının hepsinin biraraya getirilmesi, kimyada pekçok yeni düşüncenin geliştirilmesinde önemli rol oynamıştır.

Animasyon
Gaz kanunları

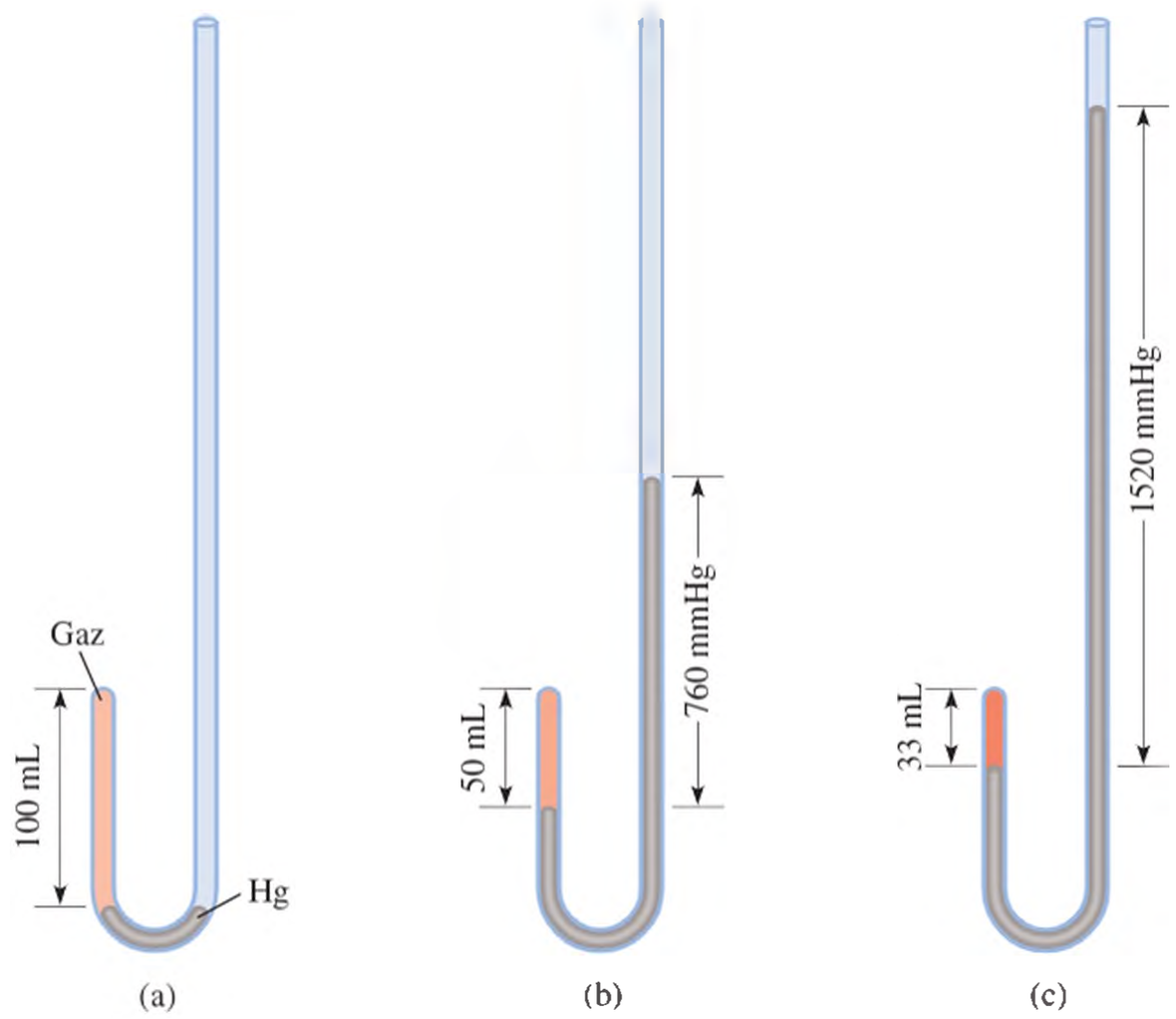
Basınç-Hacim İlişkisi: Boyle Yasası

Onyedinci yüzyılda, İngiliz kimyacı Robert Boyle gazların davranışını sistematik ve nicel yönleriyle incelemiştir. Boyle bir seri çalışmasında bir gaz örneğinin basınç-hacim ilişkisini araştırmış ve elde ettiği tıpık veriler Tablo 5.2'de gösterilmiştir. Sabit sıcaklıkta belirli miktardakı bir gazın basıncı (P) artarken, hacminin (V) azaldığına dikkat ediniz. İlk veri noktası olan 724 mmHg basınç ve 1,50 hacim(keyfi birim) ile son veri noktası olan 2250 mmHg basınç ve 0,58 hacim karşılaştırıldığında, sabit sıcaklıkta bir gazın basıncı ile hacmi arasında ters bir bağıntı olduğu görülür. Yani, basınç artarken gazın işgal ettiği hacim azalır. Tersine, eğer uygulanan basınç azalırsa, gaz hacmi be kez büyür. *Sabit bir sıcaklıkta belirli bir gazın oluşturduğu basıncın, gazın hacmi ile ters orantılı olduğunu* bildiren bu bağıntı **Boyle yasası** olarak bilinir.

[1]Robert Boyle (1627–1691) İngiliz kimyacı ve filozofu. Boyle kendi adını alan yasa ile tanınmasına karşın kimya ve fizik alanında pek çok önemli katkıları vardır. Çağdaşı pekçok bilim adamı ile ters düşmesine karşın *The Skeptical Chymist* (1661) adlı kitabı nesiller boyu kimyacıları etkilemiştir.

Çizelge 5.2 Boyle tarafından elde edilen tipik basınç-hacim ilşkisi

P (mmHg)	724	869	951	998	1230	1893	2250
V (keyfi)	1,50	1,33	1,22	1,18	0,94	0,61	0,58
PV	$1,09 \times 10^3$	$1,16 \times 10^3$	$1,16 \times 10^3$	$1,18 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$



Şekil 5.5 *Gaz basıncı ile hacim ilişkisinin incelenmesi için düzenek. (a) Cıva seviyeleri eşittir ve gaz basıncı, atmosfer basıncına (760 mmHg eşittir). Gaz hacmi 100 mL'dir. (b) Cıva eklenerek basıncın iki katına çıkarılması, hacmi 50 mL'ye dürürür.(c) Gaz basıncının üç kat artırılmasıyla, gazın hacmi başlangıçtakinin üçte birine düşer. Gaz sıcaklığı ve miktarı sabit tutulmuştur.*

Gaza uygulanan basınç gaz basıncına eşittir.

Bu deneyde Boyle tarafından kullanılan çok basit düzenek görülmektedir (Şekil 5.5). Şekil 5.5 (a)'da gaz üzerine uygulanan basınç atmosfer basıncına eşit ve gazın hacmi 100 mL'dir (Tüpün ucu açık olduğundan atmosfer basıncına maruz kaldığına dikkat ediniz). Şekil 5.5 (b)'de gaz üzerine daha fazla cıva ilavesiyle uygulanan basınç iki kat artırıldığında, hacim 50 mL'ye düşmüştür. Gaz üzerine uygulanan basınç üç katına çıkarıldığında ise hacmi original hacminin üçte birine düşmüştür [Şekil 5.5 (c)].

Basınç ve hacim arasındaki ters ilişkiyi gösteren matematiksel bir ifade yazabiliriz:

$$P \propto \frac{1}{V}$$

Burada $\propto$ simgesi *orantılı* anlamına gelir. $\propto$ simgesini eşittir işaretine değiştirmek için aşağıdaki gibi yazmalıyız.

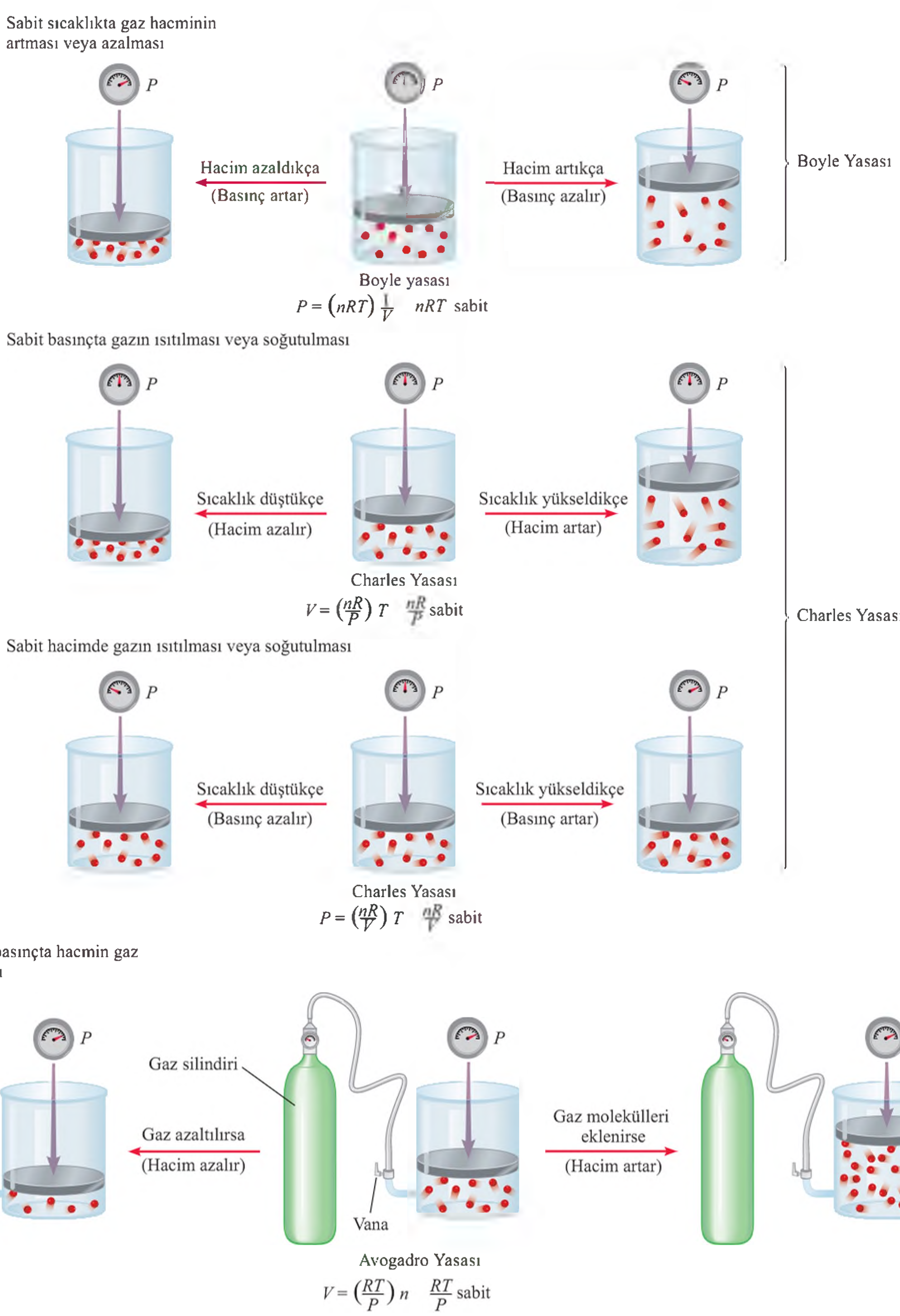
$$P = k_1 \times \frac{1}{V} \tag{5.1a}$$

Burada k_1 orantı sabiti olarak adlandırılır. Eşitlik (5.1a) Boyle yasasının matematiksel ifadesidir. Eşitlik (5.1a) yeniden düzenlenirse

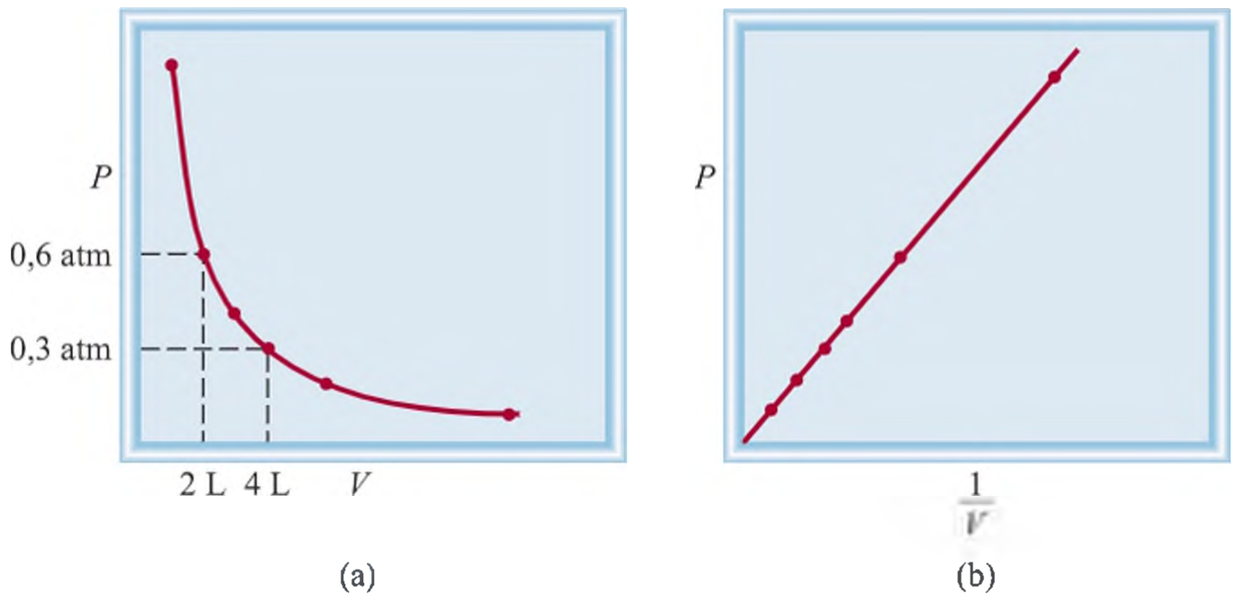
$$PV = k_1 \tag{5.1b}$$

eşitliğini elde ederiz. Boyle yasasının bu şekli, sabit sıcaklıkta, belirli miktarda bir gazın hacim ve basıncının çarpımının sabit olduğunu ifade eder. Şekil 5.6'da Boyle yasası şematik olarak gösterilmiştir. n, gazın mol sayısı ve R, Kesim 5.4'de tanımlanacak olan bir sabittir. Kesim 5.4'de, Eşitlik 5.1'deki orantı sabıtı k_1'in nRT'ye eşit olduğunu göreceğiz.

Bir büyüklüğün diğerine orantılı olmasını ve orantı sabitinin kullanımını şöyle bir benzetme ile açıklayabiliriz. Bir sinemanın günlük geliri, hem biletlerin fiyatına (bilet



Şekil 5.6 *Boyle, Charles ve Avogadro yasalarının şematik gösterimi.*



Şekil 5.7 *Grafikler, sabit sıcaklıkta bir gaza uygulanan basınç ile gazın hacminin değişimini göstermektedir. (a) P'ye karşı V. Basınç yarıya indiğinde gazın hacminin iki katına çıktığına dikkat ediniz. (b) P'ye karşı 1/V. Grafiğin eğimi k_1'e eşittir.*

başına TL olarak) hem de satılan bilet sayısına bağlıdır. Sinemanın tüm biletleri için elde edilen gelir:

$$\text{Gelir} = (\text{TL/bilet}) \times \text{satılan bilet sayısı}$$

Satılan bilet sayısı günden güne değiştiğinden, belli bir gündeki gelir için elde edilecek gelir satılan bilet sayısı ile orantılıdır denilebilir:

$$\text{Gelir} \propto \text{satılan bilet sayısı}$$
$$= C \times \text{satılan bilet sayısı}$$

Burada C, orantı sabiti yani bilet başına fiyattır.

Şekil 5.7 Boyle yasasını çok kullanılan iki yolla göstermektedir. Şekil 5.7 (a), $PV = k_1$ eşitliğinin grafiğidir; Şekil 5.7 (b) ise $P = k_1 \times 1/V$ eşitliğine karşılık gelen grafiktir. Son eşitliğin, $b = 0$ ve $m = k_1$ olduğunda, $y = mx + b$ doğru eşitliğine uyduğuna dikkat ediniz.

Verilen bir gaz örneği için, sıcaklık sabit ve gazın miktarı değişmediği sürece, basınç ve hacim değişmesine rağmen, P ile V'nin çarpımı her zaman sabit bir değere eşittir. Böylece, sabit sıcaklıkta iki farklı koşul için,

$$P_1V_1 = k_1 = P_2V_2$$

veya

$$P_1V_1 = P_2V_2 \tag{5.2}$$

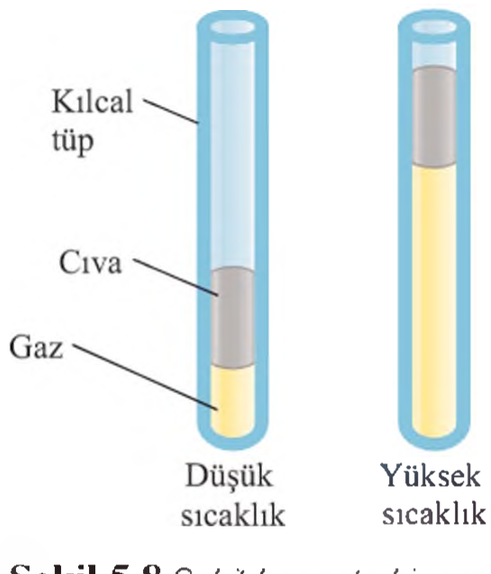
yazılabilir. V_1 ve V_2 değerleri P_1 ve P_2, basınçlarındaki hacimlerdir.

Sıcaklık-Hacim İlişkisi: Charles ve Gay-Lussac Yasası

Boyle yasası sistemin sıcaklığının sabit kalmasına dayanır. Ancak sıcaklığın değiştiği düşünülürse, sıcaklıktaki değişim basınç ve hacme nasıl etki eder? Önce sıcaklığın hacme etkisini inceleyelim: Sıcaklık-hacim ilişkisini ilk olarak Fransız bilim insanları Jacques Charles[1] ve Joseph Gay-Lussac[1] incelemiştir. Yaptıkları çalışmalar, sabit basınçtaki gazların, ısıtıldıkça hacminin arttığını ve soğutuldukça azaldığını göstermiştir (Şekil 5.8). Gaz sıcaklığı ile hacimdeki değişmeler beklentilere de uygundur.

[1]Jacques Alexandre Cesar Charles (1746–1823).Fransız fizikçisi. Özel düzeneklerin mucidi ve balonu şişirmek için hidrojen kullanan ilk kişidir.

[1]Joseph Louis Gay-Lussac (1778–1850). Fransız kimyacı ve fizikcisi. Charles gibi balon mucidi idi. Bir keresinde 20000 ft yüksekliğe, analiz için hava örneği almaya çıkmıştır.



Şekil 5.8 *Sabit basınçta bir gazın hacminin sıcaklıkla değişimi. Gaza uygulanan basınç, atmosfer basıncı ve civanın ağırlığından kaynaklanan basıncın toplamıdır.*

Bilim insanları, özel deney koşullarında, mutlak sıfıra bir kelvinin kesri kadar çok yaklaşmışlardır.

Örneğin, değişik sabit basınçlarda, sıcaklık-hacim ilişkisi incelendiğinde, hacme karşı sıcaklık grafiği bir doğru verir. Doğruyu sıfır hacme uzatarak, sıcaklık eksenini kestiği nokta −273,15°C olarak bulunur. Farklı bir basınçta, hacim-sıcaklık grafiğinden farklı bir doğru elde ederiz, fakat aynı sıfır-hacim sıcaklık kesim noktası(−273,15°C) elde edilir (Şekil 5.9) (Pratikte, bir gazın hacmini sadece belirli bir sıcaklığın üzerinde ölçebiliriz, çünkü bütün gazlar düşük sıcaklıklarda sıvılarını oluşturmak üzere yoğunlaşırlar.).

1848 yılında İskoç fizikçi Lord Kelvin[1] bu olayın önemini fark etmiştir. *Kuramsal olarak ulaşılabilecek en düşük sıcaklık olan* −273,15°C'yi ***mutlak sıfır*** olarak tanımlamıştır. *Başlangıç noktası mutlak sıfır* olan ve şimdi Kelvin sıcaklık eşeli olarak adlandırılan ***mutlak sıcaklık eşelini*** kurmuştur (Bölüm 1.7'ye bakınız). Kelvin eşelinde, bir kelvin (K) boyut olarak bir derece Celcius'a eşittir. Mutlak sıcaklık eşeli ile Celcius eşeli arasındaki tek fark, sıfır konumunun kaymasıdır. İki eşele göre bazı önemli noktalar aşağıda verilmiştir:

	Kelvin Eşeli	Celsius Eşeli
Mutlak sıfır	0 K	−273,15°C
Suyun donma noktası	273.15 K	0°C
Suyun kaynama noktası	373.15 K	100°C

°C ve K arasındaki dönüşüm s.16'da verilmiştir. Bundan sonraki K ve °C ile ilgili hesaplamalarda 273,15 yerine yaklaşık kabul edeceğimiz 273 değerini kullanacağız. Mutlak (kelvin) sıcaklığı belirtmek için T , Celcius eşelinde sıcaklığı belirtmek için ise t kullanımı üzerinde uzlaşılmış bir durumdur.

Bir gaz hacminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi şöyle verilir:

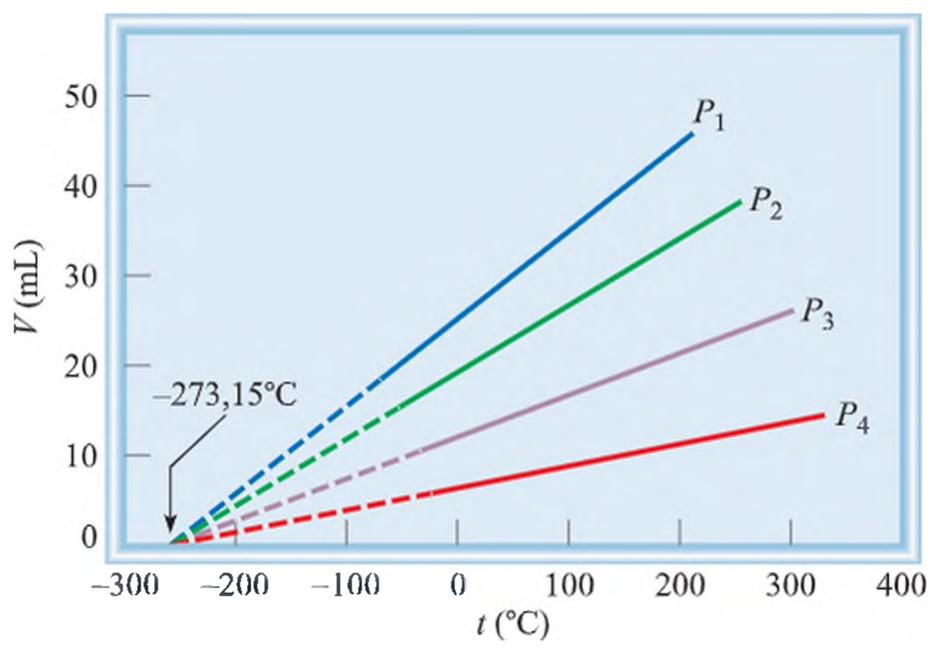
$$V \propto T$$
$$V = k_2 T$$

Gaz yasası hesaplamalarında sıcaklığın kelvin olması gerektiğini unutmayınız

veya
$$\frac{V}{T} = k_2 \qquad (5.3)$$

Burada k_2, orantı sabitidir. Eşitlik (5.3), ***Charles ve Gay-Lussac yasası*** veya ***Charles yasası*** olarak bilinir. *Bu yasaya göre, sabit basınçta, belirli bir miktar gazın hacmi, gazın mutlak sıcaklığı ile doğru orantılıdır.* Charles yasası Şekil 5.6'da da şematik

[1] William Thomson, Lord Kelvin (1824–1907) İsveç matematikçisi ve fizikçisidir. Kelvin fiziğin hemen her dalında önemli buluş yapmıştır.



Şekil 5.9 *Bir gazın sabit basınçta, hacminin sıcaklıkla değişimi. Her çizgi belirli bir sabit basınçtaki değişimi gösterir. Basınçlar, P_1 den P_4'e artmaktadır. Bütün gazlar, yeterince düşük sıcaklıklara kadar soğutulursa, tamamen yoğunlaşırlar. Kesiksiz çizgiler, yoğunlaşma noktasının üzerindeki sıcaklık bölgelerini gösterir. Bu çizgiler uzatıldığında ya da ekstrapole edildiğinde (kesikli bölgeler), hepsi hacmin sıfır ve sıcaklığın -273,15°C olduğu noktada kesişirler.*

olarak gösterilmiştir; Eşitlik (5.3)'teki orantı sabiti k_2'nin nR/P'ye eşit olduğu görülmektedir.

Sabit sıcaklıktaki basınç-hacim ilişkisinde olduğu gibi, sabit basınçtaki bir gaz örneğinin de iki farklı hacim-sıcaklık koşullarını karşılaştırabiliriz. Eşitlik (5.3)'ten şöyle yazabiliriz:

$$\frac{V_1}{T_1} = k_2 = \frac{V_2}{T_2}$$

veya

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \tag{5.4}$$

yazabiliriz. Burada V_1 ve V_2 hacimleri T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki (kelvin) gazların hacimleridir

Charles yasasının diğer bir şekli, sabit hacim ve miktardaki bir gazın basıncının, sıcaklıkla doğru orantı olduğunu gösterir.

$$P \propto T$$
$$P = k_3 T$$

veya

$$\frac{P}{T} = k_3 \tag{5.5}$$

Şekil 5.6'dan $k_3 = nR/V$ olduğu görülür. Eşitlik (5.5)'ten başlayarak aşağıdaki eşitlikleri elde ederiz.

$$\frac{P_1}{T_1} = k_3 = \frac{P_2}{T_2}$$

veya

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \tag{5.6}$$

Burada P_1 ve P_2, gazın T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki basınçlarıdır.

Kavramların Değerlendirilmesi

Bir gazın sıcaklığı sabit basınçta (a) 200 K'den 400 K'e (b) 200 °C'den 400 °C'ye çıkarıldığında, hacimlerindeki değişimleri karşılaştırınız.

Hacim-Miktar İlişkisi: Avogadro Yasası

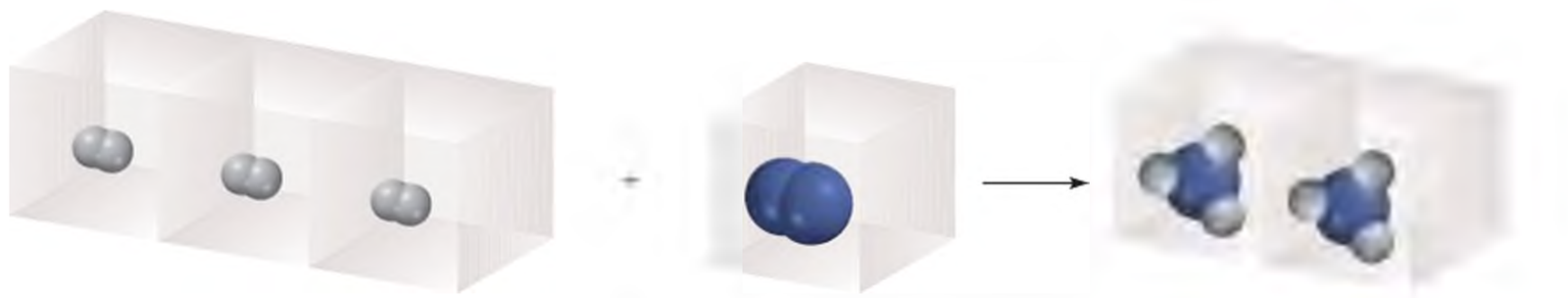
İtalyan bilim adamı Amedeo Avogadro'nun gazlarla ilgili çalışması, Boyle, Charles ve Gay-Lussac'ın çalışmalarını tamamlamıştır. Avogadro 1811'de aynı sıcaklık ve basınçta, farklı gazların eşit hacimlerinin aynı sayıda moleküller (eğer gaz tek atomluysa, atomlar) içerdiğini belirten bir hipotez yayınlamıştır. Buna göre herhangi bir gazın hacmi, mol sayıları ile orantılı olmalıdır: yani,

Avogadro isminden ilk olarak Kesim 3.2'de bahsedilmişti.

$$V \propto n$$

$$V = k_4 n \tag{5.7}$$

Burada n mol sayısı ve k_4 orantı sabitidir. Eşitlik (5.7), ***Avogadro yasasının*** matematiksel ifadesidir. Bu yasaya göre sabit basınç ve sıcaklıkta, bir gazın hacmi gazın mol



Şekil 5.10 *Bir kimyasal tepkimede, gazların hacim ilişkisi. Hidrojen ve azot moleküllerinin hacim oranı 3:1'dir ve amonyağın (ürün), hidrojen ve azot molekülleri (tepkenler) toplamına oranı 2:4 ya da 1:2'dir.*

sayısı ile doğru orantılıdır. Şekil 5.6'dan görüldüğü gibi $k_4 = RT/P$'dir.

Avogadro yasasına göre, iki gaz tepkimeye girdiğinde, bu gazların hacimleri arasında basit bir oran vardır. Eğer ürün bir gaz ise, bu gazın hacmi ile tepkimeye giren gazların hacimleri arasında basit bir oran bulunur (daha önce Gay-Lussac tarafından gösterilmişti). Örneğin, hidrojen ve azot moleküllerinden amonyak sentezini ele alalım:

$$\underset{\text{3 mol}}{3H_2(g)} + \underset{\text{1 mol}}{N_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{2 mol}}{2NH_3(g)}$$

Aynı sıcaklık ve basınçta, gazların hacimleri, mol sayılarıyla doğru orantılı olduğundan,

$$\underset{\text{3 hacim}}{3H_2(g)} + \underset{\text{1 hacim}}{N_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{2 hacim}}{2NH_3(g)}$$

yazılabilir. Hidrojen moleküllerinin hacim oranı 3:1 dir ve amonyağın (ürün), hidrojen ve azot molekülleri (tepkenler) toplamına oranı 2:4 ya da 2:1'dir (Şekil 5.10).

Gaz yasalarını gösteren örnekler Kesim 5.4'de verilmiştir.

5.4 İdeal Gaz Denklemi

Şu ana kadar gördüğümüz gaz yasalarını özetlersek:

$$\text{Boyle yasası: } V \propto \frac{1}{P} \quad (\text{sabit } n \text{ ve } T\text{'de})$$
$$\text{Charles yasası: } V \propto T \quad (\text{sabit } n \text{ ve } P\text{'de})$$
$$\text{Avogadro yasası: } V \propto n \quad (\text{sabit } P \text{ ve } T\text{'de})$$

Gazların davranışını açıklayan tek bir eşitlik oluşturmak için, bu üç farklı eşitliği birleştirirsek:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$V = R\frac{nT}{P}$$

veya

$$PV = nRT \tag{5.8}$$

Unutmayınız ki, Kesim 5.3'de incelenen gaz yasalarının aksine, ideal gaz denklemi basınç, hacim, sıcaklık ve madde miktarının değişime uğramadığı sistemlere uygulanabilir.

Burada **R** *orantı sabiti* olup **gaz sabiti** olarak adlandırılır. Eşitlik (5.8) ***ideal gaz eşitliği*** olarak bilinir ve *dört değişken, (P, V, T ve n) arasındaki ilişkiyi verir.* ***İdeal gaz,***



Şekil 5.11 *STP'de bir mol gaz hacminin (yaklaşık 22,4 L) bir basket topuyla karşılaştırılması.*

hacim-basınç-sıcaklık ilişkisi tamamen ideal gaz eşitliğine uyan kuramsal bir gazdır. İdeal gazın molekülleri birbirini çekmez ve itmezler. Gaz taneciklerinin kendi öz hacimleri, kabın hacmi ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir. Doğada tamamen ideal gaz olarak davranan herhangi bir gaz olmamasına rağmen, gerçek gazlar belirli bir sıcaklık ve basınç aralığında ideal gazlara yakın davranırlar. Bu nedenle, ideal gaz denklemini birçok gaz problemlerinin çözümünde rahatlıkla kullanabiliriz.

Gerçek gazlara ideal gaz eşitliğini uygulamadan önce, gaz sabiti R'yi tanımlamalıyız. 0°C (273,15 K) ve 1 atm basınçta, gerçek gazların pek çoğu ideal gaz gibi davranır. Deneyler, bu koşullar altında, 1 mol ideal gazın 22,414 L hacim kapladığını göstermiştir. Bu hacim, Şekil 5.11'de gösterildiği gibi bir basket topunun hacminden biraz daha büyüktür. *0°C ve 1 atm basınç koşulları*, **standart sıcaklık ve basınç** olarak bilinir ve çoğu kez **STP** şeklinde kısaltılır. Eşitlik (5.8)'den aşağıdakileri yazabiliriz.

$$R = \frac{PV}{nT}$$
$$= \frac{(1\ \text{atm})(22{,}414\ \text{L})}{(1\ \text{mol})(273{,}15\ \text{K})}$$
$$= 0{,}082057\ \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$
$$= 0{,}082057\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}$$

Gaz sabiti farklı birimlerde ifade edilebilir (bkz. ek 2).

L ve atm arasında veya K ve mol arasındaki noktalar L ve atm'in her ikisinin pay'da, K ve mol'ün her ikisinin paydada olduğunu hatırlatmak içindir. Çoğu hesaplamalarda, R'nin değeri üç anlamlı rakamla verilir (0,0821 L·atm/K·mol) ve STP'de 1 mol gazın hacmi 22,4 L olarak alınır.

Örnek 5.3 bir gazın sıcaklığı ve hacmi bilinmiyorsa ideal gaz eşitliği kullanılarak gazın basıncının hesaplanabileceğini gösterir. Aksi belirtilmedikçe, hesaplamalarda °C olarak verilen sıcaklık, anlamlı rakamları etkilemesin diye, verildiği gibi tam olarak kullanılır.

Örnek 5.3

Kükürt hekzaflorür (SF_6) renksiz ve kokusuz bir gazdır. Tepkime verme yatkınlığının olmaması nedeniyle elektronik cihazlarda yalıtkan olarak kullanılır. 69,5 °C'da hacmi 5,43 L olan çelik bir kap içinde 1.82 mol gaz tarafından uygulanan basıncı (atm) hesaplayınız.

(Devamı)



SF_6

İzlenecek Yol Problemde gazın miktarı, hacmi ve sıcaklığı veriliyor. Gazın kimyasal özelliklerinde herhangi bir değişiklik oluyor mu? Basıncı bulmak için hangi eşitliği kullanmalıyız? Hangi sıcaklık birimini kullanmalıyız?

Çözüm Gazın özelliklerinde her hangi bir değişim olmadığından basıncı hesaplamak için ideal gaz eşitliğini kullanabiliriz. Eşitlik 5.8'i yeniden düzenlersek:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

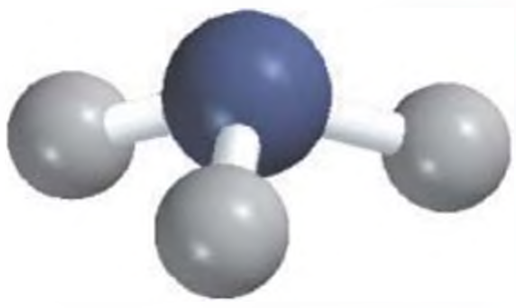
$$= \frac{(1.82 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(69{,}5 + 273) \text{ K}}{5{,}43 \text{ L}}$$

$$= 9{,}42 \text{ atm}$$

Benzer problem: 5.32.

Alıştırma 2,12 mol azot monooksitin (NO) 6,54 atm ve 76°C'de hacmini litre cinsinden hesaplayınız.

Bir gazın molar hacminin STP'de 22,41 L olduğu bilgisini kullanarak, ideal gaz eşitliğini kullanmadan, STP'de bir gazın hacmini hesaplayabiliz.



NH_3

Örnek 5.4

7,40 g NH_3'ın STP'deki hacmini litre olarak hesaplayınız.

İzlenecek Yol STP'de 1 mol ideal gazın hacmi nedir? 7,40g NH_3 kaç moldür?

Çözüm STP'de 1 mol ideal gazın hacmi olan 22,4 L'yi ve NH_3'ın mol kütlesini (17,03 g) kullanarak, birim dönüştürme sıralamasını şu şekilde yazarız.

$$\text{gram } NH_3 \longrightarrow \text{mol } NH_3 \longrightarrow \text{STP de } NH_3 \text{ litresi}$$

Buna göre NH_3'ün hacmi şöyle bulunur:

$$V = 7{,}40 \text{ g } \cancel{NH_3} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{NH_3}}{17{,}03 \text{ g } \cancel{NH_3}} \times \frac{22{,}41 \text{ L}}{1 \text{ mol } \cancel{NH_3}}$$

$$= 9{,}74 \text{ L}$$

Kimyada problemler çoğu kez farklı yollardan gidilerek de çözülebilir. Bu problem, önce NH_3'ın 7,40 gramını mol sayısına çevirerek ve daha sonra ideal gaz eşitliğini kullanılarak da çözülebilirdi. Bu yoluda deneyiniz.

Kontrol 7,40g NH_3, kendi mol kütlesinden(17,03 g/mol) daha küçük olduğundan, STP deki hacmi de 22,4 L'den daha az olmalıdır. Bundan dolayı, sonuç mantıklıdır.

Alıştırma 49,8 g HCl'nin STP'deki hacmi (L) nedir?

Kavramların Değerlendirilmesi

İdeal davrandıklarını varsayarsak, aşağıdaki gazlardan hangisi STP'de en büyük hacme ve yoğunluğa sahiptir? (a) 0,82 mol He (b) 24 g N_2 (c) $5{,}0 \times 10^{23}$ Cl_2 molekülü.

İdeal gaz eşitliği, bir gaz örneği için P, V, T ve n'de değişim içermeyen problemlerin çözümü içinde kullanışlıdır. Bunlardan üç değişkeni biliyorsak, eşitliği kullanarak dördüncüyü bulabiliriz. Bazen basınç, hacim sıcaklık ve hatta gazın miktarındaki değişiklıklerle ilgileniriz. Koşullar değiştiğinde, ilk ve son koşullar dikkate alınarak değiştirilmiş ideal gaz eşitliğini kullanmamız gerekir. Eşitlik 5.8'den,

$$R = \frac{P_1V_1}{n_1T_1} \text{ (değişimden önce)} \quad \text{ve} \quad R = \frac{P_2V_2}{n_2T_2} \text{ (değişimden sonra)}$$

Buna göre,

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2} \tag{5.9}$$

Bölüm 5.3'de tartışılan bütün gaz yasalarının eşitlik 5.9'dan türetilebilir olması ilginçtir. Eğer $n_1 = n_2$ ise, ki genellikle gazın miktarı değişmez, eşitlik aşağıdaki şekli alır.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \tag{5.10}$$

Eşitlik (5.9)'un uygulanması alıştırma 5.5, 5.6 ve 5.7'de gösterilmiştir.

Örnek 5.5

Deniz seviyesinde (1,0 atm) helyum ile şişirilmiş 0,55 L hacme sahip bir balon, basıncı 0,40 atm olan 6,5 km yüksekliğe çıkarılmıştır. Bu yükseklikde sıcaklığın sabit kaldığı varsayıldığında balonun son hacmi nedir?

İzlenecek Yol Balonun içindeki gaz miktarı ve sıcaklığı sabit kalır ancak basınç ve hacim değişir. Gereksinim duyduğumuz gaz yasası nedir?

Çözüm Eşitlik (5.9) ile başlarız.

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

$n_1 = n_2$ ve $T_1 = T_2$, olduğundan,

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

Yukarıda elde edilen Boyle yasasıdır [Eşitlik (5.2)'ye bakınız]. Verilen bilgiler Çizelge haline getirilirse:

İlk Koşullar	Son Koşullar
$P_1 = 1{,}0$ atm	$P_2 = 0{,}40$ atm
$V_1 = 0{,}55$	$V_2 = ?$

Buna göre,

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2}$$

$$= 0{,}55 \text{ L} \times \frac{1.0 \text{ atm}}{0{,}40 \text{ atm}}$$

$$= 1{,}4 \text{ L}$$

(Devamı)



Bilimsel bir araştırmada helyum balonu.

Kontrol Sabit sıcaklıkta balona uygulanan basınç azalınca helyum gazı genişler ve balonun hacmi artar. Son hacim ilk hacimden daha büyüktür, bu yüzden cevap mantıklıdır.

Alıştırma Klor gaz örneği 726 mmHg basınçta 946 mL hacme sahiptir. Sabit sıcaklıkta hacim 154 mL ye düşürülürse gazın basıncı (mmHg) ne olur?



Elektrik ampulleri genellikle argon ile doldurulur.

Gaz yasası problemlerini çözerken °C birimini K 'e dönüştürmeyi unutmayınız.

Örnek 5.6

Argon, ampuldeki tungstenin buharlaşmasını geciktirmek için ampul içerinde kullanılan inert bir gazdır. 1.20 atm ve 18°C'da argon içeren bir ampul sabit hacimde 85°C'a ısıtıldığında son basıncı nedir?

İzlenecek Yol Argonun basıncı ve sıcaklığı değişir fakat hacmi ve miktarı değişmez. Son basıncı bulmak için kullanacağımız eşitlik nedir? Sıcaklık birimi nedir?

Çözüm $n_1 = n_2$ ve $V_1 = V_2$ olduğundan Eşitlik (5.9) aşağıdaki şekli alır.

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Yukarıdaki eşitlik Charles yasasıdır [bak. Eşitlik (5.6)]. Bu durumu aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

İlk Koşullar	Son Koşullar
$P_1 = 1.20$ atm	$P_2 = ?$
$T_1 = (18 + 273)$ K $= 291$ K	$T_2 = (85 + 273)$ K $= 358$ K

Buna göre son basınç şöyle hesaplanır:

$$P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 1.20 \text{ atm} \times \frac{358 \text{ K}}{291 \text{ K}}$$

$$= 1.48 \text{ atm}$$

Bu bağıntının bir uygulaması olarak, otomobil lastiklerinin basıncı lastik normal sıcaklıkta olduğunda kontrol edilmelidir. Uzun bir yolculuk sonunda (özellikle yazın) lastikler oldukça ısınır ve içindeki basınç artar.

Kontrol Sabit hacimde gazın verilen miktarının basıncı mutlak sıcaklık ile doğru orantılıdır. Bu nedenle basınç artışı mantıklıdır.

Alıştırma Başlangıçta 0.97 atm. basınçtaki oksijen gazı, sabit hacimde 21 °C'den, −68°C'ye soğutulursa son basıncı ne olur?

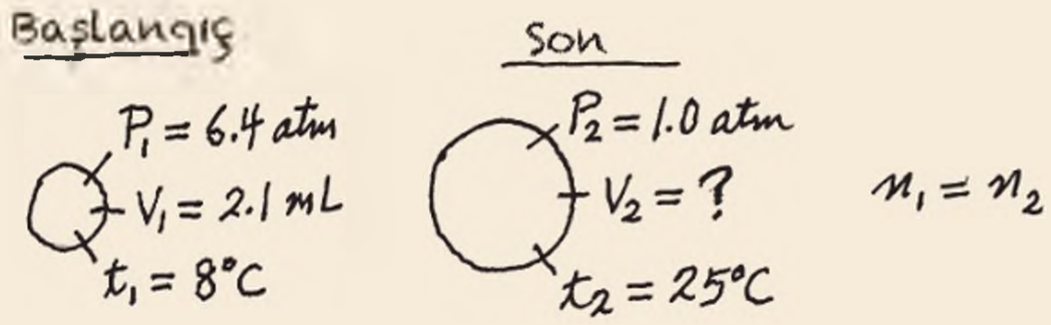
Benzer problem 5.36

Örnek 5.7

Küçük bir hava kabarcığı, gölün dibinden su yüzeyine çıkmaktadır. Gölün dibinde sıcaklık 8°C ve basınç 6.4 atm'dir. Gölün yüzeyinde sıcaklık 25°C ve basınç 1.0 atm'dir. Kabarcığın ilk hacmi 2.1 mL ise, son hacmi kaç mL dir?

(Devamı)

İzlenecek Yol Birçok verinin verildiği bu tip problemleri çözerken, aşağıda gösterildiği gibi ilk ve son koşul taslağı hazırlamak yararlı olur:



Hesaplama yaparken hangi sıcaklık birimi kullanılmalıdır?

Çözüm Eşitlik (5.9)'a göre:

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

Kabarcığın içindeki hava miktarının sabit kaldığını varsayarız. Bu durumda, $n_1 = n_2$'dir ve

$$\frac{P_1V_1}{T} = \frac{P_2V_2}{T}$$

Eşitlik (5.10) elde edilir. Verilen bilgiler aşağıda özetlenmiştir:

İlk Koşullar	Son Koşullar
$P_1 = 6{,}4$ atm	$P_2 = 1{,}0$ atm
$V_1 = 2{,}1$ mL	$V_2 = ?$
$T_1 = (8 + 273)$ K $= 281$ K	$T_2 = (25 + 273)$ K $= 298$ K

Eşitlik (5.10)'un yeniden düzenlenmesiyle

$$\begin{aligned} V_2 &= V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} \\ &= 2{,}1 \text{ mL} \times \frac{6{,}4 \text{ atm}}{1{,}0 \text{ atm}} \times \frac{298 \text{ K}}{281 \text{ K}} \\ &= 14 \text{ mL} \end{aligned}$$

Kontrol Görüldüğü gibi son hacim, basınçların oranı (P_1/P_2) ve sıcaklıkların oranının (T_2/T_1) ilk hacim ile çarpımını içermektedir. Hacmin basınçla ters orantılı ve sıcaklıkla doğru orantılı olduğunu hatırlayınız. Kabarcık yükselirken basınç azaldığı ve sıcaklık arttığı için, kabarcığın hacminin artmasını bekleriz. Gerçekten, burada basınçtaki değişim hacim değişiminde önemli bir rol oynamaktadır.

Alıştırma Başlangıçta 66°C ve 1,2 atm'de bir gazın hacmi 4,0 L'dir. Gaz, 42°C'ye soğutulduğunda son hacmi 1.7 L olmaktadır. Gazın son basıncı nedir? Mol sayısının değişmediğini kabul ediniz.

Eşitliğin iki tarafındada aynısı olmak koşulu ile, hacim ve basınç için istediğimiz birimi kullanabiliriz

Yoğunluk Hesaplamaları

İdeal gaz eşitliği yeniden düzenlenirse bir gazın yoğunluğunu hesaplayabiliriz.

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Gazın mol sayısı olan n şöyle yazılabilir:

$$n = \frac{m}{\mathcal{M}}$$

Burada m gram cinsinden gazın kütlesi ve $\mathcal{M}$ ise mol kütlesidir. Buna göre:

$$\frac{m}{\mathcal{M}V} = \frac{P}{RT}$$

Yoğunluk, d, birim hacimdeki kütle olduğundan yukarıdaki eşitliği şöyle yazabiliriz:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \tag{5.11}$$

Yoğun halde bulunan madde moleküllerinin hacimleri (yani, sıvı ve katılar) ile gaz moleküllerinin hacimleri karşılaştırıldığında, gaz molekülleri oldukça büyük yer kaplar. Sonuç olarak gazların yoğunluğu atmosfer koşullarında çok düşüktür. Bu nedenle Örnek 5.8'de gösterildiği gibi, gaz yoğunlukları genellikle g/mL yerine g/L olarak ifade edilir.



CO_2

Örnek 5.8

Karbondioksidin (CO_2) yoğunluğunu 0.990 atm ve 55°C'de g/L olarak hesaplayınız.

İzlenecek Yol Gaz yoğunluğunu hesaplamak için Eşitlik (5.11) kullanılabilir. Problemde verilen bilgiler yeterli midir? Hangi Sıcaklık birimi kullanılmalıdır?

Çözüm Eşitlik (5.11)'i kullanmak için sıcaklığı Kelvine dönüştürmeliyiz ($T = 273 + 55 = 328$ K) ve CO_2'in mol kütlesi için 44.01 g'ı kullanmalıyız.

$$d = \frac{P\mathcal{M}}{RT}$$

$$= \frac{(0.990 \text{ atm})(44.01 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(328 \text{ K})} = 1.62 \text{ g/L}$$

Seçenek olarak, doğrudan yoğunluğu kullanarak da çözebiliriz.

$$\text{yoğunluk} = \frac{\text{kütle}}{\text{hacim}}$$

Bir mol CO_2(44.01 g) gazını ele alarak, bu gazın hacmini ideal gaz denkleminden de hesaplayabiliriz.

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(1 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(328 \text{ K})}{0.990 \text{ atm}}$$

$$= 27.2 \text{ L}$$

Böylece CO_2'in yoğunluğu aşağıdaki gibi bulunur.

$$d = \frac{44.01 \text{ g}}{27.2 \text{ L}} = 1.62 \text{ g/L}$$

(Devamı)

Yorum Gazın yoğunluğu $1,62 \times 10^{-3}$ g/mL'dir. Suyun yoğunluğu (1,0 g/mL) ve altının yoğunluğu (19,3 g/cm^3) ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür.

Alıştırma 779 mmHg ve 62°C'da uranyum hekzaflorür'ün (UF_6) yoğunluğu (g/L) nedir?

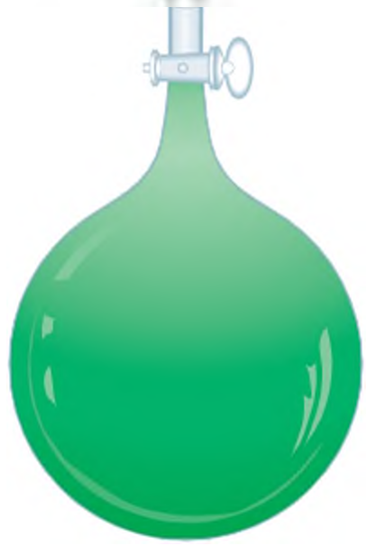
Gaz Halindeki bir Maddenin Molar Kütlesi

Şimdiye kadar gördüğümüz kadarıyla, bir maddenin mol kütlesi, formülü oluşturan atomların mol kütlelerinin toplanması ile bulunur. Ancak, bu hesaplamayı maddenin gerçek formülü bilinirse yapabiliriz. Gerçekte ise kimyacılar, genellikle ne olduğu bilinmeyen yada bileşimi kısmen bilinen maddelerle uğraşırlar. Eğer bilinmeyen bu madde gaz ise, mol kütlesi ideal gaz eşitliği yardımıyla bulunabilir. Bunun için gerekli olan, belirli bir sıcaklık ve basınçta, deneysel olarak belirlenen yoğunluk değeri veya kütle ve hacim değeridir. Eşitlik (5.11) yeniden düzenlenirse:

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} \tag{5.12}$$

Bir deneyde, hacmi bilinen bir balon, gaz halinde bir madde ile doldurulmaktadır. Gaz örneğinin sıcaklık ve basıncı kaydedilerek, balonun gaz ile birlikte toplam kütlesi belirlenmektedir (Şekil 5.12). Balon daha sonra boşaltılıp yeniden tartılmaktadır. Boş ve dolu balonlar arasındaki fark, gazın kütlesidir. Gazın yoğunluğu, kütlesinin balon hacmine bölümüne eşittir. Daha sonra, maddenin mol kütlesi Eşitlik (5.12) kullanılarak hesaplanabilir.

Kütle spektrometresi mol kütlenin belirlenmesi için kullanılan etkili bir cihazdır. Ancak, Örnek 5.9'da gösterildiği gibi, yoğunluk yöntemi ile mol kütlesi tayini de hala kullanılan uygun bir yöntemdir.



Şekil 5.12 *Gaz yoğunluğunu ölçmek için kullanılan bir düzenek. Hacmi bilinen bir balon, belli bir sıcaklık ve basınçta gaz ile doldurulur, balon tartılır ve daha sonra boşaltılıp(vakum) yeniden tartılır. Kütleler arasındaki fark, gazın kütlesini verir. Balonun hacmi bilindiğinden, gazın yoğunluğu hesaplanabilir. Atmosfer koşulları altında, 100 mL hava (yaklaşık 0,12 g) kolaylıkla ölçülebilir miktardır.*

Örnek 5.9

Bir kimyacı, klor ve oksijenden çıkarak yeşilimsi-sarı bir gaz elde etmiş ve yoğunluğunu 36°C ve 2,88 atm'de 7,71 g/L olarak bulmuştur. Bileşiğin mol kütlesini hesaplayınız ve molekül formülünü belirleyiniz.

İzlenecek Yol Eşitlik (5.11) ve (5.12), yeniden düzenlenerek birbirinden elde edilien eşitliklerdir. Eğer bir gazın yoğunluğunu, sıcaklığını ve basıncını biliyorsak, o gazın mol kütlesini hesaplayabiliriz. Bileşiğin molekül formülü, mol kütlesine uymalıdır. Peki, hangi sıcaklık birimini kullanmalıyız?

Çözüm Eşitlik (5.12)'den;

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P}$$

$$= \frac{(7.71\ \text{g/L})(0.0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(36 + 273)\ \text{K}}{2.88\ \text{atm}}$$

$$= 67.9\ \text{g/mol}$$

Bu işlemi yaparak, bir bileşiğin mol kütlesini, kimyasal formülü bilmeden belirleyebiliriz.

(Devamı)

Seçenek olarak mol kütlesini aşağıda verildiği gibi bir başka yolla da bulabiliriz:

$$\text{bileşiğin mol kütlesi} = \frac{\text{bileşiğin kütlesi}}{\text{bileşiğin molü}}$$

Verilen yoğunluktan 1 L'de 7,71 g gaz olduğunu biliyoruz. İdeal gaz eşitliğinden bu hacimdeki gazın mol sayısını elde edebiliriz:

$$n = \frac{PV}{RT}$$
$$= \frac{(2{,}88\ \text{atm})(1{,}00\ \text{L})}{(0{,}0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(309\ \text{K})}$$
$$= 0{,}1135\ \text{mol}$$

Buna göre mol kütlesi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\mathcal{M} = \frac{\text{kütle}}{\text{mol sayısı}} = \frac{7{,}71\ \text{g}}{0{,}1135\ \text{mol}} = 67{,}9\ \text{g/mol}$$

Sadece klorun mol kütlesini (35,45 g) ve oksijenin mol kütlesini (16.00 g) kullanarak, deneme yanılma ile bileşiğin molekül formülünü belirleyebiliriz. Bir Cl atomu ve bir O atomu içeren bir bileşiğin mol kütlesi 51.45 g iken (bu değer 67.9 g/mol'den küçüktür), iki Cl atomu ve bir O atomundan oluşan bir bileşiğin mol kütlesi 86.90 g'dır (bu değer 67,9 g/mol'den büyüktür). Öyleyse, bileşik bir Cl atomu ve iki O atomu içermeli ve formülü, mol kütlesi 67.45 g olan ClO_2 olmalıdır.

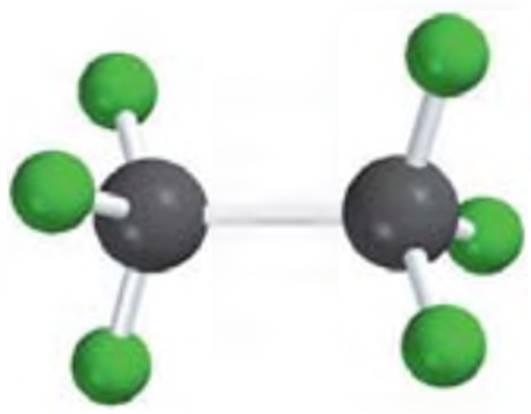


ClO_2

Benzer problem: 5.43, 5.47.

Alıştırma 40°C ve 1,97 atm'de gaz halinde organik bir bileşiğin yoğunluğu 3,38 g/L'dir. Mol kütlesi nedir?

Eşitlik (5.12) ıdeal gaz eşitliğinden türetildiğine göre, Örnek 5.10'da göreceğimiz gibi, bir gazın mol kütlesini doğrudan ideal gaz denklemi kullanarak da hesaplayabiliriz.



Si_2F_6

Örnek 5.10

Bir gaz bileşiğinin kimyasal analizinde kütlece % 33,0 silisyum (Si) ve % 67,0 flor (F) içerdiği gözlenmiştir. 35 °C'da bileşiğin 0,210 L'si 1,70 atm'lik bir basınç yapmıştır. Bileşiğin 0,210 L'sinin kütlesi 2.38 g ise, bileşiğin molekül formülünü hesaplayınız?

İzlenecek Yol Bu problem iki kısma ayrılabilir. İlk olarak, Si ve F'dan oluşan bileşiğin kaba formülünü hesaplamak için kütle yüzdeleri kullanılır. İkinci olarak da bileşiğin mol kütlesini ve buradan da molekül formülünü hesaplamak için, verilen bilgiler kullanılır. Peki, kaba formül ile mol kütlesinden bulunan molekül formülü arasındaki ilişki nedir?

Çözüm Bileşiğin 100 g olduğunu varsayarak, kaba formulü hesaplamak için Örnek 3.9'daki (s.86) işlemi uygularız. Buna göre yüzdeler grama dönüştürülüp Si ve F'un mol sayıları hesaplanabilir.

$$n_{Si} = 33{,}0\ \cancel{\text{g Si}} \times \frac{1\ \text{mol Si}}{28{,}09\ \cancel{\text{g Si}}} = 1{,}17\ \text{mol Si}$$
$$n_{F} = 67{,}0\ \cancel{\text{g F}} \times \frac{1\ \text{mol F}}{19{,}00\ \cancel{\text{g F}}} = 3{,}53\ \text{mol F}$$

(Devamı)

Böylece, kaba formül olarak $Si_{1,17}F_{3,53}$ veya 1,17'ye bölünmesi ile SiF_3 elde edilir.

Bileşiğin mol kütlesini hesaplamak için öncelikle ideal gaz eşitliğinden bileşiğin 2,38 gramının mol sayısı hesaplanır.

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$= \frac{(1{,}70 \text{ atm})(0{,}210 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(308 \text{ K})} = 0{,}0141 \text{ mol}$$

Bileşiğin 0.0141 molü 2,38 g ise 1 molünün kütlesi aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\mathcal{M} = \frac{2{,}38 \text{ g}}{0{,}0141 \text{ mol}} = 169 \text{ g/mol}$$

Kaba formülü SiF_3 olan bileşiğin mol kütlesi 85,09 g'dır. Mol kütlesi / kaba formül mol kütlesi oranının daima bir tam sayı ($169/85{,}09 \approx 2$) olması gerektiğini hatırlatalım. Buna göre bileşiğin molekül formulü $(SiF_3)_2$ ya da Si_2F_6 olmalıdır.

Benzer problem: 5.49

Alıştırma Gaz halindeki bir bileşik % 78,14 bor ve % 21,86 hidrojen içermektedir. 27 °C'de 74,3 mL'lik gazın basıncı 1,12 atm'dir. Gazın kütlesi 0,0934 g ise molekül formulü nedir?

5.5 Gaz Stokiyometrisi

Bölüm 3'de, stokiyometri problemlerini çözmek için, tepken ve ürünlerin miktarları mol ve kütleleri arasındaki ilişkilerden yararlanmıştık. Tepkenler ve/veya ürünler gaz olduğunda, bu tür problemleri çözmek için, madde miktarları (mol, n) ve hacim (V) arasındaki ilişkiyi kullanabiliriz (Şekil 5.13). Örnek 5.11, 5.12, ve 5.13'de bu tür hesaplamalarda gaz yasalarının nasıl kullanıldığı gösterilmiştir.

Tepken ve ürünlerin fiziksel hallerine bakmaksızın, stokiyometri problemlerini çözmekteki anahtar nokta, mol oranlarını kullanmaktır.

Örnek 5.11

Aynı sıcaklık ve basınçta 7,64 L asetilenin (C_2H_2) tam yanması için gerekli O_2'nin hacmini (L) hesaplayınız.

$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

İzlenecek Yol O_2 ve C_2H_2'nin aynı sıcaklık ve basınçta olduğunu unutmayınız. Gazların molü ile hacmini ilişkilendiren hangi gaz yasadır?

Çözüm Avogadro yasasına göre, aynı sıcaklık ve basınçta, gazların mol sayısı doğrudan hacimleri ile orantılıdır. Kimyasal eşitlikten 5 mol O_2 ≙ 2 mol C_2H_2 yani 2 mol asetilene karşılık 5 mol oksijenin tepkimeye girdiği görülüyor. Bu nedenle, 5 L O_2 ≙ 2 L C_2H_2 yazabiliriz. 7.64 L C_2H_2 ile tepkimeye giren O_2 hacmi aşağıda verilen işlemle hesaplanır.

$$O_2\text{'nin hacmi} = 7.64 \text{ L } \cancel{C_2H_2} \times \frac{5 \text{ L } O_2}{2 \text{ L } \cancel{C_2H_2}}$$

$$= 19{,}1 \text{ L}$$

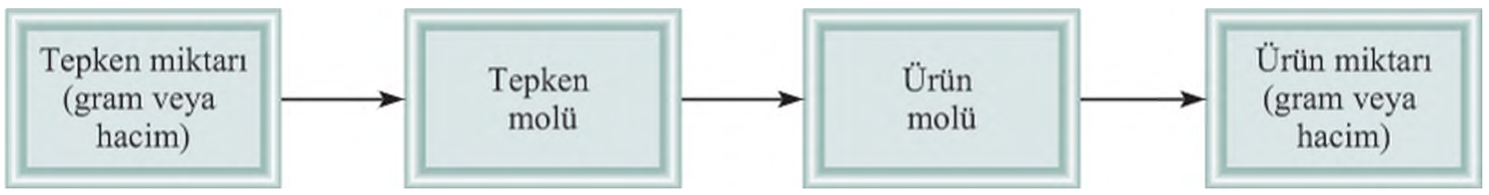
(Devamı)



Su ile kalsiyum karbürün (CaC_2) tepkimesinden yanıcı bir gaz olan asetilen (C_2H_2) gazı üretilir.

Benzer problem: 5.26.

Şekil 5.13 *Gazlarda stokiyometrik hesaplamalar.*



Alıştırma Sıcaklık ve basınçta herhangi bir değişiklik olmadığını varsayarsak, 14.9 L bütanın (C_4H_{10}) tam yanması için gerekli O_2 hacmini (L) hesaplayınız.

$$2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(l)$$



Hava yastığı sürücüyü çarpmalardan koruyabilir.

Örnek 5.12

Sodyum azür (NaN_3) bazı otomobillerin hava yastıklarında kullanılır. Çarpışmanın etkisi ile NaN_3'in bozunma tepkimesi, aşağıdaki şekilde gerçekleşir:

$$2NaN_3(k) \longrightarrow 2Na(k) + 3N_2(g)$$

Çarpışma sırasında oluşan azot gazı, aniden sürücü ve kontrol panosu arasındaki yastığı şişirir. 60.0 g NaN_3'in bozunması ile oluşan N_2 hacmini 80°C ve 823 mmHg'de hesaplayınız.

İzlenecek Yol Denkleştirilmiş eşitlikte, 2 mol NaN_3 ≡ 3 mol N_2 olduğu görülmektedir. Buna göre, NaN_3 ve N_2 arasındaki çevirme faktörü:

$$\frac{3 \text{ mol } N_2}{2 \text{ mol } NaN_3}$$

NaN_3'nin mol kütlesinden, mol sayısını ve dolayısıyla üretilen N_2'nin mol sayısını hesaplayabiliriz. Son olarak, N_2'nin hacmini ideal gaz eşitliğini kullanarak hesaplayabiliriz.

Çözüm Önce, 60.0 gram NaN_3 tarafından üretilen N_2 mol sayısını aşağıdaki dönüşüm serisini kullanarak hesaplayalım:

$$\text{gram } NaN_3 \longrightarrow \text{mol } NaN_3 \longrightarrow \text{mol } N_2$$

Buna göre:

$$\begin{aligned} \text{mol } N_2 &= 60.0 \text{ g } \cancel{NaN_3} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{mol } NaN_3}}{65.02 \text{ } \cancel{\text{g } NaN_3}} \times \frac{3 \text{ mol } N_2}{2 \text{ } \cancel{\text{mol } NaN_3}} \\ &= 1.38 \text{ mol } N_2 \end{aligned}$$

1,38 mol N_2'nin hacmini ideal gaz eşitliği kullanarak bulalım.

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.38 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(80 + 273 \text{ K})}{(823/760) \text{ atm}}$$

$$= 36.9 \text{ L}$$

Benzer problem: 5.62.

Alıştırma Glukozun ($C_6H_{12}O_6$) metabolik parçalanma denklemi, havada yanma denklemi ile aynıdır:

$$C_6H_{12}O_6(k) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(s)$$

Tepkimede 5,60 g glukoz kullanıldığında 37°C ve 1,00 atm'de üretilen CO_2'in hacmini hesaplayınız.

Örnek 5.13

Metabolizmanın son ürünü olan karbon dioksit, sulu lityum hidroksit çözeltisi tarafından emildiği için uzay araçlarında ve denizaltılarda havanın temizlenmesinde kullanılır (aşağıdaki eşitlik).

$$2LiOH(suda) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(suda) + H_2O(s)$$

Bir denizaltı kabininin içindeki, hacmi $2,4 \times 10^5$ L olan karbon dioksitin basıncı 312 K'de 7.9×10^{-3} atm'dir. Kabine hacmi ihmal edilebilecek lityum hidroksit (LiOH) çözeltisi aktarılmakta ve bunun sonucunda karbon dioksitin (CO_2) basıncı $1,2 \times 10^{-4}$ atm'e düşmektedir. Bu işlem sonucunda kaç gram lityum karbonat oluşmuştur?

İzlenecek Yol Karbon dioksitin (CO_2) basıncındaki düşmeden tepkimeye giren karbon dioksitin molünü nasıl hesaplarız? İdeal gaz eşitliğinden şöyle yazabiliriz:

$$n = P \times \left(\frac{V}{RT}\right)$$

Sabit T ve V'de, karbon dioksitin (CO_2) basıncındaki değişim, ΔP, karbon dioksitin mol sayısındaki değişime yani Δn'ye karşılık gelir. Buna göre yukarıdaki eşitliği şöyle yazabiliriz:

$$\Delta n = \Delta P \times \left(\frac{V}{RT}\right)$$

Peki, CO_2 ve Li_2CO_3 arasındaki dönüşüm faktörü nedir?

Çözüm Karbon dioksit basıncındaki düşüş ($7,9 \times 10^{-3}$ atm) $-$($1,2 \times 10^{-4}$ atm) yani $7,8 \times 10^{-3}$ atm'dir. Buna göre, tepkimeye giren CO_2'in mol sayısı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\Delta n = 7,8 \times 10^{-3} \text{ atm} \times \frac{2,4 \times 10^5 \text{ L}}{(0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(312 \text{ K})}$$
$$= 73 \text{ mol}$$

Kimyasal denkleme göre 1 mol $CO_2 \simeq$ 1 mol Li_2CO_3 olduğundan, oluşan Li_2CO_3 mol miktarı da 73 mol'dür. Daha sonra, Li_2CO_3'ın mol kütlesinden (73,89 g/mol) miktarı hesaplanır.

$$\text{oluşan } Li_2CO_3 \text{ kütlesi} = 73 \text{ mol } \cancel{Li_2CO_3} \times \frac{73,89 \text{ g } Li_2CO_3}{1 \text{ mol } \cancel{Li_2CO_3}}$$
$$= 5,4 \times 10^3 \text{ g } Li_2CO_3$$

Alıştırma 2,61 atm basınç ve 28°C sıcaklıkta 2,14 L hidrojen klorür gazı(HCl), 668 mL suda hidroklorik asit çözeltisi oluşturmak üzere tamamen çözünmektedir. Asit çözeltisinin molaritesini hesaplayınız. Hacmin değişmediğini kabul ediniz.

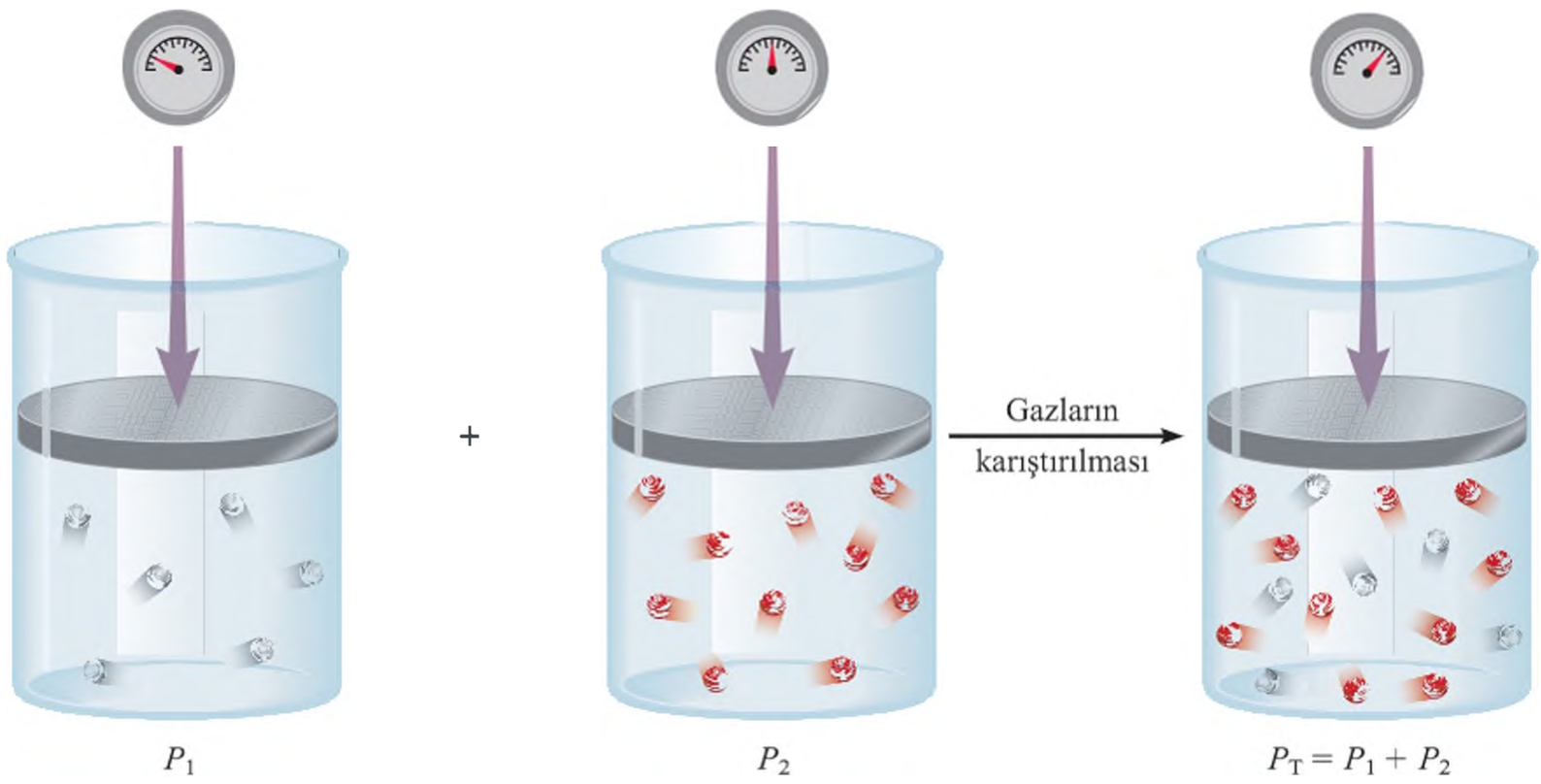


Denizaltı ve uzay araçlarında havanın sürekli artırılması gerekir.

Benzer problem: 5.100.

5.6 Dalton'un Kısmi Basınçlar Yasası

Buraya kadar, gaz halindeki saf maddelerin davranışları üzerinde durduk. Ancak deneysel çalışmalar genellikle gazların karışımını içerir. Örneğin, hava kirliliği çalışmalarında, birkaç farklı gazı içeren bir hava örneğinin basınç-hacim-sıcaklık ilişkisiyle ilgilenebiliriz. Bu durumda gaz karışımının toplam basıncı, ***kısmi basınçlarla,*** *yani, karışımdaki her bir gaz bileşeninin basınçları ile ilişkilidir.* 1801'de Dalton, *bir*



Şekil 5.14 *Dalton'un kısmi basınçlar yasasının şematik gösterimi.*

gaz karışımına ait toplam basıncın, karışımındaki her bir gazın kısmi basınçlarının toplamına eşit olduğunu belirten ***Dalton'un kısmi basınçlar yasasını*** *ortaya koymuştur*. Şekil 5.14, Dalton yasasını göstermektedir.

A ve B gibi iki gaz, V hacimli bir kapta bulunsun. A gazı tarafından uygulanan basınç, ideal gaz eşitliğine göre:

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

Burada n_A, A'nın mol sayısıdır. Benzer şekilde, B gazı tarafından uygulanan basınç şöyledir:

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

A ve B gazlarını karıştırdığımızda, A ve B moleküllerinin kabın çeperlerine çarpmasından kaynaklanan toplam basınç P_T'dir. Böylece, Dalton yasasına göre:

$$\begin{aligned} P_T &= P_A + P_B \\ &= \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} \\ &= \frac{RT}{V}(n_A + n_B) \\ &= \frac{nRT}{V} \end{aligned}$$

Burada $n = n_A + n_B$, yani karışımdaki gazların toplam mol sayısı, P_A ve P_B sırasıyla A ve B gazlarının kısmi basınçlarıdır. Gaz karışımı için P_T, gaz moleküllerinin yapısına değil karışımdaki gazların toplam mol sayısına bağlıdır.

Genel olarak, gaz karışımlarının toplam basıncı şöyle verilir:

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots$$

Burada P_1, P_2, P_3, . . . sembolleri; 1, 2, 3, . . .bileşenlerinin kısmi basınçlarıdır. Herbir kısmi basıncın, toplam basınçla nasıl bir ilişkisi olduğunu görmek için, yine A ve B gazlarından oluşan bir karışımı gözönüne alalım. Eğer, P_A'yı P_T'ye bölersek:

$$\begin{aligned}\frac{P_A}{P_T} &= \frac{n_A RT/V}{(n_A + n_B)RT/V} \\ &= \frac{n_A}{n_A + n_B} \\ &= X_A\end{aligned}$$

elde ederiz ve burada X_A, A'nın mol kesridir. ***Mol kesri,*** *gaz karışımındaki herhangi bir gazın mol sayısının, karışımdaki bütün gazların mol sayılarına oranıdır ve boyutsuzdur.* Genel olarak, gaz karışımdaki bir "*i*" bileşeninin mol kesri şöyle verilir:

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \tag{5.13}$$

Burada, n_i ve n_T sırasıyla, *i* bileşeninin ve bileşenlerin toplam mol sayısını gösterir. Mol kesri daima 1'den küçüktür. Şimdi, A'nın kısmi basıncını şöyle ifade edebiliriz:

$$P_A = X_B P_T$$

Benzer şekilde, B'nin kısmi basıncını da aşağıdaki gibi yazılır:

$$P_B = X_B P_T$$

Gaz karışımında mol kesirlerinin toplamının bire eşit olması gerektiğine dikkat ediniz. Eğer sadece iki bileşen varsa bu durum şöyle ifade edilir:

$$X_A + X_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

Eğer bir sistem ikiden fazla gaz içeriyorsa, *i'inci* bileşeninin kısmi basıncı, toplam basınca ağağıdaki eşitliğine göre bağlıdır.

Gaz karışımlarında, kismi basınçların toplamı toplam basınca, mol kesirleri toplamı da 1'e eşit olmalıdır.

$$P_i = X_i P_T \tag{5.14}$$

Kısmi basınçlar nasıl belirlenir? Manometre, sadece gaz karışımının toplam basıncını ölçebilir. Kısmi basınçları elde etmek için, dikkatli bir kimyasal analiz ile bileşenlerin mol kesirlerinin tespiti gerekir. Kısmi basınçları ölçmenin en kestirme yolu, bir kütle spektrometresi kullanmaktır. Kütle spektrumunda piklerin bağıl şiddetleri, karışımdaki gazların miktarları ile dolayısıyla mol kesirleriyle doğru orantılıdır.

Örnek 5.14'de gösterildiği, gibi mol kesirleri ve toplam basınçdan, her bir bileşenin kısmi basınçlarını hesaplayabiliriz. Dalton'nun kısmi basınçlar yasasının doğrudan bir uygulaması olan tüplü dalış, sayfa 200'de "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında tartışılmıştır.

Genel olarak, gaz karışımlarının toplam basıncı şöyle verilir:

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots$$

Burada P_1, P_2, P_3, . . . sembolleri; 1, 2, 3, . . .bileşenlerinin kısmi basınçlarıdır. Herbir kısmi basıncın, toplam basınçla nasıl bir ilişkisi olduğunu görmek için, yine A ve B gazlarından oluşan bir karışımı gözönüne alalım. Eğer, P_A'yı P_T'ye bölersek:

$$\begin{aligned}\frac{P_A}{P_T} &= \frac{n_A RT/V}{(n_A + n_B)RT/V} \\ &= \frac{n_A}{n_A + n_B} \\ &= X_A\end{aligned}$$

elde ederiz ve burada X_A, A'nın mol kesridir. ***Mol kesri,*** *gaz karışımındaki herhangi bir gazın mol sayısının, karışımdaki bütün gazların mol sayılarına oranıdır ve boyutsuzdur.* Genel olarak, gaz karışımdaki bir "*i*" bileşeninin mol kesri şöyle verilir:

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \tag{5.13}$$

Burada, n_i ve n_T sırasıyla, *i* bileşeninin ve bileşenlerin toplam mol sayısını gösterir. Mol kesri daima 1'den küçüktür. Şimdi, A'nın kısmi basıncını şöyle ifade edebiliriz:

$$P_A = X_B P_T$$

Benzer şekilde, B'nin kısmi basıncını da aşağıdaki gibi yazılır:

$$P_B = X_B P_T$$

Gaz karışımında mol kesirlerinin toplamının bire eşit olması gerektiğine dikkat ediniz. Eğer sadece iki bileşen varsa bu durum şöyle ifade edilir:

$$X_A + X_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

Eğer bir sistem ikiden fazla gaz içeriyorsa, *i'inci* bileşeninin kısmi basıncı, toplam basınca ağağıdaki eşitliğine göre bağlıdır.

Gaz karışımlarında, kismi basınçların toplamı toplam basınca, mol kesirleri toplamı da 1'e eşit olmalıdır.

$$P_i = X_i P_T \tag{5.14}$$

Kısmi basınçlar nasıl belirlenir? Manometre, sadece gaz karışımının toplam basıncını ölçebilir. Kısmi basınçları elde etmek için, dikkatli bir kimyasal analiz ile bileşenlerin mol kesirlerinin tespiti gerekir. Kısmi basınçları ölçmenin en kestirme yolu, bir kütle spektrometresi kullanmaktır. Kütle spektrumunda piklerin bağıl şiddetleri, karışımdaki gazların miktarları ile dolayısıyla mol kesirleriyle doğru orantılıdır.

Örnek 5.14'de gösterildiği, gibi mol kesirleri ve toplam basınçdan, her bir bileşenin kısmi basınçlarını hesaplayabiliriz. Dalton'nun kısmi basınçlar yasasının doğrudan bir uygulaması olan tüplü dalış, sayfa 200'de "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında tartışılmıştır.

Örnek 5.14

Bir gaz karışımı 4,46 mol neon (Ne), 0,74 mol argon (Ar) ve 2,15 mol ksenon (Xe) içermektedir. Eğer toplam basınç 2,00 atm ise gazların belirli bir sıcaklıktaki kısmi basınçlarını hesaplayınız.

İzlenecek Yol Bir gazın kısmi basıncı ve toplam basıncı arasındaki bağıntı nedir? Bir gazın mol kesrini nasıl hesaplarız?

Çözüm Eşitlik (5.14)'e göre, Ne'nun kısmi basıncı (P_{Ne}) ; mol kesri (X_{Ne}) ile toplam basıncın (P_T) çarpımına eşittir.

bulunması gereken

$$P_{Ne} = X_{Ne} P_T$$

hesaplanması istenen — verilen

Eşitlik (5.13)'ü kullanarak, Ne'un mol kesrini aşağıdaki gibi hesaplarız:

$$X_{Ne} = \frac{n_{Ne}}{n_{Ne} + n_{Ar} + n_{Xe}} = \frac{4,46 \text{ mol}}{4,46 \text{ mol} + 0,74 \text{ mol} + 2,15 \text{ mol}}$$
$$= 0,607$$

Buradan Ne'un kısmi basıncı:

$$P_{Ne} = X_{Ne} P_T$$
$$= 0,607 \times 2,00 \text{ atm}$$
$$= 1,21 \text{ atm}$$

Benzer şekilde Ar'un kısmi basıncı:

$$P_{Ar} = X_{Ar} P_T$$
$$= 0,10 \times 2,00 \text{ atm}$$
$$= 0,20 \text{ atm}$$

Son olarak Xe'un kısmi basıncı:

$$P_{Xe} = X_{Xe} P_T$$
$$= 0,293 \times 2,00 \text{ atm}$$
$$= 0,586 \text{ atm}$$

Kontrol Kısmi basınçların toplamının, toplam basınca eşit olduğundan emin olmak için şu işlemi yapalım: $P_T = (1,21 + 0,20 + 0,586)$ atm = 2,00 atm.

Alıştırma Bir doğal gaz örneği, 8,24 mol metan (CH_4), 0,421 mol etan (C_2H_6) ve 0,116 mol propan (C_3H_8) içermektedir. Gazların toplam basıncı 1,37 atm ise, gazların kısmi basınçları nedir?

Benzer problem: 5.67.

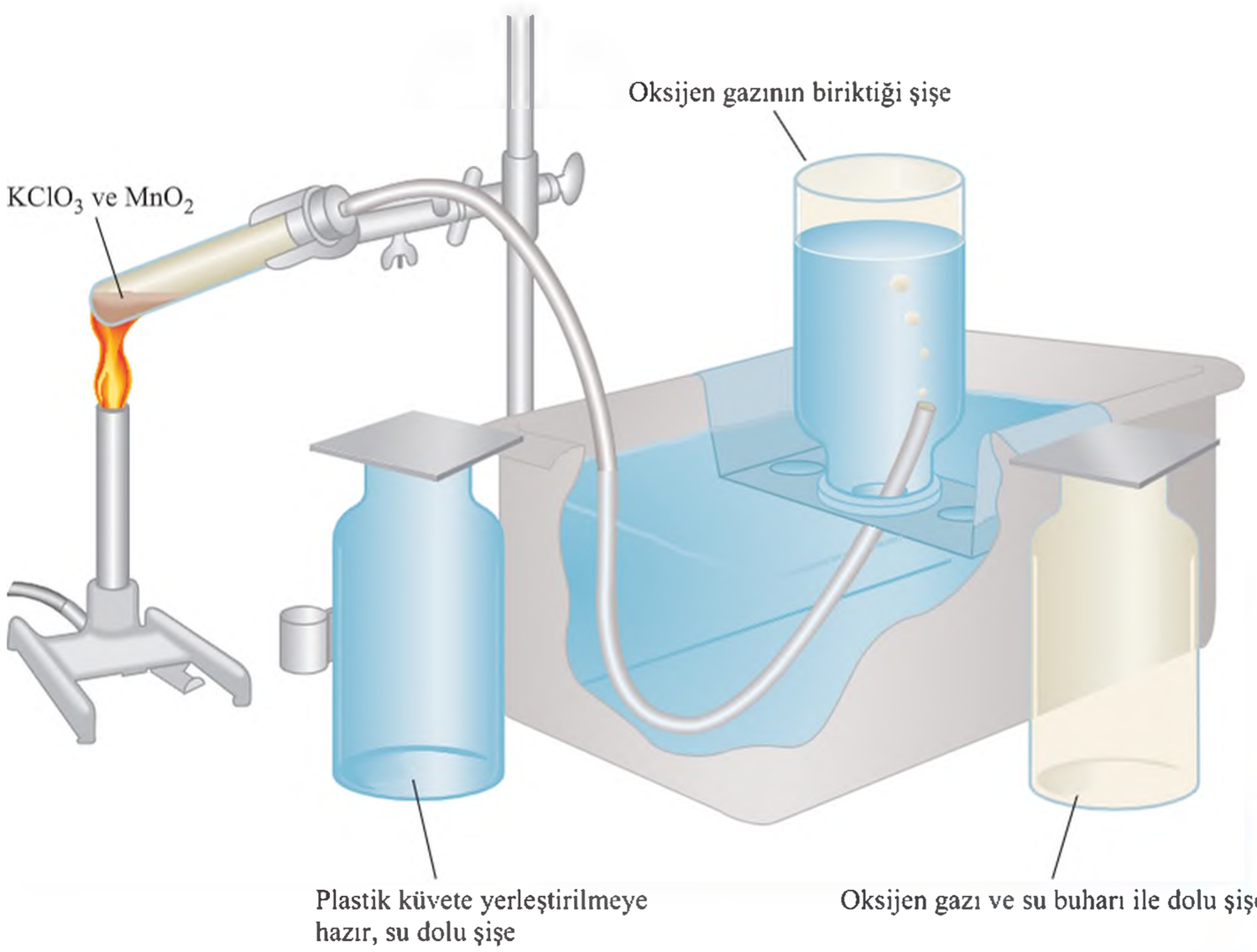
Animasyon
Su üzerinde bir gazın toplanması

Dalton'un kısmi basınçlar yasası, su üzerinde toplanan gazların hacimlerini hesaplamak için de kullanılabilir. Örneğin, potasyum klorat ($KClO_3$) ısıtıldığı zaman, KCl ve O_2'e ayrışır:

$$2KClO_3(k) \longrightarrow 2KCl(k) + 3O_2(g)$$

Su üzerinde bir gaz toplandığına, toplam basınç (gaz basıncı + su buharı basıncı), atmosfer basıncına eşittir.

Oksijen, Şekil 5.15'te gösterildiği gibi, su üzerinde toplanabilir. Bu işlem için başlangıçta su ile tamamen doldurulmuş olan şişe ters çevrilir. Oksijen gazı üretildikçe, gaz kabarcıkları en üste yükselir ve şişedeki suyun yerini alır. Bu gaz toplama yöntemi,



Şekil 5.15 *Su üzerinde gaz toplamak için kullanılan bir düzenek. Tepkimeyi hızlandıran az miktarda mangan dioksit (MnO_2) varlığında, potasyum kloratın ($KClO_3$) ısıtılmasıyla üretilen oksijen, su içerisinden kabarcıklar halinde geçerek şekilde gösterildiği gibi şişe içerisinde toplanır. Başlangıçta şişede bulunan su, oksijen gazı tarafından aşağıya itilir.*

gazın su ile tepkimeye girmediği ve suda önemli derecede kabüllerine varsayımlarına dayanır. Bu kabüller oksijen gazı için zaten geçerlidir. Ancak suda kolayca çözülebilen NH_3 gibi gazlar için geçerli değildir. Bununla birlikte, bu yöntemle toplanan oksijen gazı saf değildir, çünkü şişede su buharı da vardır. Yani toplam gaz basıncı, oksijen gazının kısmi basıncı ile su buharı basıncının toplamına eşittir.

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

Sonuçta, üretilen oksijen miktarı hesaplanırken, su buharının neden olduğu basıncı da bilmeliyiz. Bunun için, Çizelge 5.3'de çeşitli sıcaklıklarda suyun buhar basınçları verilmiştir. Bu veriler Şekil 5.16'da grafiğe geçirilmiştir.

Örnek 5.15, su üzerinde toplanan gaz miktarının hesaplanması için Dalton kanunun nasıl kullanıldığını göstermektedir.

Çizelge 5.3

Çeşitli Sıcaklıklarda Suyun Buhar Basıncı

Sıcaklık (°C)	Su Buharı Basıncı (mmHg)
0	4,58
5	6,54
10	9.21
15	12,79
20	17,54
25	23,76
30	31,82
35	42,18
40	55,32
45	71,88
50	92,51
55	118.04
60	149,38
65	187,54
70	233,7
75	289,1
80	355,1
85	433,6
90	525,76
95	633,90
100	760.00

Örnek 5.15

Potasyum kloratın bozunmasıyla üretilen oksijen Şekil 5.15'te gösterildiği gibi su üzerinde toplanmaktadır. 24°C ve 762 mmHg atmosfer basıncında toplanan oksijenin hacmi, 128 mL'dir. Elde edilen oksijen gazının kütlesini (gram olarak) hesaplayınız. 24°C'de suyun buhar basıncı 22.4 mmHg'dır.

İzlenecek Yol Üretilen O_2'nin kütlesini bulmak için, önce karışımdaki O_2'nin kısmi basıncını hesaplamalıyız. Hangi gaz yasasına ihtiyacımız vardır? O_2'nin basıncını O_2'nin kütlesine gram olarak nasıl dönüştürebiliriz?

(Devamı)



Dalgıçlık ve Gaz Yasaları

Scuba dalgıçlığı heyacan verici bir spor olup, bazı gaz yasalarının kullanımı sayesinde bireylerin sağlık ve eğitimleri için gerçekleştirdikleri güvenli bir faaliyettir. ("Scuba" bir kısaltmadır: "self-contained underwater breathing apparatus" yani "kendinden donanımlı su altı nefes alma düzeneği"). Bu popüler eğlence sporu için gaz yasalarının iki uygulaması şöyledir; bir dalışdan sonra yüzeye güvenli bir şekilde geri dönülmesi için kuralların geliştirilmesi ve bir dalış boyunca olası ölümcül bir durumu önlemek için uygun olan gaz karışımının belirlenmesi.

Tipik bir dalış 40–60 ft arasında olmalıdır, ancak 90 ft'lik dalışlarda vardır. Deniz suyu tatlı suya göre biraz daha yüksek yoğunluğa sahip olduğundan (deniz suyu 1,03 g/mL ve tatlı su 1,00 g/mL), 33 ft'lik bir deniz suyu sütunu tarafından uygulanan basamç, 1 atm'lik basınca eşdeğerdir. Basınç derinlik artıkça arttığından, 66 ft derinlikteki su basıncı 2 atm olur ve bu böyle devam eder.

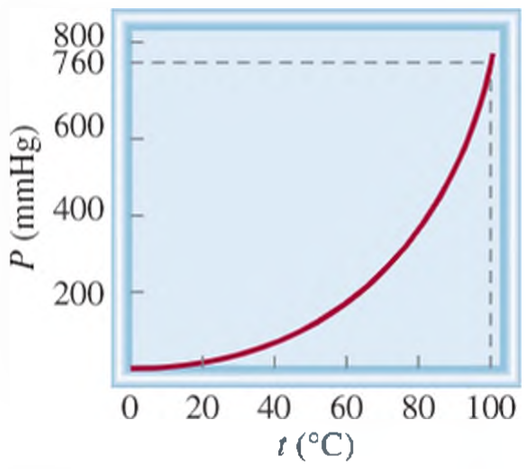
Bir dalgıç nefes almadan oldukça hızlı bir şekilde 20 ft derinlikten yüzeye çıkarsa ne olur? Bu derinlikteki değişim için basınçdaki toplam düşüş (20 ft / 33 ft) × 1 atm = 0.6 atm olacaktır. Dalgıç yüzeye ulaştığında, akciğerde sıkışan hava hacmi (1 + 0.6) atm / 1 atm = 1,6 kat artacaktır. Bu ani hava artışı akciğer zarlarına ölümcül hasar verebilir. Bir diğer ciddi olasılık *hava embolisinin* gelişmesine neden olmasıdır. Akciğerde hava genişleyince, bu hava kılcal damar adı verilen küçük kan damarlarının içini zorlar. Bu damarlar içindeki hava kabarcıklarının mevcudiyeti, beyne normal kan akışını engelleyebilir. Sonuç olarak, dalgıç yüzeye ulaşmadan önce bilincini kaybedebilir. Bir hava embolisi için yapılabilecek tek çare yeniden basınca maruz bırakmaktır. Bu acı veren süreç için, kazazede basınçlı hava ile dolu bir basınç odasına yerleştirilir. Burada kandaki hava kabarcıkları zararsız seviyeye, saatler ve hatta günlerce süren bir süreçle yavaş yavaş indirilmeye çalışılır. Bu istenmeyen komplikasyonları önlemek için, dalgıçlar çıkış esnasında belli yüksekliklerde durarak ve yavaş yavaş yükselerek vücutlarındaki basınç azalmasını ayarlarlar.

İkinci örnek, Dalton yasasının doğrudan bir uygulamasıdır. Oksijen gazı hayatta kalmamız için hayati önem taşımaktadır. Ancak inanılması güç ama oksijenin aşırısıda zararlı olabilir. Bununla birlikte, aşırı oksijen zehirlenmeside bilinmektedir. Örneğin oksijen çadırlarına yerleştirilen yeni doğan bebeklerde, retina dokusunun zarar görmesi sık gözlenen bir olay olup, kısmen veya tamamen körlükler de olabilmektedir.

Vücut fonksiyonlarımız, nefes aldığımız havadaki oksijenin kısmi basıncının 0,20 atm olduğu koşullarda en iyi çalışır. Oksijenin kısmi basıncı aşağıdaki gibi verilir:

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_T = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} P_T$$

Burada, P_T toplam basınçtır. Bununla birlikte, hacim mevcut gazın mol sayısı ile doğrudan orantılı olduğundan (sabit sıcaklık



Şekil 5.16 *Su buharı basıncının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi. Suyun kaynama noktasıda (100 °C), basıncın 760 mmHg yani tam 1 atm olduğuna dikkat ediniz.*

Çözüm Dalton'un kısmi basınçlar yasasından:

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

Buradan,

$$\begin{aligned} P_{O_2} &= P_T - P_{H_2O} \\ &= 762 \text{ mmHg} - 22{,}4 \text{ mmHg} \\ &= 740 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

İdeal gaz eşitliğinden şöyle yazabiliriz:

$$PV = nRT = \frac{m}{\mathcal{M}} RT$$

(Devamı)

ve basınçta) aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$P_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} P_T$$

Buna göre, havanın hacim olarak yüzde 20'sinin oksijen ve yüzde 80'ninin azot olduğunu söyleyebiliriz. Bir dalgıç dalış yaptığı zaman, dalgıç üzerindeki su basıncı atmosfer basıncından daha büyüktür. Vücut boşlukları (örneğin akciğerler, sinüsler) içindeki hava basıncı, vucudun etrafını çevreleyen suyun basıncı ile aynı olmalıdır. Aksi taktirde bu organlar çöker veya sıkışır. Dalgıç donanımındaki özel bir vana, scuba tankından teneffüs edilen hava basıncı ile su basıncının aynı kalmasını otamatik olarak sağlar. Örneğin, toplam basıncın 2,0 atm olduğu bir derinlikte, teneffüs edilen havadaki oksijen miktarı yüzde 10 oranında azaltılmalıdırki 0,20 atm'lik kısmi basınç sabit tutulabilsin. Yani:

$$P_{O_2} = 0{,}20 \text{ atm} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \times 2{,}0 \text{ atm}$$

$$\frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} = \frac{0{,}20 \text{ atm}}{2{,}0 \text{ atm}} = 0{,}10 \text{ veya } \%10$$

Bu sabit basıncı sağlamak için, azot gazı okijen gazı ile karıştırılabilecek en ideal gaz gibi görünmesine rağmen burada ciddi bir sorun vardır. Azot gazının kısmi basıncı 1 atm'i geçmesi durumunda kanda çözünüp *azot koması (nitrogen narcosis)* olarak bilinen bir duruma neden olur. Bu durum, dalgıç üzerinde alkol sarhoşluğuna benzer benzer bir hal oluşturur. Bu duruma maruz kalan dalgıçların garip hareketler yaptığı, deniz dibinde dans edip köpek balıkları ile şakalaştığı bilinmektedir. Bu nedenle, oksijen gazını seyreltmek için helyum gazı kullanılır. Bir soy gazı olan helyum, kanda çok daha az çözünür ve azotun oluşturduğu narkotik etki gözlenmez.



Scuba Dalgıçları.

Burada m ve $\mathcal{M}$ sırasıyla toplanan O_2'nin kütlesi ve mol kütlesidir. Eşitliği yeniden düzenlersek:

$$m = \frac{PV\mathcal{M}}{RT} = \frac{(740/760)\text{atm}(0{,}128 \text{ L})(32{,}00 \text{ g/mol})}{(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 + 24) \text{ K}}$$

$$= 0{,}164 \text{ g}$$

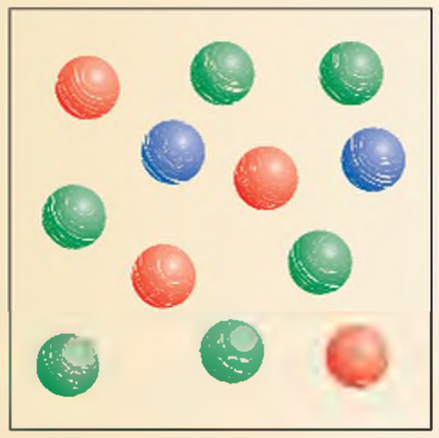
Kontrol Oksijen gazının yoğunluğu (0,164 g / 0,128 L) yani 1,28 g/L'dir. Bulunan bu değer atmosfer koşullarında gazlar için mantıklı bir değerdir. (bak. Örnek 5.8)

Alıştırma Kalsiyum metalinin su ile tepkimesinden oluşan hidrojen gazı Şekil 5.15'deki gibi su üzerinde toplanır. 988 mmHg basınç ve 30 °C'da toplanan gazın hacmi 641 mL'dir. Toplanan hidrojen gazının kütlesi (g olarak) nedir? 30 °C'da suyun buhar basıncı 31,82 mmHg'dır.

Benzer problem: 5.72.

Kavramların Değerlendirilmesi

Renkli kürelerin herbiri farklı bir gaz molekülünü temsil eder. Toplam basınç 2,6 atm ise gazların kısmi basınçlarını hesaplayınız.



5.7 Gazların Kinetik Molekül Kuramı

Gaz yasaları, gazların genel davranışlarını tahmin etmekte yardımcı olmasına rağmen, makroskopik olarak gözlenen değişimlerin molekül seviyesinde nasıl olduğunu açıklayamaz. Örneğin. ısıtılan gaz neden genleşir?

Ondokuzuncu yüzyılda bazı fizikçiler, özellikle Avusturyalı fizikçi Ludwig Boltzmann[1] ve İskoç fizikçi James Clerk Maxwell[1], gazların fiziksel özelliklerinin, moleküllerin bireysel hareketlerine bağlı olarak açıklanabileceğini öne sürmüşlerdir. Molekül hareketi iş yapabilme veya değişim üretebilme kapasitesi olarak tanımlanan *enerji* şeklindedir. Mekanikte, *iş,* kuvvetle uzaklığın çarpımı olarak tanımlanır. Enerji, iş olarak ölçülebildiği için şöyle yazılabilir:

$$\begin{aligned}\text{enerji} &= \text{yapılan iş} \\ &= \text{kuvvet} \times \text{yol}\end{aligned}$$

Joule (J)[§], enerjinin SI birimidir.

$$\begin{aligned}1\ \text{J} &= 1\ \text{kg m}^2/\text{s}^2 \\ &= 1\ \text{N m}\end{aligned}$$

Enerji kilojoule (kJ) olarak da ifade edilebilir:

$$1\ \text{kJ} = 1000$$

Bölüm 6'da göreceğimiz gibi, farklı enerji türleri vardır. ***Kinetik enerji (KE),*** hareketli cismin enerjisidir veya *hareket enerjisi*dir.

Maxwell, Boltzmann ve diğer bilim insanlarının buluşları, ***gazların kinetik molekül kuramı*** veya *gazların kinetik kuramı* olarak bilinen, *gaz davranışları hakkında*

---

[1]Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906) Avusturya'lı fizikçi. Boltzmann tüm zamanların en büyük teorik fizikçisi olmasına rağmen, çalışmaları yaşarken diğer bilim adamları tarafından tanınmamıştır. Kötü sağlık koşulları ve büyük depresyon onu 1906'da ölüme götürmüştür.

[1]James Clerk Maxwell (1831–1879) İskoçyalı fizikçidir. Maxwell, ondokuzuncu yüzyılın en büyük teorik fizikçilerindendir. Çalışmaları fizikte gazların kinetik teorisi, termodinamik, elektrik ve magnetizma gibi pekçok alanı kapsar.

[§]James Prescott Joule (1818–1889) İngiliz fizikçidir. Genç bir adamken, John Dalton tarafından özel olarak eğitilmiştir. Daha çok, ısının mekanik eşdeğerinin belirlenmesi, mekanik enerji ve ısı enerji arasındaki dönüşümlerin belirlenmesi ile ilgili çalışmalarıyla meşhur olmuştur.

birçok genelleme ile sonuçlanmıştır. Kinetik kuramda temel kabüller şunlardır:

Gazların kinetik teorisi, molekülleri iç yapılarını dikkate almaksızın, sabit küreler gibi değerlendirir.

1. Bir gaz moleküllerden oluşur ve moleküller sahip oldukları boyutlardan çok daha büyük uzaklıklarla birbirlerinden ayrılmışlardır. Moleküller, "noktalar" olarak düşünülebilir; yani, kütleleri vardır ancak hacimleri ihmal edilebilir.
2. Gaz molekülleri, rastgele yönlerde hareket ederler ve birbirleriyle sık sık çarpışırlar. Moleküller arasındaki çarpışmalar tamamen esnektir. Diğer bir deyişle, çarpışma sonucu enerji bir molekülden diğerine taşınabilir. Bununla birlikte, sistemdeki bütün moleküllerin toplam enerjisi aynı kalır.
3. Gaz molekülleri, birbirlerine ne çekme, ne de itme kuvveti uygularlar.
4. Moleküllerin ortalama kinetik enerjisi, gazın kelvin sıcaklığı ile doğru orantılıdır. Aynı sıcaklıkta bulunan iki gaz aynı ortalama kinetik enerjiye sahip olacaktır. Bir molekülün ortalama kinetik enerjisi

$$\overline{\text{KE}} = \tfrac{1}{2}m\overline{u^2}$$

ile verilir. Burada m, molekülün kütlesi, u hızıdır. Yatay çizgi, ortalama değeri gösterir. u^2 hız kareleri ortalaması olarak adlandırılır ve tüm moleküllerin hızlarının karelerinin ortalamasıdır:

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \cdots + u_N^2}{N}$$

Burada N, moleküllerin sayısıdır.

4. varsayım, aşağıdaki eşitliği yazabilmemizi sağlar:

$$\overline{\text{KE}} \propto T$$

$$\tfrac{1}{2}m\overline{u^2} \propto T$$

Buna göre,

$$\overline{\text{KE}} = \tfrac{1}{2}m\overline{u^2} = CT \qquad (5.15)$$

elde edilir. Burada C, orantı sabiti, T mutlak sıcaklıktır.

Gazların kinetik kuramına göre, bir gazın basıncı, gaz molekülleri arasındaki çarpışmaların ve moleküller ile kabın çeperleri arasındaki çarpışmaların bir sonucudur. Basınç, birim alandaki çarpışma frekansına ve moleküllerin duvara ne kadar "sert" çarptığına bağlıdır. Kuram ayrıca, molekül sıcaklığının etkisini de açıklar. Eşitlik (5.15)'e göre, bir gazın mutlak sıcaklığı, moleküllerin ortalama kinetik enerjisinin bir ölçüsüdür. Diğer bir deyişle, mutlak sıcaklık, moleküllerin rasgele hareketliliklerini de etkiler (daha yüksek sıcaklık, daha enerjili moleküller demektir). Bu hareket gaz örneğinin sıcaklığı ile ilişkili olduğundan, bazen rastgele molekül hareketi *ısıl hareket* olarak da ifade edilir.

Gaz Yasalarının Uygulanması

Gazların kinetik kuramı oldukça basit bir modele dayanmasına karşın, içerdiği matematiksel ayrıntılar çok karmaşıktır. Bununla birlikte, bu kuram gaz halindeki maddelerin genel özelliklerini nitel olarak açıklamakta kullanılabilir. Aşağıdaki örnekler, bu kullanım aralığını göstermektedir.

- **Gazların Sıkıştırılabilirliği.** Gaz fazında, moleküller birbirinden büyük uzaklıklarla (varsayım 1) ayrıldıkları için, gazlar daha küçük bir hacme sıkıştırılabilirler.

- **Boyle Yasası.** Bir gazın basıncı, gaz moleküllerinin kabın çeperleriyle çarpışmasından ortaya çıkar. Çarpışma hızı ya da saniyede çeperlere çarpma sayısı, gazın yoğunluğu (yani. birim hacimdeki molekül sayısı) ile orantılıdır. Gazın hacmi azaldıkça, yoğunluğu ve bundan dolayı çarpışma hızı artar. Bu nedenle. bir gazın basıncı kapladığı hacimle ters orantılıdır; hacim azaldıkça basıncı artar veya basınç arttıkça hacim azalır.
- **Charles Yasası.** Gaz moleküllerinin ortalama kinetik enerjisi gazın mutlak sıcaklığı (varsayım 4) ile orantılı olduğundan. sıcaklık yükseldikçe ortalama kinetik enerji artar. Bu nedenle, eğer gaz ısıtılırsa moleküller kabın çeperlerine daha sık ve daha büyük bir etki ile çarpacak ve böylece basınç artacaktır. Gazın hacmi, gaz basıncı sabit dış basınçla dengelenınceye kadar genişleyecektir (Şekil 5.8).
- **Avogadro Yasası.** Bir gazın basıncının gazın hem yoğunluğu hem de sıcaklığı ile doğru orantılı olduğunu görmüştük. Gazın kütlesi, gazın mol sayısı (n) ile doğru orantılı olduğundan. yoğunluğu n/V ile gösterilebilir. Buna göre:

$$P \propto \frac{n}{V}T$$

İki ideal gaz için (1 ve 2) şöyle yazabiliriz:

$$P_1 \propto \frac{n_1 T_1}{V_1} = C\frac{n_1 T_1}{V_1}$$

$$P_2 \propto \frac{n_2 T_2}{V_2} = C\frac{n_2 T_2}{V_2}$$

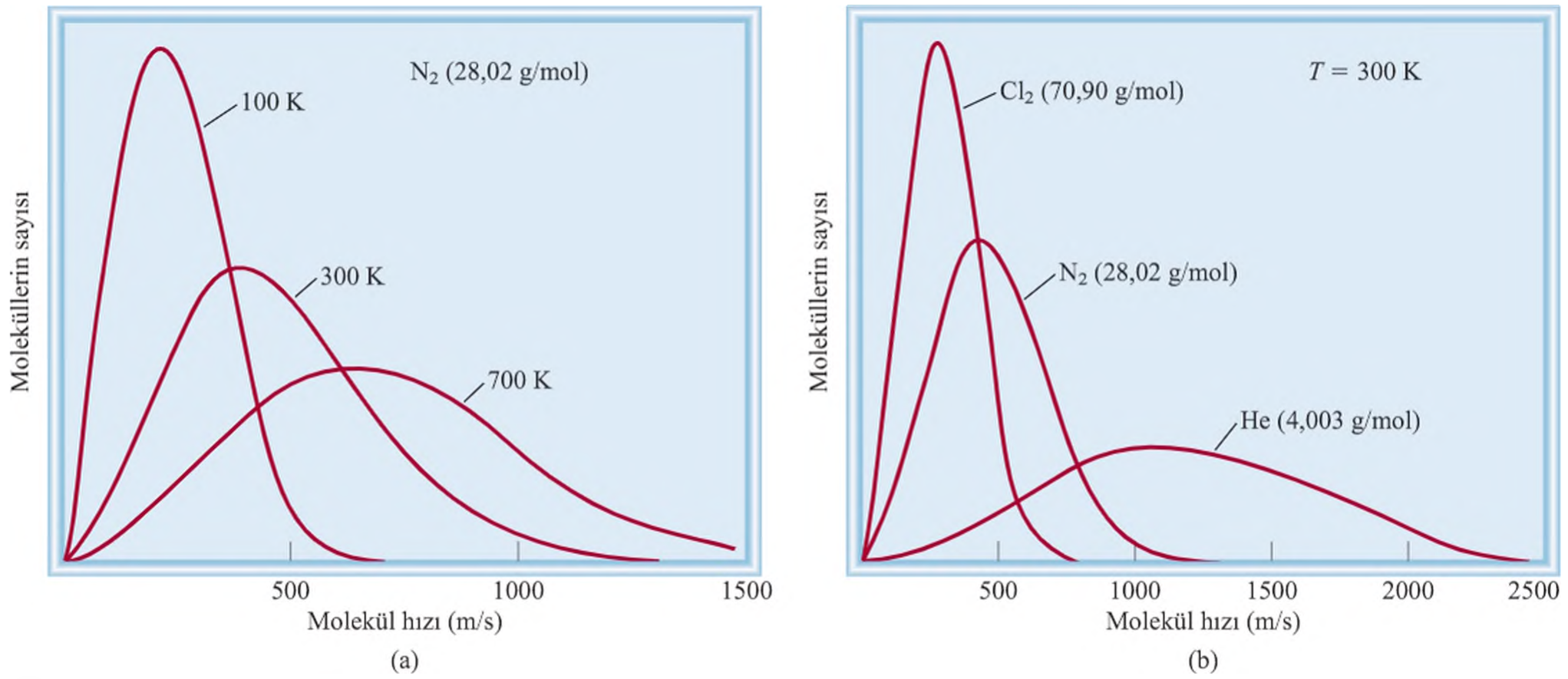
Burada C orantı sabitidir. İki gaz, aynı basınç, hacim ve sıcaklık koşullarında ise (yani. $P_1 = P_2$, $T_1 = T_2$ ve $V_1 = V_2$ olduğunda) $n_1 = n_2$ olur ve bu da Avogadro yasasının matematiksel ifadesidir.

- **Dalton'un Kısmi Basınçlar Yasası.** Eğer moleküller birbirlerini çekmez veya itmezse (varsayım 3), herhangi bir molekül tarafından uygulanan basınç diğerinin varlığından etkilenmez. Sonuçta, toplam basınç, her bir gazın kısmi basınçları toplamıdır.

Molekül Hızlarının Dağılımı

Gazların kinetik kuramı, moleküler hareketi daha ayrıntılı inceleme imkânı sağlar. Bir kapta çok fazla sayıda gaz molekülü, örneğin 1 mol gaz molekülü olduğunu kabul edelim. Sıcaklık sabit tutulduğu sürece, gaz moleküllerinin ortalama kinetik enerjileri ve hız kareleri ortalaması zamanla sabit kalacaktır. Bildiğiniz gibi, moleküllerin hareketleri tamamen gelişigüzel ve önceden öngörülemez bir şekildedir. Belli bir anda, kaç molekül belli bir hızda hareket eder? Bu soruya cevap vermek için, Maxwell, farklı sıcaklıklarda gaz moleküllerinin davranışını incelemiştir.

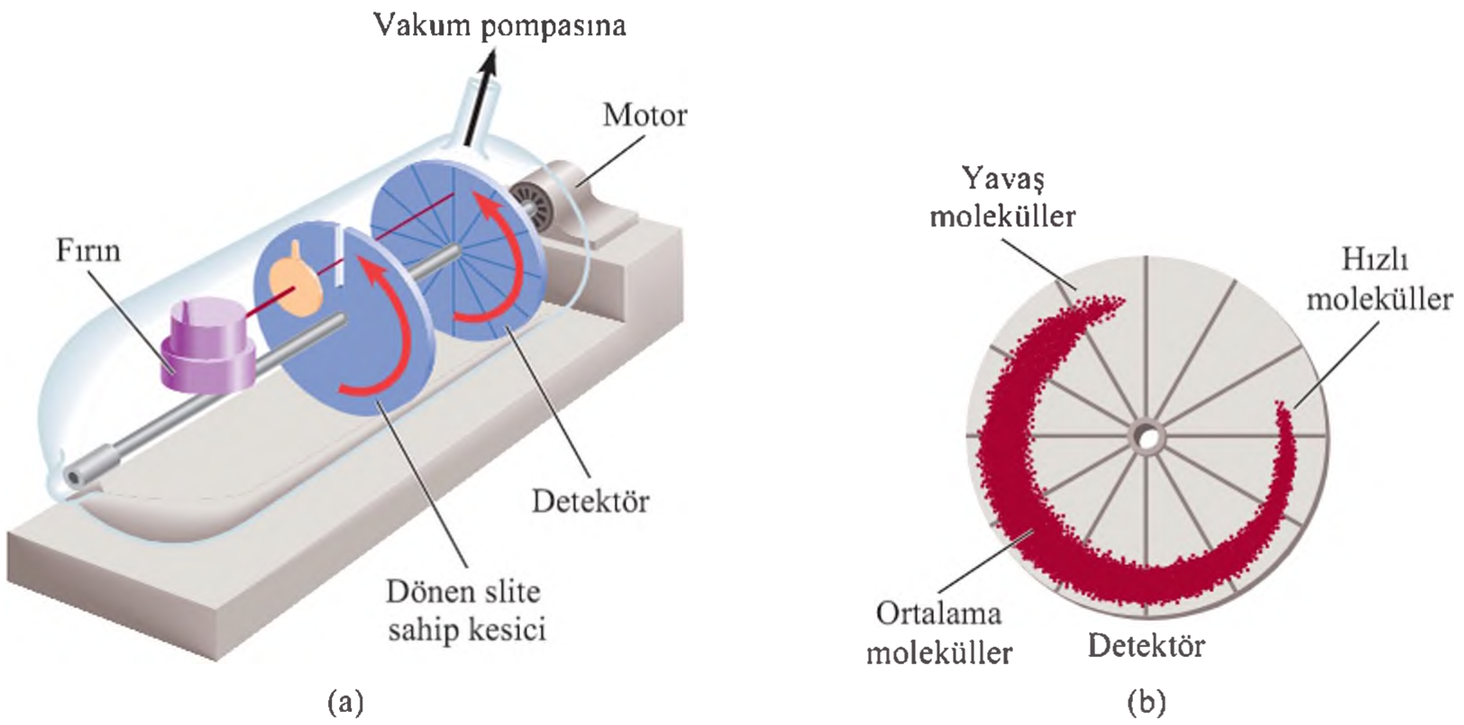
Şekil 5.17(a)'da üç farklı sıcaklıkta azot gazı için *Maxwell hız dağılım eğrileri* gösterilmiştir. Dağılım eğrisi, verilen bir sıcaklıkta, belli bir hızda hareket eden moleküllerin sayısı hakkında bilgi verir. Her eğrinin tepe noktası *en* olasılıklı *hızı*, yani, en fazla sayıdaki moleküllerin hızını ifade eder. Sıcaklık arttıkça (tepe noktası sağa kayar), en olasılıklı hızın arttığına dikkat ediniz. Ayrıca, sıcaklık arttıkça, eğri düzleşmeye başlar ki, bu da daha fazla sayıda molekülün daha hızlı hareket ettiğini göste-



Şekil 5.171 *(a) Üç farklı sıcaklıkta azot gazı için hızların dağılımı. yüksek sıcaklıklarda, daha fazla sayıdaki molekül daha hızlı hareket eder. (b) 300 K'de üç farklı gazın hız dağılımları. Belirli bir sıcaklıkta, daha hafif moleküller ortalama olarak daha hızlı hareket ederler.*

rir. Şekil 5.17(b) *aynı* sıcaklıkta üç farklı gazın hız dağılımlarını gösterir. Eğrilerdeki farklılık, daha hafif moleküllerin, daha ağır moleküllere göre ortalama olarak daha hızlı hareket etmeleriyle açıklanabilir.

Moleküler hız dağılımı Şekil 5.18'de gösterilen düzenek ile gösterilebilir. Belirli bir sıcaklıktaki bir fırından yayılan atom (ya da molekül) demeti iğne deliğinden (demeti paralelleştirmek için) geçer. Aynı mil üzerine monte edilmiş iki dairesel plaka bir motor tarafından döndürülmektedir. Birinci plaka "kesici" ikinci plaka ise dedektördür. Kesici kullanmanın amacı atom demetinin (veya moleküllerin) doğrultusu aynı hizaya gelince ince yarıktan geçmesine izin vermektir. Her püskürmede, daha hızlı hareket eden moleküller daha yavaş hareket edenlerden daha çabuk dedektöre ulaşır. Sonunda, moleküller dedektörde tabaka halinde birikir. İki plaka aynı hızda döndüğünden dolayı, sonraki püskürmedeki moleküller, dedektör plakasındaki aynı yerde



Şekil 5.18 *(a) Moleküler hız dağılımının belli bir sıcaklıkta incelenmesi için bir düzenek. Vakum pompası gösterildiği gibi, moleküllerin soldan sağa doğru hareket etmesine neden olur. (b) Dedektörün üzerine saçılarak biriken dağılım, moleküler hız aralığını verir. Birikim yoğunluğu, farklı hızlarda hareket eden moleküllerin kesrine karşılık gelir.*

aynı hızla gelen bir önceki püskürmede biriken moleküllere çarpar. Zamanla, moleküler birikme gözle görülür hale gelir. Biriken moleküllerin yoğunluğu belirli sıcaklıktaki moleküler hız dağılımını gösterir.

Hız-Kareleri-Ortalamasının Karekökü

Herhangi bir T sıcaklığında, bir molekül ortalama olarak ne kadar hızla hareket eder? Molekül hızını tahmin etmenin bir yolu, *ortalama molekül hızı* olarak bilinen ***hız-kareleri-ortalamasının karekökünü*** (u_{rms}) hesaplamaktır. Gazların kinetik kuramından elde edilen sonuca göre, herhangi bir gazın bir molünün toplam kinetik enerjisi $\frac{3}{2}RT$'ye eşit olmalıdır. Daha önce, bir tek molekülün ortalama kinetik enerjisinin $\frac{3}{2}RT$ olduğunu görmüştük. Buna göre:

$$\overline{\text{KE}} = \tfrac{3}{2}RT$$
$$N_A(\tfrac{1}{2}m\overline{u^2}) = \tfrac{3}{2}RT$$

Burada N_A Avogadro sayısı ve m bir tek molekülün kütlesidir. $N_A m = \mathcal{M}$ olduğundan ($\mathcal{M}$ mol kütlesi) yukarıdaki eşitlik yeniden şöyle düzenlenebilir:

$$\overline{u^2} = \frac{3RT}{\mathcal{M}}$$

Her iki tarafın karekökü alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\sqrt{\overline{u^2}} = u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \qquad (5.16)$$

Eşitlik (5.16), bir gazın hız-kareleri-ortalamasının karekökünün, sıcaklığın (kelvin olarak) karekökü ile arttığını gösterir. Paydada yeraldığı için, kütlesi büyük olan gazların molekülleri daha yavaş hareket eder. Eğer yukarıdaki eşitlikte R değeri 8,314 J/K·mol (Ek 2'ye bakınız) ve mol kütlesi kg/mol olarak yerine konursa, u_{rms} değeri m/s olarak hesaplanır. Bu işlem Örnek 5.16'da gösterilmiştir.

Örnek 5.16

Helyum atomlarının ve azot moleküllerinin 25°C'de hız-kareleri-ortalamasının karekökünü m/s olarak hesaplayınız.

İzlenecek Yol Hız-kareleri-ortalamasının karekökünü hesaplamak için Eşitlik (5.16)'yı kullanırız. u_{rms}'nün m/s birimide ifade edilebilmesi için R ve $\mathcal{M}$'nin birimleri ne olmalıdır?

Çözüm u_{rms} değerini hesaplamak için R'nin birimi 8.314 J/K mol olmalıdır ve $1\ \text{J} = 1\ \text{kg m}^2/\text{s}^2$ olduğundan mol kütlesi kg/mol olmalıdır. He'un mol kütlesi 4,003 g/mol yani $4{,}003 \times 10^{-3}$ kg/mol'dür. Eşitlik (5.16)'dan:

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}}$$
$$= \sqrt{\frac{3(8.314\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K})}{4{,}003 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol}}}$$
$$= \sqrt{1.86 \times 10^{6}\ \text{J/kg}}$$

(Devamı)

1 J = 1 kg m^2/s^2 çevirme faktörünü kullanarak:

$$u_{rms} = \sqrt{1{,}86 \times 10^6 \text{ kg m}^2/\text{kg} \cdot \text{s}^2}$$
$$= \sqrt{1{,}86 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}^2}$$
$$= 1{,}36 \times 10^3 \text{ m/s}$$

Mol kütlesi 28,02 g/mol veya $2{,}802 \times 10^{-2}$ kg/mol olan N_2 için de aynı işlem yapıldığında, aşağıdaki hesaplamalarla sonuç bulunur.

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3(8{,}314 \text{ J/K} \cdot \text{mole})(298 \text{ K})}{2{,}802 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}}}$$
$$= \sqrt{2{,}65 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2}$$
$$= 515 \text{ m/s}$$

Kontrol He gazı daha hafif bir gaz olduğundan, ortalama olarak N_2'den daha hızlı hareket etmesini bekleriz. Cevapları hızlı bir şekilde kontrol etmenin şöyle bir yolu vardır. İki u_{rms} değerlerinin birbirine oranını ($1{,}36 \times 10^3/515 \approx 2{,}6$), N_2'nin mol kütlesinin He'un mol kütlesine oranının karekökünü, yani, 2,6'ya eşittir. $\sqrt{28/4} \approx 2{,}6$,

Alıştırma Klor molekülünün 20°C'da hız-kareleri-ortalamasının karekökünü m/s olarak hesaplayınız.



Şekil 5.19 *Tek bir gaz molekülü tarafından katedilen yol. Yöndeki her değişim, diğer bir molekül ile çarpışmayı gösterir.*

Örnek 5.16'daki hesaplamanın, Dünya atmosferinin bileşimi ile ilginç bir ilişkisi vardır. Jüpiter'den farklı olarak, Dünya atmosferinde büyük miktarda hidrojen ve helyum bulunmaz. Neden? Çünkü, Jüpiter'den daha küçük bir gezegen olan Dünya, hafif moleküller üzerinde yeterince yerçekimi kuvvetine sahip değildir. Kaba bir hesap, bu molekülün Dünya'nın yerçekiminden kurtulmak için $1{,}1 \times 10^4$ m/s'ye eşit veya daha fazla bir kaçış hızına sahip olması gerektiğini gösterir. Helyumun ortalama hızı azot ve oksijen moleküllerinden oldukça fazla olduğundan, Dünya'dan uzaya kaçan He sayısı daha fazladır. Dolayısıyla, helyumun sadece çok az bir miktarı bizim atmosferimizde kalır. Diğer taraftan, Dünya'nın kütlesinden 320 kat daha fazla bir kütleye sahip olan Jüpiterde, helyum atomu daha çoktur. Bundan dolayı Jupiter atmosferi hem ağır hem de hafif gazların her ikisini de barındırır.

Sayfa 208'de "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında, oldukça düşük sıcaklıklardaki gazların neden olduğu büyüleyici bir olay anlatılmaktadır.



Jupiter. Bu büyük kütleli gezegenin atmosferi neredeyse yalnızca hidrojendir.

Gaz Difüzyonu ve Efüzyonu

Şimdi gaz hareketini esas alan iki olayı inceleyeceğiz.

Gaz Difüzyonu

Gazların gelişigüzel hareketlerinin doğrudan gösterimi difüzyon tarafından sağlanır. ***Difüzyon*** (yayılma), *gaz moleküllerinin başka gaz molekülleri ile kendi kinetik özellikleri sayesinde yavaş yavaş karışmasına* denir. Gerçekte moleküllerin hızları çok büyük olmasına rağmen, difüzyon işleminin tamamlanması oldukça uzun zaman alır. Örneğin, bir şişe derişik amonyak çözeltisini laboratuvar tezgâhının bir ucunda açtığınız zaman, tezgâhın diğer ucundaki kişinin kokuyu alması biraz zaman alır. Bunun nedeni, bir molekülün (Şekil 5.19'da gösterildiği gibi) tezgâhın bir ucundan diğerine çeşitli çarpışmalar yaparak ulaşmasıdır. Böylece, gazların difüzyonu her zaman yavaş meydana gelir (oysaki molekül hızlarına göre hemen olacağı izlenimini verir). Ayrıca, hafif bir gazın hız kareleri ortalamasının karekökü, ağır bir gazınkinden daha büyük

Difüzyon daima yüksek derişimli bir bölgeden daha düşük derişimli bir bölgeye doğrudur.

Animasyon
Gazların difüzyonu

Süper Soğuk Atomlar

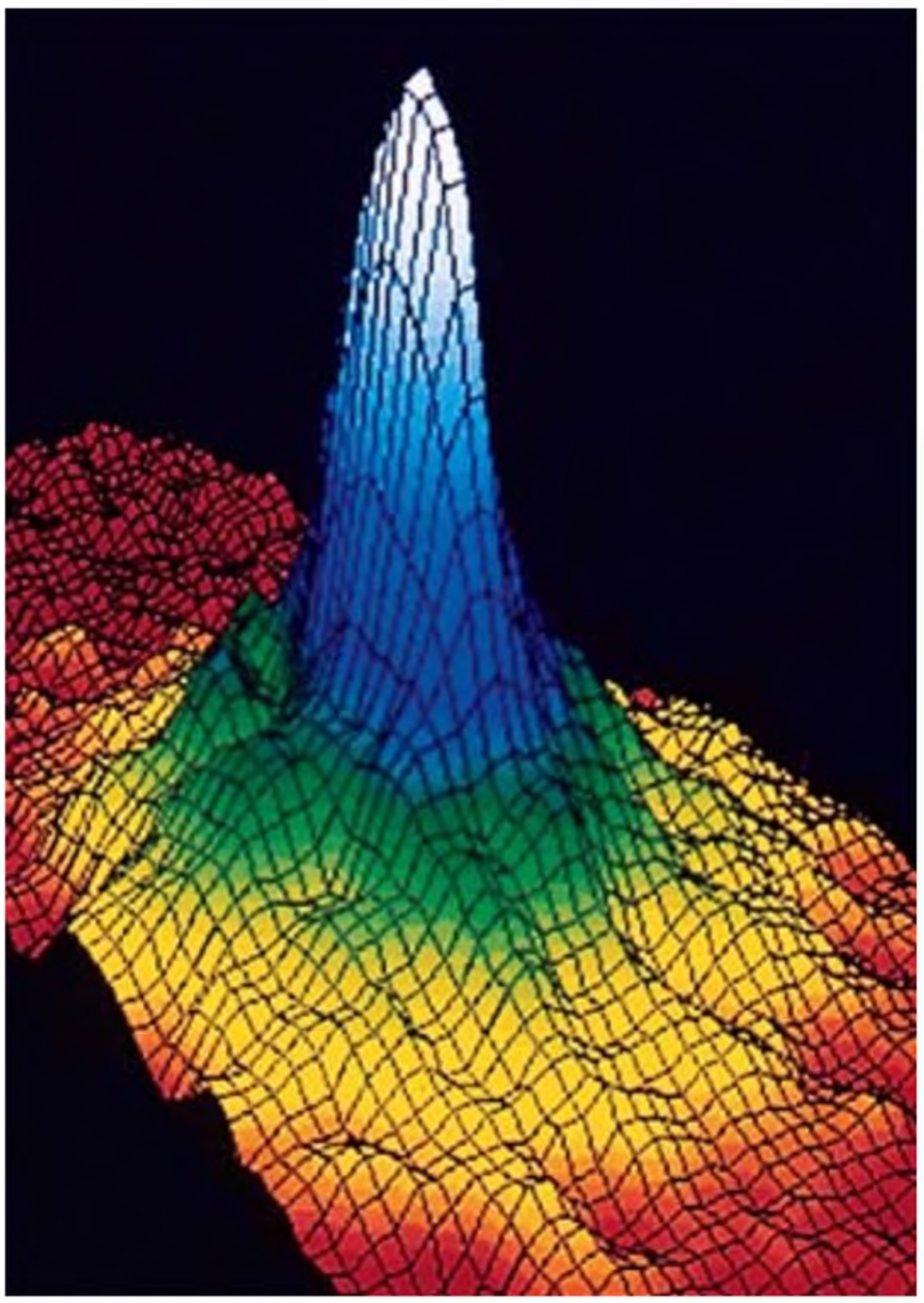
Bir gaz mutlak sıfıra oldukça yakın bir sıcaklığa kadar soğutulursa ne olur? Yaklaşık 85 yıl önce, Albert Einstein, Hintli fizikçi Satyendra Nath Bose'nin geliştirdiği çalışmadan, bazı elementlerin gaz atomlarının son derece düşük sıcaklıklarda tek bir nicelik oluşturmak üzere "birleşeceklerini" veya "yoğunlaşacaklarını" ve bunun maddenin yeni bir hali olabileceğini öngördü. Bu süper soğutulmuş madde *Bose-Einstein yoğunlaşması* (BEC) olarak adlandırılmakta olup normal gazların, sıvıların ve katıların aksine, orijinal atomlar aralarında boşluk olmadığından ve atomlar birbiri üzerine örtüştüğünden, tek tek bağımsız atomlar içermezler.

BEC üretmek için uluslararası bir çabaya Einstein'ın hipotezi esin kaynağı oldu. Ancak bilimde çoğu kez olduğu gibi, gerekli teknoloji o zaman mevcut değildi. Bu yüzden erken araştırmalar sonuç vermedi. Einstein'ın başka bir düşüncesine dayanan Lazerler BEC araştırmaları için özel olarak tasarlanmamıştır, ancak bu çalışma için önemli bir araç olmuşladır.

Fizikçiler sonunda 1995 yılında, uzun süre aradıkları kanıtları buldular. Colorado Üniversitesinden bir grup araştırmacı, elde ettikleri başarıyı ilk kez rapor ettiler. "Lazer soğutma" olarak adlandırılan bir teknik kullanarak, gaz halindeki Rubidyum (Rb) atomlarını yaklaşık $1,7 \times 10^{-7}$ K'e kadar soğutup BEC elde ettiler. Bu işlemde lazer ışını bir atom demetine tam ortadan yönlendiriliyor ve atomların hareketlerini önemli ölçüde yavaşlatıyordu. Rb atomları altı lazerin kesişmesinden elde edilen "optik melas" içerisinde daha da fazla soğutuluyordu. Hızlı hareket eden yani gazdan daha fazla enerji ile hareket eden "daha sıcak" atomlar kaçarken en yavaş ve en soğuk atomlar manyetik bir alan içerisinde hapsedilmişlerdi. Bu koşullar altında, hapsedilip tuzaklanan atomların kinetik enerjileri, gazın son derece düşük sıcaklığını açıklayacak şekilde, neredeyse sıfır olmaktadır. Bu noktada, Rb atomları Einstein'ın öngördüğü gibi yoğunlaşırlar. BEC çıplak göz ile görünmemesine rağmen (çapraz uzunluk: 5×10^{-3} cm), bilim insanları onun üzerine başka bir lazer ışını göndererek bilgisayar ekranında görüntüleyebilmişlerdir. Uygulanan lazer ışını BEC'nin yaklaşık 15 saniye sonra parçalanmasına neden olmaktadır. Ancak, bu süre görüntüyü kaydetmek için yeterince uzun ve yeterli bir süredir.

Yandaki Şekil bu sıcaklıkta Rb atomlarının Maxwell hız dağılımını[1] göstermektedir. Renkler, iki yatay eksen tarafından belirlenen hızlara sahip atomların sayısını göstermektedir. Mavi ve beyaz kısımlar, BEC oluşturmak için birbirine girmiş atomları temsil etmektedir.

Colorado Üniversitesindeki bu araştırma grubunun buluşundan sadece haftalar sonra, benzer teknikler kullanarak Rice Üniversitesinden bir grup bilim insanı lityum atomları ile BEC ettiler. 1998'de ise bu kez Massachusetts Teknoloji Enstitüsünden bilim insanları, hidrojen atomları ile BEC elde ettiler. O süreden bu yana, genel olarak BEC özelliklerini anlamak için birçok ilerlemeler oldu ve yapılan deneylerle bu işlem moleküler sitemlere doğru genişletildi. BEC çalışmalarının hala tam olarak anlaşılamamış bazı atom özelliklerine (bak. Bölüm 7) ve süper ilekenlik mekanızmasının aydınlatılmasına (bak. Bölüm 11 "Kimya İşbaşında") ışık tutacağı tahmin edilmektedir. BEC çalışmalarının ilave bir faydasıda, daha iyi lazerlerin geliştirilmesi olabilir. Diğer uygulamalardaki gelişmeler, BEC'in daha detaylı çalışılmasına bağlıdır. Bununla birlikte, maddenin yeni bir halinin keşfi yirminci yüzyılın en büyük bilimsel gelişmelerinden biridir.



Yaklaşık $1,7 \times 10^{-7}$ K'de Rb atomlarının Maxwell hız dağılımı. Merkezden (sıfır noktası) dışarıya doğru her iki eksen boyunca hız artar. Kırmızı renk en düşük Rb atomlarının sayısını, beyaz renk ise en yüksek sayısını gösterir. Beyaz bölgede ortalama hız yaklaşık 0,5 mm/s'dir.

[1]Vektörel hız dağılımı, skaler hız dağılımından farklıdır. İlkinde hızın büyüklüğü ve yönü, ikincisinde ise büyüklüğü sözkonusudur. Buna göre, vektörel hız hem pozitif hem de negatif değerler alabilir fakat skaler hız sadece sıfır veya pozitif değerlere sahiptir.



Şekil 5.20 *Gaz difüzyonunun gösterimi. Sulu amonyak çözeltisi içeren bir şişeden gelen NH_3 gazı ile hidroklorik asit içeren bir şişeden gelen HCl gazı, katı NH_4Cl meydana getirmek üzere birleşirler. NH_3 daha hafif olduğundan HCl'ye göre daha hızlı yayılır ve katı NH_4Cl oluşumu HCl şişesinin (sağda) yakınında ilk ortaya çıkar.*

olduğundan (Örnek 5.16'a bakınız), hafif gaz ağır bir gaza göre daha hızlı yayılacaktır. Şekil 5.20 gaz difüzyonunu göstermektedir.

1832 yılında İskoç kimyacı Thomas Graham[1], *aynı sıcaklık ve basınç koşullarında, gazların difüzyon hızlarının mol kütlelerinin karekökü ile ters orantılı* olduğunu bulmuştur. Bu ifade, ***Graham'ın difüzyon yasası*** olarak bilinir ve matematiksel olarak şöyle ifade edilir:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \tag{5.17}$$

Burada, r_1 ve r_2, sırasıyla 1 ve 2 gazlarının difüzyon hızları, $\mathcal{M}_1$ ve $\mathcal{M}_2$ ise mol kütleleridir.

Gaz Efüzyonu

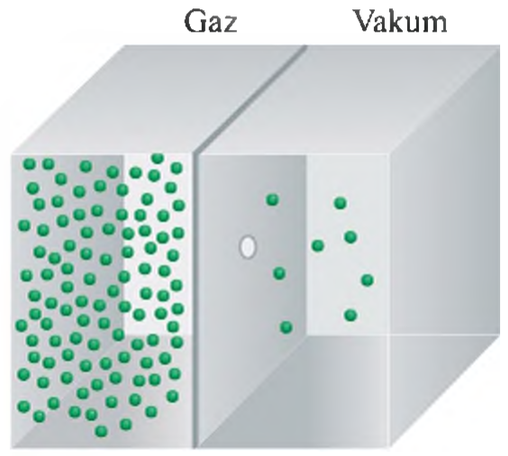
Difüzyon, bir gazın diğer bir gaz ile yavaş yavaş karıştığı bir işlem iken, ***efüzyon*** (dışa yayılma, sızma), *basınç altındaki bir gazın, kabın bir bölmesinden diğer bölmesine küçük bir delikten geçerek yayıldığı* bir işlemdir. Şekil 5.21 bir gazın vakuma efüzyonunu göstermektedir. Efüzyonun doğası difüzyondan farklı olduğu halde, bir gazın efüzyon hızı, Graham'ın difüzyon yasası ile yani aynı eşitlikle verilir [Eşitlik (5.17) ye bakınız]. Helyumla doldurulmuş bir balon, hava ile doldurulmuş balondan daha hızlı bir şekilde söner, çünkü daha hafif olan helyum atomlarının kauçuğun gözeneklerinden efüzyon hızı, hava moleküllerininkinden daha hızlıdır. Gaz efüzyonu endüstriyel olarak, gaz halindeki $^{235}UF_6$ ve $^{238}UF_6$ uranyum izotoplarını ayırmak için kullanılır. Bilim adamları, bu gazları çok sayıda efüzyon basamaklarına tabi tutarak, oldukça zenginleştirilmiş ^{235}U izotopu elde etmişlerdir. Bu izotop İkinci Dünya Savaşı sırasında atom bombası yapımında kullanılmıştır.

Örnek 5.17 Graham yasasının bir uygulamasını göstermektedir.

Örnek 5.17

Sadece karbon ve hidrojenden oluşan yanıcı bir gazın gözenekli bir engelden 1,50 dakikada yayıldığı bulunmuştur. Aynı sıcaklık ve basınç koşullarında, aynı hacimli brom buharı bu engelden 4,73 dakikada yayılmıştır. Bilinmeyen gazın mol kütlesini hesaplayınız, bu gazın ne olabileceğini tahmin ediniz.

(Devamı)



Şekil 5.21 *Gaz efüzyonu. Gaz molekülleri, yüksek-basınçlı bölgeden (sol) düşük-basınçlı bölgeye bir iğne deliğinden hareket ederler.*

[1] **Thomas Graham (1805–1869) İskoçya'lı kimyacıdır. Graham osmoz üzerine önemli çalışmalar yapmış ve bir kısım fosforik asitleri karakterize etmiştir.**

İzlenecek Yol Efüzyon hızı, verilen sürede gözenekli bir delikten geçen moleküllerin sayısıdır. Efüzyon için geçen süre ne kadar uzun ise efüzyon hızı o kadar yavaştır. Eşitlik (5.17) şimdi şu şekide yazılabilir: $r_1/r_2 = t_2/t_1 = \sqrt{\mathcal{M}_2/\mathcal{M}_1}$ olup burada, t_1 ve t_2 sırasıyla 1 ve 2 gazlarının efüzyon süreleridir.

Çözüm Br_2'nin mol kütlesinden şöyle yazabiliriz:

$$\frac{1{,}50 \text{ min}}{4{,}73 \text{ min}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}}{159{,}8 \text{ g/mol}}}$$

Burada $\mathcal{M}$, bilinmeyen gazın mol kütlesidir. Yukarıdaki eşitlik $\mathcal{M}$ için çözülürse:

$$\mathcal{M} = \left(\frac{1{,}50 \text{ min}}{4{,}73 \text{ min}}\right)^2 \times 159.8 \text{ g/mol}$$
$$= 16{,}1 \text{ g/mol}$$

Karbonun mol kütlesi 12,01 g ve hidrojenin mol kütlesi 1,008 g olduğuna göre, mol kütlesi bilinmeyen gaz metandır (CH_4).

Alıştırma Bilinmeyen bir gazın gözenekli bir duvardan efüzyon süresi 192 saniyedir. Aynı sıcaklık ve basınçta, aynı hacimde N_2 gazı için bu süre 84 saniyedir. Bilinmeyen gazın mol kütlesi nedir?

Kavramların Değerlendirilmesi

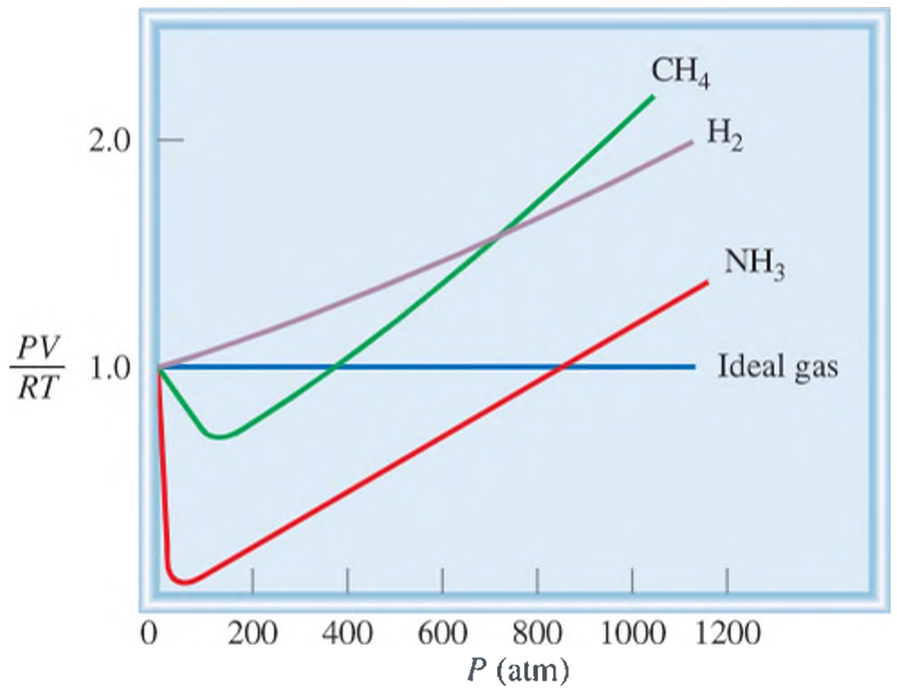
Birer mol He ve Cl_2 gazlarının STP'de; (a) Hız karelerinin ortalamasının karekökünü, (b) efüzyon hızını, (c) ortalama kinetik enerjisini, (d) hacimlerini karşılaştırınız.

5.8 İdeal Davranıştan Sapma

Gaz yasaları ve kinetik molekül kuramı, gaz halindeki moleküllerin birbirine çekme ve itme kuvveti uygulamadığını varsaymaktadır. Diğer varsayım ise, moleküllerin hacimlerinin kabın hacmi ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek kadar küçük olmasıdır. Bu iki koşulu sağlayan bir gazın *ideal davrandığı* söylenebilir.

Gerçek gazlarında ideal bir gaz gibi davrandığını varsayabilmemize karşın, her koşul altında böyle olmasını bekleyemeyiz. Örneğin, ideal gazda yok farzedilen moleküllerarası kuvvetler gerçekten olmasaydı, gazlar sıkıştırılarak sıvılaştırılamazdı. O halde önemli olan soru şudur: Gazlar hangi koşullarda ideallikten saparlar?

Şekil 5.22'de, belirli bir sıcaklıkta ideal gaz ve üç gerçek gazın P'ye karşı PV/RT grafiği görülmektedir. Şekilde görülen grafik ideal gaz davranışının hangi koşullarda kabul edilebileceğini çok iyi açıklamaktadır. İdeal gaz eşitliğine göre (1 mol gaz için) PV/RT değeri 1'e eşittir($n = 1$ olduğunda, $PV = nRT$, $PV = RT$ veya $PV/RT = 1$'dir). Gerçek gazlar için, bu sadece oldukça düşük basınçlarda (≤ 5 atm) doğrudur ve basınç arttıkça önemli sapmalar meydana gelir. Çekim kuvvetleri, moleküller arasında oldukça kısa mesafelerde etkilidir. Atmosfer basıncında, bir gazda moleküller birbirinden uzaktır ve çekim kuvvetleri ihmal edilebilir. Hâlbuki yüksek basınçlarda, gazın yoğunluğu artar ve moleküller birbirine daha yakın olur. Bu durumda, moleküllerarası kuvvetler, moleküllerin hareketini etkileyecek kadar önemli hale gelir ve gaz ideal olarak davranamaz.



Şekil 5.22 *0°C'de bir mol gazın PV/RT'ye karşı P grafiği. Gazın basıncı ne olursa olsun, ideal bir gazın 1 molünün PV/RT değeri 1'e eşittir. Gerçek gazlarda, yüksek basınçlarda idealllikten sapmalar gözlenir. Çok düşük basınçlarda ise bütün gazlar ideal davranış gösterir; Yani, P sıfıra yaklaştıkça PV/RT değerleri 1'e yaklaşır.*

Gazların ideal davranıştan sapmalarını incelemenin diğer bir yolu da sıcaklığı düşürmektir. Gaz soğutulursa moleküllerin ortalama kinetik enerjisi azalır ve buna bağlı olarak moleküllerin hareketi de azalacağı için moleküllerarası çekim kuvvetleri artar.

Gerçek gazları, tam olarak inceleyebilmek için, moleküllerarası kuvvetleri ve moleküllerin gerçek hacimlerini dikkate alarak ideal gaz eşitliğini yeniden düzenlememiz gerekir. Böyle bir analiz ilk defa 1873 yılında Hollandalı fizikçi J. D. van der Waals[1] tarafından yapılmıştır. van der Waals'in yaklaşımı matematiksel bakımdan basit olmasına rağmen, gerçek gaz davranışlarını moleküler seviyede açıklayabilmektedir.

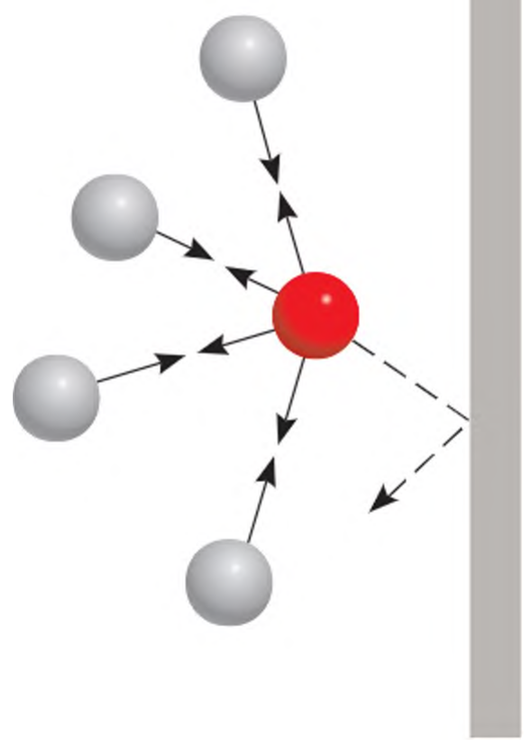
Bir gaz molekülünün, içinde bulunduğu kabın çeperine yaklaştığını düşünelim (Şekil 5.23). Komşu moleküller tarafından uygulanan moleküllerarası çekimler, bu molekülün çepere yaptığı etkiyi yumuşatır. Bu durumda, ideal bir gaz için beklediğimizden daha düşük bir gaz basıncı oluşur. van der Waals, ideal bir gaz tarafından uygulanan basıncın(P_{ideal}) deneysel olarak ölçülen yani gözlenen basınç($P_{göz}$) ile ilişkili olduğunu aşağıdaki eşitlikle belirtmiştir.

$$P_{ideal} = P_{gerçek} + \frac{an^2}{V^2}$$

gözlenen basınç — düzeltme terimi

Burada a bir sabit, n ve V sırasıyla gazın molü ve hacmidir. Basınç için düzeltme terimi (an^2/V^2) şu şekilde anlaşılabilir: İdeal olmayan davranışa neden olan moleküllerarası etkileşim, herhangi iki molekülün birbirlerine hangi sıklıkla yaklaştığına bağlıdır. Moleküllerin birbiriyle "Çarpışma" sayısı, birim hacimdeki moleküllerin sayısının karesi $(n/V)^2$ ile artar, çünkü belirli bir bölgede iki molekülden her birinin bulunması n/V ile orantılıdır. P_{ideal} değeri, moleküllerarası çekim olmadığında ölçülecek olan basınçtır, a ise sadece bir orantı sabitidir.

Diğer bir düzeltme terimi, gaz molekülleri tarafından kaplanan hacimle ilgilidir. İdeal gaz eşitliğinde, V, kabın hacmini ifade eder. Ancak, her bir molekül oldukça küçük ve kendine özgü sınırlı bir hacime sahiptir. Buna göre, gazın etkin hacmi $(V - nb)$ olur. Burada n gazın mol sayısı b ise bir sabittir. nb terimi ise gazın n molü tarafından kaplanan hacmi gösterir.



Şekil 5.23 *Bir gazın uyguladığı basınca moleküllerarası kuvvetlerin etkisi. Kabın çeperine yakın hareket eden bir molekülün (kırmızı küre) hızı, komşuları (gri küreler) ile arasındaki çekim kuvvetlerinden dolayı azalır. Sonuçta, molekülün çeper ile yaptığı çarpışma, moleküllerarası kuvvet olmadığında yaptığı etki kadar büyük değildir. Bu yüzden, ölçülen gaz basıncı, ideal davranışla kıyaslandığında genellikle daha düşüktür.*

[1] Johannes Diderck van der Waals (1837–1923) Alman fizikçidir. van der Waals 1910 yılında, gazlar ve sıvıların özellikleri üzerine yaptığı çalışma ile Nobel Fizik ödülünü almıştır.

Basınç ve hacim için düzeltme terimleri dikkate alınarak, ideal gaz denklemi yeniden yazılabilir:

Eşitlik (5.18)'de P deneysel olarak ölcülen gaz basıncını, V ise kabın hacmini gösterir.

$$\underbrace{\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)}_{\text{düzeltilmiş basınç}}\underbrace{(V - nb)}_{\text{düzeltilmiş hacim}} = nRT \qquad (5.18)$$

İdeal olmayan bir gazda P, V, T ve n arasındaki bağıntıyı veren eşetlik (5.18), ***van der Waals eşitliği*** olarak bilinir. van der Waals sabıtleri a ve b, Eşitlik (5.18) ile sözkonusu gazın gözlenen davranışını ilişkilendirerek en iyi yaklaşımı sağlayabılmek için seçilmişlerdir.

Bazı gazlar için a ve b değerleri Çizelge 5.4'de listelenmiştir. a'nın değeri, bir gazda moleküllerarası çekimin ne derece kuvvetli olduğunu gösterir. Örneğin, helyum gazının a değeri en küçüktür, yani helyum atomları arasındaki çekim kuvvetleri en zayıftır. Ayrıca, molekül büyüklüğü ile b arasında da kabaca bir ilişki vardır. Genellikle, molekül (veya atom) ne kadar büyük olursa, b sayısı da o kadar büyük olur.

Aşağıdaki Örnek 5.18'de ideal gaz eşitliği ve van der Waals eşitliği kullanılarak hesaplanan bir gazın, basınçlarının karşılaştırılması yer almaktadır.

Çizelge 5.4

Bazı Yaygın Gazların "van der Waals Sabitleri"

Gaz	*a*	*b*
He	0,034	0,0237
Ne	0,211	0,0171
Ar	1,34	0,0322
Kr	2,32	0,0398
Xe	4,19	0,0266
H_2	0,244	0,0266
N_2	1,39	0,0391
O_2	1,36	0,0318
Cl_2	6,49	0,0562
CO_2	3,59	0,0427
CH_4	2,25	0,0428
CCl_4	20,4	0,138
NH_3	4,17	0,0371
H_2O	5,46	0,0305

Örnek 5.18

3,50 mol NH_3 gazının 47°C'da 5,20 L hacim kapladığı bilindiğine göre, bu gazın basıncı (atm) (a) ideal gaz eşitliğini (b) van der Waals eşitliğini kullanarak hesaplayınız.

İzlenecek Yol İdeal gaz eşitliğini kullanarak NH_3'ün basıncını hesaplamak için, Örnek 5,3'deki yolu izleriz. van der Waals eşitliğindeki basınç ve hacim terimlerinde hangi düzeltmeler yapılmalıdır?

Çözüm (a) Veriler aşağıda sıralanmıştır:

$$V = 5{,}20\ \text{L}$$
$$T = (47 + 273)\ \text{K} = 320\ \text{K}$$
$$n = 3{,}50\ \text{mol}$$
$$R = 0{,}0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}$$

Bu değerleri ideal gaz eşitliğinde yerine koyarsak:

$$P = \frac{nRT}{V}$$
$$= \frac{(3{,}50\ \text{mol})(0{.}0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(320\ \text{K})}{5{,}20\ \text{L}}$$
$$= 17{,}7\ \text{atm}$$

(b) Eşitlik (5.18)'i kullanmalıyız. Önce, Eşitlik (5.18)'deki düzeltme terimlerini ayrı ayrı hesaplayalım. Çizelge 5.4'den a ve b terimlerini elde ederiz:

$$a = 4{,}17\ \text{atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2$$
$$b = 0{,}0371\ \text{L/mol}$$

(Devamı)

Buna göre basınç ve hacim için düzeltme terimleri hesaplanır.

$$\frac{an^2}{V^2} = \frac{(4.17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2)(3{,}50 \text{ mol})^2}{(5.20 \text{ L})^2} = 1{,}89 \text{ atm}$$

$$nb = (3{,}50 \text{ mol})(0{,}0371 \text{ L/mol}) = 0{,}130 \text{ L}$$

Sonra, bu verileri van der Waals eşitliğine yerleştiririz:

$$(P + 1{,}89 \text{ atm})(5{,}20 \text{ L} - 0.130 \text{ L}) = (3{,}50 \text{ mol})(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(320 \text{ K})$$

$$P = 16{,}2 \text{ atm}$$

Kontrol İdeal olmayan gaz davranışları gözönüne alındığında, van der Waals eşitliği ile hesaplanan basıncın ideal gaz eşitliği ile hesaplanandan küçük olması mantıklı mıdır? Neden?

Alıştırma Çizelge 5.4'de gösterilen verileri kullanarak, 38°C'da 2,45 L hacme sahip 4,37 mol klor molekülünün uyguladığı basıncı hesaplayınız. Bulduğunuz sonucu ideal gaz eşitliği ile hesaplanan basınçla karşılaştırınız.

Benzer problem: 5.93.

Kavramların Değerlendirilmesi

Hangi sıcaklık ve basınç koşulları ideal gaz davranışından en fazla sapmaya neden olur?

Anahtar Eşitlikler

$P_1V_1 = P_2V_2$	(5.2)	Boyle yasası. Basınç ya da hacim değişimi hesaplamaları için.
$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	(5.4)	Charles yasası. Sıcaklık ya da hacim değişimi hesaplamaları için.
$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$	(5.6)	Charles yasası. sıcaklık ya da basınç değişim hesaplamaları için.
$V = k_4 n$	(5.7)	Avogadıo yasası sabit P ve T.
$PV = nRT$	(5.8)	İdeal gaz eşitliği.
$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$	(5.9)	Basınç, sıcaklık, hacim yada gaz miktarındaki değişimlerin hesaplanması için.
$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$	(5.10)	n sabit olduğunda basınç, sıcaklık ya da hacim değişimlerinin hesaplanması için.
$d = \frac{P\mathcal{M}}{RT}$	(5.11)	Yoğunluk yada mol kütlesi hesaplamaları için.
$X_i = \frac{n_i}{n_T}$	(5.13)	Mol kesri tanımı
$P_i = X_iP_T$	(5.14)	Dalton kısmi basınçlar yasası. Kısmi basınç hesaplamaları için.
$\overline{\text{KE}} = \frac{1}{2}m\overline{u^2} = CT$	(5.15)	Bir gazın ortalama kinetik enerjisinin mutlak sıcaklık ile ilişkilendirilmesi.

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \quad (5.16)$$

Gaz moleküllerinin hız kareleri ortalamasının karekökünün hesaplanması için.

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \quad (5.17)$$

Graham'difüzyon ve efüzyon yasası.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (5.18)$$

van der Waals eşitliği. İdeal olmayan bir gazın basıncının hesaplanması için.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Birçok element ve moleküler bileşik, 25°C ve 1 atm'de gaz halinde bulunur. Atmosfer şartlarında, iyonik bileşikler gaz halinden ziyade katı halde bulunurlar.
2. Gaz molekülleri serbestçe hareket ettiklerinden herhangi bir yüzeye çarpmaları nedeniyle basınç oluştururlar. Gaz basınç birimleri mmHg, torr, paskal ve atmosferdir. 1 atm 760 mmHg veya 760 torr'a eşittir.
3. İdeal gazların basınç-hacim ilişkisi Boyle yasası ile verilir. Hacim basınçla ters orantılıdır (T ve n sabit).
4. İdeal gazların sıcaklık-hacim ilişkisi, Charles ve Gay-Lussac yasaları ile verilmektedir: Hacim sıcaklıkla doğru orantılıdır (P ve n sabit).
5. Mutlak sıfır (-273,15°C) kuramsal olarak ulaşılabilecek en düşük sıcaklıktır. Kelvin sıcaklık eşelinde, 0 K, mutlak sıfırdır. Bütün gaz yasaları ile ilgili hesaplamalarda, sıcaklık Kelvin olarak alınmalıdır.
6. İdeal gazların miktar-hacim ilişkileri Avogadro yasası ile tanımlanır: Gazların eşit hacimleri eşit sayıda molekül içerir (aynı T ve P'de).
7. İdeal gaz eşitliği, PV = nRT olup, Boyle, Charles ve Avogadro yasalarının bileşimidir. Bu eşitlik ideal bir gazın davranışını tanımlar.
8. Dalton'un kısmi basınçlar yasasına göre, bir gaz karışımının toplam basıncı, karışımı oluşturan her bir gazın kısmi basınçlarının toplamına eşittir. Kısmî basınç ise, karışımdaki bir gazın, karışımın hacmini tek başına kapladığı zaman uyguladığı basınçtır.
9. Kinetik molekül kuramı, gaz moleküllerinin davranışını tanımlayan matematiksel bir yol olup, şu varsayımlara dayanmaktadır: Gaz molekülleri, birbirlerinden kendi boyutlarından çok daha büyük uzaklıklarla ayrılırlar, belirli bir kütleleri vardır, fakat hacimleri ihmal edilebilir, sürekli hareket ederler ve sıklıkla birbirleri ile çarpışırlar. Moleküller birbirini ne çeker, ne de iterler.
10. Maxwell hız dağılım eğrisi, verilen bir sıcaklıkta farklı hızlarda ne kadar molekülün hareket ettiğini gösterir. Sıcaklık arttıkça, daha fazla molekül daha büyük hızla hareket eder.
11. Difüzyonda, iki gaz birbirleriyle yavaş yavaş karışır. Efüzyonda ise gaz molekülleri basınç altında küçük bir delikten hareket ederler. Her iki işleme de aynı matematiksel yasa uygulanır (Graham difüzyon ve efüzyon yasası).
12. van der Waals denklemi, gerçek gazların ideal olmayan davranışlarını da hesaba katarak, ideal gaz eşitliğinin düzenlenmiş bir şeklidir. Burada şu iki düzeltme yapılmıştır: birincisi, gerçek gaz molekülleri arasında çekim kuvvetleri vardır. İkincisi, bu moleküller belirli bir öz hacme sahiptirler. Van der Waals sabitleri her bir gaz için deneysel yolla belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler

Mutlak sıcaklık eşeli, s. 182
Mutlak sıfır, s. 182
Atmosfer basıncı, s. 175
Avogadro yasası, s. 183
Barometre, s. 176
Boyle yasası, s. 178
Charles ve Gay-Lussac yasası, s. 182
Charles yasası, s. 182
Dalton kısmi basınçlar yasası, s. 196
Difüzyon, s. 207
Efüzyon, s. 209
Gaz sabiti (R), s. 184
Graham'ın difüzyon yasası, s. 209
İdeal gaz, s. 185
Ideal gaz eşitliği, s. 184
Joule (J), s. 202
Kelvin sıcaklık eşeli, s. 182
Kinetik enerji (KE), s. 202
Gazların kinetik molekül kuramı, s. 202
Manometre, s. 177
Mol kesri, s. 197
Newton (N), s. 175
Kısmi basınç, s. 195
Paskal (Pa), s. 175
Basınç, s. 175
Hız-kareleri-ortalamasının-karekökü (urms), s. 206
Standard atmosfer basıncı (1 atm), s. 176
Standard sıcaklık ve basınç (STP), s. 185
van der Waals eşitliği, s. 212

Sorular ve Problemler

Gaz Halinde Bulunan Maddeler

Tarama Soruları

5.1 Oda sıcaklığında gaz halinde bulunan beş element ve beş bileşiğin adlarını yazınız.

5.2 Gazların fiziksel özelliklerini listeleyiniz.

Bir Gazın Basıncı

Tarama Soruları

5.3 Basıncı tanımlayınız ve yaygın olarak kullanılan basınç birimlerini belirtiniz.

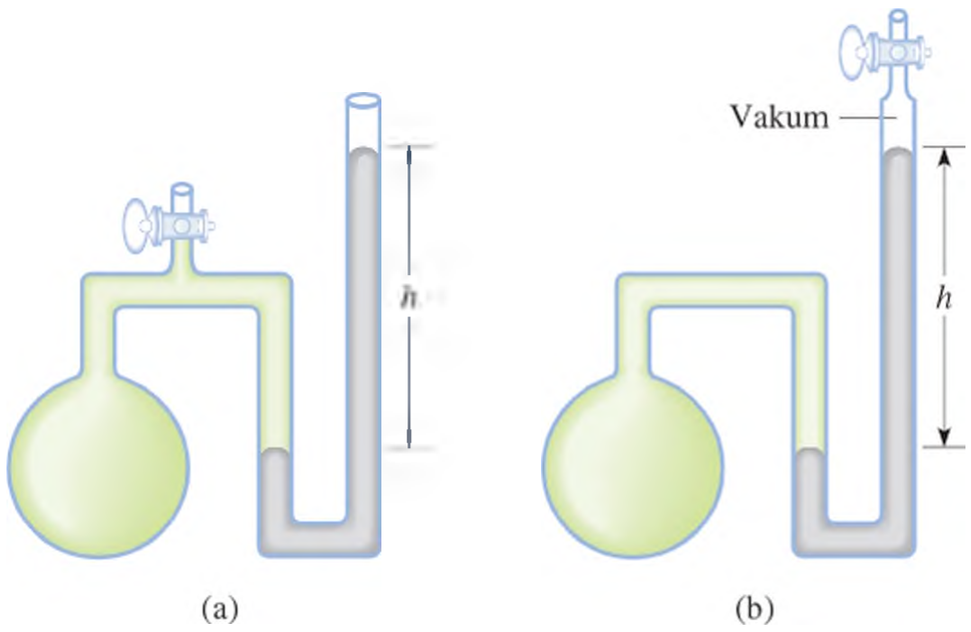
5.4 Yüksek irtifada uçan bir uçakta olduğunuzda kulaklarımız ağrır. Bu rahatsız edici durum bir miktar su almak, esneme veya yutkunma ile geçici olarak giderilebilir. Nedenini açıklayınız.

5.5 Neden barometrede su yerine civa kullanılması daha uygundur?

5.6 Barometrede civa yüksekliğinin tüpün kesit alanından bağımsız olmasının nedenini açıklayınız. Boru belli bir açı ile örneğin 15° eğimli olsaydı barometre doğru ölçermiydi? (Şekil 5.3'e bakınız)

5.7 Uzunluk biriminin(mmHg) bir basınç birimi olarak nasıl kullanılabildiğini açıklayınız.

5.8 Musluk açıldığında aşağıdaki manometrelerde civa sütununun ne olacağını açıklayınız.



(a) (b)

5.9 Gaz ile buhar arasındaki fark nedir? 25°C sıcaklıkta, aşağıdaki gaz halinde bulunan maddelerden hangisini gaz, hangisini buhar olarak varsaymak daha uygundur: moleküler azot (N_2), Cıva (Hg)?

5.10 Bir kuyudan emme pompası ile suyun çekilebildiği maksimum derinlik 10,3 m ise, Dünya yüzeyinin yüzlerce metre altından su ve petrol çıkarılması nasıl mümkün olmaktadır?

5.11 Barometrede okunan değer niçin dünyanın bir yerinde yüksek iken, başka bir yerinde düşüktür?

5.12 Astronotlar ayın yüzeyinde neden koruyucu elbiseler giymek zorundadırlar?

Problemler

5.13 562 mmHg basıncını atm cinsinden hesaplayınız.

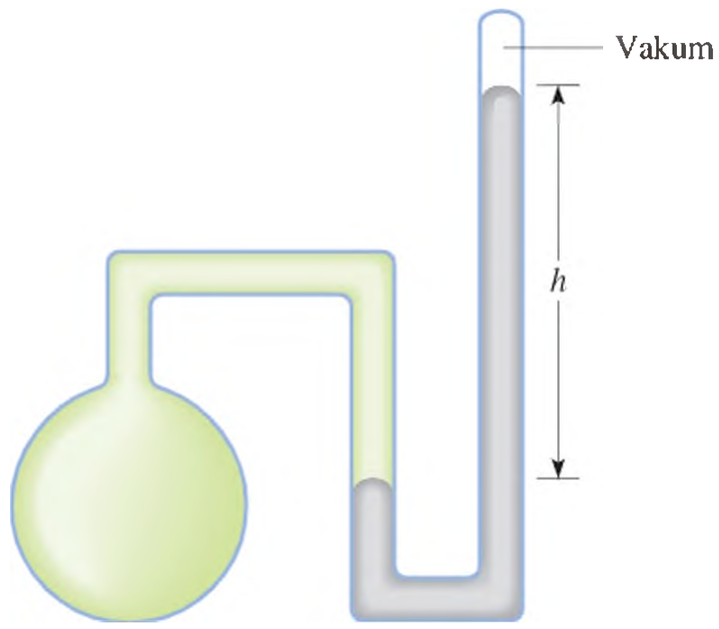
5.14 Mc Kinley Dağının zirvesindeki atmosfer basıncı belirli bir günde 606 mmHg'dir. Bu basıncın atm ve kPa cinsinden değerleri nedir?

Gaz Yasaları

Tarama Soruları

5.15 Aşağıdaki gaz yasalarını sözcüklerle ve bir eşitlikle ifade ediniz: Boyle Yasası, Charles Yasası, Avagadıo Yasası. Herbirisi için, bu yasaların hangi koşullarda uygulanabilir olduğunu belirtiniz. Herbir yasa için yazdığınız eşitliklerdeki birimleri belirtiniz.

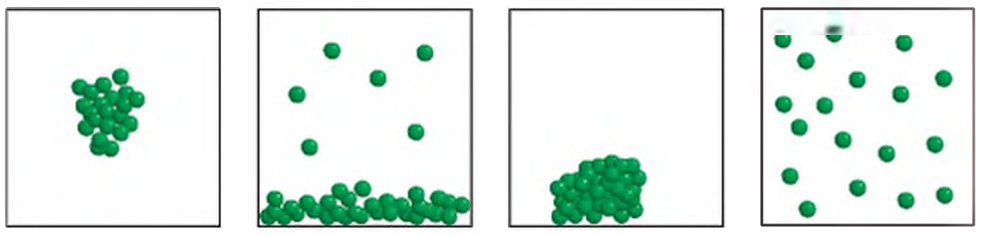
5.16 Aşağıda gösterildiği gibi, belirli bir miktar gaz kapalı uçlu bir civa manometresi içinde yer alır. Hiçbir parametre değişmeden (a) gazın miktarı artırılırsa; (b) gazın mol kütlesi iki kat artırılırsa; (c) gazın sıcaklığı artırılırsa; (d) odadaki atmosfer basıncı artırılırsa; (e) civa daha az yoğun bir sıvı ile yer değiştirirse; (f) bir miktar gaz sağ taraftaki boru üstündeki vakuma ilave edilirse; (g) Sağ taraftaki tüpün tepesinden bir delik açılırsa, h yüksekliği artar mı azalır mı yoksa sabit mi kalır?



Problemler

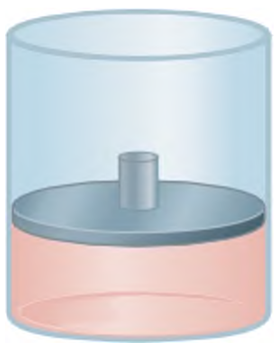
5.17 Bir maddenin gaz halindeki örneği sabit basınçta soğutulmuştur. Eğer son sıcaklık (a) maddenin kaynama noktasının üstünde ise (b) maddenin kaynama

noktasının altında fakat donma noktasının üstünde ise aşağıdaki diyagramlardan hangisi bu durumu en iyi şekilde gösterir?



(a) (b) (c) (d)

5.18 Aşağıdaki hareketli piston içerisinde bir gaz örneği düşününüz. Başlangıçta T sıcaklığında, P basıncında, V hacimde n mol gaz vardır.



Aşağıdaki her bir değişim sonrasında gazın durumunu ifade eden silindiri seçiniz (1) Sabit n ve T'de piston üzerindeki basınç üç kat artmıştır. (2) Sabit n ve P'de sıcaklık iki kat artmıştır. (3) Sabit T ve P'de n mol başka bir gaz eklenmiştir. (4) Sıcaklık yarıya düşmüş ve piston üzerindeki basınç, başlangıç değerinin dörtte birine düşmüştür.



(a) (b) (c)

5.19 0,970 atm basınçta 725 mL hacmi işgal eden bir gaz, sabit sıcaklıkta basıncı 0,541 atm'e düşene kadar genleştiriliyor. Gazın son hacmi nedir?

5.20 46°C'de bir amonyak gazı örneğinin basıncı 5.3 atm'dir. Aynı sıcaklıkta gazın hacmi başlangıç hacminin onda birine (0,10) düşürülürse, gazın basıncı ne olur?

5.21 1,00 atm'de bir gazın ölçülen hacmi 5,80 L'dir. Sabit sıcaklıkta gazın hacmi 9.65 L'ye çıkarılırsa basınç mmHg cinsinden nedir?

5.22 1,2 atm'de bir hava örneği 3,8 L hacim kaplamaktadır. (a) 6,6 atm basınçta ne kadar hacim kaplar? (b) Sabit sıcaklıkta 0.075 L hacme sıkıştırmak için gereken basınç nedir?

5.23 36,4 L metan gazı sabit basınçta 25°C'dan 88°C'a ısıtılmıştır. Gazın son hacmi nedir?

5.24 Başlangıçta 88°C sıcaklıkta 9,6 L hacim kaplayan hidrojen gazı örneği, sabit basınç altında hacmi 3,4 L olana kadar soğutulmuştur. Gazın son sıcaklığı nedir?

5.25 Amonyak yanarak, azot monoksit (NO) ve su buharı oluşturur. Aynı sıcaklık ve basınçta bir hacim amonyaktan kaç hacim NO elde edilir?

5.26 Klor ve flor molekülleri birleşerek gaz bir ürün oluştururlar. Aynı sıcaklık ve basınçta bir hacım Cl_2 gazının üç hacim F_2 ile tepkimeye girerek iki hacim ürün oluşturduğu görülmüştür. Ürünün molekül formülü nedir?

İdeal Gaz Eşitliği

Tarama Soruları

5.27 Bir ideal gazın özelliklerini sıralayınız. İdeal gaz eşitliğini yazınız ve sözcüklerle ifade ediniz. Eşitlikdeki her bir terimin birimini belirtiniz.

5.28 Eşitlik (5.9)'u kullanarak bütün gaz yasalarını türetiniz.

5.29 Standart sıcaklık ve basınç (STP) nedir? 1 mol ideal gaz için STP ne anlam ifade eder?

5.30 Bir gazın yoğunluğu atmosfer koşullarında niçin sıvı veya katıya göre çok küçüktür? Gazın yoğunluğunu belirtmek için normalde hangi birimler kullanılır.

Problemler

5.31 32°C'de 2.3 L hacim kaplayan azot gazının basıncı 4,7 atm'dir. Gazın mol sayısını hesaplayınız.

5.32 30,4 L hacimli bir kapta 6,9 mol karbon monoksit bulunmaktadır. 62°C sıcaklıkta gazın atm cinsinden basıncı nedir?

5.33 5,6 mol kükürt hekzaflorürün (SF_6) 128°C sıcaklık ve 9,4 atm basınçta kapladığı hacim ne kadardır?

5.34 25°C sıcaklıkta belli bir miktar gaz 0.800 atm basınç altında, cam bir kapta tutulmaktadır. Cam kabın 2,0 atm basınca dayanıklı olduğunu kabul edelim. Cam kabı patlatmadan sıcaklığı ne kadar yükseltebilirsiniz?

5.35 1,2 atm basınçta 25°C sıcaklıkta 2,50 L hacme sahip bir gaz ile doldurulmuş bir balonun stratosfere

(Dünya yüzeyinde yaklaşık 30 km yükseklik) yükselmesine izin verilmiştir. Stratosferdeki sıcaklık ve basınç sırasıyla –23°C ve 3.00×10^{-3} atm'dir. Balonun son hacmini hesaplayınız.

5.36 STP'de 2,5 L hacim kaplayan bir gazın sıcaklığı sabit hacimde 250°C'a yükseltilmiştir. Gazın son basıncını atm cinsinden hesaplayınız.

5.37 6,0 L hacimli esnek bir kaptaki ideal gazın basıncı ilk basıncının üçte birine ve mutlak sıcaklığı yarıya indirilmiştir. Gazın son hacmi nedir?

5.38 Glukozun fermantasyonu sırasında açığa çıkan gazın hacmi, 20,1°C sıcaklık ve 1,00 atm basınç altında ölçüldüğünde, 0,78 L'dir. Bu gazın 1,00 atm basınç ve 36,5°C sıcaklıktaki hacmi nedir?

5.39 Başlangıçta 0,85 atm basınç ve 66°C sıcaklıktaki ideal bir gazın genleşmesiyle hacmi, basıncı ve sıcaklığı sırasıyla 94 mL, 0,60 atm ve 45°C olmuştur. Gazın ilk hacmi nedir?

5.40 88,4 g CO_2'in STP'deki hacmini hesaplayınız.

5.41 772 mmHg basınç ve 35,0°C'da bir gaz 6,85 L hacim kaplamaktadır. STP'deki hacmini hesaplayınız.

5.42 Kuru buz katı karbon dioksittir. 0,050 g kuru buz örneği 4,6 L hacimli havası boşaltılmış bir kaba 30°C'da konmuştur. Bütün kuru buz CO_2 gazına dönüştürüldükten sonra kaptaki basıncı hesaplayınız.

5.43 STP'de 0,280 L hacimli bir gaz 0,400 g gelmektedir. Gazın mol kütlesini hesaplayınız.

5.44 7,10 g ağırlığındaki bir gaz 741 torr basınç ve 44°C sıcaklıkta 5,40 L hacim kaplamaktadır. Mol kütlesi nedir?

5.45 Stratosferde bulunan ozon molekülleri güneşten gelen zararlı ışımanın çoğunu soğurur. Genellikle stratosferdeki ozonun sıcaklık ve basıncı sırasıyla 250 K ve 1.0×10^{-3} atm'dir. Bu koşullar altında 1.0 L havada kaç ozon molekülü vardır?

5.46 Havanın hacimce % 78'i N_2, % 21' i O_2 ve % 1' i Ar içerdiğini varsayarsak, STP de 1,0 L havada her bir gazdan kaç molekül vardır?

5.47 2,10 L hacimli bir kapta 1,00 atm basınç ve 27,0°C sıcaklıkta 4,65 g gaz bulunmaktadır. (a) Gazın yoğunluğunu gram/litre cinsinden hesaplayınız. (b) Gazın mol kütlesi nedir?

5.48 Hidrojen bromür (HBr) gazının, 733 mmHg basınç ve 46°C sıcaklıkta, yoğunluğunu gram/litre cinsinden hesaplayınız.

5.49 Anestezik bir madde kütlece %64,9 C, %13,5 H ve %21,6 O içermektedir. 120°C sıcaklık ve 750 mmHg basınçta, 1,00 L gaz bileşiği 2,30 g gelmektedir. Bileşiğin molekül formülü nedir?

5.50 Kaba formülü SF_4 olan gaz bileşiğinin 0,100 gramı, 20°C sıcaklık ve 1,02 atm basınçta, 22,1 mL hacim kaplamaktadır. Bileşiğin molekül formülü nedir?

5.51 1 atm ve 20 °C'daki azot'un sahip olduğu yoğunluğa 30 °C'da neon'nun sahip olması için gerekli basınç nedir?

5.52 Klor ve flor içeren bir gaz karışımının 0,893 atm ve 14°C'da yoğunluğu 1,77 g/L'dir. Gazların Kütlece yüzdesini hesaplayınız.

Gaz Stokiyometrisi

Problemler

5.53 Azot dioksitin, azot oksit ve oksijenden oluştuğunu düşünelim:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

STP'de O_2'nin aşırısı ile 9,0 L NO tepkimeye girerse oluşan NO_2'nin hacmi (L) nedir?

5.54 Doğal gazın ana bileşeni olan metan ısıtma ve pişirme de kullanılır. Yanma işlemi şöyledir:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(s)$$

15.0 mol CH_4 tepkimeye girerse, 23.0 °C ve 0,985 atm'de oluşan CO_2'in hacmı (L) nedir?

5.55 Kömür yandığı zaman kömürde bulunan kükürt, asit yağmurlarına neden olan kükürt dioksite (SO_2) dönüşür.

$$S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

2,54 kg S oksijen ile tepkimeye girerse 1,12 atm ve 30,5 °C'da oluşan SO_2'in hacmini (mL) hesaplayınız.

5.56 Maya, alkol fermantasyonu işleminde glikozu etanol ve karbon dioksite dönüştürür:

$$C_6H_{12}O_6(k) \longrightarrow 2C_2H_5OH(s) + 2CO_2(g)$$

5.97 g glikozun tepkimesinden 293 K ve 0.984 atm'de 1,44 L CO_2 elde edilirse tepkimenin yüzde verimi nedir?

5.57 P ve F'den oluşan bir bileşik aşağıdaki gibi analiz edilmiştir. Bu bileşiğin 0.2324 g'ı 378 cm^3 hacimli bir kapta ısıtılarak tamamen gaza dönüştürülmüş ve 77°C sıcaklıkta basıncı 97,3 mmHg' dır. Sonra bu gaz kalsiyum klorür çözeltisi ile karıştırılmış ve işlem sonucunda bütün F, 0.2631 g CaF_2'ye dönüştürmüştür. Bileşiğin molekül formülünü bulunuz.

5.58 0.225 g M metalı (mol kütlesi = 27.0 g/mol) aşırı hidroklorik asit ile tepkimeye girdiğinde 0,303 L hidrojen gazı (17°C ve 741 mmHg'da) açığa çıkmaktadır. Bu verilerden yola çıkarak tepkime denklemi öngörünüz ve M metalinin oksit ve sülfat formüllerini yazınız.

5.59 73.0 g NH_3 eşit kütlede HCl ile karıştırıldığında oluşan katı NH_4Cl'ün kütlesi nedir? Tepkimeye girmeden kalan gaz hangisidir ve 14.0 °C ve 752 mmHg'da hacmi nedir?

5.60 Saf olmayan 3,00 g kalsiyum karbonat örneğinin hidroklorik asit ile çözünmesinden 0,656 L karbon dioksit (20.0 °C ve 792 mmHg'da) elde ediliyor. Örnekteki kalsiyum karbonatın kütlece yüzdesini hesaplayınız. Varsayımları belirtiniz.

5.61 STP'de 5.6 L moleküler hidrojenin, moleküler klor gazının aşırısı ile tepkimesinden oluşan hidrojen klorürün gram cinsinden kütlesini hesaplayınız.

5.62 Etanol (C_2H_5OH) havada yanar:

$$C_2H_5OH(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(s)$$

Eşitliği denkleştiniz ve 35,0 °C ve 790 mmHg'da 227 g etanolü yakmak için gerekli havanın hacmini litre olarak hesaplayınız. Havanın hacimce yüzde 21,0 O_2 olduğunu varsayınız.

5.63 (a) Aynı sıcaklık ve basınçta, aşağıdaki eşitliğe göre 12,8 L azot oksit elde etmek için tepkimeye girmesi gereken amonyak ve oksijenin hacmi (L) nedir?

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

(b) Aynı sıcaklık ve basınçta, aşağıdaki eşitliğe göre 8.96 L hidrojenin oluşması için tepkimeye girmesi gereken propan ve su buharının hacmi (L) nedir?

$$C_3H_8(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow 3CO(g) + 7H_2(g)$$

5.64 Saf olmayan ve sülfür harici safsızlık içeren 4.00 g FeS örneğinin HCl ile tepkimesinden 14 °C ve 782 mmHg basıncında 896 mL H_2S elde edilmektedir. Örneğin kütlece yüzde olarak saflığını hesaplayınız.

Dalton'un Kısmi Basınçlar Yasau

Tarama Soruları

5.65 Dalton'un kısmi basınçlar yasası ve mol kesrini tanımlayınız. Mol kesrinin birimi var mıdır?

5.66 Bir hava örneği yalnızca azot ve oksijen gazlarını içermektedir ve bunların kısmi basınçları sırasıyla 0.80 atm ve 0,20 atm dir. Toplam basıncı ve gazların mol kesrini hesaplayınız.

Problemler

5.67 Bir gaz karışımı CH_4, C_2H_6 ve C_3H_8 içermektedir. Toplam basınç 1.50 atm ve karışımda 0,31 mol CH_4, 0.25 mol C_2H_6 ve 0,29 mol C_3H_8 bulunduğuna göre gazların kısmi basınçlarını hesaplayınız.

5.68 15°C sıcaklıkta 2,5 L hacimli bir cam kapta N_2, He ve Ne gazlarının karışımı vardır. Bu gazların kısmi basınçları sırasıyla 0.32 atm, 0.15 atm ve 0.42 atm dir. (a) Karışımın toplam basıncını hesaplayınız. (b) Seçimli olarak N_2 uzaklaştırılırsa, STP'de He ve Ne'nin kapladığı hacmi litre cinsinden hesaplayınız.

5.69 Deniz seviyesine yakın, kuru havada hacimce: %78,08 N_2; %20.94 O_2; %0.93 Ar; %0.05 CO_2 vardır. Atmosfer basıncı 1.00 atm'dir. (a) Her bir gazın atm cinsinden kısmi basıncını ve (b) Her bir gazın 0°C'deki mol/litre cinsinden derişimlerini hesaplayınız. (*İpucu*: Hacım mol sayısı ile orantılı olduğu için, gazların mol kesirleri aynı sıcaklık ve basınçtaki hacimlerinin oranı şeklinde ifade edilebilir).

5.70 Helyum ve neon gaz karışımı, 28,0°C sıcaklık ve 745 mmHg basınçta, su üzerinde toplanmıştır. Eğer helyumun kısmi basıncı 368 mmHg ise neonun kısmi basıncı nedir? (28°C'da suyun buhar basıncı = 28,3 mmHg'dır).

5.71 Bir parça sodyum metali su ile aşağıdaki tepkimeyi verir:

$$2Na(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2NaOH(sudа) + H_2(g)$$

Elde edilen hidrojen gazı 25°C sıcaklıkta su üzerinde toplanmıştır. 1.00 atm basınçta toplanan gazın hacmi 246 mL'dir. Tepkimede kullanılan sodyum kaç gramdır? (25°C'da suyun buhar basıncı = 0,0313 atm).

5.72 Bir çinko metali örneği aşırı hidroklorik asitle tamamen tepkimeye girmiştir:

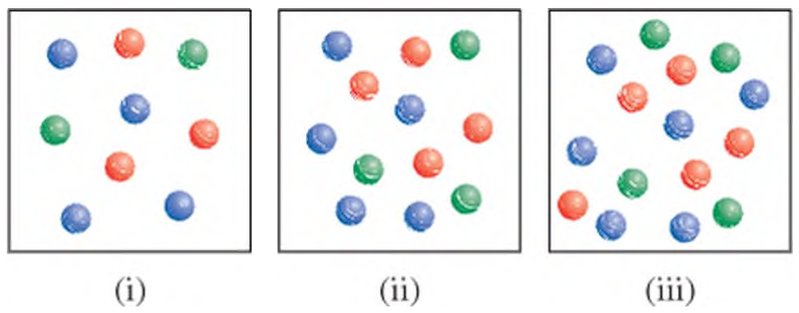
$$Zn(k) + 2HCl(sudа) \longrightarrow ZnCl_2(sudа) + H_2(g)$$

Üretilen hidrojen gazı 25°C'da Şekil 5.15'de gösterilen düzeneğe benzer bir düzenek kullanılarak su üzerinde toplanmıştır. Gazın hacmi 7,80 L ve basıncı 0.980 atm'dir. Tepkimede harcanan çinko metalinin miktarını gram cinsinden hesaplayınız. (25°C'da suyun buhar basıncı = 23,8 mm Hg)

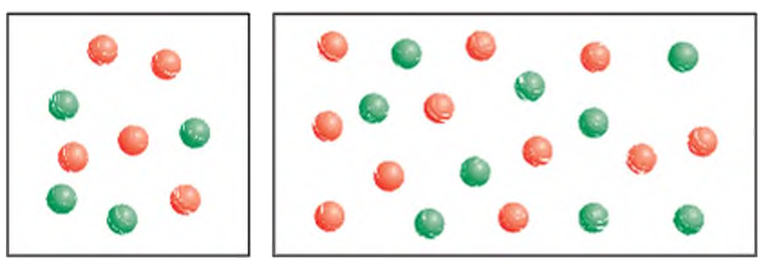
5.73 Derin deniz dalgıçları için helyum oksijen gazı ile karıştırılır. Dalgıç toplam basıncın 4.2 atm olduğu derinliğe kadar inmek zorunda ise, karışımdaki hacimce oksijen yüzdesini hesaplayınız. Bu derinlikte oksijenin kısmi basıncı 0,2 atm değerinde tutulur.

5.74 Bir amonyak (NH_3) gazı örneği, ısıtılmış demir yünü üzerinde tamamen azot ve hidrojen gazlarına ayrıştırılmıştır. Toplam basınç 866 mmHg ise, azot ve hidrojen gazlarının kısmi basınçlarını hesaplayınız.

5.75 Sayfa 219'da(aşağıda) gösterilen kapların üç farklı gaz içerdiğini düşününüz. Kapların hepsi aynı sıcaklık ve hacme sahiptir. (a) Hangi kapta A (mavi küre)nın kısmi basıncı en küçüktür? (b) Hangi kapta B (yeşil küre) nin kısmi basıncı en yüksektir?



5.76 Aşağıda verilen sağdaki kutunun hacmi soldaki kutunun hacminin iki katıdır. Kutular aynı sıcaklıkta helyum (kırmızı) atomları ve hidrojen (yeşil) moleküller içermektedir. (a) Hangi kutunun toplam basıncı daha yüksektir? (b) Hangi kutuda helyumun kısmi basıncı daha düşüktür?



Gazların Kinetik Molekül Kuramı

Tarama Soruları

5.77 Gazların kinetik molekül kuramında, temel varsayımlar nelerdir? Kinetik moleküler kuram Boyle, Charles, Avogadro ve Dalton'un kısmi basınçlar yasalarını nasıl açıklar?

5.78 Maxwell hız dağılım eğrisi bize ne anlatır? 200 molekül içeren bir örnek için Maxwell kuramı geçerli midir? Açıklayınız.

5.79 Aşağıdaki iki ifadelerden hangisi doğrudur? (a) Gaz moleküllerinin birbirleriyle çarpışması ile ısı üretilir. (b) Bir gaz ısıtıldığında, moleküller birbiri ile daha sık çarpışırlar.

5.80 Gaz difüzyonu ve efüzyonu arasındaki fark nedir? Graham yasasını ve eşitlik (5.17)'deki terimleri açıklayınız.

Problemler

5.81 O_2 ve UF_6 moleküllerinin 65°C'da hız-kareleri-ortalamasının karekökünü karşılaştırınız.

5.82 Stratosferdeki sıcaklık –23°C'dır. Bu bölgede bulunan N_2, O_2 ve O_3 moleküllerinin hız-kareleri-ortalamasının karekökünü hesaplayınız.

5.83 Bir molekülün ardarda çarpışmaları sırasında aldığı ortalama uzaklığa *ortalama serbest yol* denir. Belirli bir miktar gaz için ortalama serbest yol aşağıdaki büyüklüklere nasıl bağlıdır (a) yoğunluk, (b) sabit hacimde sıcaklık, (c) sabit sıcaklıkta basınç, (d) sabit sıcaklıkta hacim, (e) atomların boyutu?

5.84 Belirli bir sıcaklıkta bir kaptaki altı adet gaz molekülünün hızları 2,0 m/s; 2,2 m/s; 2,6 m/s; 2,7 m/s; 3,3 m/s ve 3,5 m/s dir. Moleküllerin ortalama hızlarını ve hız kareleri ortalamasının karekökünü hesaplayınız. Bu iki değer birbirine çok yakın, fakat hız-kareleri-ortalamasının karekökü her zaman daha büyüktür. Neden?

5.85 Gazların kinetik kuramını esas alarak Graham yasasını [Eşitlik (5.17)] türetiniz.

5.86 ^{235}U izotopu nötron ile bombardıman edildiğinde fizyona uğrar. Ancak, ^{235}U izotopunun bollığu sadece yüzde 0,72'dir. Bunu daha bol bulunan ^{238}U izotopundan ayırmak için uranyum ilk olarak oda sıcaklığının üzerinde kolaylıkla buharlaşabilen UF_6'ya dönüştürülür. Daha sonra $^{235}UF_6$ ve $^{238}UF_6$ gazların karışımı birçok efüzyon basamağına tabi tutulur. Bir basamak efüzyondan sonra ^{238}U'e göre ^{235}U'in zenginleşmesini ifade eden ayırma faktörünü hesaplayınız.

5.87 Glikozun fermantasyonundan elde edilen bir gazın, gözenekli bir bariyerden 15 dakikada geçtiği bulunmuştur. Aynı sıcaklık ve basınç altında, aynı gözenekli engelden eşit hacimli N_2 gazı 12 dakikada geçmektedir. Glikozun fermantasyonundan elde edilen bu gazın mol kütlesini hesaplayınız ve ne olabileceğini öngörünüz.

5.88 Nikel elementi formülü $Ni(CO)_x$ olan gaz halinde bir bileşik oluşturur. Aynı sıcaklık ve basınç altında, metanın (CH_4) bu bileşikten 3.3 kat daha hızlı efüze olduğu gerçeği göz önüne alındığında x'in değeri ne olur?

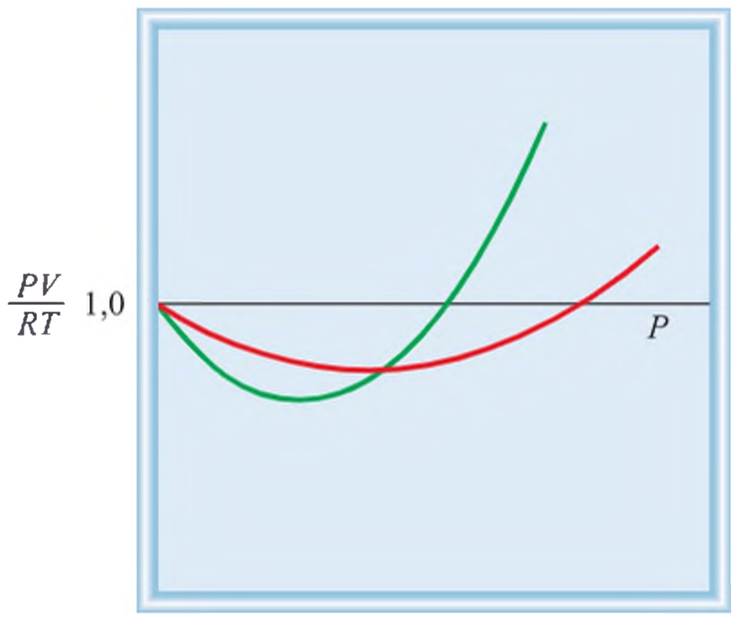
İdeal Davranıştan Sapma

Tarama Soruları

5.89 Gazların her zaman ideal davranmadığını gösteren iki kanıt gösteriniz.

5.90 Hangi koşullarda bir gazın en ideal davranması beklenir? (a) Yüksek sıcaklık ve düşük basınç, (b) Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç, (c) Düşük sıcaklık ve yüksek basınç, (d) Düşük sıcaklık ve düşük basınç.

5.91 Aşağıda ideal olmayan bir mol gaz için iki farklı sıcaklıkta gösterilen P'ye karşı PV/RT grafiği verilmiştir. Hangi eğrinin sıcaklığı daha yüksektir?



5.92 (a) Gerçek bir gaz, hacmi V olan bir balona doldurulmuştur. Gazın düzeltilmiş hacmi V'den daha büyük mü yoksa daha küçük müdür? (b) Amonyak, neon'dan daha büyük bir "a" değerine sahiptir(bak. Çizelge 5.4). Buna göre, amonyak molekülleri arasında ve neon atomları arasındaki çekim kuvvetlerinin gücü hakkında ne söyleyebilirsiniz?

Problemler

5.93 Çizelge 5.4'deki verileri kullanarak, 450 K sıcaklıkta 5,00 L hacim içerisinde hapsedilen 2,50 mol CO_2 gazının uyguladığı gerçek basıncı hesaplayınız. Bunu ideal gaz eşitliğini kullanarak hesapladığımız basınç değeri ile karşılaştırınız.

5.94 27°C sıcaklıkta 1,50 L hacimli bir kaptaki 10,0 mol gaz, 130 atm basınç uygulamaktadır. Bu ideal bir gaz mıdır?

Ek Problemler

5.95 Aşağıdaki olayları gaz yasalarını göz önünde bulundurarak açıklayınız: (a) sıcak bir günde otomobil lastiğindeki basıncın artması, (b) kâğıt bir torbanın patlatılması (c) hava balonunun yükseldikçe genleşmesi, (d) bir ampül patladığında duyulan yüksek ses.

5.96 Aynı sıcaklık ve basınç altında, Ne, N_2 ya da CH_4 gazlarından hangisi en ideal olarak davranır? Açıklayınız.

5.97 Patlayıcı olan nitrogliserin aşağıdaki denkleme göre ayrışır:

$$4C_3H_5(NO_3)_3(k) \longrightarrow 12CO_2(g) + 10H_2O(g) + 6N_2(g) + O_2(g)$$

2.6×10^2 g nitrogliserinden elde edilen gazların 1.2 atm ve 25°C'da toplam hacmini hesaplayınız. Bu şartlar altında gazların kısmi basınçları nedir?

5.98 Bir bileşiğin kaba formülü CH'dir. 200°C sıcaklıkta bu bileşiğin 0,145 gramı 0,74 atm basınçta 97,2 mL hacim kaplamaktadır. Bileşiğin molekül formülü nedir?

5.99 Amonyum nitrit (NH_4NO_2) ısıtıldığında azot gazı vermek üzere ayrışır. Bu özellik bazı tenis toplarını şişirmek için kullanılır. (a) Tepkimenin denkleştirilmiş eşitliğini yazınız. (b) Bir tenis topunu 1.20 atm basınç ve 22°C sıcaklıkta 86,2 mL hacme kadar şişirmek için gereken amonyum nitrit miktarını gram cinsinden hesaplayınız.

5.100 Belli bir Alka-Seltzer ürünü içindeki bikarbonat (HCO_3^-) kütlece %32,5'dir. Bir insan 3,29 gramlık bir tablet yuttuğunda 37°C ve 1,00 atm'de üretilen CO_2'nin hacmini (mL) hesaplayınız. (*İpucu*: midedeki tepkime, HCl ve HCO_3^- arasındadır)

5.101 Sıvı azotun kaynama noktası -196°C'dır. Sadece bu bilgi ışığında, azotun ideal bir gaz olduğunu söyleyebilir misiniz?

5.102 Nikel metalinin saflaştırılmasında, önce nikelin karbon monoksitle birleştirilmesinden tetrakarbonil nikel elde edilir. Tetrakarbonil nikel 43°C'da gazdır:

$$Ni(k) + 4CO(g) \longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

Bu tepkime nikeli diğer katı safsızlıklardan ayırır. (a) 86,4 g Ni'den yola çıkarak 4,00 L hacimli bir kaptaki $Ni(CO)_4$'ün basıncını hesaplayınız (Tepkimenin tamlandığını varsayınız). (b) Bu örnek 43°C sıcaklığın üzerinde ısıtıldığında, gazın basıncının ideal gaz eşitliğine göre beklenenden daha hızlı arttığı gözlenmiştir. Neden? Açıklayınız.

5.103 Karbon dioksitin kısmi basıncı mevsimlere göre değişir. Kısmi basıncın Kuzey Yarım kürede yazın mı yoksa kışın mı daha yüksek olmasını beklersiniz? Açıklayınız.

5.104 Sağlıklı bir yetişkin her nefes alış verişinde yaklaşık $5,0 \times 10^2$ mL gaz karışımını dışarıya verir. 37°C ve 1,1 atm de bu hacimdeki molekül sayısını hesaplayınız. Bu gaz karışımının ana bileşenlerini sıralayınız.

5.105 Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) kabartma tozu olarak adlandırılır. Isıtıldığında kurabiye, çörek ve ekmeğin şişmesini sağlayan karbon dioksit gazı açığa çıkar. (a) 180°C ve 1,3 atm'de, 5.0 g $NaHCO_3$ ısıtıldığında açığa çıkan CO_2 gazının hacmini litre cinsinden hesaplayınız. (b) Amonyum bikarbonat da (NH_4HCO_3) aynı amaç için kullanılmaktadır. Sodyum bikarbonat yerine amonyum bikarbonat kullanılmasının üstünlük ve eksikliklerini belirtiniz.

5.106 1.00 cm^2 kesit alanına sahip bir barometre deniz seviyesinde 76,0 cm civa basıncı ölçer. Bu basınç, dünya yüzeyindeki 1 cm^2 alana bütün havanın yaptığı basınca eşittir. Civanın yoğunluğu 13.6 g/mL ve dünyanın ortalama yarıçapı 6371 km'dir. Dünya atmosferinin toplam ağırlığını kilogram cinsinden hesaplayınız. (*İpucu*: Kürenin yüzey alanı $4\pi r^2$ dir: r kürenin yarıçapıdır.)

5.107 Bazı ticari kanal temizleyicileri iki bileşen içerir: sodyum hidroksit ve alüminyum tozu. Karışım tıkanmış kanala döküldüğünde aşağıdaki tepkime gerçekleşir:

$$2NaOH(suda) + 2Al(k) + 6H_2O(s) \longrightarrow 2NaAl(OH)_4(suda) + 3H_2(g)$$

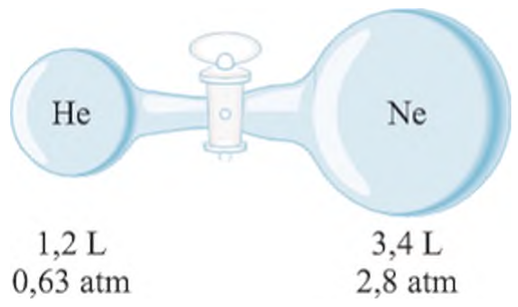
Tepkimede açığa çıkan ısı, yağ gibi tıkayıcıların erimesine yardımcı olur ve hidrojen gazı kanalı tıkayan katıları hareketlendirir. 3,12 g Al, aşırı miktarda NaOH ile tepkimeye girdiğinde oluşan H_2 gazının hacmini STP'de hesaplayınız.

5.108 Saf HCl gazının 25°C ve 108 mmHg'daki hacmi 189 mL'dir. HCl gazı 60 mL suda tamamen çözülmüş ve NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. HCl'yi

nötralleştirmek için 15,7 mL NaOH kullanılmıştır. NaOH çözeltisinin derişimini hesaplayınız.

5.109 Propan (C_3H_8), karbon dioksit ve su buharı vermek üzere oksijenle yanar. (a) Bu tepkime için denkleştirilmiş eşitliği yazınız. (b) 7.45 g propandan üretilebilecek karbon dioksit hacmini STP'de hesaplayınız.

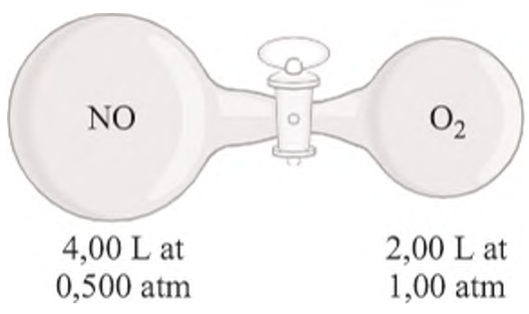
5.110 Aşağıdaki düzeneği göz önünde bulundurunuz. Musluk açıldıktan sonra helyum ve neon'un kısmi basınçlarını hesaplayınız. Sıcaklık 16°C'de sabittir.



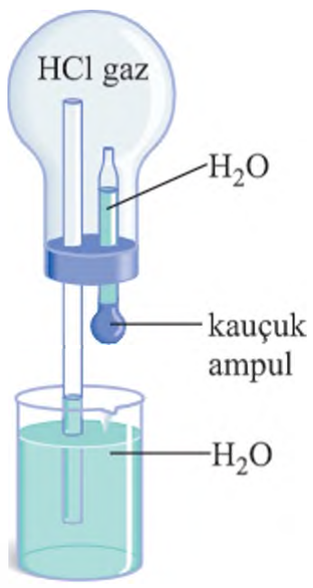
5.111 Azot monoksit (NO) ile moleküler oksijen aşağıdaki gibi tepkimeye girer:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Başlangıçta şekilde görüldüğü gibi NO ve O_2 ayrı kaplardadır. Musluk açıldığında, tepkime hemen sonlanır. Tepkime sonunda hangi gazın arttığını ve ortamda bulunan gazların kısmi basınçlarını hesaplayınız. Sıcaklığın 25°C'de sabit kaldığını varsayınız.



5.112 Şekildeki düzeneği göz önünde bulundurunuz. Camın içine damlalığı sıkmak suretiyle bir miktar su verildiğinde, beherde bulunan su uzun cam boru boyunca yukarıya doğru hareket eder. Bu gözlemi açıklayınız. (*İpucu*: Hidrojen klorür gazı suda çözünür.)

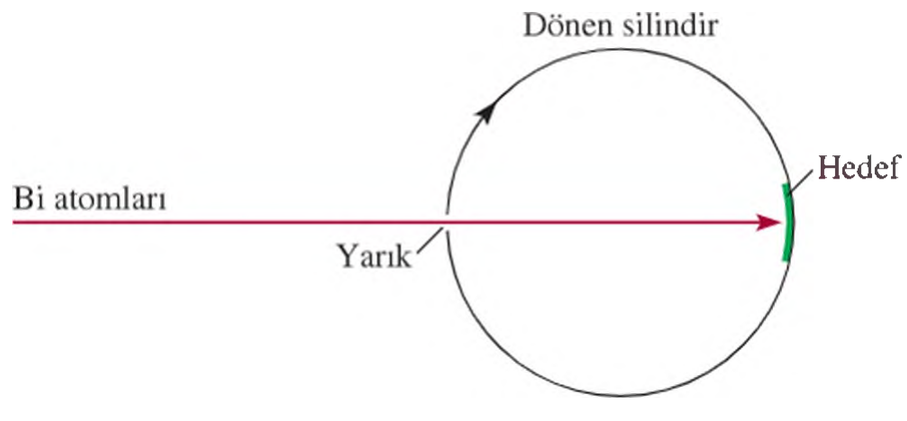


5.113 Kimyasal veya fiziksel yollarla, aşağıdaki gaz karışımlarının kısmi basınçlarını nasıl ölçersiniz. (a) CO_2 ve H_2. (b) He ve N_2.

5.114 $MgSO_4 \cdot xH_2O$ belirli bir hidrat formülüne sahiptir. Bileşiğin 54,2 g'lık miktarı suyunu uzaklaştırmak için bir fırın içerisinde ısıtılır. Uzaklaştırılan suyun oluşturduğu buhar, 2,00 L'lik kapta 120 °C'da 24.8 atm'lik bir basınç oluştursa suyun katsayısı x'i hesaplayınız.

5.115 Kütlesi 7,63 g olan Na_2CO_3 ve $MgCO_3$ karışımı aşırı hidroklorik asit ile tepkimeye sokulur. 1,24 atm ve 26 °C' da üretilen CO_2 gazının hacmi 1.67 L'dir. Bu verilerden karışımdaki Na_2CO_3'ın kütlece yüzde bileşimini hesaplayınız.

5.116 Aşağıdaki şekilde gösterilen düzenek ile atom ve molekül hızları ölçülebilir. Metal atomları demetinin vakum içerisindeki döner silindire gönderildiğini düşününüz. Silındirdeki küçük yarık atomların hedef bölgeye çarpmasına izin verir. Silindir devamlı döndüğü için farklı hızlarda hareket eden atomlar, hedefe farklı konumlarda çarparlar. Zamanla hedef alan üzerinde bir metal tabaka birikir ve tabakanın kalınlığındaki fark Maxwell hız dağılımına uyar. Bir deneyde, 850°C'da bizmut (Bi) atomları hedefi yarığın tam karşısından 2.8 cm uzaklıkta vurmuştur. Silindirin çapı 15,0 cm ve dönüş hızı 130 tur/saniye olarak verilmiştir. (a) Hedefin dönüş hızını (m/s) hesaplayınız. (*İpucu*: Çemberin çevresi $2\pi r$'dir ve r, çemberin yarıçapıdır.) (b) Hedefin 2,80 cm hareketi için gereken süreyi (saniye) hesaplayınız. (c) Bizmut atomlarının hızını belirleyiniz. (c) de bulduğunuz sonucu bizmutun 850°C'daki U_{rms} değeri ile karşılaştırınız. Farkı yorumlayınız



5.117 65 °C'da 2,500 L'lik balona konulan 10,00 g suyun oluşturduğu buharın kütlesini hesaplayınız. (*İpucu*: Kalan sıvı suyun hacmi ihmal edilebilir olduğunu varsayınız; 65 °C'da suyun buhar basıncı: 187,5 mmHg'dır.)

5.118 Ticari olarak, sıkıştırılmış oksijen çelik tüplerde satılır. 120 L'lik bir çelik tüp 22 °C'da 132 atmosferlik basınç altında oksijen ile doldurulursa, oksijenin kütlesi (g) nedir? 1 atm ve 22 °C'da oksijenin hacmi kaç litredir. (gazın ideal davrandığını varsayınız)

5.119 Haşlanmış yumurta kabukları yüksek sıcaklıklarda hızlı termal genleşme nedeniyle bazen çatlar. Kabukların çatlamasına neden olan bir başka sebep daha öneriniz.

5.120 Etilen gazının (C_2H_4) meyveler tarafından yayıldığı ve meyvelerin olgunlaşmasından sorumlu olduğu bilinmektedir. Muzun kapalı bir kâsede, bir kâğıt torbada olduğundan daha hızlı olgunlaşmasının dayandığı temeli açıklayınız.

5.121 Yıllık, yaklaşık 8.03×10^6 ton üre [$(NH_2)_2CO$] gübre olarak kullanılır. Üre, 200°C'da yüksek basınç altında karbon dioksit ve amonyaktan elde edilir(üre ve buhar olarak). 150 atm'de 1,0 ton üre hazırlamak için gerekli amonyağın hacmini (litre olarak) hesaplayınız.

5.122 Bazı tükenmez kalemlerin ana gövdesinde küçük bir delik vardır. Bu deliğin rolü nedir?

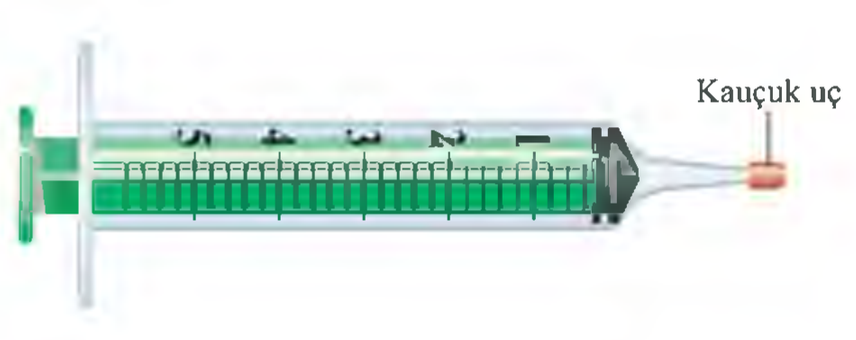
5.123 Gaz yasaları dalgıçlar için hayati öneme sahiptir. Deniz suyunun 33 ft'de uyguladığı basınç 1 atm basınca eşdeğerdir. (a) Bir dalgıcın 33 ft derinlikten suyun yüzeyine nefes vermeksizin hızlı bir şekilde yükseldiğinde çiğerlerindeki gazı düşününüz. Yüzeye ulaştığı zaman çiğerlerinin hacmi kaç kat artar? Sıcaklığın değişmediğini varsayınız. Havadaki oksijenin kısmi basıncı yaklaşık 0.20 atm'dir. (Havanın hacimce yüzde 20'si oksijendir.) Derin deniz dalgıçlarında, dalgıcın kullandığı havanın bileşimi bu kısmi basıncı korumak için değiştirilmelidir. Dalgıça uygulanan toplam basınç 4,0 atm olduğunda oksijen içeriği (hacimce yüzde olarak) ne olmalıdır? (Sabit sıcaklık ve basınçta bir gazın hacmi gazların mol sayıları ile doğru orantılıdır.) (*İpucu*: sayfa 200'deki "Kimya İşbaşında" makalesine bakınız.)

5.124 Azot oksit (N_2O) amonyum nitratın (NH_4NO_3) termal buzunmasından elde edilir. (a) Tepkime için denkleştirilmiş eşitiğini yazınız. (b) Bir deneyde öğrenci, 24 °C ve 718 mmHg'da elde edilen gazın gazın hacmini 0.340 L bulmuştur. Gaz 0,580 g ağırlığında ise gaz sabitinin değerini hesaplayınız.

5.125 İki kap A ve B olarak etiketlenmiştir. A kabı 70 °C'da NH_3 gazı, B kabı ise aynı sıcaklıkta He gazı ihtiva ediyor. NH_3' ın ortalama kinetik enerjisi 7.1×10^{-21} J/molekül ise Ne atomlarının hız karelerinin ortalamasını m^2/s^2 cinsinden hesaplayınız.

5.126 Aşağıdaki moleküllerden hangisinin *a* değeri en büyüktür: CH_4, F_2, C_6H_6, Ne?

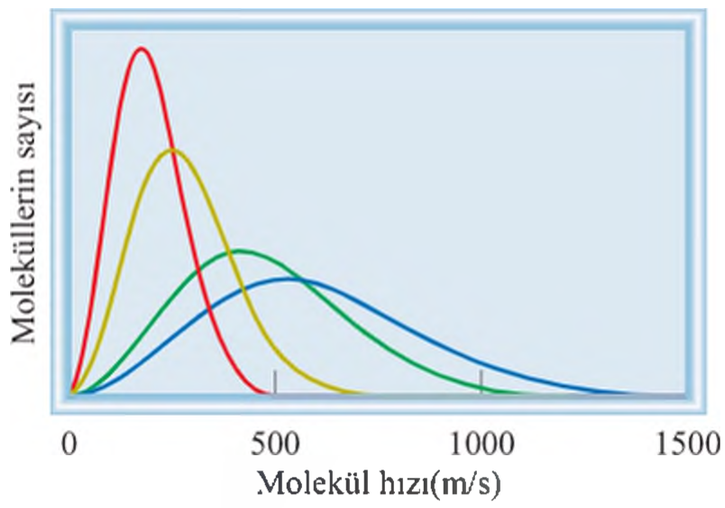
5.127 Aşağıda uygulanan işlem, bir gazın mol kütlesini ölçmek için basit ancak yaklaşık bir yöntemdir. 0,0184 g kütleli bir sıvı, şırınga ile şekilde gösterildiği gibi şırınga içerisine çekilir, şırınga iğnesinin ucu kauçukla kapatılır. Daha sonra şırınga 45°C'a ısıtılmış ısı- banyosuna konur ve sıvı buharlaşır. Buharın son hacmi (pistonun dışarı doğru hareketi ile ölçülen) 5,58 mL ve atmosfer basıncı 760 mmHg'dir. Bileşiğin kaba formülü CH_2 ise, mol kütlesi nedir?



5.128 1995 yılında İngiltere'de bir adam terkedilmiş bir madende yürürken, o sırada havadaki bir değişiklik nedeniyle atmosfer basıncında ani bir düşüş meydana geliyor ve adam boğuluyor. Adamın ölümüne sebep olan şey ne olabilir.

5.129 Karbon dioksit gibi asit oksitler, kalsiyum oksit (CaO) ve baryum oksit (BaO) gibi basik oksitler ile tepkimeye girerek tuz (metal karbonat) oluştururlar. (a) Bu iki tepkimenin denklemini yazınız. (b) Bir öğrenci, 35°C'da ve 746 mmHg basınçda karbon dioksit içeren 1,46 L hacimli bir cam kaba, toplam kütlesi 4.88 g olan BaO ve CaO karışımı eklemiştir. Tepkimeler gerçekleştikten sonra, CO_2 basıncının 252 mmHg'ya düştüğünü görmüştür. Karışımın yüzde bileşimini hesaplayınız. Katıların hacimlerinin ihmal edildiğini varsayınız.

5.130 Aşağıda gösterilen Maxwell hız dağılım eğrilerinin Br_2, CH_4, N_2 ve SO_3 gazlarından hangilerine ait olduğunu belirleyiniz.



5.131 Çalışan bir otomobil motoru saatte 188 g zehirli karbon monoksit (CO) gazı oluşturur. Bu araba 20°C'da yeterince havalandırılmayan 6 m uzunluğunda, 4 m genişliğinde ve 2.2 m yüksekliğinde bir garajda rölantide çalışır şekilde bırakılmıştır. (a) CO'nin oluşma hızını (mol/dak) hesaplayınız. (b) CO'in öldürücü derişimi olan 1000 ppmv (hacimce milyonda bir) değerine ne kadar sürede ulaşılır?

5.132 Yıldızlar arası alan daha çok hidrojen atomu içerir ve bu alan yaklaşık 1 atom/cm^3 derişiminde hidrojen

atomu içerir. (a) H atomları basıncını hesaplayınız. (b) 3 K'de 1.0 g H atomu içeren örneğin hacmini (L) hesaplayınız.

5.133 Mt Everest'in zirvesinde atmosfer basıncı 210 mmHg ve havanın yoğunluğu 0.426 kg/m^3 dür. (a) Havanın mol kütlesi 29.0 g/mol olduğu göz önüne alınarak havanın sıcaklığını hesaplayınız. (b) Havanın bileşiminde herhangi bir değişiklik olmadığını kabul ederek deniz seviyesinden Mt. Everest'in zirvesine çıkıldığında oksijen gaz oranındaki yüzde azalmayı hesaplayınız.

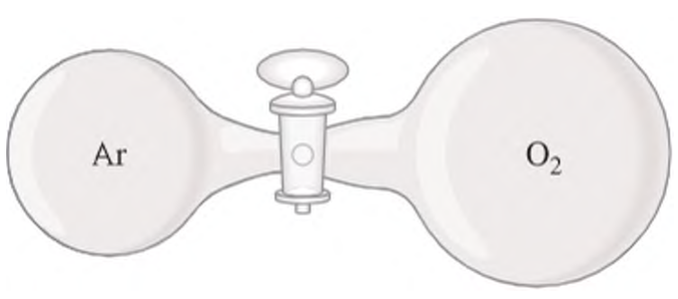
5.134 Bağıl nem oranı, belirli bir sıcaklıkta, havadaki su buharı kısmi basıncının denge buhar basıncına(bak. Çizelge 5.3) oranı(yüzde olarak) olarak tanımlanır. Kuzey Carolina'da bir yaz gününde havadaki su buharının 30 °C'da kısmi basıncı 3,9 × 10^3 Pa'dır. Bağıl nem oranını hesaplayınız.

5.135 Aynı sıcaklık ve basınç altında, neden bir litre nemli havanın ağırlığı bir litre kuru havanınkinden daha azdır? Hava tahminlerinde, yaklaşan bir alçak basınç genellikle yakın bir yağışın öncüsü anlamına gelir. Bu durumu açıklayınız.

5.136 Akciğere giren hava küçük kesecikler olan alveollere kadar ulaşır. Oksijen kana alveollerden geçer. Bir alveolün ortalama yarıçapı 0,0050 cm'dir ve içindeki hava %14 oksijen içerir. Alveoldeki basıncı 1,0 atm ve sıcaklığı 37°C kabul ederek, bir alveolde bulunan oksijen moleküllerinin sayısını hesaplayınız. (*İpucu*: Kürenin hacmi $4/3\pi r^3$'dür, r kürenin yarıçapıdır.)

5.137 Öğrenci bir termometreyi kırar ve 15.2 m uzunluğunda, 6.6 m genişliğinde ve 2,4 m yükseklindeki bir laboratuvar zeminine civanın (Hg) çoğu dökülür. (a) 20 °C sıcaklıkta, buharlaşan civanın kütlesini(g olarak) hesaplayınız (20 °C'da civanın buhar basıncı 1.7 × 10^{-6} atm'dir) (b) Bu değer, hava kalitesinin korunması yönetmenliğine göre havada maksimum izin verilen 0,050 mg Hg/m^3 derişimini aşmakta mıdır? (c) Az miktarlarda dökülen civanın etkisini yok etmenin bir yolu üzerine kükürt tozu serpmektir. Bu olayı fiziksel ve kimyasal yönden açıklayınız.

5.138 Başlangıçta şekilde görüldüğü gibi Ar ve O_2 ayrı kaplardadır. Musluk açıldıktan sonra, karışan gazların basıncı 1,08 atm'dır. Sağdaki kabın hacmini hesaplayınız. Sıcaklığın 20°C'da sabit kaldığını ve gazların ideal davrandığını varsayınız.



5.139 Gaz fazında azot dioksit (NO_2), içerisinde NO_2 ve N_2O_4 bulunduğundan, saf olarak elde edilemez. 25 °C ve 0,98 atm'de, bu gaz karışımının yoğunluğu 2.7 g/L'dir. Herbir gazın kısmi basıncı nedir?

5.140 Sayfa 208'deki "Kimya İşbaşında" makalesi, rubidyum buharının 1,7 × 10^{-7} K'e kadar soğutulmasını anlatmaktadır. Bu sıcaklıkta bir Rb atomunun ortalama kinetik enerjisini ve hız karelerinin ortalamasının karekökünü hesaplayınız.

5.141 Lityum hidrür su ile aşağıdaki tepkimeyi verir:

$$LiH(k) + H_2O(s) \longrightarrow LiOH(suda) + H_2(g)$$

2. Dünya Savaşı sırasında, Birleşik Devletler pilotları LiH tabletleri taşımışlardır. Bunun nedeni, denize düşmeleri durumunda, LiH ile deniz suyunun tepkimesi sonucu oluşan hidrojen gazıyla can yeleği ve cankurtaran botunun şişmesini sağlamaktır. 12°C sıcaklık ve 0.97 atm basınçta 4,1 L hacimli bir cankurtaran yeleğini şişirmek için kaç gram LiH gerekmektedir?

5.142 Mars atmosferinin ana bileşeni karbon dioksittir. Yüzey sıcaklığı 220 K ve atmosfer basıncı yaklaşık olarak 6,0 mmHg'dır. Bu değerleri Mars'daki STP kabul ederek, Mars'da bir mol ideal gazın hacmini (L) hesaplayınız.

5.143 Venüs atmosferi hacimce % 96,5 CO_2, % 3,5 N_2, ve % 0,015 SO_2'den oluşur. Standart atmosfer basıncı 9.0 × 10^6 Pa'dır. Paskal cinsinden gazların kısmi basınçlarını hesaplayınız.

5.144 Bir öğrenci sayfa 191'de gösterilen ampulün hacmini bulmaya çalışıyor. Onun sonuçlarına göre, 23 °C ve 744 mmHg basınçda kuru hava ile dolu ampulün kütlesi = 91,6843 g'dır. Havası boşaltılmış ampulün kütlesi = 91, 4715 g'dır. Havanın bileşimi % 78 N_2, % 21 O_2 ve % 1 argon'dur. Ampulün hacmi (mL) nedir? (*İpucu*: Problem 3.152'de gösterildiği gibi önce havanın ortalama mol kütlesini hesaplayınız.)

5.145 Gazların kinetik kuramı ile ilgili bilgilerinizi, aşağıdaki verilen durumlara uygulayınız. (a) Hacimleri V_1 ve V_2 olan ($V_2 > V_1$) aynı sıcaklıktaki iki cam kapta, eşit sayıda helyum atomları vardır. (i) iki cam kaptaki helyum atomlarının hız kareleri ortalamasının karekökünü(rms) ve ortalama kinetik enerjilerini karşılaştırınız. (ii) Helyum atomlarının kap çeperlerine çarpma frekansı ve çarpma kuvvetlerini karşılaştırınız. (b) Aynı hacme sahip T_1 ve T_2 sıcaklığında ($T_2 > T_1$) iki cam kapta aynı sayıda helyum atomları vardır. (i) İki cam kaptaki helyum atomlarının U_{rms} lerini karşılaştırınız. (ii) Helyum atomlarının kap çeperlerine çarpma frekanslarını ve çarpma kuvvetlerini karşılaştırınız.(c) Eşit hacimli iki cam kapta 74°C'da eşit sayıda helyum ve neon atomları vardır. Şu ifadelerin geçerliliğini yorumlayınız: (i)

Helyum ve neonun U_{rms} leri eşittir. (ii) Her iki gazın ortalama kinetik enerjileri eşittir. (iii) Her bir helyum atomunun U_{rms} değeri 1.47×10^3 m/s dir.

5.146 Aldığımız her nefesin, ortalama olarak, Wolfgang Amadeus Mozart'ın (1756-1791) bir kerede verdiği nefesteki kadar molekül içerdiği söylenmektedir. Aşağıdaki hesaplamalar bu ifadenin geçerliliğini göstermektedir. (a) Atmosferde bulunan toplam molekül sayısını hesaplayınız. (*İpucu*: Problem 5.91'deki sonuçları ve havanın mol kütlesini, 29 g/mol, kullanınız). (b) Her nefesin (alma veya verme) 500 mL hacme sahip olduğunu varsayarak, insanın vücut sıcaklığında (37°C) verilen her nefesteki molekül sayısını hesaplayınız. (c) Mozart'ın yaşam süresi tam olarak 35 yıl alınırsa, bu sürede verdiği nefeslerdeki toplam molekül sayısını hesaplayınız (Bir insan dakikada ortalama 12 defa nefes alır). (d) Mozart tarafından nefesle verilen moleküllerin sayısının atmosferde bulunan toplam molekül sayısına oranını hesaplayınız. Her nefes alışımızda kaç tane Mozart molekülünü içimize çekmekteyiz? Cevabınızı bir anlamlı rakama yuvarlayınız. (e) Bu hesaplamalardaki üç önemli varsayımı belirtiniz.

5.147 He atomları hangi sıcaklıkda, 25 °C'da N_2 molekülünün sahip olduğu u_{ms} değerine sahip olur?

5.148 İdeal gaz gibi davrandığını kabul ederek, 1.0 atm ve 100°C'de su buharı molekülleri arasındaki uzaklığı (nanometre) hesaplayınız. Bu hesaplamayı 100°C'da sıvı su için tekrarlayınız (bu sıcaklıkta suyun yoğunluğu 0.96 g/cm^3 dür). Sonuçlarınızı yorumlayınız. (Su molekülünü küresel farzederek, çapını 0.3 nm olarak alınız). (*İpucu*: önce su moleküllerinin sayıca yoğunluğunu hesaplayınız. Sonra, sayıca yoğunluğu bir yöndeki molekül sayısını veren doğrusal yoğunluğa çeviriniz).

5.149 Soy gazlardan hangisi hiçbir koşulda ideal davranış göstermez? Neden?

5.150 Barometrik formül olarak bilinen bir bağıntı ($P = P_0 e^{-Mgh/RT}$), yükseklik ile atmosfer basıncının değişimini değerlendirmede oldukça kullanışlıdır. Bu eşitlikteki, P ve Po sırasıyla h yüksekliğindeki ve deniz seviyesindeki basınçlar olup g ise yer çekim ivmesidir(9,8 m/s^2). Eşitlikteki $\mathcal{M}$, havanın ortalama mol kütlesi (29,0 g/mol). R gaz sabitidir. 5 °C sabit sıcaklık ve Po = 1,0 atm koşullarında 5,0 km yükseklikteki atmosferde basıncı hesaplayınız.

5.151 5.72 gramlık grafit numunesi 68.4 g O_2 ile 8.00 litrelik bir balonda ısıtılıyor.

$$C(\text{grafit}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Tepkime tamamlandıktan sonra, balonun içindeki sıcaklık 182 °C olduğuna göre, toplam basınç nedir?

5.152 Belirli bir sıcaklıkta, eş molar H_2 ve D_2 karışımı küçük bir delikten efüzleniyor. Delikten geçen gazların bileşimini (mol kesri olarak) hesaplayınız. D_2'nin mol kütlesi 2.014 g/mol'dur.

5.153 6,26 g'lık kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) ve magnezyum karbonat ($MgCO_3$) içeren numunenin tamamı hidroklorik asit (HCl) ile tepkimeye girerek 48 °C ve 1,12 atm'de 1,73 L CO_2 oluşturuyor. Karışımın kütlece yüzdesini hesaplayınız.

5.154 6,11 g Cu-Zn alaşım örneğinin HCl ile tepkimesinden hidrojen gazı üretilir. 22 °C ve 728 mmHg basınçda hidrojen gazının hacmi 1.26 L ise, alaşımdaki Zn'nin yüzde bileşimi nedir? (*İpucu*: Cu hidroklorik asit ile tepkime vermez)

5.155 Bir depo şefi, 25,0 galonluk kısmen dolu bir aseton varilinin içeriğini, atmosfer basıncının 750 mmHg olduğu18°C'daki bir günde hesaplar ve 15.4 galon aseton kaldığını bulur. Varili mühürledikten sonra, bir asistan, varili organik laboratuvarına çıkarırken düşürür. Varil ezilmiş ve bundan dolayı iç hacmi 20,4 galona düşmüştür. Kazadan sonra varil içindeki toplam basınç nedir? Asetonun 18°C'da buhar basıncı 400 mmHg'dır. (*İpucu*: Varil mühürlendiğinde, varil içindeki basınç hava ve asetonun toplam basıncına eşit olup bu basınç da atmosfer basıncına eşittir.)

5.156 29,7 mL He 2.00 dakikada küçük bir delikten efüzleniyor. Aynı sıcaklık ve basınç altında 10 mL CO ve CO_2 karışımı aynı sürede efüzleniyor. Karışımın hacimce yüzde bileşimini hesaplayınız.

5.157 Şekil 5.22'daki çizime bakarak (a) Neden gazlara ait eğriler düşük basınçlarda yükselmeden önce yatay gösterilen ideal gaz çizgisinin altında inişe geçer ve daha sonra bu çizginin üstünde yükselir? (b)Neden çok düşük P'de hepsi 1'e doğru yaklaşır? (c) İdeal gaz çizgisinde kesişme noktası ne anlam ifade eder? Bu nokta, gazın ideal olduğu anlamına mı gelir?

5.158 Metan (CH_4) ve etan (C_2H_6) karışımı 294 mmHg basınç altında bir kap içerisinde saklanır. Gazlar havada yakıldığında CO_2 ve H_2O oluşur. Aynı başlangıç sıcaklıklığı ve hacim koşulunda, CO_2 basıncı 356 mmHg ölçüldüğüne göre gazların mol kesrini hesaplayınız.

5.159 Gazların kinetik teorisini kullanarak ısınan havanın neden yükseldiğini açıklayınız.

5.160 van der Waals denklemindeki b'nin fiziksel anlamını kavramanın bir yolu, ihmal edilen hacmi hesaplamaktır. Benzer iki atom arasındaki en yakın mesafenin bu atomların yarıçapları toplamı (2r) olduğunu varsayalım. (a) Bir atom diğer bir atomun

merkezine nüfuz edemeyeceğinden herbir atomun çevresindeki hacmi hesaplayınız. (b) elde ettiğiniz (a)'daki sonuçtan 1 mol atom için ihmal edilen hacmi hesaplayınız(bu b sabitidir). İhmal edilen bu hacmi 1 mol atomun toplam hacmi ile karşılaştırınız?

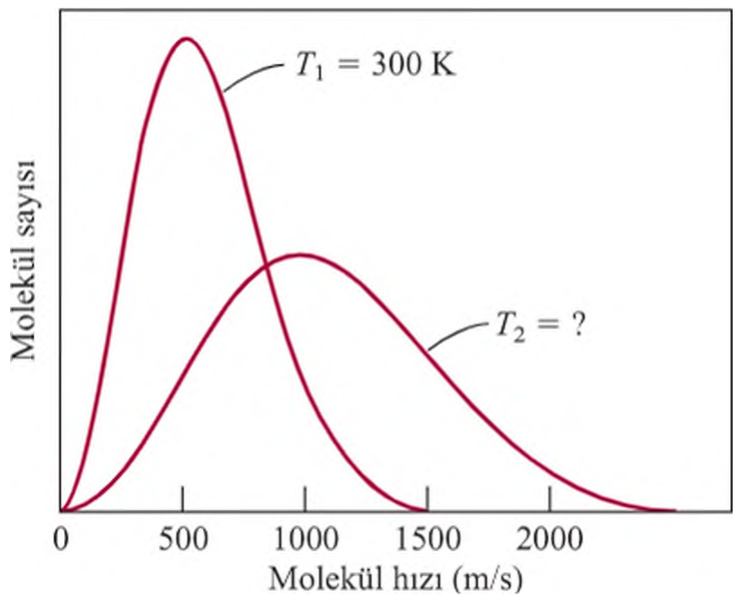
5.161 Çizelge 5.4'de verilen van der Waals sabitlerini kullanarak pikometre cinsinden argonun yarıçapını hesaplayınız. (*İpucu:* Problem 5.160'a bakınız.)

5.162 Aynı sıcaklıkta hız karelerinin ortalamasının karekökü, hidrojen iyodürün (HI) 2.82 katı olan gazı belirleyiniz.

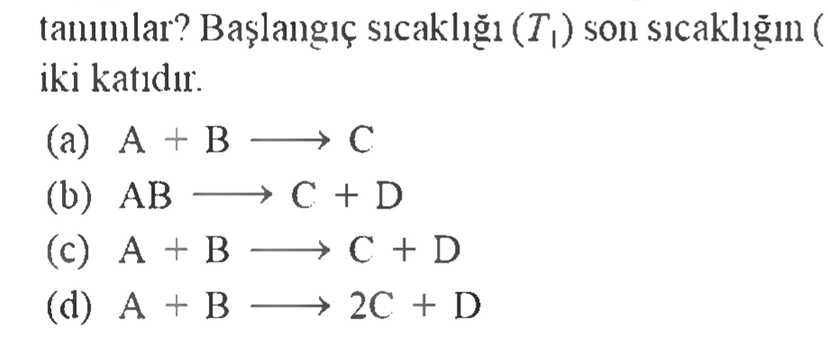
5.163 5,00 mol NH_3 örneği 300 K'de 1,92 L'lik bir kap içinde muhafaza ediliyor. İdeal gaz eşitliğini ve van der Waals eşitliğini kullanarak gazın basıncını ve yüzde hatayı hesaplayınız.

5.164 Belirli bir gaz oksitin 20 °C'de hız karelerin ortalamasının karekökü 493 m/s'dır. Bileşiğin molekül formulü nedir?

5.165 Şekil 5.17'de herbir hız dağılım eğrisinin tepe noktası en çok molekül sayısına sahip olduğundan, olası en büyük hıza (U_{mp})sahip molekülleri gösterir. Bu $u_{mp} = \sqrt{2RT/\mathcal{M}}$ ile verilir. (a) 25°C'da azotun U_{mp} değeri ile U_{ms} değerini karşılaştırınız. (b) Aşağıdaki diyagram ideal bir gazın T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki Maxwell hız dağılımını gösterir. T_2 değerini hesaplayınız.



5.166 Bir gaz tepkimesi, sabit basınç ve hacimde aşağıda gösterilen bir silindir içerisinde gerçekleşir. Aşağıdaki denklemlerden hangisi tepkimeyi en iyi tanımlar? Başlangıç sıcaklığı (T_1) son sıcaklığın (T_2) iki katıdır.



5.167 350 K ve 6,63 atm'de hacmi 20,2 L olan bir kap içinde gaz halindeki bir hidrokarbon örneği (C ve H atomları içeren) 205,1 g CO_2 ve 168.0 g H_2O oluşturmak üzere aşırı oksijen ile tepkime verir. Hidrokarbonun molekül formulü nedir?

5.168 Şekilde görüldüğü gibi, A (kırmızı) ve B (yeşil) gazlarını içeren üç balon bulunmaktadır.(i) (a)'nın basıncı 4.0 atm ise (b) ve (c)'nin basıncı nedir? (ii) Musluklar açıldıktan sonra herbir gazın kısmi basıncını ve toplam basıncını hesaplayınız. (a) ve (c)'nin hacmi 4,0 L (b)'nin hacmi 2,0 L'dir. Sıcaklık sistemin her tarafında aynıdır.



(a) $A + B \longrightarrow C$

(b) $AB \longrightarrow C + D$

(c) $A + B \longrightarrow C + D$

(d) $A + B \longrightarrow 2C + D$

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

5.171 Hangisi daha büyük kütleye sahiprir: Belirli bir T ve P'de bulunan V hacmindeki hava numunesi mi, yoksa aynı hacimli aynı sıcaklık ve basınçtaki hava artı su buharı içeren numune mi?

5.172 14,5 L hacimli bir balonda 1.25 mol helyum bulunmaktadır. He atomları arasındaki ortalama mesafeyi (nanometre cinsinden) tahmin ediniz.

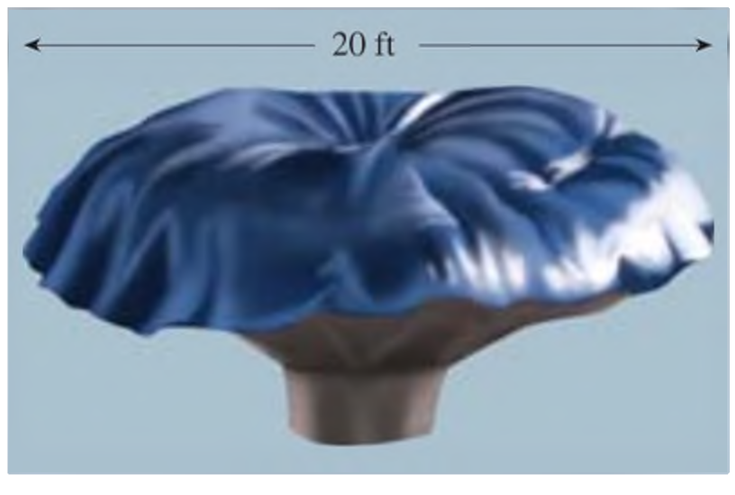
5.173 Hiperbarik oksijen tedavisi (HBOT) yanıklar, kan akışını engelleyen ezilme yaralanmaları ve karbon monoksit zehirlenmesi gibi dokuya zarar veren enfeksiyonların tedavisinde çok etkilidir. Bununla birlikte, diğer hastalıklara (örneğin otizm, çoklu doku sertleşmesi) uygulanmasında bazı tartışmalara yol açmıştır. Aşağıda tipik bir oksijen hiperbarik oda gösterilmiştir. HBOT altı atmosfer basınca kadar çıkılmasına rağmen daha çok düşük basınçlarda uygulanmaktadır. (a) Bu oda 3 atm basınçta saf oksijen ile doldurulsa, kaç mol oksijen ihtiva eder. (b) Tamamen dolu bir tankın 2500 mol oksijen içerdiği göz önüne alındığında, tek bir oksijen tankı ile oda kaç kere doldurulabilir.



5.174 (a) Flöresan ampul çok küçük bir miktarda civa içerir ve bu civa buharı yaklaşık 1×10^{-5} atm' lik bir basınç sağlar. Hg atomları elektirik ile uyarıldığı zaman UV ışığı yayar ve bu ışık tüpün içyüzeyini kaplayan fosfor'u uyararak görünür beyaz ışık yayar. İşyerlerindeki, uzun ince floresan tüpte bulunan civa buharının kütlesini tahmin ediniz. (b) Evlerde kullanılan sıradan tungsten ampuller, tungstenin süblimleşmesini önlemek için yaklaşık 0.5 atm'lik argon gazı ile doldurulur. Böyle bir ampul içindeki argon gazının mol sayısını tahmin ediniz.

5.175 (a) Aynı sıcaklıkta, bir bisiklet lastiğini 5.0 atm basınçta hava ile doldurmak için kullanılan 1.0 atm ve 22 °C'daki havanın hacmini hesaplayınız (5.0 atm'in, göstergede izlenen basınç olduğunu ve lastiğin içindeki basınç ile atmosfer basıncı arasındaki fark olduğunu unutmayınız.) (b) Lastik, el pompası kullanılarak 1.0 atm basınca sahip hava ile pompa içindeki havanın tamamının lastik içerisine sıkıştırılmasıyla doldurulur. Pompanın hacmi, lastiğin hacminin yüzde 33'ü ise pompanın üç tam vuruşu sonrası lastiğin gösterge basıncı ne olur?

5.176 15 Ekim 2009 tarihinde şöyle bir olay oldu. Ev yapımı bir helyum balonu serbest bırakılarak ve 6 yaşındaki bir çocuğun balon ile sürüklenerek gittiğine, yetkililer inandırılmak istendi (olayın daha sonra bir aldatmaca olduğu ortaya çıktı). Balon 50 milden daha fazla hareket ettikten sonra 7000 ft yüksekliğe ulaştı ve şekli ile genişliği aşağıdaki gösterimdeki gibi oldu. Havalanan bu balon ne kadar ağırlığı kaldırabilir? (Bir helyum balonu, balonun içerdiği helyumun kütlesi ile aynı balonun hava ile dolu düşünüldüğündeki kütle farkı kadar bir kütleyi kaldırabilir). Sizce, bu balon gerçekten 6 yaşındaki bir çocuğu kaldırabilir mi?



Alıştırmaların Cevapları

5.1 0.986 atm. **5.2** 39.3 kPa. **5.3** 9,29 L. **5.4** 30,6 L. **5.5** 4.46 x 10^3 mmHg. **5.6** 0,68 atm. **5.7** 2.6 atm. **5.8** 13,1 g/L. **5.9** 44,1 g/mol. **5.10** B_2H_6. **5.11** 96.9 L. **5.12** 4,75 L. **5.13** 0,338 *M*. **5.14** CH_4: 1.29 atm; C_2H_6: 0.0657 atm; C_3H_8: 0.0181 atm. **5.15** 0.0653 g. **5.16** 321 m/s. **5.17** 146 g/mol. **5.18** 30,0 atm; 45,5 atm ideal gaz eşitliğinden.

Oksijen Azalması†

Eylül 1991'de, dört erkek ve dört kadın başka bir gezegende kullanılabilecek bir koloni modeli tasarlama ve inşa etme fikrini test etmek için, kendi kendine yeten ekosisteme yani Biyosfer II olarak bilinen dünyanın en büyük cam balonuna girdiler. Biyosfer II (Dünya. Biyosfer I olarak kabul ediliyor) tropik yağmur ormanı, ova, bataklık, çöl ve tarım alanı ile tamamen kendi kendine yeterli olması için amaçlanmış 12 dönümlük mini bir dünyadır. Bu benzersiz deney 2 - 3 yıl boyunca devam etmesine rağmen, projenin tehlikeli olabileceğine ilişkin işaretler de vardı.

Cam balon kapatıldıktan kısa bir sure sonra, tesis içindeki sensörler karbon dioksitin hacimce yüzde olarak 0,035 ya da 350 ppm (ppm: milyonda bir kısım) seviyesine yükseldiğini, Biyosfer II atmosferindeki oksijen derişiminin ise hacimce yüzde 21 seviyesinden daha aşağıya düşmüş olduğunu gösterdi. Oksijen seviyesi endişe verici bir şekilde her ay yaklaşık olarak yüzde 0,5 oranında düşmeye devam ederken, karbon dioksit seviyesi artmaya devam etti. Mürettebat, denizaltılarda olduğu gibi aşırı CO_2'i uzaklaştırmak için elektrikle çalışan, kimyasal temizleyicileri devreye soktu. Kademeli olarak 4000 ppm'de sabitleştirilen CO_2 seviyesi hala yüksekti, ancak tehlikeli değildi. Buna karşın oksijen kaybı durmadı. Ocak 1993'e kadar 16 ay boyunca, oksijen derişiminin yüzde 14'e düştüğü ve bu oranın 4360 m (14.300 ft) yükseklikteki bir havada bulunan O_2 derişimine eşdeğer olduğu anlaşıldı. Bu arada mürettebat normal görevlerini yerine getirmekte problem yaşamaya başladı. Buna göre onların güvenliği için Biyosfer II içerisine saf oksijen pompalamak gerekliydi.

Biyosfer II içinde bulunan bitkilerin tamamının fotosentezi sonucuna oksijen üretimi daha büyük olmalıydı. Acaba oksijen derişimi neden bu kadar düşük bir seviyeye düştü? Kaybın küçük bir kısmı beklenmeyen bulutlu havada bitkilerin genelde yavaş büyümesine bağlandı. Bir diğeri, topraktaki demirin oksijenle tepkimeye girerek demir (III) oksiti veya pası oluşturmasıydı. En mantıklı hipotez ise, mikropların (mikroorganizmaların) bitki büyümesini sağlamak amacıyla toprağa ilave edilmiş olan aşırı organik maddelerin metabolik tepkimesi için oksijeni kullanılmasıydı. Durumun da zaten böyle olduğu ortaya çıktı.

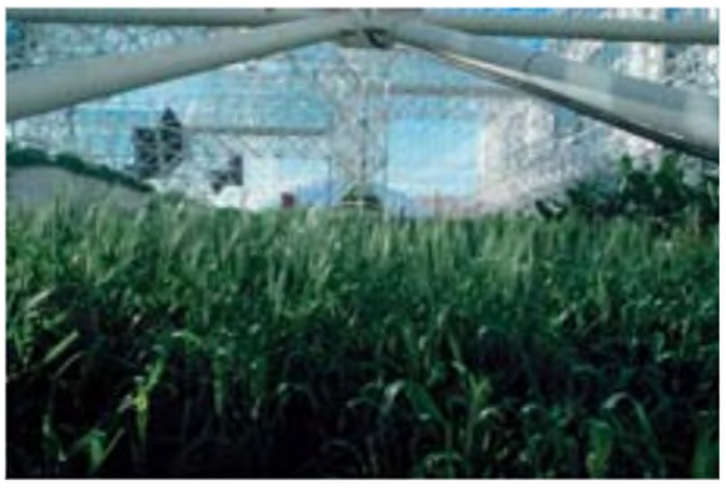
Oksijendeki azalma sebebinin belirlenmesi başka bir sorunuda ortaya çıkardı; metabolizma karbon dioksit üretmektedir. Ancak, mikroorganizmalar tarafından tüketilen oksijen miktarı temel alındığında, CO_2 seviyesi 40000 ppm olmalıydı ki, bu da ölçülenden 10 kat fazlaydı. Peki, bu gazın fazlası ne oldu? Bilim insanları, sudaki ve topraktaki bileşiklerin CO_2 ile tepkimelerini inceledikten sonra, Biyosfer II içindeki CO_2 kaybının gizemini anladılar. Acaba büyük miktarda CO_2 Biyosfer II içerisindeki beton tarafından mı tüketilmektedir!

Beton'un yapısı kum ve çakıl karışımından oluşmaktadır. Kum ve çakıl, bağlayıcı madde işlevi gören kalsiyum silikat hidrat ve kalsiyum hidroksitin bir karışımı ile bir arada tutulur. Kalsiyum hidroksit, CO_2'in bahsedilen bu gizeminde anahtar rol oynayan bir bileşendir. Betonun gözenekli yapısı içine karbon dioksit dağılır, sonra da kalsiyum karbonat ve su oluşturmak üzere kalsiyum ile tepkimeye girer.

$$Ca(OH)_2(k) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(k) + H_2O(s)$$

†Şu kaynaktan izin alınarak uyarlanmıştır: "Biosphere II: Out of Oxygen," by Joe Alper, CHEM MATTERS, February, 1995, p. 8. Copyright 1995 American Chemical Society.





Biyosfer II'de bitki örtüsü.

Normal koşullar altında, bu tepkime yavaş ilerler. Fakat Biyosfer içindeki CO_2 derişimi normalden çok daha fazla olduğu için tepkime çok daha hızlı ilerlemiştir. Gerçekten de, sadece 2 yıl içerisinde. Biyosfer II'nin betonunda 2 cm'den daha fazla derinliğe kadar $CaCO_3$ birikmiştir. Yaklaşık 10000 m^2 beton, 500000 ila 1500000 mol CO_2'i bünyesinde saklamıştır.

Diğer yandan, $Ca(OH)_2$ ve CO_2 arasındaki tepkime sonucu üretilen su başka bir sorun oluşturdu: CO_2, bu su ile karbonik asit (H_2CO_3) oluşturmak üzere tepkimeye girmiş ve oluşan karbonik asit tarafından üretilen hidrojen iyonları betondaki demir çubukları korozyona uğratarak zayıflatmıştır. Bu durumda, geçirgen olmayan bir kaplama ile tüm beton yüzeyler boyanarak su geçirmez hale getirildi.

Bu arada, toprakta daha az organik madde bulundurarak ve aynı zamanda tarım alanlarında ilave ışıklarla fotosentez artırılarak, oksijendeki düşüş (ve böylece karbon dioksitdeki artış) yavaşlatıldı. Bu proje olgunlaşmadan yarım kaldı ve 1996'da sonlandırıldı. Tesis ise bir bilim eğitimi ve araştırma merkezi haline dönüştürüldü. 2011 yılı itibarıyla, Biyosfer Arizona Üniversitesi yönetimine devredildi.

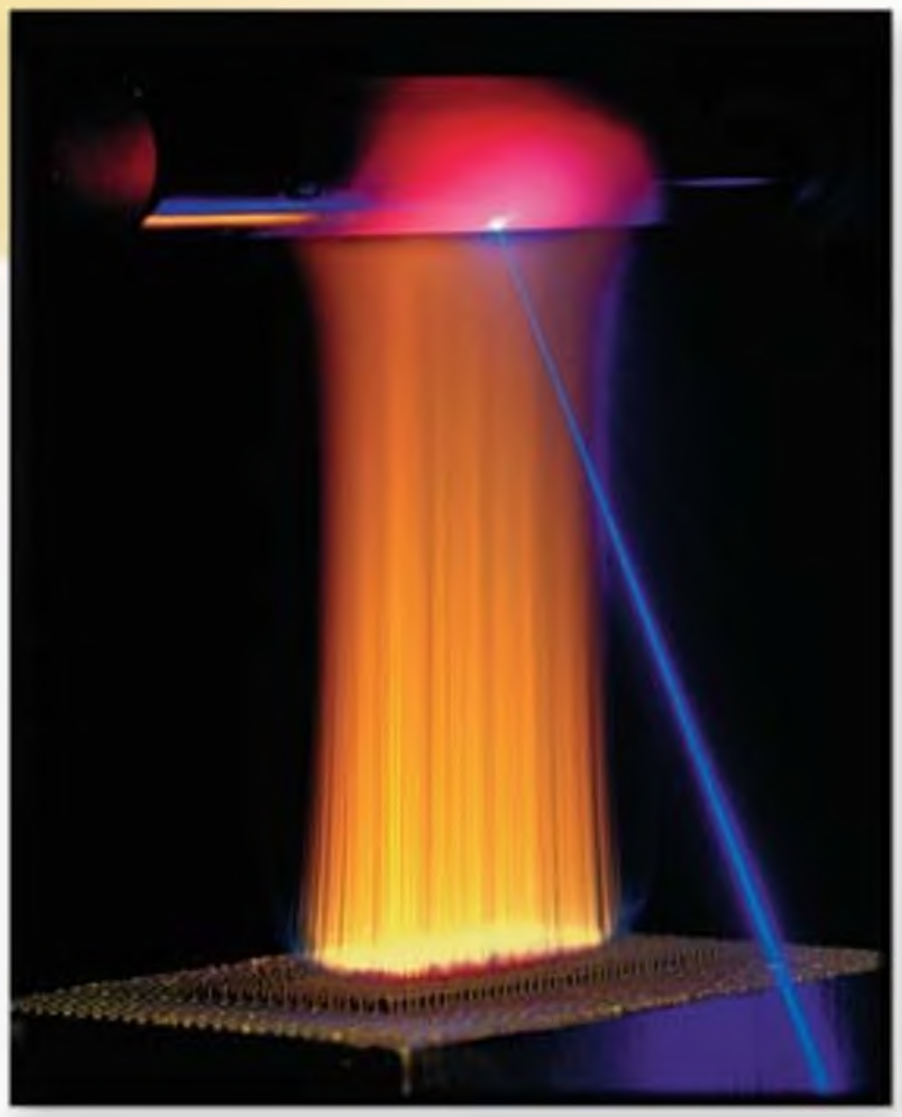
Biyosfer II deneyi, dünya ve üzerinde yaşayanlar hakkında birçok şey öğrenebileceğimiz ilginç bir projedir. Hiç bir şey olmasa bile, bu proje bize Dünya'nın ekosistemlerinin nasıl karmaşık olduğunu ve çok küçük ölçekte bile olsa doğanın taklit edilmesinin ne kadar zor olduğunu öğretmiştir.

Kimyasal İpuçları

1. Kimyasal bir işlemle karbon dioksiti uzaklaştırmak için ne kullanırsınız?
2. Karbonhidrat metabolizması, karbonhidratların oksijenle tepkimeye girerek karbon dioksit ve su oluşturması süreci iken, fotosentez ise su ve karbon dioksiti karbonhidrat ve oksijene dönüştüren bir süreçtir. Karbonhidratları temsilen glikozu ($C_6H_{12}O_6$) kullanarak, bu iki süreci yazınız.
3. Neden Biyosfer II'den dış dünyaya O_2 difüzyonu, oksijen azalmasının olası bir nedeni olarak düşünülmedi?
4. Karbonik asit iki protonlu bir asittir. Bu asitin sudaki basamaklı ayrışmasını gösteren eşitlikleri yazınız.
5. Biyosfer II gibi bir yapıyı inşa etmek için, bir gezegen seçiminde düşünülmesi gereken faktörler nelerdir?

Bölüm 6

Termokimya



Metanın yanması ile oluşan alevdeki taneciklerin görüntü lazerle analizi.

Bölüm Başlıkları

6.1 Enerjinin Doğası ve Enerji Çeşitleri

6.2 Kimyasal Tepkimelerde Enerji Değişimleri

6.3 Termodinamiğe Giriş

6.4 Kimyasal Tepkimelerin Entalpileri

6.5 Kalorimetri

6.6 Standart Oluşum Entalpisi ve Tepkime

6.7 Çözelti Isısı ve Seyrelme

Toplu Bakış

- Önce, enerjinin doğasını ve ilke olarak birbirine dönüşebilen farklı enerji türlerini inceleyerek başlayacağız. (6.1)
- Daha sonra, kimyasal tepkimelerde enerji değişimini konu alan termokimyayı öğreneceğiz. Tepkimelerin çok büyük bir kısmının endotermik (ısı alan) veya ekzotermik (ısı veren) olduğunu göreceğiz. (6.2)
- Termokimya, enerjinin korunumu yasasına dayanır ve termodinamiğin birinci yasası olarak bilinen geniş bir konunun bir bölümüdür. İç enerji değişiminin ısı ve işteki değişim olduğunu göreceğiz (6.3)
- Bundan sonra, sabit basınç koşullarında yürütülen işlemlerde kullanılan ve entalpi olarak adlandırılan yeni bir enerji terimi ile tanışacağız. (6.4)
- Tepkime ısısını ölçmenin yollarını (kalorimetri), özgül ısı ve ısı kapasitesinin anlamını, deneysel bir iş için kullanılan nicelikleri öğreneceğiz. (6.5)
- Tepkenlerin ve ürünlerin oluşum entalpileri bilinirse, tepkime entalpisi hesaplanabilir. Bu nicelikleri ya doğrudan yöntemle elementlerinden veya ısının toplanabilirliğine dayanan Hess yasası ile belirlemenin yollarını tartışacağız. (6.6)
- Son olarak, bir çözücüde madde çözündüğünde çözelti ısısı değişimini, bir çözelti seyreltildiğinde seyrelme ısısı değişimini inceleyeceğiz. (6.7)

Her kimyasal tepkime başlıca iki yasaya uyar: kütlenin korunumu ve enerjinin korunumu yasası. Tepkimeye girenler ve ürünler arasındaki kütle ilişkilerini Bölüm 3'de inceledik. Burada kimyasal tepkimelere eşlik eden enerji değişimlerini inceleyeceğiz.

6.1 Enerjinin Doğası ve Enerji Çeşitleri

"Enerji" çok kullanılan bir terimdir ve daha çok soyut bir kavramı ifade eder. Örneğin kendimizi yorgun hissettiğimizde enerjim kalmadı deriz. Yenilenemeyen *enerji* kaynaklarına seçenek olarak yeni enerji kaynaklarının bulunması gerektiği hakkında yazılar okuruz. Maddenin aksine, *enerji* etkileriyle bilinir. Görülemez, dokunulamaz, koklanamaz ve tartılamaz.

Enerji genellikle iş *yapabilme kapasitesi* olarak tanımlanır. Bölüm 5'de işi "kuvvet × yol" olarak tanımlamıştık. Kitabın ilerleyen kısımlarında göreceğimiz gibi diğer iş çeşitleri de vardır. Bütün enerji çeşitleri iş yapabilme potansiyeline sahiptir (yani kuvvet uygulayarak mesafe kazandırır). Ancak, enerji türlerinin hepsi kimya konusu ile aynı derecede ilişkili değildir. Örneğin, bir gelgit olayındaki enerji yararlı bir işe çevrilebilir, ancak bunun kimya ile ilişkisi en az düzeydedir. Kimyacı, ***işi*** *bir süreçten kaynaklanan enerji değişimi* olarak tanımlar. Kinetik enerji, hareketli bir cisimden kaynaklanan enerji şeklidir ve kimyacıları da ilgilendirir. Diğer bazı enerji çeşitleri ise ışıma enerjisi, ısı enerjisi, kimyasal enerji ve potansiyel enerjidir.

Kinetik enerji Bölüm 5'de incelendi. (s.202)

Işıma enerjisi veya *güneş enerjisi, güneşten gelir* ve Dünya'nın birincil enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi, atmosferi ve Dünyanın yüzeyini ısıtır, fotosentez olarak bilinen süreçle bitkilerin büyümesini sağlar ve iklimleri etkiler.

Isı enerjisi, *atom ve moleküllerin rastgele hareketleriyle ilişkilidir.* Isı enerjisi genellikle sıcaklık ölçümlerinden hesaplanır. Molekül ve atomların hareketleri arttıkça, madde örneği daha sıcak hale gelir ve ısı enerjisi artar. Bununla birlikte ısı enerjisi ile sıcaklık arasındaki farkı ayırt etmemiz gereklidir. Örneğin, 70°C'daki bir fincan kahvenin sıcaklığı, 40° C'deki su ile doldurulmuş banyo küvetinin sıcaklığından daha yüksektir. Bununla beraber, banyo küvetinde depolanan ısı enerjisi kahve fincanındakinden çok daha fazladır. Çünkü banyo küveti kahveden çok daha fazla hacme ve daha büyük kütleye sahiptir dolayısıyla daha fazla su molekülleri ve daha fazla moleküler hareket vardır.

Kimyasal enerji*, kimyasal maddelerin yapısal birimlerinde depolanan enerjidir.* Bu enerjinin miktarı madde yapısındaki atomların türü ve düzenlenmeleriyle belirlenir. Maddeler kimyasal tepkimelere girdiğinde enerji açığa çıkar, depolanır veya başka bir enerji şekline dönüşür.

Potansiyel enerji, *bir cismin konumundan dolayı sahip olduğu enerjidir.* Örneğin, bir uçurumun tepesinde bulunan bir kayanın potansiyel enerjisi daha büyüktür. Eğer bu kaya düşerse, uçurumun daha aşağılarında bulunan bir başka kayanın düşmesine nazaran etrafa daha fazla su sıçratır. Kimyasal enerji, bir madde içindeki atomların birbirine göre konumları ve düzenlenmeleriyle ilişkili olduğu için, potansiyel enerjinin bir başka şekli gibi düşünülebilir.



Barajdaki su aşağıya doğru akarken potansiyel enerjisi kinetik enerjiye dönüşür. Bu enerjinin elektrik elde etmek üzere kullanılmasına hidroelektrik güç denir.

Bütün enerji türleri, ilke olarak birinden diğerine dönüşebilir. Güneşte durduğumuzda, sıcaklık hissederiz ve ışıma enerjisi cildimizde ısı enerjisine dönüşür. Egzersiz yaptığımızda vücudumuzda depolanan kimyasal enerji, kinetik enerji oluşturmak üzere kullanılır. Bir top tepeden aşağı doğru yuvarlandığında potansiyel enerjisi kinetik enerjiye dönüşür. Buna benzer başka örnekler de düşünebilirsiniz. Enerji türlerinin birbirine dönüşebilmesine karşın, bilim insanları enerjinin ne yoktan var edilebileceği ne de yok edilebileceği sonucuna varmışlardır. Bir enerji türü yok olduğunda eşit büyüklükte başka bir enerji çeşidi ortaya çıkar veya tersi olur. Bu ilke *enerjinin korunumu* ***yasası*** olarak özetlenir: *evrenin toplam enerji miktarı sabit kabul edilir.*.



Bu kızılötesi veya infrared fotoğraf, evde ısı enerjinin nereden kaçtığını göstermektedir. Rengin daha kırmızı olduğu yerlerden, daha fazla enerji dışarıya kaybolur.

Animasyon
Isı Akışı

Isı soğurulduğu veya salındığında toplam enerji korunur, ancak sistem ve çevre arasında aktarılır.

6.2 Kimyasal Tepkimelerde Enerji Değişimleri

Kimyasal tepkimelerde yer alan enerji değişimleri, en az Bölüm 3'de incelenen kütle bağıntıları kadar kimyanın uygulama alanı içerisindedir. Örneğin, günlük hayatımızda doğal gaz veya akaryakıtın yanma tepkimeleriyle elde edilen su ve karbon dioksitten ziyade, bizi açığa çıkan ısı enerjisi ilgilendirir.

Enerji, kimyasal tepkimelerin hemen hemen tamamında ısı şeklinde alınır ya da açığa çıkar (salınır). ***Isı,*** *farklı sıcaklıklardaki iki cisim arasındaki termal enerjisi aktarımıdır.* "Isı akışı" sıcak cisimden soğuk cisme doğrudur. "Isı" terimi enerjinin aktarımını ifade etmekle beraber, ısı değişimlerinde genellikle "alınan ısı" veya "salınan ısı" dan bahsederiz. ***Termokimya,*** *kimyasal tepkimelerdeki ısı değişimleriyle ilgilenir.*

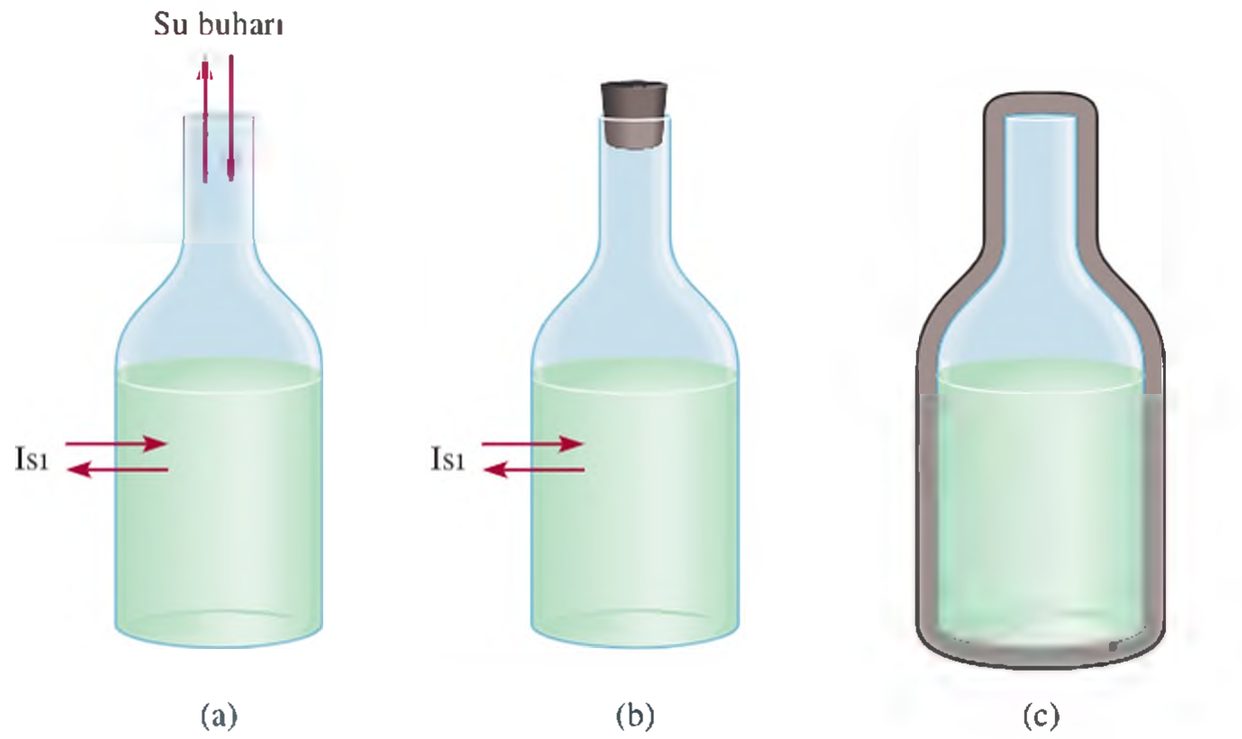
Kimyasal tepkimelerdeki enerji değişimlerini incelemek için bir sistem tanımlamalıyız. ***Sistem,*** *ilgilendiğimiz evren parçasıdır.* Kimyacılar için sistemler, genellikle kimyasal ve fiziksel değişimlerdeki maddeleri içerirler. Örneğin, bir asit-baz nötürleşme deneyinde, sistem, 50 mL HCl ve 50 mL NaOH içeren bir beherdir. ***Çevre*** ise *evrenin sistem dışında kalan kısmıdır.*

Üç tip sistem vardır. Bunlar açık sistem, kapalı sistem ve yalıtılmış sistemdir. ***Açık sistem,*** *çevresiyle kütle ve ısı şeklinde enerji değişimi yapabilir.* Örneğin Şekil 6.1 (a)'da gösterildiği gibi ağzı açık bir kaptaki bir miktar su açık sistemdir. Eğer Şekil 6.1 (b) gibi şişenin ağzı kapatılırsa, su buharı ne şişeden kaçabilir ne de yoğunlaşabilir: Bu bir ***kapalı sistemdir ve*** *enerji aktarımı (ısı) olabilir ancak kütle aktarımı gerçekleşmez.* Eğer suyu tamamen yalıtılmış bir kaba koyarsak, yalıtılmış bir sistem oluştururuz. Böyle bir sistem Şekil 6.1 (c)'de gösterildiği gibi *ne enerji ne de kütle aktarımına izin verir.*

Hidrojenin oksijenle yanma tepkimesi, önemli derecede ısı salan kimyasal tepkimelerden biridir (Şekil 6.2):

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(s) + \text{enerji}$$

Bu durumda tepkime karışımını (hidrojen, oksijen ve su molekülleri) *sistem,* evrenin geri kalan kısmını ise *çevre* olarak adlandırırız. Enerji yoktan var edilemeyeceğine veya var olan enerji yok edilmeyeceğine göre sistem tarafından kaybedilen enerji çevre tarafından kazanılacaktır. Böylece, bir yanma olayında ısı sistemden çevreye aktarılır. Bu tep-



Şekil 6.1 *Bir şişede bulunan su ile üç sistem tanımlanmıştır: (a) çevresiyle kütle ve enerji değişimi yapabilen açık sistem (b) enerji değişimi yapabilen, ama kütle değişimi yapamayan kapalı sistem; (c) ne enerji ne de kütle transferi yapabilen yalıtılmış bir sistem (şişe bir vakumlu silindirle çevrilmiştir)*



Şekil 6.2 *Hindenburg felaketi. Hindenburg bir Alman uzay gemisidir. Hidrojen gazı doldurulmuş olan bu gemi müthiş bir patlama ile 1937'de New Jersey, Lakehurst'da parçalanmıştır.*

kime ***ekzotermik*** bir olaya örnektir. Ekzotermik olayda *ısı salınır, diğer bir deyişle ısı enerjisi çevreye aktarılır. Şekil 6.3(a) hidrojen gazının yanması sırasındaki enerji değişimlerini göstermektedir.*

Yunanca, ekzo- "dışarıya" endo- "içeriye" demektir.

Şimdi bir başka tepkimeyi, cıva (II) oksit (HgO)'nin yüksek sıcaklıkta bozunma tepkimesini dikkate alalım.

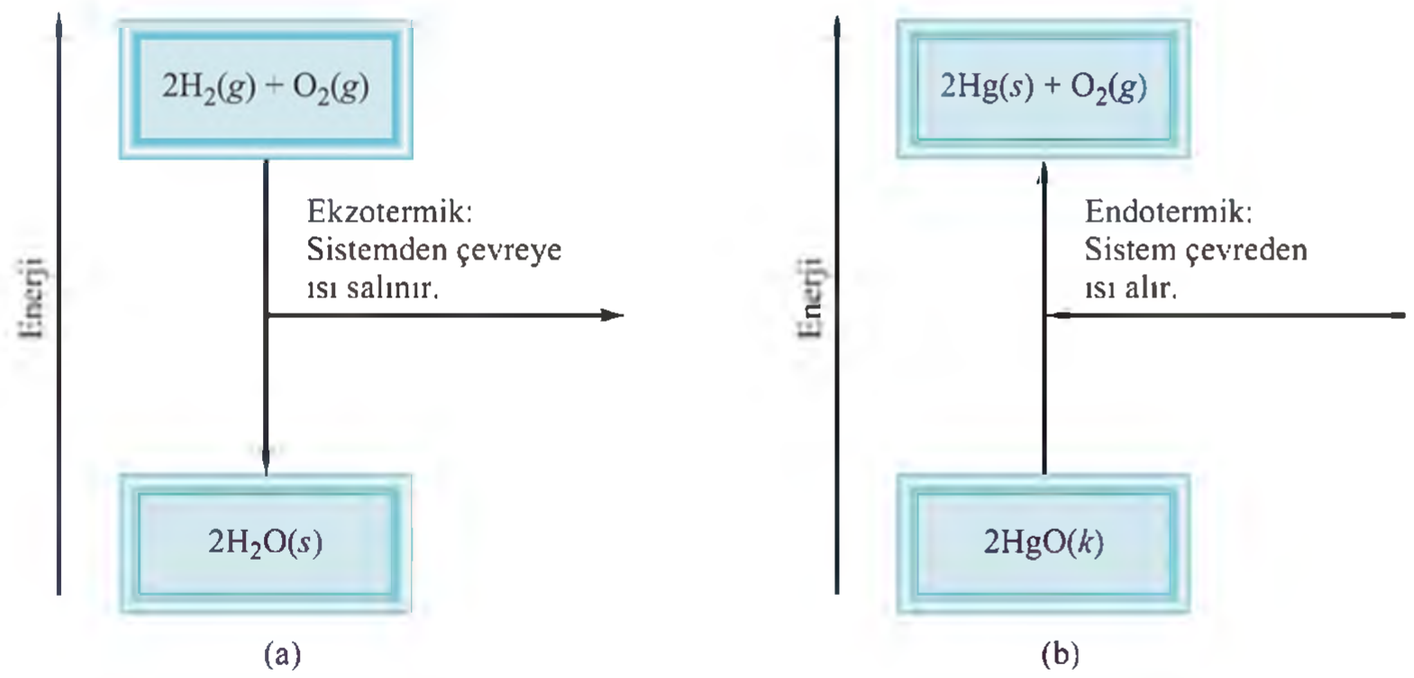
$$\text{enerji} + 2\text{HgO}(k) \longrightarrow 2\text{Hg}(s) + \text{O}_2(g)$$

Bu tepkime, ***endotermik bir tepkimedir,*** *ısı çevreden sisteme(HgO'e) aktarılmalıdır* [Şekil 6.3(b)].

Şekil 6.3'den görüldüğü gibi ekzotermik tepkimelerde, ürünlerin toplam enerjisi, tepkimeye girenlerin toplam enerjisinden daha düşüktür. Bu iki büyüklük arasındaki fark sistem tarafından çevreye verilen ısı miktarıdır. Endotermik tepkimelerde ise tam tersi gerçekleşir ve ürünlerin enerjileri tepkimeye girenlerin enerjilerinden daha büyük olup, aradaki fark çevre tarafından sisteme verilen enerjiye eşittir.



HgO ısıtıldığında bozunarak Hg ve O_2 verir.



Şekil 6.3 *(a) Bir ekzotermik işlem. (b) Bir endotermik işlem. (a) ve (b) bölümleri aynı ölçekte çizilmemiştir, yani H_2 ve O_2'den suyun oluşmasında açığa çıkan ısı, HgO'ın bozunmasında soğurulan ısıya eşit değildir.*

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda verilenleri açık sistem, kapalı sistem veya yalıtılmış sistem olarak sınıflandırınız.

(a) Termosta tutulan süt.
(b) Yurt odasında bir şeyler okuyan bir öğrenci.
(c) Bir tenis topundaki hava.

6.3 Termodinamiğe Giriş

Termokimya, oldukça kapsamlı bir konu olan ***termodinamiğin*** bir bölümüdür. Termodinamik ise *ısı ve diğer çeşit enerjilerin birbirine dönüşümünü inceler*. Termodinamik yasaları, enerjiyi ve olayların izlediği yolu anlamada yol göstericidir. Bu kesimde termokimya ile ilişkili olan termodinamiğin birinci yasası üzerinde yoğunlaşacağız. Termodinamikle ilgili incelemelerimize Bölüm 17'de devam edeceğiz.

Termodinamikte ***sistemin hal*** değişimi incelenir. Hal değişimi, *makroskopik özelliklerle belirlenir*. Bunlar örneğin, *bileşim, enerji, sıcaklık, basınç ve hacimdir*. Enerji, basınç, hacim ve sıcaklığa ***hal fonksiyonları*** denir. *Bunlar sistemin hali tarafından belirlenen ve izlenen yola bağlı olmayan özelliklerdir*. Diğer bir deyişle, sistemin hali değiştiğinde, bu fonksiyonların büyüklüklerindeki değişim sistemin başlangıç ve son haline bağlıdır. Değişikliğin hangi yolla olduğuna bağlı değildir.

Hal fonksiyonlarındaki değişimler izlenen yola bağlı değil, fakat sadece ilk ve son hale bağlıdır.

Bir gaz örneğinin hali, hacmi, basıncı, sıcaklığı ile belirlenir. 100 K sıcaklıkta, 2 atm basınçta, 1 L (ilk hal) hacminde bir gazı dikkate alalım. Sabit sıcaklıkta basıncı 1 atm'e düşürelim. Boyle yasasına göre gazın hacmi 2 L'ye çıkmalıdır. Gazın son hali, 1 atm, 300 K ve 2 L olacaktır. Hacimdeki değişim (ΔV)

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_s - V_i \\ &= 2\ \text{L} - 1\ \text{L} \\ &= 1\ \text{L}\end{aligned}$$

Yunanca Δ, değişimi simgeler. Δ'yı bu kitapta 'son – ilk' anlamında kullanacağız.

Burada V_i ve V_S sırasıyla ilk ve son hacmi göstermektedir. Son hale nasıl ulaştığımıza bağlı olmaksızın (önce basıncı artırıp sonra 1 atm'ye düşürebilirdik) hacimdeki değişim daima 1 L'dir. Öyleyse hacim bir hal fonksiyonudur, benzer şekilde basınç ve sıcaklığın hal fonksiyonu olduğunu gösterebiliriz.

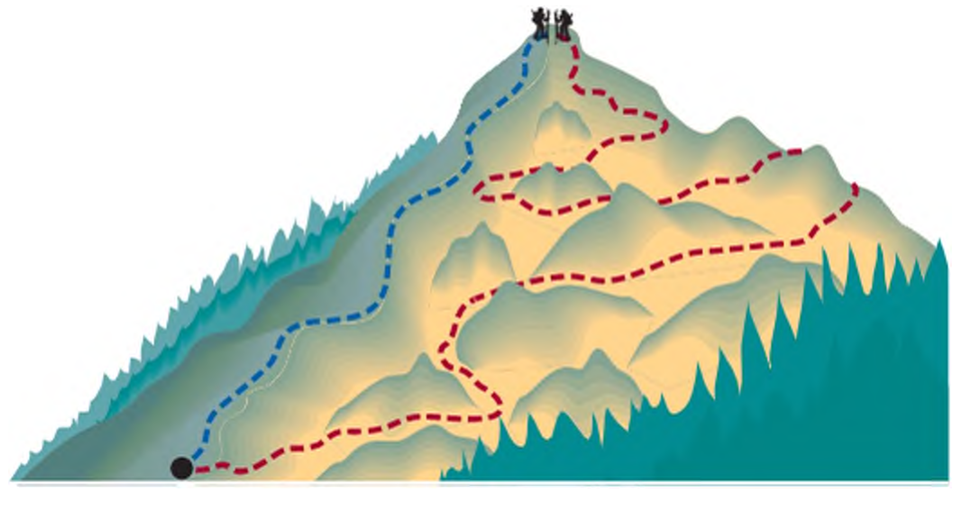
Bir cismin potansiyel enerjisinin, konumundan ya da kimyasal bileşiminden kaynaklandığını hatırlayınız.

Enerji de diğer bir hal fonksiyonudur. Bir noktadan başlayarak dağın tepesine tırmandığımızda, potansiyel enerjideki artış hangi yolu izleyerek tepeye ulaştığımıza bağlı olmaksızın aynıdır (Şekil 6.4)

Termodinamiğin Birinci Yasası

Termodinamiğin birinci yasası enerjinin korunumu yasasıdır. Bu yasaya göre, *enerji bir şekilden diğer şekle dönüşebilir ama ne yoktan var edilebilir ne de yok edilebilir*. Bunun böyle olduğunu nereden biliyoruz? Evrenin toplam enerji içeriğini belirlemek

[1] Bölüm 2'de, s. 40'daki dipnotta verilen kimyasal tepkimelerdeki kütle ve enerji bağıntısına bakınız.



Şekil 6.4 *Bir dağa yerden başlayarak tepesine kadar tırmanan bir insanın potansiyel enerjisindeki artış, dağa tırmanırken izlediği yola bağlı değildir.*

gerektiğinden birinci yasayı ispatlamak imkansızdır. Hatta 1 g demirin bile enerji içeriğinin hesaplamak son derece zordur. Ancak, birinci yasanın geçerliliğini, sistemin *ilk* ve *son halleri* arasındaki iç enerji farkını ölçerek gösterebiliriz. İç enerjideki değişim ΔU aşağıdaki gibi verilir.

$$\Delta U = U_s - U_i$$

burada U_i ve U_S sırasıyla sistemin ilk ve son hallerindeki iç enerji değerleridir.

Bir sistemin iç enerjisinin iki bileşeni vardır. Bunlar kinetik enerji ve potansiyel enerjidir. Kinetik enerji bileşeni, çeşitli türlerdeki molekül hareketlerini ve moleküllerdeki elektronların hareketlerini içerir. Potansiyel enerji bileşeni ise moleküllerdeki etkileşimler kadar elektronlarla çekirdek arasındaki çekme ve elektronlar arasındaki itme etkileşimleriyle belirlenir. Bu katkıları tam olarak ölçmek imkansızdır. Dolayısıyla sistemin toplam enerjisini tam olarak hesaplayamayız. Bununla beraber enerjideki değişim denel olarak belirlenebilir.

1 mol kükürt ile 1 mol oksijen gazının 1 mol kükürt dioksit oluşturma tepkimesini ele alalım.

$$S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Bu durumda bizim sistemimiz tepkimeye girenler yani S ve O_2, (başlangıç halı) ürün ise SO_2 (son hal) molekülleridir. Gerek tepkimeye giren gerekse ürün moleküllerin iç enerji değerlerini bilemeyiz. Ancak, enerji içeriğindeki değişimi (ΔU) hassas olarak ölçebiliriz.

$\Delta U = U$ (ürünler) $- U$(tepkenler)

1 mol $SO_2(g)$'nin enerji içeriği − [1 mol $S(k)$ + 1 mol $O_2(g)$'nin] enerji içeriği

Bu tepkimenin ısı saldığını biliyoruz. Bu durumda ürünlerin enerjisi, tepkimeye girenlerin enerjisinden daha düşüktür, yani ΔU değeri negatiftir.



Kükürt oksijenle SO_2 vermek üzere yanar.

Tepkimede salınan ısı, moleküllerin kimyasal enerjisinin ısı enerjisine dönüşmesi sonucu açığa çıkmıştır. Enerji sistemden çevreye verildiği için evrenin toplam enerjisi değişmemiş olur. Diğer bir deyişle enerji değişimlerinin toplamı sıfırdır.

$$\Delta U_{sis} + \Delta U_{çev} = 0$$

veya

$$\Delta U_{sis} = - \Delta U_{çev}$$

burada "sis" ve "çev" alt indisleri sistem ve çevreyi göstermektedir. Bir sistem ΔU_{sis} miktarında enerji değişimine uğrarsa, evrenin geri kalan kısmı yani çevre bu miktara

eşit ama zıt işaretli ($-\Delta U_{çev}$) enerji kazanır. Diğer bir deyişle bir yerde enerji kazanımı varsa, bir başka yerde enerji kaybı olmalıdır. Ayrıca enerji bir şekilden başka bir şekle dönüşebildiğinden, bir sistem tarafından kaybedilen enerji miktarı, başka bir sistem tarafından kazanç şeklinde alınabilir. Örneğin, bir güç santralinde, yakıt yakılmasıyla elde edilen enerji, evlerimizde, ısı, ışık ve bunun gibi şekillere dönüştürülebilir.

Kimyada biz normal olarak, bir cam kapta bulunan tepkenler ve ürünlerde olduğu gibi, sistemle ilişkili enerji değişimleriyle ilgilenir, sistemin çevresiyle ilgilenmeyiz. Buna göre, termodinamiğin birinci yasası aşağıdaki gibi verilir.

Küçük harf olarak gösterilen büyüklükler (*w* ve *q* gibi) hal fonksiyonu olmayan termodinamik büyüklüklerdir.

$$\Delta U = q + w \tag{6.1}$$

Sistemin enerjisinden bahsederken bazen "iç" kelimesini kolaylık olsun diye kullanmayacağız.

burada "sis" alt indisini basitlik sağlamak için kullanmadık. Eşitlik (6.1)'de, sistemin iç enerjisindeki değişim (ΔU), sistemle çevresi arasındaki ısı değişimi (q) miktarı ile sisteme yapılan veya sistemin yaptığı iş (w) miktarının toplamı olarak ifade edilir. Eşitlikteki q ve w büyüklüklerinin işaretleri: Endotermik bir olay için q pozitif, ekzotermik bir olay için ise negatiftir. w değeri ise, sisteme yapılan iş için pozitif, sistem tarafından yapılan iş için negatiftir. Termodinamiğin birinci yasasını, bir bankadaki likit para dengesi gibi, bir enerji dengesi olarak düşünebiliriz. Parayı likit değişimi şeklinde çekebilirsiniz veya yatırabilirsiniz. Enerjide de ısı değişimi veya iş şeklinde enerji değişimi yapabilirsiniz. Bankadaki hesabınız, bu para çekme ve yatırma işlemleri sonucundaki net miktardır.

Eşitlik (6.1) kısa bir eşitlik gibi düşünebilir, ancak oldukça akılcı bir eşitliktir. Eğer sisteminiz çevreye ısı verirse ve iş yaparsa, sistemin enerjisi azalır. Bu sebeple q ve w negatiftir. Tersi yani sisteme ısı verilir ve sisteme iş yapılırsa sistemin iç enerjisi artar. Bu durumda hem q ve hem de w pozitiftir. Çizelge 6.1'de q ve w'nun işaretleri özetlenmiştir.

İş ve Isı

Şimdi iş ve ısının tabiatını daha ayrıntılı olarak inceleyeceğiz.

İş

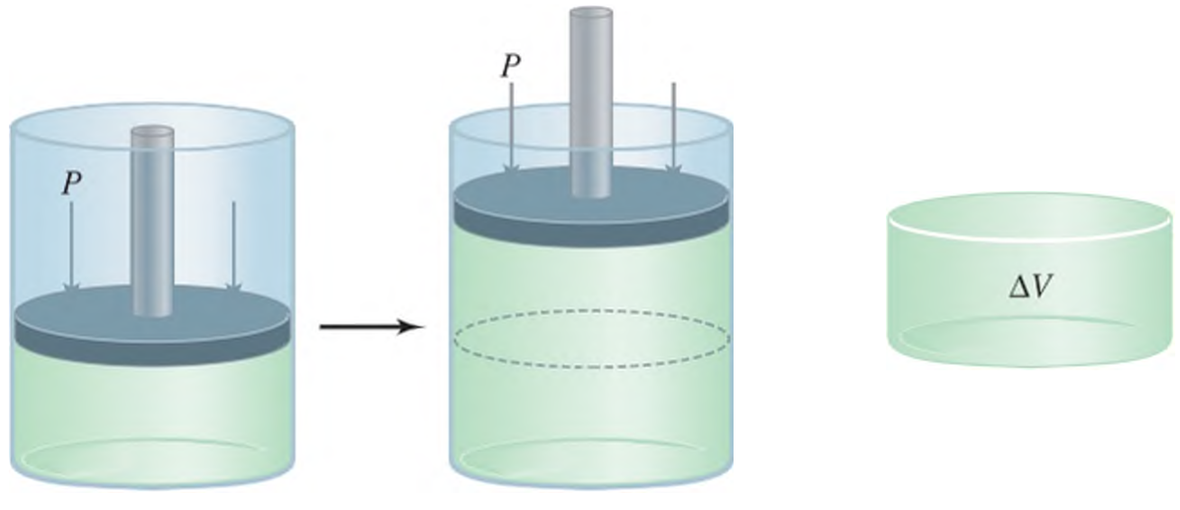
İşin kuvvet (F) ile yolun (d) çarpımı olduğunu görmüştük.

$$w = F \times d \tag{6.2}$$

Termodinamikte işin çok daha geniş anlamı vardır. Çelik bir kirişin bir vinç tarafından kaldırılmasında olduğu gibi mekanik iş, aküdün elektron göndererek sinyal lam-

Çizelge 6.1 İş ve Isının Kabul Edilen İşaretleri

Süreç	İşaret
Sistem tarafından çevreye iş yapılıyor	−
Çevre tarafından sisteme iş yapılıyor	+
Çevreden sisteme ısı aktarılıyor (Endotermik olay)	+
Sistemden çevreye ısı aktarılıyor (Ekzotermik olay)	−



Şekil 6.5. *Sabit bir dış basınca karşı (atmosferik basınç gibi) genleşen bir gaz. Gaz, kütlesi ihmal edilebilir ve hareketli bir piston içeren silindirin içerisindedir. Yapılan iş $-P\Delta V$ büyüklüğü ile verilir. $\Delta V > 0$ olduğundan yapılan iş negatif büyüklüktür.*

basını yakmasında olduğu gibi elektrik işi, sabun köpüğünün patlatılmasında olduğu gibi yüzey işi bunlara örnek verilebilir. Bu kısımda mekanik iş üzerinde duracağız, Bölüm 18'de ise elektrik işini inceleyeceğiz.

Mekanik işi göstermenin bir yolu, bir gazın genleşmesi veya sıkışmasını incelemektir. Kimyasal ve biyolojik işlemlerin birçoğu gaz hacmi değişimlerini içerir. Nefes alıp vermek akciğerlerdeki alveol adı verilen bronşçuklardaki minicik keseciklerin genleşmesi ve büzülmesi ile gerçekleşir. Diğer bir örnek olarak, otomobil motorlarındaki yanma olayı verilebilir. Benzin–hava karışımının yanmasıyla oluşan ve birbirini takip eden genleşme ve sıkışmalar araca güç sağlar. Kütlesi ihmal edilebilir, sürtünmesiz bir hareketli piston içeren, sabit sıcaklık, basınç ve hacimde bulunan bir silindirdeki gaz Şekil 6.5'de gösterilmektedir. Gaz dış basınca karşı genleştiğinde pistonu yukarı doğru iter. Gaz tarafından çevreye yapılan iş aşağıda verildiği gibidir.

$$w = -P\Delta V \tag{6.3}$$

burada ΔV yani $V_{son} - V_{ilk}$ hacimdaki değişimdir. Eşitlik (6.3)'deki negatif işaret işin yönünü belirler. Gaz genleştiğinde çevreye karşı iş yapar ve $\Delta V > 0$ olur. Buna göre $-P\Delta V$ negatif olur. Gaz sıkıştırıldığında ise sistem üzerinde iş yapılır ve $\Delta V < 0$ olur. Buna göre, $-P\Delta V$ pozitif bir büyüklük olur.

Eşitlik (6.3)'deki "basınç × hacim" terimi "(kuvvet/alan) × hacim" şeklinde de yazılabilir:

$$P \times V = \underbrace{\frac{F}{d^2}}_{\text{basınç}} \times \underbrace{d^3}_{\text{hacim}} = F \times d = w$$

Burada F karşı konulan kuvvet, d uzunluk, d^2 alan, d^3 ise hacim boyutudur. Dolayısıyla basınç çarpı hacim değeri, kuvvet çarpı yol değerine eşittir. Eşitlikten görülebileceği gibi hacimdaki belirli bir artış (yani belirli bir ΔV değeri) için yapılan iş, dış basıncın yani karşı gelinen basıncın değerine bağlıdır. P sıfır ise, yani gaz vakuma (boşluğa) karşı genleşirse yapılan iş sıfır olmalıdır. Eğer P sıfırdan farklı, yani pozitif bir değer ise bu durumda yapılan iş $-P\Delta V$ olur.

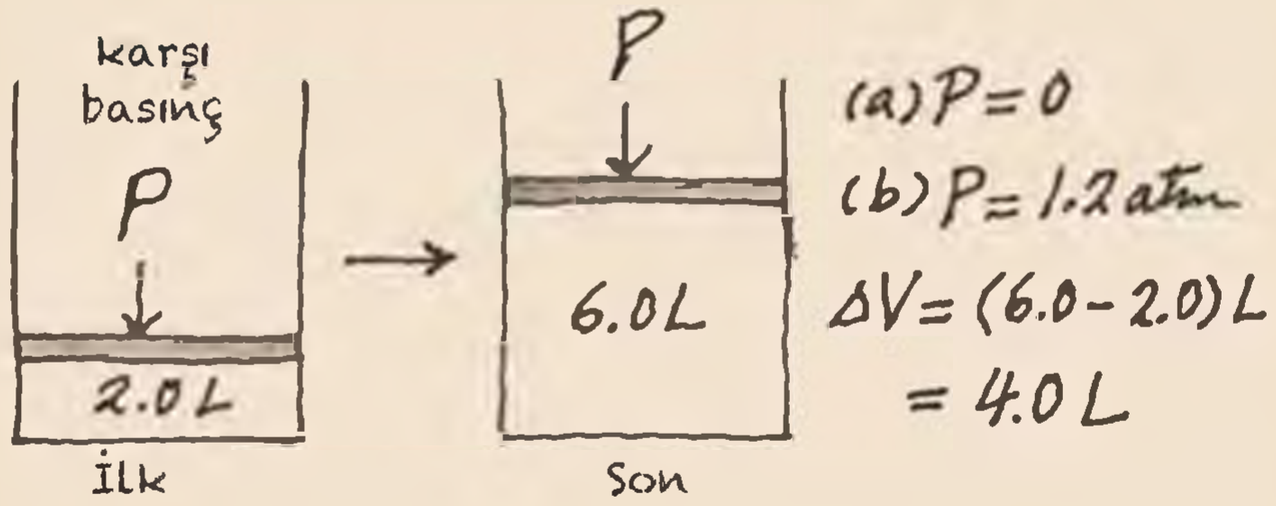
Eşitlik 6.3'e göre işin birimi, ister gaz dışarıya karşı iş yapsın, isterse gaz üzerine iş yapılsın, litre-atmosferdir. Yapılan işi daha alışık olduğumuz bir birim olan joule cinsinden ifade etmek için, çevirme faktörünü kullanabiliriz(Ek 2'e bakınız).

$$1\ \text{L} \cdot \text{atm} = 101{,}3\ \text{J}$$

Örnek 6.1

Bir gaz, sabit sıcaklıkta 2,0 L hacimden 6,0 L hacme genleşmektedir. Gaz tarafından yapılan işi (a) vakuma karşı genleşmesi (b) 1,2 atm'lik sabit basınca karşı genleşmesi durumunda bulunuz.

İzlenecek Yol İşlemin basit bir gösterimi aşağıda verilmiştir.



Genleşmede yapılan iş, dış basınç ile hacimdeki değişimin çarpımına eşittir. Peki, L · atm birimi Joule birimine nasıl dönüştürülür?

Çözüm

(a) Dış basınç sıfır olduğu için (vakum), genleşmede iş yapılmaz.

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -(0)(6{,}0 - 2{,}0)\ \text{L} \\ &= 0 \end{aligned}$$

(b) Dış basınç 1,2 atm'dir. Öyleyse iş

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -(1{,}2\ \text{atm})(6{,}0 - 2{,}0)\ \text{L} \\ &= -4{,}8\ \text{L} \cdot \text{atm} \end{aligned}$$

Yanıtı Joule'e çevirmek için,

$$w = -4.8\ \text{L} \cdot \text{atm} \times \frac{101{,}3\ \text{J}}{1\ \text{L} \cdot \text{atm}}$$

$$= -4{,}9 \times 10^2\ \text{J}$$

Benzer problemler: 6.15, 6.16.

Kontrol Bu bir gaz genleşmesi olduğu için, iş sistem tarafından çevreye yapılır ve işareti negatiftir.

Alıştırma Sabit sıcaklıkta bir gaz 264 mL'den 971 mL'ye genleşmektedir. (a) vakuma karşı genleşmesi (b) 4,00 atm sabit basınca karşı genleşmesi durumunda, yapılan işi (joule olarak) hesaplayınız.

Sıcaklık sabit olduğundan, (a) ve (b)'de basıncın aynı olduğunu göstermek için Boyle yasasını kullanabilirsiniz.

Örnek 6.1, işin bir hal fonksiyonu olmadığını gösterir. (a) ve (b) de ilk ve son haller aynı olduğu halde, dış basınç farklı olduğu için yapılan işler farklı değerdedir. Bu değişim için $\Delta w = = w_{\text{son}} - w_{\text{ilk}}$ yazamayız. Yapılan iş yalnız ılk ve son hale bağlı değil sürecin nasıl gerçekleştiğine, yani yola bağlıdır.

Isı

İç enerjinin diğer bileşeni ısı, yani q'dır. İş gibi ısı da bir hal fonksiyonu değildir. Örneğin 100,0 g suyu 20.0°C'den 30,0°C'a getirmek 4184 J gerektirir. Bu enerji (a) doğrudan su üzerine iş yapmadan bir bek alevi ile; (b) ısı enerjisi eklemeden su üzerine iş yapılarak (örneğin suyu bir manyetik karıştırıcı çubukla karıştırmak); (c) a ve b'deki bazı işlemlerin kombinasyonları ile bir bek alevi ya da bir elektrikli ısıtıcı kullanılarak sağlanabilir. Bu basit örnek, işe benzer şekilde, ısı miktarının da sürecin nasıl gerçekleştirildiğine bağlı olduğunu göstermektedir. Hangi sürecin gerçekleşeceğine bağlı olmaksızın, sistemin iç enerjisi ΔU, (q + w) toplamına bağlıdır. Eğer ilk halden son hale giden yol, q'nun değerini artırsa, w değerini aynı miktar azaltacağını veya tersinin olacağını sonuçta ΔU'nun değişmeyeceğini belirtmek önemlidir.

Özet olarak, ısı ve iş hal fonksiyonu değildir. Bunlar, sistemin özellikleri değildir ve sadece değişim sırasında oluşurlar. Değerleri izlenen yolu bağlı olarak değişir.

Örnek 6.2

Şekil 6.5'dekine benzer bir silindirdeki gaz sıkıştırıldığında yapılan iş 462 J'dür. Bu işlem sırasında 128 J değerinde ısı gazdan çevreye aktarılmaktadır. Bu süreçteki enerji değişimini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Sıkıştırma sisteme yapılan iştir. Yani gaz üzerine yapılır. Isının işareti nedir? Bu süreç ekzotermik mi, endotermik midir? q değerinin işareti nedir?

Çözüm Gazın enerji değişimini hesaplamak için Eşitlik (6.1)'e ihtiyaç vardır. Sıkışma işinin işareti pozitiftir. Isı açığa çıktığı için q negatiftir.

Öyleyse,

$$\begin{aligned}\Delta U &= q + w \\ &= -128\ \text{J} + 462\ \text{J} \\ &= 334\ \text{J}\end{aligned}$$

Sonuç olarak gazın enerjisi 334 J artar.

Alıştırma Bir gaz genişleyerek çevreye 279 J'lük enerjiye karşılık gelen P-V işi yapıyor ve aynı anda çevreden 216 J enerji soğuruyor. Sistemin enerjisindeki değişimi hesaplayınız.

Benzer problemler: 6.17, 6.18.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aynı sıcaklık ve basınçtaki iki ideal gaz eşit hacimli iki kaba konuluyor. Kaplardan biri sabit hacimli diğeri Şekil 6.5'dekine benzer kütlesiz kabul edilebilecek hareketli pistonlu bir silindirdir. Başlangıçta gaz basınçları dış basınca eşittir. Gazlar daha sonra bir Bunsen beki ile ısıtılıyor, bu şartlarda q ve w'in işaretleri ne olur?



Yapay Kar ve Bisiklet Lastiğinin Şişirilmesi

Günlük yaşamdaki birçok olay termodinamiğin birinci yasası ile açıklanabilir. Burada açık havada yaşamayı sevenlerin ilgilenebileceği iki örneği tartışacağız.

Yapay Kar

Eğer hevesli ve devamlı bir iniş kayakçısı iseniz, muhtemelen yapay kar üzerinde kaymışsınızdır. Karsız bir günde kayakçıların kar ihtiyacını karşılayacak kadar büyük kar kütlesi nasıl yapılır? İşte kar yapmadaki bu sır, $\Delta U = q + w$ eşitliğinde gizlidir. Bir kar yapma makinesi 20 atm'de sıkıştırılmış hava ve su buharı içerir. Tank ile dış atmosfer arasındaki büyük basınç farkından dolayı, karışım atmosfere püskürtüldüğünde öyle hızlı genleşir ki, iyi bir yaklaşım ile sistemle (hava ve su) çevresi arasında ısı değişimi olmaz, yani $q = 0$'dır.Termodinamikte, böyle bir süreç adyabatik süreç olarak adlandırılır. Buna göre,

$$\Delta U = q + w = w$$

yazılır. Sistem çevreye iş yaptığı için w, negatif bir büyüklüktür ve sistemin enerjisinde azalma vardır.

Kinetik enerji, sistemin toplam enerjisinin bir parçasıdır. Kesim 5.7'de bir gazın ortalama kinetik enerjisi mutlak sıcaklıkla orantılı olduğunu görmüştük (Eşitlik 5.15). Böylece enerji ΔU'daki değişim,

$$\Delta U = C\Delta T$$

ile verilir ve burada C bir orantı katsayısıdır. ΔU negatif olduğu için, ΔT'de negatif olmalıdır ve bu soğuma etkisi (veya su moleküllerinin kinetik enerjisindeki azalma) kar oluşumundan sorumludur. Kar oluşturmak için sadece suya ihtiyaç olmakla beraber, genleşme ile soğuyan havanın varlığı, su buharının sıcaklığının düşmesine yardımcı olur.

Bisiklet Lastiği Şişirme

Eğer bir bisiklet lastiğine hava pompaladınızsa, muhtemelen subap kısmında ısınma fark etmişsinizdir. Bu olay da termodinamiğin birinci yasası ile açıklanabilir. Pompanın hareketi, pompa ve lastikteki havayı sıkıştırır. Bu işlem, yaklaşık adyabatik sayılabilecek kadar hızlıdır, dolayısıyla $q = 0$ ve $\Delta U = w$ olur. Bu olayda gaz üzerine iş yapıldığı için (sıkıştırıldı), w, pozitiftir ve enerjide artış vardır. Böylece sistemin sıcaklığı da

$$\Delta U = C\Delta T$$

eşitliğine göre artar.



Bir kar yapma makinesi çalışıyor.

6.4 Kimyasal Tepkimelerde Entalpi

Bundan sonraki adım farklı koşullarda gerçekleşen süreçlere, termodinamiğin birinci yasasının nasıl uygulanacağını görmek olacaktır. Özellikle laboratuvarlarda sıklıkla karşılaştığımız iki durumu dikkate alacağız. Birisi sistemin hacminin sabit tutulduğu, diğeri sisteme uygulanan basıncın sabit tutulduğu durumdur.

Kimyasal bir tepkime sabit hacimde gerçekleştirilirse $\Delta V = 0$'dır. Dolayısıyla $w = -P\Delta V$ olduğunu hatırlayınız. P-V işi yapılmaz. Eşitlik 6.1'den

$$\begin{aligned}\Delta U &= q - P\Delta V \\ &= q_v \end{aligned} \tag{6.4}$$

yazabiliriz. Buradan "v" alt indisi sürecin sabit hacimde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Bu eşitlik ilk bakışta q'nun hal fonksiyonu olmadığını gösterdiğimiz için garip gelebilir. Bununla birlikte işlem sabit hacimde gerçekleştirildiği için, ısı değişiminin özel bir değeri vardır ve bu da ΔU'ya eşittir.

Entalpi

Sabit–hacim şartını sağlamak çoğu kez uygun koşul değildir, hatta başarılması imkansızdır. Bu nedenle, tepkimelerin çoğu sabit basınçta, genelliklede atmosfer basıncında gerçekleştirilir. Eğer böyle bir tepkime gazın mol sayısında artışla neticelenirse, sistem çevreye iş yapar (genleşme işi) ve gaz atmosfere girdiğinde çevredeki havayı iter. Eğer tepkimede oluşan gaz molekülünden daha fazla molekül tepken olarak harcanırsa, çevre tarafından sisteme iş yapılır (sıkışma işi). Ancak tepkimeye giren ve çıkan gazların mol sayılarında net bir değişim yoksa iş yapılmaz.

Genel olarak, sabit basınçtaki bir süreç için

$$\begin{aligned}\Delta U &= q + w \\ &= q_p - P\Delta V \end{aligned}$$

veya

$$q_p = \Delta U + P\Delta V \tag{6.5}$$

yazabiliriz. Burada "p" alt indisi sabit–basınç şartını belirtmektedir.

Şimdi, ***entalpi (H)*** olarak adlandırılan ve aşağıdaki eşitlikle gösterilen yeni bir termodinamik fonksiyonu tanımlayalım.

$$H = U + PV \tag{6.6}$$

burada U sistemin iç enerjisi, P ve V sırasıyla basıncı ve hacmidir. U ve PV çarpımı enerji birimleri cinsinden olduğu için, entalpi de enerji birimleriyle ifade edilir. Ayrıca U, P ve V hal fonksiyonları olduğundan, $(U + PV)$'deki değişimlerde ilk ve son hale bağlıdır. Dolayısıyla H'daki değişim yani ΔH'de ilk ve son hale bağlıdır. Diğer bir deyişle H bir hal fonksiyonudur.

Herhangi bir süreçte, Eşitlik 6.6 ile verilen entalpi değişimi,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \tag{6.7}$$

eşitliği ile verilir. Basınç sabit tutulursa,

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \tag{6.8}$$

yazılabilir.

Eşitlik 6.8'i, Eşitlik 6.5 ile karşılaştırsak, sabit basınçta gerçekleştirilen bir işlem için $q_p = \Delta H$ olduğunu görebiliriz. q bir hal fonksiyonu olmadığı halde sabit basınçtaki ısı ΔH'ye eşittir. Çünkü "yol" belli olduğu için (sabit basınç yolu) belirli bir değeri vardır.

Kesim 6.5'de sabit hacimde ve sabit basınçta ısı değişimlerinin nasıl ölçüleceğini göreceğiz.

Bir tepkime için birbiriyle ilişkili iki büyüklük, ΔU ve ΔH'yi tanımladık. Her ikı büyüklük de enerjideki değişimi ölçer ve sadece farklı şartlardaki değişimlerle ilgilenir. Eğer tepkime sabit hacimde gerçekleşirse, ısı değişimi q_v, ΔU'ye. sabıt basınç koşullarında gerçekleştirildiğinde ise ısı değişimi q_p, ΔH'e eşittir.

Tepkime Entalpisi

Tepkimelerin çoğu sabit-basınç koşullarında gerçekleştirildiği için, tepkimedekı ısı değişimi entalpiye eşittir diyebiliriz.

tepkenler $\longrightarrow$ ürünler

tipindeki tepkimelerin entalpı değişimi, ***tepkime entalpisi,*** ΔH olarak adlandırılır ve ürünlerin entalpileri ile tepkenlerin entalpileri arasındaki fark olarak tanımlanır.

Tepkimelerin entalpi değişimlerini genellikle "tep" alt indisini kaldırıp, sadece ΔH yazarak gösteriniz.

$$\Delta H = H(\text{ürünler}) - H(\text{tepkenler}) \tag{6.9}$$

Tepkime entalpisi, sürece bağlı olarak pozitif veya negatif olabilir. Endotermik olaylarda sistem çevreden ısı alır ΔH değeri pozitif (yani $\Delta H > 0$) olur, ekzotermik olaylarda ise sistem çevreye ısı salar ΔH negatif (yani $\Delta H < 0$) olur.

Entalpiyi bankadaki hesabımızdaki değişmeye benzetebiliriz. Diyelim kı hesabımızda 100 TL var. Bir işlemden sonra (depozite veya para çekme) bankadakı hesabımızdaki değişim

Bu benzetme bankadaki mevcut hesabınızdan daha fazla para çekmeyeceğinizi kabul eder. Bir maddenin entalpisi negatif olamaz.

$$\Delta X = X_{\text{son}} - X_{\text{ilk}}$$

eşitliği ile verilir. Burada X bankadakı hesabı göstermektedir. Bankadaki hesabınıza 80 TL para yatırdığınızı düşünelim. Hesaptaki değişim 180 TL− 100 TL = 80 TL'dir. Bu bir endotermik tepkimeye karşılık gelir (hesap miktarı artar, entalpinin arttığı gibi). Şimdide hesaptan 60 TL para çektiğimizi düşünelim. ΔX = 40 TL − 100 TL = − 60 TL olacaktır. ΔX'in negatif işaretlı olması hesabımızdaki miktarın azaldığını gösterir. Benzer şekilde. ΔH'nın negatif olması ekzotermik bir tepkime sonucu entalpıdekı azalmayı yansıtır. Bu benzetme ile Eşitlik 6.9 arasındaki fark. bankadakı hesabımızda miktarı her zaman tam olarak bilmemize karşın. ürünlerin ve tepkimeye giren moleküllerin entalpılerini bilememeniz olup, sadece *farkı* ölçebilmemizdir.

Şimdi de entalpı değişımı kavramını iki yaygın sürece; birincisi fiziksel değişim içeren süreçlere, ikincisi kimyasal değişim içeren süreçlere uygulayalım.

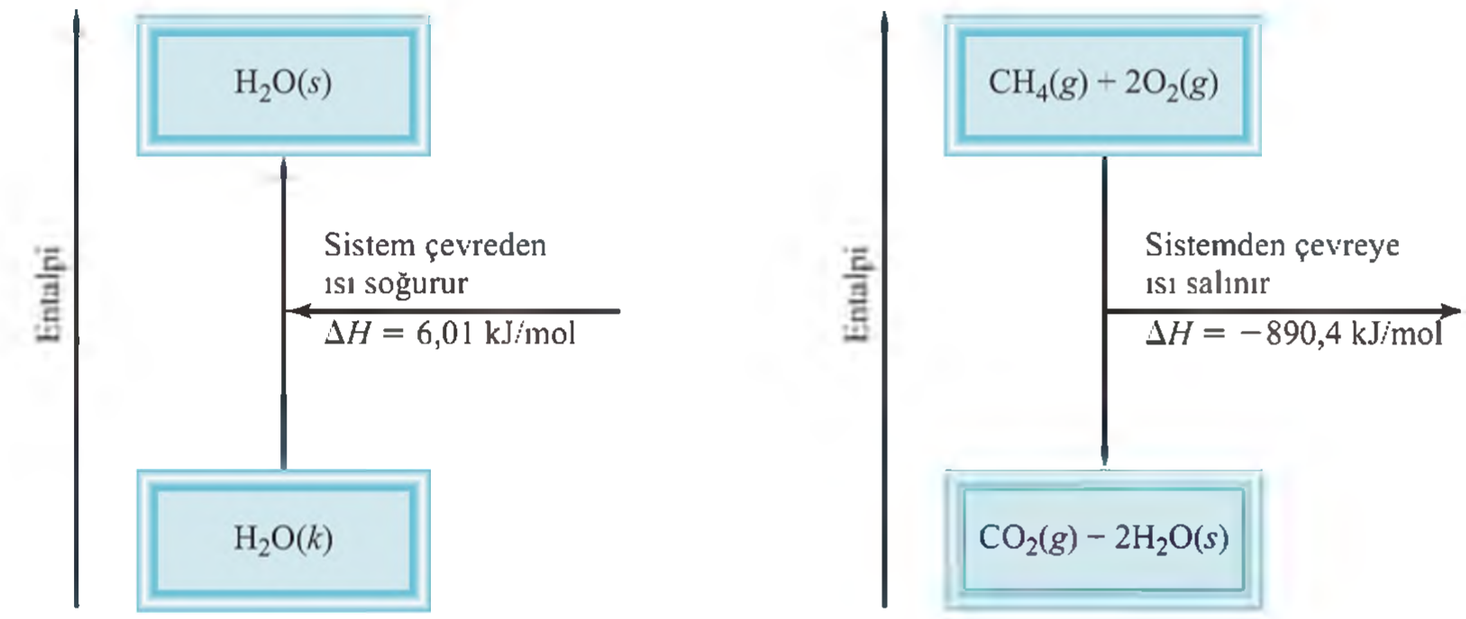
Termokimyasal Eşitlikler

1 atm basınç ve 0°C'da buz, su oluşturmak üzere erir. 1 mol buz, bu koşullarda sıvı suya dönüştüğünde, sistem tarafından 6,01 kj ısı enerjisi alınır. Basınç sabit olduğu için alınan ısı entalpı değişimine (ΔH) eşittir. Bu bir endotermik olaydır ve buzun erimesi enerji alan bir işlemdir [Şekil 6.6(a)]. Öyleyse ΔH, pozitif bir büyüklüktür. Bu fiziksel değişimi gösteren eşitlik şöyledir:

$$H_2O(k) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H = 6{,}01 \text{ kJ/mol}$$

Termokimyasal eşitliklerde, ΔH için "tepkimelerin molü başına" yerine basitçe "mol başına" diye kullanırız.

ΔH biriminin *"mol başına" verilmesi eşitliğin yazıldığı yönde ve tepkimenin 1 molü için enerji değişimi demektir.* Yani 1 mol buzun 1 mol sıvı suya dönüşmesi için ΔH = 6,01 kJ/mol'dür.



Şekil 6.6 *(a) 1 mol buzun O °C'da erimesi (entodermik olay) sistemin entalpisinde 6,01 kJ'lük bir artışla neticelenir. (b) 1 mol metanın oksijen gazı ile yanması (ekzotermik olay) sistemin entalpisinde 890,4 kJ'lük bir azalışla neticelenir. (a) ve (b) aynı ölçek ile çizilmemiştir.*

Diğer bir örnek olarak, doğal gazın bir bileşeni olan metanın (CH_4) yanmasını ele alalım.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(s) \quad \Delta H = -890{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Tecrübelerimize dayanarak, doğal gazın yanmasında çevreye ısı salındığını yani olayın ekzotermik olduğunu söyleyebiliriz. Sabit basınçta bu ısı değişimi entalpiye eşittir ve ΔH negatif işaretlidir [Şekil 6.6(b)]. Benzer şekilde tepkimenin 1 molü başına entalpi değeri; 1 mol CH_4, 2 mol O_2 ile tepkimeye girdiğinde, 1 mol CO_2 ve 2 mol H_2O oluşturur ve çevreye 890,4 kJ ısı yayılır demektir. ΔH değerlerinin belirli bir tepken veya ürüne ait olmadığını, tepkimede yer alan tüm türlerin mol miktarı için olduğunu unutmamak gerekir.

$$\frac{-890{,}4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CH_4} \quad \frac{-890{,}4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } O_2} \quad \frac{-890{,}4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CO_2} \quad \frac{-890{,}4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } H_2O}$$

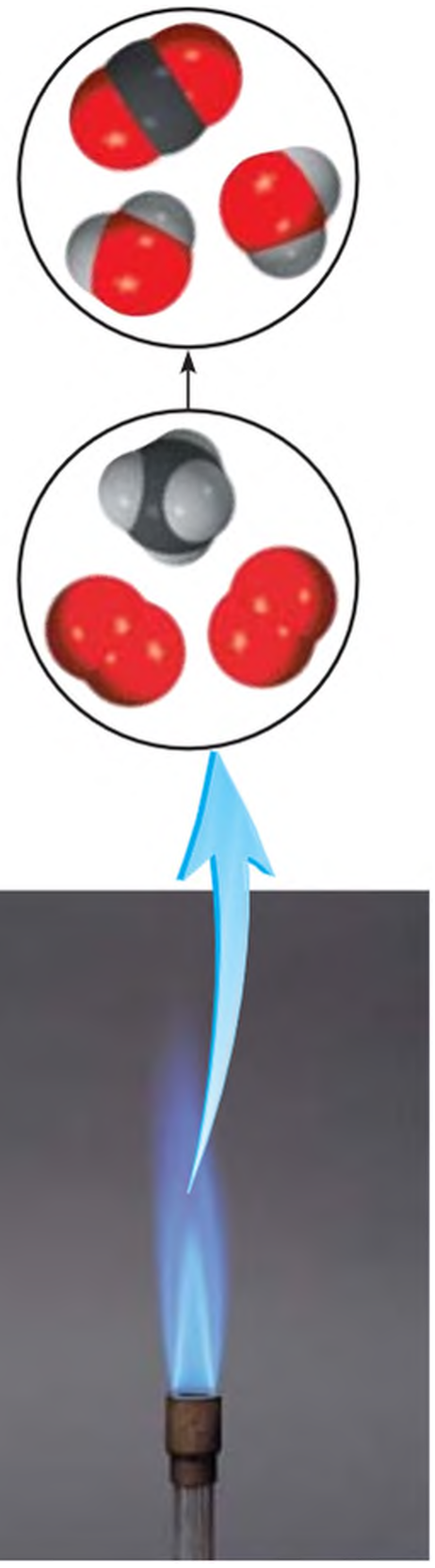
Buzun erimesi ve metanın yanması ***termokimyasal eşitliklere*** *verilebilecek örneklerdir. Bu tepkimeler kütle ilişkilerini gösterdikleri gibi entalpi değişimlerini de gösterirler.* Tepkimelerin entalpı değişimlerini verirken denkleştirilmiş eşitlikleri kullanmak gerekir. Termokimyasal eşitlikleri yazmada ve açıklamada aşağıda verilen yolları izlemek yararlıdır.

1. Entalpi değişimlerinin gerçek değerlerini belirlemede yardımcı olacağı için, termokimyasal eşitlikleri yazarken ürünlerin ve tepkimeye girenlerin fiziksel hallerini daima belirtmeliyiz. Örneğin, metanın yanma tepkimesinde ürün olarak sıvı su yerine, su buharı elde edildiğinde şöyle yazılır:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -802{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Entalpi değişimi, daha önceki örnekte verildiği gibi − 890,4 kJ değil, −802,4 kJ'dür. Çünkü 88,0 kJ'lük fark, 2 mol sıvı suyu su buharına dönüştürmek için kullanılır.

$$2H_2O(s) \longrightarrow 2H_2O(g) \qquad \Delta H = 88{,}0 \text{ kJ/mol}$$



Bunsen bekinde metan gazı yakılıyor.

2. Bir termokimyasal tepkimenin iki tarafını bir faktör *n ile* çarparsak, ΔH değerini de aynı faktörle çarpmamız gerekir. Buzun erimesi tepkimesine dönersek, $n = 2$ ise ΔH değeri de iki ile çarpılır.

$$H_2O(k) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H = 6{,}01 \text{ kJ/mol}$$

$$2H_2O(k) \longrightarrow 2H_2O(s) \qquad \Delta H = 2(6{,}01 \text{ kJ/mol}) = 12{,}0 \text{ kJ/mol}$$

3. Kimyasal eşitliği ters çevirirsek, tepkimeye girenlerin ve ürünlerin rollerini değiştirmiş oluruz. Eşitlik ters çevrildiğinde ΔH'ın büyüklüğü aynı kalırken işareti değişir. Örneğin, çevresinden ısı alan bir tepkime (endotermik), ters çevrilirse, yeni tepkime çevreye ısı vermelidir (ekzotermik). Yani, entalpi değişiminin de işareti değiştirilmelidir. Buzun erimesi ve metanın yanması tepkimelerini ters çevirirsek

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(k) \qquad \Delta H = -6{,}01 \text{ kJ/mol}$$
$$CO_2(g) + 2H_2O(s) \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g) \qquad \Delta H = 890{,}4 \text{ kJ/mol}$$

elde ederiz. Bu durumda, endotermik tepkime ekzotermik olur veya ekzotermik tepkime endotermik olur.

Örnek 6.3

Aşağıda verilen tepkimeyi göz önüne alarak

$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g) \qquad \Delta H = -198{,}2 \text{ kJ/mol}$$

87,9 g SO_2 (mol kütlesi = 64,07 g/mol), SO_3'e dönüştüğünde açığa çıkan ısı miktarını hesaplayınız.

İzlenecek Yol Termokimyasal eşitlik, yanan her 2 mol SO_2 için 198,2 kJ ısı açığa çıktığını göstermektedir (Negatif işaretli olduğuna dikkat ediniz). Çevirme faktörü,

$$\frac{-198{,}2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } SO_2}$$

olacaktır. 87,9 g SO_2 kaç mol SO_2 demektir? Gram ve mol arasında çevirme faktörü nedir?

Çözüm Önce 87,9 g bileşikteki SO_2'nın mol sayısını hesaplamalıyız. Daha sonra da ekzotermik tepkimede açığa çıkan enerji (J) miktarını bulmalıyız. Dönüşümlerin sırası aşağıdaki gibi gösterilebilir:

SO_2'nın gramı $\longrightarrow$ SO_2'nın molü $\longrightarrow$ kJ olarak açığa çıkan ısı

Böylece tepkimenin entalpi değişimi,

$$\Delta H = 87{,}9 \text{ g } \cancel{SO_2} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{SO_2}}{64{,}07 \text{ g } \cancel{SO_2}} \times \frac{-198{,}2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } \cancel{SO_2}} = -136 \text{ kJ}$$

ve çevreye salınan ısı 136 kJ'dur.

(Devamı)

Bir tepkime için ΔH'ın pozitif veya negatif yazılabileceğini, ancak bu ısının gerçekte daima pozitif bir değer olduğunu unutmayınız. "salınan" ve "soğurulan" kelimeleri ısı aktarımının yönünü verir, dolayısıyla böyle söylendiğinde işaret gerekli değildir.

Kontrol 87.9 g olarak verilen SO_2 miktarı SO_2'nin mol kütlesinin iki katından az (2×67.07 g) olduğu için. açığa çıkan ısı da 198,2 kJ'den azdır.

Alıştırma 266 g beyaz fosfor (P_4), havada aşağıdaki tepkimeye göre yandığında açığa çıkan ısıyı bulunuz.

$$P_4(k) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(k) \qquad \Delta H = -3013 \text{ kJ/mol}$$

Benzer problem: 6.26.

ΔH ve ΔU Karşılaştırılması

Bir süreçte ΔH ve ΔU arasındaki ilişki nedir? Bu sorunun cevabını bulmak için metalik sodyum ile su arasındaki tepkimeyi dikkate alalım.

$$2Na(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2NaOH(suda) + H_2(g) \qquad \Delta H = -367{,}5 \text{ kJ/mol}$$



Sodyum su ile hidrojen gazı açığa çıkararak tepkimeye girer.

Tepkimeden 2 mol sodyum ile fazla miktarda su etkileştirildiğinde –367,5 kJ/mol ısı açığa çıktığı görülmektedir. Ürünlerden biri H_2 gazı olduğundan, bu gaz atmosfere girebilmek için havayı iter ve oluşan enerjinin bir kısmı ΔV'lik bir hava hacmini atmosferik basınca (P) karşı itmek için harcanır (Şekil 6.7). İç enerjideki değişimi hesaplamak için Eşitlik (6.8) i aşağıdaki gibi düzenleriz.

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

Sıcaklığın 25°C ve çözelti hacmindeki değişimin ihmal edilebilir olduğunu kabul edersek, 1,0 atm ve 298 K koşullarında 1 mol H_2 gazının hacminin 24,5 L olduğunu gösterebiliriz. Bu durumda $-P\Delta V = -24{,}5$ L·atm veya –2,5 kJ olur. Sonuç olarak

$$\begin{aligned}\Delta U &= -367{,}5 \text{ kJ/mol} - 2{,}5 \text{ kJ/mol} \\ &= -370{,}0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

1 L.atm = 101,3 J olduğunu hatırlayınız.

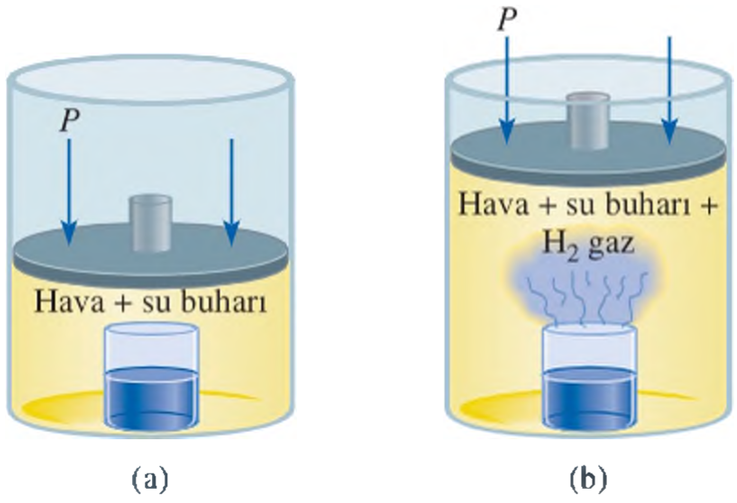
bulunur.

Bu hesaplama ΔU ve ΔH'nın yaklaşık eşit olduğunu göstermektedir. ΔH'nın ΔU'den daha küçük olmasının nedeni ise açığa çıkan iç enerjinin bir kısmının genleşme işi için harcanmasındandır. Bu nedenle de daha az ısı açığa çıkar. Gazları içermeyen tepkimelerde ΔV genellikle çok küçüktür ve yaklaşık olarak ΔU, ΔH ile aynı değerdedir.

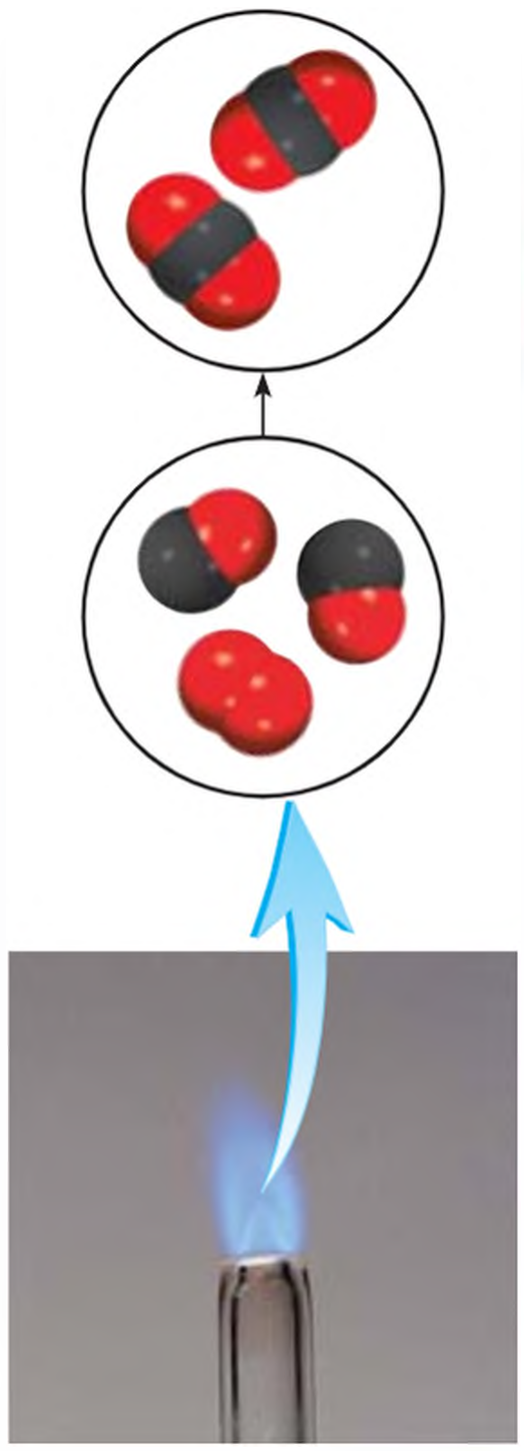
Tepkimeye giren gazların mol sayılarının tepkimeden çıkan gazların mol sayılarına eşit olduğu tepkimelerde [örneğin, $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$], $\Delta U = \Delta H$ olur.

Gazların yer aldığı tepkimelerde iç enerji değişimini hesaplamanın diğer bir yolu, sıcaklığı sabit ve gazları ideal gaz olarak kabul etmektir. Bu durumda,

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta(PV) \\ &= \Delta H - \Delta(nRT) \\ &= \Delta H - RT\Delta n\end{aligned} \qquad (6.10)$$



Şekil 6.7 *(a) Hareketli bir pistonla kapatılan silindir içinde bir beher su vardır. İçteki basınç atmosfer basıncına eşittir. (b) Sodyum metali su ile tepkimeye girince açığa çıkan hidrojen gazı pistonu yukarı doğru iter (çevreye iş yapar) ve içerideki basınç dış basınca eşit oluncaya kadar piston yukarıya doğru hareket eder.*



Karbon monoksit havada yanarak karbon dioksit verir.

Benzer problem: 6.27.

elde edilir ve burada Δn,

Δn = tepkimeden çıkan gazların mol sayıları toplamı − tepkimeye giren gazların mol sayıları toplamı, olarak tanımlanır.

Örnek 6.4

1 atm basınç ve 25°C'de 2 mol CO bileşiği 2 mol CO_2 bileşiğine dönüştüğünde iç enerjideki değişim ne olur?

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H = -566{,}0 \text{ kJ/mol}$$

İzlenecek Yol Entalpi değişimi ΔH veriliyor ve iç enerji değişimin yani ΔU'nun hesaplanması isteniyor. Bu durumda Eşitlik (6.10)'a ihtiyacımız vardır. Gazların mol sayısındaki değişim nedir? ΔH, kJ cinsinden veriliyor, R'nin değerini hangi birimler cinsinden kullanmalıyız?

Çözüm Kimyasal tepkimeden 3 mol gazın, 2 mol gaza dönüştüğünü görüyoruz.

Δn = ürünlerdeki gazların mol sayıları toplamı − tepkimeye giren gazların mol sayıları toplamı.
$= 2 - 3$
$= -1$

R'nin değerini; 8,314 J/K · mol ve $T = 298$ K alarak Eşitlik (6.10)'dan

$$\Delta U = \Delta H - RT\Delta n$$
$$= -566{,}0 \text{ kJ/mol} - (8{,}314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right)(298 \text{ K})(-1)$$
$$= -563{,}5 \text{ kJ/mol}$$ elde ederiz,

Kontrol 3 mol gaz, 2 mole dönüştüğü için gaz halindeki sistem sıkışmaya uğrar. Buna göre değer olarak $\Delta H > \Delta U$ olması mantıklı mıdır?

Alıştırma 1 atm ve 25°C'de 1 mol CO oluşmasındaki ΔU değeri nedir?

$$C(\text{graphite}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H = -110{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda gösterilen sabit-basınç süreçlerinden hangisinde ΔU ile ΔH arasındaki fark en küçüktür?

(a) su ⟶ su buharı
(b) su ⟶ buz
(c) buz ⟶ su buharı

6.5 Kalorimetri

Laboratuvarlarda fiziksel ve kimyasal olaylardaki ısı değişimleri *kalorimetre* ile ölçülür. Kalorimetre bu amaçla tasarlanmış özel bir kapalı kaptır. *Isı değişimlerinin* ölçülmesi olan **kalorimetri** özgül ısı ve ısı kapasitesi kavramlarına dayanır. Bu nedenle önce onları ele alacağız.

Özgül Isı ve Isı Kapasitesi

Özgül ısı (s), *bir maddenin 1 grammın sıcaklığını bir derece Celsius yükseltmek için gerekli ısı miktarıdır. Birimi J/g °C'dir.* ***Isı kapasitesi (C)*** *ise belirli bir miktardaki maddenin sıcaklığını bir derece Celsius (1°C) yükseltmek için gerekli ısı miktarıdır. Birimi ise J/°C'dir.* Özgül ısı bir şiddet özelliği iken ısı kapasitesi bir kapasite özelliğidir. Isı kapasitesi ile özgül ısı arasındaki bağıntı aşağıdaki gibi verilir.

$$C = ms \tag{6.11}$$

burada m, gram olarak maddenin kütlesidir. Örneğin suyun özgül ısısı, 4,184 J/g °C'dır ve buna göre 60,0 g suyun ısı kapasitesi şöyle hesaplanır.

$$(60{,}0\,\text{g})(4{,}184\,\text{J/g} \cdot {}^\circ\text{C}) = 251\,\text{J/}{}^\circ\text{C}$$

Çizelge 6.2'de bazı çok bilinen maddelerin özgül ısıları verilmiştir.

Eğer bir işlemde maddenin özgül ısısını ve miktarını biliyorsak Δt sıcaklık değişiminde alınan ya da salınan ısı miktarını (q) hesaplayabiliriz. Isı değişimini hesaplamak için gerekli eşitlikler şöyledir.

$$q = ms\Delta t \tag{6.12}$$

$$q = C\Delta t \tag{6.13}$$

Burada Δt sıcaklık değişimidir ve şöyle bulunur:

$$\Delta t = t_{\text{son}} - t_{\text{ilk}}$$

q değerinin işareti entalpinin işareti ile aynıdır. Endotermik olaylar için q pozitif, ekzotermik olaylar için negatiftir.

Çizelge 6.2

Bazı Maddelerin Özgül Isı Değerleri

Madde	Özgül Isı (J/g · °C)
Al	0,900
Au	0,129
C (grafit)	0,720
C (elmas)	0,502
Cu	0,385
Fe	0,444
Hg	0,139
Pb	0,158
H_2O	4,184
C_2H_5OH (etanol)	2,46

Örnek 6.5

466 g'lık bir su örneği 8,50 °C'dan 74,60 °C'a kadar ısıtılıyor. Su tarafından soğurulan ısı miktarını kJ olarak hesaplayınız.

İzlenecek Yol Suyun miktarını ve özgül ısısını biliyoruz. Bu bilgileri ve sıcaklıktaki yükselmeyi de kullanarak, soğurulan ısı miktarını (q) hesaplayabiliriz.

Çözüm Eşitlik (6.12)'yi kullanarak,

$$\begin{aligned} q &= ms\Delta t \\ &= (466\,\text{g})(4{,}184\,\text{J/g} \cdot {}^\circ\text{C})(74{,}60{}^\circ\text{C} - 8{,}50{}^\circ\text{C}) \\ &= 1{,}29 \times 10^5\,\text{J} \times \frac{1\,\text{kJ}}{1000\,\text{J}} \\ &= 129\,\text{kJ} \end{aligned}$$

Kontrol Birimlerden, g ve °C'lar birbirini götürür ve istenen kJ birimi geriye kalır. Çevreden ısı alındığı için q işareti pozitiftir.

Alıştırma 8,69 g'lık bir demir çubuk 94°C'dan 5°C'a kadar soğutuluyor. Metal tarafından salınan ısı miktarını kJ olarak hesaplayınız.

Benzer problem: 6.33.

Sabit-Hacim Kalorimetresi

"Sabit hacim" tepkime kabının hacminin tepkime sırasında değişmemesi demektir. "Kalorimetre bombası" teriminin anlamı tepkimenin fazla oksijen ile küçük ölçekte patlama tabiatlı olmasıdır.

Belirli bir miktardaki bileşiğin yanma ısısı için, çelikten yapılmış ve 30 atm oksijenle doldurulmuş *sabit hacim kalorimetre bombasında* ölçülür. Kapalı kalorimetre bombası Şekil 6.8'de gösterildiği gibi, belirli miktardaki suya daldırılır. Numune elektrik kullanılarak ateşlenir ve yanma tepkimesi sonucu açığa çıkan ısı, suyun sıcaklığındaki artıştan hassas olarak hesaplanır. Örneğin yanmasıyla açığa çıkan ısı, su ve kalorimetre bombası tarafından soğurulur. Kalorimetre çevreye ısı veya kütle aktarımı olmayacak şekilde tasarlanmıştır. Dolayısıyla bomba ve suyu içeren sistem yalıtılmış sistem olarak adlandırılabilir. Süreç sırasında sisteme ısı giriş çıkışı olmadığından sistemin ısı değişimi (q_{sistem}) sıfır olmalıdır.

$$q_{sistem} = q_{kal} + q_{tep} = 0 \tag{6.14}$$

Burada q_{kal} ve q_{tep}, sırasıyla kalorimetre ve tepkimenin ısı değişimidir. Buna göre,

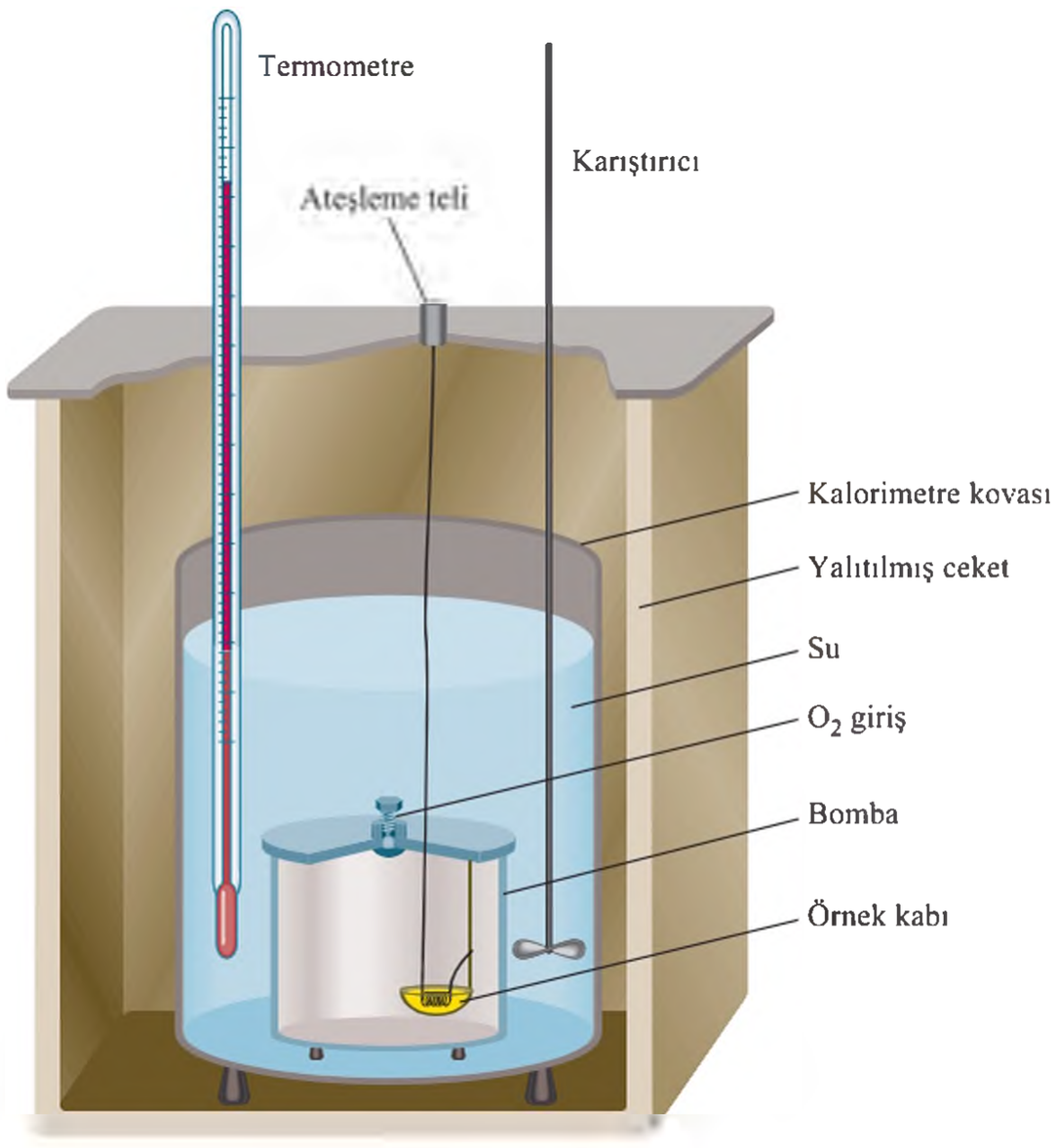
$$q_{tep} = -q_{kal} \tag{6.15}$$

olur. q_{kal} miktarını hesaplamak için kalorimetrenin ısı kapasitesini (C_{kal}) ve sıcaklıktaki artışı bilmemiz gerekir.

C_{kal} 'ın hem kalorimetre bombasını hem de onu çevreleyen suyu içerdiğini unutmayınız.

$$q_{kal} = C_{kal}\Delta t \tag{6.16}$$

Kalorimetrinin C_{kal} değeri, yanma ısısı tam olarak bilinen bir madde yakılarak bulunur, yani kalibre edilir. Örneğin, yanma ısısı tam olarak bilinen 1g benzoik asitin



Şekil 6.8 *Sabit hacimli kalorimetre bombası. Kalorimetre, önce oksijenle doldurulur ve büyük bir kaba yerleştirilir. Örnek elektrikle tutuşturulur ve tepkimede açığa çıkan ısı, kalorimetrede bulunan suyun sıcaklığındaki artışın ölçülmesiyle bulunur.*

(C_6H_5COOH), yanması ile 26,42 kJ ısı açığa çıkar. Bu yanma sonucu sıcaklık 4,673°C yükseldiğine göre, kalorimetrenin ısı kapasitesi şöyle bulunur.

$$C_{kal} = \frac{q_{kal}}{\Delta t} = \frac{26{,}42\ \text{kJ}}{4{,}673°\text{C}} = 5{,}654\ \text{kJ/°C}$$

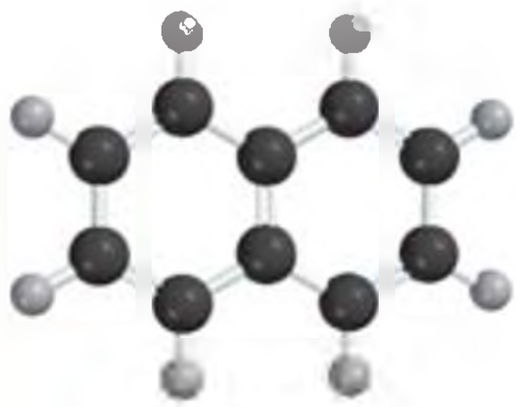
Yanma tepkimesi ekzotermik olduğu halde q_{kal}, kalorimetre tarafından soğurulan ısıyı temsil ettiği için pozitif değerlidir.

C_{kal} değeri bir defa belirlendikten sonra, diğer bütün maddelerin yanma ısılarını bulmada kullanılabilir.

Kalorimetre bombasında tepkimeler sabit basınç değil, sabit-hacim koşullarında gerçekleştiği için ısı değişimleri doğrudan entalpi değişimine (ΔH) *karşı gelmez* (bak. Kesim 6.4). ΔH değerlerini bulabilmemiz için düzeltme yapmamız gerekir. Genellikle fark o kadar küçüktür ki burada bunu dikkate bile almayacağız. Son olarak, yakıt ve yiyeceklerin enerji içeriğini sabit-hacim kalorimetresi ile kalori cinsinden (1 cal = 4,184 J) bulunabildiğini unutmamak gerekir.

Örnek 6.6

Güve kovucu olarak kullanılan keskin kokulu naftalinin 1,435 g'lık miktarı sabit-hacim kalorimetresinde yakılıyor. Kalorimetredeki suyun sıcaklığı 20,28°C'dan 25,95°C'a yükseliyor. Kalorimetre bombası ve suyun toplam ısı kapasitesi, 10,17 kJ/°C olduğuna göre, naftalinin yanma ısısını, diğer bir deyişle molar yanma ısısını hesaplayınız.



İzlenecek Yol Isı kapasitesi ve sıcaklık yükselmesi bilindiğine göre, kalorimetrenin aldığı ısı nasıl bulunur? 1,435 g naftalin yandığı zaman açığa çıkan ısı miktarı nedir? Naftalinin gramı ile molü arasındaki çevirme faktörü nedir?

Çözüm Kalorimetre bombası ve su tarafından alınan ısı, ısı kapasitesi ile sıcaklık farkının çarpımına eşittir. Çevreye ısı kaybının olmadığı kabulü ile Eşitlik (6.16)'dan

$$q_{kal} = C_{kal}\Delta t = (10{,}17\ \text{kJ/°C})(25{,}95°\text{C} - 20{,}28°\text{C}) = 57{,}66\ \text{kJ}$$

bulunur. $q_{sis} = q_{kal} + q_{tep} = 0$ olduğu için $q_{kal} = -q_{tep}$'dir. Tepkimedeki ısı değişimi –57,66 kJ'dür. Bu miktar 1,435 g $C_{10}H_8$'nın yanması ile açığa çıkan ısı miktarıdır. Dolayısıyla çevirme faktörünü,

$$\frac{-57{,}66\ \text{kJ}}{1{,}435\ \text{g}\ C_{10}H_8}$$

olarak yazabiliriz. Naftalinin mol kütlesi 128,2 g'dır. Bir mol naftalinin yanma ısısı,

$$\text{molar yanma ısısı} = \frac{-57{,}66\ \text{kJ}}{1{,}435\ \text{g}\ \cancel{C_{10}H_8}} \times \frac{128{,}2\ \text{g}\ \cancel{C_{10}H_8}}{1\ \text{mol}\ C_{10}H_8} = -5{,}151 \times 10^3\ \text{kJ/mol}$$

bulunur.

(Devamı)



Beyaz Yağ Hücreleri, Kahverengi Yağ Hücreleri ve Obezite İçin Potansiyel Tedavi

Yediğimiz yiyecekler enzim adı verilen bir grup karmaşık biyolojik moleküllerle basamaklar halinde parçalanır. Her bir basamakta açığa çıkan enerji, bir işlev veya büyüme için kullanılır. Metabolizmanın ilginç bir yönü, toplam enerjideki değişimin yanma olayı ile aynı olmasıdır. Örneğin: glikozun ($C_6H_{12}O_6$) karbon dioksit ve su vermek üzere yanmasındaki toplam entalpi değişimi, maddeyi havada yakmamıza ve vücudumuzda sindirmemize bağlı olmaksızın aynıdır:

$$C_6H_{12}O_6(k) + 6CO_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(s) \qquad \Delta H = -2801 \text{ kJ/mol}$$

Yiyeceklerin enerji içeriği genel olarak kalori ile ölçülür. Kalori (cal) SI birimi değildir bir kalori 4,184 J'e eşittir.

$$1 \text{ kal} = 4{,}184 \text{ J}$$

Beslenme bağlamında kaloriden konuştuğumuzda, bazen "büyük kalori, C" anlamında, kilokaloriden bahsetmiş oluruz:

$$1 \text{ Kal} = 1000 \text{ kal} = 4184 \text{ J}$$

Kesim 6.5'da tanımlanan kalorimetre bombası, yiyeceklerin enerji içeriğini veya "yakıt değerini" ölçmek için son derece uygundur(çizelgeye bakınız).

Yiyeceklerden gelen fazla enerji vücutta yağ şeklinde depolanır. Yağlar bir grup organik bileşiklerdir (gliserin ve yağ asitlerinin triesterleri) ve organik çözücülerde çözünürler, ancak suda çözünmezler. İki cins yağ hücresi vardır; beyaz yağ hücreleri (BYH) ve kahverengi yağ hücreleri(KYH). Beyaz yağ hücreleri vücut fonksiyonları için gereğinde kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Cilt altında iç organların etrafında birikir ve vücudu yalıtır. Obez insanların vücudunda BYH içeriği yüksektir. Diğer taraftan KYH, hücre içerisinde bir alt birim olan mitokondrileri yüksek derişimde içerir. KYH'nin başlıca görevi yağ moleküllerini yakmak ve ısı üretmektir. Kahverengi yağ hücresi adı, mitokondrilerin demir içermesi ve dokuya kırmızımsı kahve renk vermesindendir. Kahverengi yağ hücrelerinin bebeklerde bulunduğuna, ancak yetişkinlikte büyük ölçüde kaybolduğuna inanılırdı.

Bununla beraber, 2009 yılında yapılan birçok çalışma, yetişkinlerin metabolik olarak aktif KYH'ne sahip olduklarını göstermiştir. Yapılan bir çalışmada, soğuğa ve oda sıcaklığına maruz bırakılan 24 kişi için kaydedilen "pozitron emisyon tomografi ve bilgisayarlı tomografi(PET/CT)" sonuçları, soğukta KYH'nin ısı üretmek üzere yağ hücrelerini yaktıkça aktif hale

Besinlerin Yakıt Değerleri

Madde	ΔH_{yanma} (kJ/g)
Elma	−2
Biftek	−8
Bira	−1.5
Ekmek	−11
Yağ	−34
Peynir	−18
Yumurta	−6
Süt	−3
Patates	−3

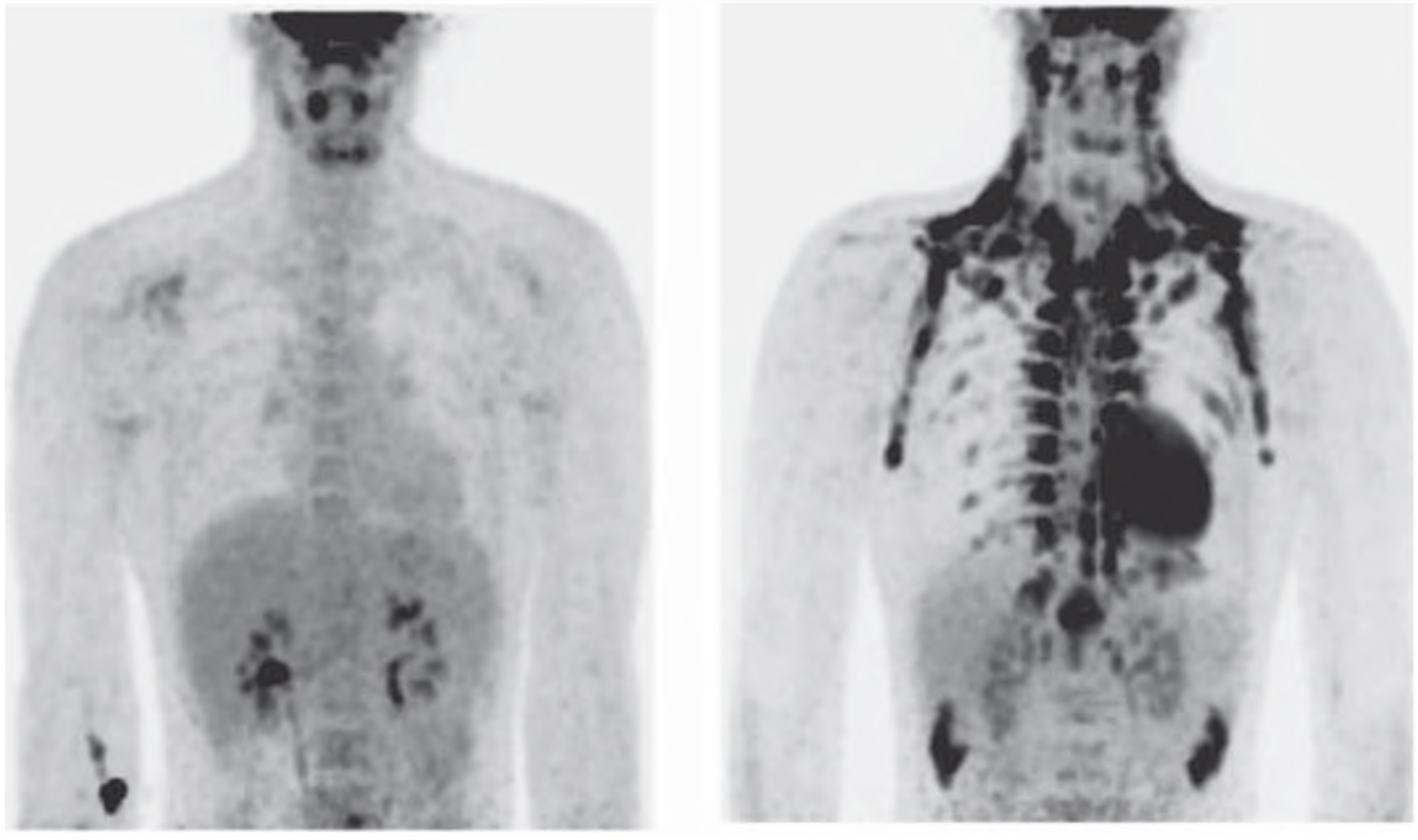
Kontrol Yanma tepkimesinin ekzotermik ve naftalinin mol kütlesinin de 1.4 gramdan daha büyük olduğunu biliyoruz. Buna göre, sonuç mantıklı mıdır? Tepkime koşullarındaki ısı değişimi (−57,66 kJ), tepkimenin entalpi değişimine eşit olur mu?

Benzer problem: 6.37.

Alıştırma 1,922 g'lık bir metanol (CH_3OH) örneği sabit- hacim kalorimetresinde yakılıyor ve suyun sıcaklığı 4.20°C yükseliyor. Bombanın ve suyun toplam ısı kapasitesi 10.4 kJ/°C olduğuna göre, metanolün molar yanma ısısını bulunuz.

geldiğini göstermiştir (bak.Şekil). Ayrıca zayıf insanların obez insanlara kıyasla daha aktif KYH bulundurduğu görülmüştür.

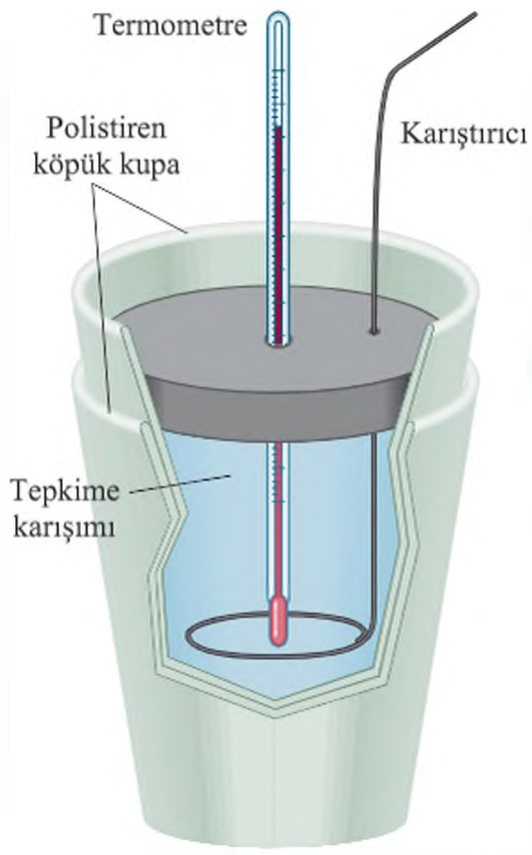
Obezite, Birleşik Devletlerde önemli bir sağlık tehlikesidir. Obezite için tedavi, enerji tüketimini azaltmaya dayanan diyete veya vücudun enerji ihtiyacını artırmaya dayalı egzersiz yapmaya yoğunlaşır. Obeziteye karşı kullanılan ilaçların çoğu, tedavinin yarısını oluşturan diyet üzerinedir. Eğer bilim adamları beyaz yağ hücrelerini (BYH) kahverengi yağ hücrelerine (KYH) biyolojik yollarla dönüştürme yollarını bulabilirlerse, iştah azaltmadan enerji harcanmasını esas alarak obezite ile savaşan ilaçları geliştirebileceklerdir. Bununla ilgili işaretler ümit vericidir. Soğuk bir ortamda bir kişi egzersiz yapmadan bile hedefine ulaşabilecektir.



PET/CT taramaları. Soldaki:oda sıcaklığına maruz bırakılan bir kişi. Sağdaki: soğuğa maruz bırakılan bir kişi.

Sabit – Basınç Kalorimetrisi

Sabit-basınç kalorimetresi, sabit–hacim kalorimetresinden daha basit bir düzenektir. Bu kalorimetri, yanmanın olmadığı tepkimelerin ısı değişimlerinin bulunmasında da kullanılır. Basit bir sabit-basınç kalorimetresi (Şekil 6.9), iç içe geçmiş iki polistiren kupadan oluşturulabilir. Bu düzenek, asit-baz nötralleşme tepkimeleri gibi çeşitli tepkimelerin ısılarını, çözelti oluşum ısılarını ve seyrelme ısılarını ölçmede kullanılabilir. Basınç sabit olduğundan işlemin ısı değişimi (q_{tep}) entalpi değişimine (ΔH) eşittir. Sabit



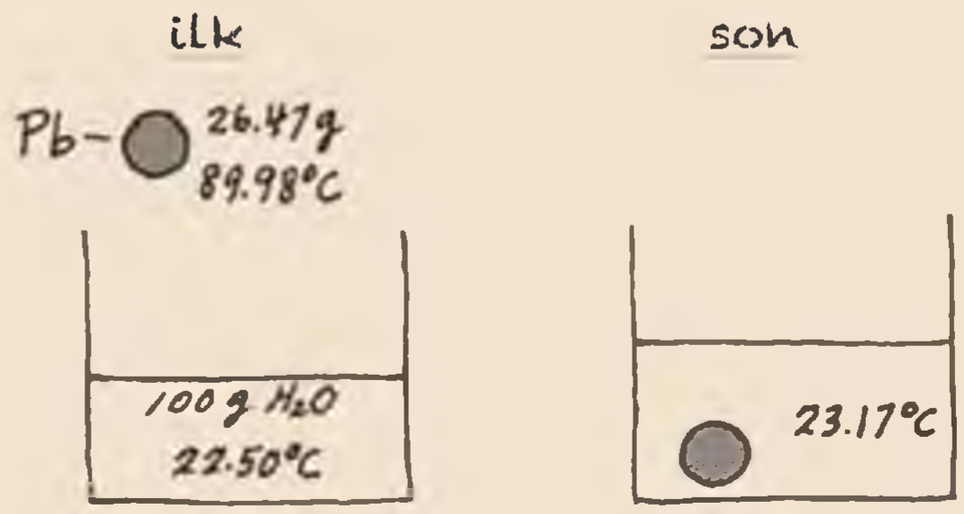
Şekil 6.9 *Sabit basınç kalorimetresi, iç içe geçmiş iki polistiren kahve kupasından oluşur. Dıştaki kupa, tepkime karışımını çevreden yalıtmaya yarar. Aynı sıcaklıkta, belirli hacimdeki iki tepken kalorimetrede dikkatlice karıştırılır. Tepkimede salınan veya soğurulan ısı miktarı, sıcaklıktaki değişim ölçülerek bulunur.*

hacim kalorimetresinde olduğu gibi, kalorimetre yalıtılmış bir sistem olarak ele alınır. Hesaplamalarda kahve kupalarının küçük olan ısı kapasiteleri ihmal edilir. Çizelge 6.3'de sabit–basınç kalorimetresi ile bulunan bazı tepkime ısıları gösterilmiştir.

Örnek 6.7

89,98°C'de, 26,47 g kurşun parçası (Pb), ısı kapasitesi ihmal edilebilir büyüklükte olan ve içerisinde 100 mL su bulanan bir sabit-basınç kalorimetresine yerleştiriliyor. Suyun sıcaklığı 22,50°C'den 23,17°C'a yükseliyor. Kurşunun özgül ısısı nedir?

İzlenecek Yol İlk ve son durumun şeması aşağıda verildiği gibidir.



İlk ve son sıcaklıkları, suyun ve kurşunun kütlelerini biliyoruz. Çevreye ısı aktarımının olmadığını kabul edersek, kurşun tarafından kaybedilen ısının su tarafından alınan ısıya eşit olduğunu anlayabiliriz. Suyun özgül ısısını bildiğimizden, kurşunun özgül ısısını hesaplayabiliriz.

Çözüm Kalorimetreyi yalıtılmış bir sistem olarak (çevreye ısı aktarımı yok) ele alırsak:

$$q_{Pb} + q_{H_2O} = 0$$

veya

$$q_{Pb} = -q_{H_2O}$$

yazabiliriz. Su tarafından alınan ısı miktarı

$$q_{H_2O} = ms\Delta t$$

burada m ve s, sırasıyla kütle ve özgül ısılardır. $\Delta t = t_{son} - t_{ilk}$'dir. Öyleyse,

$$\begin{aligned} q_{H_2O} &= (100{,}0\ \text{g})(4{,}184\ \text{J/g} \cdot {}^\circ\text{C})(23{,}17{}^\circ\text{C} - 22{,}50{}^\circ\text{C}) \\ &= 280{,}3\ \text{J} \end{aligned}$$

Kurşun parçası tarafından kaybedilen ısı, su tarafından alınan ısıya eşit olduğundan $q_{Pb} = -280{,}3$ J'dur. Pb'nın özgül ısısı için çözerek

$$\begin{aligned} q_{Pb} &= ms\Delta t \\ -280{,}3\ \text{J} &= (26{,}47\ \text{g})(s)(23{,}17{}^\circ\text{C} - 89{,}98{}^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

$s = 0{,}158\ \text{J/g} \cdot {}^\circ\text{C}$ buluruz.

Benzer problem: 6.88.

Alıştırma 117.82 °C'deki 30,14 g paslanmaz çelikten yapılmış rulman yatağı bilyesi, 18.44°C'da 120,0 mL su içerisine konuluyor. Bilyenin özgül ısısının 0.474 J/g °C olduğu bilindiğine göre, suyun son sıcaklığını bulunuz. Kalorimetrenin ısı kapasitesinin ihmal edilebilir büyüklükte olduğunu kabul ediniz.

Çizelge 6.3 Bazı Tepkimelerin Sabit Basınçta Ölçülen Isıları

Tepkime	Örnek	ΔH (kJ/mol)
Nötralleşme ısısı	$HCl(suda) + NaOH(suda) \longrightarrow NaCl(suda) + H_2O(s)$	−56,2
İyonlaşma ısısı	$H_2O(s) \longrightarrow H^+(suda) + OH^-(suda)$	56,2
Erime ısısı	$H_2O(k) \longrightarrow H_2O(s)$	6,01
Buharlaşma ısısı	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(g)$	44,0*
Tepkime ısısı	$MgCl_2(k) + 2Na(s) \longrightarrow 2NaCl(k) + Mg(k)$	−180,2

*25°C'daki değerdir. 100°C'daki değer 40,79 kJ'dür.

Örnek 6.8

Isı kapasitesi ihmal edilebilir büyüklükte olan bir sabit-basınç kalorimetresinde 0,500 M $1,00 \times 10^2$ mL HCl ile 0,500 M $1,00 \times 10^2$ mL NaOH karıştırılıyor. HCl ve NaOH çözeltilerinin ilk sıcaklıkları eşit olup, 22,50 °C'dir. Çözelti karışımının son sıcaklığı ise 25,86°C olarak ölçülmüştür. Buna göre aşağıda verilen tepkimenin mol bazında nötralleşme ısısını bulunuz.

$$NaOH(suda) + HCl(suda) \longrightarrow NaCl(suda) + H_2O(s)$$

Çözeltilerin yoğunluklarının ve özgül ısılarının su ile aynı (yoğunluk: 1,00 g/mL ve özgül ısı: 4,184 J/g · °C) olduğunu kabul ediniz.

İzlenecek Yol Sıcaklık arttığı için nötralleşme tepkimesi ekzotermiktir. Toplam çözelti tarafından soğurulan ısı miktarını nasıl hesaplarız? Tepkime ısısı nedir? Mol başına tepkime ısısını bulmak için çevirme faktörü nedir?

Çözüm Çevreye ısı kaybının olmadığını kabul ederek $q_{sis} = q_{çözelti} + q_{tep} = 0$ olduğundan $q_{tep} = -q_{çözelti}$'dir. Burada $q_{çözelti}$ olarak gösterilen, toplam çözelti tarafından soğurulan ısı miktarıdır. Çözeltinin yoğunluğu 1,00 g/mL olduğundan 100 mL çözeltinin kütlesi 100 g'dır. Böylece,

$$\begin{aligned} q_{çözl.} &= ms\Delta t \\ &= (1,00 \times 10^2\ g + 1,00 \times 10^2\ g)(4,184\ J/g \cdot °C)(25,86°C - 22,50°C) \\ &= 2,81 \times 10^3\ J \\ &= 2,81\ kJ \end{aligned}$$

$q_{tep} = -q_{çözelti}$ olduğundan $q_{tep} = -2,81$ kJ'dur.

Verilen molarite değerlerini kullanarak $1,00 \times 10^2$ mL HCl veya NaOH çözeltilerindeki maddelerin mol sayısı aşağıdaki gibi bulunur.

$$\frac{0,500\ mol}{1\ L} \times 0,100\ L = 0,0500\ mol$$

Öyleyse, 1,00 mol HCl 1,00 mol NaOH ile tepkimeye girdiğinde nötralleşme ısısı;

$$\text{nötrallesme ısısı} = \frac{-2,81\ kJ}{0,0500\ mol} = -56,2\ kJ/mol \text{ olur.}$$

Kontrol Nötralleşme ısısının işareti, tepkimenin doğası ile uyumlu mudur? Tepkime şartlarında ısı değişimi entalpi değişimine eşit midir?

Benzer problem: 6.38.

(Devamı)

Alıştırma Isı kapasitesi ihmal edilebilir büyüklükte olan bir sabit-basınç kalorimetresinde; 0,600 M, $4,00 \times 10^2$ mL HNO_3 ile 0,300 M, $4,00 \times 10^2$ mL Ba $(OH)_2$ karıştırılıyor. Çözeltilerin ilk sıcaklıkları aynı olup 18,46°C'dır. Çözeltinin son sıcaklığı ne olur? (Örnek 6.8'deki sonucu hesaplamalarınızda kullanınız)

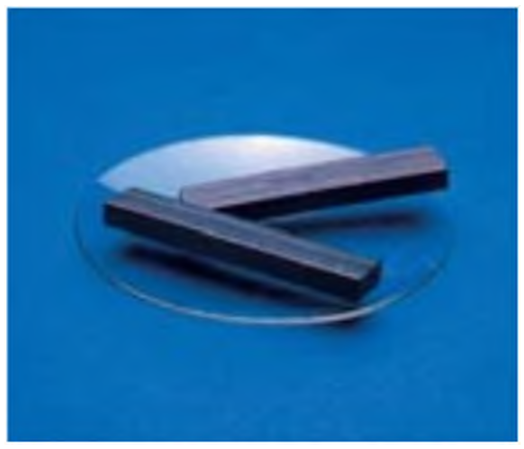
Kavramların Değerlendirilmesi

1 g Al ve 1 g Fe örneği 40 °C'dan 100 °C'a ısıtılıyor. Hangi metal daha fazla ısı soğurur?

6.6 Standart Oluşum Entalpisi ve Tepkime

Buraya kadar bir tepkimenin entalpi değişimini, sabit basınçta tepkimede alınan veya salınan ısı miktarını ölçerek bulabileceğimizi öğrendik. Tepkimeye giren maddelerin ve ürünlerin entalpı değerleri bilindiğinde, Eşitlik (6.9) ile tepkime entalpisini bulabiliriz. Daha önce bahsettiğimiz gibi, bir maddenin entalpisinin *tam* değerini ölçmemiz mümkün değildir. Ancak, entalpı değerleri, keyfi olarak seçilen bir referansa *kıyasla* belirlenebilir. Bu işlem coğrafyacıların belirli bir dağın veya yaylanın yüksekliğini vermede karşılaştıkları güçlüğe benzer. Tam bir yükseklik eşeli yapabilmeleri için nereyi referans alacaklardır, belki de dünyanın merkezini? Bu problemi aralarındaki ortak bir kabulle bütün yükseklik ve derinlikler için deniz seviyesini referans alarak çözmüşler ve deniz seviyesini "*sıfır*" metre kabul etmişlerdir. Benzer şekilde kimyacılar da entalpı için bir referans nokta belirlemişlerdir.

Entalpı hesaplamalarında "deniz seviyesi"ne benzer şekilde kabul edilen referans ***standart oluşum entalpisidir*** ($\Delta H°_{ol}$). Maddeler, 1 atm[1] basınçta ***standart halde*** kabul edilebilir ve bu şartlarda "standart entalpi"lerinden bahsedilebilir. "°" üst indisi standart koşulu (1 atm), "$_{ol}$" alt indisi ise standart oluşum entalpisini göstermek için kullanılır. Tanım olarak, *en kararlı halinde bulunan herhangi bir elementin standart oluşum entalpisi sıfırdır.* 25°C ve 1 atm'de oksijen molekülü (O_2) diğer allotropu olan ozondan (O_3) daha kararlıdır. Dolayısıyla $\Delta H°_{ol}$ (O_2) = 0 yazabiliriz. Ancak ozon için $\Delta H°_{ol}$ (O_3)= 142,2 kJ/mol'dür. Benzer şekilde 25°C ve 1 atm koşullarında grafit elmasa kıyasla daha kararlı allotroptur. Dolayısıyla $\Delta H°_{ol}$ (C, grafit) = 0 ve $\Delta H°_{ol}$ (C, elmas) =1.90 kJ/mol'dür. Elementler için bu referansları dikkate alarak bir bileşiğin oluşum entalpisini: *1 atm basınçta bileşiğin elementlerinden oluştuğunda meydana gelen ısı değişimi olarak tanımlayabiliriz.* Çizelge 6.4'de bazı element ve bileşiklerin oluşma entalpileri verilmiştir (daha kapsamlı bir liste için Ek 3'e bakınız). Burada standart hal sıcaklık için bir şart belirtmemekle birlikte, termonidamik verilerin çoğu 25°C'da toplandığı için sıcaklığı 25°C alınız.





Grafit (üstte) ve elmas (altta).

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdakilerin hangisi için 25°C'da $\Delta H°_{ol} = 0$'dır.

$N_2(g)$ $Cu(k)$ $Kr(g)$ $Hg(k)$ $H_2(g)$ $I_2(k)$

[1]Termodinamikte standart basınç 1 bar olarak tanımlanır. 1 bar =10^5 Pa = 0,987 atm'dir. 1 bar 1 atm'den yüzde 1,3 farklı olduğu için, 1 atm'i standart basınç olarak kullanmaya devam edeceğiz. Bir maddenin normal erime ve kaynama noktasının 1 atm'de verildiğine dikkat ediniz.

Çizelge 6.4 Bazı İnorganik Maddelerin 25°C' de Standart Oluşum Entalpileri

Madde	ΔH°_{ol}(kJ/mol)	Madde	ΔH°_{ol}(kJ/mol)
Ag(k)	0	$H_2O_2(s)$	−187,6
AgCl(k)	−127,0	Hg(s)	0
Al(k)	0	$I_2(k)$	0
$Al_2O_3(k)$	−1669,8	HI(g)	25,9
$Br_2(s)$	0	Mg(k)	0
HBr(g)	−36,2	MgO(k)	−601,8
C(grafit)	0	$MgCO_3(k)$	−1112,9
C(elmas)	1,90	$N_2(g)$	0
CO(g)	−110,5	$NH_3(g)$	−46,3
$CO_2(g)$	−393,5	NO(g)	90,4
Ca(k)	0	$NO_2(g)$	33,85
CaO(k)	−635,6	$N_2O(g)$	81,56
$CaCO_3(k)$	−1206,9	$N_2O_4(g)$	9,66
$Cl_2(g)$	0	O(g)	249,4
HCl(g)	−92,3	$O_2(g)$	0
Cu(k)	0	$O_3(g)$	142,2
CuO(k)	−155,2	S(rombik)	0
$F_2(g)$	0	S(monoklinik)	0,30
HF(g)	−271,6	$SO_2(g)$	−296,1
H(g)	218,2	$SO_3(g)$	−395,2
$H_2(g)$	0	$H_2S(g)$	−20,15
$H_2O(g)$	−241,8	Zn(k)	0
$H_2O(s)$	−285,8	ZnO(k)	−348,0

Standart oluşum entalpileri bilindiğinde bir ***tepkimenin standart entalpisinin*** (ΔH°_{tep}) kolayca hesaplanabilmesi nedeniyle, standart oluşum entalpileri oldukça önemlidir. ΔH°_{tep} *1 atm basınçta gerçekleşen tepkimenin entalpi değişimidir.* Aşağıda verilen hayali bir tepkimeyi dikkate alalım.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

burada a, b, c, stokiyometrik katsayılardır. Bu tepkime için ΔH°_{tep} aşağıdaki gibi verilir

$$\Delta H^\circ_{tep} = [c\Delta H^\circ_{ol}(C) + d\Delta H^\circ_{ol}(D)] - [a\Delta H^\circ_{ol}(A) + b\Delta H^\circ_{ol}(B)] \qquad (6.17)$$

Eşitlik (6.17)'yi genelleştirirsek

$$\Delta H^\circ_{tep} = \Sigma n\Delta H^\circ_{ol}(\text{ürünler}) - \Sigma m\Delta H^\circ_{ol}(\text{tepkenler}) \qquad (6.18)$$

yazabiliriz. Burada m ve n, tepkenlerin ve ürünlerin stokiyometrik katsayılarıdır. Σ (sigma) işaretinin anlamı "toplam"dır. Hesaplamalarda stokiyometrik katsayıların sadece birimsiz sayılar olduğuna dikkat ediniz.

Bir tepkimenin ΔH°_{tep} değerini bulabilmek için Eşitlik (6.18) kullanılabilir. Hesaplama yapmak için tepkimede yer alan maddelerin ΔH°_{ol} değerlerini bilmemiz gerekir. Bu değerleri belirlemek için *dolaylı* ve *doğrudan* yöntemler kullanılabilir.

Doğrudan Yöntem

Bu yöntemle ΔH°_{ol} değerlerinin belirlenmesi doğrudan doğruya elementlerinden sentezlenebilen bileşiklere uygulanabilir. Örneğin, karbon dioksitin oluşum entalpisini bulmak isteyelim. Bunun için standart haldeki karbonun (grafit) ve oksijen molekülünün karbon dioksite dönüşmesi tepkimesine ait entalpiyi ölçmeliyiz.

$$C(\text{grafit}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{tep} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Deneyimlerimizden, bu yanma tepkimesinin kolayca tamamlandığını biliriz. Dolayısıyla Eşitlik (6.18)'den

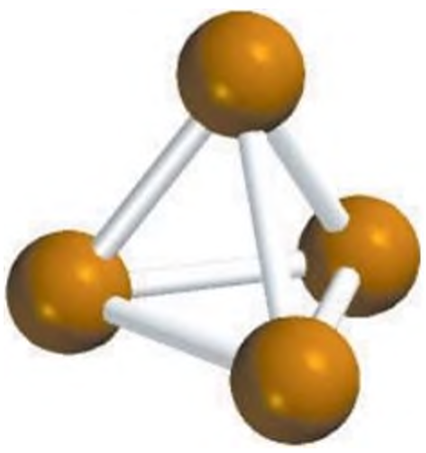
$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{tep} &= \Delta H^\circ_{ol}(CO_2, g) - [\Delta H^\circ_{ol}(C, \text{grafit}) + \Delta H^\circ_{ol}(O_2, g)] \\ &= -393{,}5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

bulunur. O_2 ve grafit bu elementlerin kararlı allotrop şekilleri olduğundan, H°_{ol} (C, grafit) ve ΔH°_{ol} (O_2, g) sıfırdır. Dolayısıyla

$$\Delta H^\circ_{tep} = \Delta H^\circ_{ol}(CO_2, g) = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$$

veya

$$\Delta H^\circ_{ol}(CO_2, g) = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$$



P_4

Elementler standart koşulda en kararlı halde bulunurlar ve ΔH°_{ol} değerlerini sıfır aldığımızda hesaplamalarımız bundan herhangi bir şekilde etkilenmez. Termokimyada, entalpi *değişim*leriyle ilgilendiğimizi, bunları deneysel olarak bulabildiğimizi, mutlak entalpi değerlerini belirleyemeyeceğimizi hatırlayınız. Sıfırı "referans seviye" seçmemiz hesaplamaları kolay halletmemizi sağlar. Örneğin, benzetme yaparsak, Everest Dağı, McKinley Dağı'ndan 8708 ft yüksektir dediğimizde, referans seviye olarak deniz seviyesini 0 ft veya 1000 ft seçmemiz önemli değildir.

Doğrudan yöntemle incelenebilecek diğer bazı bileşikler SF_6, P_4O_{10} ve CS_2'dir. Bu bileşiklerin standart hallerinden oluşum tepkimeleri aşağıdaki gibidir.

$$S(\text{rombik}) + 3F_2(g) \longrightarrow SF_6(g)$$
$$P_4(\text{beyaz}) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(k)$$
$$C(\text{grafit}) + 2S(\text{rombik}) \longrightarrow CS_2(s)$$



Beyaz fosfor havada yandığında P_4O_{10} oluşur.

S(rombik) ve P(beyaz), kükürt ve fosforun 1 atm basınç ve 25°C koşullarında en kararlı allotroplarıdır, dolayısıyla ΔH°_{ol} değerleri sıfırdır.

Dolaylı Yöntem

Birçok bileşiği doğrudan elementlerinden elde edemeyiz. Bazen tepkimeler çok yavaştır veya elde etmek istediğimiz bileşikten başka bileşikler veren yan tepkimeler de olabilir. Böyle durumlarda ΔH°_{ol}, dolaylı yöntemle bulunur. Dolaylı yöntem Hess'in ısıların toplanabilirliği ilkesine dayanır ve adını İsviçreli kimyacı Germain Hess[1] den alır. ***Hess yasası*** şöyle tanımlanabilir. *Tepkenlerin ürünlere dönüşümündeki entalpi değişimi, tepkimenin bir basamakta veya birden fazla basamakta cereyan etmesine bağlı olmaksızın aynı değerdedir.* Diğer bir deyişle, herhangi bir tepkimenin ΔH°_{tep} değerini bulmak için bu tepkime, toplamları yine kendisini verecek şekilde, bir seri tepkimeye bölünür. Toplam tepkime için ΔH°_{tep} değeri, bölünen bu ara basamaklardan bulunur. Hess yasası, H'nin bir hal fonksiyonu olması esasına dayanır. ΔH değeri

[1] Germain Henri Hess (1802-1850). İsviçre – Rus kimyacı. Hess İsviçre'de doğdu, fakat hayatının büyük bir kısmını Rusya'da geçirdi. Hess Yasa'sını formülleştirmesinden dolayı termokimyanın babası olarak adlandırılır.

KİMYA İş Başında

Bombardıman Böceği Nasıl Kendisini Savunur

Acımasız ve rekabetçi çevrede, küçük hayvanlar ve haşereler hayatta kalabilmek için birçok teknikler geliştirmişlerdir. Örneğin, bukalemunlar çevrelerine uyum için renk değiştirme yeteneği geliştirmişlerdir. *Akdeniz hammeli* kelebeği, zehirli ve hoş olmayan tattaki kral kelebek *Danaus*'e dönüşmüştür. Bombardıman böcekleri (*Branchinus*) tarafından daha pasif bir savunma mekanizması geliştirilmiş olup düşmanlarını "kimyasal sprey" ile uzaklaştırmaktadırlar.

Bombardıman böceğinin karnının alt ucunda bir çift beze vardır. Her bir beze iki bölümlüdür. İç bölme, hidrokinon ve hidrojen peroksitin sulu çözeltilerini içerir. Dış bölme enzim karışımlarını tutar. Enzimler tepkimeleri hızlandıran biyolojik moleküllerdir. Bombardıman böceği korkutulduğunda, iç bölmeden bir miktar sıvıyı dış bölmeye sıkar, bu enzimlerin varlığında ekzotermik tepkimeler şöyle gerçekleşir:

$$\text{(a)}\quad \underset{\text{hidrokinon}}{C_6H_4(OH)_2(suda)} + H_2O_2(suda) \longrightarrow \underset{\text{kinon}}{C_6H_4O_2(suda)} + 2H_2O(s)$$

Tepkime ısısını bulmak için, aşağıdaki basamakları düşünelim:

$$\text{(b)}\quad C_6H_4(OH)_2(suda) \longrightarrow C_6H_4O_2(suda) + H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 177 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{(c)}\quad H_2O_2(suda) \longrightarrow H_2O(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -94{,}6 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{(d)}\quad H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = -286 \text{ kJ/mol}$$

Hess yasasını uygulayarak (a) tepkimesinin ısısını, (b), (c) ve (d) tepkime ısılarının toplamından buluruz.



Bombardıman böceği kimyasal sprey boşaltıyor.

Böylece,

$$\begin{aligned}\Delta H_a^\circ &= \Delta H_b^\circ + \Delta H_c^\circ + \Delta H_d^\circ \\ &= (177 - 94{,}6 - 286) \text{ kJ/mol} \\ &= -204 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Ortaya çıkan bu büyük miktardaki ısı, karışımı kaynama noktasına getirmek için yeterlidir. Böcek, karnının ucunu döndürerek buharı düşmanının üzerine ince bir buğu şeklinde hızlıca boşaltır. Isıl etkiye ilaveten kinonlar aynı zamanda diğer haşereler için de uzaklaştırıcı rol oynar. Bir bombardıman böceği, birbirini takip eden yirmiden otuza kadar sesli patlama şeklindeki boşalım için yeterli reaktifi sağlayabilir.

sadece ilk ve son hale bağlıdır (diğer bir deyişle sadece tepkenlerin ve ürünlerin doğasına). Entalpi değişimi tepkimenin bir basamakta veya birden fazla basamakta cereyan etmesine bağlı değildir.

Hess yasası ile ilgili bir benzetmeyi şöyle yapabiliriz. Bir binanın birinci katından altıncı katına asansörle çıkmak istediğimizi farz edelim. İster binanın altıncı katına doğrudan çıkalım, isterse her katında durarak çıkalım (tepkimeyi basamaklara bölmeye karşılık gelir), kazandığımız potansiyel enerji (toplam entalpi değişimine karşılık gelir) her katta durmamıza veya doğrudan altıncı kata çıkmamıza bağlı olmaksızın aynı değerdedir.

Diyelim ki karbon monoksitin (CO) standart oluşum entalpisini bulmak istiyoruz. Tepkimeyi aşağıda gösterildiği gibi yazabiliriz.

$$C(\text{grafit}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

C(grafit) oksijenle yakıldığında CO ile birlikte bir miktar da CO_2 oluşur. Dolayısıyla, CO için entalpi değişimini doğrudan doğruya ölçemeyiz. Öyleyse *Hess yasasına* dayanan dolaylı yöntemi kullanmalıyız. Bunun için aşağıda yazılan ve birer tam yanma tepkimesi olan iki tepkimeyi dikkate almalıyız.

$$\begin{aligned}
&\text{(a)} && C(\text{grafit}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) && \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}\\
&\text{(b)} && CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) && \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -283{,}0 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

Eşitliği tersine çevirdiğinizde, ΔH 'ın işaretinin de ters çevrileceğini hatırlayınız.

Önce eşitlik (b)'yi ters çevirelim. böylece c'yi elde ederiz.

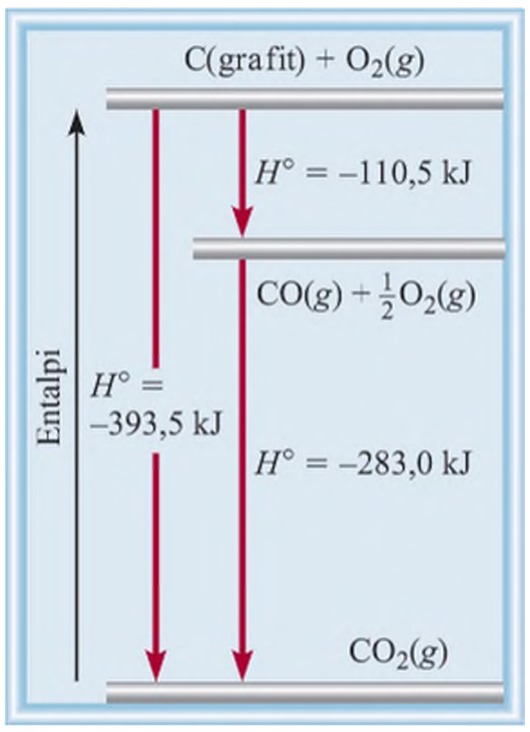
$$\text{(c)} \qquad CO_2(g) \longrightarrow CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = +283{,}0 \text{ kJ/mol}$$

Kimyasal tepkimeler cebir eşitlikleri gibi toplanıp çıkarılabildiğinden (a) ve (c)'yi toplayarak

$$\begin{aligned}
&\text{(a)} && C(\text{grafit}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) && \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}\\
&\text{(c)} && CO_2(g) \longrightarrow CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) && \Delta H^\circ_{\text{tep}} = +283{,}0 \text{ kJ/mol}\\
&\text{(d)} && C(\text{grafit}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) && \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -110{,}5 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

hesaplamak istediğimiz $\Delta H^\circ_f(CO) = -110{,}5$ bulunur. Geriye dönersek, CO_2'in oluşum tepkimesini [Eşitlik (a)], iki eşitliğe böldüğümüzü [Eşitlik (d) ve (b)] görürüz. Şekil 6.10'da izlenen yolun şeması görülmektir.

Hess yasasını uygulamak için genel kural: bir seri tepkime toplandığında maddelerin kimyasal formülleri birbirini götürür, toplam tepkimede tepkenler ve ürünler kalır. Diğer bir deyişle, elementleri okun solunda, ilgilendiğimiz bileşiği okun sağında yazarız. Ayrıca tek tek yazdığımız eşitlikleri son eşitliği elde etmek üzere uygun katsayılarla çarparız.



Şekil 6.10 *Grafit ve oksijenden 1 mol CO_2'ın oluşmasına ait entalpi değişimi, Hess yasasına göre iki basamağa bölünebilir.*



C_2H_2

Örnek 6.9

Asetilenin (C_2H_2) elementlerinden elde edilmesindeki standart oluşum entalpisini hesaplayınız.

$$2C(\text{graphite}) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g)$$

Her bir basamak için eşitlikler ve karşılık gelen entalpi değişimleri aşağıda gösterilmektedir.

$$\begin{aligned}
&\text{(a)} && C(\text{grafit}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) && \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}\\
&\text{(b)} && H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(s) && \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -285{,}8 \text{ kJ/mol}\\
&\text{(c)} && 2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(s) && \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -2598{,}8 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

İzlenecek Yol Burada amacımız C_2H_2'nin elementleri olan C ve H_2'den oluşmasındaki entalpi değişimini bulmaktır. Tepkime doğrudan doğruya gerçekleşmez. Dolayısıyla (a), (b) ve (c) eşitliklerini kullanarak dolaylı yöntemle bulmamız gerekir.

(Devamı)

Çözüm Asetilenin oluşma tepkimesini incelersek 2 mol grafite ihtiyaç olduğunu görürüz. Dolayısıyla Eşitlik (a)'yı 2 ile çarpmamız gerekir.

(d) $$2C(\text{grafit}) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = 2(-393{,}5\ \text{kJ/mol}) = -787{,}0\ \text{kJ/mol}$$

Aynı tepkimeye göre 1 mol H_2 tepkimeye girmelidir. Bunu da Eşitlik (b)'den sağlarız. Son olarak ürün için 1 mol C_2H_2 gereklidir. Eşitlik (c) 2 mol C_2H_2'yi tepkimeye giren madde olarak içermektedir. Bu tepkimeyi ters çevirip 2'ye böleriz ve tepkime (e)'yi elde ederiz.

(e) $$2CO_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = \tfrac{1}{2}(2598{,}8\ \text{kJ/mol}) = 1299{,}4\ \text{kJ/mol}$$

Eşitlik (d), (b) ve (e) toplanırsa,

$$\begin{array}{rll} 2C(\text{grafit}) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -787{,}0\ \text{kJ/mol} \\ H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(s) & \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -285{,}8\ \text{kJ/mol} \\ 2CO_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{tep}} = 1299{,}4\ \text{kJ/mol} \\ \hline 2\,C(\text{grafit}) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{tep}} = 226{,}6\ \text{kJ/mol} \end{array}$$

asetilenin oluşum tepkimesini elde etmiş oluruz. Böylece bu tepkimenin $\Delta H^\circ_{ol} = \Delta H^\circ_{\text{tep}} = 226{,}6$ kJ/mol değeri bulunur. Burada ΔH°_{ol}'un anlamı 1 mol C_2H_2'nin 2 mol C(grafit) ve 1 mol H_2'den oluştuğunda sistemin çevreden 226,6 kJ'lük ısı almasıdır.

Alıştırma Karbon disülfürün (CS_2) elementlerinden oluşması için, standart oluşum entalpisini hesaplayınız. (Aşağıdaki verilerden yararlanınız.)

$$\begin{array}{rll} C(\text{grafit}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -393{,}5\ \text{kJ/mol} \\ S(\text{rombik}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -296{,}4\ \text{kJ/mol} \\ CS_2(s) + 3O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -1073{,}6\ \text{kJ/mol} \end{array}$$



Bir oksiasetilen kaynağı 3000 °C'ye ulaşarak metalleri eritebilir.

Tepkimelerin entalpisini Örnek 6.10'da gösterildiği gibi ΔH°_{ol} değerlerinden hesaplayabiliriz.

Örnek 6.10

Termit tepkimesi alüminyum ve demir (III) oksiti içerir:

$$2Al(k) + Fe_2O_3(k) \longrightarrow Al_2O_3(k) + 2Fe(s)$$

Bu tepkime ileri derecede ekzotermiktir. Oluşan sıvı demir, metalleri kaynak yapmak için kullanılır. Fe_2O_3 ile tepkimeye giren her bir gram Al için salınan ısıyı kJ olarak bulunuz. Fe(s) için ΔH°_{ol} değeri 12,40 kJ/mol'dür.

İzlenecek Yol Tepkime entalpisi ürünlerin entalpileri toplamı ile tepkimeye girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farktır. Her türün entalpisi; (tepken veya ürün) standart oluşum entalpisi ile stokiyometrik katsayısının çarpımı olarak verilir.

Çözüm Fe(s) için verilen ΔH°_{ol} ve Ek 3'de verilen diğer ΔH°_{ol} değerlerini ve Eşitlik (6.18)'i kullanarak,

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{tep}} &= [\Delta H^\circ_{ol}(Al_2O_3) + 2\Delta H^\circ_{ol}(Fe)] - [2\Delta H^\circ_{ol}(Al) + \Delta H^\circ_{ol}(Fe_2O_3)] \\ &= [(-1669{,}8\ \text{kJ/mol}) + 2(12{,}40\ \text{kJ/mol})] - [2(0) + (-822{,}2\ \text{kJ/mol})] \\ &= -822{,}8\ \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

(Devamı)



Termit tepkimesiyle oluşturulan demir eriyiği, demir yollarındaki iki rayın birleştiği uçlara dökülmektedir. Soğuyan demir, rayları kaynatmaktadır.

yazabiliriz. Bu ısı miktarı, tepkimeye giren 2 mol Al için salınır. Mol başına hesaplama için şu işlem yapılır:

$$\frac{-822{,}8\ \text{kJ}}{2\ \text{mol Al}}$$

Bunu kJ/g Al birimine çevirmek için, Al'un mol kütlesini olan 26,98 g'ı kullanarak aşağıdaki birim dönüştürmünü gerçekleştiririz.

$$\text{Her bir gram Al için salınan ısı} = \frac{-822{,}8\ \text{kJ}}{2\ \text{mol Al}} \times \frac{1\ \text{mol Al}}{26{,}98\ \text{g Al}}$$
$$= -15{,}25\ \text{kJ/g}$$

Kontrol Sonucun negatif olması, tepkimenin ekzotermik tabiatlı olması ile uyumlu mudur? Hızlı bir kontrol yaparsak, 2 mol Al'un 54 g olduğunu ve Fe_2O_3 ile tepkimeye girdiğinde yaklaşık 823 kJ ısı vereceğini görürüz. Buna göre, Al'un gramı başına açığa çıkacak olan ısı – 830 kJ/54 yani – 15,4 kJ/g olur.

Benzer problemler: 6.54, 6.57.

Alıştırma Benzen(C_6H_6) havada yandığında karbondioksit ve sıvı su oluşturur. Bu bileşiğin oksijenle tepkimesi sonucu, gram başına açığa çıkaracağı ısıyı (kJ olarak) hesaplayınız. Benzenin standart oluşum entalpisi 49,04 kJ/mol'dür.

Kavramların Değerlendirilmesi

Tepkenleri pozitif ΔH°_{ol} içeren tepkimelerin, negatif olanlara kıyasla neden daha ekzotermik olduğunu açıklayınız.

6.7 Çözelti Isısı ve Seyrelme

Şimdiye kadar kimyasal tepkimelerden kaynaklanan ısı enerjisi üzerine yoğunlaştık. Ancak buzun erimesi, buharın yoğunlaşması gibi birçok fiziksel süreç de ısı salımı veya alımı içermektedir. Bir çözünen bir çözücüde çözündüğünde veya bir çözelti seyreltildiğinde entalpi değişimleri oluşur. Şimdi, birbiri ile ilişkili bu iki süreci, yani çözelti ısısı ve seyreltme ısını inceleyelim.

Çözelti Isısı

Bir çözünen bir çözücüde çözdüğünde, çoğunlukla ölçülebilir ısı değişimleri meydana gelir. ***Çözelti ısısı veya çözelti entalpisi*** ($\Delta H_{\text{çözelti}}$) *belirli miktardaki bir çözünenin, belirli miktardaki bir çözücüde çözündüğünde açığa çıkan veya soğurulan ısı miktarıdır.* $\Delta H_{\text{çözelti}}$ entalpısının büyüklüğü, son çözeltının entalpisi ile ilk bileşiklerin (çözünen ve çözücü) karışmadan önceki entalpileri arasındaki farktır.

$$\Delta H_{\text{çözl.}} = H_{\text{çözl.}} - H_{\text{bileşenler}} \qquad (6.19)$$

Aslında $H_{\text{çözelti}}$ ve $H_{\text{bileşenler}}$ değerlerini tek başına ölçemeyiz. Ancak bunların farkını yani $\Delta H_{\text{çözelti}}$ değerini sabıt basınç kalorimetresi ile kolayca belirleyebiliriz. Tıpkı diğer entalpı değişimleri gibi $\Delta H_{\text{çözelti}}$ endotermik yani ısı alan işlemler için pozitif, ekzotermik yani ısı salan işlemler için negatıftır.

İyonik bir bileşiğin çözünen bir tür olduğu ve suyun çözücü olduğu bir işlemi ele alalım. Örneğin katı NaCl suda çözünürse ne olur? Katı NaCl'de, Na^+ ve Cl^- iyonları kuvvetli pozitif-negatif elektrostatik kuvvetleriyle tutulurlar. Ancak, küçük bir NaCl kristali suda çözündüğü zaman üç boyutlu iyon ağı tek tek birimlere kırılır (katı

NaCl Şekil 2.13'de gösterildi). Birbirinden ayrılan Na^+ ve Cl^- iyonları çözeltide su molekülleri ile etkileşiminden dolayı kararlı hale gelirler (bak. Şekil 4.2). Bu iyonlara *hidratlaşmış* iyonlar denilir. Bu durumda su iyi bir elektriksel yalıtıcı rolü oynar. Su molekülleri iyonları (Na^+ ve Cl^-) birbirinden perdeler ve bunları katı halde bir arada tutan elektrostatik çekimleri etkin bir şekilde azaltır. Tepkime ısısı aşağıda verilen süreçle tamamlanır.

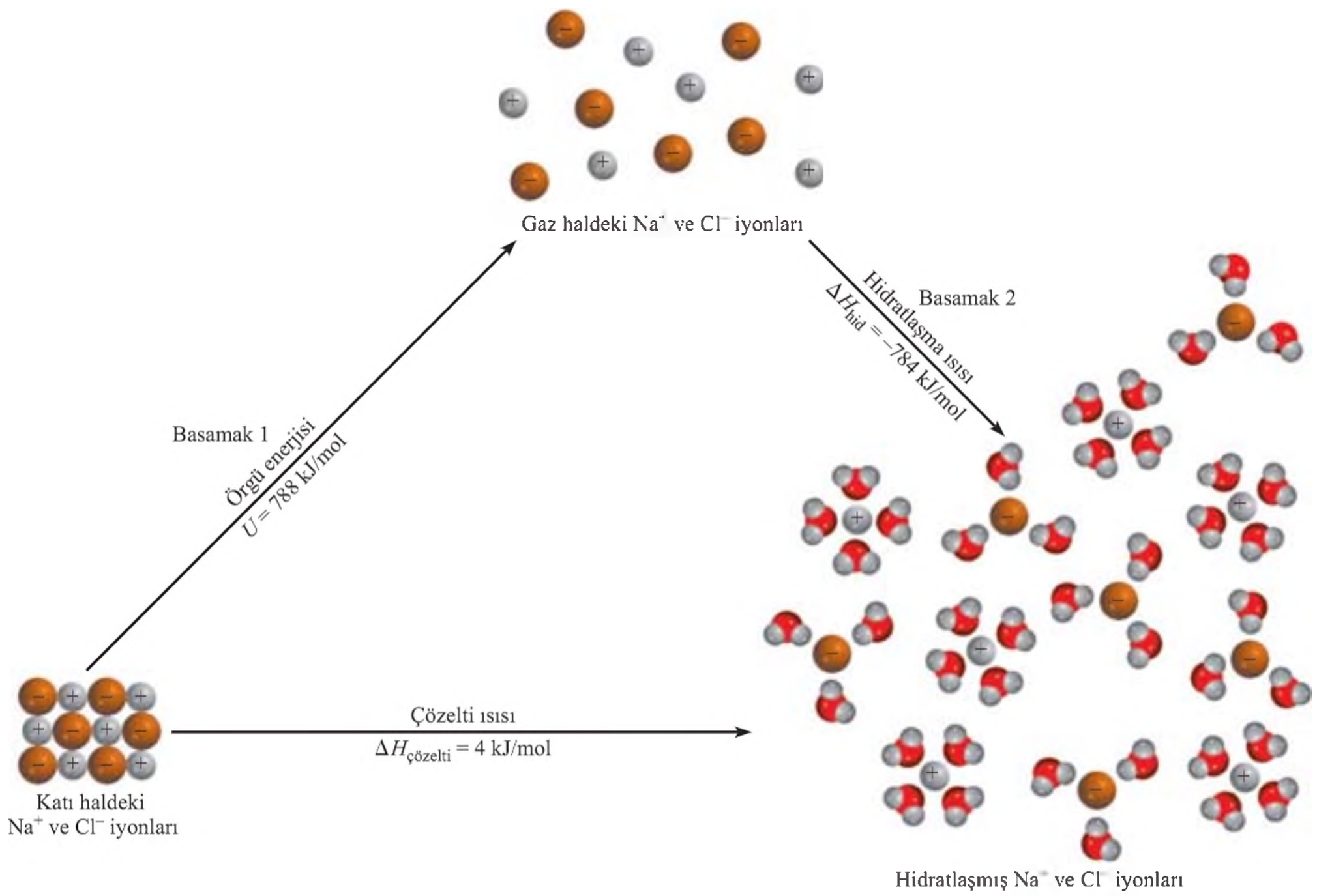
$$NaCl(k) \xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + Cl^-(suda) \qquad \Delta H_{çözl.} = ?$$

NaCl gibi iyonik bir bileşiği suda çözmek, çözücü ve çözünen arasındaki karmaşık etkileşimleri içerir. Bununla beraber analiz kolaylığı bakımından, çözelti oluşumu sürecinin Şekil 6.11'de gösterildiği gibi iki basamak halinde gerçekleştiğini farz ederiz. Önce katı kristalde Na^+ ve Cl^- iyonları birbirinden ayrılır ve gaz haline çevrilir.

$$\text{enerji} + NaCl(k) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$$

Bir mol katı iyonik bileşiği gaz halindeki iyonları haline dönüştürüp ayırmak için gerekli olan enerjiye ***örgü enerjisi*** *(U) denilir.* NaCl'ün örgü enerjisi 788 kJ/mol'dür.

"Örgü" kelimesi, belirli bir düzende izole noktaların(iyonlar tarafından işgal edilen) üç boyutlu yerleşimini ifade eder. Örgü enerjisi pozitif bir değerdir. Örgü enerjisi ve iç enerjinin aynı simge ile gösterildiğine dikkat ediniz.



Şekil 6.11 *NaCl çözeltisinin oluşum süreci. Bu sürecin iki ayrı basamakta oluştuğu düşünülebilir: (1) kristal halden gaz halinde iyonların ayrılması ve (2) gaz iyonların hidratlaşması. Çözelti ısısı bu iki basamağın enerji değişimine eşittir,* $\Delta H_{çözelti} = U + \Delta H_{hid}$.

Çizelge 6.5

Bazı İyonik Bileşiklerin Çözelti Isıları

Bileşik	$\Delta H_{\text{çözelti}}$ (kJ/mol)
LiCl	−37,1
$CaCl_2$	−82,8
NaCl	4,0
KCl	17,2
NH_4Cl	15,2
NH_4NO_3	26,6

Diğer bir deyişle, 1 mol katı NaCl'ü, 1 mol Na^+ ve 1 mol Cl^- iyonlarına ayrıştırmak için 788 kJ enerji sağlamamız gerekir.

Daha sonra "gaz halinde" Na^+ ve Cl^- iyonları su ile etkileşir ve hidratlaşır.

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + Cl^-(suda) + \text{enerji}$$

Hidratlaşma olayı ile ilgili entalpi değişimine ***hidratlaşma ısısı*** $\Delta H_{hid.}$ *denir* ve hidratlaşma ısısı katyonlar ve anyonlar için negatif büyüklüktür. Hess yayasını uygulayarak, Şekil 6.11'de gösterildiği gibi, $\Delta H_{\text{çözelti}}$'yı iki ilişkili büyüklüğün yani örgü enerjisi (U) ve hidratlaşma enerjisinin (ΔH_{hid})toplamı olarak düşünmek mümkündür.

$$\Delta H_{\text{çözl.}} = U + \Delta H_{\text{hid}} \qquad (6.20)$$

Buna göre,

$$\begin{aligned} NaCl(k) &\longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g) && U = 788 \text{ kJ/mol} \\ Na^+(g) + Cl^-(g) &\xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + Cl^-(suda) && \Delta H_{\text{hid}} = -784 \text{ kJ/mol} \\ \hline NaCl(k) &\xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + Cl^-(suda) && \Delta H_{\text{çözl.}} = 4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Böylece 1 mol NaCl suda çözündüğü zaman çevreden 4 kJ ısı alınır. Bu etkiyi çözeltiyi içeren beherin hafifçe soğumasından gözleyebiliriz. Çizelge 6.5'de birkaç iyonik bileşiğin $\Delta H_{\text{çözelti.}}$ değerleri verilmiştir. Katyon ve anyonun doğasına bağlı olarak $\Delta H_{\text{çözelti.}}$ değerleri negatif (ekzotermik) veya pozitif (endotermik) olabilir.

Kavramların Değerlendirilmesi

Ek 3'deki verileri kullanarak, aşağıdaki çözünme işleminin çözelti ısısını hesaplayınız:

$$KNO_3(k) \longrightarrow K^+(suda) + NO_3^-(suda)$$

Seyrelme Isısı

Daha önceden hazırladığımız bir çözelti seyreltildiğinde, yani çözünenin toplam derişimini düşürmek için daha fazla çözücü eklendiğinde, ya ilave ısı açığa çıkar veya ısı alınır. ***Seyrelme ısısı*** *seyreltme olayı ile ilişkili ısı değişimidir.* Eğer bir çözünme süreci endotermik ise ve çözelti daha sonra seyreltilirse, çözelti tarafından çevreden daha fazla ısı alınır. Ekzotermik çözünme süreci için de tersi geçerlidir. Eğer çözeltiyi seyreltmek için daha fazla çözücü eklenirse daha fazla ısı açığa çıkar. Öyleyse laboratuvarda bir seyreltme işlemi yapılırken daima dikkatli olmalısınız. Örneğin, derişik sülfirik asitin (H_2SO_4)oldukça aşırı ekzotermik seyrelme ısısından dolayı, derişimini azaltmak için su ilavesi oldukça tehlikeli bir durum oluşturur. Derişik sülfirik asit yüzde 98 H_2SO_4 yüzde 2 su içerir. Su ile seyreltmede çevreye önemli miktarda ısı verilir. Bu olay öyle ekzotermiktir ki, asla derişik asidi su ile seyreltmeye teşebbüs etmemelisiniz. Açığa çıkan ısı, asit çözeltisinin kaynamasına ve sıçramasına neden olabilir. Bu asitin seyreltilmesi için önerilen yöntem, suyun asite ilavesi yerine derişik asidin yavaşça ve karıştırılarak suya ilave edilmesidir.

Kuşaklar boyunca kimya öğrencilerine, asitleri seyreltmenin güvenli yolunun "asite su değil, suya asit ilave etmek" olduğu bir özdeyiş gibi hatırlatılmaktadır.

Anahtar Eşitlikler

$\Delta U = q + w$	(6.1)	Termodinamiğin birinci yasasının matematiksel ifadesi.
$w = -P\Delta V$	(6.3)	Gaz genleşmesi veya gaz sıkıştırılmasında işin hesaplanması.
$H = U + PV$	(6.6)	Entalpinin tanımı
$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$	(6.8)	Sabit-basınç işlemi için entalpinin (veya enerji) hesaplanması.
$C = ms$	(6.11)	Isı kapasitesinin tanımı.
$q = ms\Delta t$	(6.12)	Özgül ısıya dayanılarak ısı değerinin hesaplanması.
$q = C\Delta t$	(6.13)	Isı kapasitesine dayanarak ısı değişiminin hesaplanması.
$\Delta H^\circ_{tep} = \Sigma n\Delta H^\circ_{ol}(\text{ürünler}) - \Sigma m\Delta H^\circ_{ol}(\text{tepkenler})$	(6.18)	Standart tepkime entalpisinin hesaplanması.
$\Delta H_{çözelti} = U + \Delta H_{hid}$	(6.20)	Örgü enerjisi ve hidratlaşmanın çözelti ısısına katkısı.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Enerji iş yapabilme kapasitesidir. Birçok enerji türü vardır ve bunlar birbirine dönüşebilirler. Enerjinin korunumu yasası evrenin toplam enerjisinin sabit olduğunu belirtir.
2. Çevreye ısı veren bir süreç ekzotermik, çevreden ısı alan bir süreç ise endotermik olarak adlandırılır.
3. Bir sistemi tanımlamak için, bileşim, hacim, sıcaklık ve basınç gibi değişkenler kullanılır.
4. Sistemin hal fonksiyonundaki değişiklik, sistemin ilk ve son haline bağlı olup, izlenen yola bağlı değildir. Enerji bir hal fonksiyonudur, ancak iş ve ısı hal fonksiyonu değildir.
5. Termodinamiğin birinci yasasına göre, enerji yoktan var edilemez, varken yok edilemez. Ancak enerji bir şekilden başka şekle dönüşebilir. Kimyada genel olarak ısı enerjisi, elektrik enerjisi ve mekanik enerji ile ilgilenilir ve bunlar genellikle basınç-hacim işi ile ilişkilidirler.
6. Entalpi bir hal fonksiyonudur. Entalpideki değişim (ΔH) sabit–basınçta $\Delta U + P\Delta V$'ye eşittir.
7. Entalpi değişimi (ΔH genellikle kilojoule olarak verilir) sabit basınçta tepkime (veya başka bir süreç) ısısının ölçüsüdür.
8. Fiziksel ve kimyasal işlemlerde ısı değişimlerini ölçmek için sabit-hacim ve sabit-basınç kalorimetreleri kullanılır.
9. Hess yasasına göre bir tepkimenin entalpi değişimi, bu toplam tepkimeyi oluşturan basamakların entalpi değişimleri toplamına eşittir. Bir tepkimenin standart entalpi değişimi, tepkimeye giren ve çıkan maddelerin oluşum entalpilerinden bulunabilir.
10. Standart tepkime entalpisi, tepkenlerin ve ürünlerin standart oluşum entalpilerinden hesaplanabilir.
11. İyonik bir bileşiğin sudaki çözünme ısısı, bileşiğin örgü enerjisi ile hidratlaşma ısısının toplamıdır. Bu iki büyüklüğün birbirine göre büyüklüğü çözünme işleminin endotermik veya ekzotermik olmasına bağlıdır. Seyrelme ısısı, bir çözelti seyreltildiğinde salınan veya alınan ısıdır.

Anahtar Kelimeler

Açık sistem, s. 232
Çevre, s. 232
Çözelti entalpisi ($\Delta H_{çöz}$), s. 260
Çözelti ısısı ($\Delta H_{çöz}$), s. 260
Ekzotermik olay, s. 233
Endotermik olay, s. 233
Enerji, s. 231
Enerjinin korunumu yasası, s. 231
Entalpi, s. 241
Hal fonksiyonu, s. 234
Hesss Yasası, s. 256
Hidratlaşma ısısı, s. 262
Isı enerjisi, s. 231
Isı kapasitesi (C), s. 247
Isı, s. 232
Işıma enerjisi, s. 231
İş, s. 231
Kalorimetri, s. 246
Kapalı sistem, s. 232
Kimyasal Enerji, s. 231
Örgü enerjisi (U), s.261
Özgül ısı (s), s. 247
Potansiyel enerji, s. 231
Seyrelme ısısı, s. 262
Sistem, s. 232
Sistemin hali, s. 234
Sistemin hali, s. 234
Standart hal, s. 254
Standart oluşum entalpisi (ΔH°_{ol}), s. 254
Standart tepkime entalpisi (ΔH°_{tep}), s. 255
Tepkime entalpisi, s. 242
Termodinamiğin birinci yasası, s. 234
Termodinamik, s. 234
Termokimya, s. 232
Termokimyasal eşitlik, s. 243
Yalıtılmış sistem, s. 232

Sorular ve Problemler

Tanımlar

Tarama Soruları

6.1 Verilen şu terimleri tanımlayınız: sistem, çevre, açık sistem, kapalı sistem, yalıtılmış sistem, ısı enerjisi, kimyasal enerji, potansiyel enerji, kinetik enerji, enerjinin korunumu yasası.

6.2 Isı nedir? Isının, ısıl enerjiden farkı nedir? Hangi koşullarda, ısı bir sistemden diğerine aktarılır?

6.3 Kimyada yaygın olarak kullanılan enerji birimi nedir?

6.4 Saatle 60 km hızla giden bir kamyon, trafik ışığında duruyor. Bu değişim, enerjinin korunumu yasasını aykırı mıdır?

6.5 Enerjinin, kimyasal, ısı, ışık, mekanik, elektrik enerjisi gibi değişik şekilleri vardır. Bu enerjilerin birbirine dönüşümü ile ilgili değişik yollar öneriniz.

6.6 Verilen şu işlemlerdeki enerji dönüşümlerini tanımlayınız. (a) Yumuşak bir topu havaya atıyorsunuz ve tutuyorsunuz. (b) Arabanızdaki sinyal lambasını açıyorsunuz. (c) Kayak asansörü ile tepenin zirvesine çıkıyorsunuz, sonra aşağı kayıyorsunuz. (d) Bir kibrit çakıyorsunuz ve yakıyorsunuz.

Kimyasal Tepkimelerde Enerji Değişimleri

Tarama Soruları

6.7 Termokimya, ekzotermik olay, endotermik olay terimlerini tanımlayınız.

6.8 Stokiyometri, kütlenin korunumu yasasına dayanır. Termokimya hangi yasaya dayanır?

6.9 İki ekzotermik, iki de endotermik olay söyleyiniz.

6.10 Bozunma tepkimeleri genellikle endotermik iken birleşme tepkimeleri ekzotermiktir. Bu eğilimlere nitel açıklama getiriniz.

Termodinamiğin Birinci Yasası

Tarama Soruları

6.11 Termodinamiğin birinci yasası hangi ilkeye dayanır. $\Delta U = q + w$ eşitliğindeki simgelerin anlamını açıklayınız.

6.12 Hal fonksiyonunu tanımlayınız. İki, hal fonksiyonu olan iki de hal fonksiyonu olmayan büyüklüğe örnek veriniz.

6.13 İdeal bir gazın iç enerjisi yalnızca sıcaklığa bağlıdır. Bir gaz örneği, sabit sıcaklıkta atmosfer basıncına karşı genleştiriliyor. (a) Gaz çevreye iş yapar mı? (b) Sistemle çevre arasında ısı değişimi var mıdır? Varsa yönü nedir? (c) Bu işlem de gazın ΔU değeri nedir?

6.14 Aşağıda verilen tepkimeleri dikkate alarak,

(a) $Hg(s) \longrightarrow Hg(g)$

(b) $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$

(c) $CuSO_4 \cdot 5H_2O(k) \longrightarrow CuSO_4(k) + 5H_2O(g)$

(d) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$

sabit basınçta, hangi tepkimelerde sistem çevreye iş yapar? Hangilerinde çevreden sisteme iş yapılır veya yapılan her hangi bir iş yoktur?

Problemler

6.15 Bir azot gazı örneği sabit sıcaklıkta 1,6 L'den 5,4 L hacme genleştiriliyor. Aşağıdaki koşullarda genleştirmede yapılan işi joule olarak hesaplayınız. (a) Boşluğa (vakum) karşı genleştiriyor. (b) 0,80 atm'lık sabit basınca karşı genleştiriliyor. (c) 3,7 atm'lik sabit basınca karşı genleştiriliyor.

6.16 Bir gaz örneği sabit sıcaklıkta 26,7 mL'den 89,3 mL hacme genleştiriliyor. Yapılan işi (joule olarak) (a) boşluğa (vakum) (b) 1,5 atm'lık sabit basınca (c) 2,8 atm'lik sabit dış basınca karşı genleşmesi durumunda bulunuz.

6.17 Bir gaz çevreye 325 J P-V işi yapıyor, aynı zamanda çevreden 127 J ısı alıyor. Gazın enerjisindeki değişimi hesaplayınız.

6.18 Bir gazı sıkıştırmak için 74 J değerinde iş yapılıyor. Bunun sonucunda da çevreye 26 J enerji salınıyor. Gazın enerjisindeki değişimi bulunuz.

6.19 1 atm ve 25°C'de 50.0 g bir kalay örneği fazla miktarda asit içerisinde çözündüğünde

$$Sn(k) + 2H^+(suda) \longrightarrow Sn^{2-}(suda) + H_2(g)$$

yapılan işi, açığa çıkan gazın ideal olduğu varsayımıyla bulunuz.

6.20 1 mol su, 1.0 atm ve 100°C'de buharlaştırıldığında yapılan işi joule olarak bulunuz. 100°C'deki buharın hacmi yanında sıvı suyun hacminin ihmal edilebilir büyüklükte olduğunu ve gazın ideal davranış gösterdiğini kabul ediniz.

Kimyasal Tepkimelerde Entalpi

Tarama Soruları

6.21 Entalpi ve tepkime entalpisi terimlerini tanımlayınız. Hangi koşullarda tepkime ısısı, aynı tepkimenin entalpi değişimine eşittir.

6.22 Termokimyasal eşitlikleri yazarken her maddenin fiziksel halini (gaz, sıvı, katı) belirtmek neden önemlidir?

6.23 Aşağıda verilen termokimyasal eşitliğin anlamını açıklayınız.

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g) \qquad \Delta H = -904 \text{ kJ/mol}$$

6.24 $$2CH_3OH(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 4H_2O(s) + 2CO_2(g) \qquad \Delta H = -1452,8 \text{ kJ/mol}$$

Yukarıdaki tepkimeyi dikkate alarak (a) eşitlik 2 ile çarpılırsa (b) tepkimenin yönü tersine çevrilirse (yani ürünler tepkenlere veya tersi) (c) tepkimede sıvı yerine su buharı oluşursa. ΔH'ın değerleri ne olur?

Problemler

6.25 Endüstride, çinko sülfür cevherinden, çinkonun elde edilmesi kavurma yöntemiyle yapılır. Bu şekilde ısıtılarak ZnS bileşiği, ZnO'e dönüştürülür.

$$2ZnS(k) + 3O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(k) + 2SO_2(g) \qquad \Delta H = -879 \text{ kJ/mol}$$

Kavrulan ZnS'ün gramı başına açığa çıkan ısıyı kJ olarak bulunuz.

6.26 Aşağıda verilen tepkimeye göre $1,26 \times 10^4$ g NO_2 oluştuğunda açığa çıkan ısı miktarını kJ olarak bulunuz.

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H = -114,6 \text{ kJ/mol}$$

6.27 2 mol $H_2O(g)$, aşağıda verilen tepkimeye göre 1 atm ve 125°C'de,

$$2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = 483,6 \text{ kJ/mol}$$

$H_2(g)$ ve $O_2(g)$ vermektedir. Bu tepkime için ΔU değerini bulunuz.

6.28 3 mol H_2, 3 mol Cl_2 ile HCl oluşturmak üzere aşağıda verilen eşitliğe göre tepkimeye girmektedir.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) \qquad \Delta H = -184,6 \text{ kJ/mol}$$

25°C'de 1 atm basınca karşı yapılan işi (joule olarak) bulunuz. Tepkimenin tamamlanıncaya kadar devam ettiği kabulü ile ΔU değerini hesaplayınız.

Kalorimetri

Tarama Soruları

6.29 Özgül ısı ile ısı kapasitesi arasındaki fark nedir? Bu büyüklüklerin birimleri nedir? Hangisi şiddet özelliğinde, hangisi kapasite özelliğindedir?

6.30 Kalorimetriyi tanımlayınız ve yaygın olarak kullanılan iki kalorimetreyi anlatınız. Kalorimetrik ölçümlerde kalorimetrenin kapasitesini bilmek neden önemlidir? Bu değer nasıl belirlenir?

Problemler

6.31 Aşağıdaki verileri dikkate alarak

Metal	Al	Cu
Kütle (g)	10	30
Özgül ısı (J/g · °C)	0,900	0,385
Sıcaklık (°C)	40	60

bu iki metal birbiri ile temas ettirildiğinde aşağıdakilerden hangisi gerçekleşir?

(a) Al'nun özgül ısısı daha büyük olduğu için ısı Al'den Cu'a doğru akar.

(b) Cu'ın kütlesi büyük olduğu için ısı Cu'dan Al'a akar.

(c) Cu'ın ısı kapasitesi büyük olduğu için ısı Cu'dan Al'a akar.

(d) Cu, daha yüksek sıcaklıkta olduğu için ısı Cu'dan Al'a akar.

(e) Her iki yönde de ısı akışı olmaz.

6.32 362 g bir gümüş örneğinin ısı kapasitesi 85,7 J/°C'dır. Gümüşün özgül ısısı nedir?

6.33 6,22 kg bir bakır metal parçası, 20,5°C'dan 324,3°C'a ısıtılıyor. Metal tarafından alınan ısıyı (kJ olarak) bulunuz.

6.34 366 g cıva 77,0°C'dan 12,0°C'a soğutulduğu zaman açığa çıkan ısıyı (kJ olarak) bulunuz.

6.35 18,0°C'da, 10,0g bir altın levha, 55,6°C'de 20,0 g bir demir levha üzerine konuluyor. Birleşmiş metallerin son sıcaklığı ne olur? Çevreye ısı kaybı olmadığını kabul ediniz. (*İpucu*: Altın tarafından alınan ısı, demir tarafından kaybedilen ısıya eşittir. Metallerin özgül ısılarını Çizelge 6.2'den bulabilirsiniz.).

6.36 Isı kapasitesi ihmal edilebilir büyüklükte olan bir sabit-basınç kalorimetresinde 23,4 °C'de bir su örneğine, 81,7 °C'de 12,1 gramlık bir alüminyum parçası ekleniyor. Suyun son sıcaklığı 24,9 °C olduğuna göre kalorimetredeki suyun kütlesini bulunuz. (*İpucu:* Çizelge 6.2'ye bakınız.)

6.37 0,1375 g katı magnezyum, sabit hacimli kalorimetre bombasında yakılıyor. Kalorimetre bombasının ısı kapasitesi 3024 J/°C'dir. Bu yanma sonucu sıcaklık 1.126°C artış gösterdiğine göre, Mg'un yanma ısısını kJ/g ve kJ/mol cinsinden bulunuz.

6.38 Isı kapasitesi 325 J/°C olan bir sabit basınç kalorimetresinde, 0,900 M 85,0 mL HCl ile 0,900 M 85,0 mL KOH karıştırılıyor. Eğer her iki çözeltinin başlangıç sıcaklıkları 18,24 °C ise karışımın son sıcaklığı ne olur? Nötralleşme ısısı -56,2 kJ/mol'dur. Çözeltilerin yoğunluk ve özgül ısılarının su ile aynı olduğunu kabul ediniz.

Standart Oluşum Entalpisi ve Tepkime

Tarama Soruları

6.39 Standart – hal koşulu ile neyi kastediyoruz?

6.40 Bir elementin ve bir bileşiğin standart entalpisi nasıl bulunur?

6.41 Standart tepkime entalpisi ne demektir?

6.42 Tepkime entalpisini bulmak için bir eşitlik yazınız ve bütün terimleri tanımlayınız.

6.43 Hess yasasını tanımlayınız. Hess yasasının termokimyadaki yararını bir örnekle açıklayınız.

6.44 Kimyacılarını; yanma ısılarını ölçerek ve Hess yasasını kullanarak bir bileşiğin ΔH°_{ol} değerini nasıl bulabileceğini gösteriniz.

Problemler

6.45 25°C'de aşağıda verilen standart oluşum entalpi değerlerinden hangisi sıfır değildir? Na(k), Ne(g), $CH_4(g)$, $S_8(k)$, Hg(s), H(g).

6.46 Oksijenin iki allotropu O_2 ve O_3'ün 25°C'daki ΔH°_{ol} değerleri sırasıyla 0 ve 142,2 kJ/mol'dür. Bu sıcaklıkta oksijenin hangi şekli daha kararlıdır?

6.47 25°C'da $H_2O(s)$ ve $H_2O(g)$ maddelerinden hangisinin ΔH°_{ol} değeri daha negatiftir?

6.48 Aşağıda verilen hallerdeki ΔH°_{ol} değerlerini sıfırdan büyük, küçük veya eşit olarak değerlendiriniz. (a) $Br_2(g)$ ve $Br_2(s)$ (b) $I_2(g)$ ve $I_2(k)$.

6.49 Genel olarak negatif ΔH°_{ol} değerine sahip bileşikler, pozitif ΔH°_{ol} değerine sahip olanlara kıyasla daha kararlıdır. $H_2O_2(s)$'nun ΔH°_{ol} değeri negatiftir (Çizelge 6.4'e bakınız). Böyle olduğu halde neden $H_2O_2(s)$, $H_2O(s)$ ve $O_2(g)$'e bozunma eğilimindedir?

6.50 $Ag_2O(k)$ ve $CaCl_2(k)$ maddelerinin elementlerinden oluşmasındaki ΔH°_{ol} değerini ölçmek için yollar öneriniz (uygun eşitlikler kullanarak). Hesaplama yapmanız gerekli değildir.

6.51 25°C'de, sabit basınçta aşağıda tepkimesi verilen işlem için bozunma ısısını bulunuz.

$$CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$$

(Tepkimeye giren ve çıkan maddelerin standart oluşum entalpileri için Çizelge 6.4'e bakınız)

6.52 Sulu çözeltilerdeki iyonların standart oluşum entalpileri, keyfi olarak sıfır kabul edilen H^- iyonuna göre verilir.

(a) Aşağıdaki tepkimedeki

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^-(suda) + Cl^-(suda)$$
$$\Delta H^\circ = -74.9 \text{ kJ/mol}$$

Cl^- iyonlarının ΔH°_{ol} değerini hesaplayınız.

(b) OH^- iyonlarının ΔH°_{ol} değeri −229.6 kJ/mol olarak bilindiğine göre, 25°C'de 1 mol tek protonlu asitin (örneğin HCl) 1 mol kuvvetli baz (KOH gibi) ile titrasyonunda nötralleşme ısısını bulunuz.

6.53 Ek 3'de verilen standart oluşum entalpi değerlerinden yararlanarak, aşağıda verilen tepkimelere ait yanma ısılarını hesaplayınız.

(a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(s)$

(b) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(s)$

6.54 Ek 3'de verilen standart oluşum entalpilerinden yararlanarak aşağıdaki tepkimelerin yanma ısılarını bulunuz.

(a) $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(s)$

(b) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(s) + 2SO_2(g)$

6.55 Metanol, etanol ve *n*-propanol, üç yaygın alkoldür. Bu üç alkolün 1,00 g'ı havada yakıldığı zaman aşağıda verilen ısı miktarları açığa çıkmaktadır. (a) metanol (CH_3OH) için −22,6 kJ (b) etanol (C_2H_5OH) için, −29.7 kJ (c) *n*-propanol (C_3H_7OH) için −33, 4 kJ. Bu alkollerin yanma ısılarını kJ/mol olarak bulunuz.

6.56 Aşağıda verilen tepkimeye ait standart entalpi değişimi 436.4 kJ/mol'dür.

$$H_2(g) \longrightarrow H(g) + H(g)$$

Hidrojen atomunun (H) standart oluşum entalpisini hesaplayınız.

6.57 Standart oluşum entalpisi değerlerinden yararlanarak,

$$C_6H_{12}(s) + 9O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(s)$$

tepkimesinin ΔH°_{tep} değerini hesaplayınız. $C_6H_{12}(s)$ için $\Delta H^\circ_{ol} = -151.9$ kJ/mol'dür.

6.58 Pentaboran-9, B_5H_9, renksiz son derece tepkimeye yatkın bir sıvıdır ve oksijene maruz kaldığında patlama ile alevlenir. Tepkime aşağıda verildiği gibidir:

$$2B_5H_9(s) + 12O_2(g) \longrightarrow 5B_2O_3(s) + 9H_2O(s)$$

Bileşik oksijenle tepkimeye girdiğinde her bir gram bileşik için açığa çıkan ısıyı kilojoule olarak hesaplayınız. B_5H_9'nun standart oluşum entalpisi 73.2 kJ/mol'dur.

6.59 1.26×10^4 g amonyak aşağıda verilen tepkimeye göre oluştuğu zaman açığa çıkan ısıyı (kJ olarak) bulunuz.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$
$$\Delta H^\circ_{tep} = -92.6 \text{ kJ/mol}$$

Tepkimenin standart koşullarda 25°C'da gerçekleştiğini kabul ediniz.

6.60 $CaCO_3$, 850°C'da, CaO ve CO_2 vermek üzere bozunur. 850°C'daki ΔH°_{ol} değerlerinin, 25°C'daki ile aynı değerde olduğunun kabul ederek, tepkimede 66,8 g CO_2 oluştuğunda entalpi değişimini (kJ olarak) hesaplayınız.

6.61 Aşağıda verilen iki tepkimenin verilerinden yararlanarak

$$S(\text{rombik}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -296{,}06 \text{ kJ/mol}$$

$$S(\text{monoklinik}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -296{,}36 \text{ kJ/mol}$$

aşağıdaki tepkimesinin entalpi değişimini bulunuz.

$$S(\text{rombik}) \longrightarrow S(\text{monoklinik})$$

(Monoklinik ve rombik, kükürdün farklı allotroplarıdır.)

6.62 Aşağıdaki verilerden

$$C(\text{grafit}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -285{,}8 \text{ kJ/mol}$$

$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -3119{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Şu tepkimesinin entalpi değişimini hesaplayınız.

$$2C(\text{grafit}) + 3H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

6.63 Aşağıdaki yanma ısılarından

$$CH_3OH(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -726{,}4 \text{ kJ/mol}$$

$$2C(\text{grafit}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -285{,}8 \text{ kJ/mol}$$

aşağıda verilen metanolun (CH_3OH) elementlerinden oluşmasındaki entalpi değişimini hesaplayınız.

$$C(\text{grafit}) + 2H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(s)$$

6.64 $2Al(k) + Fe_2O_3(k) \longrightarrow 2Fe(k) + Al_2O_3(k)$

tepkimesinin entalpi değişimini aşağıdaki verilerden yararlanarak bulunuz.

$$2Al(k) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(k) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -1669{,}8 \text{ kJ/mol}$$

$$2Fe(k) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(k) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -822{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Heat of Çözüm and Dilution

Tarama Soruları

6.65 Verilen şu terimleri tanımlayınız: çözelti entalpisi, hidratlaşma ısısı, örgü enerjisi, seyrelme ısısı.

6.66 Bir katının örgü enerjisi neden daima pozitif değerlidir? Neden bir iyonun hidratlaşması daima negatif bir niceliktir?

6.67 İki iyonik bileşik olan A ve B'yi dikkate alalım. A bileşiği B'den daha büyük örgü enerjisine sahiptir. Bu iki bileşikten hangisi daha kararlıdır?

6.68 Mg^{2+} katyonu Na^+'dan daha küçüktür ve daha büyük pozitif yük taşır. Bu iki türden hangisinin hidratlaşma enerjisi daha büyüktür(kJ/mol olarak)? Açıklayınız.

6.69 Potasyum florür gibi iyonik bir bileşiğin suda çözünmesini dikkate alalım. Süreci birbirini izleyen basamaklara bölelim: buhar fazda katyonlar ve anyonların ayrılması ve sulu ortamda iyonların hidratlaşması. Her bir basamağa eşlik eden enerji değişimini tartışınız. KF'nin çözelti ısısı bu iki niceliğin büyüklüğüne nasıl bağlıdır? Bu ilişki hangi yasaya dayanır?

6.70 Bir seyreltme işleminde sülfürik asit gibi bir derişik asidi suya eklemek neden tehlikelidir?

Ek Problemler

6.71 Aşağıdakilerden hangileri için 25 °C'de $\Delta H^\circ_{\text{ol}} = 0$ değildir?

$$He(g) \quad Fe(k) \quad Cl(g) \quad S_8(k) \quad O_2(g) \quad Br_2(s)$$

6.72 3,70 mol etanol, 1 atm'de ve kaynama noktasında (78,3°C) buhar haline dönüştüğünde, yapılan genleşme işini hesaplayınız.

6.73 25°C'da standart halde elementlerin en kararlı hallerinin entalpi değerlerini keyfi olarak sıfır kabul etmek, tepkimelerin entalpi değerlerini belirlemenin uygun bir yoludur. Bu uygulamayı çekirdek tepkimelerine yapamayız. Nedenini açıklayınız.

6.74

$$Br_2(s) + F_2(g) \longrightarrow 2BrF(g) \qquad \Delta H^\circ = -188 \text{ kJ/mol}$$

$$Br_2(s) + 3F_2(g) \longrightarrow 2BrF_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -768 \text{ kJ/mol}$$

Verilen bu termokimyasal eşitliklerden,

$$BrF(g) + F_2(g) \longrightarrow BrF_3(g)$$

tepkimesinin ΔH°_{tep} değerini hesaplayınız.

6.75 Gümüş nitratın aşağıdaki eşitliğe göre ısıl bozunmasındaki standart entalpi değişimi, $\Delta H^\circ = +78{,}67$ kJ'dür.

$$AgNO_3(k) \longrightarrow AgNO_2(k) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

$AgNO_3$(k) için standart oluşum entalpisi –123.02 kJ/mol'dür. $AgNO_2(k)$'in standart oluşum entalpisini bulunuz.

6.76 Hidrazin, N_2H_4, aşağıdaki tepkimeye göre bozunur:

$$3N_2H_4(s) \longrightarrow 4NH_3(g) + N_2(g)$$

(a) Hidrazinin standart oluşum entalpisi 50,42 kJ/mol olarak verildiğine göre, bozunmasındaki ΔH° değerini bulunuz. (b) Hem hidrazin ve hem de amonyak, oksijenle $H_2O(s)$ ve $N_2(g)$ vermek üzere yanar. Bu tepkimeler için denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız ve her birisi için ΔH° değerini hesaplayınız. Buna göre amonyak ve hidrazin kütle bazında (her kg için) iyi birer yakıt mıdır?

6.77 Isı kapasitesi ihmal edilebilir büyüklükte olan bir sabit basınç kalorimetresinde: 0.862 *M* 2.00 × 10^2 mL HCl ile 0.431 *M* 2.00 x 10^2 mL $Ba(OH)_2$ karıştırılıyor. HCl ve $Ba(OH)_2$ çözeltilerinin ilk sıcaklıkları aynı olup 20.48°C'dır.

$$H^-(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow H_2O(s)$$

tepkimesi için nötralleşme ısısı –56.2 kJ/mol olduğuna göre, karışımın son sıcaklığı nedir?

6.78 3.53g amonyum nitrat (NH_4NO_3) örneği, ısı kapasitesi ihmal edilebilir büyüklükte suya ekleniyor. Suyun sıcaklığı 21,6 °C'den 18,1 °C'e düşüyor. Amonyum nitratın çözelti ısısını ($\Delta H_{çözelti}$) hesaplayınız.

6.79 2.0 mol N_2, 6.0 mol H_2 ile aşağıda verilen eşitliğe göre tepkimeye girerek NH_3 vermektedir.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$
$$\Delta H^\circ_{tep} = -92{,}6 \text{ kJ/mol}$$

25° C'da 1 atm basınca karşı yapılan işi (joule) hesaplayınız. Bu tepkime için ΔU değerini bulunuz. Tepkimenin tamamlandığını kabul ediniz.

6.80 25°C ve 1 atm basınçta yoğunluğu 1,88 g/L olan 2.00 L Cl_2 (g), fazla miktardaki sodyum metali ile sodyum klorür vermek üzere tepkimeye girmektedir. Açığa çıkan ısı miktarını hesaplayınız.

6.81 Fotosentezde; karbon dioksit ve sudan aşağıdaki tepkimeye göre glukoz ($C_6H_{12}O_6$) ve oksijen oluşur:

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

(a) Bu tepkime için ΔH°_{tep} değerini deneysel olarak nasıl belirlersiniz? (b) Güneş ışıması dünya üzerinde yılda 7,0 × 10^{14} kg glukoz oluşturur. Bu miktara karşı gelen ΔH° değişimi nedir?

6.82 17,0°C'de 2,10 mol kristal asetik asit örneği, 17°C'de erimeye bırakılıyor ve daha sonra 118.1°C'a kadar (normal kaynama noktası) ısıtılıyor ve bu sıcaklıkta buharlaştırılıyor. Daha sonra ani olarak 17,0°C'a soğutuluyor ve böylece tekrar kristalleşiyor. Toplam işlem için ΔH° değerini hesaplayınız.

6.83 $2Na(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2NaOH(suda) + H_2(g)$

tepkimesine göre 0°C ve 1.0 atm koşullarında 0,34 g Na, su ile hidrojen gazı vermek üzere tepkimeye girdiğinde yapılan iş miktarını joule olarak hesaplayınız.

6.84 Aşağıdaki verilerden yararlanarak

$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \quad \Delta H^\circ = 436{,}4$ kJ/mol
$Br_2(g) \longrightarrow 2Br(g) \quad \Delta H^\circ = 192{,}5$ kJ/mol
$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g) \quad \Delta H^\circ = -72{,}4$ kJ/mol

aşağıdaki tepkimenin ΔH° değerini hesaplayınız.

$$H(g) + Br(g) \longrightarrow HBr(g)$$

6.85 Bir gaz karışımı, 28,4 mol yüzdesinde hidrojen, 71,6 mol yüzdesinde metan içeriyor. 2.23 atm ve 19.4 °C'de ölçülen 15,6 L gaz örneği havada yakılıyor. Açığa çıkan ısıyı hesaplayınız.

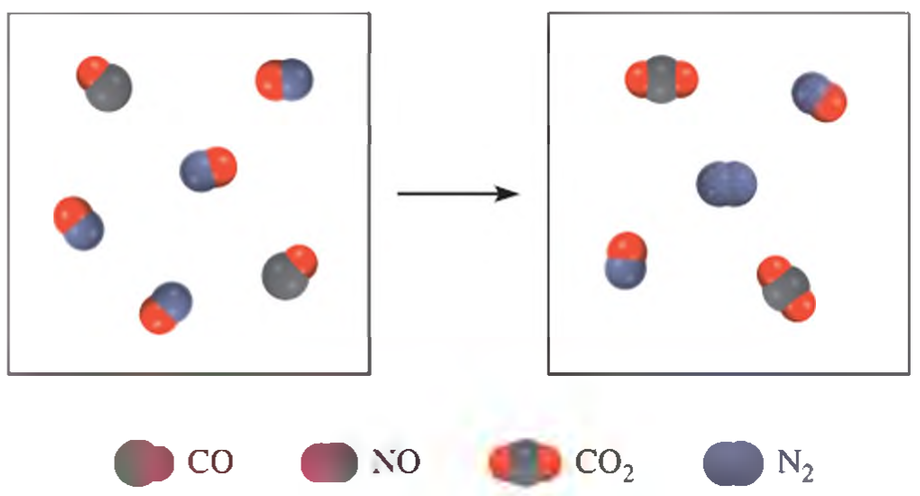
6.86 298 K ve 1 atm'de 2,740 g Ba, O_2 ile tepkimeye girdiği zaman BaO oluşuyor ve 11.14 kJ ısı açığa çıkıyor. BaO için ΔH°_{ol} değerini bulunuz?

6.87 Metanol (CH_3OH) bir organik çözücüdür ve ayrıca bazı otomobillerde yakıt olarak kullanılır. Aşağıdaki verilerden yararlanarak metanolun standart oluşum entalpisini bulunuz.

$$2CH_3OH(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(s)$$
$$\Delta H^\circ_{tep} = -1452{,}8 \text{ kJ/mol}$$

6.88 99,0°C'de, 44,0 g bir metal örneği, 24°C'de 80,0 g su içeren bir sabit-basınç kalorimetresine konuluyor. Sistemin son sıcaklığı 28,4°C olarak bulunuyor. Metalin özgül ısısını bulunuz. (kalorimetrenin ısı kapasitesi 12,4 J/°C'dir.)

6.89 Ek 3'deki verileri kullanarak, aşağıda gösterilen gaz tepkimesinin entalpi değişimini bulunuz. (*İpucu*: Önce sınırlayıcı bileşeni belirleyiniz.)



6.90 Üretim gazı (karbon monoksit) kızgın kok kömürü üzerinden hava geçirilmek suretiyle elde edilir:

$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

Su gazı (karbon monoksit ve hidrojen karışımı) ise kızgın kok kömürü üzerinden su buharı geçirilerek oluşturulur:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

Yıllarca, hem üretim gazı hem su gazı endüstride yakıt olarak ve evleri ısıtmada kullanılmıştır. Bu gazların büyük ölçekte eldesi alternatif olarak gerçekleştirilmiş, yani önce üretim gazı sonra su gazı üretilmiş ve bu böylece devam etmiştir. Termokimyasal sebepler düşünerek neden bu yöntemin seçildiğini düşününüz.

6.91 1 mol metan (CH_4) ve 1 mol su gazının (0,5 mol H_2 ve 0,5 mol CO) aynı koşullarda yakılmasıyla açığa çıkan ısıyı karşılaştırınız. Yanıtınızı esas alarak metanı, su gazına tercih eder misiniz? Metanın, su gazına tercih edilmesiyle ilgili iki farklı neden önerebilir misiniz?

6.92 Hidrojen ekonomisi, güneş enerjisi kullanarak sudan hidrojen eldesine dayanır. Bu gaz daha sonra yakıt olarak kullanılır.

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(s)$$

Hidrojenin yakıt olarak kullanımındaki en önemli avantaj, yandığında çevreyi kirletmeyen ürün oluşturmasıdır. Buna karşın sıvı ve katılara göre depolanması daha zordur. 25°C ve 1 atm basınçta, bir galon oktanın (C_8H_{18}) yanmasıyla elde edilen enerjiye eşdeğer bir enerji elde edebilmek için, 25°C ve 1 atm basınçta gerekli hidrojen gazı hacmini hesaplayınız. Oktanın yoğunluğu 2,66 kg/gal ve standart oluşum entalpisi –249.9 kJ/mol'dür.

6.93 Etanol (C_2H_5OH) ve benzin (hepsinin oktan, C_8H_{18}, olduğu varsayımı ile) her ikisi de otomobillerde yakıt olarak kullanılır. Eğer benzin 4.50$ /gal olacak şekilde satılıyorsa, aynı miktar ısı vermesi için etanolün fiyatı ($/gal) ne olmalıdır? Oktanın $\Delta H_{oş}^{\circ}$ değeri ve yoğunluğu sırasıyla −249,9 kJ/mol ve 0,7025 g /mL ve etanolün ise sırasıyla −277.0 kJ/mol ve 0,7894 g/mL'dir. 1 gal = 3,785 L.

6.94 855 g suyu 25,0°C'den 98,0°C'ye ısıtmak için, 23,0°C ve 752 mm Hg basınçtaki etandan (C_2H_6), hangi hacimde alınarak yakılmalıdır?

6.95 Enerjinin korunumu söz konusu olduğuna göre, neden enerji krizi yaşıyoruz? Açıklayınız.

6.96 Bir sıvının buharlaşma ısısı (ΔH_{buh}), bu sıvının 1,00 g'lık miktarını kaynama noktasında buharlaştırmak için gerekli enerji miktarıdır. Bir deneyde 60,0 g sıvı azot (k.n. −196°C), 55,3°C'de $2,00 \times 10^2$ g su içeren köpükten yapılmış polistiren kupa içine dökülüyor. Suyun son sıcaklığı 41.0°C olduğuna göre sıvı azotun molar buharlaşma ısısını hesaplayınız.

6.97 Etanolün cilde sürüldüğünde hissedilen serinletici etkisini, aşağıdaki verileri dikkate alarak açıklayınız.

$$C_2H_5OH(s) \longrightarrow C_2H_5OH(g) \qquad \Delta H^{\circ} = 42,2 \text{ kJ/mol}$$

6.98 Aşağıda verilen tepkimelerin hangilerinde $\Delta H_{tep}^{\circ} = \Delta H_{oş}^{\circ}$ eşitliği geçerlidir.

(a) $H_2(g) + S(\text{rombik}) \longrightarrow H_2S(g)$

(b) $C(\text{elmas}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

(c) $H_2(g) + CuO(k) \longrightarrow H_2O(s) + Cu(k)$

(d) $O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g)$

6.99 0°C ve 1 atm'de 1.0 mol suyun donması sırasında yapılan işi (joule) hesaplayınız. 0°C'da 1 mol su ve buzun molar hacimleri sırasıyla 0.0180 L ve 0.0196 L'dir.

6.100 20°C'de 0.050 L hacmindeki 0.020 mol gaz, hacmi 0,50 L oluncaya kadar sabit sıcaklıkta genleşiyor. Aşağıda verilen koşullarda gazın genleşmesi durumunda yapılan işi (joule) bulunuz (a) Vakuma karşı (b) 0.20 atm sabit basınca karşı (c) b şıkkındaki gaz kontrolsüz bir şekilde basınç, dış basınca eşit oluncaya kadar genleşiyorsa, genleşme sonlanmadan önceki hacim ne olur ve yapılan iş miktarı nedir?

6.101 Elmasın standart oluşum entalpisini, aşağıdaki verileri kullanarak hesaplayınız.

$$C(\text{grafit}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^{\circ} = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$C(\text{elmas}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^{\circ} = -395,4 \text{ kJ/mol}$$

6.102 (a) Buzdolabının verimli çalışması için raflarının yiyecekle doldurulması gereklidir. Bu tavsiyenin termokimyasal temeli nedir? (b) Aynı sıcaklıkta iken termosa konulan çay veya kahvenin, şehriyeli tavuk çorbasından daha uzun süre sıcak kalmasının nedenini açıklayınız.

6.103 Fermentasyon olayı için standart entalpi değişimini hesaplayınız. (Problem 3.72'ye bakınız.)

6.104 Sıcak torbalar, soğuk iklimlerde dışarıda çalışan kişiler ve kayakçılar tarafından çok kullanılır. Hava geçirgen olan bu kâğıt torbalar çok az nemlendirilmiş demir tozu, sodyum klorür ve diğer bileşenleri içerir. Demirin paslanması tepkimesi, yaygın, bilinen ekzotermik bir tepkimedir:

$$4Fe(k) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(k)$$

Torbanın dışındaki plastik kılıf yırtıldığında O_2 molekülleri kâğıttan geçer ve yukarıdaki tepkimeyi başlatır. 250 g demir içeren tepkimeden açığa çıkan ısı, 4 saate kadar ellerinizi veya ayaklarınızı sıcak tutar. Yukarıdaki tepkime ile açığa çıkan ısı miktarı(kJ olarak) nedir? (*İpucu*: Ek 3'den $\Delta H_{oş}^{\circ}$ değerlerine bakınız.)

6.105 Bir kişinin 227 g peynir yemesine rağmen (enerji değeri 4000 kJ) vücudunda hiç enerji depolanmadığını kabul ediniz. Bu kişinin başlangıç sıcaklığını koruyabilmesi için ne kadar (gram) suyu terleme ile atması gerekir? (1 mol suyu buharlaştırmak için 44.0 kJ gereklidir.)

6.106 Pasifik Okyanusu'nun toplam hacmi $7,2 \times 10^8$ km^3 olarak belirlenmiştir. Orta büyüklükteki bir atom bombası patlama ile 1.0×10^5 J enerji oluşturmaktadır. Pasifik Okyanusu'nun sıcaklığını 1°C yükseltmek için gerekli enerjiyi sağlayabilecek atom bombası sayısını hesaplayınız.

6.107 19,2 g kuru buz (katı karbon dioksit), Şekil 6.5'dekine benzer bir cihazda süblimleştiriliyor (buharlaşıyor). 22°C sabit sıcaklıkta, 0,995 atm'lik dış basınca karşı yapılan işi hesaplayınız. Kuru buzun başlangıç hacminin ihmal edilebilir büyüklükte olduğunu ve CO_2 gazının ideal davranış gösterdiğini kabul ediniz.

6.108 Benzoik asitin (C_6H_5COOH) yanma entalpisi sabithacim kalorimetrelerini ayarlamada (kalıbre etmede) standart olarak kullanılır. Benzoik asitin

yanma entalpisi –3226,7 kJ/mol'dür. 1,9862 g benzoik asit kalorimetrede yakıldığında suyun sıcaklığı 21,84°C'dan 25.67°C'a yükselmektedir. Kalorimetrede bombasının ısı kapasitesi nedir? (Kalorimetre bombası çevreleyen suyun tam olarak 2000 g olduğunu kabul ediniz.)

6.109 25,0 g H_2 ve CH_4 gazı karışımının yanması 2354 kJ ısı açığa çıkarır. Gazların gram olarak miktarlarını hesaplayınız.

6.110 Kalsiyum oksit (CaO) kömür yakan güç santrallerinde oluşan kükürt dioksiti ortadan kaldırmak için kullanılır:

$$2CaO(k) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(k)$$

Günde 6.6×10^5g SO_2'in ortadan kaldırıldığı bir süreç için entalpi değişimini bulunuz.

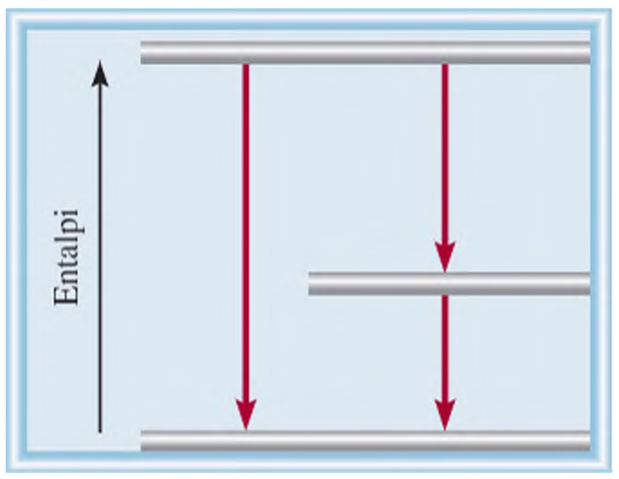
6.111 Glabuer tuzu olarak bilinen sodyum sülfat dekahidrat ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) uygun sıcaklık olan yaklaşık 32 °C'de faz dönüşümüne uğrar (yani erime veya donma):

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(k) \longrightarrow Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = 74{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Bu özelliğinden dolayı, bu bileşik odanın tavanına plastik torbalar içine konur ve evlerdeki sıcaklığı ayarlamak için kullanılır. Gündüz endotermik erime olayı ile çevreden ısı alır ve oda serinler, gece ise donarken dışarıya ısı salar. 1 atm basınçta odanın sıcaklığını 8,2°C düşürmek için gerekli olan Glabuer tuzunu kilogram olarak bulunuz. Odanın boyutları 2.80m × 10,6 m × 17,2 m'dir, havanın özgül ısısı 1.2 J/g °C ve havanın mol kütlesi 29,0 g/mol alınabilir.

6.112 16 m çapındaki bir balon 18°C'da helyum gazı ile doldurulyor. (a) He'un ideal gaz davranışı gösterdiğini kabul ederek balondaki helyum kütlesini hesaplayınız. (b) Doldurma işlemi sırasında atmosfer basıncı 98,7 kPa ise yapılan işi (joule) bulunuz.

6.113 Asetilen (C_2H_2), önce etilene (C_2H_4) sonra da etana (C_2H_6) hidrojenlenebilir yani hidrojen ile tepkimeye girer. Buna göre 1 mol C_2H_2 ile başlayarak, aşağıda gösterilen şemayı Şekil 6.10'a benzer şekilde doldurunuz. Ek 3'deki verileri kullanınız.



6.114 $Fe^{3+}(suda) + 3OH^-(suda) \longrightarrow Fe(OH)_3(k)$ tepkimesinin ΔH° değerini hesaplayınız.

6.115 Şekil 6.9'da verilen sabit-basınç kalorimetresine benzer bir kalorimetredeki 50.0 mL 0.100 *M* $AgNO_3$ çözeltisine fazla miktarda çinko metali ekleniyor.

$$Zn(k) + 2Ag^+(suda) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2Ag(k)$$

Yukarıdaki tepkimeye göre, sıcaklık 19,25 °C'den 22,17 °C'e yükseliyor. Kalorimetrenin ısı kapasitesi 98,6 J/°C ise, yukarıdaki tepkimenini entalpi değişimini mol temelinde hesaplayınız. Çözeltinin yoğunluk ve özgül ısısının su ile aynı olduğunu kabul ediniz ve metallerin özgül ısılarını dikkate almayınız (ihmal ediniz).

6.116 (a) Bir kişi her gün 3,0°C'de dört bardak soğuk su içiyor. Her bardağın hacmi, 2.5×10^2 mL'dir. Alınan bu suyun sıcaklığını 37°C'a (vücut sıcaklığı) yükseltmek için ne kadar ısı (kJ) sağlamalıdır? (b) Susuzluğunuzu gidermek için 0°C'de $8{,}0 \times 10^2$ g kar yerseniz vücudunuz ne kadar ısı kaybeder? (karı eritmek için gerekli ısı miktarı 6,01 kJ/mol'dur.)

6.117 Bir sürücü el kitabı, hız iki katına çıktığında, durma mesafesinin dört katına çıktığını ifade eder. Yani saatte 25 mil hızla hareket eden bir arabanın durması 30 ft mesafe alırsa, saatte 50 mil ile hareket edenin durması 120 ft alır. Bu ifadeyi mekanik ve termodinamiğin birinci yasasını kullanarak ispat ediniz. [Araba durduğunda kinetik enerjisinin ($1/2\ mv^2$) tamamının ısıya dönüştüğünü kabul ediniz.]

6.118 25 °C'de standart oluşum entalpileri $HF(suda)$ için −320,1 kJ/mol; OH $(suda)$ için −229,6 kJ/mol; F^- $(suda)$ için −329,1 kJ/mol ve H_2O (s) için −285,8 kJ/mol olarak veriliyor.

(a) $HF(suda)$'nın standart nötralleşme entalpisini hesaplayınız:

$$HF(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow F^-(suda) + H_2O(s)$$

(b) Aşağıdaki tepkimenin standart entalpi değişimini (−56.2 kJ) kullanarak,

$$H^-(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow H_2O(s)$$

şu tepkimesinin standart entalpi değişimin hesaplayınız.

$$HF(suda) \longrightarrow H^-(suda) + F^-(suda)$$

6.119 Neden soğuk nemli hava ve sıcak nemli hava aynı sıcaklıktaki kuru havadan daha rahatsız edicidir? (Su buharının ve havanın özgül ısıları sırasıyla yaklaşık 1,9 J/g °C ve 1.0 J/g °C'dir).

6.120 CO_2'nin oluşum entalpisi ve aşağıdaki bilgilerden, karbon monoksitin (CO) standart oluşum entalpisini hesaplayınız:

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -283{,}0 \text{ kJ/mol}$$

Neden bu niceliği doğrudan aşağıdaki tepkimenin entalpisinin ölçerek bulamayız?

$$C(\text{grafit}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

6.121 46 kg olan bir insan "kalori" değeri yaklaşık 3,0 kJ/g olan 500 g süt içiyor. Eğer sütteki enerjinin yüzde 17'si mekanik işe dönüşüyorsa, bu enerji kazanımı ile şahıs ne kadar yüksekliğe (metre olarak) tırmanabilir? [*İpucu:* Tırmanışta yapılan iş *mgh* ile verilir. Burada *m*: kütle (kilogram), *g*: yerçekimi ivmesi (9.8 m / s^2) ve *h*: yükseklikliktir (metre).]

6.122 Amerika tarafındaki Niagara Şelalesi'nin yüksekliği 50 m'dir. (a) Şelalenin tepesindeki 1 g suyun yer seviyesine göre potansiyel enerjisini hesaplayınız. (b) Bütün potansiyel enerji kinetik enerjiye dönüşürse düşen suyun hızı ne olur? (c) Bütün kinetik enerji ısı enerjisine dönüştürse suyun sıcaklığındaki artış ne olur? (Öneriler için Problem 6.121'e bakınız.)

6.123 On dokuzuncu yüzyılda Dulong ve Petit isimli iki bilim insanı bir katı element için mol kütlesi ile özgül ısısının çarpımının yaklaşık 25 J/°C olduğunu fark etmişlerdir. Bu gözlem, halen Dulong ve Petit yasası olarak bilinir ve metallerin özgül ısılarını belirlemek için kullanılır. Çizelge 6.2'deki metaller için yasanın doğruluğunu sağlayınız. Yasa metallerden birisi için geçerli değildir. Hangisi için? Neden?

6.124 Etanolün standart yanma entalpisinden (–1367,4 kJ/mol) yararlanarak, etanolün (C_2H_5OH) standart oluşum entalpisini bulunuz.

6.125 Asetilen (C_2H_2) ve benzen (C_6H_6) aynı basit formüle sahiptir. Benzen, asetilenden aşağıda verilen tepkimedeki gibi elde edilebilir:

$$3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(s)$$

C_2H_2 ve C_6H_6 için yanma entalpileri sırasıyla –1299,4 kJ/mol ve – 3267,4 kJ/mol'dür. C_2H_2 ve C_6H_6 için standart oluşum entalpilerini ve böylece C_2H_2'den C_6H_6 oluşumu için entalpi değişimini hesaplayınız.

6.126 0°C'deki buz, 23°C'deki 361 g meşrubat içeren bir polistiren kupa içine konuluyor. Meşrubatın özgül ısısı, su ile hemen hemen aynı değerdedir. Meşrubat ve buz 0°C'de dengeye geldiğinde bir miktar buz erimeden kalmaktadır. Eriyen buzun kütlesini bulunuz. Kupanın ısı kapasitesini ihmal ediniz. (*İpucu:* 0°C'da 1 g buzu eritmek için 334 J enerji gereklidir.)

6.127 Bir akşam yemeği partisinden sonra, ev sahibi şu hokkabazlığı uyguladı. Önce yanan mumlardan birini söndürdü. Daha sonra çabucak, yanan bir kibriti fitilin 1 in (2.54 cm) yukarısına getirdi. Herkesin şaşırmasına karşın mum tekrar yandı. Ev sahibinin fitile dokunmadan nasıl bu işi başardığını açıklayınız.



6.128 89,7 g NH_4Cl'nin bozunması için ne kadar ısı gereklidir? (*İpucu:* 25 °C'deki oluşum entalpisi değerlerini kullanabilirsiniz.)

6.129 Massachusetts'de bir gaz şirketi 20°C ve 1,0 atm basınçtaki 15 ft^3 doğal gaz için, 1,30 dolar almaktadır. 200 mL suyu (1 fincan kahve yapmak için yeterli) 20°C'dan 100°C'a ısıtmanın maliyetini dolar olarak bulunuz. Yanmadan elde edilen ısının yüzde ellisinin suyu ısıtmada kullanıldığını, geriye kalanının çevreye kaybolduğunu kabul ediniz.

6.130 'Goodyear balonu'1.2 × 10^5 Pa basınçta helyum gazı ile doldurulyor. Balonun iç enerjisini hesaplayınız. Balonun hacmi 5,5 × 10^3 m^3'dür. Eğer bütün enerji 21°C'daki 10,0 ton bakırı ısıtmak için harcanırsa, metalin son sıcaklığı ne olur? (*İpucu:* Gazın iç enerjisinin hesaplamak için Kesim 5.7'den yararlanınız. 1 ton = 9.072 × 10^5 g.)

6.131 Bozunma tepkimeleri genellikle endotermik, birleşme tepkimeleri genellikle ekzotermiktir. Bu eğilimler için nitel bir açıklama veriniz.

6.132 Asetilen (C_2H_2), kalsiyum karbürün su ile etkileşmesinden elde edilir. (a) Tepkimenin eşitliğini yazınız. (b)74,6 g CaC_2'den başlayarak elde edilecek olan asetilenin yanmasından oluşan ısı miktarını (kilojoule) hesaplayınız.

6.133 Çöllerde ortalama sıcaklık gündüz yüksek, geceleri düşüktür. Bununla beraber kıyı şeridinde (deniz) fazla değişmez, nedenini açıklayınız.

6.134 298 K'de, bir sabit hacim kalorimetresinde 1,034 g naftalin ($C_{10}H_8$) yakıldığında 41.56 J ısı açığa çıkmaktadır. Tepkimenin ΔH ve ΔU değerlerini mol başına hesaplayınız.

6.135 Neden magnezyum alevinin söndürülmesinde karbon dioksit yangın söndürücü ya da su kullanılmaz? Termodinamik açıdan açıklayınız.

6.136 Aşağıdaki tepkimenin 298 K'de ΔU değerini hesaplayınız:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(s)$$

6.137 Kireç, kalsiyum oksit (CaO, sönmemiş kireç) ve kalsiyum hidroksit [Ca $(OH)_2$ sönmüş kireç] içerir. Kireç, çelik endüstrisinde asidik safsızlıkları, hava kirliliğinde SO_2 gibi asit oksitleri ortadan kaldırmakta ve su arıtmada kullanılmaktadır. CaO endüstriyel olarak kireç taşının ($CaCO_3$) 2000°C'nin üstüne ısıtılması ile elde edilir.

$$CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$\Delta H^\circ = 177{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Sönmüş kireç, kalsiyum oksitin su ile etkileştirilmesiyle elde edilir:

$$CaO(k) + H_2O(s) \longrightarrow Ca(OH)_2(k)$$
$$\Delta H^\circ = -65{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Sönmemiş kirecin su ile olan ekzotermik tepkimesi ve sönmemiş kireç (0.946 J/g °C) ve sönmüş kirecin (1.20 J/g °C) oldukça küçük olan özgül ısıları nedeniyle bu maddelerin ahşap kaplarda depolanması ve nakli tehlikelidir. Kireç taşıyan ahşap gemiler su aldığında yangın çıkar.(a) 500 g su, bu su miktarına eşit moldeki CaO ile (her ikisi de 25°C'da) tepkimeye girerse, ürünün [$(CaOH)_2$] son sıcaklığı ne olur? Ürünün, tepkimede salınan bütün ısıyı aldığını kabul ediniz. (b) CaO ve H_2O'un standart oluşum entalpileri sırasıyla –635,6 kJ/mol ve –285,8 kJ/mol olarak bilindiğine göre, $Ca(OH)_2$'in standart oluşum entalpisini bulunuz.

6.138 Saf olmayan bir glukoz ($C_6H_{12}O_6$) örneğinin 4,117 g'ı, ısı kapasitesi 19.65 kJ/°C olan bir sabit-hacim kalorimetresinde yakılıyor. Sıcaklıktaki yükselme 3,134 °C olduğuna göre örnekteki glukoz yüzdesini bulunuz. Safsızlıkların yakma işlemini etkilemediğini kabul ediniz. Termodinamik veriler için Ek 3'e bakınız.

6.139 *q*, *w*, ΔU ve ΔH başlıklı bir çizelge oluşturunuz. Aşağıda verilen süreçlerin her birinde listelenen niceliklerin pozitif (+), negatif (–) veya sıfır (0) olduğuna karar veriniz. (a) Benzenin donması. (b) Sabit sıcaklıkta bir ideal gazın sıkıştırılması. (c) Sodyumun su ile tepkimesi .(d) Buzun erimesi.

6.140 0.4196 gramlık bir hidrokarbonun yanması 17,55 kJ ısı açığa çıkarır. Ürünlerin kütleleri CO_2 = 1.419 g ve H_2O = 0.290 g'dır. (a) Bileşiğin basit formülü nedir? (b) Bileşiğin yaklaşık mol kütlesi 76 g olduğuna göre standart oluşum entalpisini bulunuz.

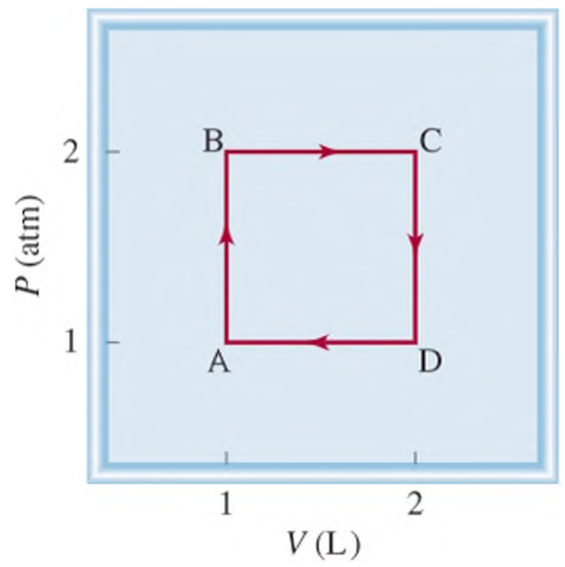
6.141 İnsan vücudunun metabolik aktivitesi bir günde yaklaşık 1.0×10^4 kJ ısı açığa çıkarır. Vücudun 50 kg'nın su olduğunu kabul ederek, vücut yalıtılırsa beden sıcaklığı ne kadar artar? Normal beden sıcaklığında (98.6 °F) tutabilmek için vücut terleme ile ne kadar su kaybetmelidir? Sonuçlarımızı açıklayınız. Suyun buharlaşma ısısı 2,41 kJ/g alınabilir.

6.142 Aşağıdaki durumların her birine bir örnek veriniz:(a) sisteme ısı eklenmesi sıcaklığını artırır (b) sisteme ısı eklenmesi sıcaklığını değiştirmez (yükseltmez) ve (c) bir sistemin sıcaklığı ısı eklenmese de uzaklaştırılmasa da değişir.

6.143 Aşağıdaki verilerden KI'ın çözelti ısısını bulunuz.

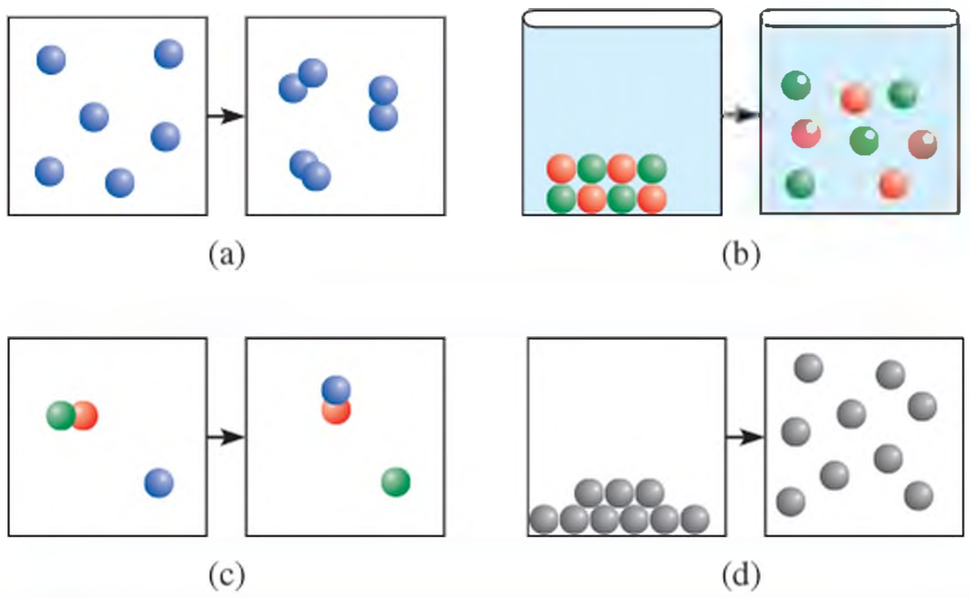
	NaCl	NaI	KCl	KI
Örgü enerjisi (kJ/mol)	788	686	699	632
Çözelti ısısı (kJ/mol)	4,0	–5,1	17,2	?

6.144 Bir ideal gaza, aşağıda gösterildiği gibi A noktasından başlayarak genleşme ve sıkıştırmalar içeren bir çevrim yaptırılıyor. Yapılan toplam işi hesaplayınız. Sonuçlarınız, işin bir hal fonksiyonu olmadığını destekliyor mu?



6.145 Yoğunlaşmış fazlardaki tepkimelerde (sıvılar ve katılar) ΔH ile ΔU arasındaki fark çok küçüktür. Bu ifade atmosfer koşullarında gerçekleşen tepkimeler için geçerlidir. Bununla beraber bazı jeokimyasal tepkimelerde dış basınç öyle büyüktür ki ΔH ile ΔU arasındaki fark önemli miktarda olur. En bilinen örnek, Dünya yüzeyinin altında grafitin elmasa dönüşümüdür. 50000 atm'de 1 mol grafitin 1 mol elmasa dönüşümünde ($\Delta H - \Delta U$) farkını hesaplayınız. Grafit ve elmasın yoğunlukları sırasıyla 2,25 g/cm^3 ve 3,52 g/cm^3'dür.

6.146 Sayfa 273'de gösterilen diyagramlar çeşitli fiziksel ve kimyasal süreçleri göstermektedir. (a) $2A(g) \longrightarrow A_2(g)$. (b) $MX(k) \longrightarrow M^+(suda) + X^-(suda)$. (c) $AB(g) + C(g) \longrightarrow AC(g) + B(g)$. (d) $B(s) \longrightarrow B(g)$. Gösterilen olayların ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğunu tahmin ediniz. Bazı durumlarda neden kesin karar verilemeyeceğini açıklayınız.



Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

6.147 İhmal edilebilir ısı kapasiteli bir sabit basınç kalorimetresinde bulunan 11,2°C'deki 100 g suya, her ikiside 80,6°C'de olan 20,3 g bilinmeyen metal örneği ile 28,5 g bakır örneği ekleniyor. Suyun ve metallerin son sıcaklığı 13,7°C olduğuna göre bilinmeyen metalin özgül ısısını bulunuz.

6.148 Birçok biyolojik olay için $\Delta H \approx \Delta U$'dir. Açıklayınız.

6.149 Ortalama yetişkin bir erkeğin, Newyork Eyalet Binası'nın giriş katından en üst katına kadar çıkmakla yaklaşık olarak ne kadar potansiyel enerji harcadığını bulunuz.

6.150 Tenis de en hızlı servis yaklaşık saatte 150 mi'dir. Bu hızdaki bir tenis topunun kinetik enerjisi, 1 mL suyu 30 °C ısıtmak için yeterli midir?

6.151 Güneşin bir saniyedeki enerji üretimi, Dünya üzerindeki bütün okyanusların suyunu kaynama noktasına getirmeye yeterli midir?

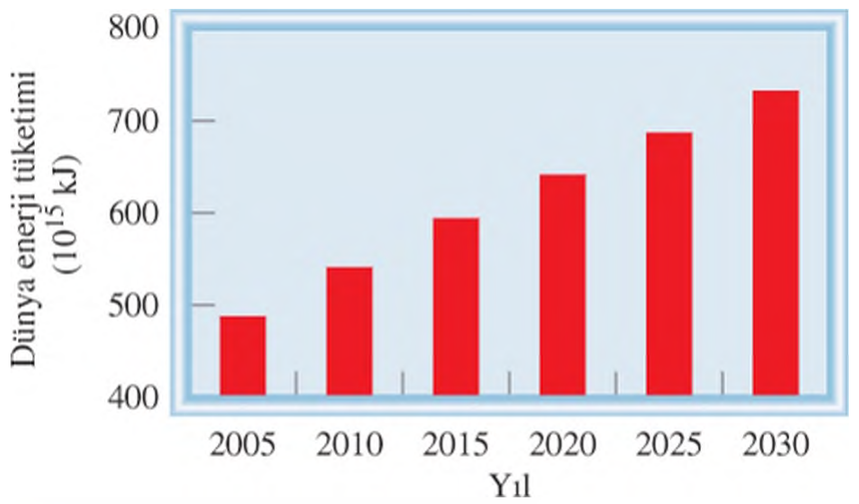
6.152 Her yıl atmosfere, 3 trilyon standart ft^3 metanın salındığı belirlenmiştir. Bu miktar metanın atmosfere salınmadan tutulması, bir enerji kaynağı oluşturacak ve aynı zamanda atmosferde güçlü sera gazları daha az oluşacaktır. (aynı moldeki metan: ısıyı tutmada karbon dioksite kıyasla 25 kat daha etkilidir). Standart ft^3 değeri, 1 atm ve 60°F'de ölçülüyor. Her yıl salınan bu metanın yanmasıyla elde edilebilecek enerjiyi hesaplayınız. Metanın yanma ısısı −890,4kJ/mol'dür.

6.153 Biyokütle fabrikaları, odun yongası gibi atık malzemelerden enerji üretir. Bu fabrikaların bazıları bu hammaddeyi daha sonra yakıt olarak kullanılmak üzere etanole (C_2H_5OH) dönüştürür. (a) Eğer karbonun %85'i C_2H_5OH'a dönüşürse 1,0 ton odun yongasından kaç gram etanol üretilebilir? (b) 1.0 ton odun yongasından elde edilen etanolün yanması ile ne kadar enerji açığa çıkar? (*İpucu:* Odun yongasını selüloz olarak ele alınız.)

6.154 Bir arabanın yakıt deposunda benzin yerine hidrojen gazı taşıdığını farz ediniz. Bir depo benzinin kimyasal enerjisine denk olabilmesi için hidrojen gazının depoda hangi basınçta tutulması gerekir?

6.155 Bir medya kuruluşu halka yeni yakıt-hücreli bir arabayı tanıtırken "hidrojeni oldukça ucuz" olarak tanıtıyor ve şöyle duyuruyor "Kaliforniya'da bazı istasyonlar, hidrojenin bir kilogramını 5 $'dan satıyor. Bir kg hidrojen, bir galon benzinle aynı enerjiye sahiptir. Yani, sanki bir galon için 5$ ödeniyor gibi. Fakat hidrojenle iki veya üç kat daha fazla yol gidebilirsiniz." Bu iddiayı analiz ediniz.

6.156 Hidrokarbonların yanması ile sera gazı olan CO_2'in nasıl oluştuğu hakkında birçok şey duyarız, fakat enerji tüketimindeki artışın hayatı sürdürmek için gerekli olan atmosferdeki oksijen miktarı üzerine etkisi hakkında fazla bir şey duymayız. Buradaki şekil, geçmişte ve gelecekteki dünya enerji tüketimini göstermektedir. (a) Önümüzdeki on yılda artacak olan enerji tüketimi için kaç mol oksijen gereklidir? (b) Atmosfer oksijenindeki azalma ne kadardır?



Alıştırmaların Cevapları

6.1 (a) 0, (b) −286 J. **6.2** −63 J. **6.3** -6.47×10^3 kJ. **6.4** −111.7 kJ/mol. **6.5** −34.3 kJ. **6.6** −728 kJ/mol. **6.7** 21.19°C. **6.8** 22.49°C. **6.9** 87.3 kJ/mol. **6.10** −41.83 kJ/g.

KİMYANIN Gizemi

İnfilak Eden Lastik†

Harvey Smith'in araba lastiğinin tamir işlemi sıradan bir iş olmalıydı. "Tom'un Garajı"nın sahibi Tom Lee, hava pompasını açmak için dışarıya çıkarken, yanında çalışan Jerry'e tamir etmesi için lastiği verdi. Bir kaç dakika sonra Tom çok yüksek bir patlama sesi duydu. Parçalanan lastiğe ve adama bakmak için içeriye koştu. Duvar çökmüş, teçhizat tahrip olmuş ve Jerry yerde baygın yatıyordu. Kanaması vardı. Neyse ki yarası ağır değildi. Hastanede yatarken lastiğin patlamasındaki gizemi çözdü.

Bir çivinin üstünden geçerken lastik patlamıştı. İhtiyatlı bir sürücü olarak Harvey'in arabasında hızlı lastik tamir kutusu(aerosol) vardı. Dolayısıyla lastiğini tekrar şişirebildi ve güvenli bir şekilde evine gitti. Harvey'in kullandığı bu anında lastik tamir edici sprey, propan (C_3H_8) ve bütan (C_4H_{10}) karışımı olan sıvı itici içinde çözünmüş lateks (doğal kauçuk) içermekteydi. Propan ve bütan atmosfer koşullarında gazdır, ancak basınç altında kutuda sıvı olarak bulunur. Kutunun üstündeki supaba basılınca açılır ve içteki basınç azalarak karışım kaynar ve lateks köpüğü oluşur. Bu gaz karışımı lastikteki deliği kapatmak üzere lateks köpüğünü itilirken, aynı zamanda lastiği şişirir.

Patlak lastikteki basınç yaklaşık bir atmosfer veya kabaca 15 psi'dir. Aerosol lastik tamir edici kullanarak, Harvey hasarlı lastiğini 35 psi basınca kadar tekrar şişirmişti. Atmosfer basıncının *üstünde* olan lastiğin bu basıncına, ayar basıncı denir. Dolayısıyla, lastikdeki toplam basınç gerçekte (15 + 35) psi veya 50 psi'dir. Propan ve bütan gibi tabii gazların itici gaz olarak kullanılması, bu gazların oldukça yanıcı ve parlayıcı olmalarından dolayı sorunlara neden olmaktadır. Gerçekte bu gazlar hava ile hacimce %2 - 9 aralığında karıştırıldığında, patlamaya neden olan tepkime verirler. Aslında Jerry, Harvey'ın lastiğini onarmadan önce bu tehlikeyi biliyordu ve kazayı önlemek için tedbirlerini de aldı. Önce lastikteki fazla havayı boşalttı. Daha sonra lastiği 35 psi'ye hava ile şişirdi ve bu işlemi bir kere daha tekrarladı. Bu, gerçekte propan ve bütanın derişimlerini azaltmak için bir seyreltme işlemiydi. Lastiğin patlamasındaki gerçek, Jerry'nin gazları yeteri kadar seyreltmemesiydi. Fakat tutuşmanın kaynağı neydi?

Jerry lastikteki çivi deliğini bulduğunda, lastik deliğinin pürüzlerini giderici bir alet kullanmıştı. Bu törpü benzeri bir alet olup deliği kapatmak için lastik tıkaç ve sıvı izolasyon maddesi kullanmadan önce, lastiğin doğal kauçuğunu ortaya çıkartmak ve kirden arındırmak için kullanılmaktadır. Jerry'nin patlamadan önce son hatırladığı lastik deliğinden törpüyü çekmesiydi. Daha sonra, bildiği tek şey hastanede her yeri acı içerisinde yatmasıydı. Bu gizemi çözmek için aşağıda verilen ipuçlarından yararlanınız.

---

†Yukarıdaki "İnfilak Eden Lastik" başlıklı okuma parçası, "Joy A. Young, CHEM MATTERS, April,1988, p.12.Copyright 1995 American Chemical Society" izniyle uyarlanmıştır.

Kimyasal ipuçları

1. Propan ve bütan için denkleştirilmiş yanma eşitliklerini yazınız. Ürünler karbondioksit ve sudur.
2. Harvey patlak lastiği 35 psi'ye şişirdiğinde, propan ve bütan gazlarının hacimce bileşimi söyledir : (35psi/50psi) × %100 yani %70. Jerry lastiğin havasını birinci defa indirdiğinde basınç 15 psi'ye düşer fakat bileşim yüzde 70'dedir. Bu olgulara dayanarak propan ve bütanın iki boşaltma - şişirme basamağı sonunda yüzde bileşimi ne olur? Patlama aralığına düşer mi?
3. Harvey'in patlak lastiği çelik-kuşaklı lastik olarak verildiğine göre, gaz karışımının tutuşmasının nasıl tetiklenmiş olabileceğini açıklayınız.(Bir çelik- kuşaklı lastiğin, dış güçlendirme için iki çelik telli kuşağı ve iç güçlendirme için iki poliester kuşağı vardır.)



Hızlı lastik tamiri.

Bölüm 7

Kuantum Kuramı ve Atomların Elektron Yapısı



"Neon ışığı" çeşitli soy gazlar, cıva ve fosfor atomlarının ışımaları için kullanılan genel bir terimdir. Uyarılmış civa atomlarından gelen UV ışınları fosfor kaplı tüplerin beyaz ve diğer renklerde floresan ışıma yapmalarına neden olurlar.

Bölüm Başlıkları

7.1 Klasik Fizikten Kuantum Kuramına

7.2 Fotoelektrik Olayı

7.3 Bohr Hidrojen Atomu Kuramı

7.4 Elektronun İkili Doğası

7.5 Kuantum Mekaniği

7.6 Kuantum Sayıları

7.7 Atom Orbitalleri

7.8 Elektron Dağılımı

7.9 Yerleştirme İlkesi

Toplu Bakış

- Klasik fizikten kuantum kuramına geçişi tartışarak başlayacağız. Özellikle, dalgaların ve elektromanyetik ışımanın özellikleri ve kuantum kuramının Planck formülünü öğreneceğiz. (7.1)
- Einstein'ın fotoelektrik etkiyi açıklaması, kuantum kuramının gelişimine doğru bir diğer adımdır. Deneysel gözlemleri açıklamak için Einstein, ışığın foton adı verilen bir parçacık paketi gibi davrandığını öne sürmüştür. (7.2)
- Daha sonra, hidrojen atomunun yayılma spektrumunu Bohr kuramı ile açıklayacağız. Bohr, özellikle bir atomdaki elektronun enerjilerinin kuantize olduğunu ve yüksek enerjili düzeyden düşük düzeylere geçişlerin yayılma çizgileri verdiklerini öne sürmüştür. (7.3)
- Bohr kuramı gizeminin bir kısmı, elektronların dalgalar gibi davrandığını öneren de Broglie tarafından açıklanmıştır. (7.4)
- Kuantum kuramı ile ilgili ilk fikirlerin fizikte kuantum mekaniği olarak adlandırılan yeni bir döneme yol açtığını göreceğiz. Heisenberg belirsizlik ilkesi, kuantum mekaniksel sistemlerde ölçümlere ilişkin sınırlamaları belirlemektedir. Schrödinger dalga denklemi ise atomların ve moleküllerin elektron davranışlarını açıklar. (7.5)
- Atomun elektronları ve elektronların içinde bulunduğu orbitallerinin özelliklerini açıklamak için dört kuantum sayısı olduğunu öğreneceğiz. (7.6 ve 7.7)
- Elektron dizilimi, bir atomdaki elektronların dağılımını izlememize ve manyetik özelliklerini anlamamıza olanak tanır. (7.8)
- Son olarak, atomların elektron dizilimleriyle ilgili yerleştirme kurallarını tüm periyodik çizelgeye uygulayacağız. Elementleri değerlik elektron dağılımlarına göre gruplandıracağız. (7.9)

Kuantum kuramı, elektronların kimyada oynadıkları kritik rolü anlamamamızı ve öngörmemizi sağlar. Atomları incelemek, aşağıdaki soruları sormak anlamına gelir:

1. Belirli bir atomda kaç tane elektron vardır?
2. Her bir elektronun sahip olduğu enerji nedir?
3. Bir atomda elektronlar nerede bulunabilir?

Bu soruların yanıtları, kimyasal tepkimelerdeki tüm maddelerin davranışlarıyla doğrudan ilişkilidir ve yanıtların aranması tartışmalarımıza önemli bir zemin sağlar.

7.1 Klasik Fizikten Kuantum Kuramına

On dokuzuncu yüzyıl bilim adamlarının atom ve molekülleri anlamaya yönelik ilk çabaları, kısmi bir başarı ile sınırlı kalmıştır. O günlerde moleküllerin zıplayan toplar gibi davrandıklarını varsayan fizikçiler, bu yaklaşımla moleküllere ilişkin bazı makroskopik olguları, örneğin gazların basıncını açıklayabilmekteydiler. Bu model, moleküllerin kararlılıklarını, yani atomlarını bir arada tutan kuvvetleri açıklayabilmekte yetersiz kalmaktaydı. Atom ve molekül gibi küçük taneciklerin özelliklerinin, büyük cisimler için önerilen yasalarla açıklanamayacağını kavramak uzun süre almıştır. Bu durumun kabullenilmesi ise daha da uzun bir süre gerektirmiştir.

Fizikte, 1900'de Max Planck[1] adlı genç bir Alman Fizikçi tarafından yeni bir dönem başlatılmıştır. Değişik sıcaklıklara ısıtılan katıların yayınladığı ışımaya ilişkin verileri inceleyen Planck, atom ve moleküllerin sadece *enerji paketçikleri* (*kuant*) adı verilen belirli miktarlardaki enerjiyi yayınladıklarını keşfetmiştir. O zamana kadar fizikçiler, enerjinin daima sürekli olduğunu yani ışımanın yayılmasında herhangi bir enerjinin açığa çıkamayacağını kabul etmektedirler. Halbuki Planck'ın *kuantum kuramı*, tüm fiziği altüst etmiştir. Bu durumun yarattığı yoğun araştırma heyecanı, doğa kavramına yönelik fikirleri bütünüyle değiştirmiştir.

Dalgaların Özellikleri

Kuantum kuramını anlamak için, öncelikle dalgalar hakkında bazı temel kavramların bilinmesi gereklidir. ***Dalga***, *titreşimeyle enerjiyi aktaran bir olgu* olarak düşünülebilir. Bir dalganın temel özellikleri, bildiğimiz türdeki su dalgaları (Şekil 7.1) ile gösterilmiştir. İki dalga arasındaki tepeler ve çukurların düzenli değişimi, dalgaların yayılma özelliğini gösterir.



Şekil 7.1 *Okyanus su dalgaları.*

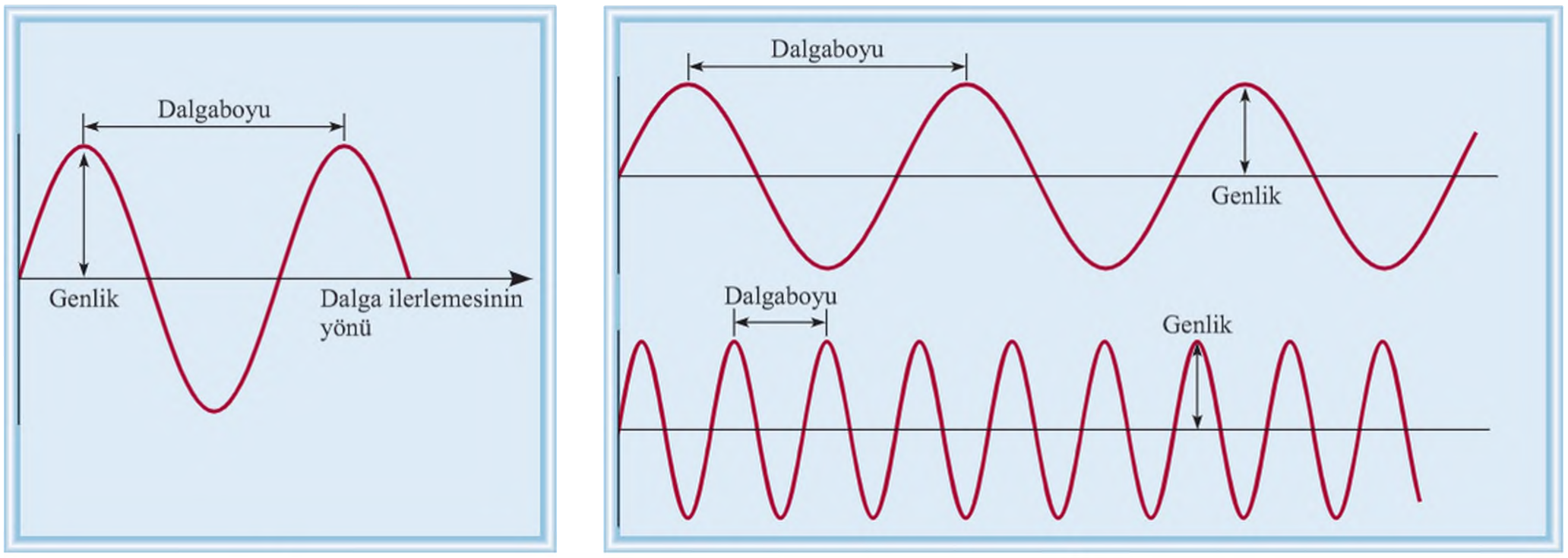
Dalgalar, uzunluğu ve yüksekliği ve belirli bir noktadan geçen saniyedeki dalga sayısı ile karakterize edilir (Şekil 7.2). *Ardışık dalgalarda, eş noktalar arasındaki mesafeye,* ***dalga boyu*** **λ** (lamda) denir. Bir dalganın ***frekansı*** **ν** (nü) ise, *belirli bir noktadan bir saniyede geçen dalga sayısıdır.* Diğer taraftan bir dalgaya ilişkin ***genlik*** (veya ***yükseklik***), *dalganın orta çizgisinden tepesine veya çukuruna olan dik mesafe* olarak tanımlanır.

Dalgaların önemli özelliklerinden biri de hızıdır (*u*). Bir dalganın hızı, dalganın türüne ve yol aldığı ortama (örneğin hava, su veya vakum) bağlıdır. Dalga boyu ile frekansının çarpımı, dalga hızını verir:

$$u = \lambda\nu \tag{7.1}$$

Eşitlik 7.1'de yer alan üç terimin birimleri incelendiğinde, eşitliğin kavranması kolaylaşır. Dalga boyu (λ), dalganın uzunluğunu ya da tek bir dalga için mesafeyi gösterir

[1] Max Karl Ernest Ludwig Planck (1858-1947). Alman fizikçi. Planck, kuantum kuramıyla ilgili çalışmalarından dolayı 1918 yılında Nobel Fizik Ödülünü almıştır. Ayrıca, termodinamik ve fiziğin diğer alanlarına önemli katkılarda bulunmuştur..



Şekil 7.2 *(a) Dalga boyu ve genlik. (b) Farklı dalga boyu ve frekansa sahip iki dalga. Üstteki dalganın dalga boyu alttakinin üç misli, frekansı üçte biri kadardır. Her iki dalganın hızı ve genlikleri aynıdır.*

(uzaklık/dalga). Frekans (ν) ise bir referans noktasından birim zamanda geçen dalga sayısıdır ya da "dalga/zaman"dır. Bu iki terimin çarpımı ise "mesafe/zaman" yani hızı verir:

$$\frac{\text{uzaklık}}{\text{zaman}} = \frac{\text{uzaklık}}{\cancel{\text{dalga}}} \times \frac{\cancel{\text{dalga}}}{\text{zaman}}$$

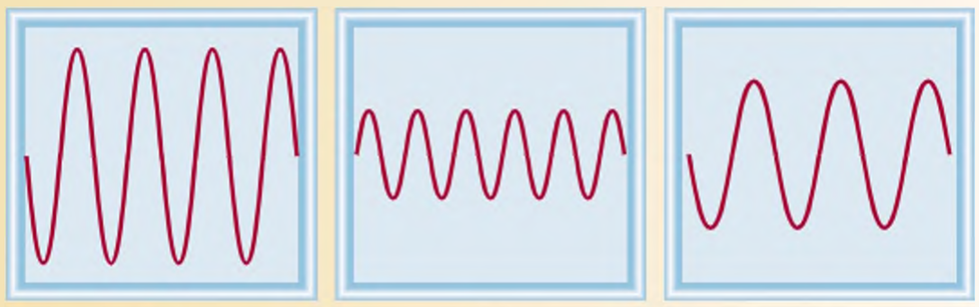
Dalga boyu genellikle metre, santimetre veya nanometre birimleriyle ifade edilir. Frekans ise hertz (Hz) birimindedir.

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ çevrim/s}$$

Frekansı ifade ederken "çevrim" sözcüğü pek kullanılmaz. Onun yerine örneğin, 25/s denir. Bunun anlamı saniyede 25 çevrimdir ve "saniyede 25" olarak okunur.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda gösterilen dalgaların hangisi (a) en yüksek frekansa, (b) en uzun dalga boyuna, (c) en yüksek genliğe sahiptir?



(a) (b) (c)

Elektromanyetik Işıma

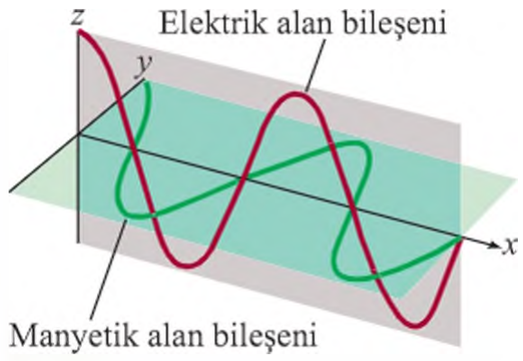
Ses ve su dalgaları elektromanyetik dalgalar değildir. Ancak X-ışınları ve radyo dalgaları elektromanyetik dalgalardır.

Dalgalar, su dalgaları, ses dalgaları, ışık dalgaları gibi birçok farklı türde olabilirler. 1873'de James Clerk Maxwell görünür ışığın elektromanyetik dalgalardan oluştuğunu öne sürdü. Maxwell kuramına göre, bir ***elektromanyetik dalganın***, *bir elektrik alan*

bileşeni, bir de manyetik alan bileşeni bulunur. Bu iki bileşen aynı dalga boyu, aynı frekans ve dolayısıyla aynı hıza sahip olmasına karşın, birbirlerine dik iki düzlemde yol alırlar (Şekil 7.3).Maxwell kuramı, ışığın genel davranışının matematiksel olarak açıklanabilmesi bakımından çok önemlidir. Maxwell modeli, ışıma halindeki enerjinin, uzayda titreşen elektrik ve manyetik alanlar olarak nasıl ilerlediğini tam olarak açıklayabilmektedir. *Enerjinin, elektromanyetik dalgalar halinde yayınlanma ve iletilmesi,* ***elektromanyetik ışıma*** *olarak* adlandırılır.

Elektromanyetik dalgalar vakumda yaklaşık $3{,}00 \times 10^8$ m/s ya da 186000 mil/s hızla yol alırlar. Bu hız, bir ortamdan diğer ortama (vakum ile hava gibi) farklılık göstermesine karşın, söz konusu fark hesaplamaları etkileyecek kadar önemli değildir. Elektromanyetik ışımanın hızı ya da daha yaygın şekilde anıldığı gibi *ışık hızı, c* sembolü ile ifade edilir. Elektromanyetik ışımanın dalga boyu ise, genellikle nanometre (nm) cinsinden verilir.

Işık hızının tam değeri bu kitabın arka kapağında verilmiştir.



Şekil 7.3 *Elektromanyetik bir dalganın elektrik ve manyetik alan bileşenleri. Bu bileşenler aynı dalga boyu, frekans ve genliğe sahip olmalarına karşın, birbirlerine dik düzlemlerde salınırlar.*

Örnek 7.1

Trafik sinyal lambasındaki yeşil ışığın dalga boyu 522 nm'dir. Bu ışımanın frekansı nedir?

İzlenecek Yol Bize dalga boyu verilen bir elektromanyetik dalganın, frekansının hesaplanması istenmektedir. Eşitlik 7.1'de hız (u) yerine c (ışık hızı) yerleştirilerek, yeniden düzenlendiğinde, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

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

Çözüm Işık hızı m/s cinsinden verildiğinden, dalga boyunun öncelikle metreye çevrilmesi gerekir. $1\ \text{nm} = 1 \times 10^{-9}$ m olduğunu hatırlarsak (Çizelge 1.3'e bakınız), şöyle yazabiliriz:

$$\lambda = 522\ \cancel{\text{nm}} \times \frac{1 \times 10^{-9}\ \text{m}}{1\ \cancel{\text{nm}}} = 522 \times 10^{-9}\ \text{m}$$
$$= 5{,}22 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

Işık hızı ve dalga boyu eşitlikteki yerlerine konursa, frekans şöyle hesaplanır:

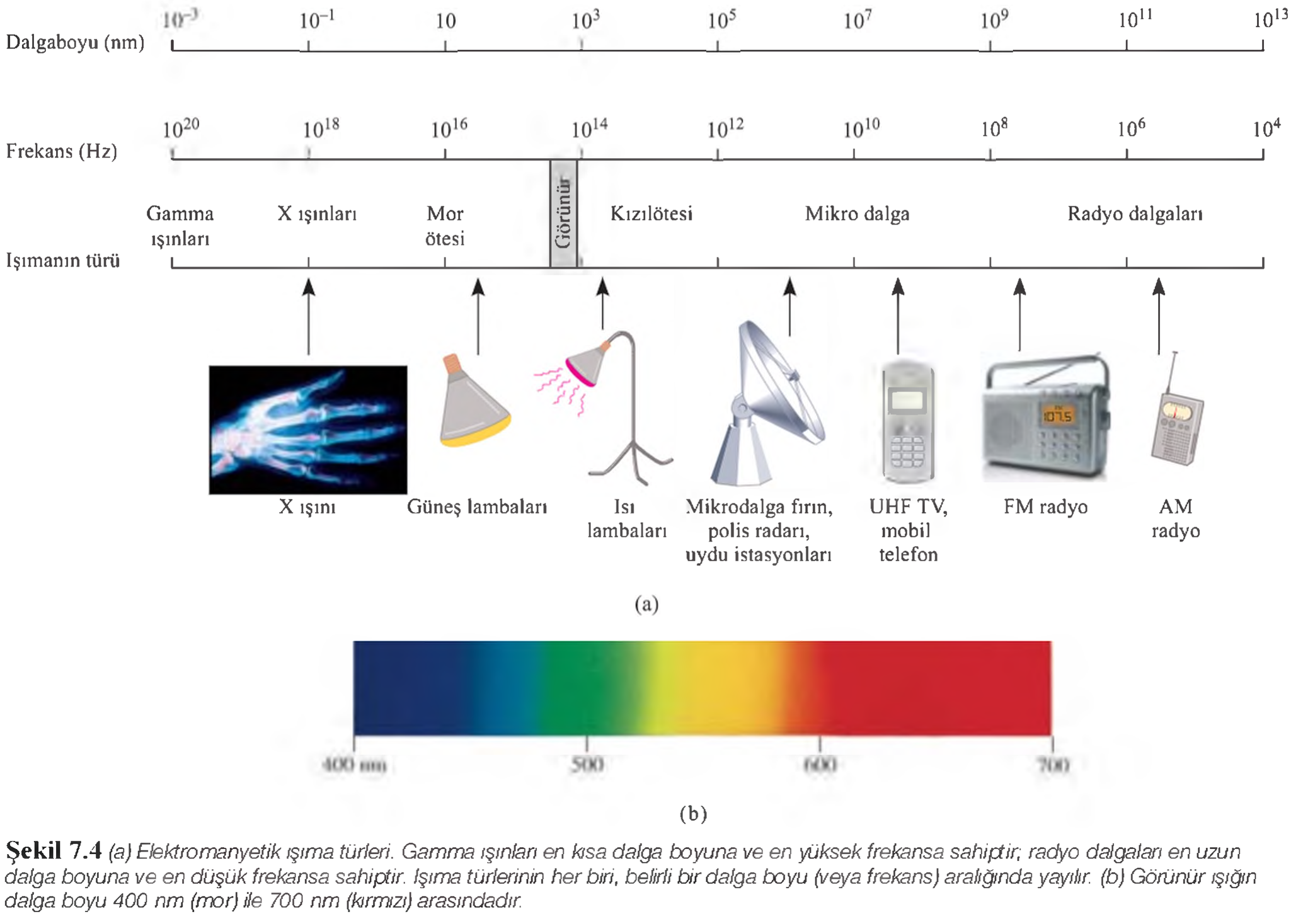
$$\nu = \frac{3{,}00 \times 10^8\ \text{m/s}}{5{,}22 \times 10^{-7}\ \text{m}}$$
$$= 5{,}75 \times 10^{14}/\text{s veya } 5{,}75 \times 10^{14}\ \text{Hz}$$

Kontrol Bulunan sonuç, belirli bir noktadan her saniyede $5{,}75 \times 10^{14}$ dalga geçtiğini göstermektedir. Hesaplanan bu yüksek frekans, ışığın yüksek hızına uygundur.

Alıştırma Frekansı $3{,}64 \times 10^7$ Hz olan bir elektromanyetik dalganın dalga boyu metre cinsinden ne olmalıdır?

Benzer problem: 7.7.

Şekil 7.4'de dalga boyları ve frekansları birbirinden farklı, çeşitli elektromanyetik ışıma türleri görülmektedir. Uzun radyo dalgaları, radyo yayın istasyonlarında kullanılan büyük antenler ile yayınlanırlar. Daha kısa olan görünür ışık dalgaları, atom ve moleküllerdeki elektron hareketleri nedeniyle oluşurlar. En kısa ve aynı zamanda en yüksek frekansa sahip dalgalar, atom çekirdeğindeki değişiklikler sonucunda ortaya çıkan γ (gamma) ışınlarıdır (Bölüm 2'ye bakınız). Göreceğimiz gibi, elektromanyetik ışımanın frekansı ne kadar yüksekse, enerjisi de o kadar yüksek olur. Buna göre, mor ötesi ışınlar, X-ışınları ve γ –ışınları yüksek enerjili ışımalardır.



Şekil 7.4 *(a) Elektromanyetik ışıma türleri. Gamma ışınları en kısa dalga boyuna ve en yüksek frekansa sahiptir; radyo dalgaları en uzun dalga boyuna ve en düşük frekansa sahiptir. Işıma türlerinin her biri, belirli bir dalga boyu (veya frekans) aralığında yayılır. (b) Görünür ışığın dalga boyu 400 nm (mor) ile 700 nm (kırmızı) arasındadır.*

Planck Kuantum Kuramı

Katılar ısıtıldıklarında, geniş bir dalga boyu aralığında elektromanyetik ışıma yayınlarlar. Elektrikli ısıtıcıların mat kırmızı ışığı ve tungsten lambanın parlak beyaz ışığı, ısıtılan katıların ışımasına ilişkin örneklerdendir.

On dokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında yapılan çalışmalar, cisimlerin belirli bir sıcaklıkta yayınladıkları ışıma enerjisi miktarının, ışımanın dalga boyuna bağlı olduğunu göstermiştir. Bu bağlılığın dalga kuramı ve termodinamik yasalar çerçevesinde açıklanması çabaları ise kısmen başarılı olabilmiştir. Bir kuram kısa dalga boyu için enerji-dalga boyu ilişkisini açıklayabilmekte başarılı olurken; uzun dalga boyu için açıklama getirememiştir. Bir başka kuram ise, uzun dalga boyundaki ışımalara açıklama getirmesine karşın, kısa dalga boyu için başarısız olmuştur. Bu durum, klasik fizik yasalarında temel bir eksikliğin var olduğu kuşkusunu doğurmuştur.

Kısa dalga bölgesindeki başarısızlık mor ötesi felaketi olarak adlandırılır.

Planck, bu problemi alışılagelmiş kavramlardan çok farklı bir varsayım yardımıyla çözebilmiştir. Klasik fizik, atom ve moleküllerin herhangi bir miktardaki enerjiyi yayınlayabileceklerini (veya soğurabileceklerini) varsaymaktadır. Planck ise atomların ve moleküllerin enerjiyi, küçük paketler veya demetler gibi belirli miktarlarda yayınlayıp soğurabileceklerini savunmuştur. Planck, *enerjinin elektromanyetik ışıma şeklinde yayınlanabilen (veya soğurulabilen) en küçük miktarına* ***kuantum*** adını vermiştir. Tek bir kuantumun enerjisi E ise,

$$E = h\nu \tag{7.2}$$

eşitliği ile ifade edilmiştir. Yukarıda verilen eşitlikte h, Planck sabiti diye adlandırılan sabiti ve ν ise ışımanın frekansını belirtmektedir. Planck sabitinin değeri, $6{,}63 \times 10^{-34}$ J · s'dir. Frekans $\nu = c/\lambda$ olduğundan, Eşitlik (7.2) aşağıdaki gibi de yazılabilir.

$$E = h\frac{c}{\lambda} \tag{7.3}$$

Kuantum kuramına göre, enerji daima $h\nu$'nin tam katları olarak yayınlanır. Örneğin, enerji $h\nu$, $2\,h\nu$, $3\,h\nu$, . . . değerlerinde olabilir. Ancak asla $1{,}67h\nu$ veya $4{,}98\,h\nu$ gibi değerlerde olamaz. Planck, kuramını ilk ortaya koyduğu günlerde enerjinin neden sabit ya da bu şekilde kesikli paketçikler halinde (kuantlı) olduğunu açıklayamamıştı. Ancak ortaya koyduğu bu hipotezle ısıtılan katıların yayınladıkları ışımaya ilişkin deneysel veriler, elektromanyetik ışıma bölgesinin *tamamı* için açıklanabilmekte ve kuantum kuramını destekler doğrultudaydı.

Enerjinin kuantlı ya da "demetlenmiş" halde bulunması fikri, ilk bakışta biraz garip gelse de, kuantlaşma kavramının pek çok benzerleri mevcuttur. Örneğin, elektrik yükü de kuantlıdır. Çünkü elektrik yükü bir elektron yükü olan e'nin sadece tam katları değerinde olabilir. Maddenin kendisi de kuantlıdır. Çünkü bir maddede yer alan elektron, proton, nötron ve atomların sayıları, daima tam sayılarla ifade edilir. Para sistemimiz de kuruş adı verilen "kuantum" benzeri bir temele dayanır. Hatta canlılardaki bazı süreçlerin bile kuantlı olgular oldukları söylenebilir. Örneğin, tavuğun yumurtaları kuantlıdır. Aynı şekilde hamile bir kedi yarım veya dörtte üç yavru doğurmaz, tam sayılarda yavrular doğurur.

Kavramların Değerlendirilmesi

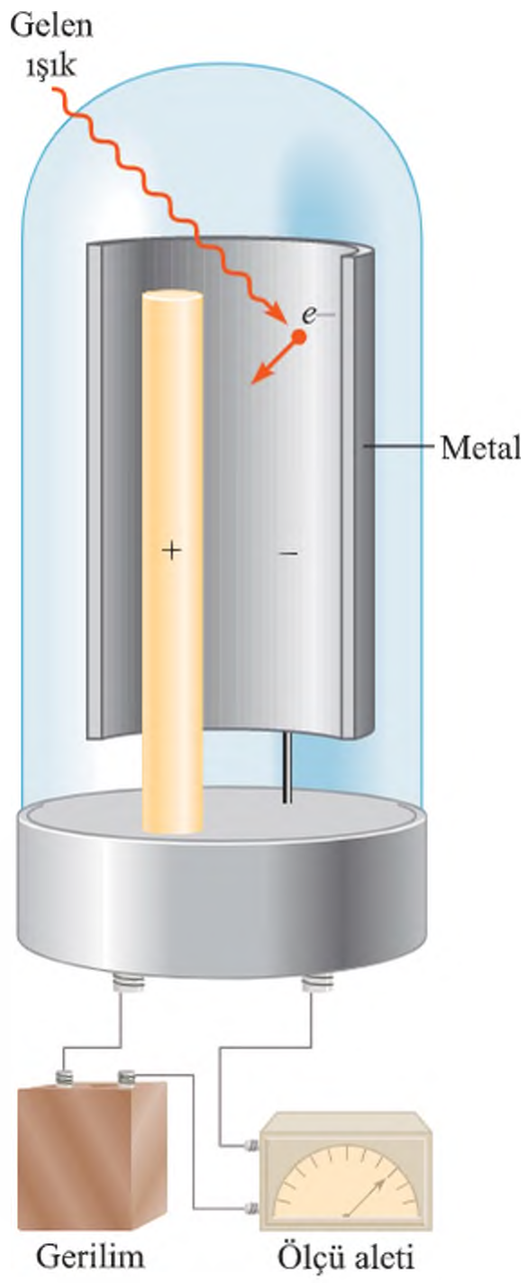
Güneş yanığı, neden görünür bölge veya kızılötesi bölgesindeki ışımaya değil de yalnızca UV ışımasına bağlıdır?

7.2 Fotoelektrik Olay

Planck'ın kuantum kuramını ortaya atmasından sadece 5 yıl sonra 1905'de, Albert Einstein[1], bu kuramı kullanarak fiziğin bir diğer gizemi olan ***fotoelektrik olayını*** çözdü. Fotoelektrik olayı, *bazı metallerin yüzeylerine eşik frekansı olarak adlandırılan bir minimum frekanstan (Şekil 7.5) itibaren ışık düşürüldüğü zaman, metal yüzeyinden elektron koparılıp fırlatılması* olayına verilen isimdir. Fırlatılan elektronların sayısı metal yüzeyine düşürülen ışığın şiddeti (veya parlaklığı) ile doğru orantılı olmasına karşın enerjileri değildir. Eşik frekansının altındaki uyarma ışığı ne kadar şiddetli olursa olsun, elektron koparılmasına neden olmaz.

Fotoelektrik olay ışığın dalga kuramı ile açıklanamamıştır. Ancak Einstein, sıra dışı bir yaklaşımla ışık demetinin gerçekte bir parçacık seli olduğunu öne sürmüştür. Günümüzde bu *ışık parçacıkları* ***foton*** olarak adlandırılmaktadır. Einstein, Planck'ın kuantum kuramından yola çıkarak, frekansı ν olan her fotonun aşağıdaki denklemde verilen E enerjisine sahip olacağını öne sürdü:

$$E = h\nu$$



Şekil 7.5 *Fotoelektrik olayının incelenmesi için kullanılan düzenek. Belirli frekansta ışık, temiz bir metal yüzeye düşer. Metalden kopan elektronlar, pozitif elektroda doğru çekilirler. Elektron akışı, bir ölçme cihazı ile ölçülür. Fotoğraf makinelerinde kullanılan ışıkölçer, fotoelektrik etkiye göre çalışır.*

Bu eşitlik, Eşitlik (7.2) ile aynıdır. Çünkü, göreceğimiz gibi elektromanyetik ışıma foton şeklinde yayınlandığı gibi, foton şeklinde soğurulur.

[1] Albert Einstein (1879-1955). Alman asıllı Amerikalı fizikçidir. Dünyadaki iki büyük fizikçiden biri (diğeri, Isaac Newton) olarak kabul edilir. Bern'deki İsviçre patent bürosunda asistan olarak çalışırken, 1905 yılında yayınlanan üç makalesi (görelilik, Brown hareketi ve fotoelektrik etki), fizik alanındaki gelişimi çok fazla etkilemiştir. Fotoelektrik olayı üzerine yaptığı çalışmalarla 1921 yılında Nobel Fizik Ödülünü almıştır.

Örnek 7.2

(a) $5,00 \times 10^4$ nm dalga boyunda (kızılötesi bölge) bir fotonun (b) $5,00 \times 10^{-2}$ nm dalga boyunda (X-ışınları bölgesi) bir fotonun enerjilerini joule cinsinden hesaplayınız.

İzlenecek Yol Hem (a)'da hem de (b)'de bir fotonun dalga boyu verilmiş, enerjisinin hesaplanması istenmektedir. Bu enerjiyi hesaplamak için Eşitlik 7.3'ü kullanmalıyız. Planck sabitinin değeri metin içinde ve kitabın arka kapağının iç yüzünde verilmiştir.

Çözüm (a) Eşitlik (7.3)'ü kullanırsak,

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

$$= \frac{(6,63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(3,00 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{(5,00 \times 10^{4}\ \text{nm})\dfrac{1 \times 10^{-9}\ \text{m}}{1\ \text{nm}}}$$

$$= 3,98 \times 10^{-21}\ \text{J}$$

Bulunan sonuç dalga boyu $5,00 \times 10^4$ nm olan tek bir fotonun enerjisidir.

(b) (a)'daki çözüm yolu izlenerek, dalga boyu $5,00 \times 10^{-2}$ nm olan tek bir fotonun enerjisi $3,98 \times 10^{-15}$ J bulunur.

Kontrol Bir fotonun dalga boyu azaldıkça enerjisi artacağından: "X–ışını" fotonunun enerjisi "kızılötesi" fotonuna kıyasla 1×10^6 kez, yani milyon kez daha fazladır.

Alıştırma Enerjisi $5,87 \times 10^{-20}$ J olan bir fotonun dalga boyu nanometre cinsinden ne olmalıdır?

Benzer problem: 7.15.

Elektronların metal içinde bulunmalarını çekim kuvvetleri sağlar. Bu nedenle elektronların metalden ayrılarak serbest hale geçmeleri için, frekansı yeterince yüksek (yeterli enerjiye sahip) bir ışık gereklidir. Metal yüzeyine ışık demetinin uygulanması, metal atomlarına bir foton ya da parçacık tabancası ile ateş etmeye benzer. Eğer bu fotonların $h\nu$ değeri, elektronları metale bağlayan enerjiye tam olarak eşit ise, ışık enerjisi (foton) metalden elektron koparmak için yeterli olacaktır. Metal yüzeyine daha yüksek bir frekansa sahip ışık gönderilirse, o takdirde elektronlar kopmaları yanı sıra, bir miktar kinetik enerjiye sahip olurlar. Bu durum aşağıdaki eşitlikle özetlenebilir.

$$h\nu = \text{KE} + W \tag{7.4}$$

Eşitlikte, KE kopan elektronun kinetik enerjisi, W ise, elektronun metalde ne kadar kuvvetle tutulduğunun bir ölçüsü, yani bir iş fonksiyonudur. Eşitlik 7.4'ün yeniden düzenlenerek yazılmasıyla, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\text{KE} = h\nu - W$$

Buna göre, fotonun enerjisi ne kadar büyük olursa (yani frekansı yüksek) metalden kopan elektronun kinetik enerjisi de o kadar büyük olur.

Metal yüzeyine şiddetleri farklı, ancak frekansları aynı (ve eşik frekansının üstünde) olan iki ışın demeti düşünüldüğünde, daha yüksek şiddetteki ışık demetinde foton sayısı daha fazla olacağından, metal yüzeyinden daha fazla elektron kopması sağlanır. Buna göre, bir metal hedefe düşen ışığın şiddeti ne kadar fazla ise, metalden yayınlanan elektron sayısı da o kadar fazla olur. Işığın frekansı ne kadar yüksekse, kopan elektronların kinetik enerjileri de o kadar büyük olacaktır.

Örnek 7.3

Sezyum metalinin iş fonksiyonu $3,42 \times 10^{-19}$ J'dür. (a) Metal yüzeyinden elektron koparmak için gereken ışığın minimum frekansını hesaplayınız. (b) Metal üzerine frekansı $1,00 \times 10^{15}\ s^{-1}$ olan ışın gönderilirse, koparılan elektronun kinetik enerjisini hesaplayınız.

İzlenecek Yol (a) Bir elementin iş fonksiyonu ve ışık frekansı arasındaki ilişki Eşitlik (7.4) ile verilir. Bir elektron koparmak için gereken ışığın minimum frekansı, koparılan elektronun kinetik enerjisinin sıfır olduğu noktadır. (b) İş fonksiyonu ve ışığın frekansı bilinirse koparılan elektronun kinetik enerjisi hesaplanabilir.

Çözüm (a) Eşitlik (7.4) de KE = 0 alınarak, aşağıdaki eşitlik yazılabilir

$$h\nu = W$$

Böylece,

$$\nu = \frac{W}{h} = \frac{3,42 \times 10^{-19}\ \text{J}}{6,63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}} = 5,16 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

(b) Eşitlik (7.4)'ün düzenlenmesi ve bilinen değerlerin eşitlikte yerine koyulması ile KE bulunur.

$$\begin{aligned} \text{KE} &= h\nu - W \\ &= (6,63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(1,00 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1}) - 3,42 \times 10^{-19}\ \text{J} \\ &= 3,21 \times 10^{-19}\ \text{J} \end{aligned}$$

Kontrol Koparılan elektronun kinetik enerjisi ($3,21 \times 10^{-19}$ J) fotonun enerjisinden ($6,63 \times 10^{-19}$ J) daha küçüktür. Bu nedenle sorunun yanıtı mantıklıdır.

Alıştırma Titanyumun iş fonksiyonu $6,93 \times 10^{-19}$ J'dür. Metal üzerine frekansı $2,50 \times 10^{15}\ s^{-1}$ olan ışın demeti gönderilirse koparılan elektronun kinetik enerjisini hesaplayınız.

Benzer problemler: 7.21, 7.22.

Einstein'ın ışık kuramı, bilim adamları arasında bir ikilem oluşturdu. Bu kuram fotoelektrik olayını başarılı bir şekilde açıklayabilmesine karşın, tanecik kuramı ışığın bilinen dalga davranışına uymamaktaydı. Bu ikilemin tek çözümü ışığın hem tanecik hem de dalga özelliği gösterdiğini kabul etmekle bulundu. Yapılan deneyler ışığın *hem* dalga *hem de* tanecik özelliği gösterdiğini doğrulamıştır. Bu kavram fizikçilerin madde ve ışıma düşüncelerine bütünüyle yabancı geldiğinden, kabullenmeleri uzun süre aldı. Kesim 7.4'de de göreceğimiz gibi, ikili doğa (parçacık ve dalga) sadece ışığa özgü bir özellik değil, elektronlar da dahil, tüm maddelere özgüdür.

Kavramların Değerlendirilmesi

Temiz bir metal yüzey üç farklı dalga boyunda (λ_1, λ_2, λ_3) ışınlanmaktadır. Kopan elektronların kinetik enerjileri şöyledir: KE_1. 2.9×10^{-20} J: KE_2 = yaklaşık sıfır; KE_3 : 4.2×10^{-19} J. Hangi ışıma en kısa dalga boyuna ve hangi ışıma en uzun dalga boyuna sahiptir?

7.3 Bohr Hidrojen Atomu Kuramı

Einstein'ın çalışması, 19. yüzyılda fiziğin diğer bir gizemi olan "atomların yayılma spektrumlarının" aydınlatılmasını sağlamıştır.

Yayılma Spektrumları

Animasyon
Yayılma Spektrumu

17. yüzyılda Newton'un güneş ışığının farklı renklerde bileşenlerden oluştuğunu ve bunların bir araya gelmesiyle beyaz ışığın meydana geldiğini göstermesiyle birlikte, kimyacılar ve fizikçiler, ***yayılma spektrumlarının*** özelliklerini, yani maddelerin yayınladıkları *ışımaların sürekli ya da çizgi (hat) spektrumu olup olmadığını* incelemeye başladılar. Bir maddeyi ısıtılarak ya da başka yollarla örneğin, gaz fazında yüksek voltajda elektrik boşalımı enerji aktarımı sonunda, o maddeye özgü yayılma spektrumu gözlenir. Örneğin, çok sıcak bir ısı kaynağından yeni çıkarılmış "akkor" veya "kızıl kor" halindeki bir demir çubuk kendine özgü bir parlaklık gösterir. Gözlenebilir bu parlaklık, demir çubuğun yayılma spektrumunun gözle algılanabilen kısmıdır. Aynı demir çubuğun biraz daha düşük sıcaklıktaki kesiti ise, yayılma spektrumunun bir diğer kısmını, yani kızılötesi bölgesini temsil eder. Güneşin ve ısıtılmış bir katının yayılma spektrumlarının ortak yönü, her ikisinin de sürekli spektruma sahip olmaları, yani görünür bölgedeki her dalga boyunun söz konusu spektrumlarda yer almasıdır (Şekil 7.4'de görünür bölgeye bakınız).

Animasyon
Çizgi Spektrumu



Yemek çatalları arasına yüksek bir gerilim uygulandığında, salatalık turşusundaki bazı sodyum iyonları, uyarılmış sodyum atomlarına dönüşür. Bu atomlar temel hale geçerken karakteristik sarı ışık yayınlarlar.

Gaz fazındaki atomların yayılma spektrumları, ısıtılmış katılarda olduğu gibi dalga boyları kırmızıdan mora doğru değişen sürekli bir dağılım göstermezler. Aksine bu durumdaki atomlar görünür bölgenin değişik kesimlerinde parlak çizgiler oluştururlar. Bu **çizgi spektrumları** *sadece belirli dalga boylarındaki ışımalara aittir.* Şekil 7.6'da yayılma spektrumunun incelenmesinde kullanılan bir boşalım tüpünün şematik gösterimi yer almaktadır. Şekil 7.7'de ise, boşalım tüpündeki hidrojen atomlarının yayınladığı ışığın rengi görülmektedir.

Her elementin kendine özgü bir yayılma spektrumu vardır. Aynen insanların parmak izlerinden tanınması gibi, atom spektrumları kendilerine özgü çizgileri de, bilinmeyen atomların tanıları amacıyla kullanılabilir. Bilinen bir elementin yayılma spektrum çizgileriyle, bilinmeyen bir elementin spektrum çizgileri tam uyum gösterirse, bilinmeyen elementin tanısı gerçekleştirilmiş olur. Tanı amaçlı spektrum kıyaslama yöntemi uzun yıllardan beri kullanılmasına karşın, spektrum çizgilerinin oluşma nedenleri 19. yüzyıl başlarına kadar anlaşılamamıştır. Şekil 7.8, bazı elementlerin yayılma spektrumlarını göstermektedir.

Hidrojen Atomunun Yayılma Spektrumu

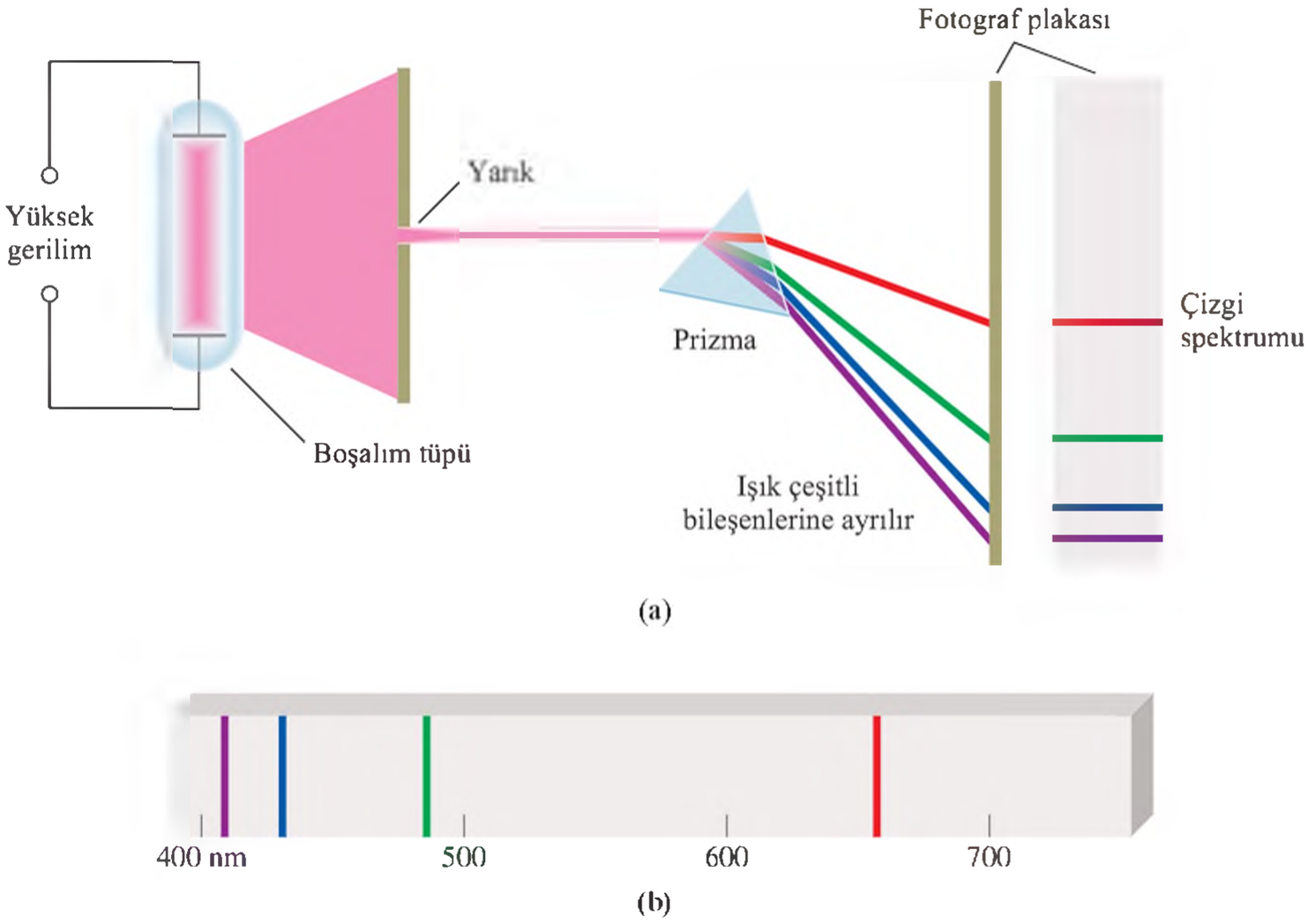
Animasyon
Atomik Çizgi Spektrumu

1913'de Planck ve Einstein'ın buluşlarından kısa bir süre sonra, Danimarkalı fizikçi Niels Bohr[1] hidrojen atomunun yayılma spektrumuna yönelik kuramsal bir açıklama yapmıştır. Bohr, günümüzde bazı ayrıntıları tam doğru kabul edilmeyen karmaşık bir model sunmuştur. Bu bakımdan Bohr 'un sadece çizgi spektrumunu açıklayan yaklaşımları ve sonuçları üzerinde durulacaktır.

Bohr'un bu çalışmalarından önce, fizikçiler atomların elektron ve protonlardan oluştuğunu zaten bilmekteydiler. Atomları, çekirdek etrafındaki dairesel yörüngelerde hızla dönen elektronlarla çevrili cisimler olarak tasarladılar. Güneşin etrafında gezegenlerin hareketlerini andıran bu model, kolayca kabul gördü. Örneğin; hidrojen atomunun pozitif protonu (güneş gibi) ile negatif elektronu (gezegen gibi) arasındaki elektrostatik çekim, elektronu içe doğru çekmekte ve bu kuvvet dairesel hareket halindeki elektronun dışa doğru olan ivmesi tarafından dengelenmekteydi.

---

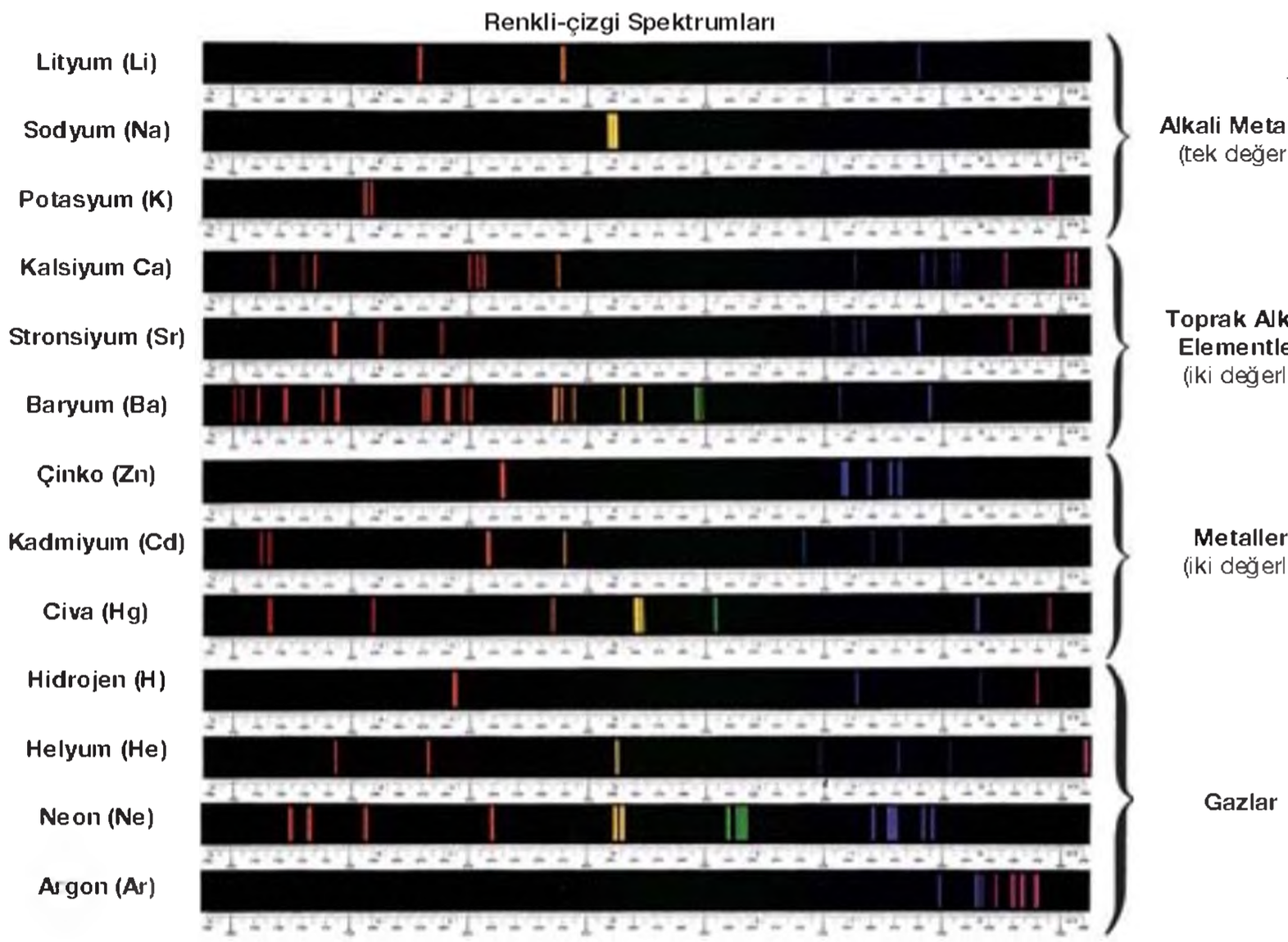
[1] Niels Henrik David Bohr (1885–1962). Danimarkalı fizikçi. Modern fiziğin kurucularından biridir. Hidrojen atomu spektrumunu açıklayan kuramı ile 1922 yılında Nobel Fizik Ödülü almıştır.



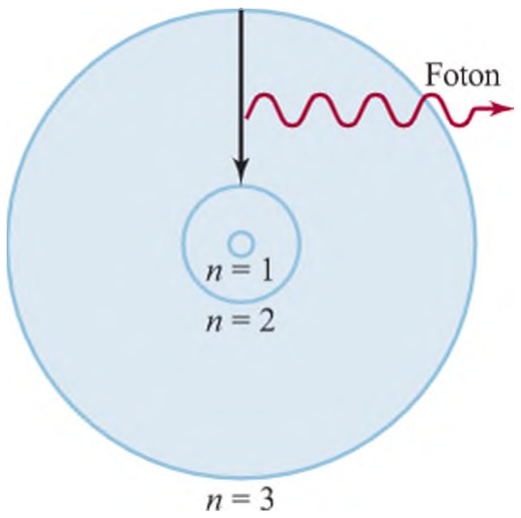
Şekil 7.6 *(a) Atom ve moleküllerin yayılma spektrumlarını incelemede kullanılan deneysel bir düzenek. İncelenen gaz, iki elektrot içeren bir boşalım tüpü içinde yer almaktadır. Negatif elektrottan pozitif elektroda doğru yol alan elektronlar, gazla çarpışırlar. Bu çarpışma süreci atomların (veya moleküllerin) ışık yaymalarına yol açar. Yayılan ışık bir prizma yardımı ile bileşenlerine ayrılır. Her renk bileşeni dalga boyuna göre belirli bir noktada odaklanır ve fotoğraf plakası üstünde yarığın renkli bir görüntüsü oluşur. Bu renkli görüntülere spektrum çizgiler denir. (b) Hidrojen atomunun çizgisel yayılma spektrumu.*



Şekil 7.7 *Boşalım tüpünde hidrojen atomu tarafından yayınlanan renkler. Gözlenen bu renkler görünür bölgede yayınlanan renklerin bileşiminden oluşmaktadır.*



Şekil 7.8 *Çeşitli elementlerin yayılma spektrumları.*



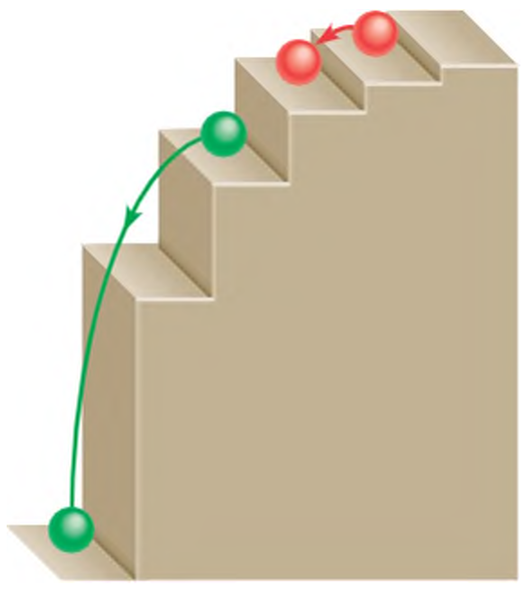
Şekil 7.9 *Bohr kuramına göre uyarılmış bir hidrojen atomunun yayınlanma süreci. Başlangıçta yüksek enerjili bir yörüngedeki (n = 3) elektron, daha düşük enerjili (n = 2) yörüngeye iner. Bunun sonucunda ise enerjisi hν olan bir foton yayınlanır. Bu yayınlanma sürecinde, iki yörünge arasındaki enerji farkı hν değerine eşittir. Kolay anlaşılabilmesi amacıyla, şekilde sadece üç yörünge gösterilmektedir.*

Klasik fizik yasalarına göre, hidrojen atomunun yörüngesinde hareket eden bir elektron elektromanyetik dalgalar şeklinde enerji yayarak çekirdeği doğru bir ivmesi olacaktır. Bu nedenle, böyle bir elektron sarmal hareket ederek hızla çekirdeğe yaklaşır ve protonla kendini imha etmesi gerekir. Bunun neden gerçekleşmediğini açıklamak için, Bohr, elektronunun yalnızca belirli bir enerjiye sahip olan belirli yörüngelerde yer alabileceğini öne sürdü. Diğer bir deyişle, elektronun enerjisi *kuantlaşmıştır*: *İzin* verilen yörüngelerin herhangi birindeki elektron, çekirdeğin içine dairesel hareketlerle düşemez ve bu nedenle enerji yayamaz. Bohr, enerji yüklenmiş bir hidrojen atomunun ışıma yapmasını, uyarılmış hidrojen atomundaki bir elektronun yüksek enerjili izin verilen bir yörüngeden daha düşük bir yörüngeye düşmesiyle bir kuantum enerjisini (foton) ışık olarak yayınlamasına (Şekil 7.9)bağladı. Bohr, hidrojen atomuna ait bir elektronun sahip olabileceği enerjileri

$$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right) \tag{7.5}$$

eşitliği ile vermiştir. Formüldeki R_H, Rydberg[1] sabiti olup, değeri $2{,}18 \times 10^{-18}$J'dür. Baş kuantum sayısı olarak adlandırılan n sayısı, 1, 2, 3, . . . gibi tam sayı değerlerini alabilir.

Eşitlik 7.5'deki eksi işareti kabul gereğidir ve çekirdeğe sonsuz uzaklıktaki *serbest bir elektrona* göre atomdaki elektronun *daha düşük* enerjili olduğunu belirtir. Sonsuz uzaklıktaki serbest elektrona ilişkin enerjinin ise, sıfır olduğu varsayılır. Matematiksel olarak serbest elektronun enerjisinin sıfır olması, Eşitlik (7.5) deki n'nin sonsuz ve $E_\infty = 0$ olmasını gerektirir. Elektron atom çekirdeğine yaklaştıkça (n azaldıkça) E_n mutlak değer olarak büyür, ancak daha negatif bir değer olur. Buna göre $n = 1$ olduğunda, E_n değeri en büyük eksi değerini alır ve bu durum en kararlı enerji haline karşılık gelir. ***Temel hal*** ya da ***temel seviye*** olarak adlandırılan bu durum, *bir sistemin en düşük enerjili halidir* (tartışmamızdaki sistem atomdur). Elektron kararlılığı $n = 2, 3, \ldots$ gibi yüksek değerleri aldıkça azalmaktadır. Bu seviyelerden her biri *temel halden daha yüksek enerjili olup,* ***uyarılmış hal*** veya ***uyarılmış seviye*** olarak adlandırılır. Uyarılmış hidrojen elektronu için n birden büyüktür. Bohr modelindeki dairesel yörüngelere ilişkin yarıçaplar n^2 ye bağlıdır. Bu nedenle n'nin 1'den 2'ye ve 3'e doğru artışı, yörünge yarıçaplarında çok büyük artışlara yol açar. Bir elektronun uyarılma derecesi ne kadar büyükse, çekirdekten uzaklığı da o kadar fazla olur, çekirdek tarafından aynı derecede gevşek tutulur.



Şekil 7.10 *Yayılma sürecinin mekaniksel bir benzeri. Top herhangi bir basamakta durabilir ama aradaki bir basamakta durmaz.*

Bohr modeli, hidrojen atomu çizgi spektrumunu açıklayabilmemizi sağlar. Atom üzerine gelen enerji soğurulduğunda, elektronun düşük enerjili bir halden (daha küçük n) daha yüksek enerjili bir hale (daha büyük n) uyarılmasına neden olur. Bunun tersi bir işlemde, yani bir elektronun yüksek enerjili halden düşük enerjili hale geçmesinde, foton şeklinde enerji yayınlanır. Elektronun bir enerji halinden diğerine kuantlaşma hareketi, tenis topunun, merdiven basamaklarında aşağı ya da yukarı hareketine benzetilebilir (Şekil 7.10). Top bu basamaklardan herhangi birinde olabilmesine karşın, hiçbir şekilde basamaklar arasında bir yerde olamaz. Alt basamaktan üst basamaklara olan yolculuk enerji gerektiren bir süreçtir. Halbuki üst basamaklardan birinden alt basamaklara doğru olan hareket ise, enerji salan bir süreçtir. Her iki harekete ilişkin enerji miktarı, baş ve son basamaklar arasındaki mesafeye bağlıdır. Benzer şekilde,

[1]**Johannes Robert Rydberg (1854–1919). İsveçli fizikçi Rydberg 'in fiziğe en büyük katkısı, pek çok elementin çizgi spektrumları üzerine yaptığı çalışmalardır.**

Bohr atomunda bir elektronun hareketi için gereken enerji, ilk ve son haller arasındaki enerji farkına bağlıdır.

Eşitlik 7.5'i bir hidrojen atomunun emisyon sürecine uygularsak, elektronun ilk uyarılmış enerji seviyesini n_i baş kuantum sayısı ile, yayınlanma sonucu geçtiği daha düşük enerji düzeyini ise n_s baş kuantum sayısı ile gösterebiliriz (i ve s indisleri, sırasıyla, ilk ve son halleri belirtir). Söz konusu düşük enerjili hal temel hal ya da nispeten düşük enerjili bir hal olabilmektedir. Başlangıç ve son haller arasındaki enerji farkı aşağıda verilmiştir.

$$\Delta E = E_s - E_i$$

Eşitlik 7.5'e göre,

$$E_f = -R_H\left(\frac{1}{n_s^2}\right)$$

ve

$$E_i = -R_H\left(\frac{1}{n_i^2}\right)$$

Buna göre,

$$\Delta E = \left(\frac{-R_H}{n_s^2}\right) - \left(\frac{-R_H}{n_i^2}\right)$$

$$= R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_s^2}\right)$$

olur. Bu elektronik geçiş, frekansı ν, enerjisi $h\nu$ olan bir fotonun yayınlanmasına neden olduğundan, söz konusu enerji

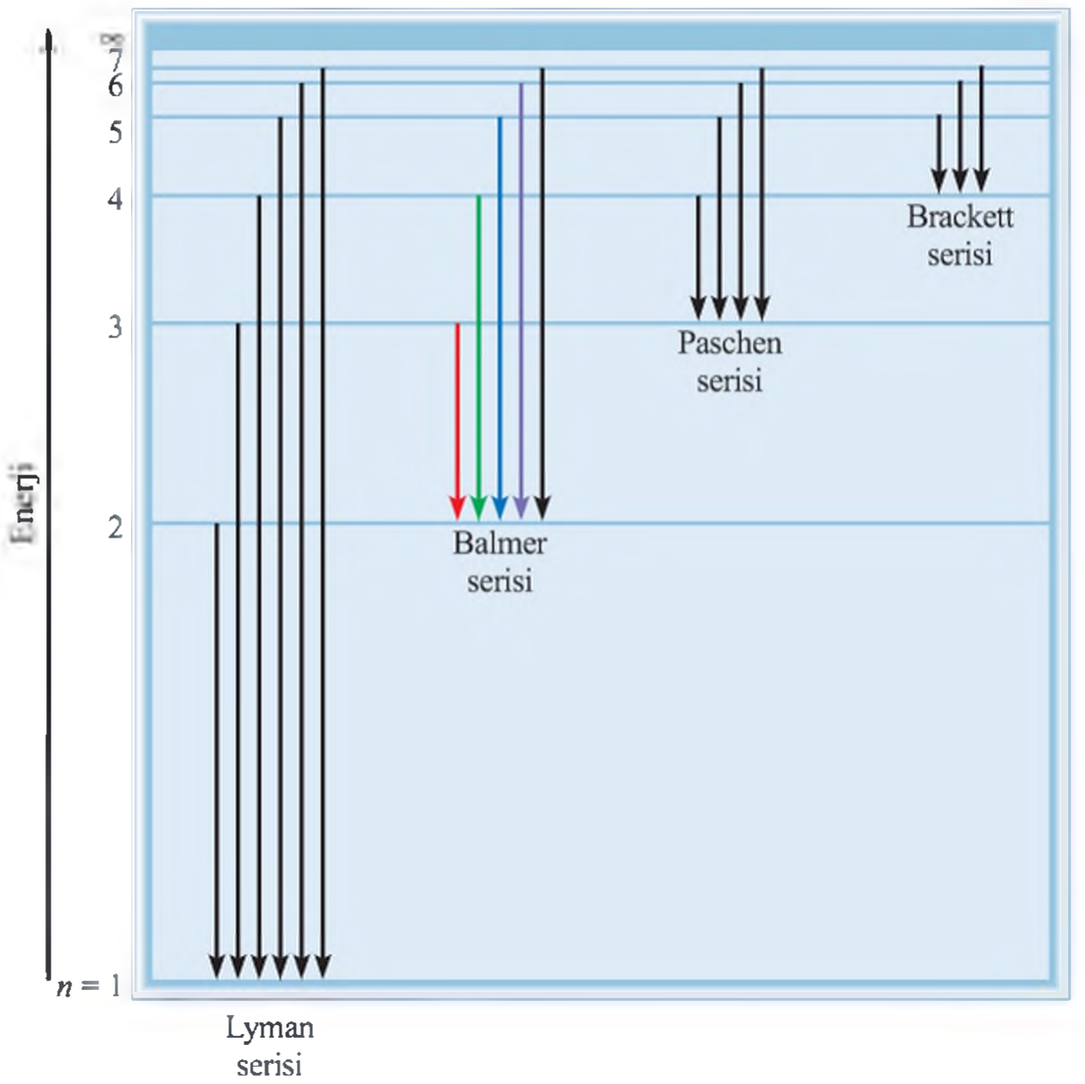
$$\Delta E = h\nu = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_s^2}\right) \tag{7.6}$$

olarak yazılabilir. Bir foton yayınlandığında $n_i > n_s$'tir. Bu durumda Eşitlik 7.6'nın parantez içindeki terimleri, dolayısıyla ΔE eksi işaretli olur (çevreye enerji verilmesi nedeniyle). Bunun tam tersine enerji soğurulduğunda, $n_i < n_s$ olacağından; parantez içindeki terimler ve dolayısıyla ΔE pozitif olacaktır. Yayılma spektrumundaki her bir spektrum çizgisi, hidrojen atomunun belirli bir geçişine karşılık gelir. Çok sayıda hidrojen atomu incelendiğinde, tüm olası geçişler ve bu geçişlere karşılık gelen spektrum çizgileri gözlemleriz. Spektrum çizgilerinin parlaklıkları, aynı dalga boyuna sahip fotonların sayısına bağlıdır.

Hidrojen yayılma spektrumu kırmızı ötesinden mor ötesine kadar geniş bir bölgeyi kapsar. Çizelge 7.1'de hidrojen spektrumuna ait seriler, bunları bulan kişilerin

Çizelge 7.1 Hidrojen Atomunun Yayılma Spektrumundaki Değişik Seriler

Seriler	n_s	n_i	Spektrum Bölgesi
Lyman	1	2, 3, 4, . . .	Mor ötesi
Balmer	2	3, 4, 5, . . .	Görünür ve mor ötesi
Paschen	3	4, 5, 6, . . .	Kızılötesi
Brackett	4	5, 6, 7, . . .	Kızılötesi



Şekil 7.11 *Hidrojen atomunun enerji seviyeleri ve çeşitli yayılma serileri. Bohr kuramına göre her bir enerji seviyesi bir yörüngenin izin verilen enerji haline karşılık gelmektedir. Yayılma çizgileri Çizelge 7.1'e göre adlandırılmıştır.*

adlarıyla sıralanmaktadır. Bu spektrum çizgilerinden Balmer serisinin çizgileri çoğunlukla görünür bölgede yer alır ve incelenmesi kolaydır.

Şekil 7.9. tek bir geçişi göstermektedir. Ancak. Şekil 7.11'den görüldüğü gibi tüm geçişlerin bir arada gösterilmeleri daha bilgilendirici olmaktadır. Şekil 7.11'deki her bir yatay çizgi, hidrojen atomu elektronunun yer alabileceği izinli bir enerji seviyesini göstermektedir. Bu enerji seviyeleri. baş kuantum sayıları ile birlikte belirtilmektedir.

Örnek 7.4, Eşitlik 7.6'nın kullanımını göstermektedir.

Örnek 7.4

Hidrojen atomunda $n_i = 5$ seviyesinden $n_s = 2$ seviyesine geçişte yayınlanan fotonun dalga boyunu nanometre cinsinden hesaplayınız?

İzlenecek Yol Yayılma sürecinin ilk ve son seviyeleri verilmektedir. Yayınlanan fotonun enerjisini, Eşitlik (7.6)'yı kullanarak hesaplayabiliriz. Daha sonra, Eşitlik (7.2) ve (7.1)'den fotonun dalga boyunu bulabiliriz. Rydberg sabitinin değeri. metin içinde verilmiştir.

Çözüm Eşitlik (7.6)'den, şöyle yazabiliriz.

$$\Delta E = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_s^2}\right)$$
$$= 2{,}18 \times 10^{-18}\ \text{J}\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$
$$= -4{,}58 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

(Devamı)

Negatif işaret, bu enerjinin bir yayılma sürecine ilişkin olduğunu göstermektedir. Ancak, foton dalga boyları pozitif olması gerektiğinden, dalga boyu hesaplarken ΔE'nin eksi işareti kullanılmaz. $\Delta E = h\nu$ *veya* $\nu = \Delta E/h$ olduğundan, fotonun dalga boyunu şöyle hesaplayabiliriz.

Çevreye verilen enerji, tanım gereği eksi işaretiyle gösterilmektedir.

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

$$= \frac{ch}{\Delta E}$$

$$= \frac{(3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m/s})(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})}{4{,}58 \times 10^{-19}\ \text{J}}$$

$$= 4{,}34 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

$$= 4{,}34 \times 10^{-7}\ \text{m} \times \left(\frac{1\ \text{nm}}{1 \times 10^{-9}\ \text{m}}\right) = 434\ \text{nm}$$

Kontrol Hesaplanan dalga boyu elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde yer almaktadır (Şekil 7.4'e bakınız). $n_s = 2$ olduğundan, bu geçişin Balmer serisinde belirli bir spektrum çizgisini vermesi beklenen bir durumdur (Şekil 7.6'ya bakınız).

Benzer problemler: 7.31, 7.32.

Alıştırma Hidrojen atomunda $n_i = 6$'dan $n_s = 4$'e geçişte yayımlanan fotonun dalga boyu nanometre cinsinden ne olmadır?

Kavramların Değerlendirilmesi

Hıdrojen atomunun hangi geçişi, daha kısa dalga boylu ışık yayar?
(a) $n_i = 5 \longrightarrow n_s = 3$ veya (b) $n_i = 4 \longrightarrow n_s = 2$.

Sayfa 290'da "Kimya İşbaşında" kısmında atom yayılma spektroskopinin özel bir türü olan lazerler tartışılmıştır.

7.4 Elektronun İkili Doğası

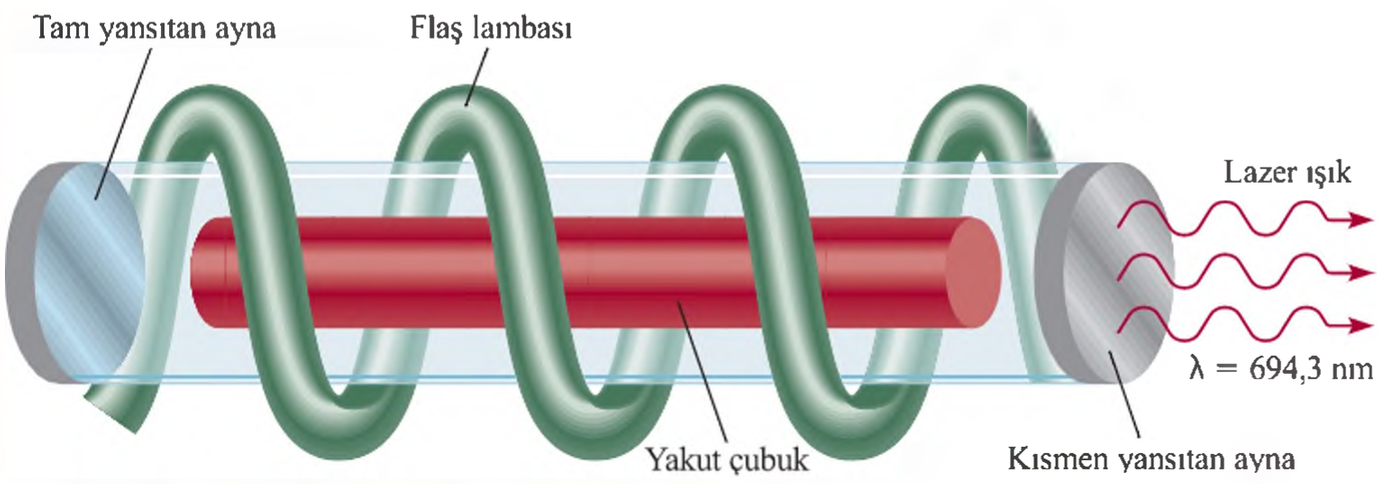
Fizikçiler Bohr kuramını hem büyük bir şaşkınlıkla karşıladılar, hem de büyük bir ilgi duydular. Hidrojen elektronuna ilişkin enerjilerin neden kuantlaştığını sorguladılar. Başka bir deyişle, Bohr atom modeline göre, neden elektronun bulunması çekirdek etrafında sadece belirli uzaklıklardaki yörüngelerle kısıtlanmıştı? On yıllık bir süre içinde bu soruya Bohr'un kendisi de dahil olmak üzere kimse, mantıklı bir açıklama getiremedi. Ancak 1924 yılında Fransız fizikçisi Louis de Broglie[1], bu bulmacaya bir çözüm getirdi. De Broglie ışık dalgalarının parçacık seli (fotonlar) gibi davranabilmesinden yola çıkarak: elektron gibi parçacıkların da dalga özelliği gösterebileceğini öne sürdü. de Broglie'ye göre çekirdeğe bağlı durumdaki bir elektron, *duran bir dalga* gibi davranmaktadır. Örneğin, duran dalgalar gitar teli gibi gergin bir telin çekilmesi ile oluşturulabilir (Şekil 7.12). Bu dalgalar tel boyunca hareket etmezler ve bu nedenle duran dalga ya da sabit dalga olarak adlandırılırlar. Titreşen tel üzerinde ***düğüm*** ola-

[1]Louis Victor Pierre Raymond Duc de Broglie (1892–1977). Fransız fizikçi, Fransa'da eski ve soylu bir ailenin üyesidir ve prens unvanına sahiptir. Doktora tezinde, madde ve ışığın hem dalga hem de tanecik özelliklerine sahip olduğunu açıklamıştır. Bu çalışmayla, de Broglie 1929 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür.

Lazer—Görkemli Işık

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation"kelimelerinin kısaltılması (LASER) olan Lazer , uyarılmış ışıma ile ışığın güçlendirilmesi anlamına gelir. Lazer, atomların ya da moleküllerin yayılma spektrumunun özel bir türüdür. Lazerin 1960 yılında keşfedilmesinden sonra. gaz, sıvı ve katı hallerde çalışılmak için tasarlanmış pek çok sayıdaki sistemde kullanılmaktadır. Bu sistemler, kızılötesinden görünür ve ultraviyoleye değişen dalga boyları ile ışık yayarlar. Lazerin keşfi. bilim, tıp ve teknoloji alanlarında gerçekten devrim yaratmıştır.

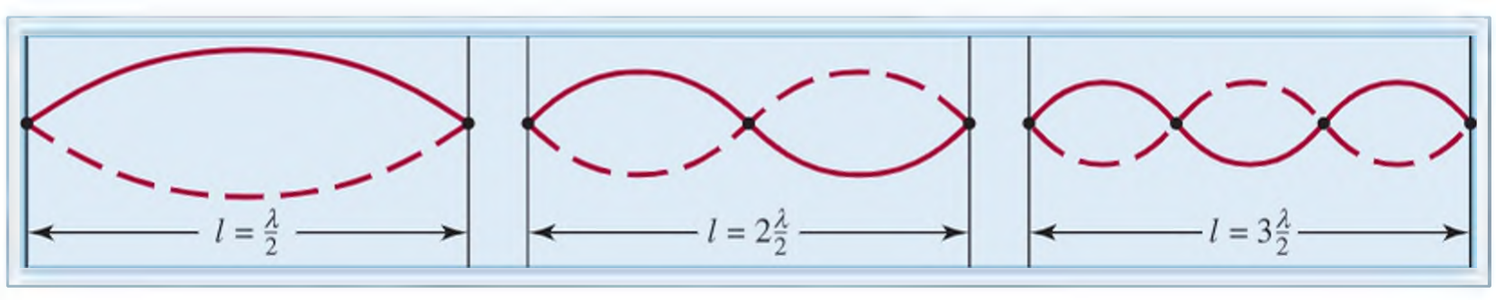
Yakut lazer. bilinen ilk lazerdir. Yakut. Al^{3+} iyonlarının bir kısmının Cr^{3+} iyonları ile yerdeğiştirdiği Al_2O_3 içeren koyu kırmızı renkli bir mineraldir. Krom atomlarını daha yüksek enerji



Yakut lazerden lazer ışığın yayılması

Lazer ışık yayılmasına neden olan ardışık bir olayda, bir fotonun başka foton ile uyarılması. Işık dalgalarının senkronizasyonu, son derece delici lazer ışını verir.

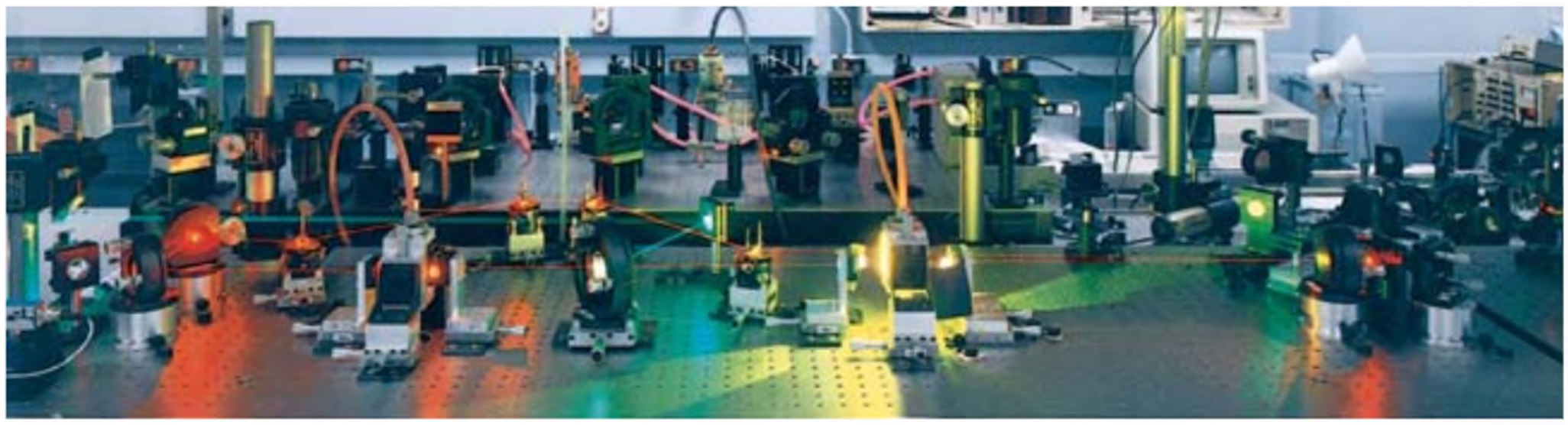
rak adlandırılan bazı noktalar ise bütünüyle hareketsizdir ve *bu noktalardaki dalga genliği daima sıfırdır.* Telin her iki ucunda birer düğüm bulunmalıdır. Ancak uçlar arasında da düğüm bulunabilir. Titreşim frekansı ne kadar büyükse, durgun dalgaya ilişkin dalga boyu o denli kısa ve düğüm sayısı da fazla olacaktır. Şekil 7.12'de görüldüğü gibi, her bir titreşime karşılık gelen belirli dalga boyları vardır.



Şekil 7.12 *Bir gitar telinin çekilmesiyle oluşturulan durgun dalga. Her nokta bir düğümü göstermektedir. Tel uzunluğu (l), dalga boyunun yarısı (λ/2) ile bir tamsayının çarpımına eşit olmalıdır.*

düzeyine uyarmak için flaş lamba kullanılır. Uyarılmış atomlar kararsızdır. bu nedenle bazıları. hızlı bir şekilde spektrumun kırmızı bölgesinde foton yayarak temel hallerine dönerler. Foton. lazer tüpün zıt uçlarında bulunan aynalar arasında birçok kez ileri ve geri sıçrar. Bu foton. diğer uyarılmış krom atomlarıyla aynı dalga boyundaki fotonları uyarabilir: bu fotonlar da. daha fazla fotonu uyarabilir ve bu şekilde devam eder. Işık dalgaları eş fazlı olduğu için. (yani maksimum ve minimumları aynı) fotonlar aynalar arasındaki her geçişlerinde güçlerini artırarak. birbirlerini güçlendirirler. Aynalardan biri. kısmi yansıtma yapar. böylece ışık belirli bir yoğunluğa ulaştığında bir lazer ışını olarak aynadan çıkar. Çalışma moduna bağlı olarak. lazer ışık kesikli (yakut lazer örneğinde olduğu gibi) ya da sürekli dalgalar halinde yayılabilir.

Lazer ışığı. üç özellik ile tanımlanabilir: yoğunluğu. tam olarak bilinen dalga boyu (dolayısıyla enerjisi) ve eş fazlalığı. *Eş fazlalık* ile anlatılmak istenen. ışık dalgalarının bütününün aynı fazda olmasıdır. Lazerlerin uygulama alanları. oldukça fazladır. Yüksek yoğunluklu olmaları ve odaklanabilmeleri nedeniyle göz ameliyatı yapmak için. metal ve kaynaklarda delik açmak için ve nükleer füzyonun yürütülmesi için lazerler kullanılabilmektedir. Son derece yönlendirilebilir ve dalga boyları kesin olarak bilindiği için telekomünikasyonda oldukça kullanışlıdırlar. Lazerler. izotopların ayrıştırılmasında. holografide (üç boyutlu fotoğraf). kompakt disk çalarlarda ve süpermarketlerdeki okuyucularda yaygın olarak kullanılır. Ayrıca. moleküler özelliklerin ve birçok kimyasal ve biyolojik sürecin spektroskopik olarak incelenmesinde lazerler önemli rol oynarlar.



Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde Dr. A.H. Zewail'in araştırma laboratuvarında kullanılan modern lazerler.

De Broglie'nin görüşüne göre, hidrojen atomundaki elektronun durgun bir dalga gibi davranabilmesi için. dalga boyunun yörünge çevresine tam uyması gerekir (Şekil 7.13). Aksi takdirde her tam dönme sonrası dalganın kısmen kendisini yok etmesi ve sonuçta dalga genliği sıfıra ulaşarak, dalganın ortadan kalkması durumu ortaya çıkacaktır.

İzin verilen yörünge çevresi ($2\pi r$) ile elektronun dalga boyu (λ) arasındaki ilişki,

$$2\pi r = n\lambda \qquad (7.7)$$

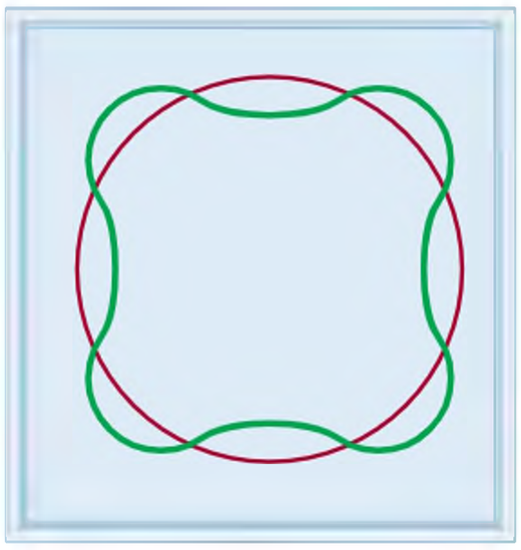
olarak yazılır. Burada r yörünge yarıçapı, λ elektron dalgasına ilişkin dalga boyu ve $n = 1, 2, 3, \ldots$ dır. n bir tamsayı olduğundan. 1 den 2'ye ve 3'e vs. yükselmesiyle, r sadece belirli değerleri olabilecektir. Elektron enerjisi yörünge büyüklüğüne (veya yarıçap değerine) bağlı olduğundan enerjisinin kuantlaşmış olması gerekecektir.

De Broglie'nin bulgularıyla, dalgaların tanecik, taneciklerin de dalga benzeri özellikler sergileyebilecekleri öne sürüldü. Sonuçta De Broglie, tanecik ve dalga özelliklerinin aşağıda verilen eşitlikteki gibi bir araya getirilebileceği sonucuna varmıştır.

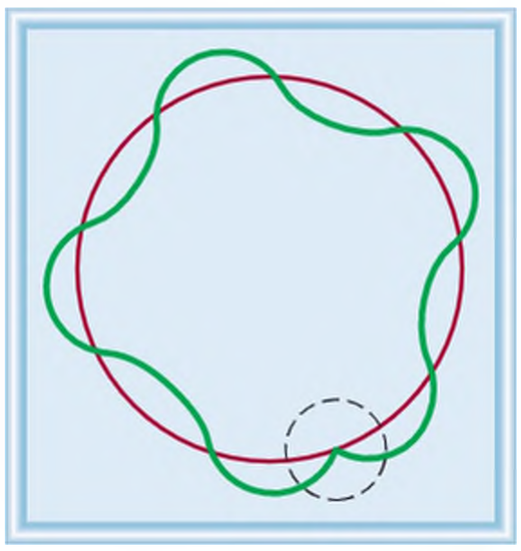
Eşitlik (7.8) kullanıldığında, m, kilogram ve u, m/s biriminde olması gerekir.

$$\lambda = \frac{h}{mu} \tag{7.8}$$

Burada λ, m ve u sırasıyla hareketli bir taneciğe ilişkin dalga boyunu, kütleyi ve hızı belirtmektedir. Eşitlik (7.8), hareket halindeki bir taneciğin dalga gibi tasarlanabileceğini, dalganın da tanecik özelliği gösterebileceğini ifade etmektedir. Bu eşitliğin sol kısmının bir dalga özelliği olan dalga boyunu, sağ kısmının ise bir tanecik özelliği olan kütleyi içerdiğine dikkat ediniz.



(a)



(b)

Şekil 7.13 *(a) Bir yörüngenin çevresi dalga boylarının tam katıdır. Bu izin verilen bir yörüngedir. (b) Yörüngenin çevresi, dalga boylarının tam katı değildir. Sonuç olarak elektron dalgası kendini tekrarlayamaz. Bu, yasaklı bir yörüngedir.*

Örnek 7.5

Verilen şu iki durum için "taneciğin" dalga boyunu hesaplayınız: (a) Teniste en hızlı servis atışı yaklaşık 68 m/s'dir. Kütlesi 6.0×10^{-2} kg olan ve verilen hızla seyreden tenis topuna ilişkin dalga boyunu hesaplayınız. (b) Hareket hızı 68 m/s olan elektronun (9.1094×10^{-31} kg) dalga boyunu hesaplayınız.

İzlenecek Yol Hem (a)'da hem de (b)'de taneciklere ilişkin hareket hızları ve kütleleri verilmekte ve dalga boylarının hesaplanması istenmektedir. Bu durumda Eşitlik (7.8)'in kullanılması gereklidir. Planck sabitinin birimi J s olduğundan; kütle (m) ve hız (u) sırasıyla kg ve m/s cinsinden alınmalıdır(1 J = 1 kg m^2/s^2).

Çözüm (a) Eşitlik (7.8) kullanılırsa;

$$\lambda = \frac{h}{mu}$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{(6.0 \times 10^{-2}\ \text{kg}) \times 68\ \text{m/s}}$$

$$= 1.6 \times 10^{-34}\ \text{m}$$

Yorum Bir atomun yaklaşık 1×10^{-10} m çapında olduğu düşünüldüğünde, bu dalga boyunun son derece küçük olduğu anlaşılır. Bu nedenle, bir tenis topunun dalga özelliği günümüzdeki cihazların hiçbirisiyle tespit edilemez.

(b) Elektronun dalga boyu için,

$$\lambda = \frac{h}{mu}$$

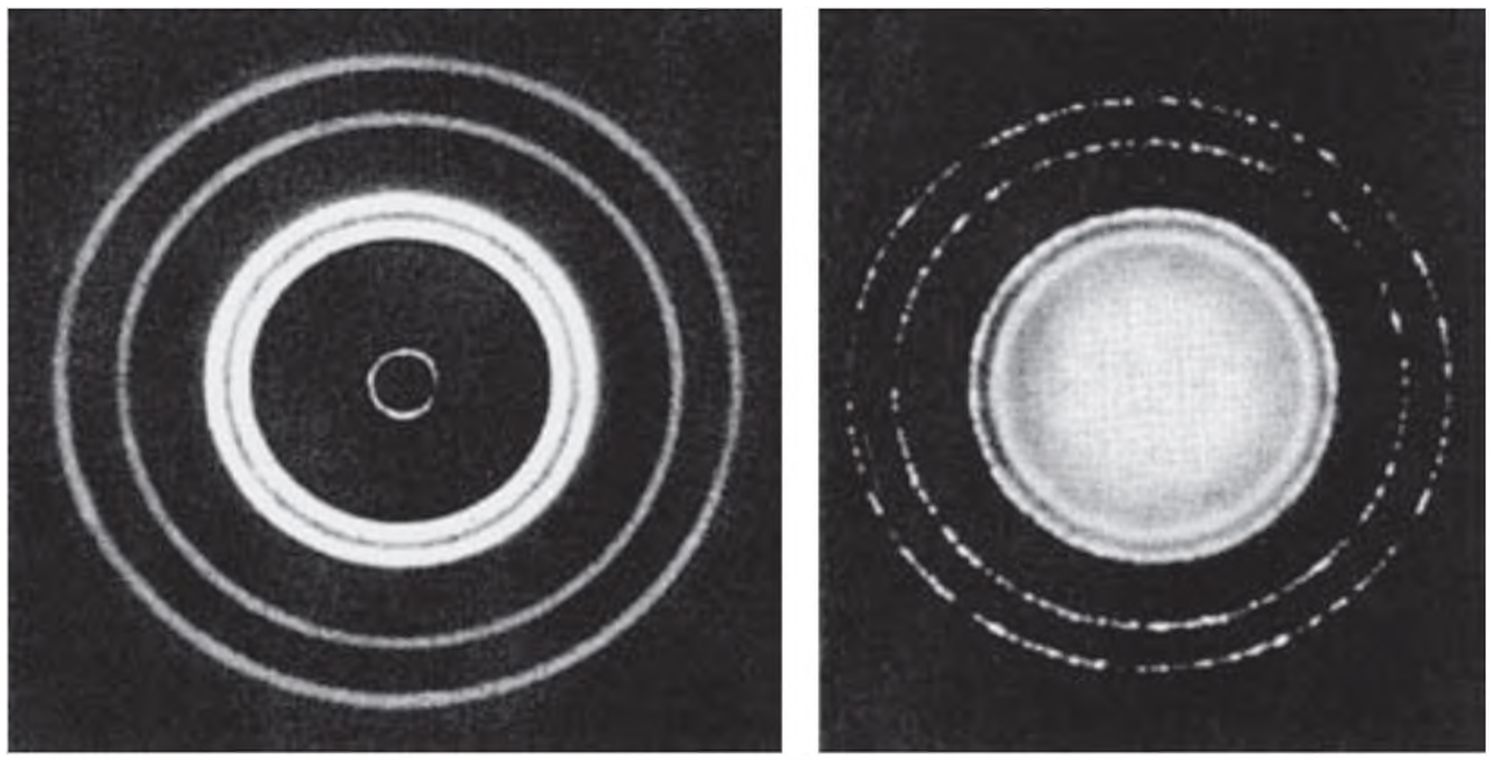
$$= \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{(9.1094 \times 10^{-31}\ \text{kg}) \times 68\ \text{m/s}}$$

$$= 1.1 \times 10^{-5}\ \text{m}$$

Benzer problemler: 7.40, 7.41.

Yorum Hesaplanan bu dalga boyu (1.1×10^{-5} m ya da 1.1×10^{4} nm) elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesindedir. Bu hesaplama sadece elektronların ya da diğer mikroskobik taneciklerin ölçülebilir dalga boyuna sahip olduklarını göstermektedir.

Alıştırma 7.00×10^{2} cm/s hızla hareket eden bir H atomunun (kütle = 1.674×10^{-27} kg) dalga boyunu nanometre cinsinden hesaplayınız.



(a) (b)

Şekil 7.14 *(a) İnce bir alüminyum tabakasının X-ışınları kırınımı görüntüsü. (b) İnce bir alüminyum tabakasının elektron kırınımı. İkisi arasındaki benzerlikler, elektronların da tıpkı X-ışınları gibi dalga özellikleri sergilediklerini göstermektedir.*

Kavramların Değerlendirilmesi

Eşitlik 7.8'deki hangi büyüklük makroskopik nesnelerin gözlemlenebilir dalga özellikleri göstermemesi gerçeğinden sorumludur?

Örnek 7.5, Broglie eşitliğinin çeşitli sistemlere uygulanabileceğini, ancak dalga özelliklerinin sadece mikroskobik tanecikler için gözlenebileceğini açıklamaktadır.

De Broglie eşitliğinin ortaya konulmasından kısa bir süre sonra, Birleşik Devletlerden Clinton Davisson[‖] ve Lester Germer[‖] ile İngiltere'den G.P. Thomson[§], elektronların gerçekten de dalga özelliklerine sahip olduklarını kanıtlamışlardır. Thomson, ince bir altın tabaka üzerine bir elektron demeti yönlendirdiğinde, X–ışınlarıyla (gerçek dalga) elde edilene benzer, iç içe halkalardan oluşan bir görüntü elde etti. Şekil 7.14'de alüminyum için elde edilen benzer görüntüler verilmektedir.

Sayfa 294'de "Kimya İşbaşında" adı okuma parçasında elektron mikroskobu açıklanmıştır.

7.5 Kuantum Mekaniği

Bohr kuramının görkemli başarısını bir dizi hayal kırıklığı izledi. Bohr yaklaşımı ile helyum ve lityum gibi birden fazla elektron içeren atomların yayılma spektrumları açıklanamıyordu. Aynı şekilde, manyetik bir alan uygulanması sonunda hidrojen spektrumunda ortaya çıkan yeni çizgiler de açıklanamıyordu. Ayrıca elektronların dalga özelliklerinin keşfi, bir dalganın konumunu belirleme problemini de beraberinde getirmişti. Dalganın uzayda yayılması, konumunun tam olarak belirlenememesi sorununu ortaya çıkarmıştı.

Gerçekte, Bohr kuramı hidrojende olduğu gibi He^+ ve Li^{2+} iyonları için gözlenen yayılma spektrumlarını da açıkladı. Her birinin bir elektron içermesi üç türün ortak özelliğidir. Bohr modeli sadece hidrojen atomu ve "hidrojen benzeri iyonlar" için başarılı olmuştur.

[‖]Clinton Joseph Davisson (1881–1958). Amerikalı fizikçi. Elektronların dalga özellikleriyle ilgili çalışmalarıyla 1937 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü G.P. Thomson ile paylaştı.

[‖]Lester Halbert Germer (1896–1972). Amerikalı fizikçi. Elektronların dalga özelliklerini (Davisson ile) açıklamıştır.

[§]George Paget Thomson (1892–1975). İngiliz fizikçi. J.J Thomson'un oğludur. Clinton Davisson ile elektronların dalga özelliklerini açıklayan çalışmalarıyla 1937 yılında Nobel Fizik Ödülünü almıştır.

Elektron Mikroskobu

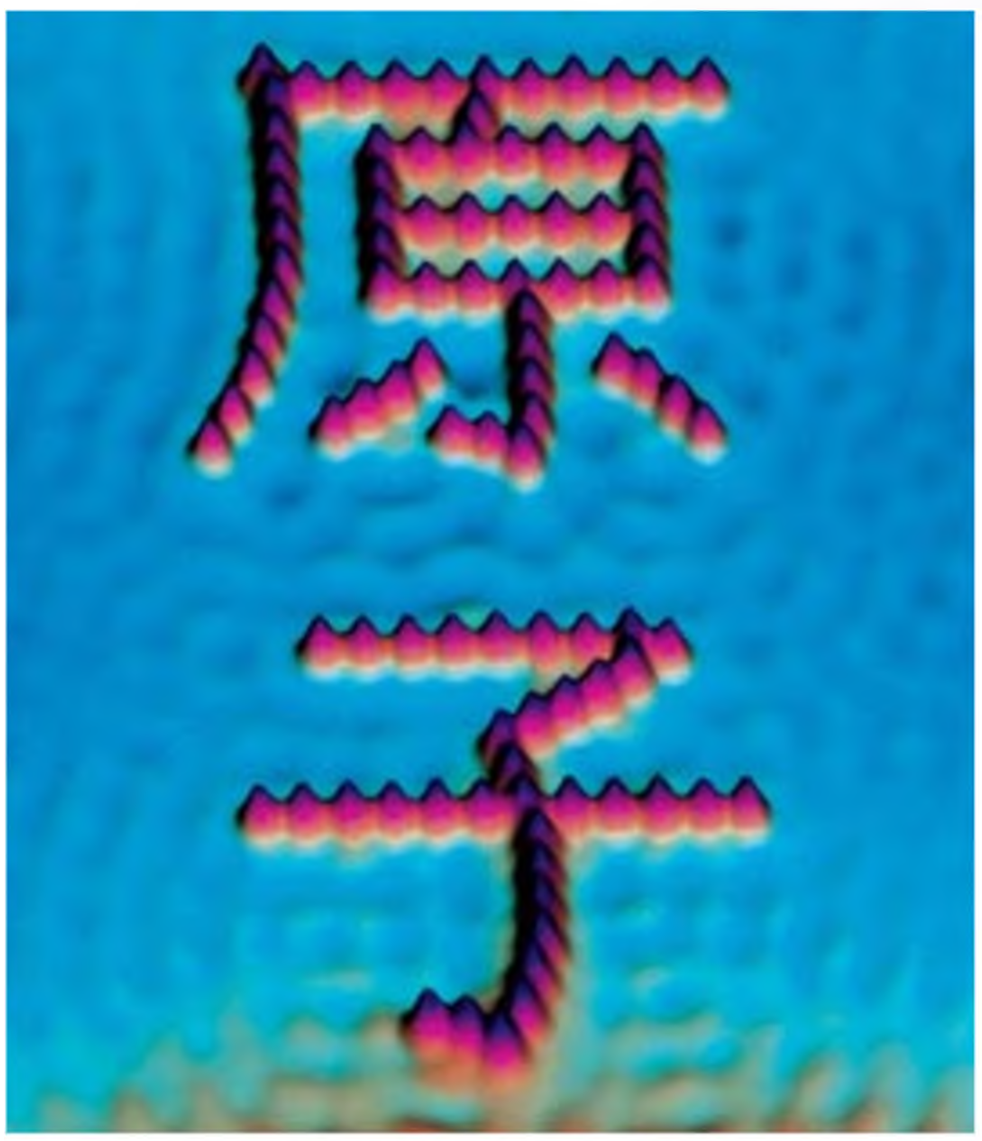
Elektron mikroskobu, cisimlerin çıplak gözle ya da ışık mikroskobu ile görülemeyen görüntülerini verdiğinden, elektronların dalga benzeri özelliklerini açıklayan son derece önemli bir uygulamadır. Optik yasalara göre, gözlem için kullanılan ışığın dalga boyunun yarısından daha küçük bir nesnenin görüntüsünü oluşturmak mümkün değildir. Görünür ışığın dalga boyu aralığı, 400 nm ya da 4×10^{-5} cm'den başlar ve biz 2×10^{-5} cm'den daha küçük hiçbir şeyi göremeyiz. Prensip olarak, dalga boyu yaklaşık 0,01 nm – 10 nm aralığındaki X ışınlarını kullanarak atom ve moleküler ölçekte nesneleri görebiliriz. Ancak, X ışınları odaklanamaz, bu nedenle de çok iyi biçimlenmiş görüntüler veremezler. Diğer yandan elektronlar, yüklü parçacıklardır. Bu parçacıklar, TV ekranındaki görüntünün odaklandığı şekilde, yani bir elektrik alan ya da bir manyetik alan uygulanarak odaklanmaları sağlanabilir. Eşitlik 7.8'e göre, bir elektronun dalga boyu, hızı ile ters orantılıdır. Elektronları, çok büyük hız değerlerine hızlandırarak 0,004 nm kadar kısa dalga boyları elde edebiliriz.

Elektron mikroskobunun farklı bir türü, *taramalı tünelleme mikroskobu (STM)* olarak adlandırılır ve numunenin yüzeyindeki atomların görüntüsünü elde etmek için elektronun diğer bir kuantum mekanik özelliğini kullanır. Elektron oldukça küçük bir kütleye sahip olduğu için bir enerji engelinde (üzerinden gitmek yerine) hareket edebilir ya da "*tünelleme*" yapabilir. STM, tünelleme yapan elektron kaynağı olarak çok ince uçlu tungsten metal bir iğneden oluşur. Numune yüzeyi içinde tünelleme yapmak için, elektronları uyaran iğne ve numunenin yüzeyi arasındaki voltaj, sabitlenir. İğne, örnek üzerindeki yüzeyden birkaç atom çapı mesafede hareket ettikçe tünelleme akımı ölçülür. Bu akım, artan mesafe ile azalır. Geri besleme döngüsü kullanarak, ucun dikey konumu yüzeyden sabit bir mesafeye ayarlanabilir. Bu ayarlamanın ölçüsü olarak numune profili, görüntü renklendirilerek üç boyutlu olarak kaydedilir.

Hem elektron mikroskobu hemde STM, kimyasal ve biyolojik araştırmalarda kullanılan en güçlü araçlar arasında yer alır.



Aynı kişiye ait normal kırmızı kan hücresi ve orak kırmızı kan hücresinin elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri.



Demir atomlarının taramalı tünelleme mikroskopuyla(STM) elde edilen görüntüsü. Bakır yüzeyindeki atomların Çince karakterlere benzer bir düzende bulunduğu görülmektedir.

Bir dalga gibi davranabilen, atom boyutunda taneciklerin konumunun belirlenmesine yönelik olarak, Werner Heisenberg[1] kendi adı ile anılan ünlü ***Heisenberg belirsizlik ilkesini*** ortaya attı. Buna göre, *bir taneciğe ilişkin hem konum hem de momentum (kütle x hız) aynı anda tam olarak bilinemez.* Heisenberg belirsizlik ilkesinin matematiksel olarak gösterimi şöyledir:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \tag{7.9}$$

≥ İşareti, $\Delta x \Delta p$ çarpımının $h/4\pi$'den daha büyük ya da eşit olması anlamına gelir, ancak $h/4\pi$'den asla küçük olamaz. Ayrıca, Eşitlik (7.9) kullanıldığında, m, kilogram ve u, m/s biriminde olması gerekir.

Bu eşitlikte Δx ve Δp, sırasıyla taneciğin konum ve momentum ölçümündeki belirsizliklerdir. ≥ işaretlerinin anlamı şöyledir: Ölçülen konum ve momentumun belirsizlikleri büyükse (kaba bir deneyde), bunların çarpımları $h/4\pi$'den çok daha büyük olabilir (bunun için > işareti vardır). Eşitlik 7.9'un bir diğer açıklaması ise, konum ve momentumun en uygun koşullarda ölçümünde dahi, belirsizliklerin çarpımının asla $h/4\pi$'den daha küçük olamayacağıdır(bunun için = işareti vardır). Buna göre, bir taneciğin momentumunun *az hatalı* ölçülmesi demek (yani Δp *küçük*), o taneciğin konumunun daha *çok hatalı* bilinmesi (yani Δx *büyük*) demektir. Başka bir deyişle, bir taneciğin konumu ne kadar doğru olarak bilinmiyorsa, momentum ölçümüde buna göre o derece daha az doğru olmalıdır.

Hidrojen atomuna Heisenberg belirsizlik ilkesini uygularsak, elektronun Bohr'un sandığı gibi çekirdek yörüngesinde çok i yi tanımlamış bir yörüngede dönmediğini görürüz. Eğer öyle olsaydı, elektronun hem konumunu (belli yörüngeden) hem de momentumunu (kinetik enerjisinden) aynı anda kesin olarak belirleyebilirdik. Böyle bir durum belirsizlik ilkesinin ihlali olurdu.

Örnek 7.6

(a) Bir elektron $8,0 \times 10^n$ m/s hızla hareket etmektedir. Hız ölçümündeki belirsizlik, hızın yüzde 1,0'i ise, elektronun konumundaki belirsizliği hesaplayınız. Elektronun kütlesi $9,1094 \times 10^{-31}$ kg. (b) 100 mil/saat hızla fırlatılan ve kütlesi 0,15 kg olan bir beyzbol topunun momentumu 6,7 kg m/s'dir. Momentum ölçümündeki belirsizlik, momentumun $\frac{1}{1,0 \times 10^{-7}}$'si ise beyzbol topunun konumundaki belirsizliği hesaplayınız.

İzlenecek Yol (a) ve (b)'nin her ikisindeki *minimum* belirsizliği hesaplamak için Eşitlik (7.9)'daki eşit işareti kullanılır.

Çözüm (a) Elektronun hızındaki u belirsizliği şöyledir:

$$\begin{aligned}\Delta u &= 0,010 \times 8,0 \times 10^6 \text{ m/s} \\ &= 8,0 \times 10^4 \text{ m/s}\end{aligned}$$

Momentum (p), $p = mu$ olduğundan momentumdaki belirsizlik şöyledir:

$$\begin{aligned}\Delta p &= m\Delta u \\ &= 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 8,0 \times 10^4 \text{ m/s} \\ &= 7,3 \times 10^{-26} \text{ kg} \cdot \text{m/s}\end{aligned}$$

(Devamı)

[1] Werner Karl Heisenberg (1901–1976). Alman fizikçi. Modern kuantum kuramının kurucularından biridir. Heisenberg, 1932 yılında Nobel Fizik Ödülünü almıştır.

Eşitlik (7.9)'dan, elektronun konumundaki belirsizliği şöyledir:

$$\Delta x = \frac{h}{4\pi \Delta p}$$
$$= \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{4\pi(7{,}3 \times 10^{-26}\ \text{kg} \cdot \text{m/s})}$$
$$= 7{,}2 \times 10^{-10}\ \text{m}$$

Bu belirsizlik, yaklaşık 4 atom çapına karşılık gelir.

(b) Beyzbol topunun konumundaki belirsizliği söyledir:

$$\Delta x = \frac{h}{4\pi \Delta p}$$
$$= \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{4\pi \times 1{,}0 \times 10^{-7} \times 6{,}7\ \text{kg} \cdot \text{m/s}}$$
$$= 7{,}9 \times 10^{-29}\ \text{m}$$

Bu hiçbir değeri olmayan oldukça küçük bir sayıdır; yani, pratik olarak makroskopik düzeyde beyzbol topunun yerini belirlemede belirsizlik yoktur.

Benzer problemler: 7.128, 7.146.

Alıştırma Oksijen molekülünün konumundaki belirsizliğin ± 3 nm olduğu bilinmektedir. Oksijen molekülünün hızındaki belirsizliği hesaplayınız. Oksijen molekülünün kütlesi, $5{,}31 \times 10^{-26}$ kg'dır.

Hiç kuşkusuz Bohr, atomların anlaşılmasına büyük katkılarda bulunmuş ve elektron enerjisinin kuantlaşmış olduğunu göstermesi tartışmasız olarak kabul görmüştür. Ancak, Bohr kuramı atomlardaki elektron davranışlarının tamamını da açıklayamamıştır. 1926 yılında, karmaşık bir matematiksel teknikten yararlanan Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger, Newton'un makroskopik cisimleri için hareket yasalarına benzer bir şekilde, mikroskobik taneciklerin enerjilerini ve genel davranışlarını betimleyen bir denklem geliştirmiştir. *Schrödinger eşitliği* olarak anılan bu eşitliğin çözümü, yoğun bir matematik bilgisini gerektirdiğinden, burada çözümüne ilişkin bir tartışma yapılmayacaktır. Ancak bu eşitliğin, elektron gibi küçük taneciklerin hem kütle (m) ile ifade edilen tanecik davranışlarını, hem de *dalga fonksiyonu* ψ (psi) ile ifade edilen dalga davranışını birleştirdiğini özellikle vurgulayalım.

Öte yandan dalga fonksiyonu taneciğin uzaydaki konumuna bağlı olup tek başına doğrudan bir fiziksel anlamı yoktur. Ancak, bir elektronun uzayda herhangi bir bölgede bulunabilme olasılığı, dalga fonksiyonunun karesi ψ^2 ile doğrudan orantılıdır. Olasılık ile ψ^2 nin ilişkilendirilmesi fikri, dalga kuramı yardımı ile ortaya çıkmıştır. Dalga kuramına göre ışığın yoğunluğu, dalga genliğinin karesi veya ψ^2 ile doğru orantılıdır. Buna göre foton yoğunluğunun en yüksek olduğu yer, fotonun bulunma olasılığının en yüksek olduğu, yani ψ^2 değerinin en yüksek olduğu yer olacaktır. Benzer bir yorumla ψ^2, bir elektronun çekirdek etrafındaki bulunabileceği yeri belli bir olasılıkla açıklayabilir.

Schrödinger denklemi, *kuantum mekaniği* (ya da *dalga mekaniği*) olarak adlandırılan yeni bir dönemi başlatmış, fizik ve kimyada çığır açmıştır. Günümüzde, Bohr'un hidrojen atomu analizini öne sürdüğü 1913 yılı ile başlayarak, 1926'ya kadarki, kuantum kuramı gelişmelerini kapsayan dönem "eski kuantum kuramı" olarak anılır.

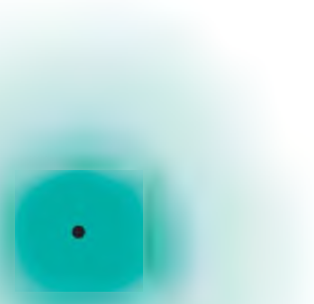
Hidrojen Atomunun Kuantum Mekaniksel Açıklaması

Schrödinger denklemi hidrojen atomundaki elektronun bulunabileceği enerji düzeylerini ve karşılık gelen dalga fonksiyonlarını (ψ) açıklayabilmektedir. Bu enerji düzey-

[1] Erwin Schrödinger (1887–1961). Avusturyalı fizikçi. Schrödinger, modern kuantum kuramının temeli olan dalga mekaniği formülünü geliştirmiş ve 1933 yılında da Nobel Fizik Ödülünü almıştır.

leri ve dalga fonksiyonları bir dizi kuantum sayıları ile gösterilir. Kuantum sayıları yardımıyla, hidrojen atomu için anlaşılabilir bir model oluşturabiliriz.

Kuantum mekaniği, bir atomdaki elektronun tam yerinin belirlenemeyeceğini öngörmesine karşın, elektronun belirli bir zaman dilimında nerede bulunabileceğini açıklayabilmektedir. ***Elektron yoğunluğu*** *kavramı, atomun belirli bir bölgesinde bir elektronun bulunma olasılığını verir.* Buna göre dalga fonksiyonunun karesi ψ^2, atom çekirdeği etrafındaki üç boyutlu uzayda, elektron yoğunluğu dağılımını göstermektedir. Elektron yoğunluğunun yüksek olduğu bölgeler, onların bulunma olasılığının yüksek olduğu bölgeleri; tersi ise düşük olduğu bölgeleri belirtir (Şekil 7.15).



Şekil 7.15 *Hidrojen atomu çekirdeği etrafında elektron yoğunluğu dağılımının gösterimi. Çekirdek yakınlarında elektronun bulunma olasılığı daha yüksektir.*

Bohr modeli ile atomun kuantum mekaniği arasındaki farkın vurgulanması için yörünge yerine atom orbitali terimini kullanacağız. Buna göre ***atom orbitali,*** *atom içindeki bir elektronun dalga fonksiyonu olarak* düşünülebilir. Elektronun belirli bir yörüngede bulunduğunu söylerken, aslında elektron yoğunluğunu kastederiz (ya da elektronun bulunma olasılığını). Bu da, orbitalin dalga fonksiyonunun karesi ile doğru orantılıdır. Bu nedenle, her atom orbitali, karakteristik bir elektron yoğunluğu dağılımına ve enerjiye sahiptir.

Helyum atomu yalnızca iki elektrona sahip olmasına rağmen, kuantum mekaniğinde çok elektronlu atom gibi görülür.

Schrödinger denklemi tek elektron ve tek protonlu hidrojen atomu için çok başarılı olsa da, birden fazla sayıda elektron içeren atomlar için denklemin tam çözümü mümkün olamamaktadır. Ancak, gerek kimyacılar gerekse fizikçiler, yaklaşık varsayımlar kullanarak bu tür sorunların üstesinden gelebilmeyi öğrenmişlerdir. Örneğin, ***çok elektronlu*** (*iki veya daha fazla elektron içeren atomlar*) atomlar ve hidrojen atomu farklı davranmalarına karşın, bu farklılığın çok büyük olmadığını varsayarız. Bu durumda, hidrojen atomundan elde edilen dalga fonksiyonları ve enerjiler, daha karmaşık atomlardaki elektronların davranışlarını yaklaşık olarak bulmamızı sağlar. Gerçekten, çok elektronlu atomların davranışları bu yaklaşımlarla güvenilir bir şekilde açıklanabilmektedir.

Kavramların Değerlendirilmesi

Hidrojen atomu elektronu için ψ ve ψ^2 arasındaki fark nedir?

7.6 Kuantum Sayıları

Kuantum mekaniğinde, hidrojen ve diğer atomlardaki *elektron dağılımlarını açıklamak* için üç ***kuantum sayısı*** gereklidir. Bu kuantum sayıları Schrödinger denkleminin hidrojen atomu için gerçekleştirilen matematiksel çözümünden elde edilmiştir. Bu sayılar, *baş kuantum sayısı, açısal momentum kuantum sayısı ve manyetik kuantum sayısı* olarak adlandırılırlar. Kuantum sayıları, atom orbitallerinin ve bu orbitallerde yer alan elektronların belirlenmesinde kullanılırlar. *Spin kuantum sayısı* olarak bilinen dördüncü kuantum sayısı ise, belirli bir elektronun davranışını açıklar. Böylece atomlarındaki elektronların tanımlanması tamamlanmış olur.

Baş Kuantum Sayısı (n)

Baş kuantum sayısı (n) sadece 1, 2, 3, . . . gibi tam sayılarla ifade edilir ve Eşitlik 7.5'deki kuantum sayısına karşılık gelir. Örneğin hidrojen atomundaki orbital enerjilerini, n'nin değeri belirler. Göreceğimiz gibi, çok elektronlu atomlardaki durum farklıdır. Baş kuantum sayısı, belirli bir orbitaldeki elektronun çekirdeğe olan ortalama uzaklığıyla da ilişkilidir. Baş kuantum sayısı ne kadar büyük olursa, orbitaldeki elektronun çekirdeğe olan ortalama mesafesi ve buna göre de orbital o kadar büyük olur.

Eşitlik 7.5 sadece hidrojen atomu içindir.

Açısal Momentum Kuantum Sayısı (ℓ)

ℓ değeri, orbital türüne göre sabittir.

Açısal momentum kuantum sayısı (ℓ) orbitallerin "şekillerini" açıklar (Kesim 7.7'ye bakınız). Açısal momentum kuantum sayısının (ℓ) alabileceği değerler, baş kuantum sayısı n'nin değerine bağlıdır. Herhangi bir n değeri için, ℓ'nin alabileceği değerler 0 ile n-1 arasındaki tamsayılardır. Eğer n = 1 olursa, ℓ sadece tek bir değer alabilir. Bu durumda $\ell = n - 1$ yani $\ell = 1 - 1$ olacağından, bu tek değer sadece sıfır olabilir. Eğer n = 2 olursa, ℓ'nin alabileceği 0 ve 1 olmak üzere iki değer vardır. Eğer n = 3 olursa, ℓ'nin 0, 1 ve 2 olmak üzere üç değer alabilmesi söz konusudur. Genellikle ℓ'nin değerleri aşağıda gösterildiği gibi *s, p, d*, . . . harfleri ile belirtilir:

ℓ	0	1	2	3	4	5
Orbitalin Adı	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*

Buna göre ℓ = 0, *s* orbitaline; ℓ = 1, *p* orbitaline vb. karşılık gelmektedir.

Harflerin sıra dışı dizilişi (*s, p ve d*) tarihi bir kökene sahiptir. Atomun yayılma spektrumlarını çalışan fizikçiler, geçişlerle ilgili belirli enerji durumlarında gözlenen spektrum çizgilerini ilişkilendirmek için çalıştılar. Çizgilerin bir kısmını keskin (İng. *sharp*); bir kısmını oldukça geniş, ya da yayılmış (İng.*diffuse);* ve bir kısmını da çok güçlü, temel çizgiler (İng.*principal*) olarak adlandırdılar. Daha sonra, bu enerji hallerine her sıfatın ilk harfleri verildi. Ancak *d* harfinden sonra, *f harfinden* (İng. *fundamental*) başlamak üzere yörünge gösterimleri alfabetik sırayı izlemektedir.

Unutmayınız ki 2s'deki 2, n değerini, s ise ℓ değerini belirtir.

Aynı n değerine sahip orbitaller topluluğu, genellikle *kabuk* olarak adlandırılır. Aynı n ve ℓ değerlerine sahip bir veya daha fazla sayıdaki orbitaller ise, *alt kabuk* olarak anılırlar. Örneğin n = 2 kabuğu, ℓ = 0 ve ℓ = 1 olmak üzere iki alt kabuktan oluşmaktadır (n = 2 için izin verilen değerler). Bu alt kabuklar 2*s* ve 2*p* alt kabukları olup, buradaki 2 sayısı n'nin değerini *s* ve *p* ise ℓ'nin değerlerini belirtmektedir.

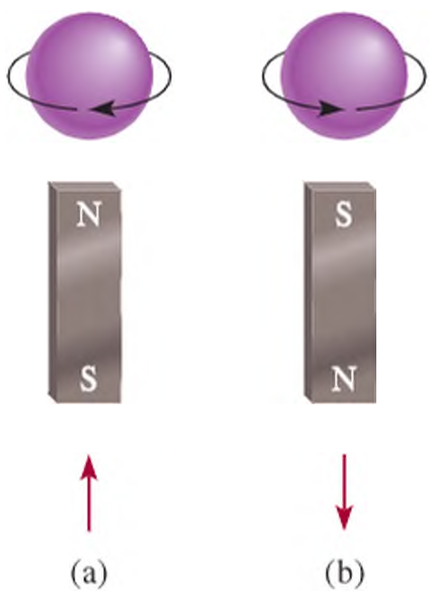
Manyetik Kuantum Sayısı (m_ℓ)

Manyetik kuantum sayısı (m_ℓ), orbitalin uzaydaki yönlenmesini gösterir (Kesim 7.7'de tartışılacaktır). Bir alt kabuk için m_ℓ'nin alabileceği değerler açısal momentum kuantum sayısı ℓ'nin değerlerine bağlıdır. Verilen bir ℓ değeri için, aşağıda belirtildiği gibi toplam $(2\ell + 1)$ adet farklı m_ℓ değerleri bulunabilir.

$$-\ell, (-\ell + 1), \ldots 0, \ldots (+\ell - 1), +\ell$$

Eğer ℓ = 0 olursa, m_ℓ = 0 olur. Ancak ℓ = 1 olursa, bu durumda $[(2 \times 1) + 1]$ yani −1, 0 ve 1 değerlerinde toplam üç adet farklı m_ℓ değeri olacaktır. ℓ = 2 olduğunda ise, $[(2 \times 2) + 1]$ ya da −2, −1, 0, 1 ve 2 olmak üzere toplam beş adet farklı m_ℓ değeri olacaktır. Bir m_ℓ alt kabuğundaki orbitallerin toplam sayısı, belirli bir ℓ değerine karşılık gelir.

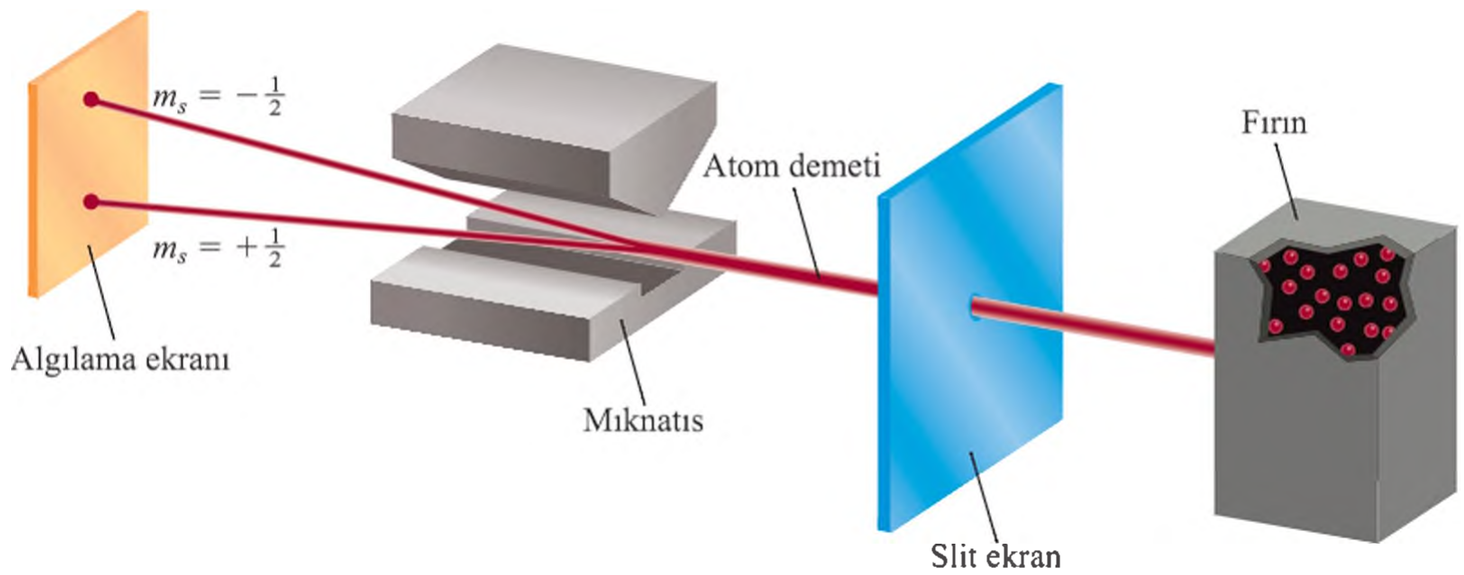
Söz konusu bu üç kuantum sayısına yönelik incelemeyi, n = 2 ve ℓ = 1 durumunu örnek alarak tamamlayalım. n = 2 ve ℓ = 1 olduğunda n ve ℓ değerleri, 2*p* alt kabuğunu gösterir. Bu alt kabukta üç tane 2*p* orbitali bulunur (çünkü m_ℓ nin alabileceği değerler −1, 0 ve 1'dir).



Şekil 7.16 *Elektronun (a) saat yönünde (b) saat yönünün tersi yönündeki spinleri. Bu iki dönme hareketinin yaratacağı manyetik alan, aynen mıknatıslarda olduğu gibidir. Yukarı ve aşağı yönlü oklar, spinin dönme yönünü göstermektedir.*

Elektron Spin Kuantum Sayısı (m_s)

Hidrojen ve sodyum atomlarının yayılma spektrumlarına yönelik yapılan deneyler, dış bir manyetik alan uygulandığında spektrum çizgilerinin yarıldıklarını göstermiştir. Fizikçiler bu olayı ancak elektronları minik birer mıknatıs gibi varsayarak açıklayabilmişlerdir. Eğer, aynen dünya gibi, elektronların da kendi eksenleri etrafında döndükleri düşünülürse, manyetik özelliklerinin nedeni daha iyi anlaşılabilir. Elektromanyetik kurama göre, dönen yüklü bir tanecik manyetik alan yaratır ve bu hareket elektronun bir mıknatıs gibi davranmasına neden olur. Şekil 7.16'da elektronun saat yönü ve tersi



Şekil 7.17 *Elektronların dönme hareketini gösteren deney düzeneği. Atom demeti, bir manyetik alan içerisine yönlendirilir. Örneğin, tek elektronu olan hidrojen atomu spinin yönüne bağlı olarak, manyetik alandan geçerken tek bir yönde saptırılır. Çok atomdan oluşan bir atom demetinde ise, iki tür spin eşit olarak dağılacağından ekranda, eşit yoğunlukta iki nokta tespit edilir.*

yönünde olmak üzere iki olası dönmesi gösterilmiştir. Elektronun bu spin hareketlerinin göz önüne alınmasıyla, spin kuantum sayısı (m_s) olarak adlandırılan ve $+\frac{1}{2}$ ile $-\frac{1}{2}$ değerlerini alabilen, dördüncü bir kuantum sayısı tanımlamıştır.

Elektron spinin kesin kanıtı, 1924 yılında Otto Stern[1] ve Walther Gerlach[1] tarafından sağlanmıştır. Şekil 7.17'de bununla ilgili basit deney düzeneği görülmektedir. Sıcak bir fırın içinde üretilen gaz haldeki atom ışını, doğrudan homojen olmayan bir manyetik alandan geçer. Elektron ve manyetik alan arasındaki etkileşim, atomun doğrusal yolundan sapmasına neden olur. Dönme hareketi tamamen rastgele olduğundan, atomların yarısındaki elektronlar bir yönde döner ve bir yöne doğru saparlar; atomların diğer yarısındaki elektronlar ters yönde döner ve diğer yöne doğru hareket ederler. Bu nedenle, ekranda eşit şiddette iki nokta gözlenir.

Stern ve Gerlach deneylerinde, sadece tek bir eşleşmemiş elektron içeren, gümüş atomunu kullanmışlardır. Biz ilkeyi göstermek için hidrojen atomlarının kullanıldığını varsayabiliriz.

Kavramların Değerlendirilmesi

6s yörüngesindeki her iki elektronun, dört kuantum sayısını veriniz.

7.7 Atom Orbitalleri

Çizelge 7.2 atom orbitalleriyle kuantum sayıları arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi $\ell = 0$ olduğunda; $(2\ell + 1) = 1$ yani sadece bir m_ℓ değeri söz konusudur. Bu durumda sadece bir tane s orbitali olur. $\ell = 1$ olduğunda ise, $(2\ell + 1) = 3$ olacağından m_ℓ'ye ait üç değer ve buna bağlı olarak da p_x, p_y ve p_z olarak adlandırılan üç farklı p orbitali ortaya çıkar. Aynı şekilde, $\ell = 2$ olduğunda, $(2\ell + 1) = 5$ olur ve m_ℓ'ye ilişkin beş değer söz konusudur. Sonuçta, bu beş orbitale karşılık gelen ve değişik indislerle gösterilen beş d orbitali ortaya çıkar. Sonraki bölümlerde s, p ve d orbitalleri ayrı ayrı incelenecektir.

s Orbitalleri. Atom orbitali özelliklerini incelerken, karşımıza çıkan en önemli soru "orbitallerin şekilleri nasıldır?" sorusudur. Aslında, orbitaller tam olarak tanımlanabilmiş şekillere sahip değildirler. Çünkü orbital özelliğini gösteren dalga fonksiyonu atom çekirdeğinden itibaren sonsuza kadar uzanır. Bu bakımdan, bir orbitalin neye benzediğinin tam olarak ifade edilmesi zordur. Buna karşın, özellikle atomlar arasındaki kimyasal bağ oluşumlarını açıklarken, orbitallerin belirli özgün şekillere sahip olduklarını varsaymak çok yararlıdır. Bu bağ oluşumları, Bölüm 9 ve 10'da incelenecektir.

Bir orbitalin dalga fonksiyonuna göre, kuramsal olarak orbitalin sınırı olmaz. Bu durum atomların büyüklüklerine yönelik felsefi boyutlu tartışmalara neden olmaktadır. Daha ileride göreceğimiz gibi, kimyacılar atom boyutları konusunda işlevsel bir tanım getirirler.

İlke olarak bir elektron her yerde bulunabilmesine karşın, çoğu zaman diliminde çekirdeğe oldukça yakın olduğu bilinmektedir. Şekil 7.18(a)'da hidrojenin 1s orbitalindeki elektron yoğunluğunun, çekirdekten uzaklaştıkça nasıl değiştiği gösterilmektedir.

[1] Otto Stern (1888–1969). Alman fizikçi. Atomların manyetik özellikleri ve gazların kinetik kuramı alanındaki çalışmalara önemli katkılar yapmıştır. Stern, 1943 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür.

[1] Walther Gerlach (1889–1979). Alman fizikçi. Gerlach'ın başlıca araştırma alanı, kuantum kuramıdır.

s alt kabuğunda bir, p alt kabuğunda üç ve d alt kabuğunda beş orbital bulunur.

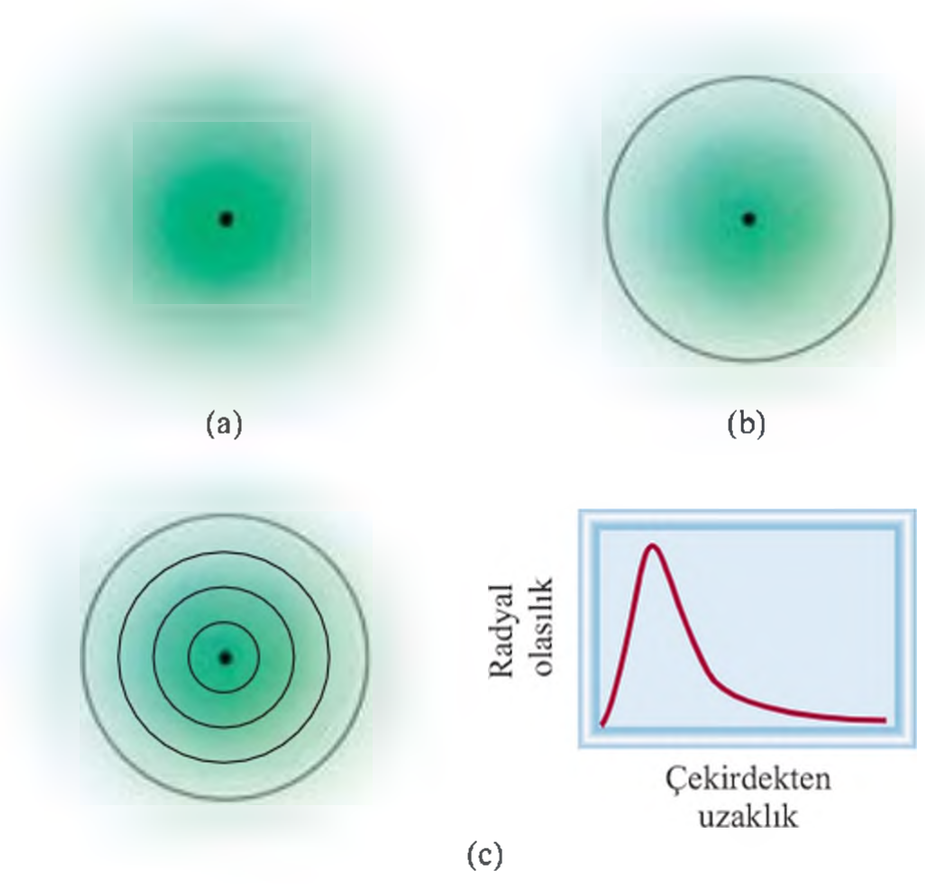
Çizelge 7.2 Atom Orbitalleri ve Kuantum Sayıları Arasındaki Bağıntı

n	ℓ	m_ℓ	Orbital Sayısı	Atom Orbitallerinin Gösterilişi
1	0	0	1	$1s$
2	0	0	1	$2s$
	1	−1, 0, 1	3	$2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
3	0	0	1	$3s$
	1	−1, 0, 1	3	$3p_x$, $3p_y$, $3p_z$
	2	−2, −1, 0, 1, 2	5	$3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.

Görüldüğü gibi, çekirdekten uzaklaşıldıkça elektron yoğunluğu hızla düşmektedir. Yaklaşık bir ifadeyle, çekirdek etrafını saran 100 pm (1 pm = 1×10^{-12}m) yarıçaplı bir kürenin içinde, elektronun bulunma olasılığı yüzde 90 civarındadır. Buna göre, Şekil 7.18(b)'de görüldüğü gibi 1*s orbitali, toplam elektron yoğunluğunun yüzde 90'ını içeren bir* ***sınır yüzey diyagramı*** ile gösterilebilir. Bu nedenle, 1*s* orbitali küreseldir.

Şekil 7.19 hidrojenin 1*s*, 2*s* ve 3*s* sınır yüzeyi diyagramlarını göstermektedir. Tüm *s* orbitalleri, farklı büyüklüklerdeki küresel şekillere sahiptir ve kuantum sayısı arttıkça orbitalin büyüklüğü de artmaktadır. Her ne kadar, sınır yüzeylerdeki elektron yoğunluğu değişiminin ayrıntısı belirtilmemişse de, bu durum herhangi bir sorun oluşturmaz. Bizim için atom orbitallerinin en önemli özelliği, şekilleri ve *bağıl* büyüklükleridir. Bu durum ise yüzey sınır diyagramlarıyla oldukça anlaşılır bir şekilde belirtilebilmektedir.

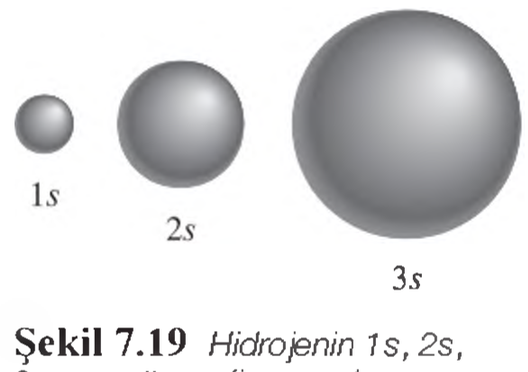
***p* Orbitalleri.** *p* orbitalleri, $n = 2$ baş kuantum sayısı ile başlar. Eğer $n = 1$ ise, bu durumda açısal momentum kuantum sayısı $\ell = 0$ olacağından, $n = 1$'de yalnızca 1*s* orbitali bulunur. Daha önce gördüğümüz gibi $\ell = 1$ olduğunda, manyetik kuantum sayısı m_ℓ, −1, 0, 1 değerlerini alabilmektedir. $n = 2$ ve $\ell = 1$ durumunda, $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ olmak üzere üç tane *p* orbitali ortaya çıkar (Şekil 7.20). *p* orbitallerinin alt indisleri, orbitallerin yönlendikleri eksenleri göstermektedir. Bu üç orbitalin enerjileri,



Şekil 7.18 *(a) Hidrojenin 1s orbitalindeki elektron yoğunluğunun, çekirdeğe olan uzaklığa karşı grafiği. Çekirdekten uzaklaşıldıkça, elektron yoğunluğunun hızla azaldığı görülmektedir. (b) Hidrojenin 1s orbitaline ilişkin sınır yüzey diyagramı. (c) Elektron yoğunluğu dağılımını daha gerçekçi göstermek için, 1s orbitali birbirini takip eden ince küresel kabuklar olarak verilmiştir. Bu kabuklardan her birinde elektron bulunma olasılığı, "radyal olasılık" olarak isimlendirilir ve bu olasılık, çekirdeğe olan mesafeye karşı grafiğe alındığında, en fazla elektron yoğunluğunun çekirdekten 52,9 pm uzaklıkta olduğu görülmektedir. Ne ilginçtir ki, bu aynı zamanda Bohr modelinin en iç kabuk yarıçapı değerine karşılık gelir.*

büyüklükleri ve şekilleri özdeş olmasına karşın, yönlenişleri farklıdırlar. m_ℓ değerleri ile x, y ve z yönlenmeleri arasında herhangi bir bağıntı olmadığına dikkat edilmelidir. Manyetik kuantum sayısı olan m_ℓ'nin p orbitali için sadece üç değeri olduğu ve bu üç p orbitalinin farklı yönlenmeye sahip olduğu unutulmamalıdır.

Şekil 7.20'de verilen p orbitallerinin sınır yüzey diyagramlarından görüldüğü gibi, orbitaller çekirdeğin iki zıt tarafında uzanan iki lop gibi düşünülebilir. Aynen s orbitallerinde olduğu gibi p orbitallerinin boyutları da $2p$'den $3p$'ye, $4p$'ye vb. baş kuantum sayısı ile artar.



Şekil 7.19 *Hidrojenin 1s, 2s, 3s sınır yüzey diyagramları. Kürelerden her biri, toplam elektron yoğunluğunun yüzde 90'ını içerir. Tüm s orbitalleri küreseldir. Yaklaşık bir ifadeyle, bir orbitalin büyüklüğü baş kuantum sayısının (n) karesiyle (n^2) orantılıdır.*

***d* Orbitalleri ve Diğer Yüksek Enerjili Orbitaller.** Açısal momentum kuantum sayısı $\ell = 2$ olduğunda, beş farklı m_ℓ değeri ve buna bağlı olarak beş d orbitali ortaya çıkar. d orbitallerine ilişkin en küçük n değeri 3'tür. Zira ℓ değerinin n -1'den büyük olamaması nedeniyle; $n = 3$ iken $\ell = 2$ olması durumunda, Şekil 7.21'de görüldüğü gibi beş adet $3d$ orbitali ($3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$) ortaya çıkar. Aynen p orbitallerinde olduğu gibi, m_ℓ değerlerine bağlı olarak, d orbitallerinin de farklı yönlenişleri söz konusudur. Burada da yönlenme ile m_ℓ değerleri arasında doğrudan bir ilişki olmadığı yinelenmelidir. Bir atoma ilişkin tüm $3d$ orbitallerinin enerjileri özdeştir. Baş kuantum sayısının 3'ten büyük olduğu ($4d$, $5d$, . . .) diğer d orbitallerinde de benzer durum söz konusudur.

d orbitallerinden daha yüksek enerjiye sahip orbitaller f, g, . . . olarak adlandırılırlar. Atom numaraları 57'den büyük elementlerin davranışlarını anlamak için, f orbitalleri çok önemlidir. Ancak, bunların şekilsel olarak gösterimi zordur. Genel kimya çerçevesinde, ℓ değerleri 3'den büyük olan (g orbitalleri ve ötesi) orbitallerle ilgilenilmeyecektir.

Örnek 7.7 ve 7.8, kuantum numaralarına göre orbitallerin gösterimi ve verilen bir baş kuantum sayısından yola çıkarak ilgili orbitallerinin toplam sayısının hesaplanmasını göstermektedir.

Örnek 7.7

$4d$ alt kabuğundaki orbitallerin n, ℓ ve m_ℓ değerlerini bulunuz.

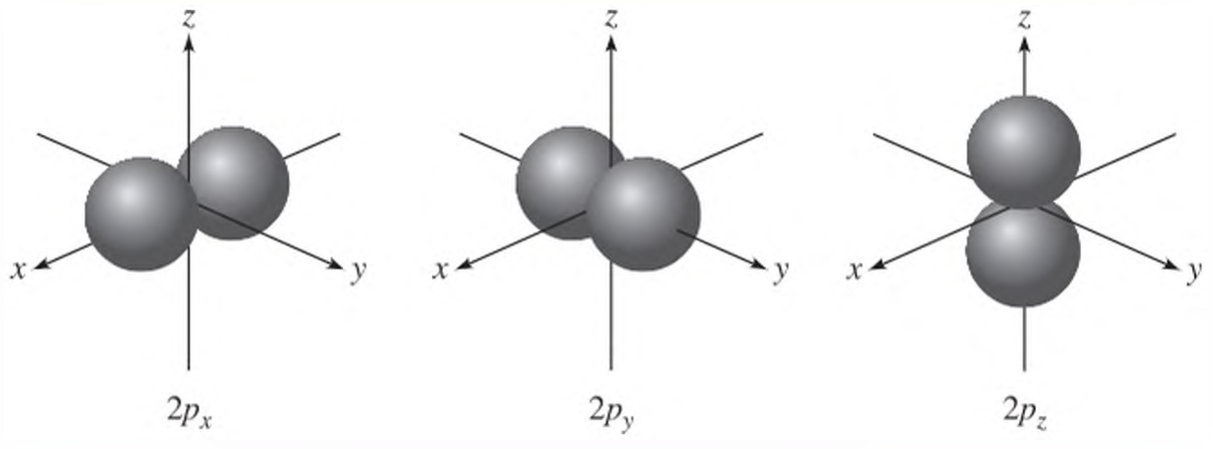
İzlenecek Yol n, ℓ ve m_ℓ arasındaki bağıntılar nelerdir? $4d$'deki "4" ve "d" neleri gösterir?

Çözüm Daha önce de gördüğümüz gibi, bir alt kabuğun belirtilmesinde kullanılan sayı, baş kuantum sayısıdır. Örneğimizde bu sayı $n = 4$'tür ve sağındaki harf orbitalin türünü belirtmektedir. d orbitali ile ilgilendiğimize göre, $\ell = 2$ olup, m_ℓ değerleri $-\ell$ ile $+\ell$ arasındadır. Bu nedenle m_ℓ değerleri, -2, -1, 0, 1, 2 olabilir.

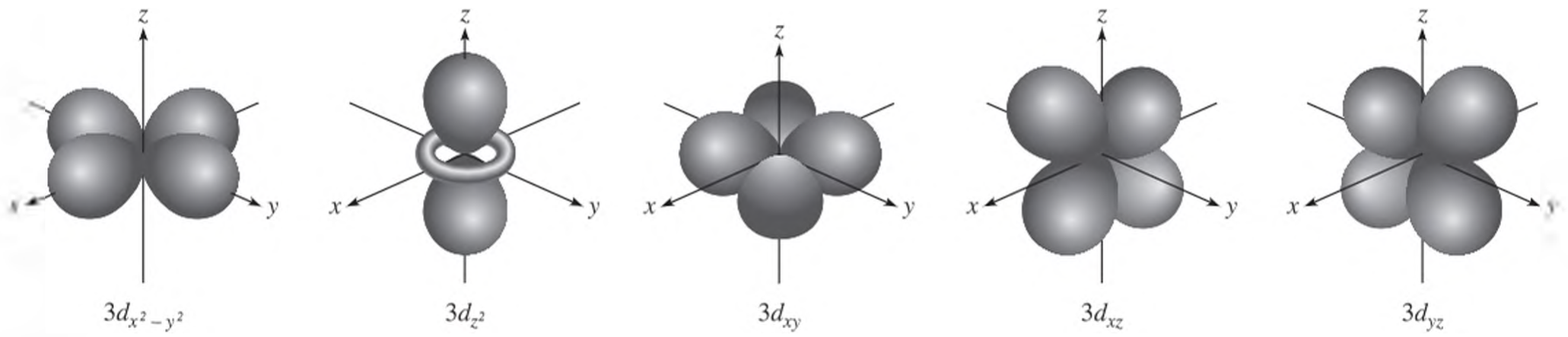
Kontrol $4d$ orbitali için n ve ℓ değerleri bellidir. Ancak, m_ℓ beş adet d orbitallerinden birine karşılık gelen değeri alabilir.

Alıştırma $3p$ alt kabuğundaki orbitallere karşılık gelen kuantum sayılarını bulunuz.

Benzer problem: 7.57.



Şekil 7.20 *2p orbitallerinin sınır yüzey diyagramları. Bu orbitaller şekil ve enerjileri bakımından özdeş olmalarına karşın, yönlenişleri bakımından farklıdır. Daha yüksek baş kuantum sayısına sahip p orbitalleri de benzer şekiller gösterir.*



Şekil 7.21 *3d orbitallerine ilişkin sınır yüzey diyagramları. Bunlar arasında $3d_{z^2}$ farklı görünmesine karşın, tüm özellikleri bakımından diğer dört orbital ile özdeştir. Daha yüksek baş kuantum sayısına sahip d orbitalleri de benzer şekillere sahiptir.*

Örnek 7.8

n = 3'e karşılık gelen toplam orbital sayısı kaçtır?

İzlenecek Yol Verilen bir n değerine sahip toplam orbital sayılarının hesaplanması için, öncelikle ℓ'nin olası değerlerinin yazılması gereklidir. Daha sonra her bir ℓ değerine ilişkin m_ℓ değerleri bulunur. Toplam orbital sayısı, tüm $m_\ell$değerlerinin toplamına eşittir.

Çözüm n = 3 için ℓ'nin olası değerleri 0, 1 ve 2'dir. Buna göre n =3 kabuğunda, sadece bir adet 3*s* orbitali (n =3, ℓ = 0 ve m_ℓ = 0); üç adet 3*p* orbitali (n =3, ℓ = 1, m_ℓ = −1, 0, 1); beş adet 3*d* orbitali (n =3, ℓ = 2 ve m_ℓ = −2, −1, 0, 1, 2) olmak üzere toplam 1 + 3 + 5 = 9 orbital bulunur.

Kontrol Verilen bir n için toplam orbital sayısı, n^2 dir. Bu örnek için $3^2 = 9$ olacaktır. Bu değer verilen bağıntıyı doğrulamaktadır.

Benzer problem: 7.62.

Alıştırma n = 4 düzeyinde bulunan toplam orbital sayısı kaçtır?

Kavramların Değerlendirilmesi

3*d* orbitalinin olması mümkünken neden 2*d* orbitalinin olması mümkün değildir?

Orbital Enerjileri

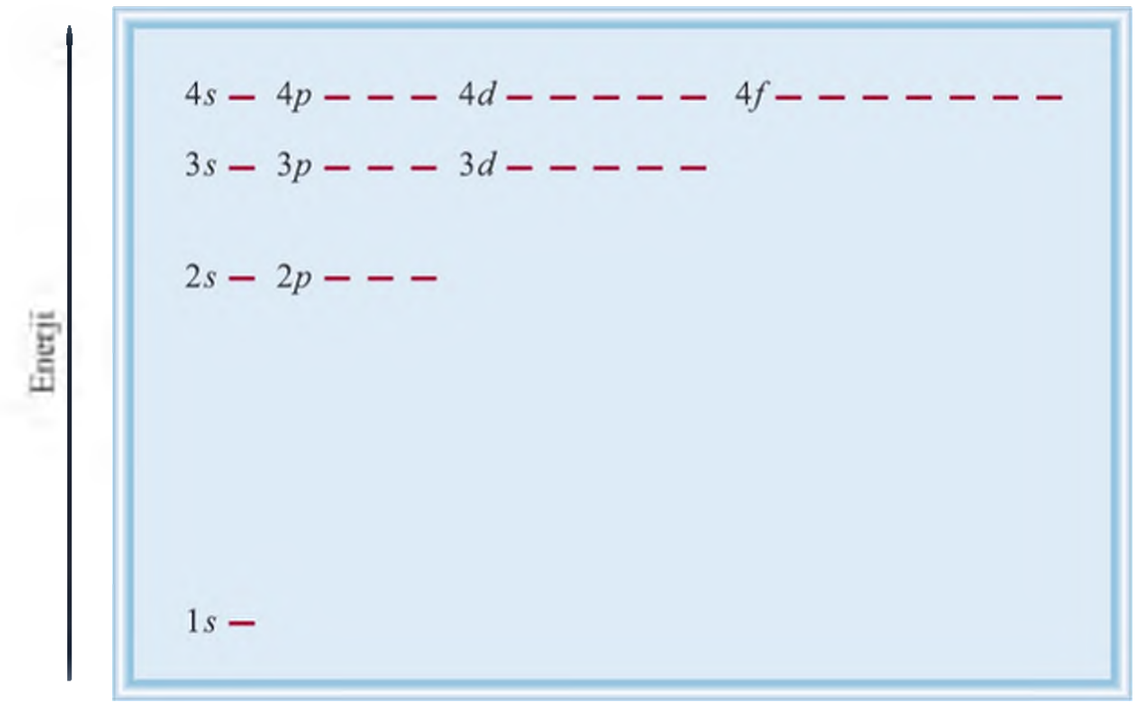
Atom orbitallerinin şekilleri ve büyüklükleri hakkında belirli bir bilgiye sahip olduğumuza göre, artık bunların birbirlerine göre enerjilerini ve bu enerji seviyelerinin atomlardaki elektron düzenlenmelerini nasıl etkilediğini anlayabiliriz.

Eşitlik 7.5'e göre, hidrojen atomundaki bir elektronun enerjisi sadece baş kuantum sayısına bağlıdır. Buna göre hidrojen orbitallerine ilişkin enerjilerin aşağıdaki gibi (Şekil 7.22) artması beklenir.

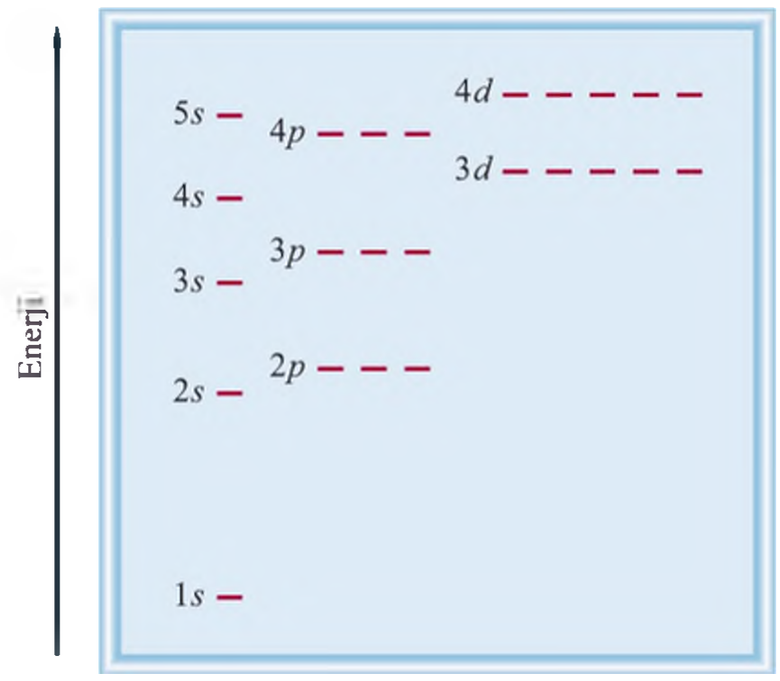
$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \cdots$$

Hidrojen atomunun 2*s* ve 2*p* orbitallerine ait elektron yoğunluğu dağılımı farklı olmasına karşın, elektron bunlardan hangisinde yer alırsa alsın, aynı enerjiye sahip olacaktır. Hidrojen atomunun en kararlı hali, elektronunun 1*s* orbitalinde yer aldığı temel halidir. Bu orbitalde yer alan elektron, çekirdeğe en yakın konumda bulunduğundan, çekirdek tarafından en sıkı şekilde tutulacaktır. Elektron 2*s*, 2*p* ya da daha yüksek enerjili orbitallerde bulunuyorsa, hidrojen atomu uyarılmış haldedir.

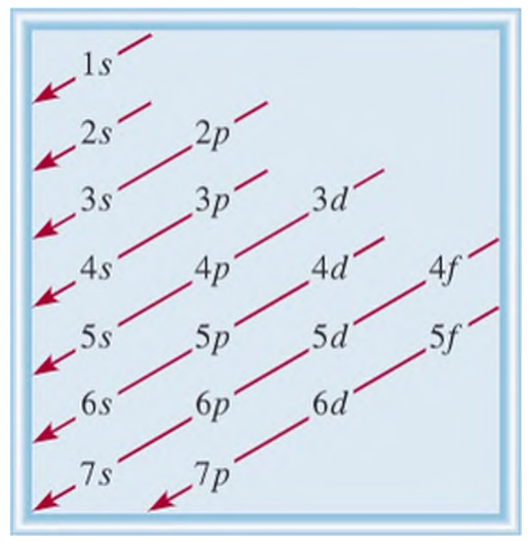
Hidrojen dışındaki çok elektronlu atomlara ilişkin enerji tablosu daha karmaşıktır. Bu tür atomlardaki elektronların enerjileri, baş kuantum sayısının yanısıra açısal



Şekil 7.22 *Hidrojen atomunun orbital enerji seviyeleri. Kısa yatay çizgilerden her biri bir orbitali göstermektedir. Aynı baş kuantum sayısına (n) sahip tüm orbitaller aynı enerjiye sahiptir.*



Şekil 7.23 *Çok elektronlu bir atomun orbital enerji seviyeleri. Enerji seviyelerinin hem n hem de ℓ değerlerine bağlı olduklarına dikkat ediniz.*



Şekil 7.24 *Çok elektronlu atomlarda alt kabukların doldurulma sırası. 1s orbitalinden başlayarak aşağıya doğru oklar yönünde hareket ediniz. Buna göre sıralama: 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < . . . . dir.*

momentum kuantum sayısına da bağlıdır (Şekil 7.23). Çok elektronlu atomlarda, 3*d* enerji düzeyi 4*s* enerji düzeyine çok yakındır. Bir atomun toplam enerjisi sadece orbital enerjilerinin toplamına bağlı değil, aynı zamanda bu orbitallerde yer alan elektronlar arası itme kuvvetlerine de bağlıdır (Kesim 7.8'de göreceğimiz gibi, her orbital en fazla iki elektronu barındırabilir). Buna göre, bir atomda 4*s* orbitalinin 3*d* orbitalinden önce doldurulması, toplam enerjinin daha düşük olmasına neden olacaktır. Şekil 7.24'de çok elektronlu atomlarda atom orbitallerinin doldurulma sırası gösterilmektedir. Kesim 7.8'de buna ait örnekler ayrıca ele alınacaktır.

7.8 Elektron Dağılımı

Dört kuantum sayısı (n, ℓ, m_ℓ ve m_s) herhangi bir atomun herhangi bir orbitalindeki elektronu bütünüyle tanımlayabilmemize olanak verir. Bir şahsın adresinin cadde, şehir, ülke ve posta kodu ile belirtilmesi gibi, söz konusu dört kuantum sayısı da, bir elektronun atom içindeki "adresi" olarak kabul edilebilir. Örneğin, 2s'de yer alan bir elektrona ilişkin kuantum sayıları, $n = 2$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ ve $m_s = +\frac{1}{2}$ ya da $-\frac{1}{2}$ olabilir. Kuantum sayılarının tümünün yazılması pek pratik olmadığından, basitleştirerek, (n, ℓ, m_ℓ ve m_s) şeklinde ifade edilir. Yukarıda verilen örnekteki kuantum sayıları, ya

$(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$ ya da $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$ olacaktır. Bir orbitalin enerjisi, şekli, büyüklüğü ve yönlenmesi üzerinde m_s değerinin etkisi yoktur. Farklı m_s değerleri, bir orbital içindeki elektronun nasıl yönlendiğini gösterir.

Örnek 7.9, bir orbitaldeki bir elektronun kuantum sayılarının nasıl belirlendiğini göstermektedir.

Örnek 7.9

$3p$ orbitalindeki bir elektronun dört kuantum sayısını yazınız.

İzlenecek Yol $3p$ deki "3" ve "p" neyi gösterir? $3p$ alt kabuğunda kaç orbital (m_ℓ değeri) bulunur? Elektron spin kuantum sayısının olası değerleri nelerdir?

Çözüm Başlangıç olarak baş kuantum sayısının (n) 3 ve açısal momentum kuantum sayısının (ℓ) 1 (çünkü bir p orbitali söz konusu) olduğunu bilmeliyiz. $\ell = 1$ için, -1, 0 ve $+1$ olmak üzere üç tane m_ℓ değeri vardır. Elektron spin kuantum sayısı m_s, $+\frac{1}{2}$ ya da $-\frac{1}{2}$ değerlerine sahip olabileceği için, bu soruya cevap olarak verilebilecek altı olasılık aşağıda n, ℓ, m_ℓ ve m_s sayıları ile birlikte sıralanmıştır.

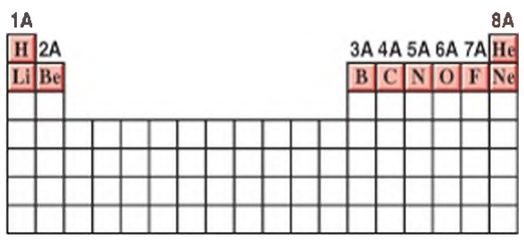
$(3, 1, -1, +\frac{1}{2})$ $(3, 1, -1, -\frac{1}{2})$
$(3, 1, 0, +\frac{1}{2})$ $(3, 1, 0, -\frac{1}{2})$
$(3, 1, 1, +\frac{1}{2})$ $(3, 1, 1, -\frac{1}{2})$

Kontrol Bu altı olasılıkta n ve ℓ değerleri sabit olup sadece m_ℓ ve m_s değerleri değişebilmektedir.

Benzer problem: 7.58.

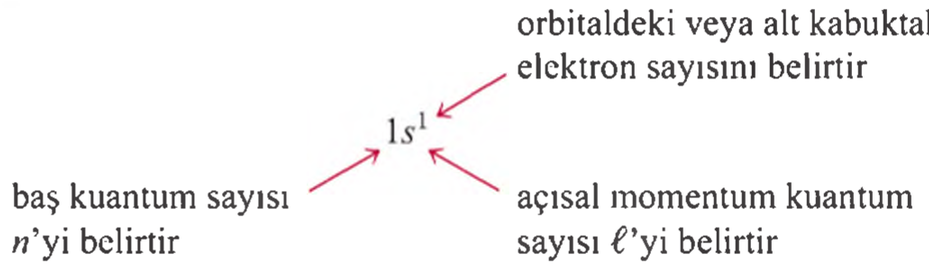
Alıştırma $4d$ orbitalindeki bir elektronun dört kuantum sayısını yazınız.

Animasyon
Elektron dizilimleri



Hidrojen, tek elektronlu bir atom olduğundan incelenmesi açısından en basit olanıdır. Hidrojenin bir elektronu $1s$ orbitalinde (temel hal) ya da daha yüksek enerjili orbitallerden birinde (uyarılmış hal) bulunabilir. Halbuki çok elektronlu atomların elektron davranışlarını anlamak için, o atoma ilişkin ***elektron dağılımını,*** yani *elektronların değişik atom orbitallerine ne şekilde yerleştiğini* bilmemiz gerekir. Atomların *temel haldeki* elektron dağılımlarını yazabilmek için gereken kuralları öğrenmek amacıyla, hidrojenden neona kadar olan ilk 10 elementi kullanacağız (Kesim 7.9'da bu kuralların çizelgedeki diğer elementlere nasıl uygulanacağı ayrıca gösterilecektir). Bir atomdaki elektron sayısının aynı zamanda atom numarasına (Z) eşit olduğu hatırlanmalıdır.

Şekil 7.22'den, temel haldeki bir hidrojen atomunda, elektronun $1s$ orbitalinde yer alması gerektiği açıkça görülmektedir. Buna göre hidrojen atomunun elektron dağılımı $1s^1$ dir.



Elektron dağılımı, elektronun spinini de gösteren *orbital diyagram* yardımıyla da gösterilebilir (Şekil 7.16'ya bakınız):

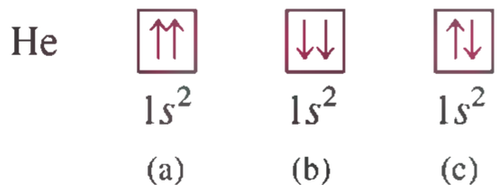


Yukarı doğru ok, elektronun iki olası spininden birini belirtir (Elektronu aşağı doğru bir okla da gösterebilirdik). Kutu bir atom orbitalini göstermektedir.

Elektron spini yönünün elektronun enerjisi üzerinde etkisinin olmadığını hatırlayınız.

Pauli Dışlama İlkesi

Çok elektronlu atomların elektron dağılımlarını belirlemek için ***Pauli*[1] *dışlama ilkesi*** kullanılır. Pauli dışlama ilkesine göre, *bir atomun herhangi iki elektronu, aynı dört kuantum sayısına sahip olamaz.* Bir atomun her iki elektronu da aynı n, ℓ ve m_ℓ değerlerine sahip olsalar bile (yani, bu iki elektron aynı atom orbitalinde) m_s değerleri mutlaka farklı olacaktır. Bunun anlamı, aynı orbitali sadece iki elektronun işgal edebileceği ve bu elektronların da zıt yönlü spinlerde olması zorunluluğudur. Örneğin, iki elektronlu helyum atomunu düşünelim. İki elektronun *1s* orbitaline yerleşmelerine ilişkin, aşağıda gösterilen üç olasılık söz konusudur.



Pauli dışlama ilkesi gereğince (a) ve (b) gösterimleri doğru değildir. (a) da her iki elektron da aynı yönde (yukarı) spine ve (1, 0, 0, $+\frac{1}{2}$) ile gösterilen aynı dört kuantum sayısına sahiptir. (b) de ise, her iki elektron aynı (aşağıya) spine ve (1, 0, 0, $-\frac{1}{2}$) ile ifade edilen aynı dört kuantum sayısına sahiptir. Bunlar arasında sadece (c)'de verilen dağılım kabul edilebilir. Çünkü (c)'de elektronlardan birinin (1, 0, 0, $+\frac{1}{2}$), diğerinin (1, 0, 0, $-\frac{1}{2}$) ile ifade edilen kuantum sayılarına sahip olmaları söz konusudur. Buna göre helyum atomuna ilişkin dağılım şöyle olmalıdır.



Karşıt spinlere sahip elektronlar, eşleşmiş elektronlar olarak isimlendirilirler.

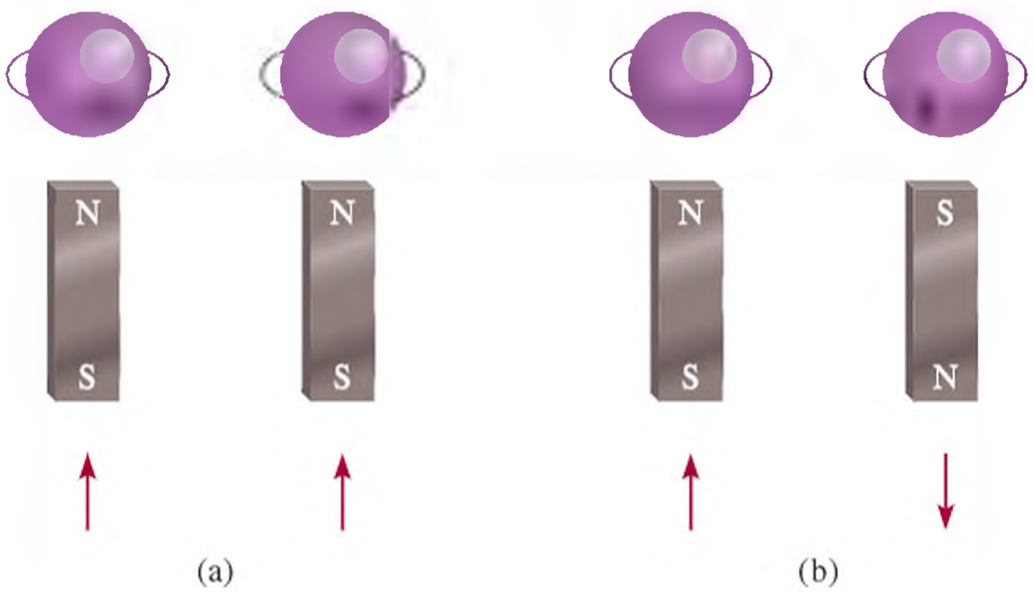
Helyumda elektronlardan biri için $m_s = +\frac{1}{2}$, diğeri için $m_s = -\frac{1}{2}$ yazılır.

$1s^2$,"bir *s* kare" olarak değil, "bir *s* iki" diye okunur.

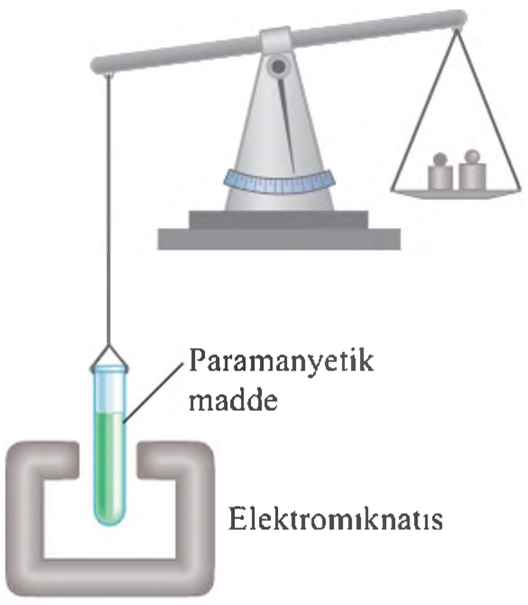
Diyamanyetizm ve Paramanyetizm

Pauli dışlama ilkesi, kuantum mekaniğinin en temel ilkelerinden biridir. Eğer helyum atomunda iki elektron aynı (ya da paralel) spine (↑↑ ya da ↓↓) sahip olsalardı, bunların net manyetik alanlarının birbirlerini güçlendirmesi gerekirdi [Şekil 7.25(a)]. Helyumun böyle bir elektron düzeni, helyum gazının paramanyetik olmasına neden olurdu.

[1]Wolfgang Pauli (1900–1958). Avusturyalı fizikçi. Kuantum mekaniğinin kurucularından biridir. Pauli, 1945 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü almıştır.



Şekil 7.25 *Iki elektronun (a) paralel (b) anti paralel spinleri. Durum (a)'da iki manyetik alan birbirlerini güçlendirir. Durum (b)'de ise iki manyetik alan birbirlerini yok eder.*

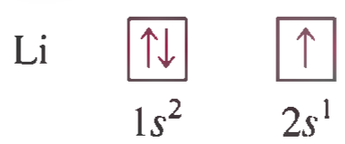


Şekil 7.26 *Başlangıçta paramanyetik madde, manyetik alan yokluğunda bir terazide tartılır. Elektromıknatıs açıldığında, örnek tüp manyetik alanın içine çekildiği için denge kurulur. Dengeyi yeniden kurmak için gerekli olan ek kütle ve derişimin bilinmesi durumunda, örnekteki eşleşmemiş elektronların sayısını hesaplamak mümkündür.*

Paramanyetik *maddeler net olarak belirli sayıda eşleşmemiş elektrona(sipine) sahiptirler ve mıknatıs tarafından çekilebilirler.* Elektron spinleri eşleşmiş (ya da birbirlerine göre anti paralel) olmaları durumunda (↑↓ ya da ↓↑), manyetik etkiler birbirlerini yok eder [Şekil 7.25(b)]. Buna göre, *net olarak eşleşmemiş sipin içermeyen ve bir mıknatıs tarafından neredeyse hiç itilmeyen maddeler,* ***diyamanyetik*** maddelerdir.

Bir elementin elektron dağılımına yönelik en doğrudan kanıt, manyetik özelliklerinin ölçümü yoluyla sağlanır. Son 30 yıldır cihaz tasarımlarındaki gelişmeler bir atomdaki eşleşmemiş elektron sayısının belirlenmesine olanak sağlamıştır (Şekil 7.26). Temel haldeki helyum atomunun, net bir manyetik alana sahip olmadığı deneysel olarak bulunmuştur. Bu nedenle, Pauli dışlama ilkesine uygun olarak, *1s* orbitalindeki iki elektronunun spini eşlenmiş olan helyum gazı, diyamanyetik özellikte olacaktır. Unutulmamalıdır *ki*, tek sayıda elektron içeren atomlar en az bir tane eşleşmemiş elektron taşırlar ve daima paramanyetik özellik gösterirler. Çünkü tam bir spin eşleşmesi için, elektron sayısının çift olması gereklidir. Ancak toplam elektron sayısı çift olan atomlardaki elektron spinleri eşleşmiş ya da eşleşmemiş olabilir. Bu özel durumun nasıl mümkün olabildiği daha sonra açıklanacaktır.

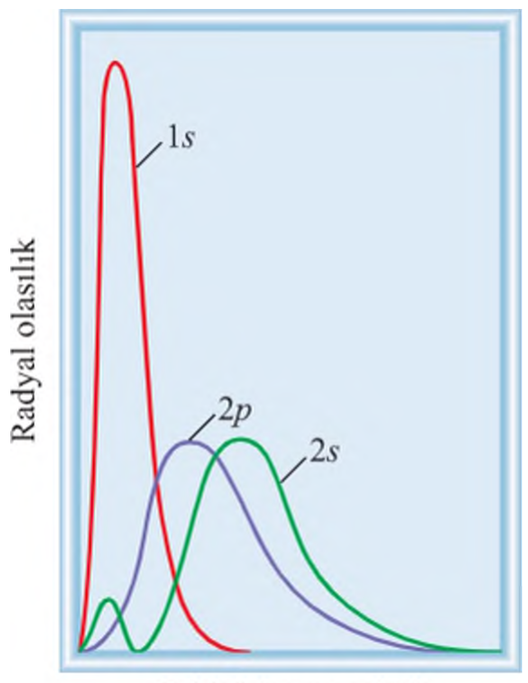
Bir diğer örnek olarak üç elektrona sahip lityum ($Z = 3$) atomunu inceleyelim. Lityumda üçüncü elektronun 1*s* orbitalinde yer alması, Paulı dışlama ilkesine ters düşer. Çünkü bu durumda bir elektron diğer iki elektronun birisiyle aynı dört kuantum sayısında sahip olacaktır. Bu nedenle, üçüncü elektron, enerji bakımından biraz daha yüksek olan 2*s* orbitaline "girer" (Şekil 7.23'e bakınız). Buna göre lityum atomunun elektron dağılımı $1s^2 2s^1$ dir ve orbital diyagramı aşağıda verdiği gibi olmalıdır.



Lityum atomunda bir adet eşleşmemiş elektron bulunur ve bu nedenle lityum metali paramanyetiktir.

Çok Elektronlu Atomlarda Perdeleme Etkisi

Çok elektronlu bir atomda 2*s* orbitalinin 2*p* orbitalinden daha düşük enerjili olduğu deneysel olarak bulunmuştur. Bunun nedeni ne olabilir? *$1s^2 2s^1$ ve $1s^2 2p^1$* elektron dağılımlarını kıyaslarsak, her ikisinde de 1*s*'de iki elektron vardır. Şekil 7.27'de *1s, 2s* ve *2p* orbitallerine ilişkin radyal olasılıklar görülmektedir. 2*s* ve 2*p* orbitalleri *1s* orbitalinden daha büyük olduğundan, bu orbitallerden birinde yer alan bir elektron, zamanının daha büyük bir kısmını 1*s* dekine göre, çekirdekten daha uzakta geçirecektir. Bu durumda 2*s* ve 2*p* elektronları *1s* elektronları tarafından kısmen "perdelenecek" ve çekirdeğin çekim etkisini daha az hissedeceklerdir. Başka bir deyişle, perdeleme etkisinin bir sonucu olarak, çekirdekteki protonlarla, 2*s* ve 2*p* orbitalinde bulunan elektron arasındaki elektrostatik etkileşimde bir *azalma* ortaya çıkacaktır.



Şekil 7.27 *1s, 2s ve 2p orbitallerinin radyal olasılık eğrileri (Şekil 7.18'e bakınız). 1s elektronları 2s ve 2p elektronlarını çekirdeğe karşı etkili bir şekilde perdeler. 2s orbitali 2p orbitalinden daha girgindir.*

Çekirdekten uzaklaştıkça elektron yoğunluğundaki değişim, orbital türüne bağlıdır. 2*s* elektronu, 2*p* elektronuna göre, zamanının büyük bir kısmını çekirdekten biraz daha uzakta geçirmesine karşın, çekirdek yakınındaki yoğunluğu daha fazladır. (Şekil 7.27'de *2s* orbitalinin küçük pikine bakınız). Bu nedenle 2*s* orbitali 2*p* orbitaline göre daha "girgindir". Sonuçta, 1*s* elektronlarının 2*s* elektronu üzerindeki perdeleme etkisi daha az olacak ve çekirdek tarafından daha sıkı tutulacaktır. Gerçekten de aynı baş kuantum sayısında, açısal momentum kuantum sayısı ℓ arttıkça, elektronların çekirdek tarafından çekilme gücü azalır.

$$s > p > d > f > \cdots$$

Bir elektronun kararlılığı, çekirdekler arasındaki çekim gücünün kuvvetine bağlıdır. Buna göre, 2*s* elektronunun 2*p* elektronuna göre daha düşük enerjili olması beklenir.

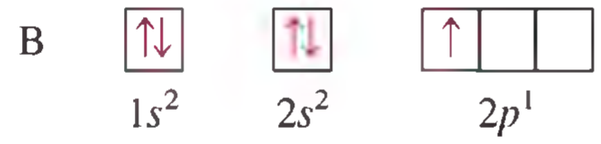
Başka bir deyişle, çekirdek tarafından 2*s* elektronuna göre daha gevşek bağlanan 2*p* elektronunun koparılması, daha az enerjiyle gerçekleştirilir. Hidrojen atomu sadece bir elektrona sahip olduğundan, perdeleme etkisinden söz edilemez.

İlk on elementin elektron dağılımlarını incelemeye, berilyum ($Z = 4$) ile devam edelim. Berilyumun temel haldeki elektron dağılımı $1s^2 2s^2$ dir.



Beklenildiği gibi, berilyum diyamanyetiktir.

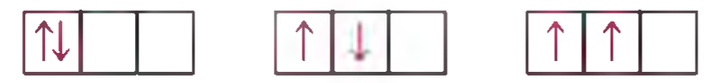
Borun elektron dağılımı ($Z = 5$) ise $1s^2 2s^2 2p^1$ dir.



Eşleşmemiş elektron $2p_x$, $2p_y$ ya da $2p_z$orbitallerinden herhangi birinde olabilir. Söz konusu *p* orbitalleri eş enerjili olduklarından, bu seçim tamamen rastgeledir. Diyagramdan da görüldüğü gibi, bor paramanyetiktir.

Hund Kuralı

Karbonun elektron dağılımı ($Z = 6$) $1s^2 2s^2 2p^2$ dir. Aşağıda bu atomun *p* orbitalindeki elektronlarının olası dağılımları verilmiştir.



Bu dağılımlardan hiçbirisi Pauli dışlama ilkesine aykırı değildir. Ancak içlerinden en kararlı olanı hangisidir? ***Hund kuralı***[1] bu sorunun cevabını vermektedir. Hund kuralına göre, *bir alt kabuktaki elektronların en kararlı dağılımı, paralel spinin en fazla olduğu haldir*. Verilen düzenlemeler arasında sadece (c) bu koşulu sağlamaktadır. Hem (a) hem de (b) de elektronların spinleri birbirlerini götürür. Buna göre karbona ilişkin orbital diyagramı aşağıdaki gibidir.



Nitel olarak (a) yerine (c) nin tercih edilme nedenini anlamamız kolaydır. İki elektronun aynı $2p_x$ orbitalinde yer aldığı (a) düzeninde, bunların birbirini itmesi, ayrı orbitallerde, örneğin, $2p_x$ve $2p_y$ de yer aldıkları (b) düzenine göre daha fazladır. Diğer yandan, kuramsal bakımdan doğru olmasına karşın, neden (c)'nin (b)'ye tercih edildiği hemen göze çarpmaz. Ancak, karbon atomunun iki adet eşleşmemiş elektrona sahip olması, yukarıda verilen Hund kuralına uygundur.

Azotun elektron dağılımı ($Z = 7$) $1s^2 2s^2 2p^3$ dür.



Hund kuralı, 2*p* elektronlarının tamamının paralel spinlere sahip olacağını ve azot atomunun üç adet eşleşmemiş elektron içereceğini öngörmektedir.

[1] Frederick Hund (1896–1997). Alman fizikçi. Hund' un çalışmaları ağırlıklı olarak kuantum mekaniği üzerinedir. Ayrıca, kimyasal bağlanmada moleküler orbital kuramının geliştirilmesine de yardımcı olmuştur.

Oksijenin elektron dağılımı ($Z = 8$) $1s^2 2s^2 2p^4$ dür ve bir oksijen atomu iki adet eşleşmemiş elektrona sahiptir.



Florun elektron dağılımı ($Z = 9$) $1s^2 2s^2 2p^5$ dır ve dokuz elektron aşağıdaki gibi düzenlenmiştir.



Flor atomu bir adet eşleşmemiş elektrona sahiptir.

Neonda ($Z = 10$) $2p$ alt kabuğu tamamen dolmuştur. Neonun elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6$ dır ve tüm elektronlar spin eşleşmesi gösterirler.



Neon gazı diyamanyetik olmalıdır ve deneysel veriler bunu doğrulamaktadır.

Elektronların Atom Orbitallerine Dağılım Kuralları

Verilen örneklere dayanarak: belirli bir n değeri için çeşitli altkabuk ve orbitallerde yer alabilecek en fazla elektron sayısını belirlemek için genel bazı kurallar verilebilir:

1. Baş kuantum sayısı n olan her kabuk, n tane alt kabuğa sahiptir. Örneğin, $n = 2$ ise, açısal momentum kuantum sayıları $\ell = 0$ ve $\ell = 1$ olan iki alt kabuk vardır.
2. Açısal momentum kuantum sayısı ℓ olan her kabukta $(2\ell + 1)$ tane orbital yer alır. Örneğin, $\ell = 1$ ise, üç tane p orbitali vardır.
3. Her orbitale en fazla iki elektron yerleştirilebilir. Bu nedenle maksimum elektron sayısı, orbital sayısının iki katıdır.
4. Bir atomun n ana kabuğuna alabileceği maksimum elektron sayısı $2n^2$ dir.

Örnek 7.10 ve 7.11, yörüngelerdeki elektron sayılarının hesaplanması ile her elektronun dört kuantum sayısı ile tanımlanmasını göstermektedir.

Örnek 7.10

$n = 3$ enerji düzeyinde yer alabilecek maksimum elektron sayısı nedir?

İzlenecek Yol Baş kuantum sayısı (n) verilmiş olduğundan, açısal momentum kuantum sayısının (ℓ) olası değerlerini bulabiliriz. Yukarıda söz edilen kurala göre, her bir ℓ değeri için $(2\ell + 1)$ adet orbital olmalıdır. Bu bağıntıdan yararlanarak, toplam orbital sayısını hesaplayabiliriz. Bu orbitallerden her biri kaç elektron bulundurabilir?

(Devamı)

Çözüm n =3 olduğunda ℓ = 0, 1 ve 2'dir. Her bir ℓ değerine ilişkin orbital sayısı aşağıda gösterilmektedir.

ℓ Değerleri	Orbital Sayısı (ℓ + 1)
0	1
1	3
2	5

n = 3 için toplam orbital sayısı dokuzdur. Bu orbitallerden her biri iki elektron barındırabileceğinden, maksimum elektron sayısı 2 × 9 = 18 olacaktır.

Kontrol Örnek 7.8'deki (n^2) formülünü kullanırsak, toplam orbital sayısını 3^2 ve toplam elektron sayısını da $2(3^2) = 18$ buluruz. Genel olarak bir n temel enerji düzeyine ilişkin toplam elektron sayısı $2n^2$ olur.

Benzer problemler: 7.64, 7.65.

Alıştırma n = 4 temel düzeyinde yer alabilecek toplam elektron sayısını hesaplayınız.

Örnek 7.11

Oksijen atomunda toplam sekiz elektron bulunur. Temel haldeki bu sekiz elektronun her birine ilişkin dört kuantum sayısını yazınız.

İzlenecek Yol n = 1'den başlayarak orbitalleri, Şekil 7.24'de verilen sıralama doğrultusunda dolduralım. Her n değeri için olası ℓ değerlerini ve her ℓ değeri için de olası m_ℓ değerlerini bulalım. Elektronları orbitallere Pauli dışlama ilkesi ve Hund kuralına uygun olarak yerleştirelim.

Çözüm Önce n =1 ana kabuğu ile başlayalım. Bu kabukta n =1 ve ℓ = 0 olduğundan, sadece 1s orbitali vardır ve dolayısıyla toplam iki elektron barınabilir. Bir sonraki düzey n = 2 olduğundan ℓ, 0 ve 1 olabilir. ℓ = 0 alt kabuğunda bir adet 2s orbitali ve bulundurabileceği iki elektron vardır. Geriye kalan dört elektron ise, üç adet 2p orbitaline sahip olan ℓ = 1 alt kabuğuna yerleşir. Buna göre oksijenin orbital diyagramı aşağıdaki gibi yazılır.



Sonuçlar aşağıdaki çizelgede özetlenmektedir.

Elektron	n	ℓ	m_ℓ	m_s	Orbital
1	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	1s
2	1	0	0	$-\frac{1}{2}$	
3	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	2s
4	2	0	0	$-\frac{1}{2}$	
5	2	1	−1	$+\frac{1}{2}$	$2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
6	2	1	0	$+\frac{1}{2}$	
7	2	1	1	$+\frac{1}{2}$	
8	2	1	1	$-\frac{1}{2}$	

Sekizinci elektronun m_ℓ = 1 orbitaline yerleştirilmesi, tamamen keyfidir. Bu elektron m_ℓ = 0 ya da m_ℓ = −1'e yerleştirilseydi yapılan işlem yine doğru olacaktı.

Benzer problem: 7.91.

Alıştırma Bor (B) atomunun her bir elektronu için tüm kuantum sayılarını yazınız.

Buraya kadar ilk 10 elementle ilgili incelemelerimize göre, atomların temel hal elektron dağılımları ve özellikleri şöyle özetlenebilir:

1. Aynı atoma ait iki elektronun dört kuantum sayısının hepsi de aynı olamaz. Bu, Pauli dışlama ilkesidir.
2. Her orbital en fazla iki elektron bulundurabilir. Bu elektronlar farklı spin kuantum sayısına, yani farklı spine sahip olmalıdır.
3. Bir alt kabukta, paralel spine sahip elektronların en fazla olduğu elektron düzeni, en kararlı düzendir. Bu, Hund kuralıdır.
4. Bir ya da daha fazla sayıda eşleşmemiş elektrona sahip atomlar paramanyetiktir. Tüm elektronları eşleşmiş atomlar ise diyamanyetiktir.
5. Hidrojen atomundaki elektronun enerjisi sadece baş kuantum sayısı n'ye bağlıdır. Çok elektronlu bir atoma ait elektronun enerjisi, baş kuantum sayısı n'nin yanı sıra, açısal momentum kuantum sayısı ℓ'ye de bağlıdır.
6. Çok elektronlu atomlarda, alt kabuklar Şekil 7.24'de verilen sıraya göre dolar.
7. Aynı baş kuantum sayısına sahip elektronların çekirdeğe yakınlık sırası $s > p > d > f$'dir. Buna göre, örneğin, çok elektronlu bir atomun $3s$ elektronunu koparmak için gereken enerji $3p$'ye göre daha fazladır.

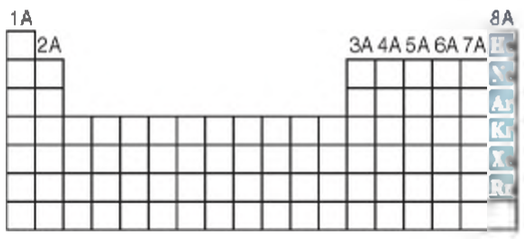
Kavramların Değerlendirilmesi

Bir atomun temel hal elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ şeklindedir. $3p$'de bulunan üç elektron için, dört kuantum sayısından hangileri aynı olur?

7.9 Yerleştirme İlkesi

İlk 10 elementin elektron dağılımını yazmada kullanılan kuralları, diğerlerinin dağılımlarını yazmak içinde genişleterek kullanabiliriz. Bu yöntem Aufbau ilkesine dayanır. *Aufbau ilkesi, elementleri sıralarken çekirdeğe protonların teker teker eklenmesi gibi, elektronların atom orbitallerine teker teker eklenmesini* öngörmektedir. Bu kuralı uygularken, elementlerin temel hal elektron dağılımları hakkında ayrıntılı bilgi elde ederiz. Daha sonra göreceğimiz gibi, elektron dağılımlarının bilinmesi, elementlerin özelliklerinin önceden kestirilebilmesi olanağını sağlar. Ayrıca, periyodik çizelgenin neden bu kadar iyi işlediğinide açıklar.

Almanca "Aufbau" sözcüğü "inşa" demektir.



Soy gazlar

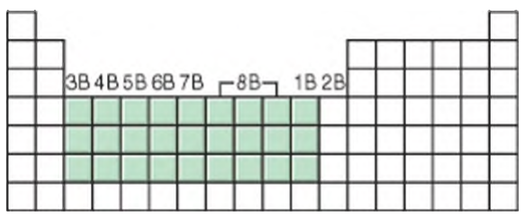
Çizelge 7.3'de, H'den ($Z = 1$) başlayarak Cn ($Z = 112$) elementine kadar temel hal elektron dağılımları verilmektedir. Bu çizelgede hidrojen ve helyum dışında tüm elementlerin elektron dağılımları ilgili ***soy gaz göbeği*** *ile, yani, ilgili elementten bir önceki soy gaz köşeli parantez içine alınarak verilmektedir.* Köşeli parantez içerisindeki soy gazdan sonra, en dış kabuğa ilişkin alt kabuklardaki elektron düzeni gösterilmektedir. Dikkat edilirse, sodyumdan ($Z = 11$) argona ($Z = 18$) kadar olan elementlerin, dış kabuk elektron dağılımları, lityumdan ($Z = 3$) neona ($Z = 10$) kadar olanlarla büyük benzerlik göstermektedir.

Kesim 7.7'de bahsedildiği gibi, çok elektronlu atomlarda $3d$ alt kabuklarından önce $4s$ alt kabukları dolar. Buna göre, potasyumun ($Z = 19$) elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ dir. Argonun elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ olduğundan, potasyum kısaca [Ar]$4s^1$ olarak yazılabilir. Bu yazım tarzında [Ar], "argon göbeğini" temsil etmektedir. Benzer şekilde, kalsiyumun ($Z = 20$) elektron dağılımını [Ar]$4s^2$ olarak yazabiliriz. Deneysel kanıtlar, potasyumun en dış kabuğundaki elektronun $3d$'ye değil $4s$'ye yerleştiğini göstermektedir. Ayrıca aşağıdaki karşılaştırma da bunun doğru oldu-

Çizelge 7.3 Elementlerin Temel Hal Elektron Dağılımları*

Atom Numarası	Sembol	Elektron Dağılımı	Atom Numarası	Sembol	Elektron Dağılımı	Atom Numarası	Sembol	Elektron Dağılımı
1	H	$1s^1$	39	Y	$[Kr]5s^24d^1$	77	Ir	$[Xe]6s^24f^{14}5d^7$
2	He	$1s^2$	40	Zr	$[Kr]5s^24d^2$	78	Pt	$[Xe]6s^14f^{14}5d^9$
3	Li	$[He]2s^1$	41	Nb	$[Kr]5s^14d^4$	79	Au	$[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$
4	Be	$[He]2s^2$	42	Mo	$[Kr]5s^14d^5$	80	Hg	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}$
5	B	$[He]2s^22p^1$	43	Tc	$[Kr]5s^24d^5$	81	Tl	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$
6	C	$[He]2s^22p^2$	44	Ru	$[Kr]5s^14d^7$	82	Pb	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$
7	N	$[He]2s^22p^3$	45	Rh	$[Kr]5s^14d^8$	83	Bi	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$
8	O	$[He]2s^22p^4$	46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	84	Po	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^4$
9	F	$[He]2s^22p^5$	47	Ag	$[Kr]5s^14d^{10}$	85	At	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^5$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	48	Cd	$[Kr]5s^24d^{10}$	86	Rn	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$
11	Na	$[Ne]3s^1$	49	In	$[Kr]5s^24d^{10}5p^1$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	50	Sn	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	51	Sb	$[Kr]5s^24d^{10}5p^3$	89	Ac	$[Rn]7s^26d^1$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	52	Te	$[Kr]5s^24d^{10}5p^4$	90	Th	$[Rn]7s^26d^2$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	53	I	$[Kr]5s^24d^{10}5p^5$	91	Pa	$[Rn]7s^25f^26d^1$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	54	Xe	$[Kr]5s^24d^{10}5p^6$	92	U	$[Rn]7s^25f^36d^1$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	55	Cs	$[Xe]6s^1$	93	Np	$[Rn]7s^25f^46d^1$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	56	Ba	$[Xe]6s^2$	94	Pu	$[Rn]7s^25f^6$
19	K	$[Ar]4s^1$	57	La	$[Xe]6s^25d^1$	95	Am	$[Rn]7s^25f^7$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	58	Ce	$[Xe]6s^24f^15d^1$	96	Cm	$[Rn]7s^25f^76d^1$
21	Sc	$[Ar]4s^23d^1$	59	Pr	$[Xe]6s^24f^3$	97	Bk	$[Rn]7s^25f^9$
22	Ti	$[Ar]4s^23d^2$	60	Nd	$[Xe]6s^24f^4$	98	Cf	$[Rn]7s^25f^{10}$
23	V	$[Ar]4s^23d^3$	61	Pm	$[Xe]6s^24f^5$	99	Es	$[Rn]7s^25f^{11}$
24	Cr	$[Ar]4s^13d^5$	62	Sm	$[Xe]6s^24f^6$	100	Fm	$[Rn]7s^25f^{12}$
25	Mn	$[Ar]4s^23d^5$	63	Eu	$[Xe]6s^24f^7$	101	Md	$[Rn]7s^25f^{13}$
26	Fe	$[Ar]4s^23d^6$	64	Gd	$[Xe]6s^24f^75d^1$	102	No	$[Rn]7s^25f^{14}$
27	Co	$[Ar]4s^23d^7$	65	Tb	$[Xe]6s^24f^9$	103	Lr	$[Rn]7s^25f^{14}6d^1$
28	Ni	$[Ar]4s^23d^8$	66	Dy	$[Xe]6s^24f^{10}$	104	Rf	$[Rn]7s^25f^{14}6d^2$
29	Cu	$[Ar]4s^13d^{10}$	67	Ho	$[Xe]6s^24f^{11}$	105	Db	$[Rn]7s^25f^{14}6d^3$
30	Zn	$[Ar]4s^23d^{10}$	68	Er	$[Xe]6s^24f^{12}$	106	Sg	$[Rn]7s^25f^{14}6d^4$
31	Ga	$[Ar]4s^23d^{10}4p^1$	69	Tm	$[Xe]6s^24f^{13}$	107	Bh	$[Rn]7s^25f^{14}6d^5$
32	Ge	$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$	70	Yb	$[Xe]6s^24f^{14}$	108	Hs	$[Rn]7s^25f^{14}6d^6$
33	As	$[Ar]4s^23d^{10}4p^3$	71	Lu	$[Xe]6s^24f^{14}5d^1$	109	Mt	$[Rn]7s^25f^{14}6d^7$
34	Se	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$	72	Hf	$[Xe]6s^24f^{14}5d^2$	110	Ds	$[Rn]7s^25f^{14}6d^8$
35	Br	$[Ar]4s^23d^{10}4p^5$	73	Ta	$[Xe]6s^24f^{14}5d^3$	111	Rg	$[Rn]7s^25f^{14}6d^9$
36	Kr	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6$	74	W	$[Xe]6s^24f^{14}5d^4$	112	Cn	$[Rn]7s^25f^{14}6d^{10}$
37	Rb	$[Kr]5s^1$	75	Re	$[Xe]6s^24f^{14}5d^5$			
38	Sr	$[Kr]5s^2$	76	Os	$[Xe]6s^24f^{14}5d^6$			

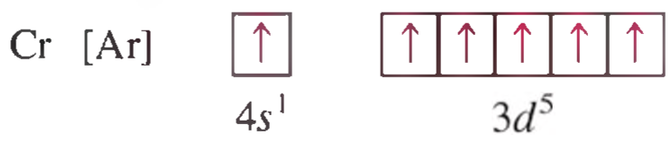
*|He| simgesi helyum göbeği olarak adlandırılır ve $1s^2$ ile gösterilir. |Ne| neon göbeği olarak adlandırılır ve $1s^22s^22p^6$ ile gösterilir. |Ar| argon göbeği olarak adlandırılır ve $|Ne|3s^23p^6$ ile gösterilir. |Kr| kripton göbeği olarak adlandırılır ve $|Ar|4s^23d^{10}4p^6$ ile gösterilir. |Xe| ksenon göbeği olarak adlandırılır ve $|Kr|5s^24d^{10}5p^6$ ile gösterilir. |Rn| radon göbeği olarak adlandırılır ve $|Xe|6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$ ile gösterilir.



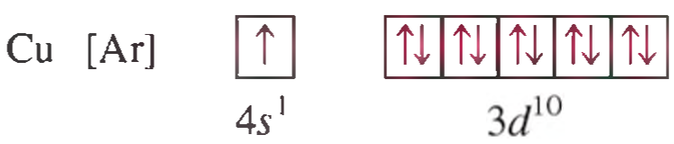
Geçiş metalleri

ğunu desteklemektedir. Potasyumunun kimyasal özelliği ilk iki alkali metal olan lityum ve sodyumla çok benzerlik gösterir. Lityum ve sodyumdaki en dış elektronların, *s* orbitalinde yer aldığı şüphe götürmez bir gerçektir. Bu nedenle potasyumdaki son elektronun da 3*d* yerine 4*s* orbitalinde yer alması beklenir.

Skandiyumdan ($Z = 21$) bakıra ($Z = 29$) kadar olan elementler geçiş metalleridir. ***Geçiş metalleri*** *ya tam dolmamış d alt kabuklarına sahiptirler; ya da tam dolmamış d alt kabuklarına sahip olan metal katyonlarına kolayca dönüşürler.* Şimdi skandiyumdan ($Z = 21$) başlayarak bakıra ($Z = 29$) kadar uzanan birinci geçiş metalleri serisini ele alalım. Bu seride ilave elektronlar Hund kuralına uygun olarak *d* orbitallerine yerleşirler. Ancak, bu yerleşimde iki düzensizlik söz konusudur. Kroma ($Z = 24$) ilişkin elektron dağılımı beklenen $[Ar]4s^2 3d^4$ dağılımı yerine $[Ar]4s^1 3d^5$ dağılımında olur. Aynı durum bakır için de geçerli olup elektron dağılımı beklenenin aksine $[Ar]4s^2 3d^9$ değil $[Ar]4s^1 3d^{10}$ dur. Bu düzensizliklerin nedeni yarı dolu $3d^5$ ve tam dolu $3d^{10}$ alt kabuklarının biraz daha fazla kararlılık göstermesiyle açıklanabilir. Aynı alt kabukta (burada *d*) yer alan elektronlar eşit enerjilere sahiptirler, ancak farklı uzaysal dağılım gösterirler. Bu nedenle birbirlerini perdelemeleri oldukça az olup, bağıl olarak $3d^5$ dağılımında olduklarında elektronlar çekirdek tarafından daha güçlü çekilirler. Hund kuralına göre Cr için orbital diyagramı aşağıdaki gibidir.



Krom toplam altı adet eşleşmemiş elektrona sahiptir. Bakırın orbital diyagramı da aşağıdaki gibidir.



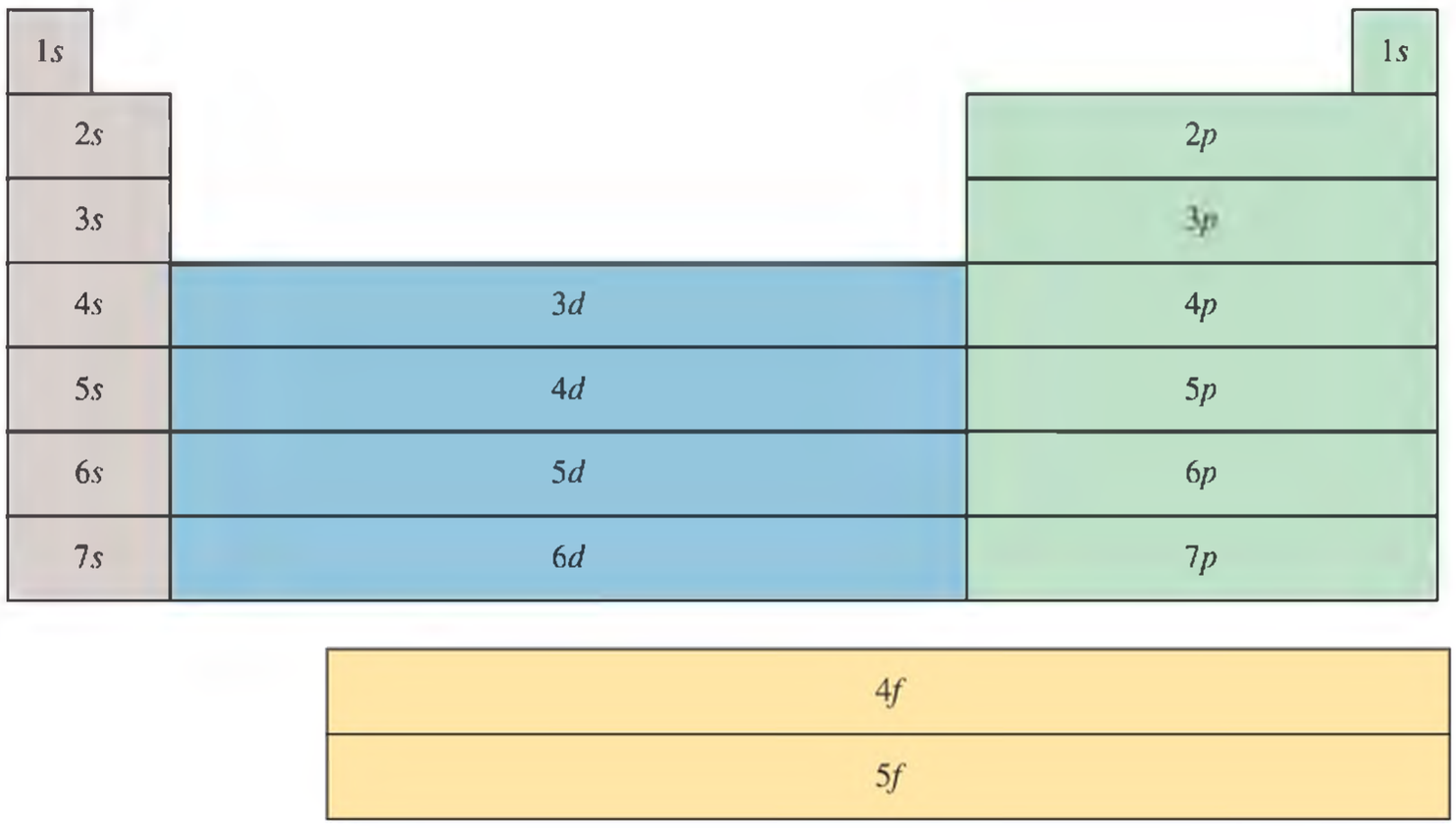
Bakırın 3*d* alt kabuğunun bütünüyle dolu olması fazladan bir kararlılık sağlamaktadır. Genel olarak, yarı dolu ve tamamen dolu alt kabuklarda ekstra kararlılık vardır.

Çinkodan ($Z = 30$) kriptona ($Z = 36$) kadar olan elementlerde 4*s* ve 4*p* alt kabukları kurallara uygun olarak dolar. Rubidyumdan ($Z = 37$) itibaren, elektronlar $n = 5$ enerji düzeyine dolmaya başlarlar.

İkinci geçiş metalleri serisinin [itriyum ($Z = 39$)'dan gümüş ($Z = 47$)'ye kadar] elektron dağılımları da bazı düzensizlikler gösterir. Ancak bunların ayrıntıları burada incelenmeyecektir.

Periyodik çizelgenin altıncı periyodu, elektron dağılımı $[Xe]6s^1$ olan sezyum ($Z = 55$) ve $[Xe]6s^2$ olan baryum ($Z = 56$) ile başlar. Bunların ardından lantan ($Z = 57$) gelir. Şekil 7.24'de görüldüğü gibi 6*s* orbitali dolduktan sonra, yeni elektronun 4*f* orbitaline yerleşmesi gerekir. Ancak, 5*d* ve 4*f* orbitallerinin enerjileri birbirlerine çok yakındır. Hatta lantanın 4*f* enerjisi 5*d*'den biraz daha yüksektir. Bu yüzden lantanın elektron dağılımı $[Xe]6s^2 4f^1$ yerine $[Xe]6s^2 5d^1$ olur.

Lantanı izleyen 14 element [seryum ($Z = 58$)'den lütesyum ($Z = 71$)'e kadar] ***lantanitler*** ya da ***nadir toprak metalleri*** diye adlandırılır. Nadir toprak metalleri, *tam dolmamış 4f alt kabuğuna sahip ya da tam dolmamış 4f alt kabuğuna sahip katyonları kolayca verebilen elementlerdir.* Bu seride, ilave elektronlar 4*f* orbitaline yerleşirler. 4*f* bütünüyle dolduktan sonra bir sonraki elektron, lütesyumda olduğu gibi, 5*d* alt kabuğuna yerleşir. Diğer yandan, gadolinyumun ($Z = 64$) elektron dağılımının $[Xe]6s^2 4f^8$ yerine $[Xe]6s^2 4f^7 5d^1$ olmasına dikkat ediniz. Bunun sebebi, aynen kromda olduğu gibi gadolinyumda da yarı dolu ($4f^7$) orbitalinin fazladan kararlılık sağlamasıdır.



Şekil 7.28 *Elementlerin periyodik çizelgede alt kabuklarının dolmasına göre sınıflandırılması.*

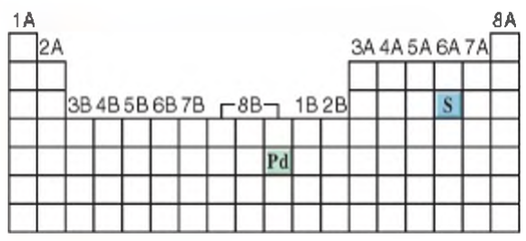
Lantan ve hafniyumu ($Z = 72$) içeren ve altına ($Z = 79$) kadar uzanan üçüncü geçiş metalleri serisinde, $5d$ alt kabuğu doldurulur. Hg ($Z = 80$) ile, $6s$ ve $5d$ orbitalleri doldurulur ve daha sonra $6p$ alt kabuğunun doldurulması ile radona ($Z = 68$) ulaşılır.

Toryum ($Z = 90$) ile başlayan *son sıra elementleri,* ***aktinit serisi*** *olarak bilinirler. Bu seride yer alan elementlerin çoğu, doğada bulunmayan ancak sentezlenebilen elementlerdir.*

Şekil 7.24'ü kullanarak, birkaç istisnai durum dışında bütün elementlerin elektron dağılımlarını yazabilirsiniz. Ancak bunu yaparken özellikle dikkat edilmesi gereken elementler geçiş metalleri, lantanitler ve aktinitlerdir. Daha önce de değinildiği gibi, baş kuantum sayısı (n) çok büyük olduğunda, alt kabukların doldurulma sırası bir elementten diğerine tam tersi olabilir. Şekil 7.28'de, elementler en dış alt kabuk elektronlarının yer aldığı orbitallere göre sınıflandırılmışlardır.

Örnek 7.12

Temel haldeki (a) kükürt (S) ve (b) diyamanyetik özellik gösterdiği bilinen paladyum (Pd) için elektron dağılımlarını yazınız.



(a) İzlenecek Yol Kükürt ($Z = 16$) atomunda kaç elektron vardır? n =1'den başlayarak Şekil 7.24'de gösterilen sıraya uygun bir şekilde orbitalleri doldurunuz. Her bir ℓ değerine karşılık gelen m_ℓ değerlerini bulunuz. Elektronları Pauli dışlama ilkesi ve Hund kuralına uygun olarak orbitallere yerleştiriniz ve dağılımlarını yazınız. İç elektronlar için kükürtten önceki ilk soy gaz göbeğini yazarak, işlemi basitleştiriniz.

Çözüm Kükürt 16 elektrona sahiptir. Bu durum için soy gaz göbeği [Ne]'dur. [Ne]: $1s^2 2s^2 2p^6$ (Neon, kükürtten önceki periyotta yer alan soy gazdır). S'nin elektron dağılımı: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ dür ya da daha basit yazılımla $[Ne]3s^2 3p^4$ dür.

(b) İzlenecek Yol Aynen (a)'daki yolu izleriz. Paladyumun diyamanyetik bir element olması ne anlama gelir?

(Devamı)



Kuantum Noktaları

Renk, incelenen maddenin miktarına bağlı olmadığı için, normal olarak bir kimyasal maddenin rengini siddet özelliği olarak (s. 11) düşünürüz. Ancak, bu bölümde öğrendiğimiz gibi, çok küçük kuantum dünyasına girdiğimizde maddenin "normal" davranışını tanımlamak güçleşir.

Kuantum noktaları, bir metal veya yarı iletkenden oluşan, çapları genellikle bir kaç nanometre büyüklüğünde, maddelerin çok küçük parçalarıdır (yarı iletkenler için Bölüm 21.3'e bakınız). Elektronların bu kadar küçük bir hacme hapsedilmesiyle, izin verilen enerjileri kuantize edilmiş olur. Buna göre, eğer kuantum noktaları daha yüksek enerjili seviyelere uyarılırlarsa, tıpkı atomların yayılma spektrumlarında olduğu gibi elektronlar temel hallerine dönerken yalnızca belirli dalga boylarında ışık yayarlar. Ancak atomlardan farklı olarak, kuantum noktanın boyutu değiştirildiğinde elektronların hapsedildiği hacimde değiştiği için "bir kuantum noktadan çıkan ışık enerjisi, ayarlanabilir



CdSe kuantum noktalarına sahip dispers çözeltilerin soldan sağa doğru 2 nm - 7 nm arası artan çap sırasına göre yaptığı ışımalar.

Çözüm Paladyum 46 elektrona sahiptir. Bu durum için soy gaz göbeği [Kr]'dur. (Kripton, paladyumun yer aldığı periyottan bir önceki periyotta yer alan soy gazdır). [Kr]'un elektron dağılım şöyledir,

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$$

Bu durumda 46 elektrondan 36'sı Kr dağılımında yer alır. Geriye kalan 10 elektron ise $4d$ ve $5s$ orbitalleri arasında dağılım gösterir. Bu durumda (1) $4d^{10}$, (2) $4d^9 5s^1$ ve (3) $4d^8 5s^2$ olmak üzere üç seçenek söz konusudur. Paladyumun diyamanyetik olması, tüm elektronlarının eşleşmiş olduğunu gösterir. Bu sebeple elektron dağılımı:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$$

veya basitçe $[Kr]4d^{10}$ olmalıdır. (2) ve (3)'deki dağılımların her ikisi de paramanyetik özellikte olduklarından doğru seçenek olamazlar.

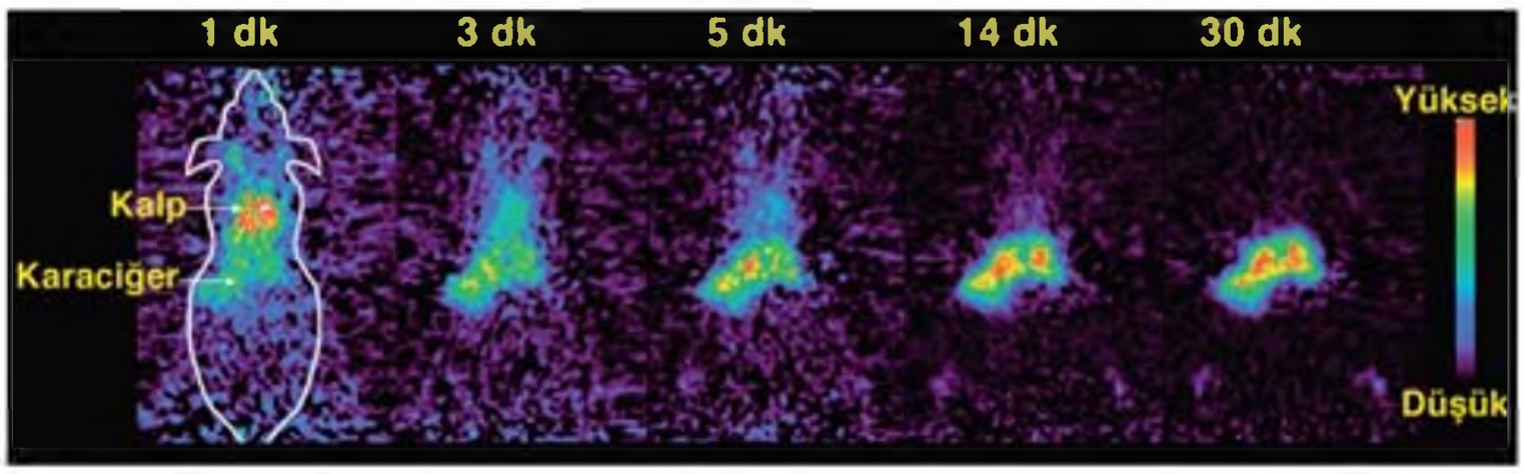
Kontrol Cevabınızı doğrulamak için, (1), (2) ve (3)'e ilişkin orbital dağılımlarını yazınız.

Alıştırma Fosforun (P) temel haldeki elektron dağılımını yazınız.

Benzer problemler: 7.87, 7.88.

ya da akord edilebilir". Bu olay, elektronların dalga benzeri davranışlarından dolayıdır. Bir gitarın boyun kısmına basarak ve telini etkili bir şekilde kısaltarak gitar telinin gerilmesiyle (Şekil 7.12'ye bakınız) oluşturulan sesteki frekans değişimine benzer. Bir kuantum noktanın, yayılan ışığın enerjisini düzenleme yeteneği oldukça dikkat çekicidir. Kuantum noktaların çapı sadece birkaç nanometre aralığında değiştirilerek, tek bir kimyasal madde kullanımı ile görünür spektrum elde etmek olasıdır.

Maddenin kuantum davranışının açıklanabilmesi ve nanometre ölçeğinde (atomik seviyede pikometre) incelenebilmesinin yanı sıra, kuantum noktalarının teknoloji ve tıp alanlarında önemli uygulamalarının olması umut vericidir. Kuantum noktaları, yarı iletken malzemelere benzer şekilde LED (ışık yayan diyotlar) olarak işlev yapılabilirler. Ancak bu malzemelerin aksine, kuantum noktaları oldukça dar aralıklarda simetrik ışık yayarlar. Uygun renklerde ışık yayan üç kuantum noktasının birleştirilmesiyle akkor ampuller, hatta flöresan ampuller için gerekenden çok daha düşük enerji maliyetli beyaz ışık üreten cihazlar yapmak mümkündür. Flöresan ampuller, civa içerdikleri için, ekstra çevre sorunu yaratırlar. Kuantum noktalar, ayrıca biyolojik dokuları etiketlemek için kullanılabilirler. Geleneksel biyolojik boyalara göre daha kararlıdırlar. Kuantum noktalar, kanser hücreleri gibi belirli hedef hücrelere kimyasal olarak modifiye edilebilir. Modifiye edilmiş kuantum noktalar, tümörlerin görüntülenmesini sağladıkları gibi tedavi etme potansiyeline de sahiptirler. Tedavi amacıyla kullanımlarında, ya çok geçirgen kanser hücrelerine eklenerek bu hücreleri yok ederler ya da bilinen bir anti-tümör ajan kuantum noktaya bağlanır. Kuantum noktaların diğer uygulamaları, kuantum hesaplamaları ve güneş enerjisini toplayan fotovoltaik hücrelerdir.



Bir fare kalbi, kuyruk damarına radyoaktif bakır-64 etiketli kuantum noktaların enjekte edilmesi ile görüntülenmiştir. Kuantum noktalar zamanla, kalpten karaciğere doğru göç etmektedir.

Kavramların Değerlendirilmesi

[Ar]$4s^2 3d^6$ temel hal elektron dağılımına sahip olan atomu belirleyiniz.

Anahtar Eşitlikler

$u = \lambda\nu$	(7.1)	Bir dalganın hızının dalga boyu ve frekansla ilişkisi.
$E = h\nu$	(7.2)	Bir kuantum (ve bir fotonun) enerjisinin frekansla ilişkisi.
$E = h\frac{c}{\lambda}$	(7.3)	Bir kuantum (ve bir fotonun) enerjisinin dalga boyu ile ilişkisi.
$h\nu = \mathrm{KE} + W$	(7.4)	Fotoelektrik olayı.

$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right)$	(7.5)	Hidrojen atomu elektronunun n. seviyesindeki enerjisi.
$\Delta E = h\nu = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$	(7.6)	Bir elektronun n_i seviyesinden n_s seviyesine geçişinde, bir fotonun soğurduğu ya da yaydığı enerji.
$\lambda = \frac{h}{mu}$	(7.8)	Bir taneciğin dalga boyunun kütlesi m ve hızı u arasındaki ilişki.
$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$	(7.9)	Bir taneciğin konumundaki veya momentumundaki belirsizliğin hesaplanması.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Planck tarafından geliştirilen kuantum kuramı, ısıtılan katıların yaymladığı ışımayı başarılı bir şekilde açıklamaktadır. Kuantum kuramına göre, atom ve moleküllerin ışıma enerjileri sürekli değil, küçük enerji paketleri (kuantlar) halindedir ve $E = h\nu$ ilişkisi ile verilir. Burada E yayınlanan ışımanın enerjisi, h Planck sabiti ve ν ışıma frekansıdır. Enerji daima $h\nu$ nin tam katları ($1\ h\nu$, $2\ h\nu$, $3\ h\nu$, . . .) olarak yayınlanır.
2. Einstein, kuantum kuramını kullanarak; fotoelektrik olayı diye bilinen fiziğin diğer bir gizemini çözdü. Einstein, ışığın bir parçacık seli (fotonlar) gibi davranabileceğini öne sürdü.
3. Kuantum kuramının uygulanmasıyla, fizikçiler için on dokuzuncu yüzyılın bir başka gizemi, hidrojenin çizgi spektrumu açıklanabilmiştir. Bunun için Bohr, hidrojen atomunun tek elektronuna ait enerjinin kuantlaşmasını gösteren bir model öne sürdü. Bu modele göre hidrojendeki elektron, sadece baş kuantum sayısı olarak adlandırılan tamsayıların belirledikleri enerji değerlerini alabilmekteydi.
4. Bir elektronun en kararlı enerji haline, temel hal denir. En kararlı halden daha yüksek enerji düzeyindeki bir elektron ise, uyarılmış haldedir. Bohr modeline göre, yüksek enerji durumundan (uyarılmış hal) daha düşük enerji durumuna (temel hal ya da daha az enerjili bir uyarılmış hal) düşen bir elektron foton yayınlar. Foton olarak açığa çıkan bu belirli enerji ise, hidrojen yayılma spektrumundaki çizgileri oluşturur.
5. Einstein'in ışık için ileri sürdüğü dalga-tanecik özelliği, de Broglie tarafından hareket halindeki tüm maddeleri kapsayacak şekilde genişletildi. Kütlesi m ve hızı u olan hareketli bir taneciğin dalga boyu, de Broglie eşitliğiyle $\lambda = h/mu$ olarak verilmiştir.
6. Çok küçük tanecıklerin hareket ve enerjileri Schrödinger eşitliğiyle açıklanabilmektedir. Bu eşitlik, kuantum mekaniğinin ortaya çıkmasına ve fizikte yeni bir çağın açılmasına neden olmuştur.
7. Schrödinger eşitliği hidrojen atomundaki elektronun çekirdek çevresinde bulunabilme olasılığını ve olası enerji düzeylerini verebilmektedir. Bu sonuçların çok elektronlu atomlara uygulanması da oldukça mantıklı sonuçlar vermiştir.
8. Atom orbitali, uzayda elektron yoğunluğu dağılımını (ψ^2) tanımlayan (ψ) nin bir fonksiyonudur. Orbitaller, elektron yoğunluğu ya da sınır yüzey diyagramlarıyla gösterilirler.
9. Bir atomdaki her bir elektron dört kuantum sayısıyla karakterize edilir. Bunlardan baş kuantum sayısı n, orbitalin temel enerji düzeyini ya da kabuğunu; açısal momentum kuantum sayısı ℓ, orbitalin şeklini; manyetik kuantum sayısı m_ℓ orbitalin uzaydaki yönlenmesini; elektron spin kuantum sayısı m_s ise, elektronun ekseni etrafındaki dönme yönünü belirtmektedir.
10. Her enerji düzeyindeki s orbitali, küreseldir ve çekirdek üzerinde merkezlenmiştir. $n = 2$ ve daha yüksek düzeyler için, her biri bir çift topa benzeyen ve birbirlerine göre dik konumlanmış üç adet p orbitali vardır. $n = 3$'den itibaren, şekilleri ve yönlenmeleri daha karmaşık olan beş d orbitali bulunur.
11. Hidrojen atomuna ait elektronun enerjisi sadece baş kuantum sayısına bağlıdır. Çok elektronlu atomlarda ise, elektronun enerjisi baş kuantum sayısı ve açısal kuantum sayısının her ikisince belirlenir.
12. Bir atomda herhangi iki elektronun dört kuantum sayısı aynı olamaz (Pauli dışlama ilkesi).
13. Bir alt kabuğun en kararlı elektron düzeni, paralel spine sahip, elektron sayısının en fazla olduğu durumdur [Hund kuralı]. Bir ya da daha fazla eşleşmemiş elektron spinine sahip atomlar paramanyetik özellliktedir. Tüm elektronları eşleşmiş atomlar diyamanyetik özellliktedir.
14. Aufbau ilkesi atomların elektron dağılımlarının inşa edilmesinde kolaylık sağlar. Bu ilke, elektronların atom orbitallerine teker teker eklenmesini öngörmektedir.

Anahtar Kelimeler

Aktinit serisi, s.313
Atom orbitali, s. 297
Aufbau ilkesi, s.310
Çizgi spektrumu, s.284
Çok elektronlu atomlar, s. 297
Dalga, s.277
Dalga boyu (l), s.277
Diyamanyetik, s. 306
Düğüm, s. 289
Elektromanyetik ışıma, s.279
Elektromanyetik dalga, s.278
Elektron dağılımı, s.304
Elektron yoğunluğu, s.297
Fotoelektrik olayı, s.281
Foton, s.281
Frekans (ν), p.277
Geçiş metalleri, s. 312
Genlik, s.277
Heisenberg belirsizlik ilkesi, s. 295
Hund kuralı, s. 307
Kuantum, s. 280
Kuantum sayıları, s.297
Lantanit serisi, s.312
Nadir toprak metalleri serisi, s. 312
Paramanyetik, s.306
Pauli dışlama ilkesi, s.305
Sınır yüzey diyagramı, s.300
Soy gaz göbeği, s.310
Temel düzey (ya da hal), s.286
Uyarılmış düzey (ya da hal), s. 286
Yayılma spektrumu, s.284

Sorular ve Problemler

Elektromanyetik Işıma ve Kuantum Kuramı

Tarama Soruları

7.1 Dalga nedir? Dalgalarla ilgili olarak şu terimleri açıklayınız: dalga boyu, frekans ve genlik.

7.2 Elektromanyetik dalgalarda dalga boyu ve frekans birimleri nedir? Metre/saniye ve mil/saat cinsinden ışık hızı nedir?

7.3 En uzun dalga boyundan başlayarak, en kısa dalga boyuna kadar elektromanyetik ışıma türlerini sıralayınız.

7.4 Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde en düşük ve en yüksek dalga boylarını veriniz.

7.5 Planck'ın kuantum kuramını ve kuantumun ne olduğunu ayrıntılarıyla açıklayınız. Planck sabitinin birimi nedir?

7.6 Kuantlaşma kavramını gösteren ve günlük yaşamda sık karşılaşılan iki örnek veriniz.

Problemler

7.7 (a) Frekansı $8{,}6 \times 10^{13}$ Hz olan ışığın nanometre cinsinden dalga boyu nedir? (b) Dalga boyu 566 nm olan ışığın Hz cinsinden frekansı nedir?

7.8 (a) Dalga boyu 456 nm olan ışığın frekansı nedir? (b) Frekansı $2{,}45 \times 10^{9}$ Hz (mikrodalga fırınlarında kullanılan türde bir ışıma) olan bir ışımanın nm cinsinden dalga boyu nedir?

7.9 Mars'la Dünya arasındaki ortalama uzaklık $1{,}3 \times 10^{8}$ mildır. Marsta bulunan Viking uzay aracından yollanan bir TV resminin dünyaya ulaşması ne kadar zaman alır? (1 mil = 1.61 km)

7.10 Bir radyo dalgasının Venüs'ten Dünya'ya yolculuğu kaç dakika alır? (Venüs ile Dünya arasındaki ortalama uzaklık = 28 milyon mildir). (1 mil = 1,61 km)

7.11 Zamanın SI birimi saniyedir. Bir saniye, sezyum atomunun belirli bir ışıma sürecine ilişkin 9192631770 döngü olarak tanımlanır. Bu ışımanın dalga boyunu (üç anlamlı sayı ile) hesaplayınız. Bulunan dalga boyu, elektromanyetik spektrumun hangi bölgesinde yer alır?

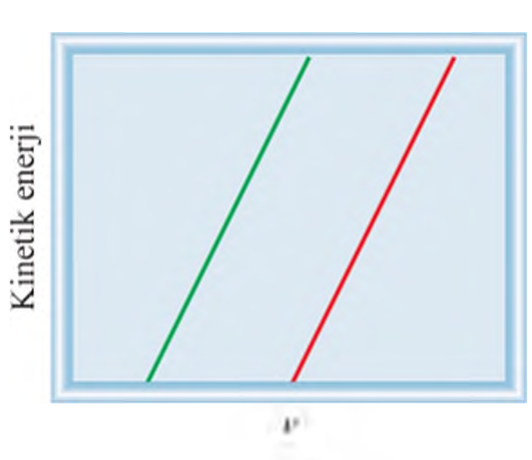
7.12 Uzunluğun SI birimi metredir. Bir metre, kripton atomundan belirli bir enerji ile yayınlanan ışıma dalga boyunun 1650763,73 katına karşılık gelen bir uzunluktur. Bu ışımanın frekansını (üç anlamlı sayı ile) hesaplayınız.

Fotoelektrik Olayı

Tarama Soruları

7.13 Foton nedir? Einstein'ın fotoelektrik olayını açıklaması, elektromanyetik ışımanın tanecik-dalga özelliğine sahip olduğunun öne önerilmesinde nasıl bir rolü olmuştur?

7.14 A (yeşil çizgi) ve B (kırmızıçizgi) gibi iki farklı metalin fotoelektrik etkisini gösteren aşağıdaki grafiği göz önüne alınız. (a) Hangi metal daha büyük iş fonksiyonuna sahiptir? (b) Çizgilerin eğimi, ne anlatır?



Problemler

7.15 Dalga boyu 624 nm olan bir fotonun enerjisini joule cinsinden hesaplayınız.

7.16 Gökyüzünün mavi rengi, güneş ışığının hava molekülleri tarafından saçılmasıyla oluşur. Mavi ışığın frekansı 7,5 × 1014 Hz'dir. (a) Bu ışımaya ilişkin dalga boyunu nm cinsinden hesaplayınız. (b) Bu frekansa sahip tek bir fotona ilişkin enerjiyi joule cinsinden hesaplayınız.

7.17 Bir fotonun frekansı 6.0×10^4 Hz'dir.(a) Bu fotonun dalga boyunu nm cinsinden hesaplayınız. Bu frekans görünür bölgeye mi düşer? (b) Bu fotonun enerjisini joule cinsinden hesaplayınız. (c) Bu frekansa sahip bir mol fotonun enerjisini joule cinsinden hesaplayınız.

7.18 Enerjisi 1.0×10^3 kJ/mol olan ışımanın dalga boyu nm cinsinden nedir? Bu ışıma, elektromanyetik spektrumun hangi bölgesinde bulunur?

7.19 Bakırın yüksek enerjili elektronlarla bombardımanı sonunda X–ışınları yayınlanmaktadır. X–ışınlarının dalga boyu 0,154 nm ise fotonlara ilişkin enerjiyi joule cinsinden hesaplayınız.

7.20 Elektromanyetik ışımanın belirli bir frekansı 8.11×10^{14}Hz'dir. (a) Nanometre ve metre cinsinden dalga boyu nedir? (b) Elektro manyetik spektrumun hangi bölgesinde yer alır? (c) Bu ışımanın tek bir kuantumunun enerjisi (joule cinsinden) ne olur?

7.21 Potasyumun iş fonksiyonu $3,68 \times 10^{-19}$ J dür. (a) Metalden elektron çıkarmak için gerekli ışığın minimum frekansı nedir? (b) Işınlama için $8,62 \times 10^{14}$ s^{-1} değerine eşit frekanstaki ışın kullanıldığında, çıkarılan elektronların kinetik enerjisini hesaplayınız?

7.22 Altının metal yüzeyine, 2.11×10^{15} s^{-1} eşit frekanstaki ışık gönderildiğinde, fırlatılan elektronların kinetik enerjisi $5,83 \times 10^{-19}$ J olarak bulunmuştur. Altının iş fonksiyonu nedir?

Bohr Hidrojen Atomu Kuramı

Tarama Soruları

7.23 (a) Enerji düzeyi nedir? Temel hal ve uyarılmış hal enerji düzeyleri arasındaki farkı açıklayınız. (b) Yayılma spektrumları nelerdir? Çizgi spektrumu, sürekli spektrumdan nasıl bir farklılık gösterir?

7.24 (a) Bohr hidrojen atomu kuramını açıklayınız. Bu kuram yayılma spektrumunun ortaya çıkışını nasıl açıklar? Bohr kuramı klasik fizik kavramlarından nasıl bir farklılık gösterir?

Problemler

7.25 Elementler foton yayınladıklarında kendilerine özgü renk verirler, nedenini açıklayınız.

7.26 Bazı bakır bileşikleri alevle ısıtıldıklarında yeşil ışık yayınlarlar. Bu ışığın tek bir dalga boyu mu veya birden fazla dalga boyunun karışımı mı olduğuna nasıl karar verirsiniz?

7.27 Floresan bir madde görünür bölgedeki ışığı soğuduktan sonra, mor ötesi bölgede ışıma yapabilir mi? Açıklayınız.

7.28 Astronomların, yıldızların yayınladıkları ışımaları inceleyerek, çok uzaktaki yıldızlarda hangi elementlerin bulunduğunu bilmelerinin nasıl mümkün olduğunu açıklayınız.

7.29 Hayali bir atoma ilişkin enerji düzeyleri aşağıda verilmektedir.

E_4 _____ -1.0×10^{-19} J

E_3 _____ -5.0×10^{-19} J

E_2 _____ -10×10^{-19} J

E_1 _____ -15×10^{-19} J

(a) Bir elektronun E_1 seviyesinden E_4 seviyesine uyarılmasına ilişkin fotonun dalga boyu nedir? (b) Bir elektronun E_2 seviyesinden E_3 seviyesine uyarılmasına ilişkin fotonun enerjisi (joule cinsinden) ne olmalıdır? (c) Bir elektronun E_3 den E_1 düzeyine geçişinde atom ışıma yapar. Bu işlemde, yayınlanan fotonun dalga boyunu hesaplayınız.

7.30 Balmer serisinin ilk çizgisi 656,3 nm'de gözlenir. Bu spektrum çizgisinin ortaya çıkmasına ilişkin söz konusu düzeyler arasındaki enerji farkı nedir?

7.31 Elektronu $n = 5$ düzeyinden $n = 3$ düzeyine geçen bir hidrojen atomunun yayınladığı fotona ilişkin dalga boyunu (nm cinsinden) hesaplayınız.

7.32 Elektronu $n = 4$ düzeyinden $n = 2$ düzeyine geçen bir hidrojen atomunun yayınladığı fotonun frekansı (Hz) ve dalga boyunu (nm) hesaplayınız.

7.33 Aydınlatma amacıyla sıklıkla kullanılan (sokak lambaları gibi) sodyum lambası sarı ışığının spektral analizi yapılmış ve bu ışığın 589,0 nm ve 589,6 nm dalga boylarında iki fotondan kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu dalga boylarına sahip iki foton arasındaki enerji farkını joule cinsinden hesaplayınız

7.34 Hidrojen atomunun n_i düzeyindeki bir elektronu $n = 2$ düzeyine geçiş yapmıştır. Bu geçişe ilişkin fotonun dalga boyu 434 nm olduğuna göre, n_i nin değeri nedir?

Tanecik Dalga İkiliği

Tarama Soruları

7.35 "Madde ve ışıma, ikili tabiata sahiptirler" ifadesini açıklayınız (dalga-tanecik özelliği).

7.36 Hidrojen atomu elektronunun kuantlaşmış enerjilere sahip olduğu, de Broglie hipotezi ile nasıl açıklanır?

7.37 Eşitlik 7.8 sadece atom ve elektron gibi çok küçük tanecikler için geçerli olmasına karşın, makroskopik cisimler için neden geçersizdir? Açıklayınız?

7.38 (a) Hidrojen atomu ve helyum atomu aynı hızla hareket etseler. iki atomun birbirine göre dalga boyları ne olur? (b) Hidrojen atomu ve helyum atomu aynı kinetik enerjiye sahip olsalar. iki atomun birbirine göre dalga boyları ne olur?

Problemler

7.39 Oda sıcaklığında hava moleküllerinin hızına yakın hızla hareket eden nötronlara. termal nötronlar denir. Bu hızlandırılmış nötronlar ^{235}U izotopları arasındaki çekirdek zincir tepkimelerini başlatmakta çok etkindirler. 7.00×10^2 m/s hızla hareket eden bir nötron demetindeki nötronun dalga boyunu (nm) hesaplayınız (Bir nötronun kütlesi = $1,675 \times 10^{-27}$ kg).

7.40 Protonlar tanecik hızlandırıcıları yardımıyla. ışık hızına yakın bir hıza ulaştırılabilmektedir. Hızı 2.90×10^8 m/s olan bu tür bir protonun dalga boyunu (nm cinsinden) hesaplayınız (Proton kütlesi = 1.673×10^{-27} kg).

7.41 Kütlesi 12,4 g ve uçuş hızı 1.20×10^2 mil/saat olan bir kuşun de Broglie dalga boyu (cm cinsinden) ne olur? (1mil = 1,61 km).

7.42 Kütlesi 2,5 g ve hareket hızı x 5 mil/saat olan bir pinpon topunun de Broglie dalga boyunu (nm cinsinden) hesaplayınız.

Kuantum Mekaniği

Tarama Soruları

7.43 Bohr kuramının eksiklikleri nelerdir?

7.44 Heisenberg belirsizlik ilkesi nedir? Schrödinger eşitliği nedir?

7.45 Dalga fonksiyonunun fiziksel anlamı nedir?

7.46 Atomun kuantum mekanik tanımında: elektronun konumunun belirlenmesinde elektron yoğunluğu kavramından nasıl yararlanılır?

Atom Orbitalleri

Tarama Soruları

7.47 Atom orbitali nedir? Atom orbitali ile yörünge arasındaki fark nedir?

7.48 *s*. *p* ve *d* orbital şekillerini açıklayınız. Bu orbitaller n,ℓ ve m_ℓ kuantum sayıları ile nasıl ilişkilendirilebilir?

7.49 Hidrojen orbitallerini enerji artışına göre sıralayınız.

7.50 *s*, *p* ve *d* orbitallerinin karakteristik özelliklerini açıklayınız. Şu orbitallerden hangilerinin var olamayacağını belirtiniz: 1*p*, 2*s*. 2*d*, 3*p*. 3*d*, 3*f*, 4*g*?

7.51 Bir atom orbitalinin gösteriminde sınır yüzey diyagramları neden yararlıdır?

7.52 Bir atomun elektronunu karakterize etmede kullanılan dört kuantum sayısını açıklayınız.

7.53 Bir kabuğu hangi kuantum sayısı gösterir? Bir alt kabuğu hangi kuantum sayısı gösterir?

7.54 Dört kuantum sayısından (n, ℓ, m_ℓ, m_s) hangisi (a) hidrojen atomu ve çok-elektronlu bir atomun elektron enerjisini (b) bir orbitalin büyüklüğünü (c) bir orbitalin şeklini (d) bir orbitalin uzaydaki yönünü belirtir.

Problemler

7.55 Bir atomun elektronu. $n = 2$ enerji düzeyindedir. Alabileceği olası ℓ ve m_ℓ değerlerini sıralayınız.

7.56 Bir atomun elektronu. $n = 3$ enerji düzeyindedir. Alabileceği olası ℓ ve m_ℓ değerlerini sıralayınız.

7.57 Aşağıdaki orbitallerin kuantum sayılarını veriniz: (a) 2*p*, (b) 3*s*, (c) 5*d*.

7.58 Aşağıdaki orbitallerde yer alan bir elektronun dört kuantum sayısını veriniz: (a) 3*s*, (b) 4*p*. (c) 3*d*.

7.59 1*s* ve 2*s* orbitalleri arasındaki benzerlikler ve farklılıklar nelerdir?

7.60 $2p_x$ ve $2p_y$orbitalleri arasındaki fark nedir?

7.61 $n = 5$ olduğunda. bu baş kuantum sayısının tüm alt kabuk ve orbitallerini sıralayınız.

7.62 $n = 6$ olduğunda. bu baş kuantum sayısının tüm alt kabuk ve orbitallerini sıralayınız.

7.63 Şu orbitallerde yer alabilen toplam elektron sayısını hesaplayınız. (a) bir tane *s* orbitali. (b) üç tane *p* orbitali. (c) beş tane *d* orbitali. (d) yedi tane *f* orbitali.

7.64 Aynı baş kuantum sayısına (n) sahip orbitallerde yer alabilecek toplam elektron sayısı nedir?

7.65 Şu alt kabuklarda yer alabilecek en fazla elektron sayısını belirtiniz: 3*s*, 3*d*, 4*p*, 4*f*. 5*f*.

7.66 (a) N ($Z = 7$) için toplam *p* elektronlarını bulunuz. (b) Si ($Z = 14$) için toplam *s* elektronlarını bulunuz. (c) S ($Z = 16$) için toplam 3*d* elektronlarını bulunuz.

7.67 Hidrojen atomunun ilk dört temel enerji düzeyindeki mümkün olan tüm orbitallerin bir çizelgesini yapınız. Bu orbitallerin türünü (*s*. *p* gibi) belirterek: her birinde kaç orbital olduğunu yazınız.

7.68 Hidrojen atomunun 3*s*, 3*p* ve 3*d* orbitalleri aynı enerjiye sahip olmalarına karşın, çok elektronlu atomlarda farklı enerjilere sahiptirler. Neden?

7.69 Aşağıda verilen hidrojen orbital çiftlerinden hangisinin daha yüksek enerjili olduğunu belirtiniz: (a) 1*s*, 2*s*; (b) 2*p*, 3*p*; (c) $3d_{xy}$, xd_{yz}; (d) 3*s*, 3*d*; (e) 4*f*, 5*s*.

7.70 Aşağıda verilen çok elektronlu atom orbital çiftlerinden hangisinin. daha düşük enerjili olduğunu belirtiniz: (a) 2*s*, 2*p*; (b) 3*p*, 3*d*; (c) 3*s*, 4*s*; (d) 4*d*, 5*f*.

Elektron Dağılımı

Tarama Soruları

7.71 Elektron dağılımı nedir? Elementlerin elektron dağılımlarının yazılmasında, Pauli dışlama ilkesi ve Hund kuralının rolleri nedir?

7.72 $4d^6$simgesinin anlamını açıklayınız.

7.73 Diyamanyetik ve paramanyetik terimlerinin anlamlarını açıklayınız. Diyamanyetik ve paramanyetik elementlere birer örnek veriniz. "Elektronların eşleşmesi" sözü ile neyi kastederiz?

7.74 Atomda "elektronların perdelenmesi" ile ne kastedilir? Li atomunu ele alarak; bir atomdaki elektronların enerjileri üzerinde perdeleme etkisini açıklayınız.

Problemler

7.75 Bir atoma ait, aşağıdaki kuantum sayıları serilerinden hangisi kabul edilemez? Nedenini açıklayınız: (a) (1, 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), (b) (3, 0, 0, $+\frac{1}{2}$), (c) (2, 2, 1, $+\frac{1}{2}$), (d) (4, 3, -2, $+\frac{1}{2}$), (e) (3, 2, 1, 1).

7.76 Aşağıda temel hal elektron dağılımları yanlış verilmiştir. Her biri için yanlışı belirleyerek; doğru dağılımı yazınız.

Al: $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^3$

B: $1s^2 2s^2 2p^5$

F: $1s^2 2s^2 2p^6$

7.77 Atom numarası 73 olan bir elementin diyamanyetik ya da paramanyetik olduğunu gösteriniz.

7.78 Şu atomların her birinde kaç tane eşleşmemiş elektron bulunduğunu belirtiniz: B, Ne, P, Sc, Mn, Se, Kr, Fe, Cd, I, Pb.

Yerleştirme İlkesi

Tarama Soruları

7.79 Aufbau ilkesinin; periyodik çizelgedeki elementlerin sınıflandırılmalarındaki rolünü açıklayınız.

7.80 Verilen şu sınıflandırmalara giren elementlerin karakteristik özelliklerini açıklayınız: geçiş metalleri, lantanitler, aktinitler.

7.81 Asal gaz göbeği nedir? Elektron dağılımlarının yazılmasını nasıl basitleştirirler?

7.82 Osmiyum elementinin grup ve periyodu nedir?

7.83 Şu terimleri tanımlayınız ve her birine örnek veriniz: geçiş metalleri, lantanitler, aktinitler.

7.84 Cu ve Cr'un temel hal elektron dağılımlarının neden beklenenden farklı olduğunu açıklayınız.

7.85 Asal gaz göbeğiyle ne kastedildiğini açıklayınız. Xe göbeğinin elektron dağılımını yazınız.

7.86 Şu ifadenin doğruluğunu inceleyiniz: "Bir atomun iki elektronuna ait dört kuantum sayısının da aynı olma olasılığı sıfırdır."

Problemler

7.87 Aufbau ilkesini kullanarak, selenyumun temel hal elektron dağılımını yazınız.

7.88 Aufbau ilkesini kullanarak, teknetyumun temel hal elektron dağılımını yazınız.

7.89 Şu elementlerin temel hal elektron dağılımlarını yazınız: B, V, Ni, As, I, Au

7.90 Şu elementlerin temel hal elektron dağılımlarını yazınız: Ge, Fe, Zn, Ni, W, Tl.

7.91 Nötür bir atomun elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ dir. Elektronların her birinin tüm kuantum sayılarını yazınız. Bu elementin adı nedir?

7.92 Şu verilenlerden hangisi en fazla sayıda eşleşmemiş elektrona sahiptir? S^1, S ve S . Açıklayınız.

İlave Problemler

7.93 Bir numune tüpünde temel haldeki hidrojen atomları bulunmaktadır. Bir öğrenci, bu atomları monokromatik ışık (yani tek dalga boyundaki ışık) ile ışınlamaktadır. Bu ışınlama ile görünür bölgede sadece iki yayılma spektrum çizgisi gözlenirse, bu ışımanın dalga boyu (veya dalga boyları) nedir?

7.94 Bir lazer, 532 nm dalga boyunda bir ışın demeti üretmektedir. Güç çıkışı 25,0 mW ise lazer saniyede kaç foton yayar? (1 W = 1 J/s.)

7.95 Sezyum iyonu içeren bir bileşiğin bunzen beki alevinde ısıtılmasıyla, enerjisi $4{,}30 \times 10^{-19}$J olan fotonlar yayınlanmaktadır. Sezyum alevi ne renktedir?

7.96 Verilen şu ifadelerin doğruluğunu inceleyiniz. (a) Bir yörüngedeki hidrojen atomu elektronu, çekirdeğe 100 pm'den daha yakına asla getirilemez. (b) Atom yayılma spektrumları, elektronların düşük enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyelerine geçişlerinden kaynaklanır.(c) Çok elektronlu atom, bir tür gezegenleri olan güneş sistemi gibi davranır.

7.97 *p, d, . .* atomik orbitalleri açık bir biçimde küresel simetriye sahip olmamalarına rağmen, atomların şeklinin küresel olduğunu düşünmenin temeli nedir?

7.98 Aşağıda verilen kuantum sayılarına sahip bir atomun maksimum elektron sayısı kaçtır? Elektronların bulunabileceği orbitalleri belirtiniz. (a) $n = 2$, $m_s = +\frac{1}{2}$; (b) $n = 4$, $m_\ell = +1$; (c) $n = 3$, $\ell = 2$; (d) $n = 2$, $\ell = 0$, $m_s = -\frac{1}{2}$; (e) $n = 4$, $\ell = 3$, $m_\ell = -2$.

7.99 Aşağıda adları verilen kişilerin kuantum kuramının gelişimine sağladıkları katkıları açıklayınız: Bohr, de Broglie, Einstein, Planck, Heisenberg, Schrödinger.

7.100 Elektron mikroskobunun işleyişinde elektronların hangi özelliklerinden yararlanılır?

7.101 Bir fotoelektrik deneyi yapan öğrenci, bir metalden elektron koparmak için gerekenden daha büyük bir frekansa sahip ışık kaynağı kullanmıştır. Ancak, uzun bir süre metalin aynı yüzeyine sürekli ışın gönderdikten sonra, fırlatılan elektronların maksimum kinetik enerjisinin ışığın frekansı sabit tutulduğu halde, azaldığını fark eder. Bu davranışı nasıl açıklayabilirsiniz?

7.102 Bir beyzbol oyuncusunun fırlattığı topun hızı, 100 mil/saat olarak saptanmıştır. (a) Kütlesi 0.141 kg olan bu hızdaki bir beyzbol topunun dalga boyunu (nm cinsinden) hesaplayınız. (b) Aynı hıza sahip bir hidrojen atomunun dalga boyu nedir? (1 mil = 1609 m.)

7.103 Bir öğrenci sezyum metalinin temiz bir parçası üzerine görünür ışın göndererek fotoelektrik deney gerçekleştirmiştir. Elde ettiği aşağıdaki çizelge, metalden çıkarılan elektronların kinetik enerjilerini (KE) dalga boyunun (λ) fonksiyonu olarak göstermektedir. İş fonksiyonu ve Planck sabitini grafiksel olarak belirleyiniz.

λ (nm)	405	435.8	480	520	577.7
KE (J)	2.360×10^{-19}	2.029×10^{-19}	1.643×10^{-19}	1.417×10^{-19}	1.067×10^{-19}

7.104 (a) Açısal momentum kuantum sayısı $\ell = 1$ olduğunda, baş kuantum sayısının (n) olabileceği en küçük değeri nedir? (b) $n \leq 4$ ve manyetik kuantum sayısı (m_ℓ)sıfır olduğunda, açısal momentum kuantum sayısının (ℓ) olası değerleri nelerdir?

7.105 Sadece temel hal elektron dağılımı göz önüne alındığında, diyamanyetik elementler mi yoksa paramanyetik elementler mı daha fazladır? Açıklayınız.

7.106 Bir yakut lazeri, dalga boyu 633 nm olan bir puls ışıması, 1.00×10^{-9} s boyunca üretmektedir. (a) Eğer bu lazer puls başına 0.376 J enerji üretiyorsa, her pulsda kaç foton üretilmektedir? (b) Puls başına bu lazerin oluşturduğu gücü (Watt cinsinden) hesaplayınız. (1 W = 1 J/s.)

7.107 368 g su, karbon dioksit lazerinden 1.06×10^4 nm dalga boyundaki kızılötesi ışımayı soğurmaktadır. Soğurulan tüm ışımanın ısıya dönüştüğünü varsayarak; suyun sıcaklığını 5.00°C artırmak için gereken foton sayısını hesaplayınız.

7.108 Suyun foto ayrışması ile,

$$H_2O(s) + h\nu \longrightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

hidrojen üretilebileceği önerilmiştir. Bu tepkimeye ait $\Delta H°_{tepk}$ değeri, termokimya verilerinden hesaplanmış ve ayrışan bir mol su için 285.8 kJ bulunmuştur. Bu enerjiyi sağlayabilecek maksimum dalga boyunu (nm cinsinden) hesaplayınız. Bu işlem için güneş ışığını enerji kaynağı olarak kullanmak bir seçenek olabilir mi?

7.109 Lyman ve Balmer serilerinin spektrum çizgileri örtüşmezler. Bu durumu kanıtlamak için, Lyman serisinin en uzun dalga boyunu ve Balmer serisinin en kısa dalga boyunu hesaplayınız.

7.110 20°C'de hız karelerinin ortalamasının karakökü hızla hareket eden bir atomun dalga boyu 3.28×10^{-11} m'dir. Bu atomu belirleyiniz.

7.111 Bazı güneş gözlüklerinde lenslere eklenmiş küçük gümüş klorür (AgCl) kristalleri vardır. Lensler uygun dalga boyunda ışığa maruz kaldıkları zaman, aşağıdaki tepkime gerçekleşir:

$$AgCl \longrightarrow Ag + Cl$$

Oluşan gümüş (Ag) atomları, parlamayı azaltan homojen gri bir renk verirler. Yukarıdaki tepkimenin ΔH değeri 248 kJ /mol ise, bu işleme neden olan ışığın maksimum dalga boyunu hesaplayınız.

7.112 He^+ iyonu tek elektron içermesi nedeniyle hidrojen benzeri bir iyondur. He^+ iyonunun Balmer serisindeki ilk dört geçişi için dalga boylarını küçükten büyüğe doğru hesaplayınız. Bu dalga boylarını H atomundaki aynı geçişlerle kıyaslayınız. Farklılıkları üzerinde yorum yapınız (He^+ için Rydberg sabiti 8.72×10^{-18} J'dur).

7.113 Stratosferdeki ozon (O_3) güneşten gelen zararlı ışımaları soğurarak parçalanmaya uğrar: $O_3 \longrightarrow O + O_2$. (a) Çizelge 6.4'den yararlanarak, bu sürece ilişkin $\Delta H°$ değerini hesaplayınız. (b) Ozonun fotokimyasal ayrışmasına neden olan enerjiye sahip fotonların en uzun dalga boyunu (nm cinsinden) hesaplayınız.

7.114 İnsan gözündeki retinanın gelen ışığı algılaması için, üzerine düşen ışık enerjisinin en az 4.0×10^{-17}J olması gereklidir. Dalga boyu 600 nm olan fotonlardan kaç tanesi bu enerjiye karşılık gelir?

7.115 Helyum ve ksenon atomları aynı kinetik enerjiye sahiptir. Helyum atomunun ksenon atomuna de Broglie dalga boyu oranını hesaplayınız.

7.116 Lazer, retina tedavisinde kullanılır. Lazer ışınının dalga boyu 514 nm ve gücü 1.6 W'dır. Ameliyat sırasında, 0.060 s lazer verilirse, lazer tarafından yayılan fotonların sayısını hesaplayınız (1 W = 1 J/s).

7.117 Hidrojen atomundaki uyarılmış elektron temel hale iki farklı şekilde dönebilir. (a) Dalga boyu λ_1 olan bir fotonun yayınlandığı doğrudan bir geçişle ve (b) dalga boyu λ_2 olan bir fotonun yayını sonucu önce uyarılmış ara hale, daha sonra $\lambda_3$foton yayınıyla temel hale geçiş. $\lambda_1$dalga boyunu λ_2 ve $\lambda_3$dalga boylarına bağlayan bir eşitlik türetiniz.

7.118 Bir fotoelektrik deneyinde, temiz bir metal yüzeye 450 nm (mavi ışık) ve 560 nm (sarı ışık) de iki ayrı lazer tutularak, fırlatılan elektronların sayıları ve kinetik enerjileri ölçülmektedir. Bu ışıklardan hangisi yüzeyden daha fazla elektron çıkmasına neden olur? Bu ışıklardan hangisi kinetik enerjisi daha yüksek elektronlar çıkarır? Her iki lazer tarafından metal yüzeyine verilen enerjinin aynı olduğunu ve frekanslarının eşik frekanstan fazla olduğunu varsayınız.

7.119 Verilen şu orbitallerinin şekillerini (sınır yüzeyler) çiziniz: (a) $2p_y$, (b) $3d_{z2}$, (c) $3d_{x^2-y^2}$ (çiziminizde koordinat eksenlerini gösteriniz).

7.120 Bu bölümde açıklanan elektron dağılımları, gaz haldeki atomların temel hallerine aittir. Bir atom, enerji soğurabilir ve elektronlarını daha yüksek enerjili orbitallere çıkarabilir. Bu durumda, atomun uyarılmış halde olduğunu söyleriz. Aşağıda bazı uyarılmış atomların elektron dağılımları verilmiştir. Bu atomları belirleyiniz ve temel hal elektron dağılımlarını yazınız:

(a) $1s^1 2s^1$

(b) $1s^2 2s^2 2p^2 3d^1$

(c) $1s^2 2s^2 2p^6 4s^1$

(d) $[Ar]4s^1 3d^{10} 4p^4$

(e) $[Ne]3s^2 3p^4 3d^1$

7.121 Aşağıda elektron dağılımları verilen atomların orbital diyagramlarını çiziniz:

(a) $1s^2 2s^2 2p^5$

(b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

(c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

7.122 Rutherford ve arkadaşları, Kesim 2.2'de açıklandığı gibi, çekirdek yapısını araştırmak için alfa parçacıkları yerine elektron kullanmış olsalardı, ne keşfetmiş olurlardı?

7.123 Bilim insanları, yıldızlar arasında kuantum sayılıları (n) yüzlercece olan hidrojen atomları buldular. Bir hidrojen atomunun, $n = 236$ seviyesinden $n = 235$ seviyesine geçişinde yayılan ışığın dalga boyunu hesaplayınız. Bu dalga boyu, elektromanyetik spektrumun hangi bölgesinde yer alır?

7.124 20°C'de hızı, hız karesi ortalamasının kareköküne eşit olan helyum atomunun, dalga boyunu hesaplayınız.

7.125 İyonlaşma enerjisi, bir atomdan bir elektronu uzaklaştırmak için gereken minimum enerjidir. Genellikle kJ/mol birimiyle ifade edilir ve bir mol atomdan bir mol elektron uzaklaştırmak için gereken enerjidir (kJ). (a) Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisini hesaplayınız. (b) Aynı hesaplamayı elektronların $n = 2$'den uzaklaştırıldığını varsayarak tekrarlayınız.

7.126 Hidrojen atomu elektronu temel halden $n = 4$ düzeyine uyarılmıştır. Buna göre aşağıdaki ifadelerin doğrulukları hakkında (doğru ya da yanlış olarak) hüküm veriniz.

(a) $n = 4$ ilk uyarılmış haldir.

(b) Temel haldeki bir elektrona kıyasla, $n = 4$ düzeyindeki bir elektronun ayrılması (iyonlaşması) daha fazla enerji gerektirir.

(c) Temel haldeki bir elektrona kıyasla, $n = 4$ düzeyindeki bir elektron (ortalama olarak) çekirdekten daha uzaktır.

(d) Elektronun $n = 4$ düzeyinden $n = 1$ düzeyine geçişinde yaymladığı ışığın dalga boyu, $n = 4$ den $n = 2$ ye geçişe göre daha uzundur.

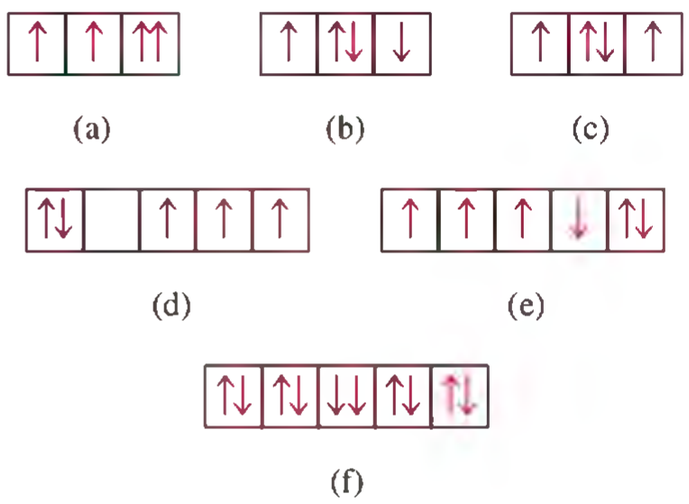
(e) Hidrojen atomunun $n = 1$'den $n = 4$'e uyarılması için soğurduğu enerjiye ilişkin dalga boyu ile $n = 4$ den $n = 1$'e geçişteki yayılmaya ilişkin dalga boyu aynıdır.

7.127 Bir elementin iyonlaşma enerjisi 412 kJ / mol'dür (Problem 7.125'e bakınız). Ancak, bu elementin atomları birinci uyarılmış halde olduğunda, iyonlaşma enerjisi sadece 126 kJ / mol'dür. Bu bilgilere dayanarak, birinci uyarılmış durumdan temel duruma geçişte yayılan ışığın dalga boyunu hesaplayınız.

7.128 Alveol, akciğerlerdeki küçük hava kesecikleridir ve ortalama çapı 5.0×10^{-5} m (Problem 5.136'ya bakınız). Bir oksijen molekülünün (5.3×10^{-26} kg) kese içinde tutulduğunu düşünün. Oksijen molekülünün hızındaki belirsizliği hesaplayınız.(*İpucu:* molekülün konumundaki maksimum belirsizlik, kesenin çapı ile verilir.)

7.129 5.0×10^2g buzun erimesini sağlamak için dalga boyu 660 nm olan kaç fotonun soğurulması gerekir? Bir foton ortalama kaç buz molekülünün (H_2O) suya dönüşmesini sağlar? (*İpucu*: 0°C 1g buzun erimesi için 334 J gerekir).

7.130 Bazı elementlerin temel hal elektron dağılımlarını gösteren orbital diyagramlarının bir kısmı, aşağıda gösterilmiştir. Bunların hangileri Pauli dışlama ilkesine uymaz? Hangileri Hund kuralına uymaz?



7.131 Cildin bronzlaşması UV (320 – 400 nm) ışınlarıyla sağlanır. Bu 80 nm'lik aralıkta(400−320 nm), yeryüzünün santimetre karesi başına saniyede 2.0×10^{16} foton düşmektedir. Buna göre 2.0 saat boyunca insan vücudunun 0.45 m^2 lik bir bölümü bu ışımaya

maruz kaldığında, soğuracağı enerjiyi (joule cinsinden) hesaplayınız. Gelen ışımanın yarısının soğurulduğunu ve diğer yarısının ise yansıdığını varsayınız. (*İpucu*: Foton enerjisinin hesabı için, ortalama dalga boyunu 360 nm alınız).

7.132 Güneşin etrafında "korona" denilen ve gazlardan oluşan beyaz bir halka bulunur. Bu halka güneş tutulması sırasında görünür hale gelir. Koronadaki sıcaklık milyonlarca °C'ye ulaşır. Bu sıcaklık, molekülleri parçalar ve atomlardan elektronların bir kısmını ya da tamamını koparabilir. Uzay bilimciler güneşin sıcaklığını iyonlaşan bazı elementlerin yayılma spektrumlarını inceleyerek tahmin ederler. Örneğin Fe^{14+}'nin yayılma spektrumu kaydedilerek, incelenmiştir. Fe^{13+}'nin Fe^{14+}'dönüşmesi için $3,5 \times 10^4$ kJ/mol enerji gerektiği bilindiğine göre, güneş koronasının sıcaklığını bulunuz. (*İpucu*: Bir mol gazın ortalama kinetik enerjisi $\frac{3}{2}$ RT'dir).

7.133 1996 yılında fizikçiler, anti-hidrojen atomunu elde ettiler. Böyle bir atom, sıradan bir atomun antimadde eşdeğerdir, tüm parçacıkların elektrik yükleri tersine çevrilmiştir. Buna göre bir anti-atomun çekirdeği, negatif yük taşıyan ancak bir proton ile aynı kütleye sahip anti-protondan oluşur. Benzer şekilde elektron, elektronla aynı kütleye sahip ancak pozitif yük taşıyan anti-elektron (pozitron olarak da adlandırılır) ile değiştirilir. Anti-hidrojen atomlarının orbitallerinin, yayılma spektrumlarının ve enerji seviyelerinin hidrojen atomundan farklı olmasını bekler misiniz? Anti-hidrojen atomu, hidrojen atomu ile çarpışırsa ne olur?

7.134 300 K sıcaklıkta N_2 molekülünün de Broglie dalga boyunu hesaplamak için Eşitlik 5.16'yı kullanınız.

7.135 Hidrojen atomu enerji düzeyleri arasında geçiş yapan bir elektron için, baş kuantum sayısı olan n'nin ilk ve son değerlerinde bir kısıtlama yoktur. Ancak açısal momentum kuantum sayısının (ℓ) ilk ve son değerlerinde geçişi sınırlayan kuantum mekaniği kuralı vardır. Bu *seçim kuralına* göre, bir geçişe ilişkin $\Delta\ell = \pm 1$ olmalıdır. Yani, açısal momentum kuantum sayısının (ℓ) değeri ya bir azalabilir ya da artabilir. Bu kurala göre, verilen şu geçişlerden hangisi izinlidir: (a) $2s \longrightarrow 1s$, (b) $3p \longrightarrow 1s$, (c) $3d \longrightarrow 4f$, (d) (e) $4d \longrightarrow 3s$? Seçim kuralı yardımıyla, Şekil 7.11'de gösterilen çeşitli yayılma serilerini gözlemlemenin neden mümkün olduğunu açıklayınız.

7.136 Bir elektron mikroskobunda, elektronlar voltaj farkından geçirilerek hızlandırılırlar. Buna göre, elektronlar tarafından kazanılan kinetik enerji, elektron yükü ile voltajın çarpımına eşittir ve 1 V'luk gerilim farkı, $1,602 \times 10^{-19}$ C $\times$ 1V veya 1.602×10^{-19} J kinetik enerji verir. 5.00×10^3 V gerilim farkıyla hızlandırılmış elektronların dalga boyunu hesaplayınız.

7.137 Bir mikrodalga fırın (1.22×10^8 nm'de çalışan) ile 150 mL suyun (yaklaşık bir fincan) sıcaklığı, 20°C'dan 100°C'a yükseltilmektedir. Mikrodalga enerjisinin yüzde 92,0'si ısıya dönüştüğüne göre, bu işlem için gereken foton sayısını bulunuz.

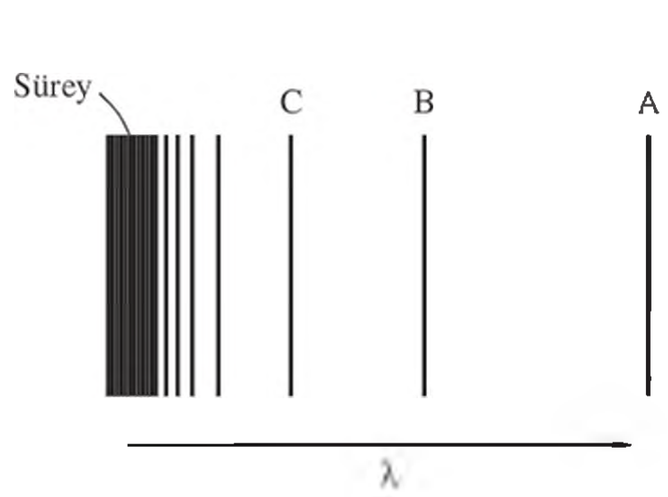
7.138 Bazı kanser türlerinin tedavisinde, radyoaktif Co-60 izotopu kullanılır. Yayınlanan gama taneciğinin enerjisi $1,29 \times 10^{11}$ J/mol olduğuna göre dalga boyu ve frekansını hesaplayınız.

7.139 (a) Hidrojen atomunun temel haldeki bir elektronunun ortalama hızı, 5×10^6 m/s'dir. Hız ölçümündeki belirsizlik, yüzde 1 ise, elektronun konumdaki belirsizlik nedir? Temel haldeki hidrojen atomunun yarıçapı $5,29 \times 10^{-11}$ m olduğu göz önüne alındığında, sonucu yorumlayınız. Bir elektronun kütlesi 9.1094×10^{-31} kg. (b) 50 mil/saat hızla hareket eden ve kütlesi 3.2 g olan bir masa tenisi topunun momentumu 0.073 kg· m / s'dir. Momentum ölçümündeki belirsizlik, momentum 1.0×10^{-7} si ise masa tenisi topunun konumundaki belirsizliği hesaplayınız.

7.140 Hidrojenin yayılma spektrumunda bir dalga boyu, 1280 nm'dir. Bu yayılmadan sorumlu geçişin ilk ve son seviyeleri nedir?

7.141 Baykuşların gözleri, 5.0×10^{-13} W/m^2 gibi düşük ışık yoğunluğunu algılayabildikleri için baykuşlar, çok iyi gece görüşüne sahiplerdir. Baykuşların gözbebeğinin çapı, 9.0 mm ve ışığın dalga boyu 500 nm ise, baykuş gözünün saniyede tespit edebileceği fotonların sayısını hesaplayınız (1 W = 1 J/s.).

7.142 Hidrojen benzeri tek elektronlu atomlar için Eşitlik 7.5 şöyle düzenlenebilir: $E_n = -R_H Z^2(1/n^2)$, burada Z ilgili atomun atom numarasıdır. Aşağıda, hidrojen benzeri bir iyonun gaz fazındaki yayılma spektrumu verilmiştir. Buradaki çizgilerin tamamı, uyarılmış düzeylerden n =2 düzeyine olan elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır. (a) B ve C çizgileri hangi elektronik geçişlere karşılık gelir? (b) C çizgisinin dalga boyu 27.1 nm ise, A ve B çizgilerinin dalga boylarını hesaplayınız. (c) Bu iyondan n = 4 düzeyindeki bir elektronun uzaklaştırılması için gereken enerjiyi hesaplayınız. (d) "Sürey"in fiziksel anlamı nedir?



7.143 İki atom çarpıştığında, herikisinin veya birinin kinetik enerjilerinin bir kısmı elektronik enerjiye dönüşebilir. Eğer bu ortalama kinetik enerji, bazı izinli elektronik geçişlerin enerjilerine yaklaşık olarak eşitse, önemli sayıda atom, esnek olmayan çarpışma ile uyarılmış elektronik duruma ulaşarak yeterli enerji soğurabilir. (a) Bir gaz örneğinin 298 K'de atom başına ortalama kinetik enerjisini hesaplayınız. (b) Hidrojenin $n = 1$ ve $n = 2$ düzeyleri arasındaki enerji farkını hesaplayınız. (c) Hidrojen atomunu $n = 1$ düzeyinden $n = 2$ düzeyine çarpışma ile uyarılması, hangi sıcaklıkta mümkündür? (1 mol ideal gazın ortalama kinetik enerjisi, $(\frac{3}{2})RT$'dir.)

7.144 Li^{2+} iyonunun, $n = 1$ ve $n = 5$ düzeyinden bir elektron uzaklaştırmak için gerekli enerjileri hesaplayınız. $n = 5$ düzeyinden $n = 1$ düzeyine geçişte yayılan fotonun dalga boyu (nm cinsinden) nedir? Hidrojen benzeri iyonlar için Rydberg sabiti, $Z^2(2.18 \times 10^{-18}$ J) ve Z ise atom numarasıdır.

7.145 Büyük Hadron Çarpıştırıcı da hızlanan protonun de Broglie dalga boyu 2.5×10^{-14} m'dir. Protonun kinetik enerjisi (joule cinsinden) nedir?

7.146 Bazı hareketli parçacıkların konumlarının ölçümündeki minimum belirsizlik, de Broglie dalga boyuna eşittir. Parçacık hızı, 1.2×10^5 m/ s ise hız ölçümündeki minimum belirsizlik nedir?

7.147 Einstein'in relativite özel kuramına göre, hareket eden bir parçacığın kütlesi($m_{hareket}$), durgun kütlesi (m_{durgun}) ile aşağıdaki eşitlikle gösterildiği gibi ilişkilidir:

$$m_{hareket} = \frac{m_{durgun}}{\sqrt{1 - \frac{u}{c}^2}}$$

burada, u ve c sırasıyla, parçacık ve ışık hızlarıdır. (a) parçacık hızlandırıcılarında, proton, elektron ve diğer yüklü parçacıklar genellikle ışık hızına yakın hızlara hızlandırılırlar. Hızı, ışık hızının yüzde 50.0'si olan bir protonun dalga boyunu (nm) hesaplayınız. Protonun kütlesi 1.673×10^{-27} kg'dır. (b) 63 m/s hızla hareket eden 6.0×10^{-2} kg tenis topunun kütlesini hesaplayınız. Sonuçlarınızı yorumlayınız.

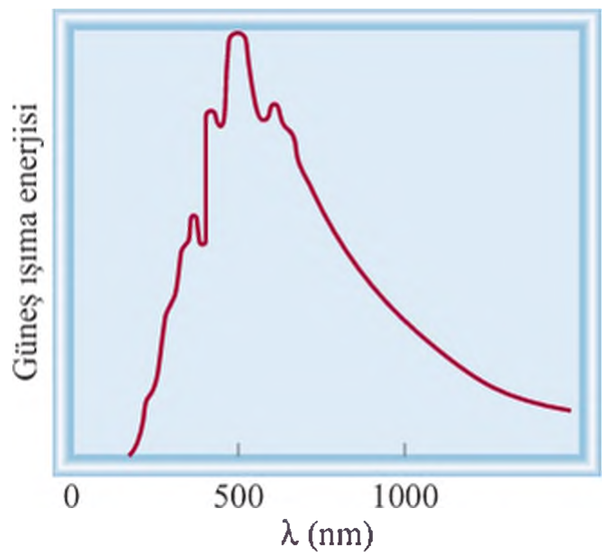
7.148 Fotoelektrik olayı açıklayan matematiksel eşitlik şöyledir:

$$h\nu = W + \tfrac{1}{2}m_e u^2$$

Burada, ν metal üzerine düşen ışığın frekansı. W iş fonksiyonu, m_e ve u yüzeyden çıkarılan elektronun kütlesi ve hızıdır. Bir deneyde, öğrenci 351 nm maksimum dalga boyundaki ışınların, yalnızca çinko metal yüzeyinden elektronları çıkarmak için gerekli olduğunu bulmuştur. Öğrenci, 313 nm dalga boyunda ışık kullandığında çıkarılan elektronun hızını (m/s) hesaplayınız.

7.149 Yirminci yüzyılın başlarında, bazı bilim insanları bir çekirdeğin hem elektron hem de proton içerebildiğini düşünmüşlerdir. Bir elektronun çekirdek sınırları içinde olamayacağını göstermek için Heisenberg belirsizlik ilkesini kullanınız. Proton için hesaplamanızı tekrarlayınız. Sonuçlarınızı yorumlayınız. Çekirdeğin yarıçapının 1.0×10^{-15} m olduğunu varsayınız. Elektron ve protonun kütleleri, sırasıyla 9.109×10^{-31} kg ve 1.673×10^{-27} kg'dır (*İpucu*: konum ölçümündeki belirsizlik olarak çekirdeğin çapını alınız).

7.150 Siyah cisim ışıması, belirli bir sıcaklıktaki bir cisim tarafından yayılan ışıma enerjisinin dalga boyuna bağımlılığını tanımlamak için kullanılan terimdir. Planck, bu bağımlılığı açıklamak için kuantum kuramını önermiştir. Şekilde gösterilen güneşin yaydığı ışıma enerjisinin dalga boyuna karşı grafiğidir. Bu grafikteki eğri, güneş yüzeyindeki sıcaklığın özelliğidir. Daha yüksek sıcaklıkta, eğri benzer bir şekle sahiptir, ancak maksimumlar daha kısa dalga boylarına kayacaktır. Bu eğri, yeryüzünde önemli biyolojik önemli olan hangi iki sonucu açıklar?



7.151 Tüm moleküller, titreşim hareketi yaparlar. Kuantum mekaniğine göre, HCl gibi iki atomlu molekülün titreşim enerjisi, E_{tit}, aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$E_{tit} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

Burada n kuantum sayısı ($n = 0, 1, 2, 3, \ldots$) ve ν temel titreşim frekansıdır. (a) HCl molekülünün ilk üç titreşim enerji seviyesini çiziniz. (b) HCl molekülünü temel halden ilk uyarılmış seviyeye uyarmak için gereken enerjiyi hesaplayınız. HCl'nin temel titreşim frekansı $8.663\ 10^{13}$ s^{-1} dir. (c) Temel halde, en düşük titreşim enerjisi sıfır değil $\frac{1}{2}h\nu$ değerine eşit olup mutlak sıfır dahil tüm sıcaklıklarda moleküller titreşir anlamına gelir. Bu tahmini doğrulamak için Heisenberg belirsizlik ilkesini kullanınız. (*İpucu*: bir molekülün titreşmediğini varsayın ve momentum

ölçümündeki belirsizlik ve dolayısıyla konum ölçümündeki belirsizliği bulunuz.)

7.152 Hidrojen atomunun 2*s* orbitali için dalga fonksiyonu aşağıdaki eşitlikle gösterilir:

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2a^3}}\left(1 - \frac{\rho}{2}\right)e^{-\rho/2}$$

burada a_0, ilk Bohr yörüngesinin yarıçapıdır ve değeri 0.529 nm'ye eşittir. ρ değeri $Z(r/a_0)$ olup r metre biriminde çekirdekten uzaklıktır. Çekirdeğe göre 2*s* dalga fonksiyonunun düğüm yerini hesaplayınız.

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

7.153 Bir element atomlarının yalnızca iki olası uyarılmış hali vardır. Ancak, bir yayılma deneyinde, üç spektrum çizgisi gözlenmiştir. Bu durumu açıklayınız. En kısa dalga boyunun diğer iki dalga boyu ile ilgisini gösteren bir eşitlik yazınız.

7.154 Wien yasasına göre, siyah cisim ışımasındaki maksimum ışıma şiddetinin dalga boyu, λ_{max} aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T}$$

Burada, b sabittir (2.898×10^6 nm·K) ve T, Kelvin olarak ışıma yapan cismin sıcaklığıdır. (a) Bu bilgilere göre, güneş yüzeyindeki sıcaklığı tahmin ediniz. (b) Astronomlar, genel olarak yıldızların sıcaklığını nasıl belirlerler? (Siyah cisim ışımasıyla ilgili açıklamalar için Problem 7.150'ye bakınız.)

7.155 Tungsten lambasına verilen elektrik enerjisinin sadece küçük bir kısmı görünür ışığa dönüşür. Enerjinin geri kalan kısmı kızılötesi ışımaya (yani ısıya) dönüşür. 60 W'lık bir ampule sağlanan enerjinin yüzde 15'i görünür ışığa dönüştüğüne göre ampul saniyede kaç foton yayınlamaktadır? (1 W = 1 J/s.)

7.156 Fotosentez, kimyasal değişimler meydana getirmek için görünür ışığın fotonlarını kullanır. Kızılötesi fotonlar şeklindeki ısı enerjisinin fotosentez için neden etkisiz olduğunu açıklayınız. (*İpucu*: Kimyasal bağ enerjileri, 200 kJ/mol veya daha büyüktür.)

7.157 Tipik bir kırmızı lazer işaretçinin gücü, 5 mW'dır. Kırmızı lazer işaretçinin, 1W mavi lazer (1W) tarafından 1 s'de yayılan fotonlarla aynı sayıda foton yayması ne kadar sürer? (1 W = 1 J/s.)

7.158 s. 314'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasından yararlanarak, 10 nm çapında kadmiyum selenür (CdSe) kuantum noktasının yaydığı ışığın dalga boyunu bulunuz. Yayılan ışık insan gözüyle görülebilir mi? Bir seri kuantum noktası için, çap ve yayılma dalga boyları aşağıda verilmiştir.

Çap (nm)	2.2	2.5	3.3	4.2	4.9	6.3
Dalga boyu (nm)	462	503	528	560	583	626

Alıştırmaların Cevapları

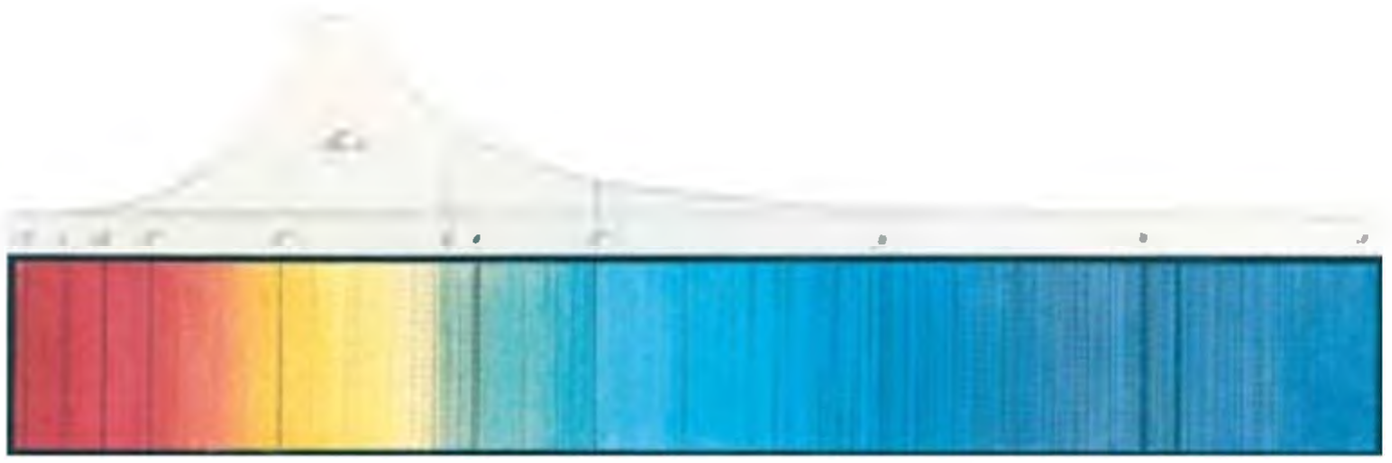
7.1 8.24 m. **7.2** 3.39×10^3 nm. **7.3** 9.65×10^{-19} J. **7.4** 2.63×10^3 nm. **7.5** 56.6 nm. **7.6** 0.2 m/s. **7.7** $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, +1$. **7.8** 16. **7.9** $(4, 2, -2, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, -1, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 0, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 1, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 2, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, -2, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, -1, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 0, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 1, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 2, -\frac{1}{2})$. **7.10** 32. **7.11** $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 1, 2-, -\frac{1}{2})$. Son elektronun (2*p* orbitalindeki) kuantum sayılarını yazmak için kabul edilebilir başka beş yol vardır. **7.12** $[Ne]3s^2 3p^3$.

Helyumun Keşfi, Koronyumun Doğuşu ve Çöküşü

Bilim adamları, güneş ve diğer yıldızların bazı elementler içerdiğini bilmekteler. Peki, bu bilgiler nasıl elde edilmektedir?

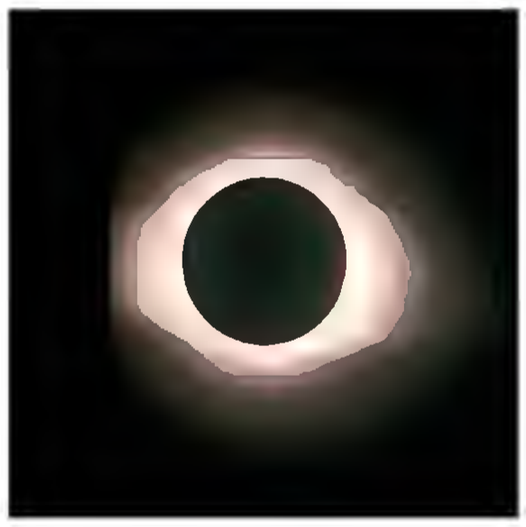
On dokuzuncu yüzyılın başlarında, Alman fizikçi Josef Fraunhofer güneşin yayılma spektrumu üzerine çalışmalar yaptı ve bazı özel dalga boylarında koyu çizgiler olduğunu gözlemledi. Bu çizgilerin sürekli bir renk bandının ışımasından kaynaklandığını ve yayılan ışığın güneşten dışa doğru hareket ederken bir kısmının uzaydaki atomlar tarafından bu dalga boylarında tekrar soğurulduğunu düşünebiliriz. Bu açıklamaya göre, gözlenen bu koyu çizgiler soğurma (absorpsiyon) çizgileridir. Atomların ışığı yayma ve soğurması, aynı dalga boylarında meydana gelir. Bilim insanlarının, bilinen elementlerin laboratuvarlardaki yayılma spektrumları ile yıldızların yayılma spektrumlarındaki soğurma çizgilerini eşleştirerek, yıldızlarda bulunan elementler hakkında sonuçlar elde etmişlerdir.

Spektroskopik olarak güneşi incelemenin bir diğer yolu da, güneş tutulması olayıdır. 1868 yılında Fransız fizikçi Pierre Janssen, güneşin tam tutulması sırasında, güneş koronasının yayılma spektrumunda parlak bir sarı çizgi (Şekil 7.8) gözlemledi. (Korona, güneşin tam tutulması sırasında güneşin etrafında gözlenen inci gibi beyaz bir taç görünümüdür). Bu çizgi, bilinen elementlerin yayılma çizgileri ile eşleşmiyordu, fakat Fraunhofer tarafından çizilen spektrumdaki koyu çizgilerden biri ile eşleşiyordu. Yayılma çizgisinden sorumlu olan bu elemente helyum adı verildi. (Helios, Yunan mitolojisinde güneş tanrısı). Yirmi yedi yıl sonra İngiliz kimyacı William Ramsay tarafından, Dünya'daki bir uranyum mineralinde helyum keşfedildi. Yeryüzünde, helyumun tek kaynağı radyoaktif bozunma süreçleridir. Nükleer parçalanma sırasında yayılan α-parçacıkları, daha sonra helyum atomlarına dönüştürülürler.



Güneşin yayılma spektrumunda, siyah soğurma çizgilerini gösteren Fraunhofer'in 1814 yılındaki orijinal çizimi. Diyagramın üst kısmı, farklı renklerdeki güneş ışığının toplam parlaklığını göstermektedir.

Güneşten yeni elementlerin araştırılması helyumun keşfi ile bitmedi. Janssen'in çalışmaları zamanında, bilim insanları korona spekturumundan parlak yeşil bir çizgiyide tespit ettiler. Bu çizgiye karşılık gelen elementin kimliğini açıklayamadılar ve sadece koronoda bulunduğu için onu koronyum olarak adlandırdılar.Takip eden yıllarda, başka gizemli koronal yayılma çizgileride bulundu. Koronyum problemini çözmek helyum kadar kolay olmadı, çünkü bilinen elemetlerle bu çizgiler eşleşmiyordu. 1930'ların sonunda. İsveçli fizikçi Bengt Edlen bu spektrum çizgilerinin demir, kalsiyum ve nikelinin kısmen iyonlaşmış atomlarına ait olduğunu belirledi. Çok yüksek sıcaklıklarda (milyonlarca °C) pek çok atom, bir veya daha fazla elektron kaybederek iyonlaşır. Bu nedenle, bilinmeyen yayılma çizgileri, yeni bir elementten değil, metallerin iyonlaşmalarıyla oluşan iyonlardan geliyordu. Yani, yaklaşık 80 yıl sonra, koronyum sorunu çözüldü. Sonuçta, koronyum diye bir element yoktur!



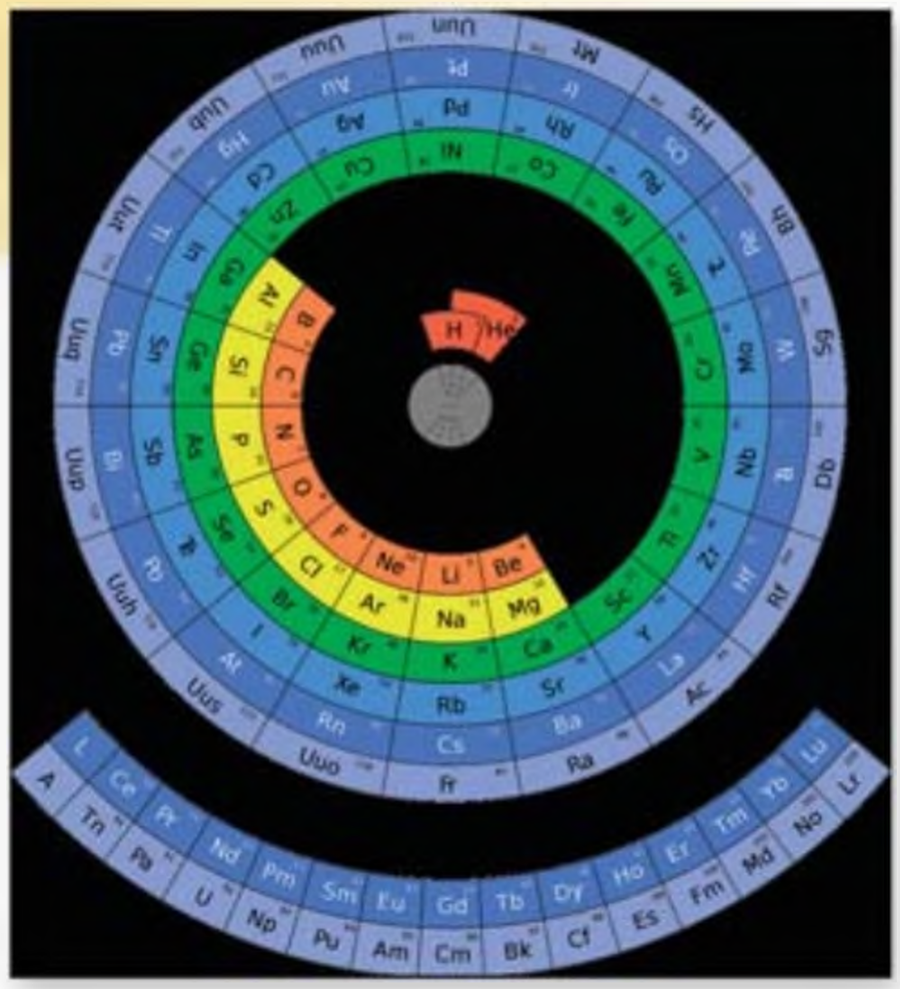
Korona, sadece birkaç dakika süren güneşin tam tutulması sırasında, görünür hale gelir.

Kimyasal İpuçları

1. Soğurma ve yayılma işlemlerini göstermek için iki enerji düzeyi sistemi (E_1 ve E_2) çiziniz.
2. Korona spektrumu yalnızca yayılma çizgileri vermesine karşın güneş spektrumunun neden yalnızca soğurma çizgileri (koyu çizgiler) verdiğini açıklayınız .
3. Yeryüzünde helyumu tespit etmek neden zordur?
4. Bilim insanları, yıldızlardaki elementlerin bolluğunu nasıl tespit edebiliyorlar?
5. Koronal yayılma çizgisi veren bir element iyonunun bilinmesiyle, korona sıcaklığını nasıl bulabiliriz.

Bölüm 8

Elementlerin Periyodik İlişkileri



Periyodik çizelge Mendeleev'den buyana, birçok farklı şekil almıştır. Dairesel şekil, merkeze doğru gidildikçe atom boyutlarının küçüldüğünü gösterir.

Bölüm Başlıkları

8.1 Periyodik Çizelgenin Gelişimi

8.2 Elementlerin Periyodik Sınıflandırılması

8.3 Fiziksel Özelliklerde Periyodik Değişim

8.4 İyonlaşma Enerjisi

8.5 Elektron İlgisi

8.6 Baş Grup Elementlerinin Kimyasal Özelliklerindeki Değişim

Toplu Bakış

- Periyodik çizelgenin gelişimi ve ondokuzuncu yüzyıl bilim insanlarının, özellikle Mendeleev'in katkıları ile başlayacağız (8.1).
- Periyodik çizelgeyi oluşturmak için, elektron dizilişinin mantıklı bir yol olduğunu ve bunun bazı kuralsızlıkları açıklayabildiğini göreceğiz (8.2).
- Daha sonra, fiziksel özelliklerde periyodik değişimleri, örneğin atom ve iyon boyutlarının etkin çekirdek yükü ile değişimini göreceğiz (8.3).
- Periyodik değişimleri incelememize, iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi gibi kimyasal özellikleri ele alarak devam edeceğiz (8.4 ve 8.5).
- Daha sonra bu bölümde kazandığımız bilgileri, belirli bir grup ve periyot boyunca baş grup elementlerinin özelliklerini sistematik olarak incelemek için uygulayacağız (8.6).

Elementlerin birçok kimyasal özellikleri onların elektron dizilişleriyle anlaşılabilir. Elektronlar atomik orbitalleri oldukça düzenli bir şekilde doldurduklarından, sodyum ve potasyum gibi benzer dizilişlere sahip olan elementlerin birçok açıdan benzer özellikler göstermeleri şaşırtıcı olmayacaktır. On dokuzuncu yüzyıl kimyacıları, elementlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin periyodik eğilimler gösterdiğini kuantum kuramı sahneye çıkmadan çok daha önceleri fark etmişlerdi. Bu kimyacılar, elektron ve protonların varlığından haberdar olmamalarına rağmen, elementlerin kimyasını sistematik hale getirme çabalarında oldukça başarılı olmuşlardı.Onların ana bilgi kaynağı, elementlerin atom kütleleri ve bilinen diğer fiziksel ve kimyasal özellikleriydi.

8.1 Periyodik Çizelgenin Gelişmesi

On dokuzuncu yüzyılda, kimyacıların atomlar ve moleküller hakkında çok az bilgileri vardı. Elektronların ve protonların varlığından ise habersizdiler. Buna rağmen atomik kütle bilgilerini kullanarak periyodik çizelge geliştirdiler. Birçok elementin atom kütlelerinin hassas ölçümleri o zamana kadar zaten yapılmıştı. Bir periyodik çizelgede atom kütlelerine göre elementlerin düzenlenmesi, kimyacılara mantıklı göründü. Kimyacılar elementlerin kimyasal davranışlarının atom kütleleriyle ilişkili olabileceğini öngördüler.

1864'de bilinen elementler atom kütlelerine göre sıralandığında her sekiz elementin benzer özellikleri olduğu İngiliz kimyacı John Newlands[†]ın dikkatini çekti. Newlands bu farklı ilişkiyi *oktavlar (sekizliler) yasası* olarak adlandırdı. Ancak, bu "yasa" kalsiyum sonrası elementler için *yeterli olmuyordu*. Bu nedenle, Newlands'ın çalışması bilimsel topluluk tarafından benimsenmedi.

1869'da Rus Kimyacı Dimitri Mendeleev[†] ve Alman Kimyacı Lothar Meyer[§] birbirlerinden bağımsız olarak elementlerin periyodik ve düzenli olarak özelliklerinin tekrarlandığı, daha ayrıntılı bir çizelge önerdiler. Mendeleev'in sınıflandırması iki nedenden dolayı Newlands'inkinde daha gelişmiş bir sınıflandırmaydı. Birincisi, elementleri özelliklerine göre daha doğru bir şekilde gruplandırmıştı. Önemli olan yönlerinden biride, henüz keşfedilmemiş olan bazı elementlerin özelliklerini tahmin edebilmesiydi. Örneğin Mendeleev, eka-alüminyum diye adlandırdığı bilinmeyen bir elementin varlığını tahmin etti. (*Eka* Sanskritçe, kelime anlamı"*ilk*"dir). Buna göre, eka-alüminyum aynı grupta alüminyumun altındaki ilk element olmalıydı. Dört yıl sonra galyum keşfedildiğinde, özelliklerinin eka-alüminyumun tahmin edilen özellikleriyle oldukça örtüştüğü görüldü. Karşılaştırmalı özellikler aşağıdaki tabloda görülmektedir.

	Eka-Alüminyum (Ea)	Galyum (Ga)
Atom kütlesi	68 akb	69,9 akb
Erime noktası	Düşük	29,78°C
Yoğunluk	5,9 g/cm^3	5,94 g/cm^3
Oksidinin formülü	Ea_2O_3	Ga_2O_3

Mendeleev'in periyodik çizelgesi bilinen 66 elementi içermektedir. 1900'lara kadar bazı boşlukları doldurmak üzere bu listeye 30'dan fazla element daha eklendi. Şekil 8.1'de elementlerin kronolojik olarak keşifleri de verilmektedir.



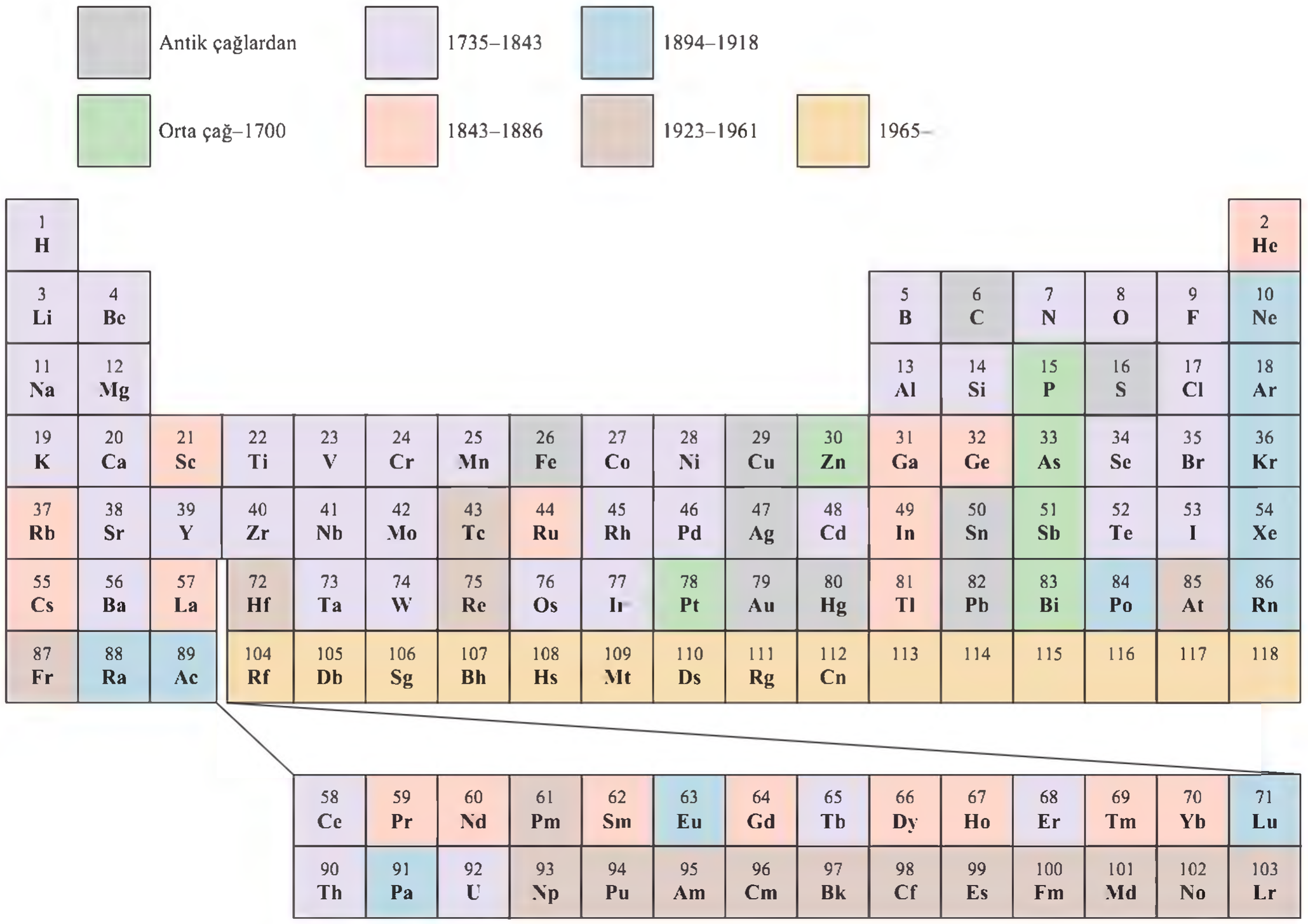
Galyum, bir insanın elinde erimektedir.(vucut sıcaklığı yaklaşık 37°C)

Ek 1'de elementlerin isimleri ve sembolleri açıklanmaktadır.

[†]John Alexander Reina Newlands (1838–1898). İngiliz kimyacı. Newlands'ın çalışmaları elementlerin sınıflandırılması için doğru yolda atılmış bir adımdı. Ne yazık ki eksikliklerinden dolayı, çok fazla eleştiriye maruz kaldı, hatta alay edildi. Bir toplantıda kendisine, elementleri ilk harflerinin sırasına göre de incelediniz mi diye soruldu! Bununla birlikte, 1887'de Newlands,katkılarından dolayı "Royal Society of London" tarafından onurlandırıldı.

[†]Dmitri Ivanovich Mendeleev (1836–1907). Rus kimyacı. Elementlerin periyodik sınıflandırılması üzerine yaptığı çalışma, çoğu tarafından on dokuzuncu yüzyılda kimyadaki en önemli gelişme olarak görülmüştür.

[§]Julius Lothar Meyer (1830–1895). Alman kimyacı. Periyodik çizelgeye olan katkılarının yanı sıra, Meyer hemoglobinin oksijene karşı olan kimyasal ilgisini de keşfetmiştir.



Şekil 8.1 *Elementlerin kronolojik olarak keşiflerini gösteren çizelge. Bu güne kadar 118 element tespit edilmiştir.*

Bu periyodik çizelge kutlanılacak bir başarı olmasına rağmen, ilk versiyonlarının, göze batan bazı tutarsızlıkları vardı. Örneğin argonun atom ağırlığı (39.95 akb) potasyumunkinden (39,10 akb) daha büyüktü. Eğer elementler artan atom ağırlıklarına göre düzenlenmiş olsaydı, argon modern periyodik çizelgede bugün potasyumun olduğu yerde olmalıydı (ön kapağın iç kısmına bakınız). Ancak, hiç bir kimyacı inert bir gaz olan argonu iki reaktif metal olan lityum ve sodyum ile aynı gruba yerleştirmez. Bu ve diğer bazı çelişkiler gözlenen periyodikliğin temelinde atom kütlesinden daha farklı bazı temel özellikların olabileceğini akla getirdi. Bu özelliğin daha sonra, Mendeleev ve çağdaşları tarafından bilinmeyen bir kavram olan, atom numarası olduğu ortaya çıkmıştır.

Rutherford, α-saçılma deneylerinden elde edilen verileri kullanarak (bak. Kesim 2.2) bir kaç elementin çekirdeğindeki pozitif yüklerin sayısını tahmin edebilmişti. Ancak bu sayıların önemi birkaç yıl anlaşılamadı. 1913'de genç bir İngiliz fizikçi olan Henry Moseley[1] yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilen elementler tarafından üretilen *X* ışınlarının frekansları ile elementin *atom numarası* arasında bir bağıntı olduğunu keşfetti. Moseley elementten yayılan *X* ışını frekansının aşağıdaki bağıntı ile gösterilebileceğini öne sürdü:

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) \tag{8.1}$$

[1]Henry Gwyn-Jeffreys Moseley (1887–1915). İngiliz fizikçi. Moseley X-ışını spektrumları ile atom numarası arasındaki bağıntıyı keşfetti. Kraliyet mühendisliğinde bir teğmendi. 28 yaşında, İngiliz seferinde, Türkiye, Gelibolu'da savaşta öldü.

Burada v yayılan X ışınının frekansı, a ve b ise her element için aynı olan sabitlerdir. Buna göre, yayılan X ışınına ait ölçülen frekansın karekökünden, elementin atom numarasını belirleyebiliriz.

Moseley bir kaç istisna dışında atom numarasının artış sırasının atom kütlesi artış sırası ile aynı olduğunu buldu. Örneğin, kalsiyum atom kütlesinin artışı sıralamasında yirminci elementtir ve onun atom numarası da 20'dir. Daha önce bilim insanlarının kafasını karıştıran uyumsuzluklar, şimdi mantıklı hale gelmişti. Argonun atom numarası 18 iken potasyumunki 19'du ve bu nedenle potasyum periyodik çizelgede argondan sonra geliyordu.

Modern periyodik çizelge, elementlerin sembollerinin yanında genellikle atom numaralarını da göstermektedir. Bildiğiniz gibi, atom numarası bir elementin atomlarındaki elektron sayılarını da gösterir. Bir elementin elektronik dizilişi, kimyasal ve fiziksel özelliklerin tekrarlanmasının anlaşılmasına da yardımcı olur. Periyodik çizelgenin önemi ve kullanılışı sayesinde hiç aşina olmadığımız bir elementin bile grup ve periyot içerisinde değişen genel özelliklerini oldukça doğru bir şekilde tahmin edebiliriz.

8.2 Elementlerin Periyodik Sınıflandırılması

Şekil 8.2'de elementlerin temel hallerinde, en dış kabuktaki elektron dağılımlarıyla birlikte periyodik çizelgenin görünüşü verilmiştir. Elementlerin elektron dağılımları daha önce Çizelge 7.3'de verilmiştir. Çizelge hidrojenle başlar ve gördüğümüz gibi alt kabuklar Şekil 7.24'de verilen sırayla dolar. Dolmakta olan alt kabuğun türüne göre elementler sınıflandırılabilir: Baş grup elementleri, soy gazlar, geçiş metalleri,

	1A																8A
1	1 H $1s^1$	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He $1s^2$
2	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^22p^1$	6 C $2s^22p^2$	7 N $2s^22p^3$	8 O $2s^22p^4$	9 F $2s^22p^5$	10 Ne $2s^22p^6$
3	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 Al $3s^23p^1$	14 Si $3s^23p^2$	15 P $3s^23p^3$	16 S $3s^23p^4$	17 Cl $3s^23p^5$	18 Ar $3s^23p^6$
4	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $4s^23d^1$	22 Ti $4s^23d^2$	23 V $4s^23d^3$	24 Cr $4s^13d^5$	25 Mn $4s^23d^5$	26 Fe $4s^23d^6$	27 Co $4s^23d^7$	28 Ni $4s^23d^8$	29 Cu $4s^13d^{10}$	30 Zn $4s^23d^{10}$	31 Ga $4s^24p^1$	32 Ge $4s^24p^2$	33 As $4s^24p^3$	34 Se $4s^24p^4$	35 Br $4s^24p^5$	36 Kr $4s^24p^6$
5	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $5s^24d^1$	40 Zr $5s^24d^2$	41 Nb $5s^14d^4$	42 Mo $5s^14d^5$	43 Tc $5s^24d^5$	44 Ru $5s^14d^7$	45 Rh $5s^14d^8$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $5s^14d^{10}$	48 Cd $5s^24d^{10}$	49 In $5s^25p^1$	50 Sn $5s^25p^2$	51 Sb $5s^25p^3$	52 Te $5s^25p^4$	53 I $5s^25p^5$	54 Xe $5s^25p^6$
6	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La $6s^25d^1$	72 Hf $6s^25d^2$	73 Ta $6s^25d^3$	74 W $6s^25d^4$	75 Re $6s^25d^5$	76 Os $6s^25d^6$	77 Ir $6s^25d^7$	78 Pt $6s^15d^9$	79 Au $6s^15d^{10}$	80 Hg $6s^25d^{10}$	81 Tl $6s^26p^1$	82 Pb $6s^26p^2$	83 Bi $6s^26p^3$	84 Po $6s^26p^4$	85 At $6s^26p^5$	86 Rn $6s^26p^6$
7	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac $7s^26d^1$	104 Rf $7s^26d^2$	105 Db $7s^26d^3$	106 Sg $7s^26d^4$	107 Bh $7s^26d^5$	108 Hs $7s^26d^6$	109 Mt $7s^26d^7$	110 Ds $7s^26d^8$	111 Rg $7s^26d^9$	112 Cn $7s^26d^{10}$	113 $7s^27p^1$	114 $7s^27p^2$	115 $7s^27p^3$	116 $7s^27p^4$	117 $7s^27p^5$	118 $7s^27p^6$

58 Ce $6s^24f^15d^1$	59 Pr	60 Nd	61 Pm $6s^24f^5$	62 Sm	63 Eu $6s^24f^7$	64 Gd $6s^24f^75d^1$	65 Tb $6s^24f^9$	66 Dy $6s^24f^{10}$	67 Ho $6s^24f^{11}$	68 Er $6s^24f^{12}$	69 Tm $6s^24f^{13}$	70 Yb $6s^24f^{14}$	71 Lu $6s^24f^{14}5d^1$
90 Th $7s^26d^2$	91 Pa $7s^25f^26d^1$	92 U $7s^25f^36d^1$	93 Np $7s^25f^46d^1$	94 Pu $7s^25f^6$	95 Am $7s^25f^7$	96 Cm $7s^25f^76d^1$	97 Bk $7s^25f^9$	98 Cf $7s^25f^{10}$	99 Es $7s^25f^{11}$	100 Fm $7s^25f^{12}$	101 Md $7s^25f^{13}$	102 No $7s^25f^{14}$	103 Lr $7s^25f^{14}6d^1$

Şekil 8.2 *Elementlerin temel hal electron dağılımları. Basitleştirmek amacıyla sadece en dış elektronların dağılımları gösterilmiştir.*

lantanitler ve aktinitler gibi. ***Baş grup elementleri*** *1A'dan 7A grubuna kadar olan elementleri içerir ve bu elementlerin hepsinde, en yüksek ana kuantum sayısının s ve p alt kabukları tam olarak dolmamıştır.* Helyumu saymazsak, soy gazların (8A grubu elementleri) hepsinde *p* alt kabuğu tam olarak dolmuştur. (Elektron dağılımları helyum için $1s^2$, diğer soy gazlar için ise ns^2np^6'dır. Burada *n* en dış kabuğun ana kuantum sayısıdır

Geçiş metalleri 1B ve 3B'den 8B'ye kadar olan elementlerdir. Bunların d alt kabukları tam dolmamıştır ve tam dolu olmayan *d* alt kabuklarını kullanarak kolayca katyon oluştururlar. (Bu metaller bazen *d*-bloğu geçiş elementleri olarak da isimlendirilirler). Periyodik çizelgedeki geçiş metallerinin düzensiz numaralanması (yani 3B-8B ve bunu takiben 1B-2B yazılması) bu elementlerin en dış elektron dizilimlerinin baş grup elementlerden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin skandiyum ve galyum her ikisi de üç adet en dış elektrona sahiptirler. Ancak farklı çeşit atom orbitale sahip olduklarından. farklı gruplara yerleştirilmişlerdir (3B ve 3A). Demir (Fe), kobalt (Co) ve nikel (Ni) metalleri bu sınıflandırmaya uymadığından hepside Grup 8B'ye yerleştirilmişlerdir. 2B grubu elementleri Zn, Cd ve Hg'dir. Bu elementler ne baş grup elementi nede geçiş metalidirler. Bu gruptaki metallerin özel bir isimleri yoktur. Unutmamak gerekir ki, A ve B grubu şeklindeki gösterimin evrensel bir gösterim değildir. Avrupa'da Amerikan kabülünün tersine baş grup elementleri için pratik olarak B ve geçiş metalleri için A kullanılır. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) grupların sırayla 1'den 18'e kadar numaralandırılmasını önermiştir (Şekil 8.2'ye bakınız). Bu öneri uluslar arası kimya toplumunda büyük tartışmalara yol açmış olup avantaj ve sakıncaları daha bir süre tartışılacaktır. Bu kitapta biz Amerikan kabulünü kullanacağız.

Lantanitler ve aktinitler tam dolu olmayan *f* alt kabuklarına sahip olmalarından dolayı bazen *f*-bloğu geçiş elementleri olarak da isimlendirilirler. Şekil 8.3'de görüldüğü gibi bu elementler ayrı gruplandırılmıştır.

Elementlerin kimyasal etkinlikleri büyük oranda, *en dış elektronlar* olan ***değerlik elektronları*** ile belirlenir. Baş grup elementleri için, değerlik elektronları işgal edilen en yüksek *n* kabuğundaki elektron sayılarıdır. Bir atomda değerlik elektronları haricindeki bütün elektronlar ***iç elektronlar*** veya *göbek elektronlar* olarak adlandırılır. Eğer baş grup elementlerin elektron dağılımlarına tekrar bakacak olursak,net bir model ortaya çıkar: belirli bir gruptaki bütün elementler aynı sayı ve türde değerlik elektronlarına sahiptirler. Değerlik elektronları dağılımındaki benzerlik, aynı gruptaki elementlerin kimyasal davranış açısından birbirlerine benzemelerine yol açar. Buna göre, örneğin alkali metaller (Grup 1A metalleri) hepside aynı ns^1 değerlik elektron dağılımına sahiptirler (Çizelge 8.1). Bu grup metallerinin hepside bir elektron kaybetme eğiliminde olup tek yüklü katyonlar oluştururlar. Benzer şekilde, toprak alkalı metaller (Grup 2A metalleri) hepside ns^2 elektron dağılımına sahip olup iki elektron kaybederek iki yüklü katyonlar oluşturma eğilimindedirler. Ancak sadece "grup numarasına" bakarak elementlerin bu özelliklerini tahmin etmede çok dikkatli olmalıyız. Örneğin, Grup 4A'da bulunan elementler hepside ns^2np^2 elektron dağılımına sahiptirler, ancak elementlerin kimyasal özellikleri arasında önemli farklılıklar vardır. Örneğin karbon bir ametaldir, silisyum ve germanyum yarı metaldir, kalay ve kurşun metaldirler.

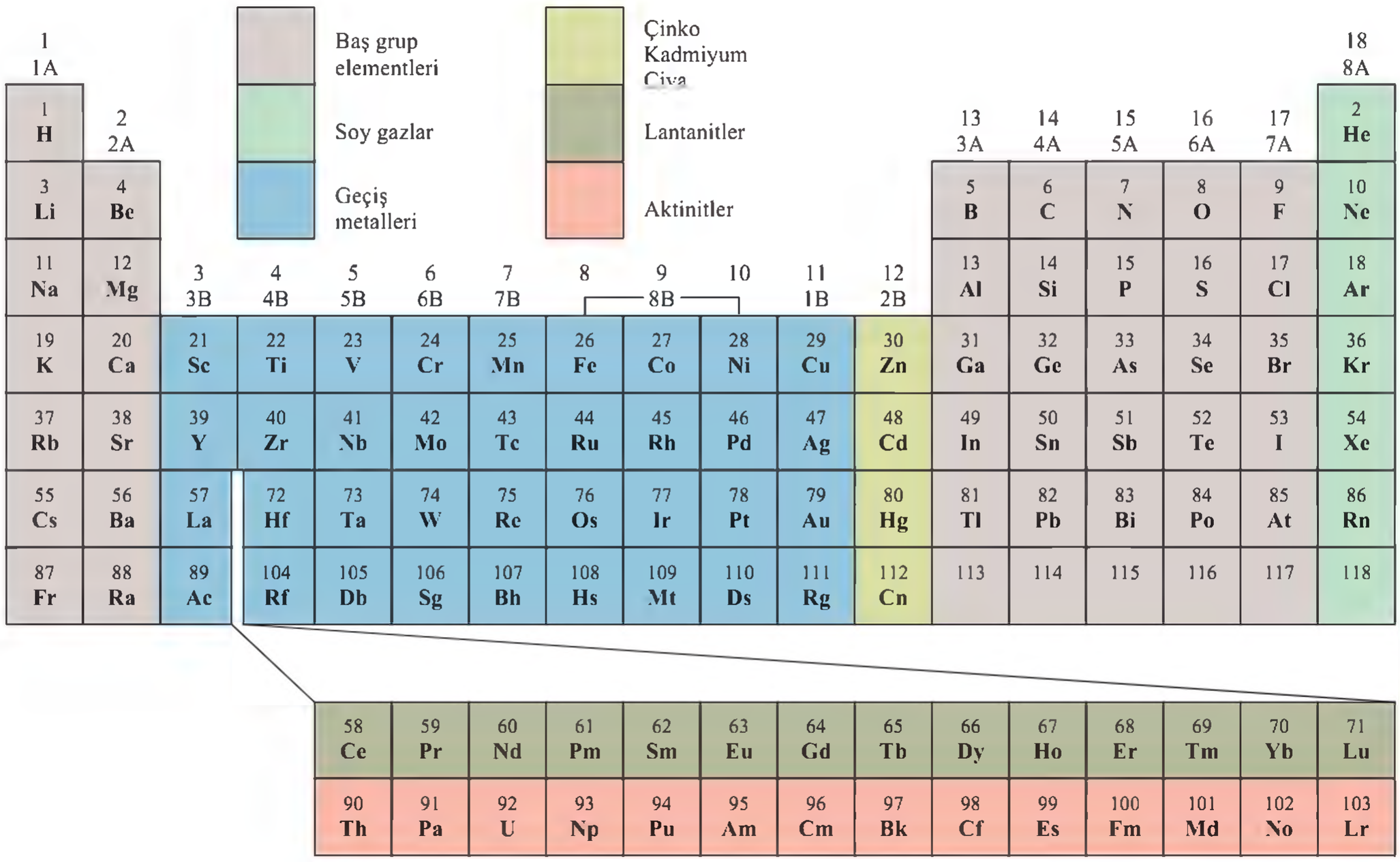
Baş grup elementlerinin değerlik elektronları, en yüksek temel enerji seviyesi olan, *n*'deki elektronlardır.

Çizelge 8.1

1A Grubu ve 2A Grubu Elementlerinin Elektron Dağılımları

Grup 1A		Grup 2A	
Li	$[He]2s^1$	Be	$[He]2s^2$
Na	$[Ne]3s^1$	Mg	$[Ne]3s^2$
K	$[Ar]4s^1$	Ca	$[Ar]4s^2$
Rb	$[Kr]5s^1$	Sr	$[Kr]5s^2$
Cs	$[Xe]6s^1$	Ba	$[Xe]6s^2$
Fr	$[Rn]7s^1$	Ra	$[Rn]7s^2$

Bir grup olarak, soy gazlar çok benzer davranışlar gösterirler. Helyum ve neon kimyasal olarak inert iken diğer soy gazların oluşturdukları birkaç bileşik bilinmektedir. Kimyasal olarak reaktif olmamaları, tamamen dolu olan *ns* ve *np* alt kabuklarından dolayı kazandıkları büyük kararlılıktandır. Geçiş metallerinin dış elektron dağılımları, grup içerisinde daima aynı değildir ve aynı periyot içerisinde bir metalden diğerine geçerken elektron dağılımlarının değişimi, bir düzen göstermez. Bunun



Şekil 8.3 *Elementlerin sınıflandırılması. 2B grubu elementlerinin geçiş metallerinin özelliklerini taşımadıkları halde çoğunlukla geçiş metali olarak sınıflandırıldıklarına dikkat ediniz.*

nedeni, bu metallerin tümünün tam dolu olmayan *d* alt kabuklarına sahip olmalarıdır. Lantanit ve aktinit elementleri tam dolu olmayan *f* alt kabuklarına sahip olmalarından dolayı, birbirlerine benzerlik gösterirler.

Örnek 8.1

Bir element atomu 15 elektrona sahiptir. Aşağıdaki soruları periyodik çizelgeye bakmadan yanıtlayınız: (a) Bu elementin temel halindeki elektron dağılımı nasıldır? (b) element nasıl sınıflandırılabilir? (c) Element diyamanyetik mi yoksa paramanyetik midir?

İzlenecek Yol (a) Kesim 7.9'da elementlerin kurulması (inşası) ilkesini görmüştük. Baş kuantum sayısı $n = 1$'den başlayarak, elementlerin elektron dağılımlarını yazacağız ve bütün elektronları yerleştirinceye kadar da devam edeceğiz. (b) Baş grup elementlerinin, geçiş elementlerinin ve soy gazların elektron dağılımlarının karakteristikleri nelerdir? (c) En dış kabuktaki elektronların eşleşme şemasını inceleyiniz. Bir elementin diyamanyetik mi yoksa paramanyetik mi olacağını hangi faktör belirler?

Çözüm (a) $n = 1$ için 2 elektron alan bir tane 1*s* orbitali olduğunu biliyoruz. Aynı şekilde, $n = 2$ için 2 elektron alan bir tane 2*s* orbitali ve toplam 6 elektron alan üç tane 2*p* orbitali vardır. Ayrıca $n = 3$ için 2 elektron kapasiteli bir tane 3*s* orbitali vardır. Buraya kadar orbitallere yerleşen elektronların sayısı; $2 + 2 + 6 + 2 = 12$ tanedir. Geriye kalan $15 - 12 = 3$ elektron da 3p orbitallerine yerleşir. Elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ şeklindedir.

(Devamı)

(b) $3p$ alt kabuğu tam dolu olmadığından, bu bir baş grup elementidir. Verilen bilgiye dayanarak bu elementin bir metal mi, ametal mi yoksa bir yarı metal mi olduğunu söyleyemeyiz.

(c) Hund kuralına göre $3p$ orbitallerindeki üç elektron aynı spine sahiptir. Bu nedenle element paramanyetikdir.

Kontrol (b) Bir geçiş metalinin tam dolmamış d alt kabuklarına, bir soy gazın ise tam dolu dış kabuğa sahip olduğuna dikkat ediniz. (c) Bir elementin atomlarının tek sayıda elektrona sahip olduklarında paramanyetik olacağını hatırlayınız.

Benzer problem: 8.20.

Alıştırma Bir elementin atomu 20 elektrona sahiptir. (a) Elementin temel haldeki elektron dağılımını yazınız, (b) elementi sınıflandırınız, (c) elementin diyamanyetik mi yoksa paramanyetik mi olduğunu belirtiniz.

Kimyasal Eşitliklerde Serbest Elementlerin Gösterimi

Kimyacıların elementleri temel hal elektron dağılımlarına göre, bir kimyasal tepkime içerisinde serbest elementler olarak metal, yarı metal ve ametal diye sınıflandırmalarına bir bakalım. Metaller bağımsız molekül birimi şeklinde olmadıklarından, bir kimyasal tepkime içerisinde daima onların basit formüllerini kullanırız. Basit formül ise, o elementi gösteren simge ile aynıdır. Örneğin, demirin basit formülü Fe, elementin simgesi ile aynıdır.

Ametaller için tek bir kural yoktur. Örneğin karbonda karbon atomları üç boyutlu ağ yapısında olmasına rağmen, kimyasal tepkimedeki karbon elementini basit formülü olan C'yi kullanarak gösteririz. Fakat hidrojen, azot, oksijen ve halojenler iki atomlu moleküller halinde olup, tepkimelerde onların bu molekül formüllerini H_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2 şekilde gösteririz. Fosforun kararlı hali P_4 molekülü olup tepkimelerde P_4'ü kullanırız. Kükürt için tepkimelerde, kimyacılar kararlı hal olan S_8 yerine genellikle S basit formülünü kullanırlar. Buna göre, kükürdün aşağıdaki yanma tepkimesi yerine,

Unutmayınız ki, kükürdün yanmasına ait olan bu iki eşitlik, özdeş stokiyometriye sahiptir. Her iki eşitlik aynı kimyasal sistemi açıkladığından, bu yazma şekilleri şaşırtıcı olmamalıdır. Her iki durumda, kükürt atomları kendisinin iki katı oksijen atomlarıyla tepkimeye girmektedirler.

$$S_8(k) + 8O_2(g) \longrightarrow 8SO_2(g)$$

genellikle şu tepkimeyi yazarız:

$$S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Bütün soy gazlar tek atomlu türler olarak bulunurlar. Buna göre onlar için He, Ne, Kr, Xe, ve Rn simgelerini kullanırız. Yarı metallerde metaller gibi hepsi karmaşık üç boyutlu ağ yapısındadırlar ve biz onları da B, Si, Ge gibi basit formülleri ile gösteririz.

Katyon ve Anyonların Elektron Dağılımları

Birçok iyonik bileşik, tek atomlu anyonlar ve katyonlardan oluşmuştur. Bu bilgi iyonik türlerin elektron dağılımlarını yazabilmemize yardımcı olur. Katyon ve anyonların temel hal elektron dağılımlarını yazarken, tıpkı nötür atomlarda olduğu gibi, Pauli dışlama ilkesi ve Hund kuralına uygun olarak bunu gerçekleştiririz. İyonları iki grupta inceleyebiliriz.

Baş Grup Elementlerden Türeyen İyonlar

Çoğu baş grup element atomundan katyon oluşurken, dış kabukları soy gaz elektron dağılımı olan ns^2np^6 ya ulaşır. Bir baş grup elementinden bir katyon oluşurken, en

yüksek n sayısına sahip kabuktan bir ya da daha fazla elektron uzaklaşır. Bazı atomlar ve karşılık gelen katyonların elektron dağılımları aşağıdadır:

Na: $[Ne]3s^1$ Na^+: [Ne]
Ca: $[Ar]4s^2$ Ca^{2+}: [Ar]
Al: $[Ne]3s^23p^1$ Al^{3+}: [Ne]

Her bir iyonun kararlı bir soy gaz yapısına sahip olduğuna dikkat ediniz.

Anyon oluşumunda ise, en yüksek n sayısına sahip ve kısmen dolu elektron tabakasına bir ya da daha fazla elektron gelir.

H: $1s^1$ H^-: $1s^2$ veya [He]
F: $1s^22s^22p^5$ F^-: $1s^22s^22p^6$ veya [Ne]
O: $1s^22s^22p^4$ O^{2-}: $1s^22s^22p^6$ veya [Ne]
N: $1s^22s^22p^3$ N^{3-}: $1s^22s^22p^6$ veya [Ne]

Bu anyonların hepsi kararlı soy gaz dağılımlarına sahiptir. F^-, Na^+ ve Ne türlerinin aynı elektron dağılımına. Al^{3+}, O^{2-} ve N^{3-} türlerinin de yine aynı elektron dağılımına sahip olduklarını unutmayınız. *Aynı sayıda elektrona sahip* ve dolayısıyla *aynı temel hal elektron dağılımı ile gösterilen* böyle türlere ***izoelektronik*** denir. Buna göre H ve He izoelektroniktir.

Geçiş Metallerinden Türemiş Katyonlar

Kesim 7.9'da ilk sıradaki geçiş metallerinde, (Sc'dan Cu'a kadar) $3d$ orbitallerinden önce daima $4s$ orbitallerinin dolduğunu gördük. Mangan elementini göz önüne alırsak, elektron dağılımı $[Ar]4s^23d^5$ dir. Mn^{2+} iyonu oluştuğu zaman, iki elektronun $3d$ orbitallerinden uzaklaşacağını ve oluşan iyonun elektron dağılımının $[Ar]4s^23d^3$ olacağını bekleriz. Halbuki, Mn^{2+} iyonunun elektron dağılımı $[Ar]3d^5$ dir! Bunun sebebi, nötü bir atomdaki elektron-elektron ve elektron-çekirdek etkileşimlerinin iyonlarında olduğundan oldukça farklı olmasıdır. Bu nedenle örneğin Mn'da $3d$ orbitallerinden önce daima $4s$ orbitalleri dolmasına rağmen, $3d$ orbitali $4s$ orbitalinden daha kararlı olduğu için, Mn^{2+} iyonu oluşurken elektronlar $3d$ orbitalinden değil, $4s$ orbitalinden uzaklaşırlar. Bu nedenle, bir geçiş metali atomundan bir katyon oluştuğu zaman, elektronlar daima önce ns orbitalinden ve daha sonra $(n-1)d$ orbitalinden uzaklaşırlar.

Geçiş metallerinin çoğunun birden çok katyon oluşturabildiğini ve oluşan katyonların kendilerinden önceki soy gazlarla çoğu kez izoelektronik olmadığını unutmayınız.

Unutmayınız ki, geçiş metallerinde elektronların dolma sırasına bakarak elektronların uzaklaşma sırası tayin ve tahmin edilemez. Bu metallerde $(n-1)d$ elektronlarından önce ns elektronları kaybedilir.

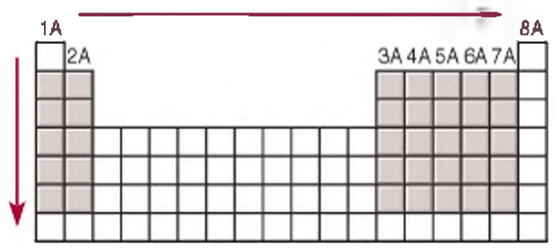
Kavramların Değerlendirilmesi

Verilen şu tanımlamalara uyan elementleri belirleyiniz: (a) Kr ile izoelektronik olan bir toprak alkali metal iyonu. (b) K^+ ile izoelektronik olan bir -3 yüklü anyon. (c) Co^{3+} ile izoelektronik olan bir $+2$ yüklü iyon

8.3 Fiziksel Özelliklerdeki Periyodik Değişiklikler

Daha önce gördüğümüz gibi, elementlerin elektron dağılımları artan atom numarasıyla birlikte periyodik değişimler göstermektedir. Bu nedenle fiziksel ve kimyasal davranışlarda da periyodik değişiklikler vardır. Bu kesimde ve bundan sonraki iki kesimde, aynı grup veya periyottaki elementlerin bazı fiziksel özelliklerini ve elementlerin kimyasal davranışlarını etkileyen başka özellikleri inceleyeceğiz. Öncelikle, birçok atom özelliği üzerinde doğrudan etkili olan etkin çekirdek yükü kavramına bakacağız.

Etkin Çekirdek Yükü



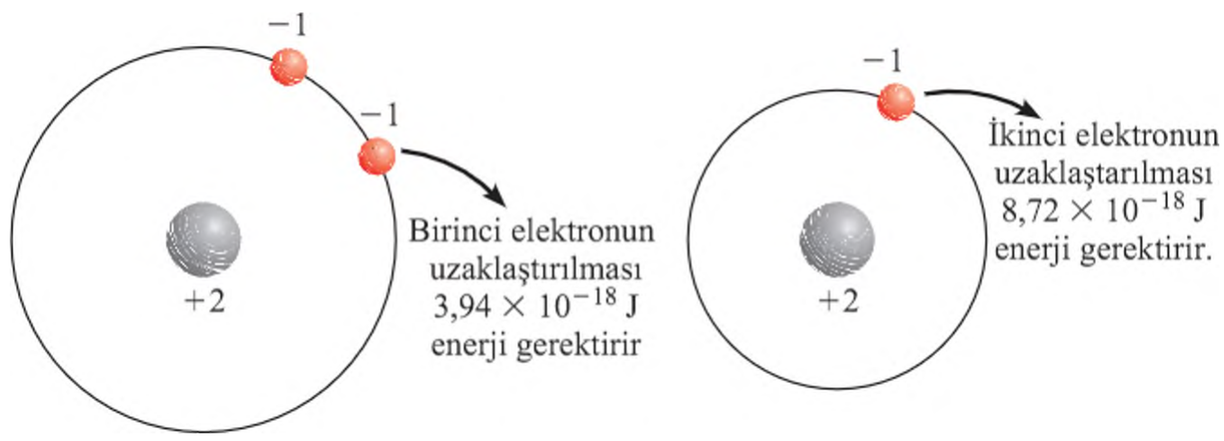
Baş grup elementlerinde etkin çekirdek yükü grupta yukarıdan aşağıya, periyotta ise soldan sağa doğru artar.

Bölüm 7'de, çok elektronlu atomlarda dış-kabuk elektronları üzerine, çekirdeğe yakın elektronların sahip olduğu perdeleme etkisini tartıştık. Elektronların perdelemesi, çekirdekteki pozitif yüklü protonlar ve dış kabuk elektronları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini azaltır. **Etkin çekirdek yükü (Z_{et})**, *gerçek çekirdek yükü(Z) ve dış yörünge elektronlarının itme kuvvetleri (perdelenme) dikkate alındığında, bir elektron tarafından hissedilen çekirdek yüküdür.* Genel olarak etkin çekirdek yükü, Z_{et} şöyle verilir:

$$Z_{et} = Z - \sigma \qquad (8.2)$$

Burada σ (sigma) *perdeleme sabiti* olarak isimlendirilir. Perdeleme sabiti sıfırdan büyük Z'den küçüktür.

Elektron perdelemesini göstermenin bir yolu da helyum atomundan iki elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan enerjinin miktarını hesaplamaktır. Yapılan ölçümler birinci elektronun uzaklaştırılması için $3{,}94 \times 10^{-18}$ J ve ikincisi için $8{,}72 \times 10^{-18}$ J enerji gerektiğini göstermiştir. Birinci elektron uzaklaştırıldığında perdeleme etkisi yokken, ikinci elektron +2 çekirdek yükünün etkisinin tümünü hissetmektedir.



1s ve 2s orbitallerinin radyal olasılık eğrileri için Şekil 7.27'ye bakınız.

İç elektronlar çekirdeğe değerlik elektronlarından daha yakın olduklarından iç elektronlar değerlik elektronlarını değerlik elelktronlarının birbirini perdelemesinden daha çok perdelerler. Li'dan Ne'a kadar olan ikinci periyot elementlerini düşününüz. Soldan sağa doğru giderken, iç elektronların ($1s^2$) sayısı sabit kalırken, çekirdek yükü artar. Ancak ilave edilen elektronlar değerlik elektronları olduğundan ve bu elektronlar birbirini çok iyi perdelemediğinden, periyot boyunca ilerlerken net etki, değerlik elektronlarının gittikçe daha fazla etkin çekirdek yüküne maruz kalması olacaktır. Bu durum şöyle özetlenebilir:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
Z_{et}	1.28	1.91	2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76

Belirli bir elektron ile çekirdek arasındaki çekme kuvveti etkin çekirdek yüküne doğrudan, aralarındaki mesafeye ise karekökünün tersi ile bağlıdır.

Etkin çekirdek yükü bir grupta aşağıya doğru gidildikçe de artar. Ancak, değerlik elektronları şimdi keskin bir şekilde artan büyük n kabuklarına ekleneceğinden, gerçekte çekirdek ile değerlik elektronları arasındaki elektrostatik çekim azalır.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Z	3	11	19	37	55
Z_{et}	1.28	2,51	3.50	4.98	6.36

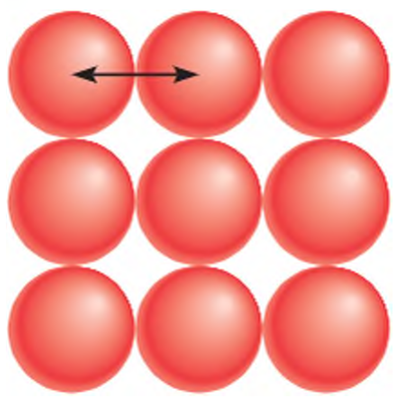
Atom Yarıçapları

Yoğunluk, erime noktası ve kaynama noktası gibi fiziksel özelliklerin bir bölümü atomun büyüklüğüne (hacmine) bağlıdır. Ancak atom hacmini tanımlamak oldukça zordur. Bölüm 7'de gördüğümüz gibi bir atomdaki elektron yoğunluğu çekirdekten dışarıya doğru azalarak uzanır. Atomun hacmini, çekirdek çevresindeki elektron yoğunluğunun %90'ını içeren hacim olarak düşünebiliriz. Bir atomun boyutunu o atomun yarıçapına bağlı olarak tanımlayabiliriz. ***Atomun yarıçapını****, komşu iki metal atomunun veya iki atomlu bir molekülün, çekirdekleri arasındaki uzaklığın yarısı olarak tanımlarız.*

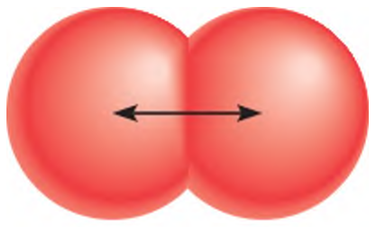
Üç boyutlu bir ağ örgüsü olacak şekilde birbirine bağlanmış olan atomların yarıçapı, komşu atomların çekirdekleri arasındaki uzaklığın yarısıdır [Şekil 8.4(a)]. Örneğin, basit bir iki atomlu molekülde, elementlerin atom yarıçapı, molekülü oluşturan iki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklığın yarısıdır [Şekil 8.4(b)].

Şekil 8.5 bazı elementlerin periyodik çizelgedeki yerlerine göre atom yarı çaplarını vermektedir. Şekil 8.6 ise bu elementlerin atom numaralarına karşı atom çaplarının grafiğe geçirilmiş halini göstermektedir. Burada periyodik eğilimler görülmektedir. İkinci periyot elementlerini ele alalım. Soldan sağa doğru gidildikçe etkin çekir-

Animasyon
Atom ve İyon Yarıçapı

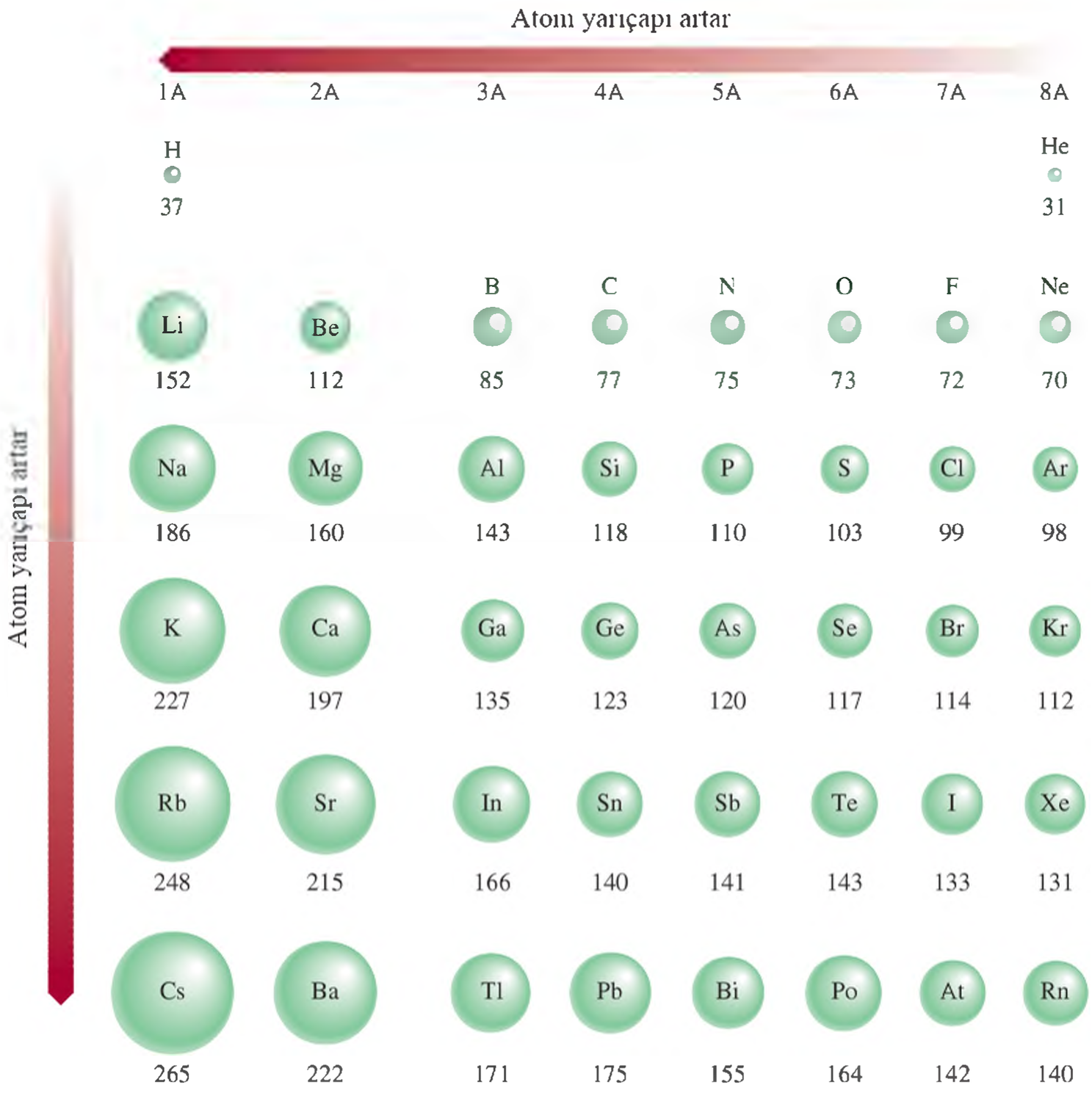


(a)

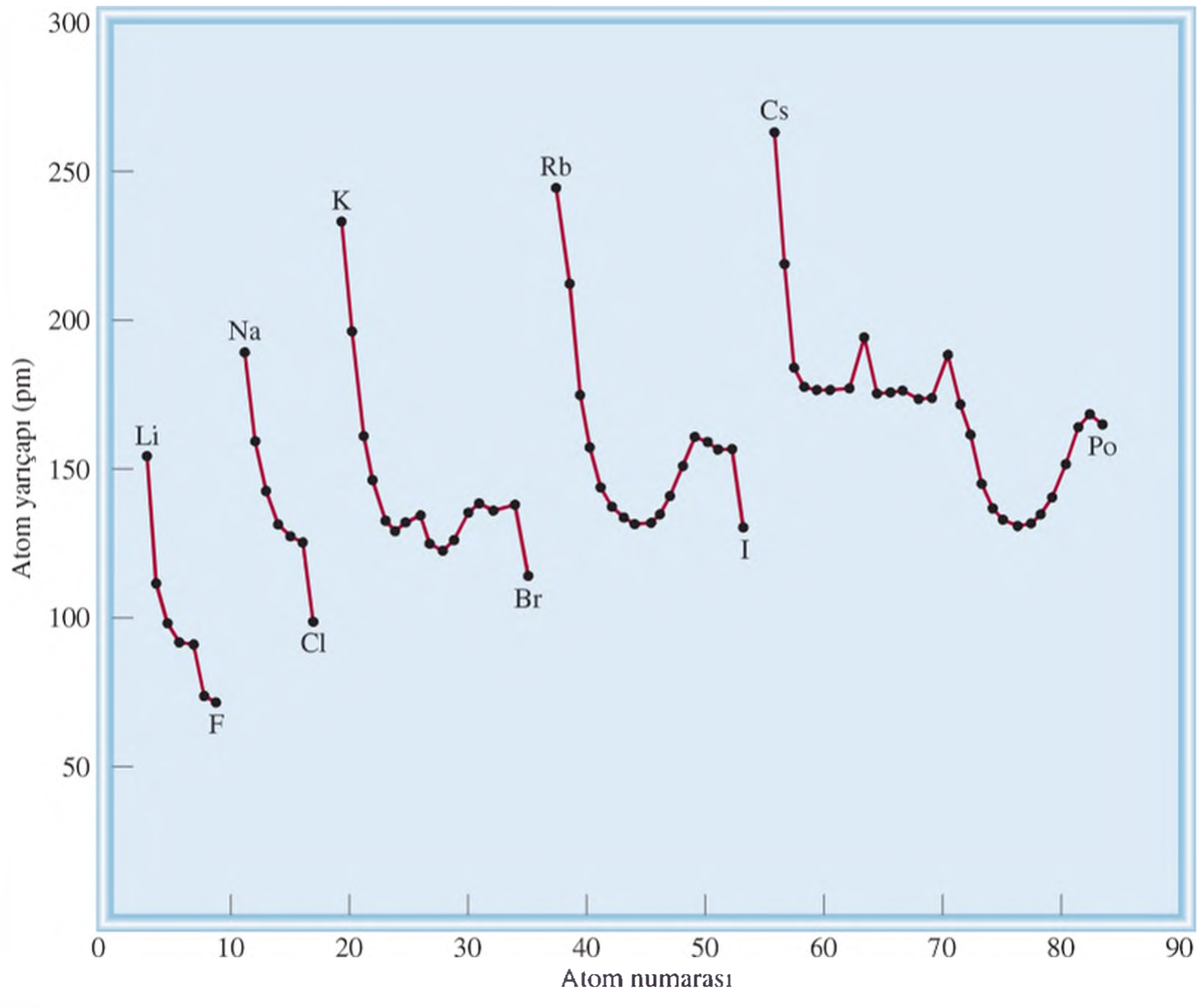


(b)

Şekil 8.4 *(a) Metallerde, örneğin polonyumda atom yarıçapı yan yana duran iki atomun merkezleri arasındaki uzaklığın yarısı olarak tanımlanır. (b) İyot gibi iki atomlu molekülleri olan elementlerde, atomun yarıçapı moleküldeki atomların merkezleri arasındaki uzaklığın yarısıdır.*

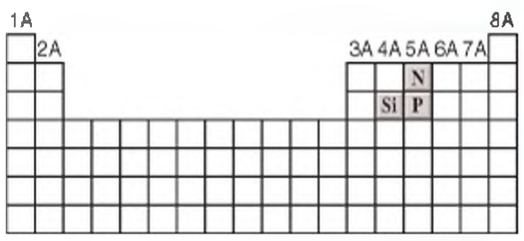


Şekil 8.5 *Periyodik çizelgedeki yerlerine, göre baş grup elementlerinin atom yarıçapları (pikometre olarak). Atom yarıçaplarının sayısal büyüklüğünün genel bir eğilim göstermediğine dikkat ediniz. Sadece atom yarıçapındaki değişme eğilimleri üzerinde duracağız, onların kesin değerleri üzerinde değil.*



Şekil 8.6 *Elementlerin atom numaralarına karşı, atom yarıçapları (pikometre olarak).*

dek yükü artacağından, eklenen değerlik elektronu bir öncekine göre çekirdek tarafından daha güçlü çekilecektir. Buna göre, atom yarıçapının Li'dan Ne'a doğru gidildikçe azalmasını bekleriz ve gerçekte de durum böyledir. Bir grup içerisinde, atom numaraları arttıkça atom yarıçapları da artar. Grup 1A'daki alkali metaller için, değerlik elektronları *ns* orbitalinde yer alır. Temel kuantum sayısı *n* arttıkça orbital boyutuda arttığından, atom yarıçapının boyutu, etkin çekirdek yükünün Li'dan Cs'a doğru artmasına rağmen, artar.



Örnek 8.2

P, Si, N atomlarını periyodik çizelgeyi kullanarak artan atom yarı çaplarına göre sıralayınız.

İzlenecek Yol Periyodik çizelgedeki grup ve periyotta atom yarıçapları ne yönde değişir? Bu elementlerden hangileri aynı grupta, hangileri aynı periyottadır?

Çözüm Şekil 8.1'de görüldüğü gibi N ve P aynı gruptadır (Grup 5A). Bu nedenle N'un yarıçapı P'dan daha küçüktür (bir gruptan aşağıya inildikçe atom yarıçapları artar). Si ve P'un her ikisi de üçüncü periyottadır. Si, P'un solundadır. Bu nedenle de P'un yarıçapı Si'dan daha küçüktür (bir periyotta soldan sağa doğru gidildikçe atom yarıçapları azalır). Bu sonuçlara göre, sıralama $N < P < Si$ şeklinde olmalıdır.

Alıştırma C, Li, Be atomlarını, azalan atom yarıçaplarına göre sıralayınız.

Kavramların Değerlendirilmesi

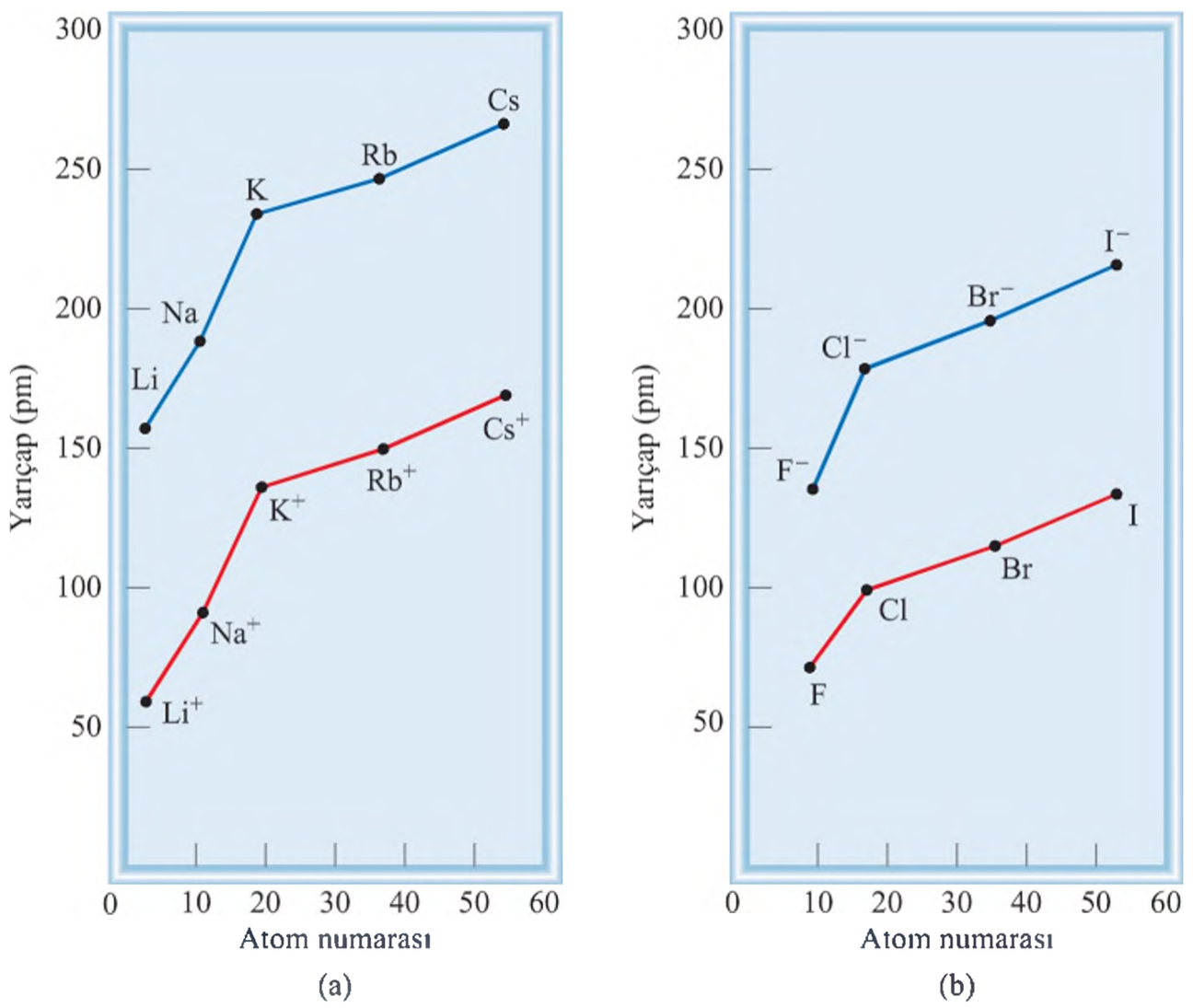
Verilen şu atom çiftlerinin boyutlarını karşılaştırınız: (a) Be, Ba; (b) Al, S; (c) ^{12}C, ^{13}C

İyonik Yarıçaplar

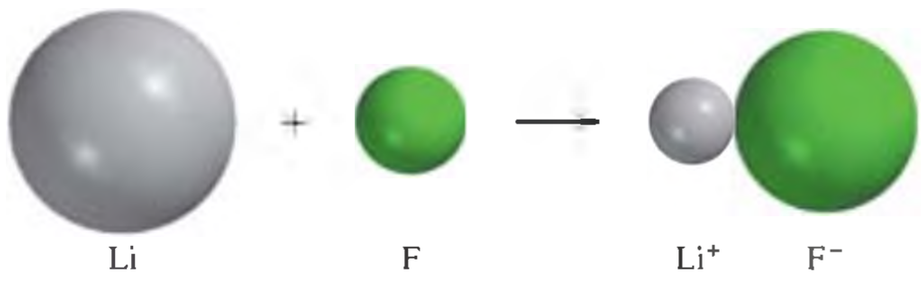
İyon yarıçapı; *bir katyon veya bir anyonun yarıçapıdır.* Bu yarıçaplar X- ışını kırınımı (bak. Bölüm 11) yöntemiyle ölçülebilir.İyon yarıçapları iyonik bir bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler. Örneğin, iyonik bir bileşiğin üç boyutlu yapısı, bileşiği oluşturan katyon ve anyonların bağıl büyüklüklerine bağlıdır.

Nötür bir atom bir iyona dönüştüğünde, hacminin değişmesini bekleriz. Eğer atomlar elektron alır ve bir anyon oluşursa, hacimleri (yarıçapı) artar. Çünkü çekirdek yükü aynı kalırken, gelen elektron veya elektronların neden olduğu itme kuvvetleri elektron bulutunun hacmini genişletir. Diğer taraftan, atomdan bir veya daha fazla elektron uzaklaşırsa, elektron itmesi azalır. Ancak çekirdek yükü aynı kaldığından elektron bulutu büzüşür ve katyonun hacmi nötür atomdan daha küçük olur. Şekil 8.7 alkali metallerin katyonlarına, halojenlerin de anyonlarına dönüştüklerinde hacimlerinde meydana gelen değişimleri göstermektedir. Şekil 8.8, bir lityum atomu ile bir flor atomunun tepkimeye girerek LiF oluşturduğunda hacimlerde meydana gelen değişimleri göstermektedir.

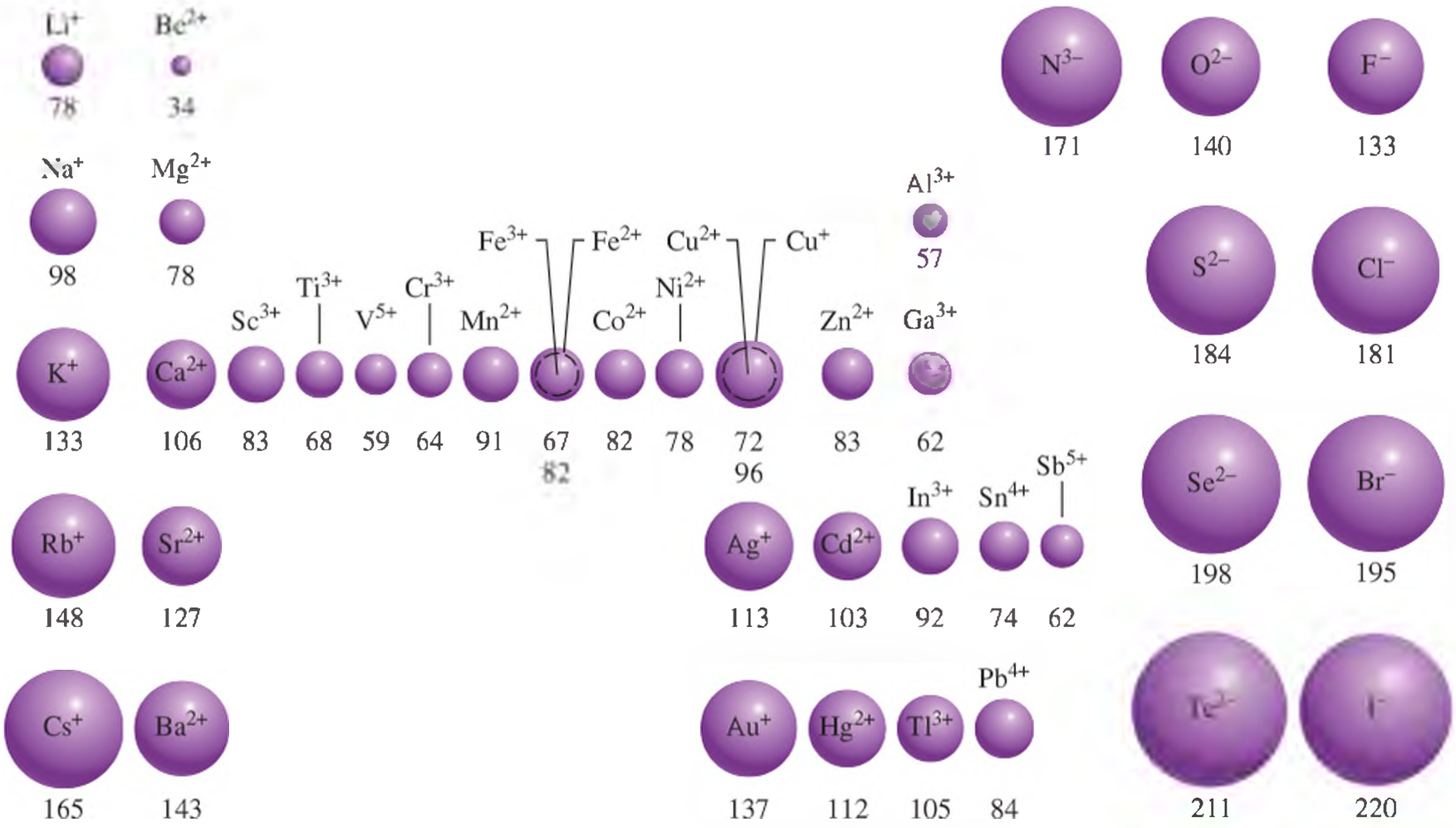
Şekil 8.9, periyodik çizelgedeki yerlerine göre, bazı çok bilinen elementlerden türetilmiş iyonların iyon yarıçaplarını göstermektedir. Buradan, atom ve iyon çapları arasında paralel bir eğilim olduğunu görebiliriz. Örneğin, bir grup içerisinde yukarıdan aşağı-



Şekil 8.7 *Atom yarıçaplarıyla iyonik yarıçapların karşılaştırılması. (a) Alkali metaller ve alkali metal katyonları. (b) Halojenler ve halejenür iyonları.*



Şekil 8.8 *Li ve F'dan LiF oluşurken, Li ve F boyutlarının değişimi.*



Şekil 8.9 *Periyodik çizelgedeki tanınmış bazı element iyonlarının, çizelgedeki yerlerine göre, pikometre olarak yarıçapları.*

İzoelektronik iyonlar için, iyonların boyutu çekirdeklerindeki proton sayılarına değil, elektron bulutunun büyüklüğüne bağlıdır.

ya doğru hem atom hem de iyon yarıçapları artar. Eğer izoelektronik iseler, farklı gruplardaki elementlerden türemiş olan iyonların, hacimleri karşılaştırılabilir. İzoelektronik iyonlarda katyonlar anyonlardan daha küçük hacme sahiptir. Örneğin, Na^+ iyonu F^- den daha küçüktür. Bu iyonların her ikisi de aynı sayıda elektrona sahiptir (izoelektroniktirler). Fakat Na ($Z = 11$) atomu F($Z = 9$) atomundan daha fazla protona sahiptir. Na^+ iyonunun daha fazla etkin yüke sahip olması, daha küçük yarıçap oluşumuna neden olur.

İzoelektronik katyonlarda, *üç değerli pozitif iyonların* (+3 yüklü iyonlar) yarıçaplarının *iki değerli pozitif iyonlardan* (+2 yüklü iyonlar) bunların da *bir pozitif yüklü* (+1 yüklü iyonlar) iyonlardan daha küçük olduğunu görebiliriz. Bu durum aynı periyottaki üç izoelektronik iyonun; (Al^{3+}, Mg^{2+} ve Na^+) hacimleri karşılaştırıldığında daha iyi anlaşılabilir (Şekil 8.9'a bakınız). Al^{3+} iyonunun elektron sayısı Mg^{2+} iyonunun elektron sayısı ile aynı olmasına rağmen Al^{3+} proton sayısı bir fazladır. Bu nedenle Al^{3+} de elektron bulutu çekirdeğe doğru Mg^{2+} ye göre daha fazla çekilmektedir. Na^+ ile karşılaştırıldığında ise Mg^{2+} nin hacmi daha küçüktür ve aynı açıklama onun için de geçerlidir. İzoelektronik anyonlarda durum katyonlarınınkinin tersidir. Bir değerli (−1 yüklü) iyonların yarıçapları iki değerli (−2 yüklü) olanlardan, iki değerli olanların da üç değerli (−3 yüklü) olanlardan daha küçüktür. Örneğin, oksijenin proton sayısı flordan bir eksik olduğu için oksit iyonu, florür iyonundan daha büyüktür. Bunun sebebi, çekirdeğinin çekim kuvveti daha az olduğundan O^{2-} deki elektron bulutu dışarıya doğru daha çok yayılabilir.

Örnek 8.3

Aşağıdaki iyon çiftlerinden hangi iyon daha büyüktür? (a) N^{3-} ve F^-, (b) Mg^{2+} ve Ca^{2+}; (c) Fe^{2+} ve Fe^{3+}.

İzlenecek Yol İyonları yarıçaplarına göre üç sınıfa ayırmak yararlı olur. (1) İzoelektronik iyonlar, (2) aynı grubun atomlarından türetilmiş ve aynı yükü taşıyan iyonlar ve (3) aynı atomdan türeyen farklı yükler taşıyan iyonlar. Birinci durumda, daha

(Devamı)

fazla negatif yük taşıyan iyonlar daha büyüktür. İkinci durumda daha büyük atom numarasına sahip olan atomlardan elde edilen iyonlar daha büyüktürler. Üçüncü durumda daha küçük pozitif yüke sahip olan iyonlar daha büyüktürler.

Çözüm (a) N^{3-} ve F^- izoelektronik anyonlardır; her ikisi de 10 elektrona sahiptir. N^{3-} yedi proton F^- ise dokuz proton içerir. N^{3-} iyonunda, çekirdek elektronlara daha zayıf bir çekim kuvveti uygular; bu nedenle N^{3-} iyonu daha büyüktür.

(b) Mg ve Ca'un her ikisi de 2A grubundadır (toprak alkali metaller). Ca^{2+} iyonu Mg^{2+} iyonundan daha büyüktür. Çünkü, Ca'un dış kabuk elektronları ($n = 4$) Mg'dan ($n = 3$) daha büyük n değerine sahiptir.

(c) İyonların her ikisi de aynı çekirdek yüküne sahiptir. Fakat Fe^{2+} nin elektron sayısı (24) Fe^{3+} ün elektron sayısından (23) bir fazladır. Bu yüzden, elektron–elektron itmesi Fe^{2+} da daha fazladır. Öyleyse, Fe^{2+} daha büyüktür.

Alıştırma Aşağıdaki çiftlerin her birinde, daha küçük olan iyonu seçiniz. (a) K^+, Li^+; (b) Au^+, Au^{3+}; (c) P^{3-}, N^{3-}.

Benzer problem: 8.43, 8.45.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda küreleri, verilen şu iyonlarla eşleştiriniz: S^{2-}, Mg^{2+}, F^-, Na^+.



Fiziksel Özelliklerin Bir Periyot Boyunca ve Grup İçerisinde Değişimi

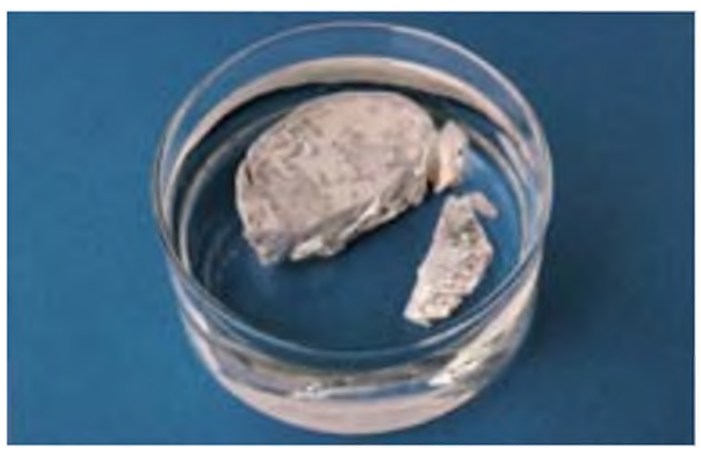
Periyodik çizelgede soldan sağa doğru periyot boyunca ilerlediğimizde, metallerden yarı-metallere ve daha sonra ametallere ulaşırız. Sodyumdan argona uzanan üçüncü periyot elementlerini ele alalım (Şekil 8.10). Sodyum üçüncü periyot elementlerinin ilki olup çok reaktif bir metaldir. Buna karşın, klor üçüncü periyotun en sondan ikinci elementi olup çok reaktif bir ametaldir. Bunlar arasında kalan elementler aşama aşama metalik özellikten ametalik özelliğe doğru geçiş gösterirler. Sodyum, magnezyum ve alüminyum hepside uzayan üç boyutlu örgü yapısına sahiptirler ve metallik bağ kuvveti ile bir arada tutunurlar. Silisyum bir yarı-metaldir ve Si atomlarının çok güçlü bağlarla tutulduğu dev bir üç boyutlu yapıya sahiptir. Fosfordan başlayarak, kükürt, klor ve argon basit ve bağımsız molekül birimleri (P_4, S_8 Cl_2 ve Ar) halinde bulunurlar, düşük erime ve kaynama noktalarına sahiptirler.

Bir periyodik grup içerisinde, özellikle aynı fiziksel haldeki elementler ele alındığında, fiziksel özellikler tahminlere uygun olarak değişir. Örneğin, argon ve ksenonun erime noktaları sırasıyla – 189,2 °C ve −111,9 °C'dir. Bunlar arasında kalan kriptonun erime noktasını, bu iki değerin ortalamasını alarak yaklaşık hesaplayabiliriz:

$$\text{Kr'un erime noktası} = \frac{[(-189{,}2°C) + (-111{,}9°C)]}{2} = -150{,}6°C$$

Bu değer, gerçek erime noktası olan −156,6 °C'ye oldukça yakındır.

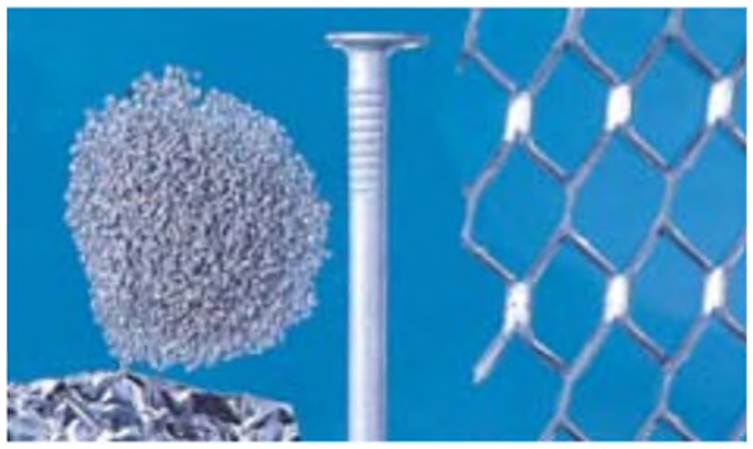
Şekil 8.10 *Üçüncü periyot elementleri. Aslında renksiz ve kokusuz olan argon, fotoğrafta bir boşaltım tüpünde gazın emisyonu ile oluşan renkle gösterilmiştir.*



Sodyum (Na)



Magnezyum (Mg)



Alüminyum (Al)



Silisyum (Si)



Fosfor (P_4)



Kükürt (S_8)



Klor (Cl_2)



Argon (Ar)

Sayfa 343'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçası, periyodik grup özelliklerinin ilginç bir uygulamasını vermektedir.

8.4 İyonlaşma Enerjisi

Elektron dağılımı ile (bir mikroskopik özellik) sadece fiziksel özellikler arasında değil, kimyasal davranışlar(bir makroskopik özellik) arasında da yakın bir ilişki vardır. Bu kitap boyunca göreceğimiz gibi, herhangi bir atomun kimyasal özelliği, atomun değerlik elektron dağılımı tarafından belirlenir. En dıştaki bu elektronların kararlılığı, doğrudan atomun iyonlaşma enerjisi ile bağlantılıdır. ***İyonlaşma enerjisi,*** *temel haldeki bir gaz atomundan bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir (kJ/mol olarak).* Başka bir deyişle iyonlaşma enerjisi, gaz halindeki 1 mol atomdan 1 mol elektronu sökmek için gerekli olan enerjinin kJ biriminde miktarıdır. Bu tanımda



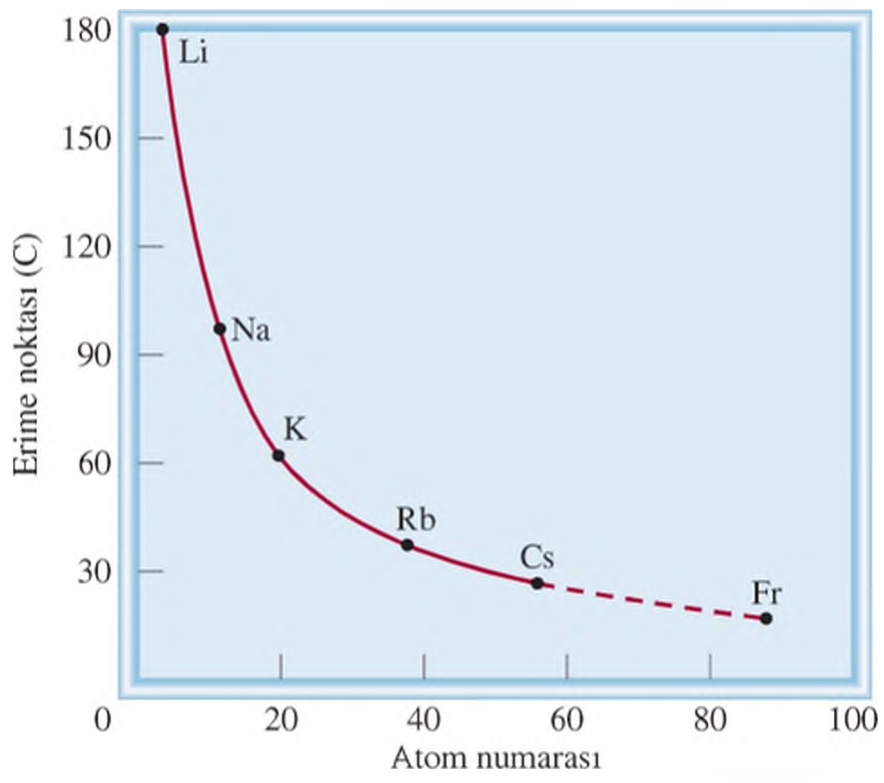
Üçüncü Sıvı Element?

Bilinen 118 elementten 11'i atmosfer koşullarında gazdır. Bunlardan altı tanesi 8A grubu elementleridir (soy gazlardan. He, Ne. Ar, Kr, Xe ve Rn) ve geriye kalan beş element hidrojen(H_2), azot(N_2), oksijen(O_2), flor(F_2), ve klor(Cl_2)dur. Ne ilginçtir ki, 25 ^{0}C'de sadece iki element, cıva(Hg) ve brom(Br_2) sıvıdır.

Bazı elementler üzerinde inceleme yapılabilecek kadar fazla miktarlarda elde edilemediklerinden, var olan elementlerin tamamının özelliklerini bilemiyoruz. Bu durumlarda, böyle elementlerin özelliklerini tahmin etmek için, periyodik eğilimlere güvenmek zorundayız. O halde, üçüncü bir sıvı elementi keşfetme şansı nedir?

25^{0}C'de acaba sıvı olabilir mi diye, 1A grubunun son elementi olan fransiyum(Fr) elementine bir bakalım. Fransiyumun bütün izotopları radyoaktiftir. Fransiyumun en kararlı izotopu. 21 dakika yarı ömrü olan fransiyum-223'tür.(*Yarı ömür*, herhangi bir miktardaki radyoaktif maddenin, parçalanarak yarıya düşmesi için geçen zamandır). Bu kadar kısa yarı ömür, beklide çok az yani eser miktarda fransiyumun Dünya'da bulunabileceği anlamına gelir. Laboratuarda fransiyumun elde edilmesi mümkün olmasına rağmen, tartılabilir ya da izole edilebilir miktarda elde edilememektedir. Bundan dolayı, fransiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında çok az bilgiye sahibiz.

Örneğin fransiyumun erime noktasını ele alalım. Yandaki grafik, alkali metallerin erime noktalarının atom numarasıyla nasıl değiştiğini göstermektedir. Lityumdan sodyuma erime noktası 81.4^0 düşer, sodyumdan potasyuma 34,6^0 düşer, potasyumdan rubidyuma 24^0 düşer, rubidyumdan sezyuma 11^0 düşer. Bu eğilimleri esas aldığımızda, sezyumdan fransiyuma olan değişimin, 5^0 olabileceğini tahmin edebiliriz. Eğer böyle ise, fransiyumun erime noktası 23C^0 olabilecektir. Bu durum, atmosfer koşullarında fransiyumu sıvı yapabilecektir.



Alkali metallerde atom numarasına karşı erime noktaları grafiği. Ekstrapolasyon çizimine göre fransiyumun Erime noktası 23°C olmalıdır.

atomların gaz fazında olması gerekir. Çünkü gaz halindeki atomlar çevresindeki komşu atomlardan ve moleküller arası kuvvetlerden hemen hemen hiç etkilenmezler. Bu koşullarda ölçülen enerji miktarı iyonlaşma enerjisidir.

İyonlaşma enerjisinin büyüklüğü atomdaki elektronun ne kadar "sıkı" tutulduğunun bir ölçüsüdür. İyonlaşma enerjisi yüksek ise elektronu atomdan uzaklaştırmak son derece zordur. Çok elektronlu bir atomda, atomun temel halinden ilk elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan enerjinin miktarı *birinci iyonlaşma enerjisi* (IE_1) olarak tanımlanır.

$$\text{enerji} + X(g) \longrightarrow X^+(g) + e^- \qquad (8.3)$$

Değerlik elektronlarını atomdan uzaklaştırmak göreceli olarak kolay iken, iç elektronları uzaklaştırmak çok daha zordur. Buna göre, en son değerlik elektronun uzaklaştırılması için gerekli iyonlaşma enerjisi ile, ilk iç elektronun uzaklaştırılması için gerekli iyonlaşma enerjileri arasında oldukça büyük enerji sıçraması vardır.

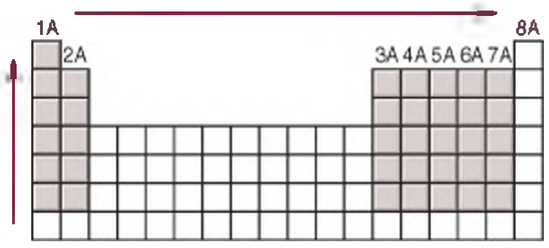
8.3 eşitliğinde X herhangi bir elementin atomunu, e^- ise bir elektronu göstermektedir. *İkinci iyonlaşma enerjisi* (IE_2) ve *üçüncü iyonlaşma enerjisi* (IE_3) aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir.

$$\text{enerji} + X^+(g) \longrightarrow X^{2+}(g) + e^- \qquad \text{ikinci iyonlaşma}$$
$$\text{enerji} + X^{2+}(g) \longrightarrow X^{3+}(g) + e^- \qquad \text{üçüncü iyonlaşma}$$

Diğer elektronların uzaklaştırılması için süreç böylece devam ettirilebilir.

Çizelge 8.2 İlk 20 Elementin İyonlaşma Enerjileri(kJ/mol)

Z	Element	Birinci	İkinci	Üçüncü	Dördüncü	Beşinci	Altıncı
1	H	1312					
2	He	2373	5251				
3	Li	520	7300	11815			
4	Be	899	1757	14850	21005		
5	B	801	2430	3660	25000	32820	
6	C	1086	2350	4620	6220	38000	47261
7	N	1400	2860	4580	7500	9400	53000
8	O	1314	3390	5300	7470	11000	13000
9	F	1680	3370	6050	8400	11000	15200
10	Ne	2080	3950	6120	9370	12200	15000
11	Na	495.9	4560	6900	9540	13400	16600
12	Mg	738.1	1450	7730	10500	13600	18000
13	Al	577.9	1820	2750	11600	14800	18400
14	Si	786.3	1580	3230	4360	16000	20000
15	P	1012	1904	2910	4960	6240	21000
16	S	999.5	2250	3360	4660	6990	8500
17	Cl	1251	2297	3820	5160	6540	9300
18	Ar	1521	2666	3900	5770	7240	8800
19	K	418.7	3052	4410	5900	8000	9600
20	Ca	589.5	1145	4900	6500	8100	11000



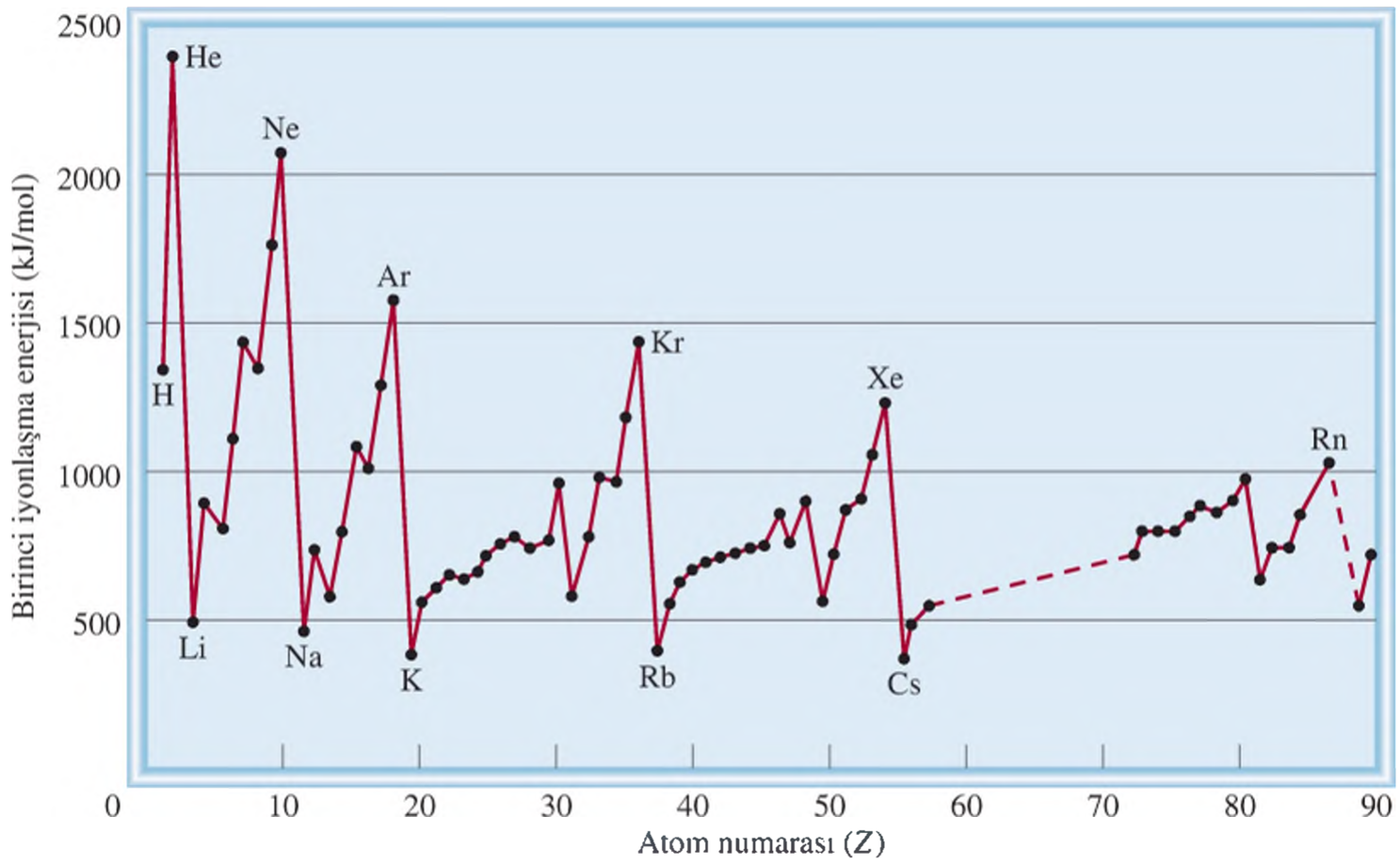
Baş grup elementlerinde iyonlaşma enerjisi periyot içerisinde soldan sağa, grup içerisinde aşağıdan yukarıya doğru artar.

Bir atomdan bir elektron uzaklaştığı zaman, kalan elektronlar arasında itme kuvveti azalır. Çekirdek yükü sabit kaldığından, pozitif yüklü iyondan başka bir elektronu uzaklaştırmak için daha fazla enerji gerekir. Bu nedenle, iyonlaşma enerjisi aşağıdaki sırayla değişir.

$$IE_1 < IE_2 < IE_3 , \ldots$$

Çizelge 8.2 de ilk 20 elementin iyonlaşma enerjileri verilmiştir. İyonlaşma daima endotermik (ısı alan) bir işlemdir. İyonlaşma işlemi sırasında atomlar (veya iyonlar) enerji soğurduğu için, iyonlaşma enerjisinin değeri pozitiftir. Şekil 8.11 birinci iyonlaşma enerjilerinin atom numarası ile değişimini göstermektedir. Burada en gevşek tutulan elektronlardan itibaren periyodik değişimler görülmektedir. Birkaç küçük düzensizlik dışında, elementlerin birinci iyonlaşma enerjilerinin bir periyotta atom numarasıyla birlikte arttığına dikkat ediniz. Bunun nedeni, etkin çekirdek yükünün soldan sağa doğru artmasıdır (atom yarıçapı değişiminde olduğu gibi). Etkin çekirdek yükünün büyük olması, dış elektronun çok sıkı tutulduğu anlamına gelir ve bu nedenle birinci iyonlaşma enerjisi yüksektir. Şekil 8.11'de dikkat çeken bir özellik de soy gazlara karşılık gelen piklerdir. Soy gazların iyonlaşma enerjileri çok yüksektir ve sebebi temel haldeki elektron dağılımlarının çok kararlı olmasıdır. Soy gazlar yüksek etkin çekirdek yüküne sahip olduklarından, yüksek iyonlaşma enerjisine sahiptirler ve bu yüzden kimyasal tepkimeye yatkın değildir. Gerçekten de, Helyum ($1s^2$) elementler içinde en yüksek birinci iyonlaşma enerjisine sahip olanıdır.

Şekil 8.11'deki grafiğin en altında, 1A grubunun elementleri (alkali metaller) bulunmaktadır. Bu grubun elementlerinin birinci iyonlaşma enerjileri çok düşüktür. Bu ele-



Şekil 8.11 *İyonlaşma enerjisinin atom numarasıyla değişimi. Alkali metallerin ve toprak alkali metallerin iyonlaşma enerjileri düşükken, soy gazların iyonlaşma enerjilerinin yüksek olduğuna dikkat ediniz.*

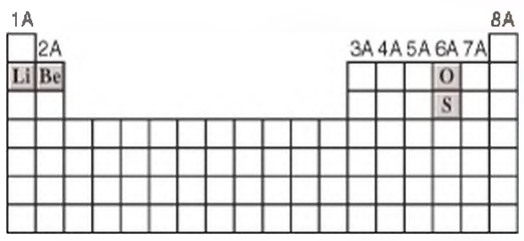
mentler birer değerlik elektronuna sahiptir (dış kabuktaki elektron dağılımları ns^1 dır) ve bu elektron tamamen dolu olan iç kabuklardaki elektronlar tarafından etkili bir şekilde perdelenir. Bu nedenle, dış kabuktaki bu elektron, kolayca uzaklaştırılabilir ve atom tek pozitif yüklü iyona (Li^+, Na^+, K^+, . . .) dönüşür. Bu katyonların hepsi, elektron dağılımları periyodik çizelgede alkali metal atomlarından önce gelen soy gazlarla izoelektroniktir.

2A grubu elementlerinin (toprak alkali metaller) iyonlaşma enerjileri alkali metallerin iyonlaşma enerjilerinden daha yüksektir. Toprak alkali metalleri iki değerlik elektronuna (dış kabuktaki elektron dağılımları ns^2 dir) sahiptirler. Bu iki *s* elektronu birbirlerini perdelemez. Bu nedenle, toprak alkali metallerinin son kabuğundaki elektronların gördüğü etkin çekirdek yükü, kendilerinden önce gelen alkali metalin son kabuğundaki elektronun gördüğü etkin çekirdek yükünden daha büyüktür. Toprak alkali metalleri bileşiklerinin çoğu +2 değerlikli iyonlar (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) içerirler. Be^{2+}, Li^+ ve He atomu birbiriyle izoelektronik Mg^{2+} iyonu ise Na^+ ve Ne ile izoelektroniktir. Diğer iyonlar için de benzer eşleştirmeler yazılabilir.

Şekil 8.11 incelendiğinde metallerin, ametallere göre nispeten daha düşük iyonlaşma enerjilerine sahip oldukları görülür. Yarı metallerin iyonlaşma enerjileri metaller ve ametallerin arasına düşer. Metallerle ametallerin iyonlaşma enerjileri arasındaki fark, iyonik bileşik oluştururken neden metallerin daima katyon, ametallerin ise anyon olduklarını açıklamak için yeterlidir (tek önemli ametal katyonu amonyum katyonudur, NH_4^+). Bir grup içerisinde iyonlaşma enerjisi, artan atom numarasıyla aşağıya doğru azalır. Aynı grup içerisindeki elementler benzer dış elektron dağılımlarına sahiptirler. Baş kuantum sayısı *n* artarken değerlik elektronları da çekirdekten uzaklaşır. Elektronla çekirdek arasındaki uzaklığın artması demek zayıf çekim kuvveti demektir. Bu nedenle, grupta yukarıdan aşağıya doğru giderken etkin çekirdek yükü artmasına rağmen, birinci iyonlaşma enerjisi elementten elemente giderek azalır. Buna göre, gruptan aşağıya doğru inerken elementlerin metalik karakteri artar. Bu eğilim 3A'dan 7A'ya kadar olan gruplardaki elementler için oldukça belirgindir. Örneğin 4A grubunda karbon bir ametal iken, silisyum ve germanyum yarı metal, kalay ve kurşun ise metaldir.

Bazı düzensizlikler olmasına rağmen, periyodik çizelgede birinci iyonlaşma enerjileri soldan sağa doğru artar. İlk istisna aynı periyottaki 2A ve 3A grupları arasında görülür (örneğin, Be ile B ve Mg ile Al arasında). 3A grubu elementlerinin birinci iyonlaşma enerjileri, beklenenin aksine 2A grubu elementlerinden daha düşüktür. Çünkü, 3A grubu elementleri en dış kabuğun p alt kabuğunda bir tane elektrona sahiptirler (ns^2np^1). Bu tek p elektronu, iç elektronlar ve ns^2 elektronları tarafından perdelenirler. Bu nedenle, tek p elektronunu uzaklaştırmak için gerekli olan enerji, aynı temel enerji seviyedeki s elektron çiftinden birini uzaklaştırmak için gerekli olan enerjiden daha azdır. İkinci düzensizlik 5A ve 6A grupları arasında meydana gelir (örneğin N ile O ve P ile S arasında olduğu gibi). 5A grubu elementlerinde (ns^2np^3), p elektronları Hund kuralına göre üç ayrı orbitalde bulunur. 6A grubunda (ns^2np^4) dördüncü p elektronu üç p elektronunun biri ile eşleşmek zorundadır. Aynı orbitalde iki elektronun yakınlaşması sonucu meydana gelen bu büyük elektrostatik itme nedeniyle, 6A grubu elementlerinin atomlarının iyonlaşması (çekirdek yükünün bir birim daha artmış olmasına karşın) çok kolaylaşır. Bu nedenle 6A grubu elementlerinin iyonlaşma enerjileri aynı periyottaki 5A grubu elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden daha düşüktür.

Örnek 8.4'de bazı elementlerin iyonlaşma enerjileri karşılaştırılmaktadır.



Örnek 8.4

(a) Hangi atomun birinci iyonlaşma enerjisi daha düşüktür: oksijenin mi yoksa kükürdün mü? (b) Hangi atomun ikinci iyonlaşma enerjisi daha yüksektir: lityumun mu yoksa berilyumun mu?

İzlenecek Yol (a) Gruptan aşağıya doğru inerken, dış kabuk elektronları çekirdekten uzaklaştıkları ve daha az çekim kuvveti hissettikleri için, birinci iyonlaşma enerjisi azalır. (b) Eğer bir dış kabuk elektronu bir iç kabuk tarafından perdeleniyorsa, onu uzaklaştırmak için daha az enerjiye ihtiyaç vardır.

Çözüm (a) Oksijen ve kükürt 6A grubunda bulunurlar. Her ikisi de aynı değerlik elektron dağılımına (ns^2np^4) sahiptir. Fakat kükürtteki $3p$ elektronu çekirdekten daha uzaktadır. Bu nedenle, oksijendeki $2p$ elektronuna göre daha zayıf bir çekirdek kuvveti hisseder. Bu bilgilere dayanarak kükürdün birinci iyonlaşma enerjisinin daha düşük olacağını söyleyebiliriz.

(b) Li ve Be'un elektron dağılımları $1s^22s^1$ ve $1s^22s^2$ dir. İkinci iyonlaşma enerjisi, gaz halindeki +1 yüklü bir iyonun temel halinden bir elektron koparmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elementlerin ikinci iyonlaşmalarının eşitliğini yazarsak;

$$\begin{array}{lll} \mathrm{Li}^-(g) & \longrightarrow & \mathrm{Li}^{2-}(g) + e^- \\ 1s^2 & & 1s^1 \\ \mathrm{Be}^+(g) & \longrightarrow & \mathrm{Be}^{2+}(g) + e^- \\ 1s^22s^1 & & 1s^2 \end{array}$$

$1s$ elektronları $2s$ elektronlarını, $2s$ elektronlarının birbirlerini perdelemelerinden daha etkili bir şekilde perdelerler. Bu nedenle Be^1 dan bir $2s$ elektronunu koparmanın, Li^1 dan bir $1s$ elektronunu koparmaya göre daha kolay olacağını söyleyebiliriz.

Kontrol Sonuçlarınızı Çizelge 8.2'deki verilerle kontrol ediniz. (a) şıkkında sizin tahmininiz, bir periyodik grupta aşağıya doğru metalik karakterin artacağı şeklinde miydi? (b) şıkkında tahmininiz, alkali metallerin +1 yüklü, toprak alkalilerin +2 yüklü iyonlar oluşturabileceği yönünde miydi?

Alıştırma (a) Aşağıdaki atomlardan hangisinin birinci iyonlaşma enerjisi daha büyüktür; N veya P? Verilen şu atomlardan hangisinin ikinci iyonlaşma enerjisi daha düşüktür: Na veya Mg?

Benzer problem: 8.55.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdakı grafikte Mg, Al ve K atomları için birinci. ikinci ve üçüncü iyonlaşma enerjileri verilmiştir. İlgili atomları grafik üzerinde belirleyiniz.



8.5 Elektron İlgisi

Atomların kimyasal davranışlarını büyük ölçüde etkileyen diğer bir özellik, bir veya birkaç elektronu kabul edebilme yeteneğidir. *Bu özellik* ***elektron ilgisi (Eİ)*** *olarak bilinir. Elektron ilgisi, gaz halindeki bir atomun bir elektron kabül ederek anyona dönüştüğünde meydana gelen negatif enerji değişimidir.*

$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g) \qquad (8.4)$$

Gaz halindeki bir flor atomunun bir elektron almasıyla oluşan işlemi göz önüne alalım:

$$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g) \qquad \Delta H = -328 \text{ kJ/mol}$$

Florun elektron ilgisinin değeri +328 kJ/mol olarak gösterilir. Bir elementin elektron ilgisi çok pozitif ise elektron kabul etme eğilimi büyük demektir. Elektron ilgisi bir başka şekilde de: anyondan bir elektron koparmak için gerekli olan enerji miktarı olarakta tanımlanabilir. Flor için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$F^-(g) \longrightarrow F(g) + e^- \qquad \Delta H = +328 \text{ kJ/mol}$$

Tıpkı bir atomun yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olması, atomdaki elektronun çok kararlı olduğu anlamına geldiği gibi, yüksek pozitif elektron ilgisi de negatif iyonun çok kararlı olduğu anlamına gelir (yani atom elektron kabul etmeye çok eğilimlidir).

Elektron ilgisi, deneysel olarak, bir anyondan elektronun uzaklaştırılması ile tayin edilir. Birçok elementin anyonu kararsız olduğundan, iyonlaşma enerjilerinin aksine, elektron ilgilerini belirlemek son derece zordur. Çizelge 8.3, bazı baş grup elementlerinin ve soy gazların elektron ilgilerini göstermektedir. Şekil 8.12'de, ilk 56 elementin, atom numarasına karşı elektron ilgilerinin grafiği gösterilmektedir. Periyot boyunca soldan sağa doğru genel olarak atomların elektron kabul etme eğilimlerinin arttığı ve elektron ilgisi değerlerinin daha pozitif olduğu görülmektedir. Metallerin elektron ilgileri, genellikle ametallerinkinden daha düşüktür. Grup içerisinde elektron ilgilerinin değişimi genellikle küçüktür. 7A grubu elementleri, yani halojenler, en yüksek elektron ilgisine sahiptirler.

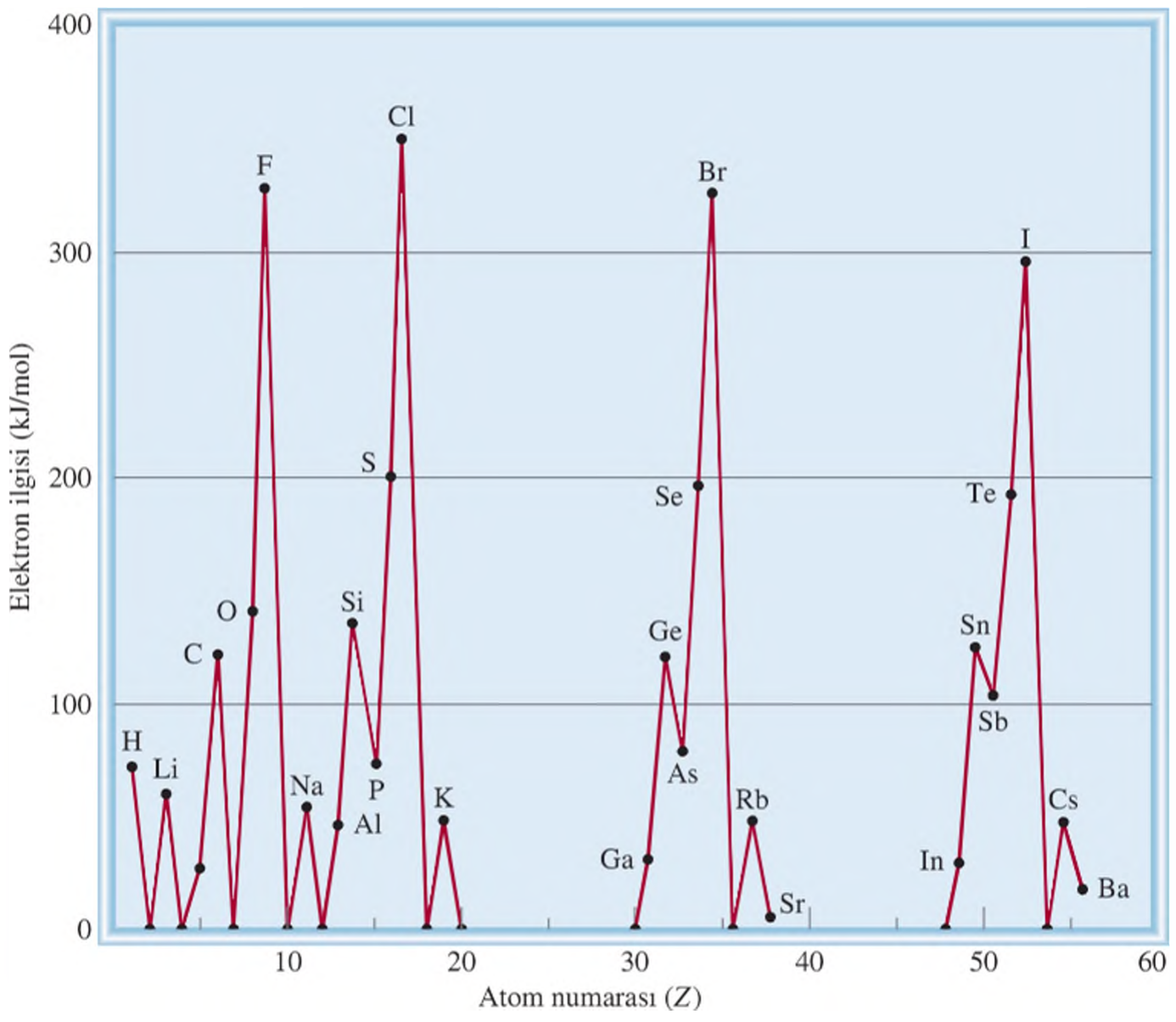
Eğer tepkime ekzotermik ise elektron ilgisi pozitiftir, endotermik ise negatiftir. Bu kabul, inorganik ve fizikokimya kitaplarında kullanılmaktadır.

Çizelge 8.3 Bazı Baş Grup Elementlerinin ve Soy Gazların Elektron İlgileri (kJ/mol).*

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H							He
73							< 0
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	≤ 0	27	122	0	141	328	< 0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	≤ 0	44	134	72	200	349	< 0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2,4	29	118	77	195	325	< 0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	4,7	29	121	101	190	295	< 0
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
45	14	30	110	110	?	?	< 0

*Soy gazlar ile Be ve Mg'un elektron ilgileri deneysel olarak belirlenememiştir, fakat sıfıra yakın veya negatif olduğuna inanılmaktadır.

Elektron ilgisi ile etkin çekirdek yükü arasında genel bir bağıntı vardır. Etkin çekirdek yükü de bir periyotta soldan sağa doğru artış gösterir (bak. s.336). Ancak, iyonlaşma enerjisine baktığımızda, bazı düzensizlikler söz konusudur. Örneğin bir grup 2A elementinin elektron ilgisi, karşılık gelen Grup 1A elementinkinden daha düşüktür. Bir grup 5A elementinin elektron ilgisi, karşılık gelen bir Grup 4A elementinkinden daha düşüktür. Bu istisnalar ilgili atomların değerlik elektronları dizilişinden kaynaklanmaktadır. 2A grubu elementine eklenen bir elektron, daha yüksek ener-



Şekil 8.12 *Hidrojenden Baryum'a kadar atom numarasına karşı elektron ilgisi grafiği.*

jili bir *np* orbitaline girer. Bu elektron ns^2 elektronlarınca etkin bir şekilde perdelendiğinden daha zayıf bir çekirdek çekimine maruz kalır. Buna göre, karşılık gelen 1A grubu elementine göre daha düşük elektron ilgisine sahiptir. Benzer şekilde bir Grup5A elementine (ns^2np^3) bir elektron eklemek, karşılık gelen Grup 4A elementine (ns^2np^2) göre çok daha zordur. Çünkü Grup 5A elementine eklenecek olan elektron, zaten her orbitalinde bir elektron bulunan *np* orbitaline eklenerek daha fazla elektrostatik itme kuvvetine maruz kalacaktır. Son olarak, soy gazlar yüksek etkin çekirdek yüklerine rağmen son derece düşük elektron ilgisine (sıfır veya negatif değerler) sahiptirler. Bunun nedeni, ns^2np^6 elektron dizilişine sahip olan bir soy gaza eklenecek olan elektron, $(n + 1)s$ orbitaline girmek zorunda olduğundan ve bu orbital iç elektronlarca çok iyi perdelendiğinden, buraya gelebilecek olan elektron çekirdek tarafından neredeyse çekilemez. Bu analiz aynı zamanda, neden değerlik kabukları tamamen dolu olan türlerin kimyasal olarak kararlı olma eğiliminde olduğunu da açıklar.

Bir grupta, yukarıdan aşağıya doğru elektron ilgilerindeki değişim çok azdır(bak. Çizelge 8.3)

Toprak alkali metallerin neden elektron kabul etmeye büyük bir eğilim göstermedikleri Örnek 8.5'de açıklanmaktadır.

Örnek 8.5

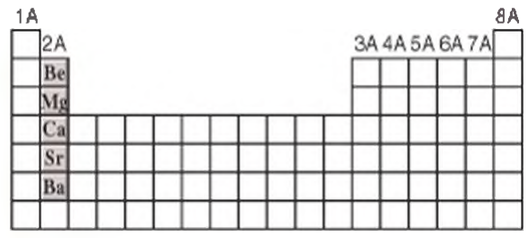
Çizelge 8.3'de görüldüğü gibi, toprak alkali metallerinin elektron ilgileri niçin negatif ya da sıfıra yakın pozitif değerlere sahiptir?

İzlenecek Yol Toprak alkali metallerinin elektron dağılımları nasıldır? Atoma eklenecek elektron, çekirdek tarafından güçlü bir şekilde tutulabilir mi?

Çözüm Toprak alkali metallerinin son kabuklarındaki elektron dağılımları ns^2 dir. Burada n en yüksek baş kuantum sayısıdır. Eğer bu elementlerden herhangi birine bir elektron gelirse:

$$M(g) + e^- \longrightarrow M^-(g)$$
$$ns^2 \qquad\qquad ns^2np^1$$

dağılımı oluşur. Burada M, 2A grubu metallerinden herhangi birini göstermektedir. Metalin dışarıdan aldığı elektron *np* alt kabuğuna girmelidir. Bu kabuktaki elektronlar iki *ns* elektronu (*ns* elektronları perdeleme açısından *np* elektronlarından çok daha etkilidir) ve diğer iç elektronlar tarafından etkili bir şekilde perdelenir. Bu nedenle, toprak alkali metallerinin elektron almaya ve tutmaya karşı eğilimleri çok azdır.



Benzer problem: 8.63.

Alıştırma Ar atomu, Ar^- iyonu oluşturmaya eğilimli midir? Açıklayınız.

Kavramların Değerlendirilmesi

Bir atomun tüm iyonlaşma enerjilerini elektronlarını sırasıyla uzaklaştırarak ölçmek mümkün iken, neden elektron ilgileri için bu artarak zorlaşmakta, hatta ilk aşamadan öteye gitmek çoğu kez imkansız olmaktadır?

8.6 Baş Grup Elementlerinin Kimyasal Özelliklerindeki Değişim

İyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi elementlerin tepkimelerini, tepkime türlerini ve oluşan bileşiklerin niteliğini anlamamıza yardımcı olur. Bu iki değer, basit bir yaklaşımla, birbiriyle bağlantılıdır. İyonlaşma enerjisi bir atomun kendi elektronuna olan ilgisinin göstergesi iken, elektron ilgisi atomun dışarıdan aldığı ilave elektrona karşı

olan ilgisini belirtir. Bu iki kavramı birlikte düşündüğümüzde, atomun elektronlara karşı olan genel ilgisini de anlayabiliriz. Buna göre elementlerin kimyasal davranışlarını sistematik olarak inceleyebilir, elektron dağılımı ile kimyasal özellikler arasındaki bağıntıyı da kavrayabiliriz.

Metalik karakterin bir periyotta soldan sağa doğru *azaldığını*, grup içerisinde ise, yukarıdan aşağıya doğru *arttığını* görmüştük. Buna göre, metallerin iyonlaşma enerjilerinin düşük, ametallerin ise, elektron ilgilerinin yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Bu bilgilere dayanarak, bu elementleri içeren bir tepkimenin ürünlerini çoğunlukla tahmin edebiliriz.

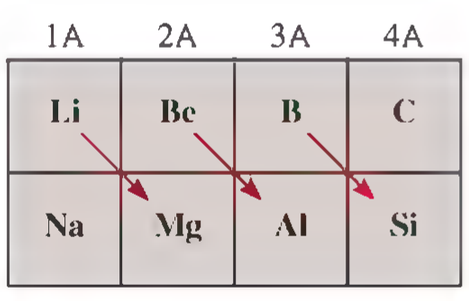
Kimyasal Özelliklerdeki Genel Eğilimler

Gruplardaki elementleri incelemeden önce, bazı genel eğilimleri görelim. Aynı gruptaki elementlerin kimyasal davranışlarının, aynı dış kabuk elektron dağılımlarına sahip oldukları için, benzer olacağını söyleyebiliriz. Bu ifade genel olarak doğru olmasına karşın, yine de ihtiyatlı olmalıyız. Kimyacılar uzun zamandır her bir grubun ilk elementinin (ikinci periyotta lityumdan flora kadar olan elementler) grubun diğer üyelerinden farklı olduğunu bilirler. Örneğin, lityum elementi alkali metallerin karakteristik özelliklerinin çoğuna sahip olmakla birlikte, bazı özellikleri yönünden farklıdır. Benzer şekilde berilyum 2A grubunun farklı özelliklere sahip olan bir üyesidir. Diğer grupların da ilk elementleri grubun diğer üyelerinden farklıdır. Bu fark, her bir grupta ilk elementin oldukça küçük boyutlarda olmasına yorulabilir (bak Şekil 8.5).

Baş grup elementlerinin kimyasal davranışlarında görülen bir diğer eğilim ise çapraz bağıntılardır. ***Çapraz bağıntılar*** *periyodik çizelgenin farklı grup ve periyotlarındaki element çiftleri arasında görülen benzerliklerdir.* Özellikle ikinci periyodun ilk üç üyesi (Li, Be ve B) kendilerinin sağ alt taraflarında bulunan elementlerle birçok benzerliğe sahiptirler (Şekil 8.13). Bu olgunun nedeni, katyonlarının yük yoğunluklarının birbirlerine çok yakın olmasıdır (*yük yoğunluğu* iyonun yükünün hacmine bölümüne eşittir). Yük yoğunlukları benzer olan katyonlar, anyonlarla benzer tepkimeler verirler ve aynı tip bileşikler oluştururlar. Bu yüzden, lityumun kimyası bazı açılardan magnezyumun kimyasına benzer. Berilyum ile alüminyum, bor ile silisyum arasında da aynı ilişki vardır. Bu çiftlerin birbirleri ile çapraz bağıntı gösterdikleri söylenebilir. İlerde bu ilişki türünün birkaç örneğini daha göreceğiz.

Eğer aynı tip elementlerin metalik özellikleri ile ilgilenmiyorsak, aynı grupta bulunan elementlerin özelliklerini karşılaştırmak çok yararlı olacaktır. Bu yöntem tümü metal olan 1A ve 2A gruplarına ve tümü ametal olan 7A ve 8A gruplarına uygulanabilir. 3A grubundan 6A grubuna kadar olan elementlerde, grup içerisinde yukarıdan aşağıya doğru ametalden metale ya da ametalden yarı metale doğru bir değişim vardır. Bu değişme, değerlik elektronlarının dağılımı benzer olsada, kimyasal özelliklerde büyük farklara neden olur.

Şimdi baş grup elementlerinin ve soy gazların kimyasal özelliklerine daha yakından bakalım (Geçiş metallerinin kimyasını Bölüm 23'de inceleyeceğiz).



Şekil 8.13 *Periyodik tablodaki çapraz bağıntılar.*

Hidrojen ($1s^1$)

Periyodik çizelgede hidrojen için uygun bir konum yoktur. Hidrojen geleneksel olarak 1A grubunda gösterilirse de, aslında kendi başına bir grup olabilir. Alkali metaller gibi hidrojenin de bir tane *s* değerlik elektronu vardır ve sulu çözeltide hidratize olabilen tek yüklü iyon (H^+) oluşturur. Diğer yandan hidrojen, NaH ve CaH_2 gibi iyonik bileşiklerde hidrür (H^-) iyonu da oluşturur. Bu açıdan hidrojen, halojenlere de

benzer. Çünkü halojen atomları da tıpkı hidrür iyonu gibi, iyonik bileşiklerinde tek negatif yüklü iyonlar halinde bulunur (F^-, Cl^-, Br^- ve I^- gibi). İyonik hidrürler suyla tepkimeye girerek hidrojen gazı ve metal hidroksitleri verirler:

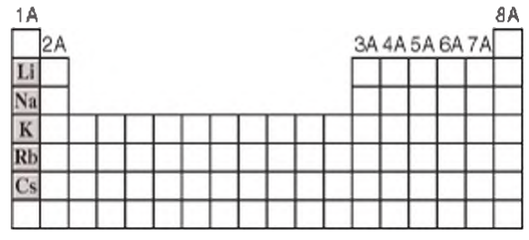
$$2NaH(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2NaOH(suda) + H_2(g)$$
$$CaH_2(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow Ca(OH)_2(k) + 2H_2(g)$$

Kuşkusuz, hidrojenin en önemli bileşiği sudur. Havada hidrojen yanmasıyla su oluşur:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(s)$$

1A Grubu Elementleri (ns^1, $n \geq 2$)

Şekil 8.14, 1A grubu elementlerini; yani alkali metalleri göstermektedir. Bu elementlerin tümünün, iyonlaşma enerjileri düşüktür. Bu nedenle, tek elektronlarını kaybetme eğilimleri çok yüksektir. Bu elementler yaptıkları bileşiklerin büyük çoğunluğunda +1 yüklü iyonlar oluştururlar. O kadar etkindirler ki, doğada asla saf halde bulunmazlar. Suyla tepkimeye girerek hidrojen gazı ve karşılık gelen metal hidroksitleri verirler.



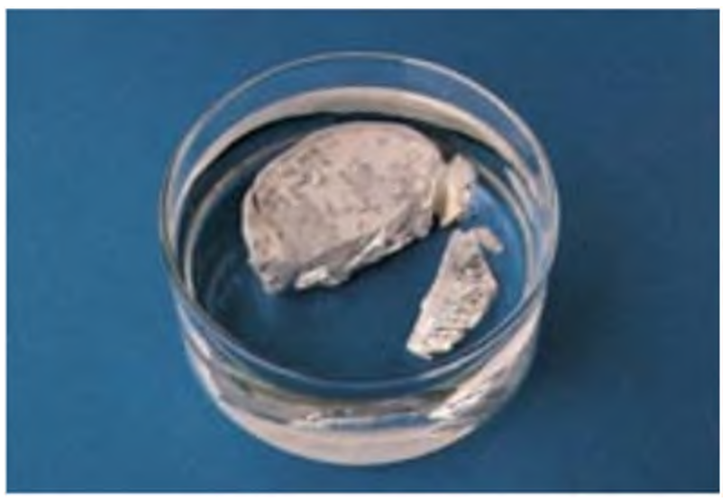
$$2M(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2MOH(suda) + H_2(g)$$

Burada M harfi her hangi bir alkali metali göstermektedir. Hava ile temas ettikleri zaman oksijenle birleşerek oksitlerini oluştururlar. Böylece parlaklıklarını yavaş, yavaş kaybederler. Örneğin, Li hava ile temas ettiğinde lityum oksiti oluşturur. (O^{2-} iyonu bulunmaktadır).

$$4Li(k) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(k)$$



Lityum (Li)

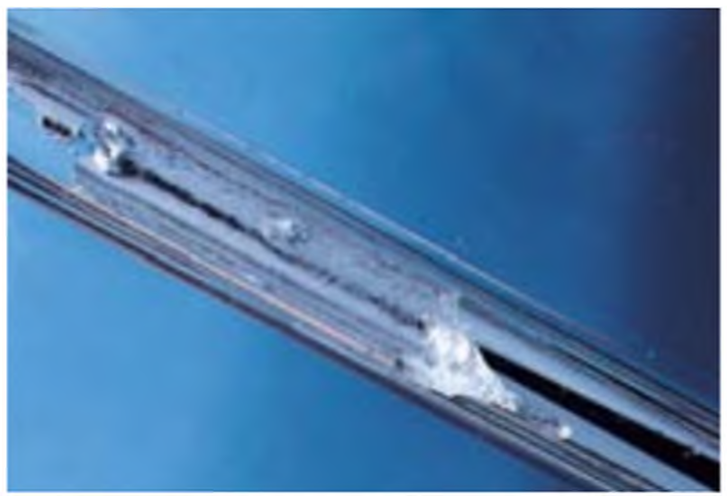


Sodyum (Na)

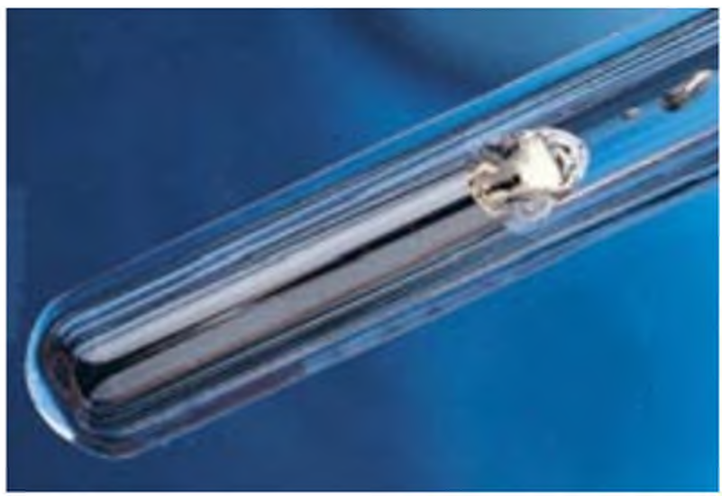
Şekil 8.14 *Grup 1A elementleri: alkali metaller. Fransiyum radyoaktiftir ve gösterilmemiştir.*



Potasyum (K)



Rubidyum (Rb)



Sezyum (Cs)

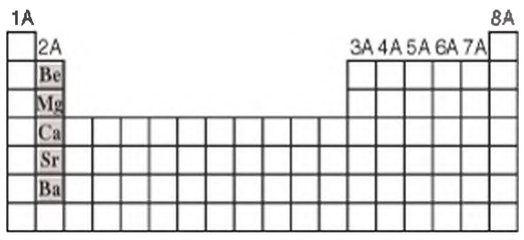
Diğer alkalı metallerin tümü oksit ve *peroksitleri* oluştururlar. Peroksitler O_2^{2-} iyonu içeren bileşiklerdir. Örneğin:

$$2Na(k) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(k)$$

Potasyum, rubidyum ve sezyum elementleri de *süper oksit* diye adlandırılan ve O_2^- iyonunu içeren bileşikler oluştururlar:

$$K(k) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(k)$$

Alkali metallerin oksijenle tepkimeye girerek farklı türlerde oksit oluşturmalarının nedeni, oluşan oksitlerin katı hallerinin kararlı olmasıdır. Oluşan oksitlerin tümü iyonik bileşiklerdir. İyonik bileşiklerin kararlılığı da katyon ve anyonların birbirlerini çekme kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır. Lityum çoğunlukla lityum oksit oluşturma eğilimindedir, çünkü bu bileşik lityum peroksitten daha kararlıdır. Diğer alkalı metal oksitlerinin oluşumu da benzer şekilde açıklanabilir.

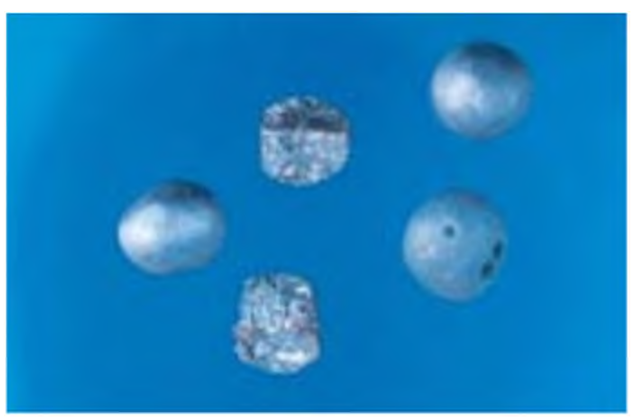


2A Grubu Elementleri (ns^2, $n \geq 2$)

Şekil 8.15, 2A grubu elementlerini göstermektedir. Bu grup elementleri toprak alkalı metalleri olarak bilinirler ve alkali metallere göre etkinlikleri biraz daha azdır. Birinci ve ikinci iyonlaşma enerjileri berilyumdan baryuma doğru azalır. Toprak alkali metaller M^{2+} iyonlarını oluşturma eğilimindedirler (M burada toprak alkalı metali atomunu göstermektedir) ve metal karakteri yukarıdan aşağıya doğru artar. Berilyum bileşiklerinin çoğu (BeH_2 ve berilyum halojenür $BeCl_2$ gibi) ve bazı magnezyum bileşikleri (örneğin, MgH_2) iyonik bileşikden ziyade molekül yapısındadır.

Toprak alkali metallerin suya karşı olan etkinlikleri dikkat çekici bir şekilde birbirinden farklıdır. Berilyum, su ile tepkimeye girmezken, magnezyum su buharı ile tepkimeye girer. Buna karşılık kalsiyum, stronsiyum ve baryum soğuk suyla bile tepkimeye girebilir:

$$Ba(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow Ba(OH)_2(suda) + H_2(g)$$



Berilyum (Be)



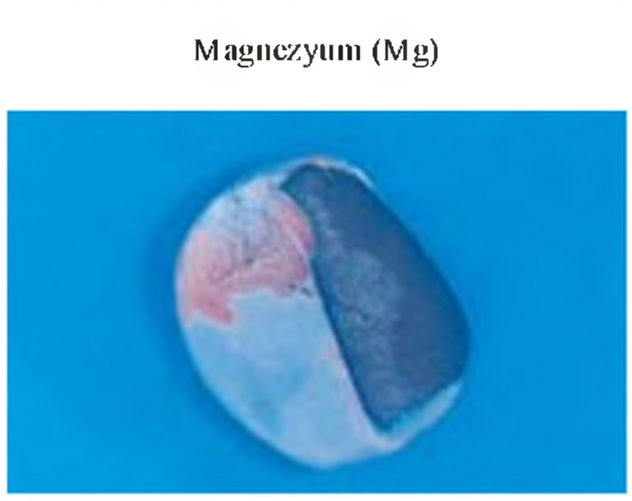
Magnezyum (Mg)



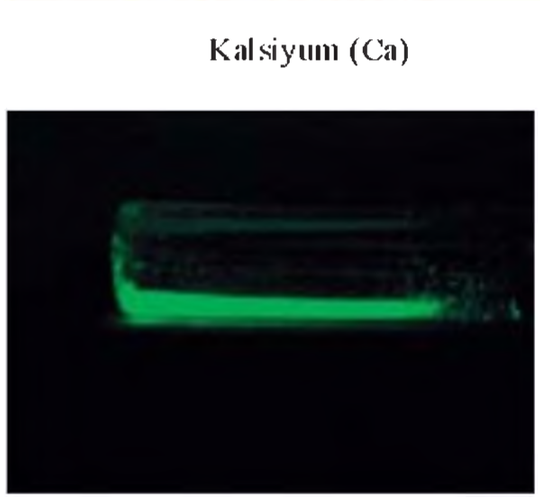
Kalsiyum (Ca)



Stronsiyum (Sr)



Baryum (Ba)



Radyum (Ra)

Şekil 8.15 *2A grubu elementleri: toprak alkali metaller.*

Toprak alkali metallerin oksijene karşı olan etkinlikleri Be'dan Ba'a doğru artar. Berilyum ve magnezyum oksitleri (BeO ve MgO) ancak yüksek sıcaklıkta oluşabilirken, CaO, SıO ve BaO oda sıcaklığında oluşabilir.

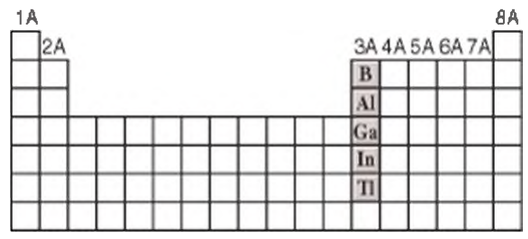
Magnezyum, sulu asit çözeltileri ile tepkiyerek hidrojen gazı çıkarır:

$$Mg(k) + 2H^{+}(suda) \longrightarrow Mg^{2+}(suda) + H_2(g)$$

Kalsiyum, stronsiyum ve baryum da sulu asit çözeltileriyle tepkimeye girerek hidrojen gazı oluşturur. Bu metaller su ile de tepkimeye girebildikleri için, iki farklı tepkime aynı anda beraberce gerçekleşecektir.

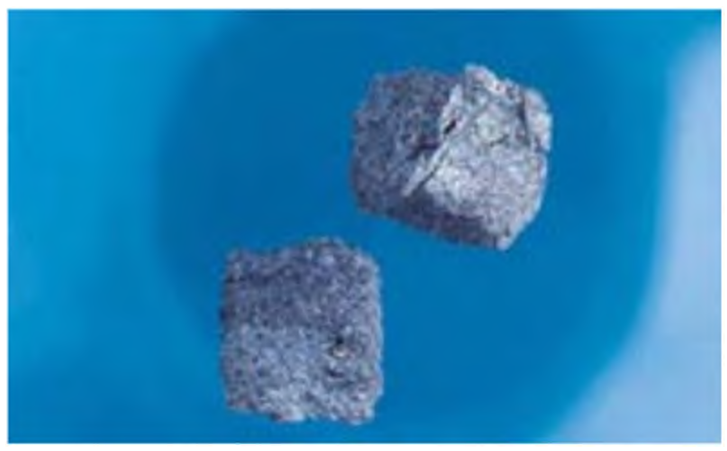
Kalsiyum ve stronsiyumun kimyasal özellikleri periyodik grup benzerliği için ilginç bir örnek oluşturur. Stronsiyum-90 radyoaktif bir izotoptur ve atom bombası patlamasının ana ürünüdür. Bir atom bombası patladığında oluşan Sı-90 çöker, toprağa ve suya karışır. Vücudumuz besin zinciri yoluyla bu radyoaktif izotopu alır. Örneğin, inekler bu element tarafından kirlenmiş (Sı-90 bulaşmış) otları ve suyu alırsa, sütlerine Sı-90 geçer. Kalsiyum ve stronsiyum kimyasal olarak benzer olduklarından Sr^{2+} iyonları zamanla kemiklerimizdeki Ca^{2+} iyonları ile yer değiştirirler. Bu değişimin sonunda, vücudumuz radyoaktif Sı-90 izotoplarının yaydığı yüksek enerjili ışımaya maruz kalır. Bu ışının nedeniyle kansızlık, lösemi ve diğer kronik rahatsızlıklar ortaya çıkar.

3A Grubu Elementleri (ns^2np^1, $n \geq 2$)

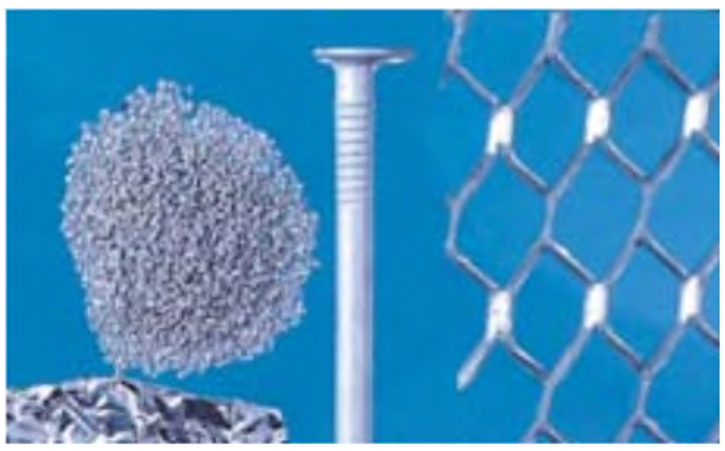


3A Grubunun ilk üyesi olan bor yarı metal, diğer üyeleri metaldir (Şekil 8.16). Bor ikili iyonik bileşikler oluşturmaz, oksijen gazı ve su ile de tepkime vermez. Bordan sonra gelen ikinci element alüminyum, havada bırakıldığında kolayca alüminyum oksit bileşiğini oluşturur:

$$4Al(k) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(k)$$



Bor (B)



Aluminyum (Al)

Şekil 8.16 *3A grubu elementleri. Galyumun erime noktası çok düşüktür (29,8°C). Avucumuza aldığımız zaman elementin eridiğini görürüz.*



Gallium (Ga)



İndiyum (In)

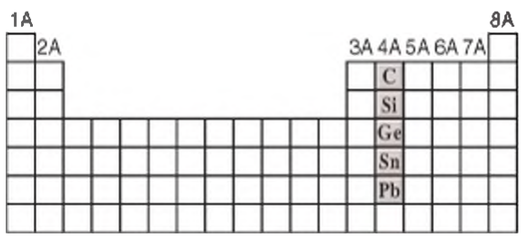
Koruyucu alüminyum oksit tabakası ile kaplanmış olan alüminyumun etkinliği, elementel alüminyuma göre çok daha azdır. Alüminyum yalnızca +3 yüklü iyonlar oluşturur. Hidroklorik asitle aşağıdaki gibi tepkime verir:

$$2Al(k) + 6H^+(suda) \longrightarrow 2Al^{3+}(suda) + 3H_2(g)$$

3A Grubunun diğer elementleri hem +1 hem de +3 yüklü iyonlar oluştururlar. Gruptan aşağıya doğru inildikçe, +1 yüklü iyonlar +3 yüklü iyonlardan daha kararlı hale gelir.

3A Grubundaki metalik elementler molekül yapısında bileşikler de oluştururlar. Örneğin, alüminyum hidrojenle tepkimeye girerek AlH_3'ü oluşturur. Bu bileşiğin özellikleri BH_2'ye benzer. Bu benzerlik aynı zamanda çapraz bağıntıya da bir örnektir. Baş grup elementlerinin periyodik çizelgede soldan sağa doğru giderken metalikten ametaliğe doğru adım adım değiştiğini görürüz.

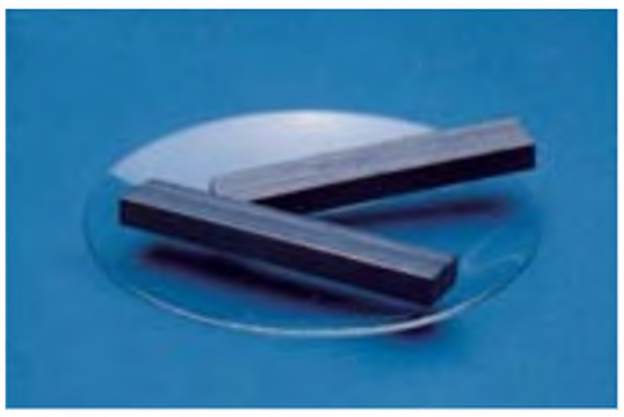
4A Grubu Elementleri (ns^2np^2, $n \geq 2$)



4A grubunun ilk üyesi olan karbon bir ametaldir. Daha sonra gelen iki element silisyum ve germanyum ise yarı metaldir (Şekil 8.17). Bu grubun metalik elementleri kalay ve kurşun suyla tepkimeye girmez, ancak hidroklorik asit gibi asitlerle tepkimeye girerek hidrojen gazı oluştururlar:

$$Sn(k) + 2H^+(suda) \longrightarrow Sn^{2+}(suda) + H_2(g)$$
$$Pb(k) + 2H^+(suda) \longrightarrow Pb^{2+}(suda) + H_2(g)$$

4A grubu elementleri hem +2 hem de +4 yükseltgenme basamağına sahip bileşikler oluşturabilirler. Karbon ve silisyum için +4 yükseltgenme basamağı daha kararlıdır. Örneğin, CO_2, CO'dan daha kararlıdır. SiO_2'de kararlı bir bileşiktir, oysa SiO normal şartlar altında oluşmaz. Gruptan aşağıya doğru inildikçe kararlılık eğilimi ters döner. Kalay bileşiklerinde +4 yükseltgenme basamağı +2 basamağına göre çok daha az kararlı iken kurşun bileşiklerinde +2 yükseltgenme basamağı tartışılmaz bir şekilde daha karar-



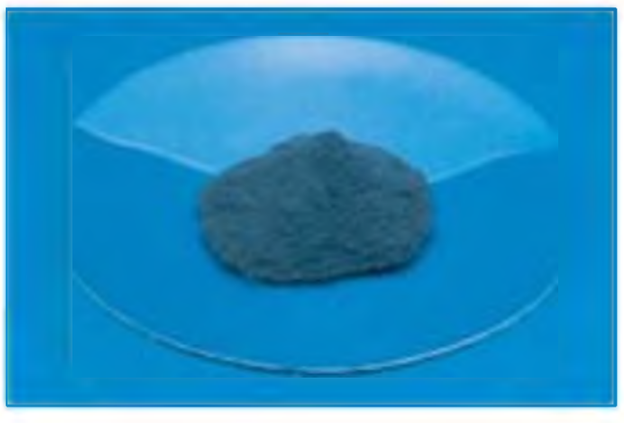
Karbon (grafit)



Karbon (elmas)



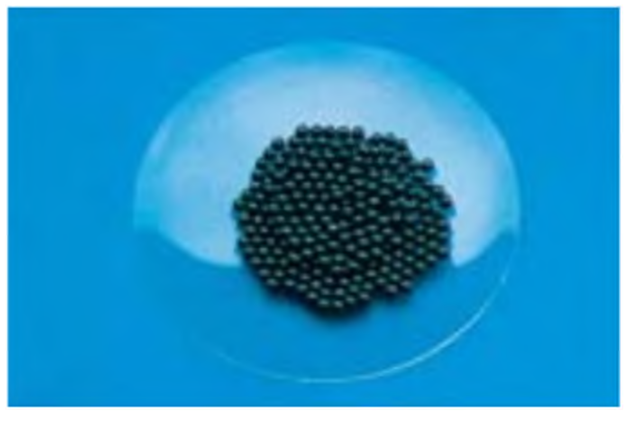
Silisyum (Si)



Germanyum (Ge)



Kalay (Sn)

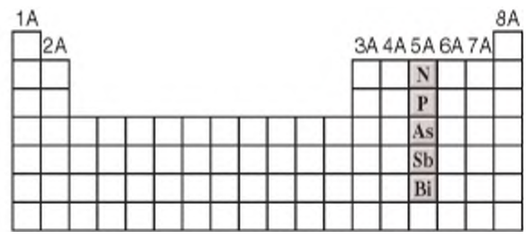


Kurşun (Pb)

Şekil 8.17 *4A Grubu elementleri.*

lıdır. Kurşunun dış kabuğunda elektron dağılımı $6s^26p^2$ dir. Kurşun hem $6p$ hem de $6s$ orbitallerindeki elektronlarını vererek Pb^{4+} iyonu oluşturmak yerine, sadece $6p$ orbitalindeki elektronlarını kaybederek Pb^{2+} iyonu oluşturma eğilimindedir.

5A Grubu Elementleri (ns^2np^3, $n \geq 2$)



5A grubunda azot ve fosfor ametal, arsenik ve antimon yarı metal, bizmut ise metaldir (Şekil 8.18). Bu yüzden, grup içinde elementlerin özelliklerinde büyük değişimler beklenebilir.

Elementel azot iki atomlu bir gazdır (N_2). Azotun çok sayıda oksidi vardır (NO, N_2O, NO_2, N_2O_4, ve N_2O_5). Bu oksitlerden N_2O_5 katı iken diğerleri gaz halindedir. Azot, üç elektron alarak nitrür iyonu N^{3-}, oluşturma eğilimindedir. Nitrür iyonu oluştuğunda, N'un elektron dağılımı $1s^22s^22p^6$ olur ve neon ile izoelektronik yapıya kavuşur. Metal nitrürlerin (örneğin; Li_3N ve Mg_3N_2 gibi) pek çoğu iyonik bileşiklerdir. Fosfor P_4 molekülleri halinde bulunur. P_4O_6 ve P_4O_{10} formüllerine sahip iki tane katı oksidi vardır. N_2O_5 ve P_4O_{10} gibi oksitler suyla tepkimeye girdiklerinde, HNO_3 ve H_3PO_4 gibi önemli oksiasitler oluşur:

$$N_2O_5(k) + H_2O(s) \longrightarrow 2HNO_3(suda)$$
$$P_4O_{10}(k) + 6H_2O(s) \longrightarrow 4H_3PO_4(suda)$$

Arsenik, antimon ve bizmut kristal yapılara sahiptir. Bizmutun etkinliği kendinden önceki gruplarda bulunan metallere göre daha azdır.

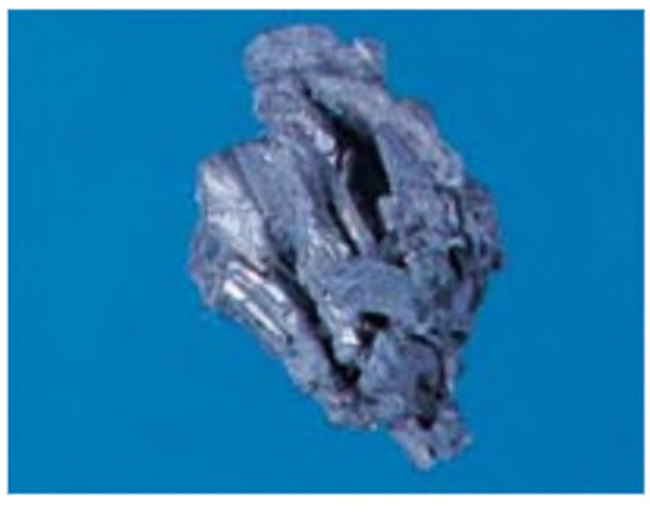


Sıvı azot (N_2)



Beyaz ve kırmızı fosfor (P)

Şekil 8.18 *5A grubu elementleri. Azot molekülü renksiz ve kokusuz bir gazdır.*



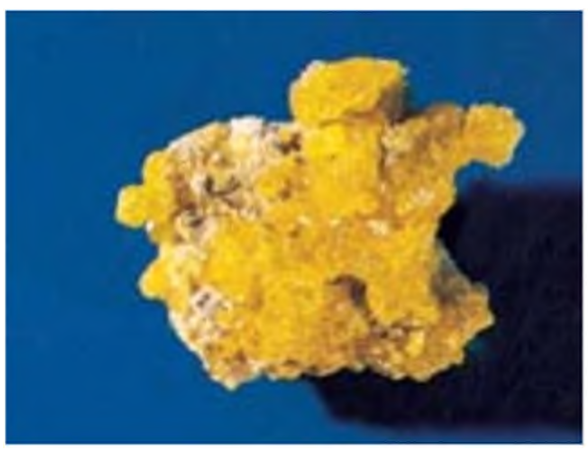
Arsenik (As)



Antimon (Sb)



Bizmut (Bi)



Kükürt (S_8)

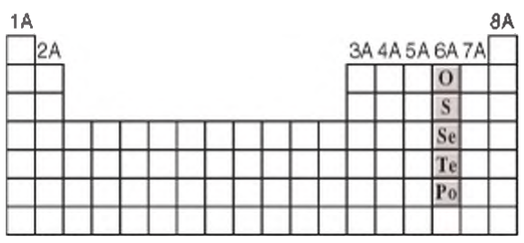


Selenyum (Se_8)



Tellür (Te)

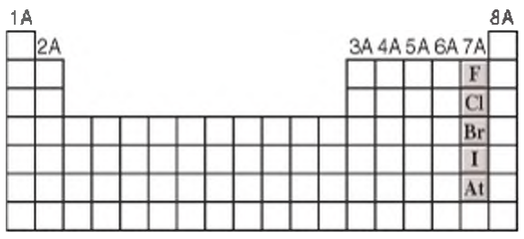
Şekil 8.19 *6A grubu elementleri, kükürt selenyum ve tellür. Oksijen molekülü renksiz ve kokusuz bir gazdır. Polonyum radyoaktif olduğu için gösterilmemiştir*



6A Grubu Elementleri (ns^2np^4, $n \geq 2$)

6A grubunun ilk üç üyesi olan; oksijen, kükürt ve selenyum ametal diğer iki üyesi olan; tellür ve polonyum yarımetaldir (Şekil 8.19). Oksijen iki atomlu bir gazdır. Elementel kükürt ve selenyumun molekül formülleri S_8 ve Se_8'dir. Tellür ve polonyum kristal yapılar oluştururlar. Polonyum radyoaktif bir element olduğu için laboratuvarda çalışılması zordur. Oksijen, bileşiklerinin çoğunda, iki elektron alarak oksit iyonu (O^{2-}) oluşturma eğilimindedir. Kükürt, selenyum ve tellür "−2" yüklü iyonlar oluştururlar (S^{2-}, Se^{2-} ve Te^{2-}). Bu gruptaki elementler (özellikle oksijen) ametallerle çok sayıda moleküler bileşik oluşturur. Kükürdün önemli bileşikleri SO_2, SO_3, ve H_2S'dir. Kükürt trioksit, suyla tepkimeye girdiği zaman sülfürik asit oluşur:

$$SO_3(g) + H_2O(s) \longrightarrow H_2SO_4(suda)$$



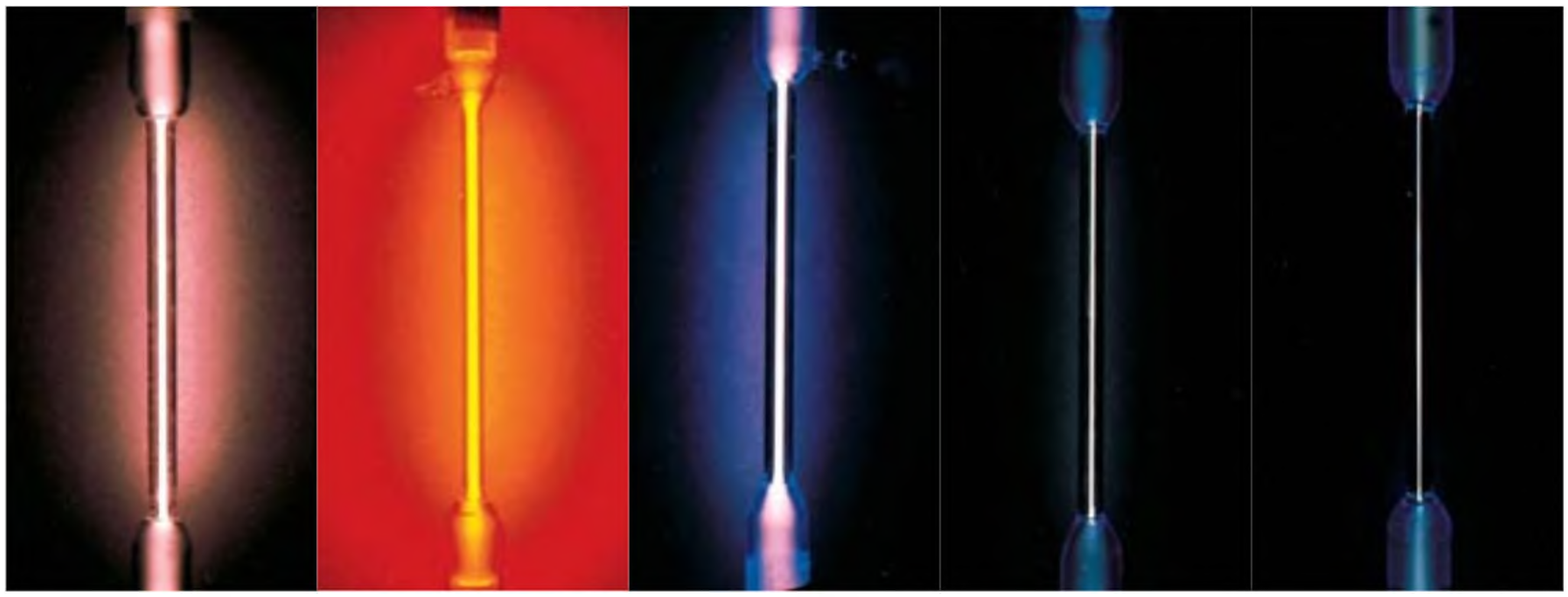
7A Grubu Elementleri (ns^2np^5, $n \geq 2$)

7A Grubu elementleri, halojenlerdir ve tümü ametaldır. X_2 genel formülü ile gösterilirler (X burada halojen atomunu göstermektedir). Etkinlikleri çok yüksek olduğundan, doğada asla elementel halde bulunamazlar. 7A grubunun son elementi olan astatin radyoaktif bir elementtir ve özellikleri hakkında çok az şey bilinmektedir. Flor o kadar etkindir ki, su ile tepkimeye girerek oksijen açığa çıkarır:

$$2F_2(g) + 2H_2O(s) \longrightarrow 4HF(suda) + O_2(g)$$

Şekil 8.20 *7A grubu elementleri klor, brom ve iyot. Flor yeşilimsi sarı bir gazdır ve cam eşyalarla tepkimeye girer. Astatin ise radyoaktiftir.*





Şekil 8.21 *Bütün soy gazlar renksiz ve kokusuzdur. Bu fotoğraflar bir boşalma tüpünde gazların yaydığı renkleri göstermektedir.*

Gerçekte flor ve su arasındaki tepkime oldukça karmaşıktır. Oluşan ürünler, tepkime koşullarına bağlıdır. Yukarıdaki tepkime bazı olası durumlardan birini gösterir.

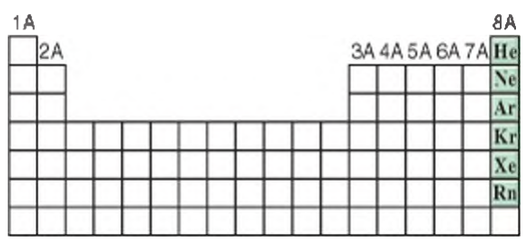
Halojenlerin iyonlaşma enerjileri çok yüksektir, elektron ilgileri ise son derece büyük pozitif değerlere sahiptir. Halojenlerden türeyen anyonlar (F^-, Cl^-, Br^- ve I^-) *halojenür* olarak adlandırılır. Bu anyonlar periyodik çizelgede halojenlerin hemen sağındaki soy gazlarla izoelektroniktir. Örneğin; F^- ile Ne ve Cl^- ile Ar izoelektroniktir. Alkali metal halojenürler ve toprak alkali metallerinin halojenürlerinin büyük çoğunluğu iyonik bileşiklerdir. Halojenler kendi aralarında (örneğin; ICl ve BrF_3 gibi) ve diğer gruplardaki ametallerle (örneğin NF_3, PCl_5 ve SF_6 gibi) çok sayıda moleküler bileşik de oluştururlar. Halojenler hidrojenle tepkimeye girerek hidrojen halojenürleri verirler:

$$H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow 2HX(g)$$

Bu tepkime florla yapıldığında patlayarak gerçekleşir. Eğer klor, brom ya da iyot kullanılırsa tepkime daha yavaştır. Hidrojen halojenürler suda çözünerek hidrohalojenür asitlerini oluştururlar. Hidroflorik asit zayıf bir asittir (yani zayıf elektrolittir). Ancak diğer hidrohalojenür asitler (HCl, HBr ve HI) çok güçlü asitlerdir (kuvvetli elektrolit).

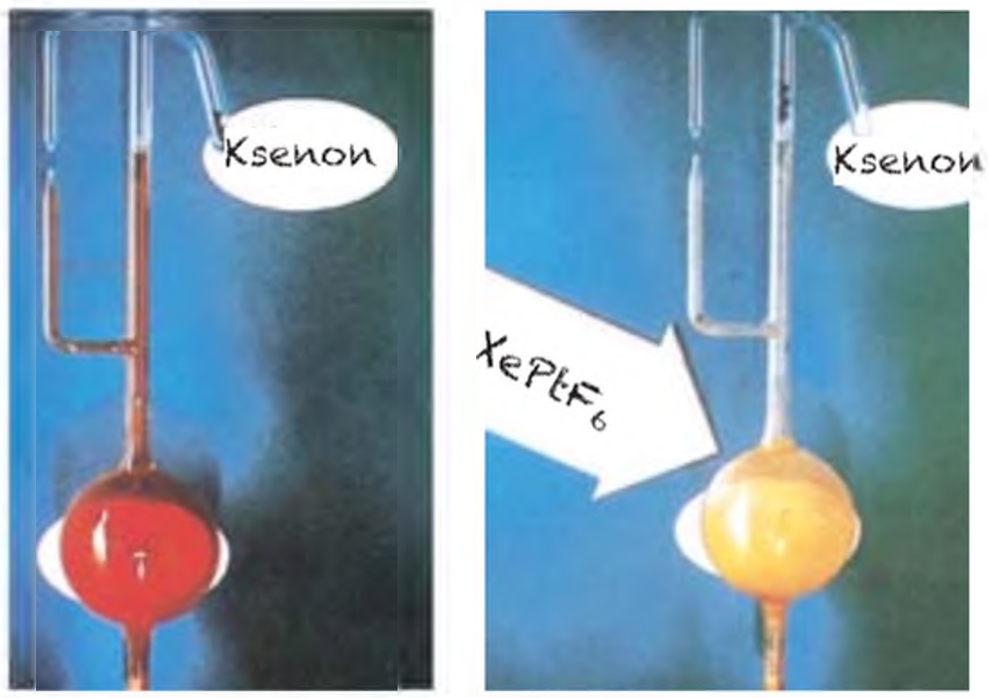
8A Grubu Elementleri (ns^2np^6, $n \geq 2$)

Bu grup elementleri daha çok soy gazlar olarak bilinirler ve tamamı tek atomlu halde bulunur (Şekil 8.21). Atomlarında *ns* ve *np* alt kabukları tamamen doludur ve bu dolu luk kararlı olmalarını sağlar. (Helyum $1s^2$ dir). 8A grubunun iyonlaşma enerjileri bütün elementler arasında en yüksek değerlere sahiptir. Bu gazlar dışarıdan gelecek ilave elektronları kabul edemezler. Yıllarca bu gazlar soy gaz olarak adlandırılmıştır ve hala da öyle bilinirler. Gerçekten de bu elementlerden herhangi birini içeren bir bileşik 1963 yılına kadar oluşturulamadı. Daha sonra, İngiliz kimyacı Neil Bartlett[1] ksenonu platin hekzaflorür ile tepkimeye sokarak. kimyacıların bu elementler hakkında uzun zamandır sahip oldukları düşünceleri yıktı. Platin hekzaflorür çok güçlü bir yükseltgeyicidir ve aşağıdaki tepkimeyi gerçekleştirir(Şekil 8.22):



$$Xe(g) + 2PtF_6(g) \longrightarrow XeF^+Pt_2F_{11}^-(k)$$

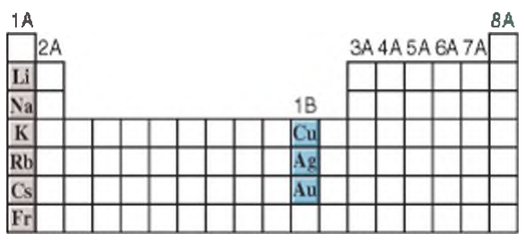
[1] Neil Bartlett (1932–2008). İngiliz kimyacı. Bartlett'in çalışmaları esas olarak olağandışı yükseltgenme basamağına sahip olan bileşiklerin elde edilmesi ve incelenmesi ile katı hal kimyası üzerineydi.



Şekil 8.22 *(a) Ksenon gazı (renksiz) ve PtF_6 (kırmızı gaz) birbirlerinden ayrılır. (b) İki gaz birbirlerine karıştırıldığında sarı-turuncu renkli katı bir bileşik oluşur. Bileşiğin formülünün başlangıçta yanlışlıkla $XePtF_6$ olarak verildiğine dikkat ediniz.*

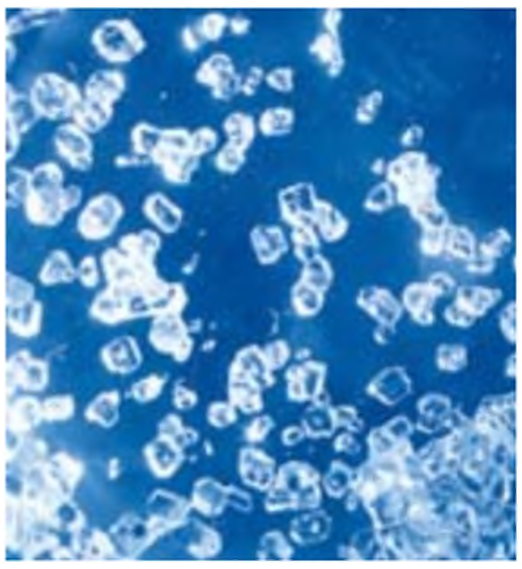
2000 yılında kimyacılar sadece çok düşük sıcaklıkta kararlı olan, argon içeren bir bileşiği (HArF) elde ettiler.

O zamandan bu yana, çok sayıda ksenon bileşiği (XeF_4, XeO_3, XeO_4, $XeOF_4$ gibi) ve birkaç tane de kripton bileşiği (KrF_2 gibi) elde edildi (Şekil 8.23). Soy gazlar kimyasına olan büyük ilgiye rağmen, bileşikleri ticari uygulamalarda fazla yer bulamadı. Ayrıca bu bileşikler doğal biyolojik süreçlerde de yer almamaktadır. Hala, helyum ve neonun herhangi bir bileşiği bilinmemektedir.



Grup 1A ve Grup 1B Elementlerinin Karşılaştırılması

Grup 1A elementleri(alkali metaller) ile Grup 1B elementlerini(bakır, gümüş ve altın) karşılaştırdığımızda, ilginç bir sonuca ulaşırız. Bu iki gruptaki metaller benzer dış elektron dağılımlarına sahip olmalarına rağmen, en dışta bulunan *s* orbitalindeki bir elektrondan dolayı, kimyasal özellikleri birbirlerinden oldukça farklıdır.



Şekil 8.23 *Ksenon tetraflorür (XeF_4) kristalleri.*

Cu, Ag ve Au'ın birinci iyonlaşma enerjileri sırasıyla 745 kJ/mol, 731 kJ/mol ve 890 kJ/mol'dür. Bu değerler alkali metallerin birinci iyonlaşma enerjilerinden(bak. Çizelge 8.2) oldukça fazla olduğundan, Grup 1B metalleri çok daha az reaktiftir. Grup 1B elementlerinin yüksek iyonlaşma enerjileri, içteki *d* elektronları tamamen dolu olan ve etkin bir perdeleme yapan soy gaz göbeğine kıyasla, tam olarak perdelenememesinin bir sonucudur. Buna göre, bu elementlerin en dış *s* elektronları çekirdek tarafından çok güçlü olarak çekilirler. Gerçektende bakır, gümüş ve altının kimyasal etkinlikleri o kadar azdır ki, tabiatta bu elementler genellikle birleşmemiş olarak bulunurlar. Bu metallerin inertliği ve az bulunmaları, onları madeni para ve mücevher yapımında değerli hale getirir. Bundan dolayı bu metallere "para metali" de denir. Grup 2A(toprak alkali metaller) ile Grup 2B(çinko, kadmiyum, ve cıva) arasındaki kimyasal özelliklerin faklılığı da, benzer şekilde açıklanabilir.

Oksitlerin Özelliklerinin Bir Periyot Boyunca Değişimi

Baş grup elementlerinin özelliklerini bir periyot boyunca karşılaştırmanın yolu, bir seri benzer bileşiğin özellıklerini incelemektir. Oksijen hemen hemen tüm elementlerle birleştiğinden, üçüncü periyot elementlerinin oksitlerinin özelliklerini karşılaştırarak, metallerin yarı metal ve ametallerden nasıl ayrıldığını yani farklılaştığını göreceğiz. Üçüncü periyottaki bazı elementler (P, S ve Cl) birkaç farklı oksit oluşturabilirler. Ancak anlamayı kolaylaştırmak için bunların en büyük yükseltgenme basamağında olan oksitlerini inceleyeceğiz. Çizelge 8.4'de bu oksitlerin bazı genel özellikleri sıralanmaktadır. Önceki konularımızda oksijenin oksit iyonu oluşturma eğilimi olduğunu gördük. Bu eğilim, oksijen özellikle 1A grubu ve 2A grubu elementleri ya da alüminyum gibi iyonlaşma enerjisi düşük metallerle tepkimeye giriyorsa çok güç-

Çizelge 8.4 Üçüncü Periyot Elementlerinin Oksitlerinin Bazı Özellikleri

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
Bileşiğin tipi	← İyonik →			← Moleküler →			
Yapısı	← Kristal yapı →			← Bağımsız moleküler birimler →			
Erime noktası (°C)	1275	2800	2045	1610	580	16,8	−91,5
Kaynama noktası (°C)	?	3600	2980	2230	?	44,8	82
Asit-Baz özelliği	Baz	Baz	Amfoter	← Asit →			

lüdür. Bu nedenle, Na_2O, MgO, ve Al_2O_3 iyonik bileşiklerdir ve bu oksitlerin erime ve kaynama noktaları çok yüksektir. Her katyonun belli sayıda anyon, her anyonun da belli sayıda katyon tarafından sarılı olduğu üç boyutlu uzanan yapılar oluştururlar. Elementlerin iyonlaşma enerjileri soldan sağa doğru artarken, oksitlerin özellikleri de iyonikten, moleküllere doğru değişmeye başlar. Silisyum, bir yarı metaldir. Oksidi (SiO_2), içinde hiç iyon içermeyen dev üç boyutlu ağ yapısı oluşturur. Fosfor, kükürt ve klorun oksijenle olan bileşikleri küçük bağımsız birimlerden oluşan moleküler bileşiklerdir. Moleküller arasındaki düşük çekim kuvvetleri nedeniyle, bu bileşiklerin erime ve kaynama noktaları düşüktür.

Oksitlerin bir çoğu, suda çözündüklerinde asit veya baz oluşturup oluşturmadıklarına göre, ya da belli işlemlerde asit veya baz gibi davranıp davranmadıklarına göre, asit *oksitler* ya da *baz oksitler* diye sınıflandırılırlar. Bazı oksitler *hem asit hem de baz özelliklerini gösterdikleri* için bunlar ***amfoter*** oksitler olarak adlandırılırlar. Üçüncü periyodun ilk iki oksidi. Na_2O ve MgO baz oksittir. Örneğin: Na_2O su ile tepkimeye girdiğinde bir baz olan sodyum hidroksiti oluşturur.

$$Na_2O(k) + H_2O(s) \longrightarrow 2NaOH(suda)$$

Magnezyum oksit suda oldukça az çözünür, yani su ile önemli ölçüde tepkime vermez. Buna karşın, asitlerle verdiği tepkime bir asit-baz tepkimesinin özelliklerini gösterir.

$$MgO(k) + 2HCl(suda) \longrightarrow MgCl_2(suda) + H_2O(s)$$

Bu tepkimenin ürünlerine dikkat ederseniz, bir tuz olan $MgCl_2$ ve su oluştuğunu ve bu ürünlerin alışılmış asit-baz nötürleşme tepkimesinin ürünleri olduğunu görürsünüz.

Alüminyum oksit suda magnezyum oksit kadar bile çözünmez. Yani su ile tepkime vermez. Ancak, asitlerle tepkimeye girdiğinde baz özelliği,

$$Al_2O_3(k) + 6HCl(suda) \longrightarrow 2AlCl_3(suda) + 3H_2O(s)$$

bazlarla tepkimeye girdiğinde ise asit özelliği gösterir:

$$Al_2O_3(k) + 2NaOH(suda) + 3H_2O(s) \longrightarrow 2NaAl(OH)_4(suda)$$

Bu asit baz nötürleşmesinin bir tuz ürettiğine ancak su üretmediğine dikkat ediniz.

Hem asit hem de baz özelliği gösteren Al_2O_3 *amfoter oksittir*. Diğer amfoter oksitler ZnO. BeO ve Bi_2O_3'tür.

Silisyum dioksit suda çözünmez ve tepkime vermez. Çok derişik bazlarla tepkime verdiğinden, asit özellikleriне sahiptir.

$$SiO_2(k) + 2NaOH(suda) \longrightarrow Na_2SiO_3(suda) + H_2O(s)$$

Bu nedenle NaOH gibi güçlü bazların derişik çözeltilerinin, SiO_2'den oluşan cam kaplarda saklanması önerilmez.

Soy Gazların Keşfi

1800'lerin sonlarında, İngiltere Cambridge'de bulunan Cavendish laboratuvarında bir fizik profesörü olan Rayleigh'ın üçüncü baronu John William Strutt, belirli sayıda elementin atom kütlelerini doğru olarak belirledi. Ancak, azot ile sonuçlanan bir bulmaca elde etti. Azot elde etmek için yöntemlerinden birisi, amonyağın termal bozunmasıydı:

$$2NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$$

Diğer bir yöntem, hava ile başlamak ve azotu oksijenden, karbondioksitten ve su buharından uzaklaştırmaktı. Ancak, şaşırtıcı bir şekilde havadan elde edilen azot, amonyaktan elde edilen azottan istisnasız birazcık daha yoğun (yaklaşık %5) bulunuyordu.

Lord Rayleigh'ın bu çalışmaları Londra'da University College'de bir kimya profesörü olan Sir William Ramsay'in dikkatinden kaçmadı. 1898'de Ramsay, havadan Rayleigh yöntemi ile elde ettiği azotu magnezyum nitrür'e çevirmek için kızgın-sıcak magnezyum üzerinden geçirdi.

$$3Mg(k) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(k)$$

Azotun tamamı magnezyum ile tepkimeye girdikten sonra, Ramsay, hiçbir şey ile birleşmeyen, bilinmeyen bir gazla karşılaştı.

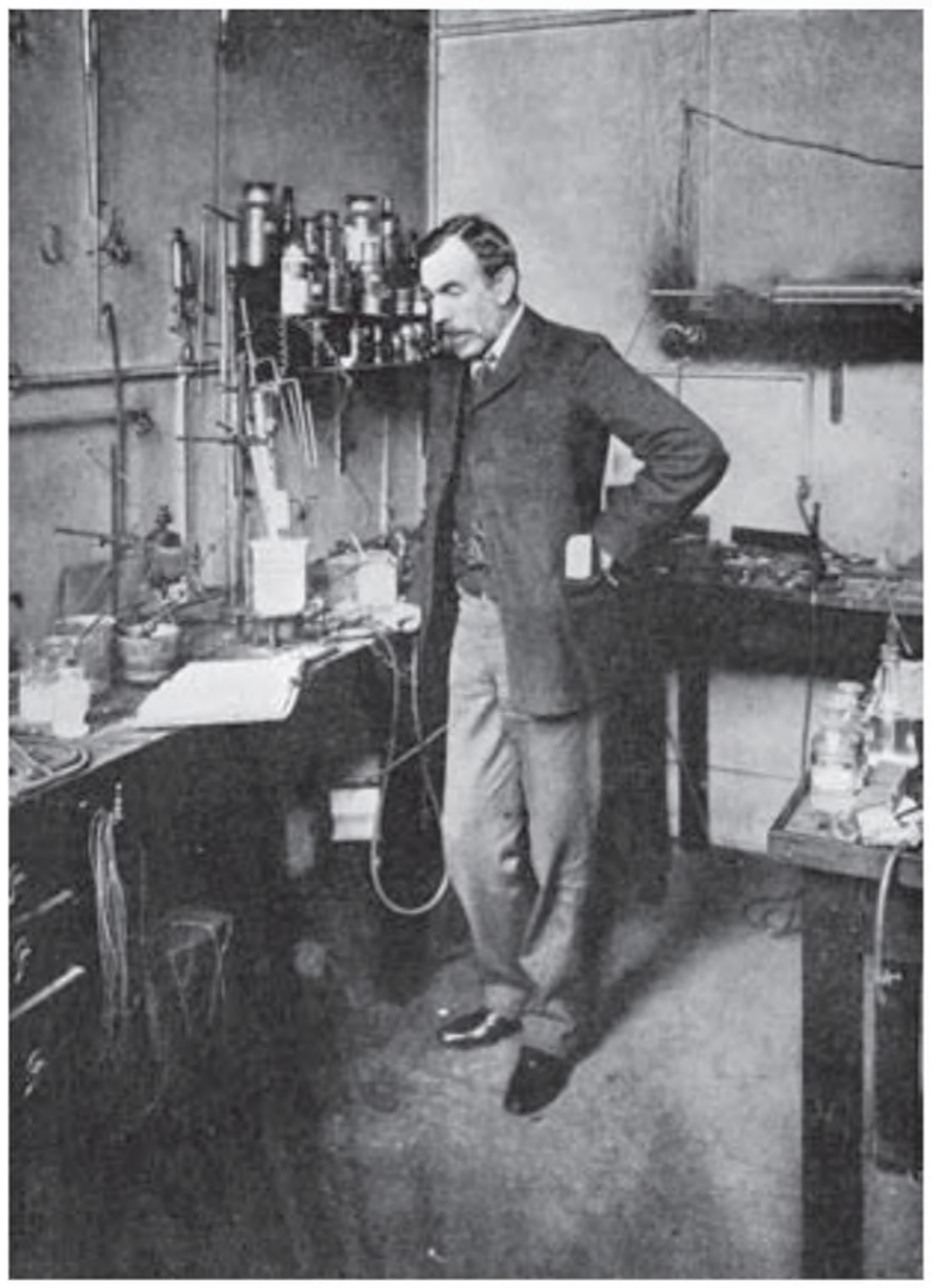
Boşaltım tüpünün (deşarj tüpü) mucidi olan Sir William Crookes'un yardımıyla, Ramsay ve Lord Rayleigh, bu gazın emisyon spektrumunun bilinen gazların hiç biri ile uyuşmadığını gördüler. Bu gaz yeni bir elementti! Bu elementin atom kütlesini 39,95 akb olarak belirlediler ve onu Yunanca'da "tembel biri" anlamına gelen argon olarak adlandırdılar.

Bir kere argon keşfedildikten sonra, diğer gazlar hızla tespit edildi. Yine, Ramsay, 1898'de helyumu uranyum cevherlerinden(bak. s.326. Kimyasal Gizem) ayırdı. Ramsay, helyum ve argonun atom kütlelerinden, kimyasal tepkime vermemelerinden ve periyodik çizelge ile ilgili bildiklerinden, başka inert gazlarında olduğuna ve onların tamamının bir periyodik gruba ait olduklarına inanmıştı. Ramsay ve öğrencisi Morris Travers, bilinmeyen gazları bulmak için yola koyuldular. İlk kez sıvı havayı oluşturmak için bir soğutma makinesi kullandılar. *Ayrımsal damıtma* adı verilen bir tekniği uyguladılar ve sıvı havanın kademeli ısınmasına izin verdiler. Farklı sıcaklıklarda kaynayan bileşenleri topladılar. Böylelikle sadece üç ayda, üç yeni elementi(neon, kripton ve ksenon) analiz ve tespit ettiler. Üç ayda üç yeni elementin keşfi, asla kırılamayacak olan bir rekordur!

Soy gazların keşfi, periyodik çizelgenin tamamlanmasına yardımcı oldu. Onların atom kütleleri, bu elementlerin halojenlerin sağında yer alması gerektiğini söylüyordu. Argonun periyodik çizelgedeki yeri konusundaki uyumsuzluk, bu bölümde tartışıldığı gibi, Moseley tarafından çözüldü.

Son olarak, soygazların en son üyesi olarak radon 1900 yılında Alman kimyacı Frederick Dorn tarafından keşfedildi. Radon elementel halde bilinen en ağır gazdır ve radyoaktif bir elementtir. Radonun keşfi sadece 8A grubunun tamamlanmasını sağlamadı, aynı zamanda elementlerin radyoaktif bozunması ve birbirine dönüşümleri konusundaki ilerlemelerede katkı sağladı.

Lord Rayleigh and Ramsay, her ikisi de, argonun keşfinden dolayı 1904'de Nobel ödülü aldılar. Lord Rayleigh ödülünü fizik alanında aldı ve Ramsay'ın ödülü kimya alanında oldu.



Sir William Ramsay (1852–1916).

Üçüncü periyodun diğer oksitleri asidiktir. Su ile tepkimeye girerek (H_3PO_4), sülfürik asit (H_2SO_4) ve perklorik asit ($HClO_4$) oluştururlar.

$$P_4O_{10}(k) + 6H_2O(s) \longrightarrow 4H_3PO_4(suda)$$
$$SO_3(g) + H_2O(s) \longrightarrow H_2SO_4(suda)$$
$$Cl_2O_7(s) + H_2O(s) \longrightarrow 2HClO_4(suda)$$

CO ve NO gibi bazı oksitler nötürdür, yani suyla tepkime vermezler. Asidık ya da bazik çözelti oluşturmazlar. Genellikle ametallerin oksitleri, bazik değildir.

Üçüncü periyot elementlerinin oksitleri hakkındaki bu özet bizi şu genellemeye yöneltir: periyot boyunca metalik karakter soldan sağa doğru azalır ve oksitlerin karakteri bazikten amfotere ve amfoterden de asitliğe doğru değişir. Metal oksitler genellikle bazik iken, ametal oksitlerinin çoğu asidiktir. Periyodun ortasında yer alan elementlerin oksitleri ise amfoter karakter gösterirler. Baş grup elementlerinin grup içerisindeki metalik karakterleri, yukarıdan aşağıya doğru arttığı için, atom numarası büyük olan elementlerin oksitlerinin, atom numarası küçük olan elementlerin oksitlerine göre daha bazik olacaklarını söyleyebiliriz. Bu genelleme yapılan deneylerle de doğrulanmıştır.

Örnek 8.6

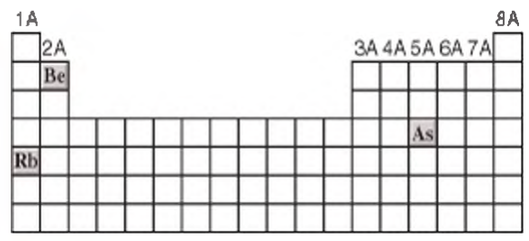
Verilen şu oksitleri asit, baz ve amfoter oksitler olarak sınıflandırınız: (a) Rb_2O, (b) BeO, (c) As_2O_5.

İzlenecek Yol Hangi tür elementler asit oksitleri oluştururlar? Hangi tür elementler bazik oksitleri oluştururlar? Hangi tür elementler amfoter oksitleri oluştururlar?

Çözüm (a) Rubidyum alkali metal olduğu için Rb_2O'in bir bazik oksit olacağını söyleyebiliriz.

(b) Berilyum bir toprak alkali metalidir. 2A grubunun ilk üyesi olduğu için grubun diğer elementlerinden farklı davranacağını bekleyebiliriz. Kitapta Al_2O_3'in amfoter olduğunu görmüştük. Berilyum ve alüminyum çapraz bağıntıya sahip olduklarından, BeO bileşiği Al_2O_3 ile benzer özellikler gösterebilir. Gerçekten de BeO amfoter bir oksittir.

(c) Arsenik, bir ametal olduğundan, As_2O_5'in bir asit oksit olduğunu söyleyebiliriz.



Benzer problem: 8.72.

Alıştırma Şu oksitleri asit, baz ya da amfoter oksit olarak sınıflandırınız: (a) ZnO, (b) P_4O_{10}, (c) CaO.

Anahtar Eşitlikler

$Z_{et} = Z - \sigma$ (8.2) Etkin çekirdek yükünün tanımı

Olguların ve Kavramların Özeti

1. On dokuzuncu yüzyıl kimyacıları, elementleri artan atom kütlelerine göre sıralayarak periyodik çizelgeyi geliştirdiler. İlk periyodik çizelgelerdeki çelişkiler, elementlerin atom numaralarına göre dizilmesiyle giderildi.
2. Bir elementin özellikleri, elektron dağılımı ile belirlenir. Modern periyodik çizelge elementleri atom numaralarına göre sınıflandırır. Bu sınıflandırma atomların elektron dağılımlarına da uygundur. Değerlik elektronlarının dağılımı, baş grup elementlerin atomlarının özelliklerini doğrudan etkiler.

3. Elementlerin fiziksel özelliklerindeki periyodik değişimler, atom yapılarındaki farklılıkları yansıtır. Elementlerin metal karakteri bir periyot boyunca azalır, metalden yarı metale ve daha sonra da ametale dönüşür. Yine metal karakteri, baş grup elementlerinin herhangi bir grubunda, yukarıdan aşağıya doğru artar.
4. Atom yarıçapları, periyodik çizelgede elementlerin dizilişiyle periyodik olarak değişir. Soldan sağa doğru azalırken, yukarıdan aşağıya doğru artar.
5. İyonlaşma enerjisi, atomun elektronunu kaybetmeye karşı olan direncinin bir ölçüsüdür. Yüksek iyonlaşma enerjisi, çekirdek ve elektron arasında güçlü bir çekimi gösterir. Elektron ilgisi, atomun elektron kazanma eğiliminin ölçüsüdür. Çok pozitif bir elektron ilgisi, atomun elektron kazanmaya karşı olan eğiliminin çok yüksek olduğunu gösterir. Metaller, genellikle düşük iyonlaşma enerjilerine sahipken, ametallerin elektron ilgileri yüksektir.
6. Soy gazlar, en son kabuklarındaki *ns* ve *np* alt kabukları tam dolu olduğundan, çok kararlıdırlar. Baş grup elementlerindeki metaller (1A, 2A ve 3A gruplarındaki elementler) katyonları soy gazlarla izoelektronik oluncaya kadar, elektron kaybetme eğilimindedirler. 5A, 6A ve 7A gruplarındaki ametal anyonları soy gazlarla izoelektronik oluncaya kadar elektron alma eğilimindedirler.

Anahtar Kelimeler

Amfoter oksit, s. 359
Atom yarıçapı, s. 337
Baş grup elementleri, s. 332
Çapraz bağıntı, s. 350
Değerlik elektronları, s. 332
Elektron ilgisi (*EA*), s. 347
Etkin çekirdek yükü (Zet), s.336
İç elektronlar, s.332
İyon yarıçapı, s.339
İyonlaşma enerjisi(IE), s.342
İzoelektonik, s 335

Sorular ve Problemler

Periyodik Çizelgenin Gelişimi

Tarama Soruları

8.1 Mendelyev'in, periyodik çizelgesinin önemini anlatınız.

8.2 Moseley'in modern periyodik çizelgeye katkısı nedir?

8.3 Modern periyodik çizelgenin, genel düzenlenişini tanımlayınız.

8.4 Periyodik çizelgede, aynı grup elementleri arasında var olan en önemli ilişki nedir?

Elementlerin Periyodik Sınıflandırılması

Tarama Soruları

8.5 Şu elementlerin hangileri metal, hangileri ametal, hangileri metalimsidir? As, Xe, Fe, Li, B, Cl, Ba, P, I, Si.

8.6 Metallerin ve ametallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini karşılaştırınız.

8.7 Periyodik çizelgenin basit bir görünüşünü, ayrıntıya girmeden çiziniz. Metallerin, ametallerin ve yarı metallerin yerlerini gösteriniz.

8.8 Baş grup elementi nedir? Dört baş grup elementinin adını ve simgesini yazınız.

8.9 Periyodik çizelgeye bakmaksızın; 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A grupları ve geçiş metallerinden bir elementin adını ve simgesini yazınız.

8.10 Fosfor, iyot, magnezyum, neon, arsenik, karbon, selenyum ve oksijenin molekül formüllerini yazınız. 25°C ve 1 atm'de (en kararlı durumlarında) atom halde mi, moleküler halde mi yoksa kristal halinde mi bulunduklarını söyleyiniz.

8.11 Size parlak siyah bir katı verildi ve bunun iyot mu yoksa metal bir element mi olduğunu belirlemeniz istendi. Doğru cevaba ulaşmanızı sağlayacak, bu maddeleri kimyasal bozunmaya uğratmadan yapılabilecek bir deney öneriniz.

8.12 Değerlik elektronunu tanımlayınız. Baş grup elementlerinde elementin değerlik elektronu sayısı grup numarasına eşittir. Bu bilginin Al, Sr, K, Br, P, S ve C elementleri için de doğru olup olmadığını gösteriniz.

8.13 Alkali metaller, toprak alkali metaller, halojenler ve soy gazlar için dış kabuk elektron dağılımlarını yazınız.

8.14 Geçiş metallerinin elektron dağılımlarının özelliklerini, birinci geçiş metalleri periyodunu (Sc-Cu) kullanarak gösteriniz.

8.15 Baş grup elementlerinden oluşan iyonların elektronik dağılımları, genel bir bağıntıyı takip eder. Bu bağıntı nedir, ve bu iyonların kararlılığı ile ilişkilimidir?

8.16 İki iyon veya bir atom ve bir iyon izoelektroniktir dediğimiz zaman neyi kastederiz?

8.17 "X elementinin atomları ile Y elementinin atomları izoelektroniktir" ifadesindeki hata nedir? Belirtiniz.

8.18 İlk seri geçiş metali (Sc-Cu) iyonlarına üç örnek veriniz. Bunun için argon çekirdeğinden yararlanınız.

Problemler

8.19 Hidrojen periyodik çizelgede, bu kitapta da olduğu gibi, bazen alkali metallerle bazen halojenlerle birlikte gösterilir. Hidrojenin, neden bazen 1A grubunda bazen, 7A grubunda gösterildiğini açıklayınız.

8.20 Bir elementin nötür atomunun 17 elektronu vardır. Periyodik çizelgeye bakmaksızın: (a) Elementin temel halindeki elektron dağılımını yazınız. (b) Elementi sınıflandırınız, yani grubunu belirleyiniz. (c) Bu elementin atomunun diyamanyetik mi yoksa paramanyetik mi olduğunu belirleyiniz.

8.21 Aşağıdaki elektron dağılımlarını inceleyiniz ve hangi atomların benzer kimyasal özellikler göstereceğini belirtiniz:

(a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

(b) $1s^2 2s^2 2p^3$

(c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

(d) $1s^2 2s^2$

(e) $1s^2 2s^2 2p^6$

(f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

8.22 Aşağıdaki elektron dağılımlarını inceleyiniz ve hangi atomların benzer kimyasal özellikler göstereceğini belirtiniz:

(a) $1s^2 2s^2 2p^5$

(b) $1s^2 2s^1$

(c) $1s^2 2s^2 2p^6$

(d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

(e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

(f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

8.23 Aşağıda verilen atom numaralarına sahip element atomlarının elektron dağılımlarını periyodik çizelgeye bakmadan yazınız, periyot ve gruplarını belirleyiniz. (a) 9 (b) 20 (c) 26 (d) 33

8.24 Aşağıda verilen elementlerin, periyodik çizelgedeki yerini, grup ve periyodunu belirleyiniz. (a) $[Ne]3s^1$, (b) $[Ne]3s^2 3p^3$, (c) $[Ne]3s^2 3p^6$, (d) $[Ar]4s^2 3d^8$.

8.25 M^{2+} iyonu ilk geçiş metali serisindeki bir metalden türetilmiştir. $3d$ alt kabuğunda sadece 4 elektronu vardır. M elementi ne olabilir?

8.26 Bir metal iyonu +3 yüklüdür. Metalin $3d$ alt kabuğunda beş elektronu vardır. Bu metali teşhis ediniz.

8.27 Aşağıdaki iyonların temel hal elektron dağılımlarını yazınız. (a) Li^+, (b) H^-, (c) N^{3-}, (d) F^-, (e) S^{2-}, (f) Al^{3+}, (g) Se^{2-}, (h) Br^-, (i) Rb^+, (j) Sr^{2+}, (k) Sn^{2-}, (l) Te^{2-}, (m) Ba^{2+}, (n) Pb^{2-}, (o) In^{3-}, (p) Tl^+, (q) Tl^{3+}.

8.28 Aşağıda verilen iyonlar vücudumuzda gerçekleşen biyokimyasal işlemlerde önemli rollere sahiptirler. Bu iyonların temel hallerindeki elektron dağılımlarını yazınız. (a) Na^+, (b) Mg^{2+}, (c) Cl^-, (d) K^+, (e) Ca^{2+}, (f) Fe^{2+}, (g) Cu^{2+}, (h) Zn^{2+}.

8.29 Aşağıdaki geçiş metallerinin iyonlarının temel hal elektron dağılımlarını yazınız: (a) Sc^{3+}, (b) Ti^{4+}, (c) V^{5+}, (d) Cr^{3+}, (e) Mn^{2+}, (f) Fe^{2+}, (g) Fe^{3+}, (h) Co^{2+}, (i) Ni^{2+}, (j) Cu^+, (k) Cu^{2+}, (l) Ag^+, (m) Au^+, (n) Au^{3+}, (o) Pt^{2+}.

8.30 Aşağıdaki elektron dağılımlarına sahip +3 yüklü iyonların adlarını yazınız. (a) $[Ar]3d^3$, (b) [Ar], (c) $[Kr]4d^6$, (d) $[Xe]4f^{14}5d^6$.

8.31 Aşağıda verilen atom ve iyonlardan hangileri birbirleri ile izoelektroniktir? C, Cl^-, Mn^{2-}, B^-, Ar, Zn, Fe^{3-}, Ge^{2-}.

8.32 Aşağıda verilen atom ve iyonlardan hangileri birbirleri ile izoelektroniktir? Be^{2+}, F^-, Fe^{2-}, N^{3-}, He, S^{2-}, Co^{3-}, Ar.

Fiziksel Özelliklerdeki Periyodik Değişimler

Tarama Soruları

8.33 Atom yarıçapını tanımlayınız. Bir atomun hacmi tam olarak belirlenebilir mi? Açıklayınız.

8.34 Atom yarıçapı şu durumlarda nasıl değişir? (a) Periyot boyunca soldan sağa doğru giderken, (b) Grup içinde yukarıdan aşağıya doğru inerken.

8.35 İyon yarıçapını tanımlayınız. Bir atom (a) anyona (b) katyona dönüştüğünde hacmi nasıl değişir? Açıklayınız.

8.36 İzoelektronik iyonlarda, anyonlar niçin katyonlardan daha büyüktür? Açıklayınız.

Problemler

8.37 Aşağıda verilen element çiftlerinden hangilerinin atom yarıçapının daha büyük olduğunu periyodik çizelgedeki yerlerini düşünerek, belirleyiniz. (a) Na, Cs; (b) Be, Ba; (c) N, Sb; (d) F, Br; (e) Ne, Xe.

8.38 Verilen şu atomları, azalan atom yarıçapına göre sıralayınız: Na, Al, P, Cl, Mg.

8.39 4A grubundaki atomların en büyüğü hangisidir?

8.40 7A grubundaki atomların en küçüğü hangisidir?

8.41 Lityum atomunun yarıçapı, niçin hidrojen atomunun yarıçapından önemli derecede büyüktür?

8.42 Atom hacimlerinin bir periyotta soldan sağa doğru azaldığını periyodik çizelgenin ikinci periyodundaki elementleri kullanarak, gösteriniz.

8.43 Aşağıdaki çiftlerin her birinde iki türden hangisinin hacminin daha küçük olduğunu belirleyiniz.(a) Cl ve Cl^-; (b) Na ve Na^+; (c) O^{2-} ve S^{2-}; (d) Mg^{2+} ve Al^{3+}; (e) Au^- ve Au^{3+}.

8.44 Şu iyonları, artan iyon hacimlerine göre sıralayınız: N^{3-}, Na^{+}, F^{-}, Mg^{2+}, O^{2-}.

8.45 Şu iyonlardan hangisi daha büyüktür, neden? Açıklayınız: Cu^{+} or Cu^{2+}.

8.46 Şu iyonlardan hangisi daha büyüktür neden? Açıklayınız: Se^{2-} or Te^{2-}.

8.47 Aşağıda verilen dördüncü periyot baş grup elementlerinin, 1 atm ve 25°C'deki fiziksel hallerini (katı, sıvı veya gaz) belirleyiniz. (K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br)

8.48 H^{-} ve He her ikisi de iki tane *1s* elektronuna sahiptirler. Hangisi daha büyük boyutludur? tercihinizin sebebini açıklayınız.

İyonlaşma Enerjisi

Tarama Soruları

8.49 İyonlaşma enerjisini tanımlayınız. İyonlaşma enerjisinin niçin genellikle gaz halinde iken ölçüldüğünü açıklayınız. Her hangi bir element için niçin ikinci iyonlaşma enerjisi daima birinci iyonlaşma enerjisinden daha büyüktür? Nedenini açıklayınız.

8.50 Periyodik çizelgeyi basitçe çiziniz ve elementlerin birinci iyonlaşma enerjilerinde gözlenen periyodik eğilimleri gösteriniz. Elementlerin hangi türleri yüksek, hangi türleri düşük iyonlaşma enerjilerine sahiptir? Açıklayınız.

Problemler

8.51 Verilen şu atomları birinci iyonlaşma enerjilerinin artışına göre sıralayınız: Na, Cl, Al, S ve Cs.

8.52 Verilen şu atomları birinci iyonlaşma enerjilerinin artışına göre sıralayınız: F, K, P, Ca, ve Ne.

8.53 Birinci iyonlaşma enerjilerinin periyot içinde, soldan sağa doğru gidildiğinde nasıl değiştiğini periyodik çizelgenin üçüncü periyodundaki elementleri kullanarak gösteriniz. Eğilimi açıklayınız.

8.54 İyonlaşma enerjisi periyot içerisinde genellikle soldan sağa doğru artar. Fakat alüminyumun iyonlaşma enerjisi magnezyumdan daha düşüktür. Bu olgunun sebebi ne olabilir? Açıklayınız.

8.55 Potasyum ve kalsiyumun birinci ve ikinci iyonlaşma enerjileri şöyledir: 419 kJ/mol ve 3052 kJ/mol, ve 590 kJ/mol ve 1145 kJ/mol. Bu değerleri karşılaştırınız ve farklılıkları yorumlayınız.

8.56 İki atomun elektron dağılımları $1s^2 2s^2 2p^6$ ve $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ şeklindedir. Bu atomlardan birisinin birinci iyonlaşma enerjisi, 2080 kJ/mol ve diğerinin 496 kJ/mol'dür. Bu iyonlaşma enerjilerini, yukarıda verilen elektron dağılımları ile eşleştiriniz. Hangi enerji hangi dağılıma aittir, belirleyiniz. Seçiminizi doğrulayınız.

8.57 Hidrojene benzeyen bir iyon, sadece bir tane elektron içermektedir. Bu iyondaki elektronun enerjisi aşağıdaki eşitlikle verilmektedir:

$$E_n = -(2{,}18 \times 10^{-18}\ \text{J})Z^2\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

Burada n baş kuantum sayısını, Z ise atom numarasını göstermektedir. He^{+} iyonunun iyonlaşma enerjisini kJ/mol olarak hesaplayınız.

8.58 Plazma, pozitif yüklü gaz iyonlarla elektronları içeren, maddenin bir halidir. Plazma halinde cıva atomu adeta elektronlarından sıyrılır ve Hg^{80+} ya dönüşebilir. Problem 8.57'deki denklemi kullanarak iyonlaşmanın son basamağı için:

$$Hg^{79+}(g) \longrightarrow Hg^{80+}(g) + e^{-}$$

gerekli olan enerjiyi hesaplayınız.

Elektron İlgisi

Tarama Soruları

8.59 (a) Elektron ilgisini tanımlayınız. (b) Elektron ilgisinin, niçin daima gaz halindeki atomlarda ölçüldüğünü belirtiniz. (c) İyonlaşma enerjisinin değeri daima pozitif iken, elektron ilgisinin değeri hem pozitif, hem de negatif olabilir, nedenini açıklayınız.

8.60 Elektron ilgisinin alüminyumdan klora doğru nasıl değiştiğini açıklayınız (bakınız Çizelge 8.3).

Problemler

8.61 Aşağıda, her bir şıkta verilen elementleri, en pozitif elektron ilgisine doğru artış şeklinde sıralayınız. (a) Li, Na, K; (b) F, Cl, Br, I; (c) O, Si, P, Ca, Ba.

8.62 Şu elementlerden hangisinin elektron ilgisinin en büyük olmasını beklersiniz? He, K, Co, S, Cl.

8.63 Alkali metallerin elektron ilgisi değerlerini düşününüz. Bu elementlerden M^{-} şeklinde bir iyon oluşması mümkün müdür? Açıklayınız. Burada M bir alkali metali göstermektedir.

8.64 Alkali metallerin elektronlara karşı olan ilgisi toprak alkali metallerden daha büyüktür. Bunun nedenini açıklayınız.

Baş Grup Elementlerinin Kimyasal Özelliklerindeki Değişim

Tarama Soruları

8.65 Çapraz bağıntı ne anlama gelmektedir? Açıklayınız. Bu ilişkiye sahip olan elementlerden iki çifti yazınız.

8.66 Hangi elementler asit oksit, hangileri baz oksit, hangileri amfoter oksitler oluştururlar? Yazınız.

Problemler

8.67 Alkali metaller ve toprak alkali metallerin elektron dağılımlarından faydalanarak, kimyasal özelliklerinin nasıl tahmin edileceğini gösteriniz.

8.68 Alkali metal kimyası hakkındaki bilgilerinize dayanarak, grubun son üyesi olan fransiyumun bazı özelliklerini tahmin ediniz.

8.69 Grup olarak, soy gazlar kimyasal açıdan çok kararlıdırlar(sadece Kr ve Xe'un birkaç bileşiği vardır). Perdeleme etkisi ve etkin çekirdek yükü kavramlarını kullanarak, soy gazların neden elektron almadıklarını veya vermediklerini açıklayınız.

8.70 1A grubu elementleri ve 1B grubu elementleri aynı dış kabuk (ns^1, burada n en dış kabuktaki baş kuantum sayısıdır) elektron dağılımına sahip gözükseler bile, 1B grubu elementleri 1A grubundan daha kararlıdır. Bunun nedenini açıklayınız.

8.71 Bir periyotta soldan sağa, bir grupta yukarıdan aşağıya doğru giderken oksitlerin kimyasal özellikleri nasıl değişir?

8.72 Aşağıdaki oksitlerin suyla verecekleri tepkimeyi yazınız ve denkleştiriniz. (a) Li_2O, (b) CaO, (c) SO_3.

8.73 İkinci periyot elementlerinin (Li'dan F) hidrojenle yaptıkları ikili bileşiklerin formüllerini yazıp adlandırınız. Bir periyot boyunca, soldan sağa doğru gittiğimizde, bu bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde meydana gelecek değişimleri yazınız.

8.74 Hangi oksit daha baziktir, niçin? MgO, BaO.

Ek Problemler

8.75 Baş grup elementleri için: metalik karakter, atom hacmi, iyonlaşma enerjisi ve oksitlerin asitliğini; (a) periyotta soldan sağa, (b) grupta yukarıdan aşağıya nasıl değiştiğini belirtiniz.

8.76 Periyodik çizelgeye bakarak: (a) dördüncü periyottaki halojen elementinin adını, (b) fosforun kimyasal özelliklerine benzer kimyasal özellikleri olan elementin adını, (c) beşinci periyottaki en etkin metalın adını, (d) atom numarası 20'den küçük olan ve stronsiyuma benzer özellikleri olan elementin adını yazınız.

8.77 Aşağıdaki işlemleri temsil eden eşitlikleri yazınız:

(a) S nin elektron ilgisi.

(b) Titanyumun üçüncü iyonlaşma enerjisi.

(c) Mg^{2+} nın elektron ilgisi.

(d) O^{2-} nin iyonlaşma enerjisi.

8.78 Ar atomu ile izoelektronik olan yaygın baş grup elementleri iyonlarını ve geçiş metali iyonlarını sıralayınız.

8.79 Üçüncü periyottaki elementlerin (Na'dan Cl'a) (a) oksijen molekülü ile, (b) klor molekülü ile yaptığı bileşiklerin molekül formüllerini yazınız. Her bileşiğin iyonik mi, yoksa moleküler mi, olduğunu tahmin ediniz.

8.80 M elementi parlak ve çok etkin bir metal (erime noktası 63°C), X elementi de çok etkin bir ametaldir (erime noktası −7,2°C). Bu elementler tepkimeye girerek molekül formülü MX, erime noktası 734°C olan renksiz ve kırılgan bir bileşik oluşturuyorlar. Bu bileşik suda çözündüğünde ya da sıvılaştırıldığında elektriği iletiyor. MX içeren sulu çözeltiden klor gazı geçirildiğinde ortamın rengi kırmızı-kahverengiye dönüyor ve Cl^- iyonları oluşuyor. Bu gözlemlere göre M ve X elementlerini belirleyiniz. Erime noktası değerleri için bir kimya el kitabından faydalanabilirsiniz.

8.81 Sağdaki elementlerin her birini soldaki tanım ile eşleştiriniz.

(a) Koyu kırmızı sıvı	Kalsiyum (Ca)
(b) Oksijende yanan renksiz bir gaz	Altın (Au) Hidrojen (H_2)
(c) Suyla tepkimeye giren etkin bir metal	Argon (Ar) Brom (Br_2)
(d) Kuyumculukta kullanılan parlak bir metal	
(e) Bir soy gaz	

8.82 Aşağıda verilen atom ve iyonlardan izoelektronik olanları birbirleri ile eşleyiniz.: O^+, Ar, S^{2-}, Ne, Zn, Cs^-, N^{3-}, As^{3+}, N, Xe.

8.83 Aşağıda her şıkta verilen türleri, azalan yarıçaplarına göre sıralayınız. (a) Be, Mg, Ba, (b) N^{3-}, O^{2-}, F^-, (c) Tl^{3+}, Tl^{2+}, Tl^+.

8.84 Şu özelliklerden hangisi belirgin bir periyodik değişim gösterir. (a) birinci iyonlaşma enerjisi, (b) elementlerin mol kütleleri, (c) bir elementin izotoplarının sayısı, (d) atom yarıçapı.

8.85 Berrak bir kalsiyum hidroksit çözeltisinden karbon dioksit gazı geçirildiğinde çözelti bulanıklaşır, süt gibi olur. Tepkimenin denklemini yazınız ve açıklayınız. Bu tepkimeye göre, CO_2 bir asit oksit midir? Açıklayınız.

8.86 Size dört tane madde verildiğini düşünün. Dumanlı kırmızı bir sıvı, koyu renkli metal görünümlü bir katı, açık sarı renkli bir gaz ve sarı yeşil renkli ve cam ile tepkimeye giren bir gaz. Size bu maddelerin 7A grubunun, yani halojenlerin ilk dört üyesi olduğu söylendi. Her birinin adlarını yazınız.

8.87 Aşağıdaki işlemler için enerji değişimlerini hesaplayınız:

(a) $Na(g) + Cl(g) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$

(b) $Ca(g) + 2Br(g) \longrightarrow Ca^{2-}(g) + 2Br^-(g)$

8.88 Aşağıdaki işlemler için enerji değişimlerini hesaplayınız:

(a) $Mg(g) + 2F(g) \longrightarrow Mg^{2+}(g) + 2F^-(g)$

(b) $2Al(g) + 3O(g) \longrightarrow 2Al^{3-}(g) + 3O^{2-}(g)$

O^- nin elektron ilgisi: −844 kJ/mol.

8.89 Aşağıda verilen element çiftlerinin kimyasal benzerliklerinin üçer tanesini yazınız. (a) Sodyum ve potasyum (b) Klor ve brom

8.90 Uygun koşullarda, periyodik çizelgedeki tüm elementlerle (He, Ne ve Ar hariç) bileşik yapabilecek elementin adını yazınız.

8.91 Kükürdün birinci elektron ilgisi 200 kJ/mol iken ikinci elektron ilgisinin neden − 649 kJ/mol olduğunu açıklayınız.

8.92 H iyonu ve He atomunun, her ikisi de, iki adet 1*s* elektronuna sahiptir. Bunlardan hangisinin hacmi daha büyüktür? Açıklayınız.

8.93 Verilen şu oksitlerin suyla tepkimesini tahmin ediniz. Na_2O, BaO, CO_2, N_2O_5, P_4O_{10}, SO_3. Her bir tepkimenin denklemini yazınız. Bu oksitlerin asidik mi, bazik mi yoksa amfoterik mi olduğunu belirleyiniz.

8.94 İkinci periyot elementlerinin (Li'dan N'a) oksitlerinin isimlerini ve formüllerini yazınız. Oksitlerin asidik mi, bazik mi yoksa amfoter mi olduğunu belirtiniz.

8.95 Aşağıda verilen elementlerin uygun atmosfer koşullarında gaz, sıvı veya katı olup olmadıklarını ve elementel yapılarının atom, molekül veya kristal yapı olup olmadığını belirtiniz. Mg, Cl, Si, Kr, O, I, Hg, Br.

8.96 Hidrojenin, benzersiz özelliğinin nedeni nedir?

8.97 Bir insanlı uzay aracı veya deniz altındaki solunan hava karbondioksitten arındırılmalıdır. Karbondioksit ile (a) lityum oksit (Li_2O) arasındaki tepkimeyi, (b) sodyum peroksit (Na_2O_2) arasındaki tepkimeyi, (c) potasyum süperoksit (K_2O) arasındaki tepkimeyi yazınız.

8.98 Hidrojen benzeri bir iyondaki bir elektronun enerjisini hesaplamak için gerekli olan formül, Problem 8.57'de verilmişti. Bu denklem çok elektronlu atomlara uygulanamaz. Denklemi daha büyük atomlarda kullanabilmek için değiştirmek gerekir. Karmaşık atomlar için değiştirmenin yollarından biri, Z'yi $(Z - \sigma)$ ile değiştirmektir. Burada Z atom numarası, σ ise perdeleme sabitidir (boyutsuz pozitif bir sayı). Örnek olarak, He atomunu göz önüne alalım. σ nin buradaki fiziksel önemi, iki adet 1s elektronunun birbiri üzerine uyguladığı perdeleme etkisini yansıtmasıdır. Buna göre, $(Z - \sigma)$ değeri yaklaşık bir ifade ile "etkin çekirdek yükü" olarak da isimlendirilir. Helyumun birinci iyonlaşma enerjisi $3{,}94 \times 10^{-18}$ J/atom ise σ'nın değerini hesaplayınız. (Hesaplamalarınızda yukarıda verilen eşitlikteki "−" işaretini önemsemeyiniz.)

8.99 Neden soy gazlar negatif elektron ilgisi değerlerine sahiptirler?

8.100 K atomunun atom yarıçapı 227 pm ve K^+ iyonunuki ise 133 pm'dir. $K(g)$ atomu $K^+(g)$ iyonuna dönüştürken hacimdeki yüzde azalmayı hesaplayınız. [Bir kürenin hacmi $(\frac{4}{3})\pi r^3$ tür ve burada r kürenin yarıçapıdır.]

8.101 F atomunun atom yarıçapı 72 pm ve F^- iyonununki ise 133 pm'dir. $F(g)$ atomu $F^-(g)$ iyonuna dönüştürken hacimdeki yüzde artmayı hesaplayınız. (Kürenin hacmi için Problem 8.100'e bakınız)

8.102 Atomların iyonlaşma enerjilerini hesaplamada kullanılan teknik, fotoelektron spektroskopisi olarak bilinir. Bu işlemde, incelenen bir numune morötesi ışık (UV) kaynağının etkisine maruz bırakıldığında, elektronlar değerlik kabuğundan fırlatılırlar. Fırlatılan elektronların kinetik enerjileri ölçülür. UV fotonunun ve fırlatılan elektronun enerjileri bilindiğinden, şu denklemi yazabiliriz:

$$h\nu = IE + \tfrac{1}{2}mu^2$$

Burada ν UV ışığının frekansını, m elektronun kütlesini, u elektronun hızını ve IE iyonlaşma enerjisini göstermektedir. 162 nm'lik dalga boyuna sahip bir UV kaynağı kullanılarak yapılan bir deneyde, potasyumdan kopan elektronun enerjisi $5{,}34 \times 10^{-19}$ J/atom olarak ölçülmüştür. Potasyumun iyonlaşma enerjisini hesaplayınız. Bu enerjinin, değerlik kabuğundaki elektrona karşılık gelen enerji olup olmadığından nasıl emin olabilirsiniz? (yani, en zayıf bağlanan elektron olduğundan).

8.103 Sayfa 360'daki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasına başvurarak, şu sorulara cevap veriniz: (a) Dünyadaki ilk soy gazın(argon) keşfi neden bu kadar uzun zaman aldı? (b) Argon keşfedildikten sonra, neden geri kalan diğer soy gazların keşifleri kısa zaman içerisinde gerçekleşti? (c) Helyum neden sıvı havanın ayrımsal damıtılmasıyla ayrılamadı?

8.104 Aşağıdaki işlem için gerekli olan enerji $1{,}96 \times 10^4$ kJ/mol'dür.

$$Li(g) \longrightarrow Li^{3-}(g) + 3e^-$$

Lityumun birinci iyonlaşma enerjisi 520 kJ/mol ise, ikinci iyonlaşma enerjisini, yani aşağıdaki işlem için gerekli olan enerjiyi hesaplayınız:

$$Li^+(g) \longrightarrow Li^{2-}(g) + e^-$$

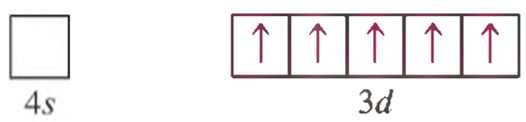
(*İpucu*: Problem 8.57'deki eşitlik gereklidir)

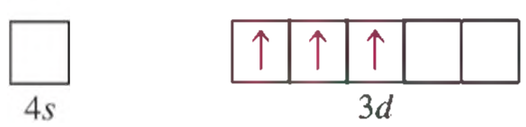
8.105 Bir X elementi hidrojen gazı ile 200°C'de tepkimeye girerek Y bileşiğini oluşturmaktadır. Y çok yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, X elementine ve H_2 gazına bozunmakta ve 1,00 g X başına 559 mL H_2 gazı(STP'de) oluşmaktadır. X, klorla birleşip bir Z bileşiğini de oluşturabilmekte ve bu bileşik kütlece %63,8 klor içermektedir. X'in ne olduğunu belirleyiniz?

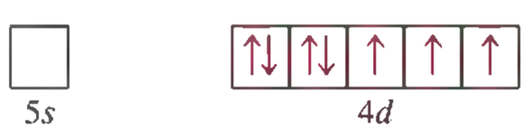
8.106 Bir öğrenciye üç tane element X, Y ve Z veriliyor. Bu elementlerden biri alkali metal, biri 4A grubu elementi diğeri de 5A grubu elementidir. Öğrenci aşağıdaki gözlemleri yapıyor; X elementi metal parlaklığına sahiptir ve elektriği iletmektedir. Hidroklorik asitle yavaşça tepkimeye girerek, hidrojen gazı üretmektedir. Y elementi, parlak sarı renkli bir katıdır ve elektriği iletmemektedir. Z elementi ise metal parlaklığına sahiptir ve elektriği iletmektedir. Havada bırakıldığında, yavaşça beyaz bir toza dönüşmektedir. Bu beyaz tozun sudaki çözeltisi baziktir. Bu gözlemlere dayanarak, bu elementler hakkında hangi sonuca varabilirsiniz?

8.107 Değerlik elektronlarının orbital dizilişi aşağıda, (s.367'de) verilen iyonları belirleyiniz. İyonların yükleri şöyledir: (a) 1+, (b) 3+, (c) 4+, (d) 2+

(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

8.108 Na^{1} iyonunun elektron ilgisi nedir?

8.109 Sodyumun iyonlaşma enerjileri IE_1'den IE_{11}'e kadar kJ/mol olarak şöyledir; 495,9. 4560. 6900. 9540. 13400. 16600. 20120. 25490. 28930. 141360. 170000. İyonlaşma enerjisinin logaritmasını *y* eksenine iyonlaşma numarasına da *x* eksenine koyarak bir grafik çiziniz. Örneğin, log 495,9 değerini 1'e karşı(eksene birinci iyonlaşma enerjisi, IE_1 olarak yazınız), log 4560 değerini 2'ye karşı(eksene ikinci iyonlaşma enerjisi. IE_2 olarak yazınız) diye devam ederek çiziniz. (a) 1*s*, 2*s*, 2*p* ve 3*s* orbitallerindeki elektronları IE_1'den IE_{11}'e kadar işaretleyiniz, (b) grafik çizgisindeki kırılmalardan faydalanarak elektron kabukları hakkında ne söyleyebilirsiniz.

8.110 Deneysel olarak bir elementin elektron ilgisi, elementin gaz halindeki iyonlaşmış anyonuna lazer ışığı gönderilerek tayin edilir.

$$X^-(g) + h\nu \longrightarrow X(g) + e^-$$

Çizelge 8.3'ten yararlanarak, klorun elektron ilgisine karşılık gelen fotonun dalga boyunu nanometre olarak belirleyiniz. Bu dalga boyu, elektromanyetik spektrumun hangi bölgesine düşmektedir? Belirleyiniz.

8.111 Elektron dizilimlerine göre, neden Fe^{21} iyonunun Fe^{31} iyonuna yükseltgenmesinin Mn^{21} iyonunun Mn^{31} iyonuna yükseltgenmesinden daha kolay olduğunu açıklayınız?

8.112 Bir elementin standart atomlaşma entalpisi, 25°C'deki bir mol kararlı elementi bir mol tek atomlu gaza dönüştürmek için gerekli olan enerjidir. Sodyumun standart atomlaşma enerjisi 108.4 kJ/mol olarak verildiğine göre, 25°C'deki bir mol sodyumu, gaz halindeki bir mol Na^{1} iyonuna çevirmek için gerekli enerjiyi(kJ/mol) hesaplayınız.

8.113 Verilen şu ikinci periyot elementlerinin hidrürlerinin isimlerini ve formüllerini yazınız. Li, C, N, O, F. Su ile olan tepkimelerini tahmin ediniz.

8.114 Titan'ın elektron dizilişi bilgisine dayanarak, aşağıdaki titan bileşiklerinden hangisinin var olması pek mümkün değildir: K_3TiF_6, $K_2Ti_2O_5$, $TiCl_3$, K_2TiO_4, K_2TiF_6.

8.115 Aşağıdaki maddelerin her birisinin önemli bir bileşeni olan 1A veya 2A grubundaki elementin adını veriniz: (a) sindirim sorunlarında kullanılan antiasit, (b) nükleer reaktörler için soğutucu, (c) İngiliz tuzu, (d) kabartma tozu, (e) patlayıcı, (f) parlak bir alaşım, (g) asit yağmurlarını nötürleştiren bir gübre, (h) çimento (i) buzlu yollar için buz önleyici. Bazı maddeler hakkında öğretim üyesine sormanız gerekebilir.

8.116 Halojen yer değiştirme tepkimesinde, bir halojen elementi, o halojenin anyonunu periyodik çizelgede hemen onun üzerinde yer alan element ile yükseltgeyerek elde edilebilir. Bu da, elementel florun bu şekilde edilemeyeceği anlamına gelir, çünkü flor Grup 7A'nın ilk elementidir. Gerçekten de yıllarca elementel floru elde etmenin tek yolu F iyonunun elektrolitik olarak flora yükseltgenmesiyle olmuştur. Daha sonra 1986'da, bir kimyacı potasyum hekzaflormanganat(IV) (K_2MnF_6) ile antimon pentaflorür'ün (SbF_5) 150 °C'de tepkimesiyle elementel floru elde ettiğini duyurdu. Bu tepkimeyi gösteren aşağıdaki eşitliği denkleştiriniz:

$$K_2MnF_6 + SbF_5 \longrightarrow KSbF_6 + MnF_3 + F_2$$

8.117 Aşağıda verilenleri elde etmek için, denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız: (a) Oksijen molekülü, (b) amonyak, (c) karbondioksit, (d) hidrojen molekülü, (e) kalsiyum oksit. Her bir eşitlikte tepken ve ürünlerin fiziksel hallerini de belirtiniz.

8.118 Aşağıdaki yükseltgenme basamaklarına sahip olan azot oksitlerin kimyasal formüllerini yazınız: +1, +2, +3, +4, +5. (*İpucu*: +4 yükseltgenme basamağına sahip olan *iki* azot oksit vardır)

8.119 Geçiş metallerinin çoğu renklidir. Örneğin $CuSO_4$ çözeltisi mavidir. Mavi rengin SO_4^{2-} dan değil, hidratize Cu^{21} dan dolayı olduğunu nasıl gösterebilirsiniz?

8.120 Genel olarak, atom yarıçapı ve iyonlaşma enerjisi birbirinin tersi bir periyodik eğilim gösterirler, neden?

8.121 Karbon ve oksijenin elektron ilgileri oldukça pozitif iken, azotun elektron ilgisinin neden yaklaşık sıfır olduğunu açıklayınız.

8.122 Klor, brom be iyot halojenlerini ele alınız. İyodun erime ve kaynama noktası sırasıyla 113,5°C ve 184,4°C iken, klorun erime ve kaynama noktası sırasıyla −101,0 °C ve −34.6 °C'dir. Buna göre oda koşullarında klor gaz ve iyot katıdır. Bromun erime ve kaynama noktasını tahmin ediniz. Sonuçlarınızı Kimya Elkitabı ile karşılaştırınız.

8.123 Rubidyum (Rb) ile (a) $H_2O(s)$ (b) $Cl_2(g)$ (c) $H_2(g)$ arasında olabilecek tepkimeleri, denkleştirilmiş olarak yazınız.

8.124 Bir baş grup elementinin peş peşe ilk dört iyonlaşma enerjisi (*IE*) sırasıyla: 738,1 kJ/mol. 1450 kJ/mol. 7730 kJ/mol ve 10500 kJ/mol'dür. Bu element hangi grubun üyesidir? Niçin?

8.125 7A grubunun en son elementi olan astatin'in(At) kimyası hakkında çok az şey bilinir. Bu halojenin sahip olmasını beklediğiniz fiziksel özellikleri açıklayınız.

Sodyum astatür(NaAt) ve sülfürik asit arasındaki tepkimeden oluşabilecek ürünleri tahmin ediniz. (*İpucu:* Sülfürik asit yükseltgen bir reaktiftir.)

8.126 Bölüm içerisinde tartışıldığı gibi, argonun atom kütlesi potasyumdan daha büyüktür. Bu gözlem ilk periyodik çizelgenin oluşumunda problem yarattı, çünkü bu durum argonun potasyumdan sonra gelmesi demekti. (a) Bu güçlük nasıl çözüldü? (b) aşağıdaki verilerden argon ve potasyumun ortalama atom kütlelerini hesaplayınız: Ar-36 (35,9675 akb; %0,337), Ar-38 (37,9627 akb; %0,063), Ar-40(39,9624 akb; %99,60); K-39 (38,9637 akb; %93,258), K-40 (39,9640 akb; %0,00117), K-41 (40.9618 akb; %6,730)

8.127 Tek bir sodyum atomunu iyonlaştırmak için gerekli olan ışığın dalga boyunu(nm olarak) hesaplayınız.

8.128 Fransiyumdan sonra gelebilecek olan bir sonraki alkali metalin atom numarasını ve temel hal elektron dağılımını tahmin ediniz.

8.129 Neden yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olan elementler, aynı zamanda daha çok pozitif elektron ilgisine sahiptirler? Hangi grup elementler bu genellemenin dışında istisna gösterirler?

8.130 Bir elementin ilk dört iyonlaşma enerjileri yaklaşık olarak 579 kJ/mol, 1980 kJ/mol, 2963 kJ/mol ve 6180 kJ/mol'dür.Bu element hangi periyodik gruba aittir?

8.131 Bazı kimyacılar helyumun "helon" olarak adlandırılması gerektiğini düşünürler, neden? Helyum'daki "yum" neyi ileri sürer?

8.132 (a) En basit hidrokarbonun formülü CH_4'dür(metan). Hidrojen ve aşağıdaki elementler arasında oluşabilecek bileşiklerin basit formüllerini tahmin ediniz: silisyum, germanyum, kalay ve kurşun.(b) Sodyum hidrür(NaH) iyonik bir bileşiktir. Rubidyum hidrürün(RbH), NaH'den daha mı az yoksa daha mı çok iyonik olmasını beklersiniz.(c) Radyum(Ra) ve su arasındaki tepkimeyi tahmin ediniz. (d) Havaya maruz bırakıldığında, alüminyum kuvvetli bir oksit(Al_2O_3) tabakası oluşturur ve bu tabaka onu korozyondan korur. 2A grubunda hangi metalin benzer özellik göstermesini beklerdiniz? Neden?

8.133 Hidrojen molekülünün hem indirgen bir reaktif hem de yükseltgen bir reaktif olduğunu gösteren eşitlikler yazınız.

8.134 Mg^{2+} ve Ca^{2+} her biri önemli biyolojik iyonlardır. Onların bir işlevi, fosfat gruplarını ATP moleküllerine veya proteinlerin amino asitlerini bağlamaktır. Genel olarak 2A grubu metallerinin anyonları bağlama eğilimleri şu sıraya göre artar: $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$. Bu eğilimi açıklayınız.

8.135 Sağdaki elementlerin her birini soldaki tanım ile eşleştiriniz.

(a) Suyla tepkimeye giren yeşilimsi sarı bir gaz.
(b) Suyla tepkimeye girdiğinde hidrojen üreten yumuşakbir metal.
(c) Erime noktası yüksek ve sert bir yarı metal
(d) Renksiz, kokusuz bir gaz
(e) Havada korozyona uğramayan, demirden daha etkin bir metal

Azot (N_2)
Bor (B)
Alüminyum (Al)
Flor (F_2)
Sodyum (Na)

8.136 Periyodik çizelgenin önemi ile ilgili bir açıklama yazınız. Bir elementin çizelgedeki yerinin önemine dikkat çekiniz ve elementin yerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile nasıl bağıntılı olduğunu açıklayınız.

8.137 Li'dan Ne'a kadar, periyodik çizelgenin ikinci periyot elementleri için, aynı grafik üzerinde atom numaralarına karşı etkin çekirdek yükünü (bak. s. 336) ve atom yarıçaplarını (bak. Şekil 8.5) çiziniz. Eğilimleri yorumlayınız.

8.138 X elementinin bir allotropu renksiz kristal bir katıdır. Aşırı oksijen ile X'in tepkimesi, renksiz bir gaz oluşturmaktadır. Bu gaz suda çözünerek asidik bir çözelti oluşturabilmektedir. X'e karşılık gelebilecek olan aşağıdaki elementlerden birini seçiniz: (a) kükürt, (b) fosfor, (c) karbon, (d) bor, (e) silisyum

8.139 Magnezyum metali, havada yandığı zaman A ve B gibi iki ürün oluşturur. A suyla tepkimeye girerek, bazik çözelti verir. B'de suyla tepkimeye girer ve A'nın çözeltisine benzer bir çözeltiye ilaveten keskin kokulu bir gaz oluşturur. A ve B'yi tanımlayınız ve tepkimelerin denklemlerini yazınız. (*İpucu:* s. 360'daki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasına bakınız).

8.140 Bir elementin iyonlaşma enerjisi 412 kJ/mol'dür. Bu elementin izotopları birinci uyarılmış halde olduğunda, buna rağmen iyonlaşma enerjisi sadece 126 kJ/ mol'dür. Bu bilgiye dayanarak, birinci uyarılmış halden temel hale geçişte, yayılan ışının dalga boyunu hesaplayınız.

8.141 Termokimya bilginizi kullanarak, aşağıdaki işlemlerin ΔH değerlerini hesaplayınız: (a) $Cl^-(g) \rightarrow Cl^+(g) + 2e^-$ ve (b) $K^-(g) + 2e^- \rightarrow K^-(g)$.

8.142 Çizelge 8.2'ye bakarak, neden helyumun birinci iyonlaşma enerjisinin, hidrojenin birinci iyonlaşma enerjisinin iki katından biraz az olduğunu, ancak helyumun ikinci iyonlaşma enerjisinin, hidrojenin iyonlaşma enerjisinin iki katından fazla olduğunu açıklayınız. [*İpucu:* Coulomb yasasına göre, Q_1 ve Q_2 diye verilen iki yük, r mesafesi ile birbirinden ayrıldığında, enerji (Q_1Q_2/r) ile orantılı olur.]

8.143 Bölüm 3'de(s.105) bahsedildiği gibi, amonyum nitrat(NH_4NO_3), dünyada azot içeren en önemli gübredir. Başlangıç malzemesi olarak size sadece hava ve su verildiğini düşünerek, bu bileşiği nasıl elde edebileceğinizi açıklayınız. Bu görev için her türlü cihazın hizmetinize verildiğini düşününüz.

8.144 Birçok elektronu olan bir atomun etkin çekirdek yükünü(Z_{et}) bulmanın bir yolu, $IE_1 = (1312\ kJ/mol)(Z_{et}^2/n^2)$ eşitliğini kullanmaktır. Burada IE_1 birinci iyonlaşma enerjisini, n ise elektronun bulunduğu kabuğun temel kuantum sayısını göstermektedir. Bu eşitliği kullanarak Li, Na ve K'un etkin çekirdek yüklerini hesaplayınız. Her bir metal için Z_{et}/n değerini de hesaplayınız. Sonuçlarınızı yorumlayınız.

8.145 Oksit, peroksit ve süperoksit oluşumunu önlemek için, bazen alkali metaller inert bir atmosferde saklanır. Verilen şu gazlardan hangisi, lityumun saklanması için kullanılmamalıdır: Ne, Ar, N_2, Kr? Açıklayınız. (*İpucu*: Bölüm içerisinde bahsedildiği gibi, Li ve Mg çapraz bağıntı gösterir. Bu iki elementin yaygın bileşiklerini karşılaştırınız)

8.146 Aşağıdaki periyodik çizelgede gösterilen elementlerin insan vücudundaki biyolojik rollerini açıklayınız. (www.webelements.com. gibi web sitelerinde araştırma yapmanız gerekebilir)

H																	
												C	N	O			
Na	Mg												P	S	Cl		
K	Ca				Cr	Mn	Fe	Co		Cu	Zn				Br		
															I		

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

8.147 Hidrojen'den Argon'a ilk 18 elementi ele alınız. Bu element atomlarının yarısının diyamagnetik, yarısının ise paramanyetik olmasını bekler misiniz? Açıklayınız.

8.148 Sezyum'un iş fonksiyonu (206 kJ/mol) ile birinci iyonlaşma enerjisini (376 kJ/mol) karşılaştırınız. Farkı açıklayınız.

8.149 Radon'un doğrulanmış tek bileşiği, RnF_2'dir. Radon kimyasını çalışmanın zor olmasının bir sebebi, radonun bütün izotoplarının radyoaktif olması ve bunun için bu maddenin işlenmesinin tehlikeli olmasıdır. Çok az bilinen radon bileşiği bulunmasının, bir başka sebebini de siz önerebilir misiniz? (*İpucu*: Radyoaktif bozunmalar ekzotermik işlemlerdir)

8.150 İnsan vücudu için arsenik (As) gerekli elementlerden biri değildir. (a) Arseniğin periyodik çizelgedeki yerini esas alarak, onun zehirli olması için bir neden öneriniz. (b) Bir insan vücuduna arsenik girdiğinde, büyüyen saç köklerinde hızlı bir şekilde ortaya çıkar. Bu etki sayesinde, detektifler birçok cinayet sırlarını, kurbanın saçlarını analiz ettirerek çözebilmişlerdir. Eğer arsenik zehirlenmesinden şüphelenilmişse, bu elementin toplandığı yer olarak başka nereye bakmalıdırlar?

8.151 Neon ve kripton'un kaynama noktaları sırası ile, −245,9 °C ve −152,9°C'dir. Bu verileri kullanarak, argon'un kaynama noktasını tahmin ediniz.

8.152 Aşağıda verilen kaynama noktası değerlerini kullanarak, fransiyum'un kaynama noktasını tahmin ediniz.

Metal	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
k.n.(°C)	1347	882,9	774	688	678,4	?

8.153 Altında *6s* ve *6d* seviyeleri arasındaki enerji çukuru, 4.32×10^{-19} J'dür. Bu bilgiye dayanarak, altın buharının algılanan rengini tahmin ediniz.(*İpucu*: Tamamlayıcı renkler kavramına aşina olmanız gerekir: Bak. Şekil 23.18.)

8.154 K atomlarının (bak. Şekil 8.5) 1 molünün hacmini hesaplayınız ve sonucunuzu K'un yoğunluğunu (0,856 g/cm^3) kullanarak karşılaştırınız. Farkı yorumlayınız.

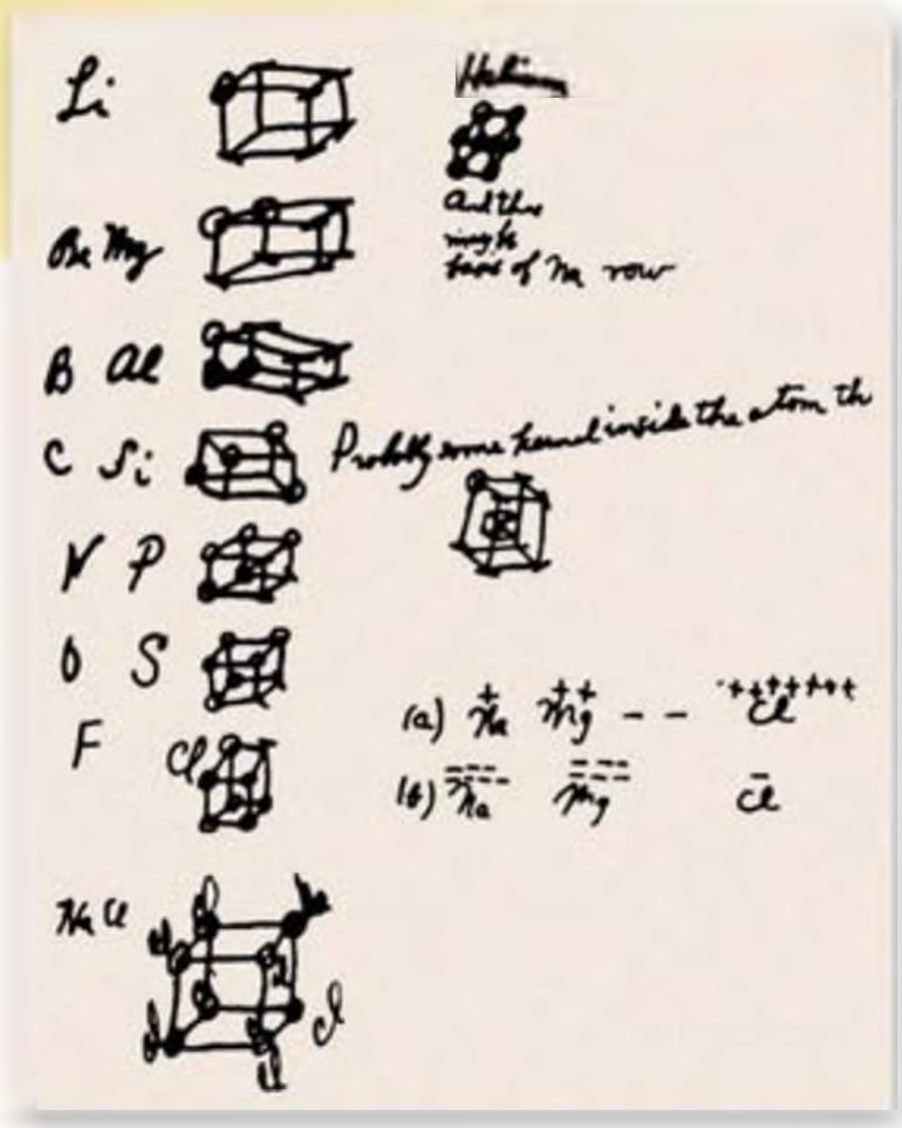
Alıştırmaların Cevapları

8.1 (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, (b) bir baş grup elementidir, (c) diyamagnetik. **8.2** Li > Be > C. **8.3** (a) Li^+, (b) Au^{3+}, (c) N^{3-}. **8.4** (a) N, (b) Mg. **8.5** Hayır. **8.6** (a) amfoterik, (b) asidik, (c) bazik.

Bölüm 9

Kimyasal Bağlanma I

Temel Kavramlar



Lewis, oktet kuralı hakkındaki ilk düşüncesini bir zarfın arka yüzüne çizmişti.

Bölüm Başlıkları

9.1 Lewis Nokta Simgeleri
9.2 İyonik Bağ
9.3 İyonik Bileşiklerin Örgü Enerjisi
9.4 Kovalent Bağ
9.5 Elektronegatiflik
9.6 Lewis Yapılarının Yazılması
9.7 Formal Yük ve Lewis Yapısı
9.8 Rezonans Kavramı
9.9 Oktet Kuralından Sapmalar
9.10 Bağ enerjisi

Toplu Bakış

- Kimyasal bağlarla ilgili çalışmamıza, bir atom üzerindeki değerlik elektronlarını gösteren Lewis nokta simgelerine giriş ile başlayacağız. (9.1)
- Sonra iyonik bağların oluşumunu ve iyonik bileşiklerin kararlılığının bir ölçüsü olan örgü enerjisinin nasıl belirlendiğini öğreneceğiz. (9.2 ve 9.3)
- Hemen sonra kovalent bağların oluşumunu inceleyeceğiz. Oktet kuralı ile belirlenen Lewis yapılarının yazılmasını öğreneceğiz. (9.4)
- Moleküllerin özelliklerinin anlaşılmasında elektronegatifliğin önemli bir kavram olduğunu göreceğiz. (9.5)
- Molekül ve iyonlar için Lewis yapılarının yazılmasına devam edeceğiz ve bu türlerdeki elektron dağılımını görmek için formal yükleri kullanacağız. (9.6 ve 9.7)
- Bir molekülün Lewis yapılarını rezonans yapıları aracılığıyla da yazabilmeyi öğreneceğiz. Ayrıca oktet kuralından sapmalar olduğunu göreceğiz (9.8 ve 9.9)
- Bölüm, kovalent bağların kuvvetlerinin incelenmesiyle sona erecektir. Bir tepkimenin entalpisi, kovalent bağların kuvvetlerinin göstergesi olan bağ entalpilerinin kullanımını ile belirlenebilir (9.10)

Farklı elementlerin atomları neden tepkime verir? Moleküllerde ve iyonik bileşiklerde atomları bir arada tutan kuvvetler nelerdir? Moleküller hangi biçimleri alırlar? Bu bölümde ve Bölüm 10'da cevaplanacak sorulardan bazıları bunlardır. Tartışmamıza iyonik ve kovalent bağ olmak üzere iki tip bağı ve bunları kararlı yapan kuvvetleri inceleyerek başlayacağız.

9.1 Lewis Nokta Simgeleri

Periyodik çizelge ve elektron dağılımı kavramının gelişimi, kimyacılar için molekül ve bileşik oluşumunun açıklanmasında temel olmuştur. Gilbert Lewis[1] tarafından formülendirilmiş tanımlamaya göre; atomlar, çok daha kararlı bir elektron dağılımı oluşturmak için bir araya gelirler. Bir atom, bir soy gazla aynı elektron dağılımına sahip olduğunda, en kararlı dağılıma ulaşır.

Atomlar, kimyasal bir bağ oluşturmak için birbirleriyle etkileştiklerinde, sadece en dış tabakaları temas eder. Bu nedenle, kimyasal bağlanmayı incelerken öncelikle atomların değerlik elektronlarını göz önüne alırız. Kimyacılar bir kimyasal tepkimede değerlik elektronlarını izlemek ve toplam elektron sayısının değişmediğinden emin olmak için Lewis tarafından geliştirilen Lewis nokta simgelerini kullanırlar. ***Lewis nokta simgesi***, *elementin simgesi ve atomundaki her bir değerlik elektronuna karşılık gelen bir noktadan oluşur.* Soy gazlar ve başgrup elementlerinin Lewis nokta simgeleri Şekil 9.1'de gösterilmiştir. Burada helyum hariç, atomların değerlik elektronları sayısının, elementin grup numarasıyla aynı olduğuna dikkat edilmelidir. Örneğin, Li, 1A Grubu elementidir ve bir değerlik elektronu için bir nokta, Be, 2A Grubu elementidir ve iki değerlik elektronu için iki nokta vb. kullanılmıştır. Aynı gruptaki elementler aynı değerlik elektronu dağılımına sahip olduğundan, aynı Lewis nokta simgeleriyle gösterilirler. Geçiş metalleri, lantanitler ve aktinitler iç kabuklarını tam olarak dolduramadıklarından; bunların Lewis nokta simgeleri genellikle yazılamaz.

[1]Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Amerikalı kimyacı. Lewis, kimyasal bağlanma, asit ve bazlar, termodinamik ve spektroskopi alanlarında önemli katkılarda bulundu. Lewis, çalışmalarının önemine rağmen hiçbir zaman Nobel ödülüyle ödüllendirilmedi.

1 1A												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
·H	2 2A																He:
·Li	·Be·											·B·	·C·	·N·	·O·	:F·	:Ne:
·Na	·Mg·	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	·Al·	·Si·	·P·	·S·	:Cl·	:Ar:
·K	·Ca·											·Ga·	·Ge·	·As·	·Se·	:Br·	:Kr:
·Rb	·Sr·											·In·	·Sn·	·Sb·	·Te·	:I·	:Xe:
·Cs	·Ba·											·Tl·	·Pb·	·Bi·	·Po·	:At·	:Rn:
·Fr	·Ra·																

Şekil 9.1 *Başgrup elementleri ve soy gazların Lewis nokta simgeleri. Eşleşmemiş noktaların sayısı, bir elementin atomunun moleküler bir bileşikte oluşturabileceği bağların sayısına karşılık gelir.*

Bu bölümde, belirli bir element atomunun oluşturabileceği bağ sayısı ve türün kararlılığının yanında, bağ türünü de öngörebilmek için periyodik çizelgeyi ve elektron dağılımını nasıl kullanacağımızı öğreneceğiz.

9.2 İyonik Bağ

Bölüm 8'de, elektron ilgisi yüksek olan element atomları anyon oluşturmaya eğilimli iken, düşük iyonlaşma enerjili olanların katyon oluşturmaya eğilimli olduğunu gördük. İyonik bileşiklerde bir kural olarak, genelde katyonları oluşturan elementler alkali metaller veya toprak alkali metaller iken, anyonları oluşturan elementler halojenler ve oksijendir. Buna göre iyonik bileşiklerin büyük bir kısmı, bir 1A Grubu ya da 2A Grubu metali ile bir halojen ya da oksijenin birleşmesiyle oluşur. Bir ***iyonik bağ***, *bir iyonik bileşikte iyonları bir arada tutan elektrostatik kuvvettir*. Örneğin, lityum florür oluşturmak için lityum ve flor arasındaki tepkimeyi göz önüne alalım. Lityum florür, seramik üretiminde ve lehimin erime noktasını düşürmek için kullanılan zehirli beyaz bir tozdur. Lityumun elektron dağılımı, $1s^2\ 2s^1$ ve florun elektron dağılımı $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ şeklindedir. Lityum ve flor atomları birbirleriyle etkileştiği zaman, lityumun $2s^1$ deki değerlik elektronu flor atomuna aktarılır. Lewis nokta simgelerini kullanarak bu tepkimeyi şu şekilde gösteririz:



Lityum florür. LiF endüstriyel olarak, diğer pek çok iyonik bileşikler gibi, bu bileşiği içeren minerallerin saflaştırılmasıyla elde edilir.

$$\underset{1s^2 2s^1}{\cdot \mathrm{Li}} \quad + \quad \underset{1s^2 2s^2 2p^5}{:\ddot{\mathrm{F}}\cdot} \quad \longrightarrow \quad \underset{1s^2}{\mathrm{Li}^+} \quad \underset{1s^2\ 2s^2 2p^6}{:\ddot{\mathrm{F}}:^-} \quad \text{(ya da LiF)} \tag{9.1}$$

Kolaylık olsun diye bu tepkimenin ayrı basamaklarda oluştuğunu düşününüz. İlk basamak Li'un iyonlaşması:

$$\cdot \mathrm{Li} \longrightarrow \mathrm{Li}^+ + e^-$$

Sonra F tarafından bir elektronun alınması:

$$:\ddot{\mathrm{F}}\cdot + e^- \longrightarrow :\ddot{\mathrm{F}}:^-$$

Daha sonra iki ayrı iyonun LiF oluşturmak üzere birleştiğini düşünün:

$$\mathrm{Li}^+ + :\ddot{\mathrm{F}}:^- \longrightarrow \mathrm{Li}^+ :\ddot{\mathrm{F}}:^-$$

Bu üç eşitliğin toplamının aşağıdaki gibi olduğuna,

$$\cdot \mathrm{Li} + :\ddot{\mathrm{F}}\cdot \longrightarrow \mathrm{Li}^+ :\ddot{\mathrm{F}}:^-$$

İyonik bileşiklerin formüllerini normalde yükleri göstermeden yazarız. Buradaki + ve – elektronların aktarımını vurgulamak için gösterilmiştir.

ve Eşitlik (9.1) ile aynı olduğuna dikkat ediniz. LiF'deki iyonik bağ, pozitif yüklü lityum iyonu ve negatif yüklü flor iyonu arasındaki elektrostatik çekimdir. Bileşiğin kendisi elektriksel olarak nötürdür.

Diğer pek çok bilinen tepkimeler de iyonik bağların oluşuna neden olur. Örneğin, kalsiyum oksit oluşturmak için kalsiyumun oksijenle yanması:

Animasyon
Magnezyum ve oksijenin tepkimesi

$$2\mathrm{Ca}(k) + \mathrm{O}_2(g) \longrightarrow 2\mathrm{CaO}(k)$$

Önce, iki atomlu O_2 molekülünün iki ayrı oksijen atomuna ayrıldığını varsayalım (bu basamağın enerjisini daha sonra inceleyeceğiz). Tepkimeyi, Lewis simgeleriyle aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$\underset{[\mathrm{Ar}]4s^2}{\cdot \mathrm{Ca} \cdot} + \underset{1s^2 2s^2 2p^4}{\cdot \ddot{\mathrm{O}} \cdot} \longrightarrow \underset{[\mathrm{Ar}]}{\mathrm{Ca}^{2+}} \quad \underset{[\mathrm{Ne}]}{:\ddot{\mathrm{O}}:^{2-}}$$

Burada kalsiyum atomundan oksijen atomuna iki elektron aktarımı olur. Oluşan kalsiyum iyonunun (Ca^{2+}), argonun elektron dağılımına sahip olduğuna, oksit iyonunun (O^{2-}), neon ile izoelektronik olduğuna ve CaO bileşiğinin elektriksel olarak nötür olduğuna dikkat ediniz.

Birçok durumda, bir bileşikteki katyon ve anyon aynı yükleri taşımaz. Örneğin lityum, lityum oksit (Li_2O) oluşturmak üzere havada yandığında, denkleştirilmiş eşitlik şöyledir:

$$4Li(k) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(k)$$

Lewis nokta simgelerini kullanarak, eşitliği şu şekilde yazabiliriz:

$$2 \cdot Li + \cdot\ddot{O}\cdot \longrightarrow 2Li^+ \; :\ddot{O}:^{2-} \text{ (ya da } Li_2O)$$

$$1s^2 2s^1 \quad 1s^2 2s^2 2p^4 \quad [He] \quad [Ne]$$

Bu tepkimede, oksijen atomu oksit iyonunu oluşturmak üzere iki elektron (iki lityum atomunun her birinden bir tane) alır. Li^+ iyonu helyum ile izolektroniktir.

Magnezyum yüksek sıcaklıklarda azot ile tepkime verdiğinde, beyaz katı bir bileşik olan magnezyum nitrit (Mg_3N_2) oluşur.

$$3Mg(k) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(k)$$

ya da

$$3 \cdot Mg\cdot + 2 \cdot \ddot{N}\cdot \longrightarrow 3Mg^{2+} \; 2 :\ddot{N}:^{3-} \text{ (ya da } Mg_3N_2)$$

$$[Ne]3s^2 \quad 1s^2 2s^2 2p^3 \quad [Ne] \quad [Ne]$$

Tepkime, iki azot atomuna altı elektron (her bir Mg atomundan iki elektron) aktarımını içerir. Oluşan magnezyum iyonu (Mg^{2+}) ve nitrit iyonunun (N^{3-}) her ikisi de neon ile izoelektroniktir. Üç tane +2 yüklü iyon, iki tane –3 yüklü iyon olduğundan, bileşik yük dengesi ve elektriksel olarak nötürdür.

Örnek 9.1'de, bir iyonik bileşiğin oluşumunu, Lewis nokta simgelerini kullanarak göstereceğiz.

Örnek 9.1

Lewis nokta simgelerini kullanarak, alüminyum oksitin (Al_2O_3) oluşumunu gösteriniz.

İzlenecek Yol İyonik bileşiklerin formüllerini yazmada, elektro-nötralliği esas alırız. Yani, katyonlar üzerindeki toplam pozitif yük, anyonlar üzerindeki toplam negatif yüke eşit olmalıdır.

Çözüm Şekil 9.1'e göre Al ve O atomlarının Lewis nokta simgeleri aşağıdaki gibidir.

$$\cdot Al\cdot \qquad \cdot\ddot{O}\cdot$$

İyonik bileşiklerde alüminyum katyon (Al^{3+}), oksijen ise anyon (O^{2-}) oluşturma eğiliminde olduğundan, elektronların aktarımı alüminyumdan oksijen atomuna doğru olur. Her bir Al atomunun üç değerlik elektronu vardır ve her bir O atomunun neon ile izoelektronik olan O^{2-} iyonu oluşturmak için iki elektrona ihtiyacı vardır. Buna göre, Al^{3+} katyonunun O^{2-} anyonuna en basit nötürleşme oranı 2:3'dür. İki tane Al^{3+} iyonunun toplam yükü +6 ve üç tane O^{2-} iyonunun toplam yükü –6'dır. Bu nedenle alüminyum oksitin kaba formülü Al_2O_3'dür. Tepkime şu şekildedir:

$$2 \cdot Al\cdot + 3 \cdot\ddot{O}\cdot \longrightarrow 2Al^{3+} \quad 3 :\ddot{O}:^{2-} \text{ (ya da } Al_2O_3)$$

$$[Ne]3s^2 3p^1 \quad 1s^2 2s^2 2p^4 \quad [Ne] \quad [Ne]$$

(Devamı)



Korundum minerali (Al_2O_3).

Benzer problemler: 9.17, 9.18.

Kontrol Eşitliğin her iki tarafında değerlik elektron sayılarının (24) eşit olduğundan emin olunuz. Al_2O_3'deki alt indisle gösterilmiş sayılar, en küçük olası tam sayılar mıdır?

Alıştırma Lewis nokta simgelerini kullanarak, baryum hidrür oluşumunu gösteriniz.

9.3 İyonik Bileşiklerin Örgü Enerjisi

İyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisini esas alarak, hangi elementlerin iyonik bileşik oluşturmaya eğilimli olduğunu öngörebiliriz, ancak iyonik bir bileşiğin kararlılığını nasıl değerlendirebilirsiniz? İyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi gaz fazında tanımlanır, fakat 1 atm ve 25°C'de tüm iyonik bileşikler katıdır. Katı halde çok farklı bir çevre mevcut olup, her bir katyon belirli sayıda anyonlarla çevrilmiştir ya da tam tersidir. Bu nedenle, katı bir iyonik bileşiğin kararlılığı sadece tek bir katyonun tek bir anyonla etkileşimine değil, tüm bu iyonların etkileşimlerine bağlıdır. Herhangi bir iyonik katının kararlılığının nicel ölçüsü onun *örgü enerjisi*dir. *Örgü enerjisi*, katı bir iyonik bileşiğin bir molünü tamamen gaz iyonlarına ayrıştırmak için gerekli olan enerjidir (bakınız Kısım 6.7).

Örgü enerjisinin değeri, iyonların yükü ve aralarındaki uzaklık tarafından belirlenir.

Born-Haber Döngüsüyle Örgü Enerjilerinin Belirlenmesi

Örgü enerjisi doğrudan ölçülemez. Ancak, eğer bir iyonik bileşiğin yapısını ve bileşimini bilirsek, *iki iyon arasındaki potansiyel enerjinin (E), bu iyonların yüklerinin çarpımıyla doğru, aralarındaki uzaklık ile ters orantılı olduğunu ifade eden* ***Coulomb[1] yasası***nı kullanarak bileşiğin örgü enerjisini hesaplayabiliriz. Coulomb Yasası, Birbirinden r uzaklıkta bulunan bir Li^+ ve bir F^- iyonundan oluşan sistemin potansiyel enerjisini şöyle verir:

Enerji = kuvvet x uzaklık olduğundan; Coulomb yasası

$$F = k\frac{Q_{Li^+}Q_{F^-}}{r^2}$$

şeklinde de ifade edilebir. F, iyonlar arasındaki kuvvettir.

$$E \propto \frac{Q_{Li^+}Q_{F^-}}{r}$$

$$= k\frac{Q_{Li^+}Q_{F^-}}{r} \qquad (9.2)$$

Q_{Li^+} ve Q_{F^-} sırasıyla Li^+ ve F^- iyonlarının yükü, k orantı sabitidir. Q_{Li^+} pozitif, Q_{F^-} negatif olduğundan E negatiftir. Dolayısıyla Li^+ ve F^- arasında iyonik bağ oluşumu ekzotermik bir süreçtir. Sonuç olarak bu sürecin tersi için sisteme enerji verilmelidir. Başka bir deyişle LiF'ün örgü enerjisi pozitiftir. Yani, Li^+ ve F^- iyonlarının birbiriyle bağlı durumu bu iyonların ayrı durumdan daha kararlıdır.

İyonik bir bileşiğin oluşumunun bir dizi basamakta gerçekleştiğini varsayarak örgü enerjisini dolaylı olarak da belirleyebiliriz. Bu işlem, *iyonik bileşiklerin örgü enerjilerinin; iyonlaşma enerjileri, elektron ilgileri ve diğer atomik ve moleküler özelliklerle ilgili olduğunu varsayan* ***Born-Haber çevrimi*** olarak bilinir. Bu çevrim Hess

[1] Charles Augustin de Coulomb (1736-1806). Fransız fizikçi. Coulomb elektrik ve manyetizma alanında araştırmalar yaptı ve Newtonun ters kare yasasını elektriğe uyguladı. Ayrıca torsiyon terazisini buldu.

yasasına dayanır (bakınız Kısım 6.6). Max Born[1] ve Fritz Haber[†] tarafından geliştirilen Born-Haber çevrimi, iyonik bir katının oluşumunda değişik basamakları tanımlar. Lityum florürün örgü enerjisini belirlemede bu döngünün kullanımını gösterelim.

Lityum ve flor arasındaki tepkimeyi ele alalım.

$$\mathrm{Li}(k) + \tfrac{1}{2}\mathrm{F_2}(g) \longrightarrow \mathrm{LiF}(k)$$

Bu tepkime için standart entalpi değişimi – 594,1 kJ/mol'dür. Tepkenler ve ürünler standart hallerinde yani 1 atm'de olduklarından, bu aynı zamanda LiF'ün standart oluşum entalpisidir. Basamaklardaki entalpi değişimlerinin toplamının, tüm tepkimedeki entalpi değişimine (−594,1 kJ/mol) eşit olduğunu akılda tutarak. LiF'ün beş ayrı basamakta elementlerinden oluşumunu inceleyebiliriz. Gerçekte işlem tam olarak bu yolla olmayabilir. Ancak bu yaklaşım bize, Hess yasasının uygulanmasıyla iyonik bir bileşiğin oluşumundaki enerji değişikliklerini analiz etmemize olanak sağlar.

1. Katı lityumu buhar fazındaki lityuma dönüştürünüz (bir katının doğrudan gaz fazına dönüşümü süblimleşme olarak bilinir):

$$\mathrm{Li}(k) \longrightarrow \mathrm{Li}(g) \qquad \Delta H_1^\circ = 155{,}2 \text{ kJ/mol}$$

   Lityumun süblimleşme enerjisi 155,2 kJ/mol'dür.

2. $\frac{1}{2}$ mol F_2 gazını, gaz halindeki F atomlarına ayrıştırınız:

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{F_2}(g) \longrightarrow \mathrm{F}(g) \qquad \Delta H_2^\circ = 75{,}3 \text{ kJ/mol}$$

   1mol F_2 molekülündeki bağları kırmak için gerekli enerji 150,6 kJ'dür. Burada yarım mol F_2 bağlarını kırdığımızdan, entalpi değişimi 150,6/2 yani 75,3 kJ'dür.

   F_2 molekülündeki F atomları kovelent bağla bir arada tutulur. Bu bağı kırmak için gerekli enerji bağ enerjisi olarak adlandırılır (kısım 9.10)

3. 1 mol gaz Li atomlarını iyonlaştırınız (bakınız Çizelge 8.2):

$$\mathrm{Li}(g) \longrightarrow \mathrm{Li}^+(g) + e^- \qquad \Delta H_3^\circ = 520 \text{ kJ/mol}$$

   Bu işlem lityumun birinci iyonlaşmasıdır.

4. Gaz fazındaki 1 mol F atomlarına 1 mol elektron ekleyiniz. Sayfa 347'de tartışıldığı üzere, bu işlemdeki enerji değişimi elektron ilgisinin tersidir (bakınız Çizelge 8.3):

$$\mathrm{F}(g) + e^- \longrightarrow \mathrm{F}^-(g) \qquad \Delta H_4^\circ = -328 \text{ kJ/mol}$$

5. 1 mol katı LiF oluşturmak için, gaz halindeki 1mol Li^+ ve 1 mol F^- türlerini bir araya getiriniz:

$$\mathrm{Li}^+(g) + \mathrm{F}^-(g) \longrightarrow \mathrm{LiF}(k) \qquad \Delta H_5^\circ = ?$$

Basamak 5'in tersi, LiF'ün örgü enerjisini tanımlamaktadır.

$$\text{enerji} + \mathrm{LiF}(k) \longrightarrow \mathrm{Li}^+(g) + \mathrm{F}^-(g)$$

---

[1] Max Born (1882-1970). Alman fizikçi. Born modern fiziğin kurucularından birisiydi. Çalışma alanı genişti. 1954 yılında parçacıkların dalga fonksiyonu üzerine olan çalışmaları nedeniyle fizik alanında Nobel Ödülü aldı.

[†] Fritz Haber (1868-1934). Alman kimyacı. Haber'in atmosferdeki azottan amonyak sentezi, Almanya'da I. Dünya Savaşı sırasında patlayıcılar için kullanılan nitratların elde edilmesine olanak sağladı. Ayrıca savaş gazları üzerine de çalıştı. Haber, 1918'de kimya alanında Nobel Ödülü aldı.

Bu nedenle, LiF'ün örgü enerjisi ΔH_5° ile aynı büyüklükte fakat zıt işaretli olmalıdır. ΔH_5°'i doğrudan belirleyemeyiz, ancak aşağıdaki işlemle hesaplayabiliriz.

1.	$Li(k) \longrightarrow Li(g)$	$\Delta H_1^\circ = 155{,}2$ kJ/mol
2.	$\frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow F(g)$	$\Delta H_2^\circ = 75{,}3$ kJ/mol
3.	$Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + e^-$	$\Delta H_3^\circ = 520$ kJ/mol
4.	$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$	$\Delta H_4^\circ = -328$ kJ/mol
5.	$Li^+(g) + F^-(g) \longrightarrow LiF(k)$	$\Delta H_5^\circ = ?$
	$Li(k) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow LiF(k)$	$\Delta H^\circ_{\text{toplam}} = -594{,}1$ kJ/mol

Hess yasasına göre:

$$\Delta H^\circ_{\text{toplam}} = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

veya;

$$-594{,}1 \text{ kJ/mol} = 155{,}2 \text{ kJ/mol} + 75{,}3 \text{ kJ/mol} + 520 \text{ kJ/mol} - 328 \text{ kJ/mol} + \Delta H_5^\circ$$

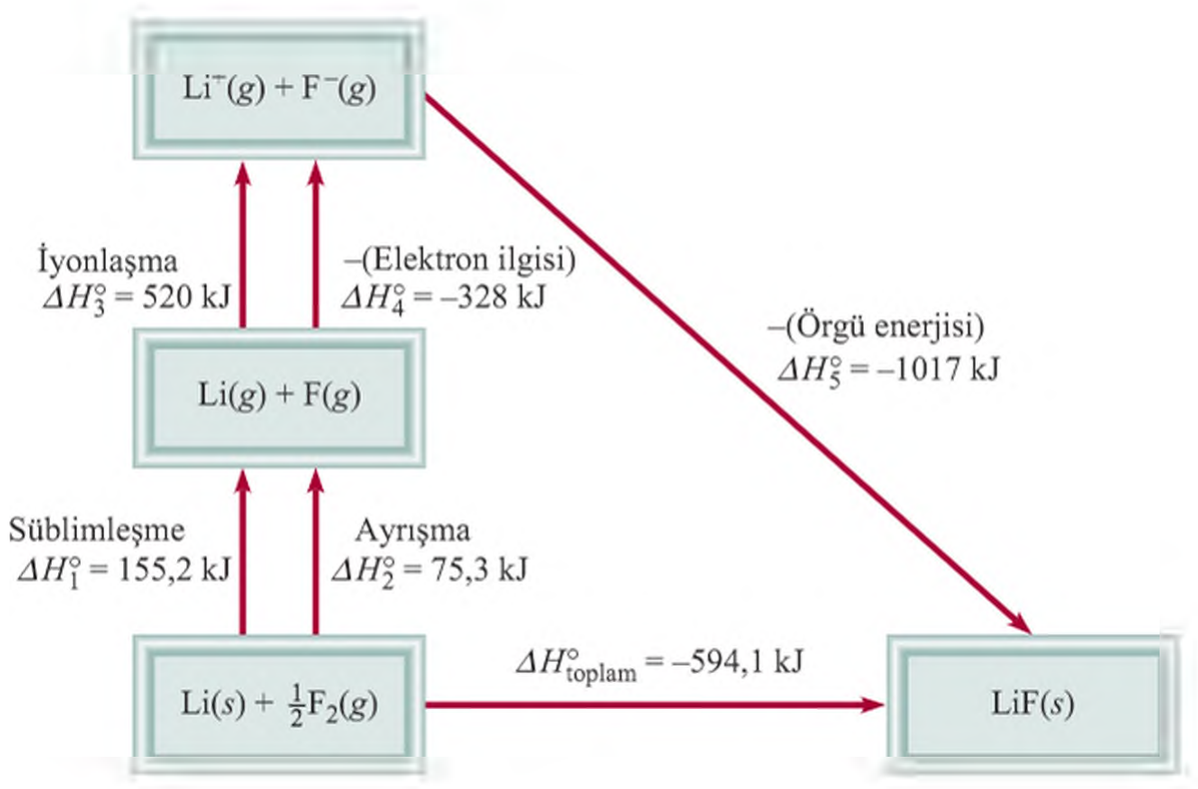
Buradan,

$$\Delta H_5^\circ = -1017 \text{ kJ/mol}$$

ve LiF'ün örgü enerjisi + 1017 kJ/mol'dür.

Şekil 9.2 LiF için Born-Haber çevrimini özetlemektedir. 1, 2 ve 3. basamakların hepsi enerji alınmasını gerektirirken, 4 ve 5. basamaklar enerji açığa çıkmasını gerektirmektedir. ΔH°_5 büyük bir negatif değer olduğundan, LiF'ün örgü enerjisi de büyük bir pozitif değerdir. Bu durum, katı LiF'ün kararlılığını açıklamaktadır. Örgü enerjisi ne kadar büyükse, bu daha kararlı iyonik bileşik demektir. Bir katıdaki iyonların gaz halindeki iyonlarına ayrışması, Coulomb yasasına göre endotermik bir işlem olduğundan, örgü enerjisi değerinin daima pozitif olduğu unutulmamalıdır.

Çizelge 9.1, bilinen bazı iyonik bileşiklerin erime noktası ve örgü enerjilerini göstermektedir. Örgü enerjisi ve erime noktası arasında yaklaşık bir ilişki vardır. Daha büyük örgü enerjisi, birbirini daha sıkı tutan iyonlar ve daha kararlı katı demektir. Böyle bir katıyı eritmek daha fazla enerji gerektirir. Bu nedenle böyle bir katı, küçük örgü enerjili olanlara göre daha yüksek bir erime noktasına sahiptir. $MgCl_2$, NaO_2 ve



Şekil 9.2 *1 mol katı LiF oluşumu için Born-Haber çevrimi.*

Çizelge 9.1 Bazı Alkali Metaller ile Toprak Alkali Metal Halojenürleri ve Oksitlerinin Örgü Enerjileri ve Erime Noktaları

Bileşik	Örgü Enerjisi (kJ/mol)	Erime Noktası (°C)
LiF	1017	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
$MgCl_2$	2527	714
Na_2O	2570	Süb*
MgO	3890	2800

*Na_2O, 1275°C'de süblimleşir.

MgO'in son derece yüksek örgü enerjilerine sahip olduklarına dikkat ediniz. Bunun nedeni, bu iyonik bileşiklerin iki yüklü bir katyon olan Mg^{2+} gibi bir iyona ve iki yüklü bir anyon olan O^{2-} gibi bir iyona sahip olmasıdır. Üçüncüsü ise oluşturdukları bileşikte iki yüklü Mg^{2+} ve O^{2-} iyonları arasındaki güçlü etkileşimdir. İki yüklü iki tür arasındaki ya da iki yüklü bir iyon ile tek yüklü bir iyon arasındaki coulomb etkileşimleri, tek yüklü anyon ve katyonlar arasındakinden çok daha kuvvetlidir.

Örgü Enerjisi ve İyonik Bileşiklerin Formülü

Örgü enerjisi iyonik bileşiklerin kararlılığının bir ölçüsü olduğundan, örgü enerjisinin değeri iyonik bileşiklerin formüllerinin açıklanmasında bize yardımcı olabilir. Magnezyum klorürü örnek olarak alalım. Bir elementin iyonlaşma enerjisinin, o elementin atomundan peş peşe elektronlar uzaklaştırılırken, hızlı bir şekilde arttığını görmüştük. Örneğin magnezyumun birinci iyonlaşma enerjisi 738 kJ/mol iken, ikinci iyonlaşma enerjisi birincisinin neredeyse iki katı büyüklükte yani 1450 kJ/mol'dür. Magnezyumun bileşiklerinde enerji açısından neden tek pozitif yüklü iyonlar oluşturmayı tercih etmediği sorusunu sorabiliriz. Başka bir deyişle, neden magnezyum klorür. MgCl yani Mg^{1+} iyonu içeren formüle değilde, $MgCl_2$ yani Mg^{2+} iyonu içeren formüle sahiptir? Hiç kuşkusuz Mg^{2+} iyonu dolmuş kabuk yapısı nedeniyle kararlı olan soy gaz [Ne] elektron dağılımına sahiptir. Ancak dolmuş kabuk yapısı nedeniyle kazanılan bu kararlılık, Mg^{+} iyonundan bir elektron daha uzaklaştırmak için gerekli olan enerji girişinden daha fazla değildir. Formülün $MgCl_2$ olmasının altındaki belirleyici neden, katı magnezyum klorür oluşumu ile kazanılan ekstra kararlılığa dayanmaktadır. $MgCl_2$'ün örgü enerjisi 2527 kJ/mol olup bir Mg atomundan ilk iki elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan enerjiyi (738 kJ/mol + 1450 kJ/mol = 2188 kJ/mol) karşılayacak kadar yüksektir.

Peki ya sodyum klorürde durum nedir? Neden sodyum klorürün formülü $NaCl_2$ (yani Na^{2+}) değil de NaCl'dir. Na^{2+} soy gaz elektron dağılımına sahip olmamasına rağmen, yükü daha fazla olduğu için kuramsal olarak daha büyük örgü enerjisine sahip olduğundan, bileşiğin $NaCl_2$ olduğunu zannedebiliriz. Daha önce olduğu gibi bunun

KİMYA
İş Başında

Sodyum Klorür—Önemli ve Çok Bilinen Bir İyonik Bileşik

Sodyum klorürü sofra tuzu olarak bilmekteyiz. Erimiş halde ve sulu çözeltisinde elektriği ileten, yüksek erime noktasına sahip(801 ^{0}C) ve kırılgan bir katı olan sodyum klorür, tipik bir iyonik bileşiktir. Katı NaCl'ün yapısı Şekil 2.13'de gösterilmiştir.

Sodyum klorürün bir kaynağı, genellikle yüzlerce metre yeraltı kaynaklarında bulunan kaya tuzudur. Ayrıca deniz suyundan ya da tuzlu suyun güneşte buharlaştırılmasından da elde edilir. Sodyum klorür doğada mineral kaya tuzu (*halit*) olarak da bulunur.

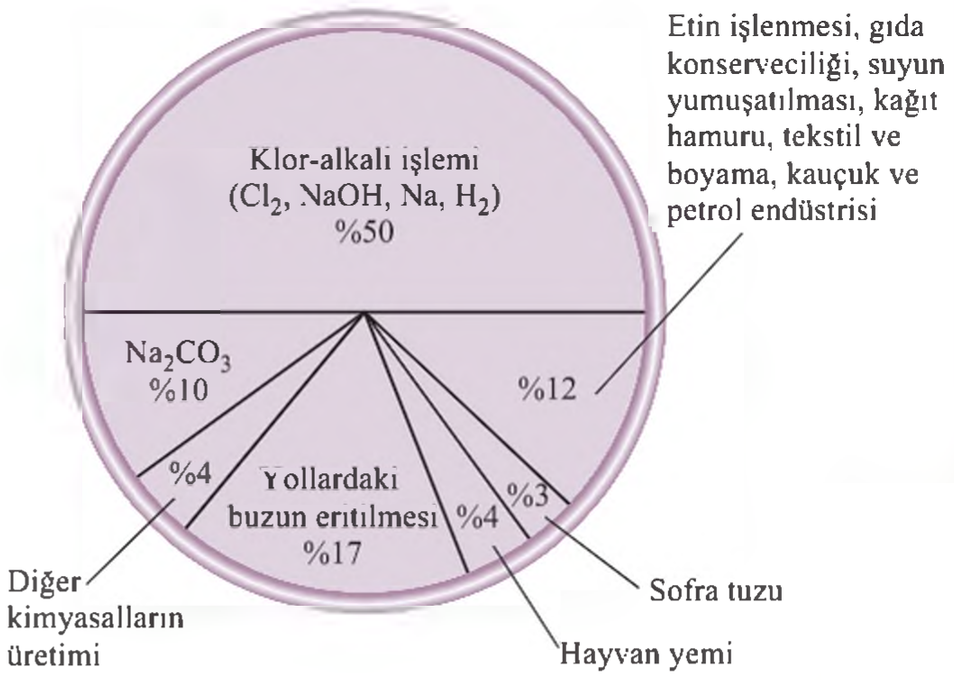
Sodyum klorür, inorganik kimyasalların üretiminde diğer kimyasallardan daha fazla kullanılır. Bu maddenin dünyadaki tüketimi yılda 200 milyon ton civarındadır. Sodyum klorürün önemli kullanım alanı; klor gazı, sodyum hidroksit, sodyum metali, hidrojen gazı ve sodyum karbonat gibi temel inorganik kimyasalların üretimidir. Sodyum klorür yol ve otobanlardaki kar ve buzu eritmek için de kullanılır, ancak bitkiler için zararlı olup arabaların korozyonunu da arttırdığı için bu amaçla kullanımı önemli bir çevresel tehdit oluşturmaktadır.



Sodyum klorür elde edilmesinde güneş buharlaştırma işlemi



Yeraltı kaya tuzu madenciliği



Sodyum klorürün kullanım alanları.

cevabı, enerji girişi yani iyonlaşma enerjileri ile katının oluşumuyla kazanılan kararlılık arasındaki dengede yatmaktadır. Sodyumun ilk iki iyonlaşma enerjisinin toplamı şöyledir:

$$496 \text{ kJ/mol} + 4560 \text{ kJ/mol} = 5056 \text{ kJ/mol}$$

Sonuçta $NaCl_2$ oluşmaz, çünkü eğer örgü enerjisini 2527 kJ/mol yani $MgCl_2$ için olanla aynı kabul edersek, bu enerjinin Na^{2+} iyonunu oluşturmak için gerekli enerjiyi karşılamaktan çok uzak, yani küçük olduğunu görürüz.

Katyonlar için söylenenlerin hepsi anyonlara da uygulanır. Kısım 8.5'de oksijenin elektron ilgisinin 141 kJ/mol olduğunu yani aşağıdaki tepkimenin enerji açığa çıkardığını ve buna göre yeğlenir olduğunu gördük.

$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$$

Gaz fazında O^- iyonuna ikinci bir elektron eklendiğinde elektrostatik itmedeki artış nedeniyle bu tepkimenin tercih edilmesi beklenmez.

$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$$

Gerçekte O^- nin elektron ilgisi negatiftir. (−844 kJ/mol). O^- iyonu içeren bileşikler bilinmemesine rağmen, oksit iyonu (O^{2-}) içeren bileşikler çok yaygındır ve bunlar oldukça kararlıdır. Bunun açıklaması, Na_2O ve MgO gibi bileşiklerde O^{2-} iyonu nedeniyle oluşan yüksek örgü enerjisinin, O^{2-} iyonu oluşturmak için gerekli enerjinin çok üstünde olmasıdır.

Kavramların Değerlendirilmesi

LiCl ve CsBr'den hangisi daha büyük örgü enerjisine sahiptir?

9.4 Kovalent Bağ

Animasyon
Bir kovalent bağın oluşumu

Molekül kavramının ilk ortaya çıkışı 17. yüzyıla kadar gitse de, kimyacılar moleküllerin nasıl ve neden oluştuğunu 20. yüzyılın başlarına kadar anlayamamışlardır. Bu konudaki ilk büyük öneri, Gilbert Lewis'in bir kimyasal bağın, elektronların paylaşımıyla gerçekleşebileceği şeklindeki açıklaması olmuştur. Lewis, H_2'deki kimyasal bağ oluşumunu şu şekilde göstermiştir.

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H:H$$

Bu tür bir elektron eşleşmesi, *iki elektronun iki atom tarafından paylaşılmasıyla oluşan* ***kovalent bağa*** bir örnektir. ***Kovalent bileşikler*** *sadece kovalent bağlar içeren bileşiklerdir*. Kolaylık olsun diye, paylaşılan elektron çiftleri genellikle tek bir çizgi ile gösterilir. Bu nedenle hidrojen molekülündeki kovalent bağ H—H şeklinde yazılabilir. Bir kovalent bağda paylaşılan elektron çiftinin her biri, her iki atomun çekirdeği tarafından da çekilir. Bu çekim, H_2 molekülündeki iki atomu bir arada tutar. Diğer moleküllerdeki kovalent bağların oluşmasıda böyle olur.

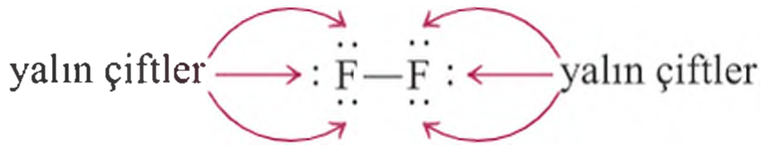
Çok elektronlu atomlar arasındaki kovalent bağlanma sadece değerlik elektronları kullanılarak gerçekleşir. Örneğin, F_2 molekülünü gözönüne alalım. F'un elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^5$ şeklindedir. 1s elektronları düşük enerjilidir ve zamanlarının çoğunu çekirdeğe yakın olarak geçirirler. Bu nedenle, bağ oluşumuna katılmazlar. F yedi değerlik elektronuna (2*s* ve 2*p* elektronları) sahiptir. Şekil 9.1'de görüldüğü gibi F

Bu tartışma sadece baş grup elementleri içindir. Bu elementlerin değerlik elektronlarının, grup numaralarına (Grup 1A-7A) eşit olduğunu hatırlayınız.

atomunda sadece bir tane eşleşmemiş elektron vardır. Dolayısıyla F_2 molekülünün oluşumu aşağıdaki gibi gösterilebilir.

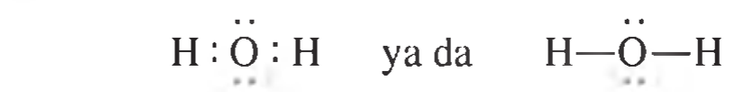


F_2 oluşumuna yalnızca iki değerlik elektronunun katıldığına dikkat ediniz. Diğer bağ yapmayan elektronlar, yani *kovalent bağlanmaya katılmayan değerlik elektron çiftleri,* ***yalın elektron çiftleri*** diye adlandırılırlar. Buna göre F_2 molekülündeki her bir F atomu üç adet yalın elektron çiftine sahiptir.



Kovalent bileşikleri göstermek için kullandığımız H_2 ve F_2 gibi yapılara Lewis yapıları denir. ***Lewis yapısı,*** *kovalent bağlanmanın bir gösterimidir. Bu yapıda iki atom arasında paylaşılan elektronlar nokta çiftleri ya da çizgiler; yalın elektronlar ise atomlar üzerinde nokta çiftleri olarak gösterilir.* Lewis yapısında sadece değerlik elektronları gösterilir.

Şimdi su molekülünün Lewis yapısını ele alalım. Şekil 9.1'de görüldüğü gibi oksijen atomunun Lewis simgesinde iki eşleşmemiş nokta, yani eşleşmemiş elektron vardır. Öyleyse oksijen atomu iki kovelent bağ yapmalıdır. Hidrojenin bir elektronu vardır ve yalnızca bir kovalent bağ oluşturabilir. Buna göre, suyun Lewis yapısını aşağıdaki gibi yazabiliriz:



Bu durumda O atomunun iki yalın elektron çifti vardır. Hidrojen atomu ise var olan tek elektronunu kovalent bağ yapmak için kullandığından, yalın elektron çiftine sahip değildir.

F_2 ve H_2O moleküllerinde, F ve O atomları elektronlarını paylaşarak, kararlı soy gaz elektron dağılımına ulaşmayı başarmışlardır.

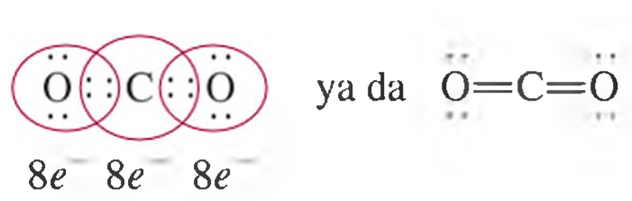


Bu moleküllerin oluşumu Lewis tarafından geliştirilen ***oktet kuralı***'nı göstermektedir. Bu kurala göre; *hidrojen dışındaki atomlar sekiz değerlik elektronu ile çevrilinceye kadar bağlar oluşturma eğilimindedirler.* Başka bir deyişle, bir kovalent bağ, bu bağı oluşturan her bir atomun kendi başına oktetini tamamlamaya yetecek sayıda elektronu olmadığında oluşur. Bir kovalent bağda, atomlar elektronlarını paylaşarak oktetlerini tamamlayabilirler. Hidrojen atomunun ise toplam iki elektrona ya da helyumun elektron dağılımına ulaşması gerekmektedir.

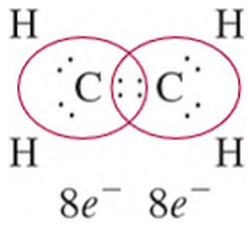
Oktet kuralı daha çok periyodik çizelgenin ikinci periyot elementleri için geçerlidir. Bu elementler, ancak toplam sekiz elektron alabilecek $2s$ ve $2p$ alt kabuklarına sahiptir. Bu elementlerin atomları, bir kovalent bağda diğer atomlarla elektronlarını paylaşarak soy gaz [Ne] elektron dağılımına ulaşabilecektir. Daha ileriki kesimlerde, oktet kuralından sapmaları inceleyecek ve kimyasal bağın özelliklerini daha iyi anlayacağız.

Atomlar farklı türde kovalent bağlar oluşturabilirler. ***Tekli bir bağda****, iki atom bir elektron çiftiyle bir arada tutulur.* Bazen *iki atom iki ya da daha fazla elektron çiftini paylaşabilir.* Böyle bağlara ***çoklu bağlar*** denir. Eğer iki atom, iki elektron çiftini pay-

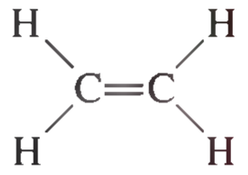
laşırsa, oluşan kovalent bağa ***ikili bağ*** denir. Karbondioksit (CO_2) ve etilen (C_2H_4) moleküllerinde ikili bağlar vardır.



ya da $\ddot{O}=C=\ddot{O}$

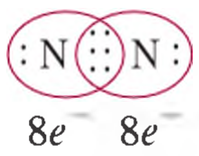


ya da



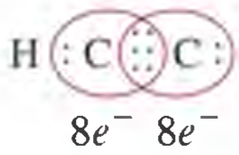
Uygun Lewis yapılarının yazılması için gerekli olan kurallar daha sonra kısaca verilecektir. Burada şimdilik amaçlanan, bu yapılarla ilgili terimlere aşina olmamızdır.

Azot molekülünde (N_2) olduğu gibi, *iki atom üç elektron çiftini paylaşırsa bir* ***üçlü bağ***, oluşur.



ya da $:N\equiv N:$

Asetilen (C_2H_2) molekülünde iki karbon atomu arasında üçlü bağ vardır.



ya da $H-C\equiv C-H$

Etilen ve asetilendeki tüm değerlik elektronlarının bağlanmada kullanıldığına ve karbon atomları üzerinde yalın elektron çiftlerinin kalmadığına dikkat ediniz. Aslında karbon monoksit hariç, karbon içeren kararlı moleküller, karbon atomları üzerinde yalın elektron çiftleri içermezler.

Çoklu bağlar tekli kovalent bağlardan daha kısadır. *Bir molekülde kovalent bağla bağlı iki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklığa* ***bağ uzunluğu,*** denir (Şekil 9.3). Çizelge 9.2, deneysel olarak belirlenen bazı bağ uzunluklarını göstermektedir. Karbon ve azot gibi bir atom çiftinde üçlü bağlar ikili bağlardan ve dolayısıyla ikili bağlar da tekli bağlardan daha kısadır. İleride göreceğimiz gibi, daha kısa olan çoklu bağlar, tekli bağlardan daha kararlıdır.

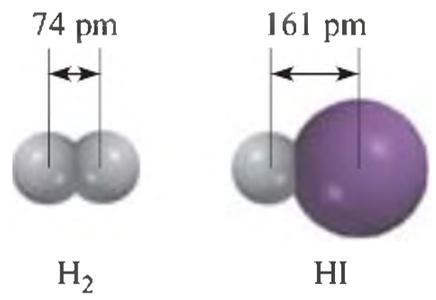
Kovalent ve İyonik Bileşiklerin Özelliklerinin Karşılaştırılması

Bağ yapılarının farklılığı nedeniyle iyonik ve kovalent bileşiklerin genel fiziksel özellikleri belirgin şekilde farklıdır. Kovalent bileşiklerde iki tür çekim kuvveti vardır. Birinci kuvvet atomları molekülde bir arada tutar. Bu çekimin nicel ölçüsü Kısım 9.10'da tartışıldığı gibi, bağ enerjisiyle verilir. İkinci çekim kuvveti moleküller arasında etkindir ve *moleküller arası kuvvet* olarak bilinir. Moleküller arası kuvvetler, molekülde atomları bir arada tutan kuvvetlerle karşılaştırıldığında oldukça zayıf olduğundan, kovalent bir bileşiğin molekülleri birbiri ile sıkı bir şekilde bir arada tutulmaz. Dolayısıyla kovalent bileşikler genellikle gaz, sıvı ya da düşük erime noktalı katılardır. Diğer taraftan, iyonik bir bileşikte iyonları bir arada tutan elektrostatik kuvvetler çok güçlüdür. Dolayısıyla iyonik bileşikler oda sıcaklığında katıdır ve yüksek erime noktasına sahiptir. Birçok iyonik bileşik suda çözünür ve eğer iyonik bileşikler güçlü elektrolit ise çözeltileri elektriği iyi elektriği iletir. Çoğu kovalent bileşik suda çözünmez ya da çözünse bile elektrolit olmadığından sulu çözeltileri genellikle elektriği iletmez. Eriyik halindeki iyonik bileşikler, harekeltli katyon ve anyon içerdiklerinden elektriği iletirler. Sıvı ya da erimiş kovalent bileşikler, iyonları olmadığından elektriği iletmezler. Çizelge 9.3'de tipik bir iyonik bileşik olan sodyum klorürün bazı genel özellikleri, kovalent bir bileşik olan karbon tetraklorür (CCl_4) ile karşılaştırılmıştır.

Animasyon
İyonik bağa karşı kovalent bağ

Animasyon
İyonik ve kovalent bağ

Eğer moleküller arası kuvvetler zayıfsa, katılardan sıvıları ve sıvılardan gazları oluşturmak için molekül birimlerini birbirinden ayırmak oldukça kolaydır.



Şekil 9.3 *H_2 ve HI'da bağ uzunluğu (pm).*

Çizelge 9.2

Bazı Tekli, İkili ve Üçlü Bağların Ortalama Bağ Uzunlukları.

Bağ Türü	Bağ Uzunluğu (pm)
C—H	107
C—O	143
C═O	121
C—C	154
C═C	133
C≡C	120
C—N	143
C═N	138
C≡N	116
N—O	136
N═O	122
O—H	96

Çizelge 9.3 **Bir İyonik ve Bir Kovalent Bileşiğin Bazı Genel Özelliklerinin Karşılaştırılması**

Özellik	NaCl	CCl_4
Görünüm	Beyaz katı	Renksiz sıvı
Erime noktası (°C)	801	−23
Molar erime ısısı* (kJ/mol)	30,2	2,5
Kaynama noktası (°C)	1413	76,5
Molar buharlaşma ısısı* (kJ/mol)	600	30
Yoğunluk (g/cm^3)	2,17	1,59
Suda çözünürlük	Yüksek	Çok düşük
Elekriksel iletkenlik:		
Katı	Zayıf	Zayıf
Sıvı	İyi	Zayıf

*Molar erime ısısı ve molar buharlaşma ısısı, sırasıyla 1 mol katıyı eritmek ve 1 mol sıvıyı buharlaştırmak için gerekli ısı miktarıdır.

Kavramların Değerlendirilmesi

Kovalent bileşiklerde, hidrojen için ikili ya da üçlü bağlar oluşturmak neden mümkün değildir?

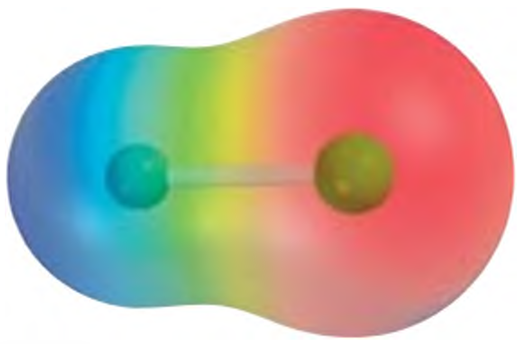
9.5 Elektonegatiflik

Daha önce söylediğimiz gibi kovalent bağ, bir elektron çiftinin iki atom tarafından paylaşılmasıdır. H_2 gibi, atomları aynı olan bir molekülde elektronların eşit paylaşılmasını, yani elektronların her bir atom etrafında aynı oranda zaman geçirmesini bekleriz. Bununla birlikte kovalent bağla bağlı HF molekülünde, H ve F atomları bağ elektronlarını eşit olarak paylaşmaz. Çünkü H ve F farklı atomlardır.

Hidrojen florür 19,8°C'de kaynayan açık ve dumanlı bir sıvıdır. Hidroflorik asit eldesinde ve soğutucuların yapımında kullanılır.

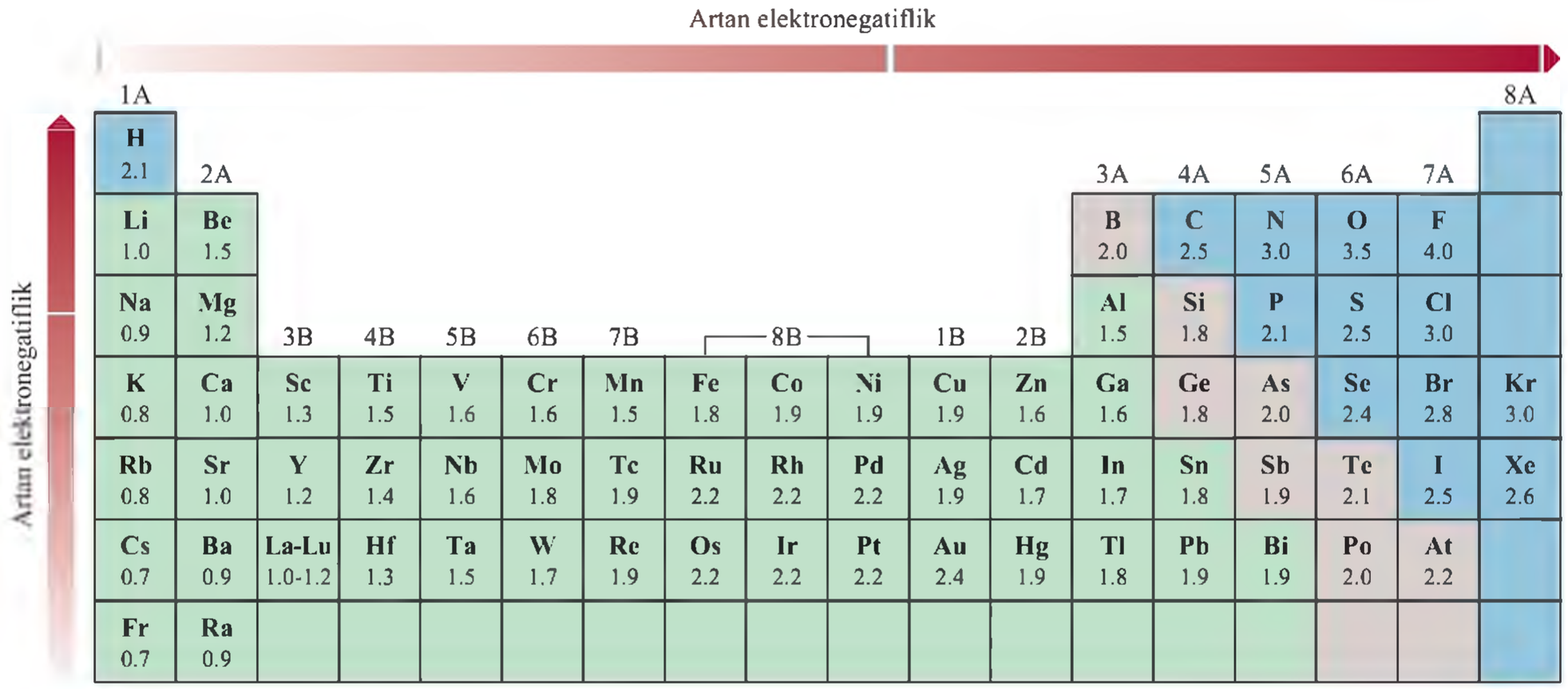
H—F :

HF'deki bağa, ***polar kovalent bağ*** ya da kısaca *polar bağ* denir. Çünkü *elektronlar bir atomun etrafında diğerinden daha çok zaman geçirirler.* Deneysel veriler HF molekülündeki elektronların F atomu yakınında daha fazla zaman geçirdiğini göstermiştir. Bu eşit olmayan elektron paylaşımını, kısmî elektron aktarımı ya da daha bilinen tanımıyla, elektron yoğunluğunun H'den F'a kayması olarak düşünebiliriz (Şekil 9.4). Bağ elektron çiftinin bu eşit olmayan paylaşımı flor atomu civarında yüksek, hidrojen atomu civarında ise düşük elektron yoğunluğuna neden olur. HF bağı ve diğer polar bağlar, elektronların tamamen eşit bir şekilde paylaşıldığı kovalent bağ (apolar) ile *elektron aktarımının hemen hemen tam olduğu* ***iyonik bağ*** arasında bir bağ gibi düşünülebilir.



Şekil 9.4 *HF molekülünün elektrostatik potansiyel haritası. Dağılım gökkuşağı renklerine göre değişir. Elektronca en zengin bölge kırmızı, en fakir bölge mavidir*

Apolar bir kovalent bağı, polar bir kovalent bağdan ayırt etmemize yardımcı olacak özellik, *bir atomun kimyasal bir bağdaki elektronları kendine çekme yeteneğinin bir ölçüsü olan* ***elektronegatiflik***tir. Elektronegatifliği yüksek olan elementler, elektronegatifliği düşük olan elementlere göre elektronları daha fazla kendilerine çekme eğilimindedirler. Beklediğimiz gibi elektronegatiflik, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjisiyle ilgilidir. Buna göre, yüksek elektron ilgisi (elektronları kolaylıkla alma eği-



Şekil 9.5 *Çok bilinen elementlerin elektronegatiflikleri.*

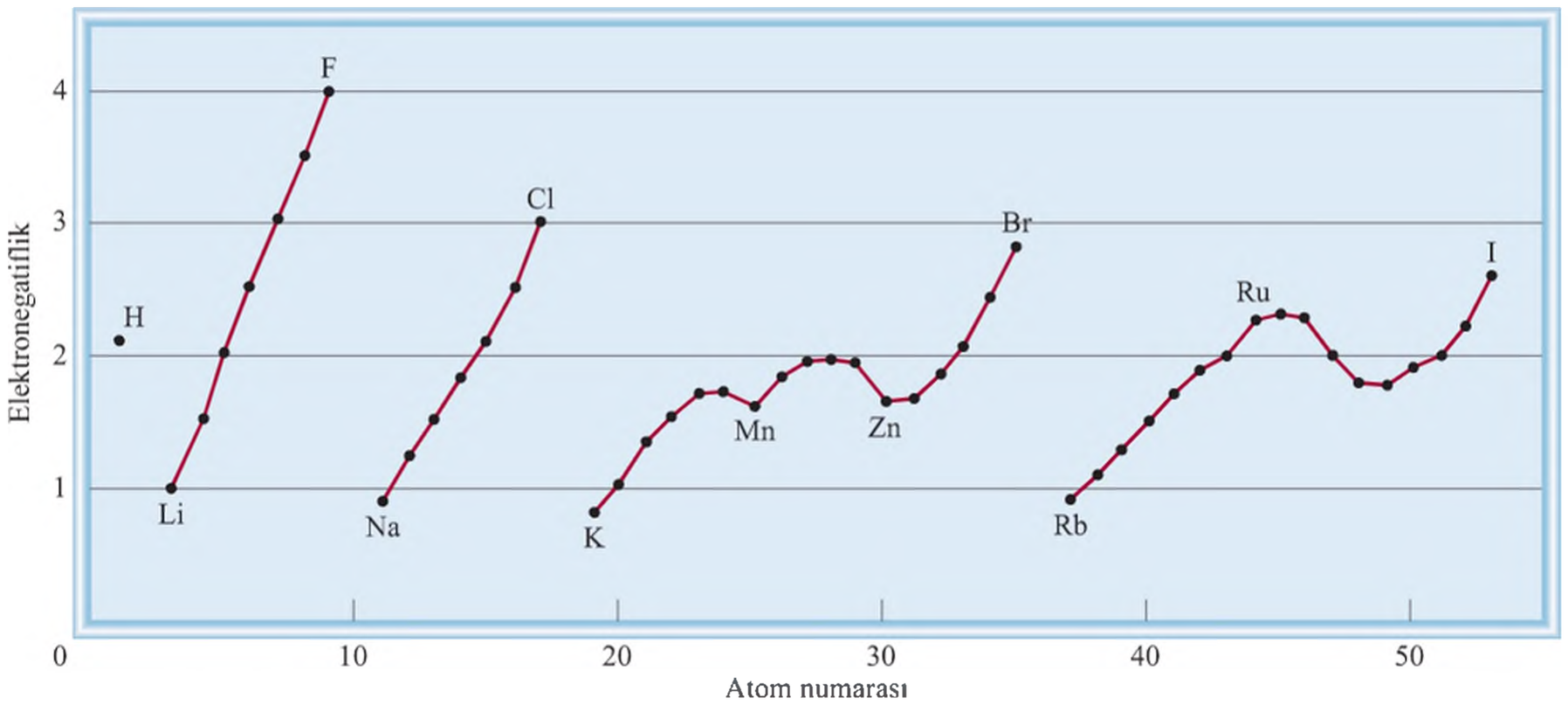
limi) ve yüksek iyonlaşma enerjisi (elektronları zor verme eğilimi) olan flor gibi bir atomun elektronegatifliği de yüksek olacaktır. Diğer taraftan, sodyum düşük elektron ilgisi. düşük iyonlaşma enerjisi ve dolayısıyla düşük elektronegatifliğe sahiptir.

Elektronegatiflik göreceli bir kavramdır ve bir elementin elektronegatifliği sadece diğer elementlerin elektronegatifliğine bağlı olarak ölçülebilir. Linus Pauling[1], birçok elementin *göreceli* elektronegatifliğinin hesaplanması için bir yöntem geliştirdi. Bu değerler Şekil 9.5'de verilmiştir. Bu çizelge dikkatlice incelenirse farklı elementlerin elektronegatiflik değerleri arasındaki ilişki görülebilir. Genelde, periyodik çizelgede, bir periyot boyunca soldan sağa doğru gidildikçe elementlerin metal özellikleri azalırken. elektronegatiflikleri artar. Gruplarda ise atom numarası ve metal özellikleri artarken elektronegatiflik azalır. Geçiş metallerinin aynı eğilimleri göstermediklerine dikkat ediniz. Halojenler, oksijen, azot ve kükürt gibi en elektronegatif elementler periyodik çizelgenin sağ üst köşesinde, alkali ve toprak alkali metaller gibi en az elektronegatif olanlar ise sol alt köşesinde toplanmıştır. Bu eğilimler Şekil 9.6'daki grafikte kolaylıkla görülmektedir.

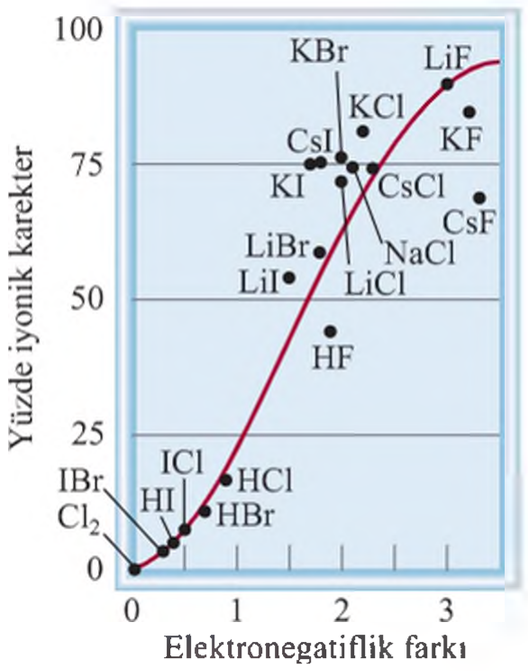
Elektronegatiflik değerinin birimi yoktur.

Elektronegatiflikleri oldukça farklı olan elementlerin atomları, NaCl ve CaO bileşiklerinde olduğu gibi, birbirleriyle iyonik bağ oluşturma eğilimindedirler. Çünkü daha az elektronegatif olan elementin atomu, daha fazla elektronegatif olan elementin atomuna elektron ya da elektronlar verir. Genellikle iyonik bağ, bir metal elementinin atomu ile bir ametal elementinin atomunun arasında olur. Birbirine yakın elektronegatiflikteki elementlerin atomları, elektron yoğunluğundaki kayma genellikle az olduğundan, birbirleriyle polar kovalent bağlar oluştururlar. Kovalent bağların çoğu ametal elementlerin atomları arasında meydana gelir. Sadece aynı elektronegatifliğe sahip aynı elementin atomları birbirleri ile tam kovalent bağ yaparlar. Bu eğilim ve özellikler iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisiyle bağlantılıdır.

[1]Linus Carl Pauling (1901–1994). Amerikalı kimyacı. Birçok kişi tarafından yirminci yüzyılın en önemli kimyacısı olarak kabul gördü. Pauling, kimyadan moleküler biyoloji ve fiziğe kadar oldukça geniş bir alanda çalışmalar yaptı. Protein yapısı üzerine olan çalışmasıyla 1954'de kimya alanında Nobel Ödülünü ve 1962'de de Nobel Barış Ödülünü aldı. İki Nobel ödülü alan tek kişidir.



Şekil 9.6 *Elektronegatifliğin atom numarası ile değişimi. Halojenler en yüksek, alkali metaller en düşük elektronegatifliğe sahiptirler.*

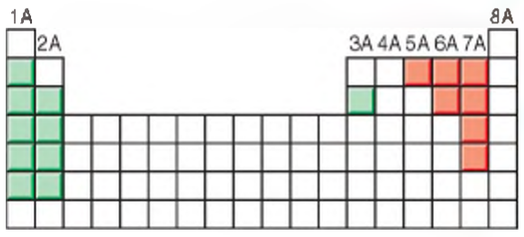


Şekil 9.7 *Elektronegatiflik farkı ile yüzde iyonik karekter arasındaki ilişki.*

Polar kovalent bağ ile iyonik bağ arasında keskin bir ayrım yoktur. Fakat şu kurallar kabaca yol gösterici olabilir. Bağ yapan atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı 2,0 ya da daha fazla ise iyonik bağ oluşur. Bu kural iyonik bileşiklerin tamamına olmasa bile birçoğuna uygulanabilir. Bazen kimyacılar, bir bağın doğasını tanımlamak için *yüzde iyonik karakter* terimini kullanır. Tamamıyla saf bir iyonik bağ(böyle bir bağ gerçekte olmasa bile) yüzde 100 iyonik karaktere sahip iken. buna karşın tamamıyla apolar ya da saf bir kovalent bağ yüzde 0 iyonik karaktere sahiptir. Şekil 9.7, bir bağın yüzde iyonik karakteri ile bağlı atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir.

Elektronegatiflik ve elektron ilgisi birbirleriyle ilişkilidir. ancak farklı kavramlardır. Her ikisi de bir atomun elektronları çekme eğilimini gösterir. Ancak, elektron ilgisi izole bir atomun ek bir elektronu çekme yeteneğini gösterirken. elektronegatiflik kimyasal bir bağda bir atomun bağ elektronlarını çekme yeteneğini gösterir. Ayrıca elektron ilgisi deneysel olarak ölçülen bir nicelikken, elektronegatiflik ölçülemeyen ve hesaplamayla değerlendirilen bir sayıdır.

Örnek 9.2, elektronegatiflik bilgisinin. bir bağın iyonik ya da kovalent olup olmadığının belirlenmesinde bize nasıl yardımcı olabileceğini göstermektedir.



En elektronegatif elementler ametallerdir (5A-7A Grupları). En az elektronegatif olan elementler alkali ve toprak alkali metaller (1A-2A Grupları) ve alüminyumdur. Berilyum 2A grubunun ilk üyesidir ve çoğunlukla kovalent bileşikler oluşturur.

Örnek 9.2

Belirtilen şu bağları iyonik. polar kovalent ya da kovalent olarak sınıflandırınız: (a) HCl'deki bağ, (b) KF'deki bağ ve (c) H_3CCH_3'deki CC bağı.

İzlenecek Yol Elektronegatiflik farkındaki 2.0 kuralını izleriz ve Şekil 9.5'deki değerlere bakarız.

Çözüm (a) H ve Cl arasındaki elektronegatiflik farkı 0,9'dur. Bu fark 2.0 ile karşılaştırıldığında kayda değerdir, ancak HCl'i iyonik bir bileşik olarak sınıflandırmak için yeterince büyük değildir. Bu nedenle H ve Cl arasındaki bağ, polar kovalent bir bağdır.

(Devamı)

(b) K ve F arasındaki elektronegatiflik farkı 3,2'dir ve bu değer 2,0'nin oldukça üzerindedir. Bu nedenle K ve F arasındaki bağ iyoniktir.

(c) İki karbon atomu her bakımdan eşdeğerdir. Bu atomlar birbirine bağlıdır ve her birine üç hidrojen atomu bağlıdır. Bu nedenle iki karbon atomu arasındaki bağ tamamen kovalenttir.

Alıştırma Aşağıda verilen bağların hangisi kovalent, hangisi polar kovalent ve hangisi iyoniktir? (a) CsCl'deki bağ, (b) H_2S'deki bağ, (c) H_2NNH_2'deki NN bağı.

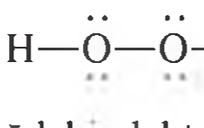
Benzer problemler: 9.39, 9.40.

Elektonegatiflik ve Yükseltgenme Basamağı

Bölüm 4'de, elementlerin bileşiklerindeki yükseltgenme basamağını belirlemek için bazı kurallar verdik. Elektronegatiflik kavramı, bu kuralların temelidir. Aslında yükseltgenme basamağı, bir molekülde elektronların bağlı olduğu atomlardan daha elektronegatif olan atomlara tamamıyla aktarılması durumunda atomun sahip olduğu yükün sayısıdır.

N atomunun H atomlarıyla üç tane tekli bağ oluşturduğu NH_3 molekülünü düşünelim. N atomu H' den çok daha elektronegatif olduğundan elektron yoğunluğu H'den N'a doğru kayacaktır. Eğer elektron aktarımı tam olarak gerçekleşirse, her bir H, bir elektronunu N atomuna verecek ve N atomunun toplam yükü −3, her bir H'in yükü ise +1 olacaktır. Bu nedenle, NH_3 molekülünde N atomunun yükseltgenme basamağını −3, H atomununkini ise +1 olarak belirleriz.

Oksijen atomu, hidrojen peroksit (H_2O_2) hariç, bileşiklerinde genellikle −2 yükseltgenme basamağına sahiptir. H_2O_2'in Lewis yapısı aşağıdaki gibidir.

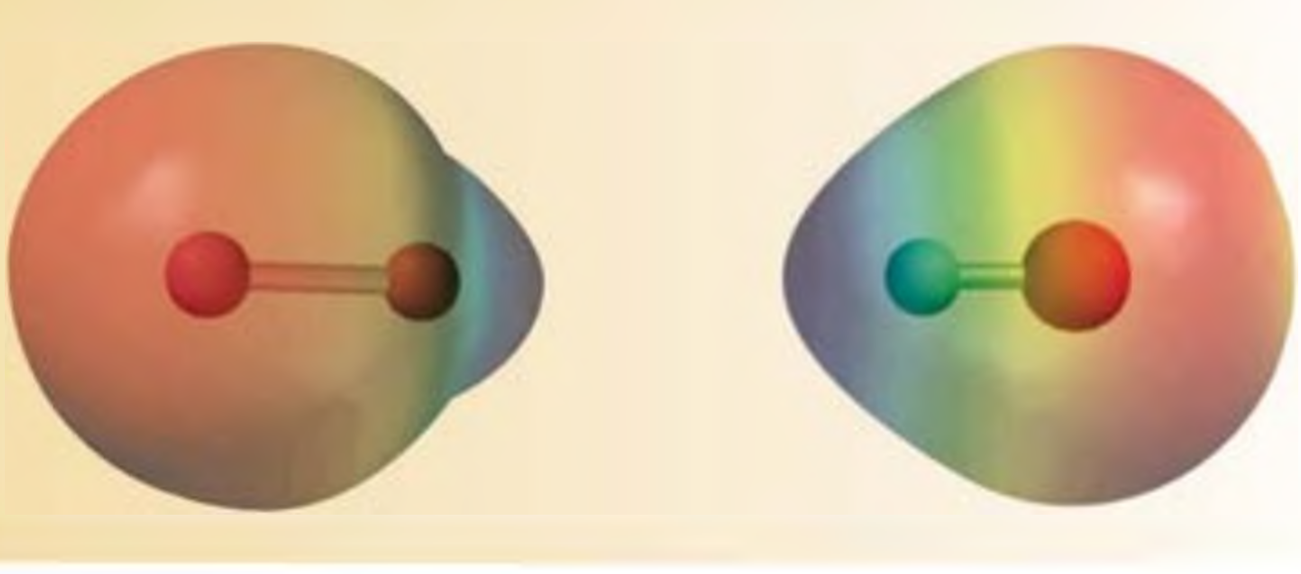


Eşdeğer atomlar arasındaki bağ, bağdaki elektron çifti *eşit* olarak paylaşıldığından bu atomların yükseltgenme basamağını etkilemez. Bu molekülde, H'nin yükseltgenme basamağı +1, her bir O'nun yükseltgenme basamağı ise −1'dir.

Şimdi florun neden daima −1 yükseltgenme basamağına sahip olduğunu görebiliyormusunuz? Çünkü flor bilinen en elektronegatif elementtir ve bileşiklerinde *daima* tekli bağ oluşturur. Bu nedenle flor, elektron aktarımı tamamlandığında daima −1 yük taşır.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda HCl ve LiH için verilen elektrostatik potansiyel haritasını belirleyiniz. Her iki diyagramda da H atomu sol taraftadır.



9.6 Lewis Yapılarının Yazılması

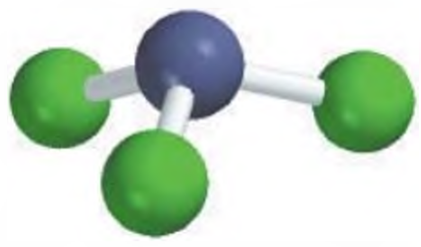
Oktet kuralı ve Lewis yapıları kovalent bağlanmayı her zaman tam olarak açıklamasa bile; moleküllerin özelliklerini, tepkimelerindeki davranışlarını ve birçok bileşikteki bağlanma şeklini açıklamakta oldukça başarılıdır. Bu nedenle, tecrübe kazanmak için bileşiklerin Lewis yapılarını sık sık yazarak öğrenmelisiniz. Lewis yapıları şu kurallara göre yazılır:

1. Atomların simgelerini ve aralarındaki bağları yazıp bileşiğin iskelet yapısını oluşturunuz. Bu işlem basit bileşikler için oldukça kolaydır. Daha karmaşık bileşikler için ya bilgi verilmeli ya da bir tahmin yapmalıyız. Genellikle elektronegatifliği en az olan atom merkez atomdur. Lewis yapısında, hidrojen ve flor genellikle uç konumlara yerleşir.
2. Toplam değerlik elektronları sayısını belirleyiniz (gerekirse Şekil 9.1'den yararlanınız). Eğer çok atomlu anyonların toplam değerlik elektronları belirlenecekse, anyonun negatif yük sayısını da bu toplama ekleyiniz. (Örneğin, CO_3^{2-} iyonu için değerlik elektronların toplamına ilaveten anyonun yükü olan 2− için 2 elektron daha eklenir.) Çok atomlu katyonlarda ise atomların toplam değerlik elektronundan, katyonun pozitif yük sayısını çıkarınız (Örneğin. NH_4 için bir elektron çıkarırız. Çünkü 1+ yükü, bir elektronun kaybedildiğini gösterir).
3. Merkez atomu ve onu çevreleyen her bir atom arasına tekli kovalent bağ çiziniz. Merkez atoma bağlı atomların oktetlerini tamamlayınız (Hidrojen atomunun değerlik kabuğunun sadece iki elektronla tamamlandığını hatırlayınız). Merkez atomu ve onu çevreleyen atomlara ait elektronlar bağlanmada kullanılmamışsa, yalın çiftler olarak gösterilmelidir. Kullanılacak elektronların toplam sayısı 2. basamakta belirlenen sayıdır.

Lewis yapılarında hidrojen iki kuralına yani "düet" Kuralına uyar.

4. 1–3 basamakları tamamlandıktan sonra, merkez atomu sekizden daha az elektrona sahipse, bu atomun oktetini tamamlamak için diğer atomların yalın elektron çiftlerini kullanınız ve merkez atomu ile onu çevreleyen atomlar arasına ikili ya da üçlü bağlar ekleyiniz.

Lewis yapılarının yazılmasında bu dört basamağın nasıl uygulanacağı bazı bileşik ve iyonlar esas alınarak Örnek 9.3, 9.4 ve 9.5'de gösterilmektedir.



NF_3 renksiz, kokusuz ve etkin olmayan bir gazdır.

Örnek 9.3

Azot triflorürün (NF_3) Lewis yapısını yazınız. Üç F atomu da, N atomuna bağlıdır.

Çözüm Daha önce verilen Lewis yapısının yazılma kuralları izlenir.

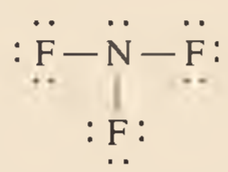
Adım 1. N atomu F atomundan daha az elektronegatiftir ve bu nedenle merkez atomu olmalıdır. O halde NF_3'ün iskelet yapısı şu şekildedir:

F N F
F

Adım 2. N ve F'un dış kabuk elektron dağılımları sırasıyla; $2s^2 2p^3$ ve $2s^2 2p^5$ dir. Bu nedenle, NF_3'ün $5 + (3 \times 7)$ yani 26 değerlik elektronu vardır.

(Devamı)

Adım 3: N ve F atomları arasında tekli birer kovalent bağ çizilir ve F atomlarının oktetleri tamamlanır. Kalan iki elektron N üzerine yerleştirilir:



Yukarıdaki yapıda tüm atomlar oktet kuralını sağladığından, Adım 4'e gerek kalmaz.

Kontrol NF_3'deki değerlik elektronlarını (bağlardaki ve yalın çiftlerdeki) saydığımızda, sonuç 26'dır. Başka bir deyişle, üç F atomundan ($3 \times 7 = 21$) ve bir N atomu 5 olmak üzere toplam değerlik elektronları 26 olur.

Alıştırma Karbon disülfürün (CS_2) Lewis yapısını yazınız.

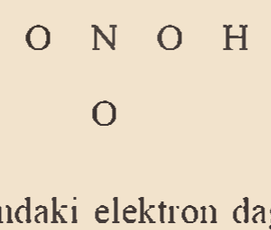
Benzer problem: 9.45.

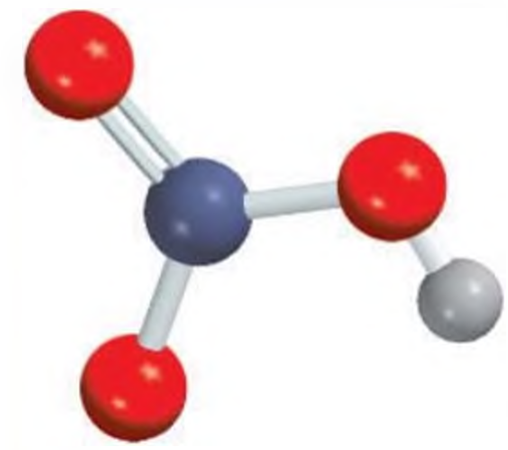
Örnek 9.4

Nitrik asitin (HNO_3) Lewis yapısını yazınız. Nitrik asit yapısında, üç adet O atomu merkez N atomuna, iyonlaşabilen H atomu ise O atomlarından birine bağlıdır.

Çözüm Lewis yapısının yazılmasında verilen kuralları izleriz.

Adım 1. HNO_3'in iskelet yapısı şu şekildedir:

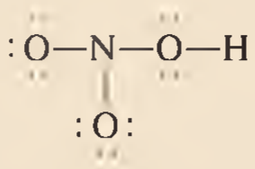




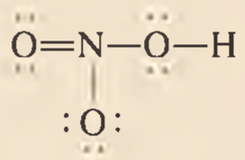
HNO_3 kuvvetli bir elektrolittir.

Adım 2: N, O ve H'nin değerlik kabuğundaki elektron dağılımları sırasıyla: $2s^2 2p^3$ ve $2s^2 2p^4$ ve $1s^1$ şeklindedir. Böylece, HNO_3'de toplam $5 + (3 \times 6) + 1$ yani 24 değerlik elektronu vardır.

Adım 3: Her bir O atomu ile N atomu arasında ve bir O atomu ile H atomu arasında tekli kovalent bağ çizeriz. Daha sonra O atomlarının oktetlerini elektronlarla tamamlarız.



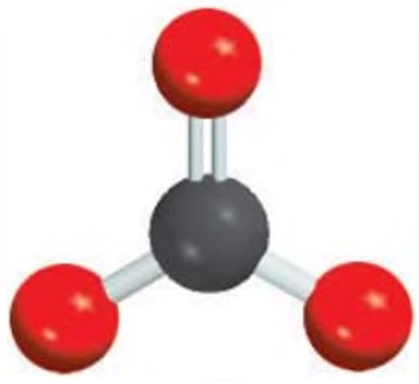
Adım 4: Bu yapıda tüm O atomlarının oktet kuralını sağladığını, ancak N atomunun sağlamadığını görüyoruz. N atomunun sadece altı elektronu vardır. Bu nedenle uçtaki O atomlarının birindeki bir yalın elektron çifti, N atomuyla bir başka bağ oluşturmak için hareket ettirilir. Şimdi N atomu da oktet kuralını sağlamış oldu.



Kontrol Tüm atomların (H hariç) oktet kuralını sağladığından emin olunuz. HNO_3'deki değerlik elektronlarını (bağlar ve yalın çiftlerdeki) sayınız. O atomu $3 \times 6 = 18$, N atomu 5 ve bir H atomunun 1 olmak üzere, toplam değerlik elektron sayısı 24'dür.

Alıştırma Formik asitin (HCOOH) Lewis yapısını yazınız.

Benzer problem: 9.45.



CO_3^{2-}

Örnek 9.5

Karbonat iyonunun (CO_3^{2-}) Lewis yapısını yazınız.

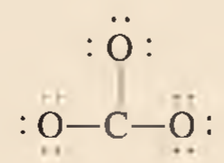
Çözüm Lewis yapısının yazılma kurallarını izleriz. Bu yapının anyon olduğuna ve iki negatif yük taşıdığına dikkat ediniz.

Adım 1. C atomu, O atomundan daha az elektronegatif olduğundan, karbonat iyonunun iskelet yapısını tahmin edebiliriz. Buna göre, C aşağıdaki gibi merkez konumdadır:

O C O

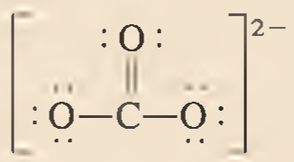
Adım 2: C ve O'nin değerlik kabuğundaki elektron dağılımları sırasıyla; $2s^2 2p^2$ ve $2s^2 2p^4$ olup karbonat iyonu iki negatif yüke sahiptir. Böylece toplam elektron sayısı $4 + (3 \times 6) + 2$ yani 24'tür

Adım 3: Her bir C ve O arasına tekli bir kovalent bağ çizeriz ve O atomlarının oktetlerini tamamlarız.



Bu yapı 24 elektronun tamamını göstermektedir.

Adım 4: Oktet kuralı O atomları için sağlanmasına rağmen, C atomları için sağlanmamıştır. Bu nedenle O atomlarından birindeki bir yalın elektron çifti, C ile başka bir bağ oluşturmak için hareket ettirilir. Buna göre, C atomu da oktet kuralını sağlar.



-2 yükün tüm moleküle ait olduğunu göstermek için köşeli parantez kullanırız.

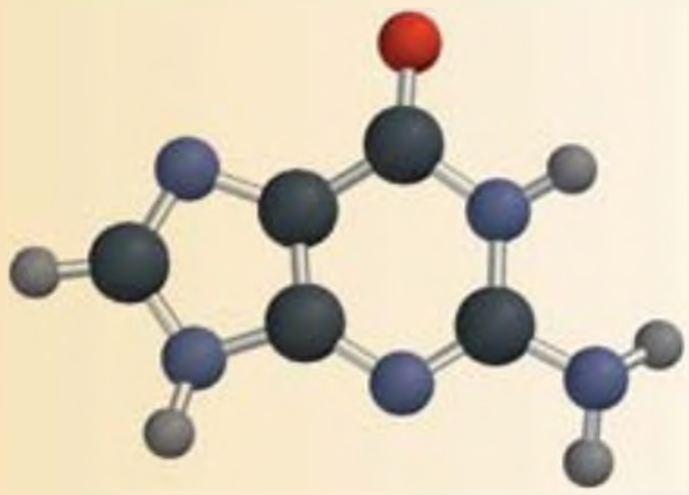
Kontrol Tüm atomların oktet kuralını sağladığından emin olunuz. CO_3^{2-} daki değerlik elektronlarını (kimyasal bağlar ve yalın çiftlerdeki) sayınız. Üç O atomundan ($3 \times 6 = 18$), bir C atomundan 4 değerlik elektronu ve 2− negatif yükten 2 olmak üzere, toplam değerlik elekteronu 24'dür.

Benzer problem: 9.45.

Alıştırma Nitrit iyonunun (NO_2) Lewis yapısını yazınız.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda DNA'nın bir bileşeni olan guaninin molekül modeli gösterilmiştir. Bu modelde sadece atomlar arasındaki bağlantılar gösterilmiştir. Molekülün, tüm çoklu bağlarını ve yalın elektron çiftlerini gösteren, tam Lewis yapısını çiziniz. (Renk kodları için son sayfaya bakınız.)



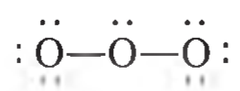
9.7 Formal Yük ve Lewis Yapısı

İzole bir atomun elektron sayısı ile aynı atomun Lewis yapısındaki elektron sayısını karşılaştırarak, moleküldeki elektron dağılımını belirleyebilir ve en uygun Lewis yapısını çizebiliriz. İzole bir atomdaki dış yörünge elektron sayısı, basitçe, değerlik elektronları ile aynıdır. (Bilindiği gibi iç kabuk elektronlarını göz önünde bulundurmamız gerekmez.) Bu atomun molekül içindeki elektron sayısı ise diğer atom ya da atomlarla yaptığı bağlardaki elektronlar ve kendi üzerindeki bağ yapmayan elektronların toplamıdır. Bununla birlikte, bir bağdaki elektronlar paylaşıldığı için, bağ elektronları iki atoma eşit olarak bölünmelidir. Bir atomun ***formal yükü***, *izole atomdaki değerlik elektronları ile o atomun Lewis yapısındaki elektronlarının sayısı arasındaki elektriksel yük farkıdır.*

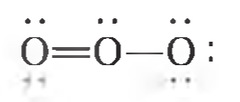
Lewis yapısındaki bir atomun elektron sayısını belirlemek için şu yolu izleriz:

- Atomların bağ yapmayan elektronlarının tamamı o atomun kendisine aittir.
- Atom ile diğer atom(lar) arasındaki bağı(ları) eşit olarak böldüğümüzde, bağ elektronlarının yarısı o atoma aittir.

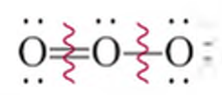
Formal yük kavramını ozon molekülünü (O_3) üzerinde gösterelim. Bunun için Örnek 9.3 ve 9.4'de izlediğimiz yolu takıp edelim. O_3'ün iskelet yapısını çizelim ve iki uçtaki atomların oktetini tamamlamak için elektronlar ve bağlar ekleyelim.



Gördüğünüz gibi, eldeki tüm elektronlar kullanılmasına rağmen, merkez atom için oktet kuralı sağlanamamıştır. Bunu düzeltmek için, uçtaki atomlardan birinin yalın elektron çiftı ile merkezdeki atoma ikinci bir bağ çizeriz.

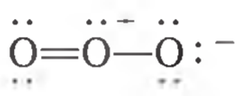


Şimdi O_3'da ki her bir atomun formal yükü aşağıdaki gibi hesaplanabilir:



Değerlik e^-	6	6	6
Atoma ait e^-	6	5	7
Fark (formal yük)	0	+1	−1

Dalgalı kırmızı çizgiler kırılan bağları gösterir. Kırılan her tekli bağ, bağlı atomların her birine bir elektron, her ikili bağ iki elektron vb katkıda bulunur. Böylece, O_3'daki atomların formal yükleri şu şekildedir:



Pozitif ve negatif yükler tek olduğunda, genellikle 1 sayısı yazılmaz.

Formal yükler yazılırken şu kurallardan yararlanılır:

1. Molekül için formal yüklerin toplamı sıfır olmalıdır. Çünkü moleküller elektriksel olarak nötür türlerdir (Örneğin O_3 molekülü bu kurala uyar.)
2. Katyonlar için formal yüklerin toplamı pozitif yüke eşit olmalıdır. Anyonlar için formal yüklerin toplamı negatif yüke eşit olmalıdır.





Kaynama noktasının (−111,3°C) altında sıvı ozon. Ozon, zehirli, keskin kokulu ve açık mavi renkte bir gazdır

Her bir atoma bağ elektronlarının yarısı kalır

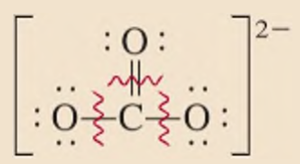
Formal yükleri belirlerken, bir iyon yada moleküldeki atom, değerlik elektronundan daha fazla elektrona sahip mi (negatif formal yük) veya atom değerlik elektronundan daha az elektrona sahip mi(pozitif formal yük), sorularını kendinize sorunuz.

Formal yüklerin bir moleküldeki değerlik elektronlarını takip etmemizi sağladığına ve yük dağılımını nitel olarak görmemize olanak tanıdığına dikkat ediniz. Formal yükleri, elektronların gerçekten de tamamen aktarımı şeklinde yorumlayamayız. Örneğin, O_3 molekülünde, deneysel çalışmalar merkez O atomunun kısmi pozitif yük uçtaki O atomlarının da kısmi negatif yük taşıdığını göstermiştir. Ancak elektronların bir atomdan diğerine tamamen aktarıldığına dair bir kanıt yoktur.

Örnek 9.6

Karbonat iyonundaki (CO_3^{2-}) formal yükleri yazınız.

İzlenecek Yol Karbonat iyonunun Lewis yapısı Örnek 9.5'de yazılmıştı.



Atomlar üzerindeki formal yükler, verilen kurallara göre hesaplanabilir.

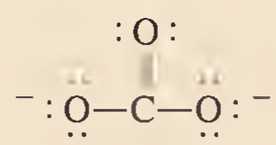
Çözüm Her bir atomun değerlik elektronlarından, bağ yapmayan elektronlar ile bağ elektronlarının yarısını çıkarırız.

C Atomu: C atomu dört değerlik elektronuna sahiptir ve Lewis yapısında bu atoma ait bağ yapmayan elektronlar yoktur. Bir ikili, iki tane de tekli bağın kırılması sonucu C'un dört elektronu olur. Bu nedenle formal yük $4 - 4 = 0$'dır.

C=O deki O atomu: O atomu altı değerlik elektronuna sahiptir ve Lewis yapısında bu atoma ait bağ yapmayan dört elektron vardır. İkili bağın kırılmasıyla O atomuna iki elektron aktarılır. Sonuç olarak formal yük $6 - 4 - 2 = 0$'dır

C−O deki O atomu: Bu atomun altı tane bağ yapmayan elektronu ve tekli bağın kırılmasıyla kazandığı bir elektronu vardır. Bu nedenle formal yük $6 - 6 - 1 = -1$.

Böylece formal yüklerle birlikte CO_3^{2-} iyonunun Lewis yapısı aşağıdaki gibidir.



Kontrol Formal yüklerin toplamının, karbonat iyonunun 2− yükü ile aynı olduğuna dikkat ediniz.

Benzer problem: 9.46.

Alıştırma Nitrit iyonunun (NO_2^-) formal yüklerini gösteriniz.

Bazen verilen bir tür için birden fazla mantıklı Lewis yapısı yazılabilir. Bu gibi durumlarda, formal yükleri ve aşağıdaki yol gösterici açıklamaları kullanarak, en uygun Lewis yapısını seçebiliriz.

- Molekülün formal yük içermeyen Lewis yapısı, formal yük içerene tercih edilir.
- Büyük formal yüklü (+2, +3, vb ya da −2, −3 vb) Lewis yapıları, düşük formal yüklülere göre daha az tercih edilir.
- Benzer formal yük dağılımlı Lewis yapıları arasında en kabul edilebilir yapı, negatif formal yükün, elektronegatifliği daha büyük olan atomlar üzerinde olduğu yapıdır.

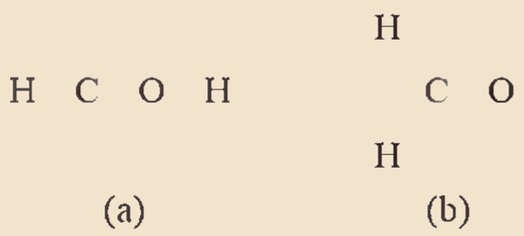
Bir molekül için doğru Lewis yapısının seçilmesinde formal yüklerin nasıl belirleyici olduğu Örnek 9.7'de gösterilmektedir.

Örnek 9.7

Formaldehit (CH_2O) kötü kokulu bir sıvıdır ve genelde laboratuvar örneklerinin saklanmasında kullanılır. Formaldehit bileşiğinin en uygun Lewis yapısını çiziniz.

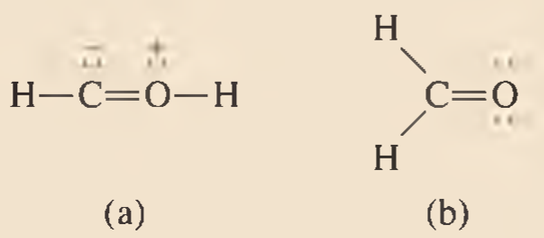
İzlenecek Yol Uygun bir Lewis yapısı için H atomu hariç tüm elementler oktet kuralını sağlamalıdır. Formal yükleri varsa, atomların elektronegatifliklerine uygun olarak dağılmış olmalıdır.

Çözüm Bileşiğin mümkün olabilecek iki iskelet yapısı aşağıdaki gibidir:



(a) (b)

Öncelikle her iki olasılık için Lewis yapıları çizeriz.



(a) (b)

Formal yükleri bulmak için Örnek 9.6'da verilen yolu izleriz. (a) yapısında C atomunun toplam beş elektronu (bir yalın çift ve buna ek olarak bir tekli ve bir ikili bağın kırılmasından gelen üç elektron) vardır. C'un dört değerlik elektronu olduğundan, bu atom üzerindeki formal yük $4 - 5 = -1$'dir. O atomunun toplam beş elektronu vardır (bir yalın çift ile bir tekli ve bir ikili bağın kırılmasından gelen üç elektron). O atomunun değerlik elektronu altı olduğundan, atom üzerindeki formal yük $6 - 5 = +1$'dir. (b) yapısında, C atomunun iki tekli bağ ve bir ikili bağın kırılmasından gelen toplam dört elektronu vardır. Dolayısıyla formal yükü $4 - 4 = 0$'dır. O atomunun toplam altı elektronu (iki yalın çift ile ikili bağın kırılmasından gelen iki elektron) vardır. Bu nedenle atom üzerindeki formal yük $6 - 6 = 0$'dır. Her iki yapı da (a ve b) oktet kuralına uymasına karşın, formal yük taşımayan (b) yapısı daha uygundur.

Kontrol Her iki yapıda da toplam değerlik elektronları sayısının 12 olduğundan emin olunuz. (a) yapısının niçin daha uygun olmadığıyla ilgili başka iki neden daha öneriniz?

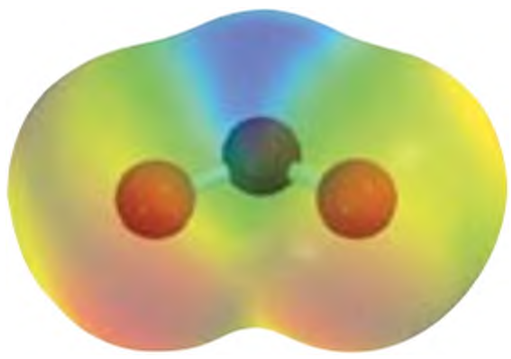
Alıştırma Bir N, bir C ve bir H atomundan oluşan bir molekülün en uygun Lewis yapısını çiziniz.

Benzer problem: 9.47.

Kavramların Değerlendirilmesi

Siyanamid (CH_2N_2) için olası üç ayrı atom düzenlenmesinin olduğunu varsayınız. (a) H_2CNN, (b) H_2NCN, (c) HNNCH. Formal yükleri kullanarak hangisinin en mantıklı yapı olduğunu belirleyiniz.

9.8 Rezonans Kavramı



O_3 için elektrostatik potansiyel haritası. Elektron yoğunluğu uçtaki iki O atomu arasında düzgün bir şekilde dağılmıştır

Animasyon
Rezonans

Ozon (O_3) için çizdiğimiz Lewis yapısında merkez atomu oktet kuralını sağlamaktadır. Çünkü merkezdeki O atomu ile iki uçtaki O atomlarından birisi arasında bir ikili bağ yerleştirmiştik. Aslında, aşağıdaki iki eşdeğer Lewis yapısında gösterildiği gibi, ikili bağı molekülün herhangi bir ucuna yerleştirebiliriz.



Ancak bu iki Lewis yapısından hiç birisi, O_3 molekülünde normalde var olması gereken bağ uzunluklarını açıklamaz.

İkili bağlar tekli bağlardan daha kısa olduğundan, O_3 molekülünde O–O bağının O=O bağından daha uzun olması beklenir. Halbuki, deneysel veriler ozondaki her iki oksijen-oksijen bağının birbirine eşit olduğunu(128pm) göstermektedir. Bu gerçeği, ozon molekülünün *her iki* Lewis yapısını da yazarak açıklayabiliriz.

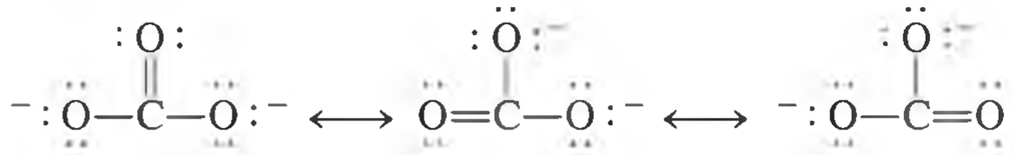


Bu yapıların her birine rezonans yapısı denir. O halde bir ***rezonans yapı****, tam olarak tek bir Lewis yapısıyla gösterilemeyen bir molekülün, iki ya da daha fazla sayıdaki Lewis yapılarından* birisidir. İki uçlu ok, yapıların rezonans yapılar olduğunu göstermek için kullanılır.

Rezonans *terimi, bir molekülü göstermek için iki ya da daha fazla sayıdaki Lewis yapılarının kullanılması* demektir. Afrika'ya giden ortaçağ Avrupa gezgini, gergedanı gördüğünde sanki tek boynuzlu bir at, yarısı aslan- yarısı kartal sanki bir ejderhanın melezi diye tanımlamıştır. Biz de onun gibi gerçek ozon molekülünü, yazılan her iki yapısı da tek başına var olmayan, ancak bilinen, bir molekül olarak tanımlarız.

Rezonans hakkındaki genel yanlış anlama şudur: ozon gibi bir molekülün bir rezonans yapısından diğerine ileri ve geri yönde hızlı bir şekilde dönüştüğü sanılır. *Hiçbir* rezonans yapının, gerçek molekülü ve kararlı yapıyı tam olarak gösteremeyeceğini unutmayınız. "Rezonans", bağlanma modellerindeki eksikleri telafi etmek için, insanlar tarafından tasarlanmış bir gösterim şeklidir. Yukarıdaki hayvanlarla ilgili benzetmeyi hatırlarsak gergedan, ejderha ve at arasında bir canlı değil, farklı bir yaratıktır.

Rezonansa bir başka örnek de karbonat iyonudur:

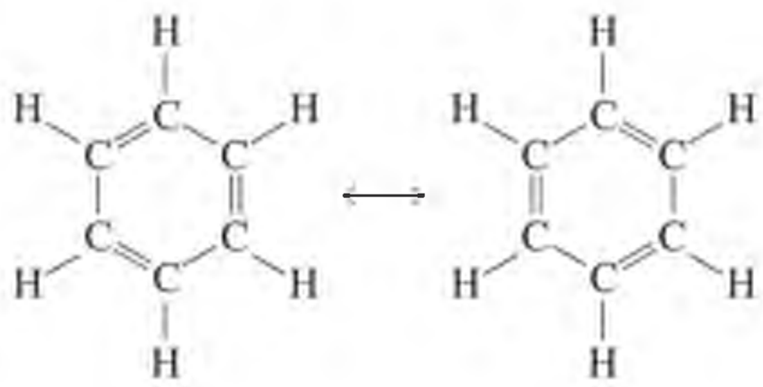


Deneysel bilgilere göre, CO_3^{2-} iyonundaki tüm karbon-oksijen bağları birbirine eşittir. Bu nedenle karbonat iyonunun özellikleri en iyi şekilde olası tüm rezonans yapıları göz önüne alınarak açıklanır.



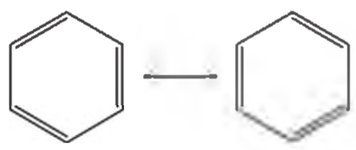
Benzenin altıgen yapısı ilk kez Alman kimyacı August Kekule tarafından önerilmiştir. (1829-1896).

Rezonans kavramı organik moleküller için de geçerlidir. Benzen molekülü (C_6H_6) buna en iyi örnektir:



Eğer bu rezonans yapılarından sadece birisi benzenin gerçek yapısını gösterseydi, komşu C atomları arasında biri tekli diğeri ikili bağa karşılık gelen iki farklı bağ uzunluğu olacaktı. Gerçekte tüm C atomları arasındaki mesafe, C—C tekli bağından kısa (154 pm), C=C ikili bağından (133 pm) uzundur ve 140 pm dir.

Benzen molekülünün ve diğer benzen halkası içeren bileşiklerin yapısını çizmek için daha basit bir yol, karbon ve hidrojen atomları olmadan yalnızca iskelet yapısını göstermektir. Bu şekilde gösterilebilen benzenin rezonans yapıları aşağıdaki gibidir:



Altıgen yapının köşelerindeki C atomlarının ve onlara bağlı H atomlarının gösterilmediğine dikkat ediniz. Yalnızca C atomları arasındaki bağlar gösterilmiştir.

Rezonans yapılarını çizerken, şu önemli kuralı hatırlayınız: Farklı rezonans yapılarında, bağlardaki elektronların (atomlardaki değil) konumları değişebilir. Başka bir deyişle, yazılan tüm rezonans yapılarında atomlar birbirlerine aynı düzende bağlı olmalıdır.

Şu ana kadarki örneklerde gösterilen rezonans yapıları, iyon ve moleküllerin gerçek yapılarına eşit şekilde katkıda bulunmaktadır. Örnek 9.8'de göreceğimiz gibi bu her zaman olan bir durum değildir.

Örnek 9.8

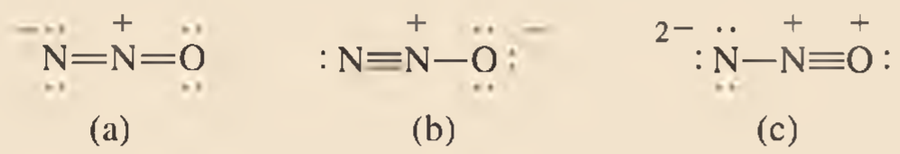
Atom düzenlenmesi NNO şeklinde olan azot oksit (N_2O) molekülü için üç rezonans yapısı çiziniz. Formal yükleri gösteriniz. Yapıları, bağıl önemlerine göre sıralayınız.

İzlenecek Yol N_2O'in iskelet yapısı aşağıdaki gibidir.

N N O

Lewis yapılarının çizilmesi ve formal yüklerin hesaplanması için daha yapılan Örnek 9.5 ve 9.6'daki işlemleri takip ederiz.

Çözüm Üç rezonans yapısı şu şekildedir:



(a) (b) (c)

Yukarıda formal yükleri gösteren üç yapıyı görmekteyiz. Negatif formal yükü daha elektronegatif olan oksijen atomunda bulundurduğundan (b) yapısı en önemli yapıdır. Formal yükler oldukça büyük olduğundan bunlar içinde en az öneme sahip yapı (c) yapısıdır. Hatta öyleki, bu yapıda pozitif formal yük daha elektronegatif olan oksijen atomu üzerindedir.

Genellikle +2 ve –2'den daha büyük formal yükleri içeren rezonans yapılar oldukça mantıksız olarak değerlendirilir ve atılır.

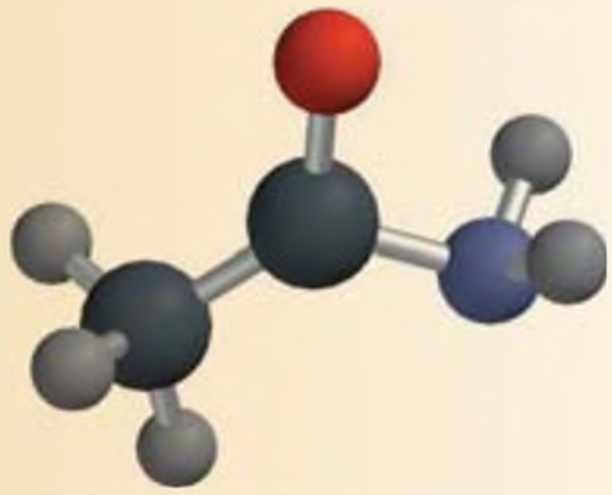
Kontrol Her üç yapıda, atomların konumlarında bir değişiklik olmadığından emin olunuz. N beş, O altı değerlik elektronuna sahip olduğundan değerlik elektronlarının toplam sayısı $5 \times 2 + 6 = 16$'dır. Her bir yapıda formal yüklerin toplamı sıfırdır.

Alıştırma Tiyosiyonat iyonu (SCN^-) için üç rezonans yapısı çiziniz. Yapıları azalan önem sırasına göre sıralayınız.

Benzer problemler: 9.51, 9.56.

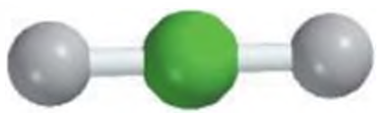
Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdakı molekül modeli, organık bir çözücü olarak kullanılan asetamıdı göstermektedır. Bu modelde sadece atomlar arasındakı bağlantılar gösterılmiştir. Molekül ıçin çoklu bağların yerlerini ve formal yükleri gösteren ıkı rezonans yapısı çiziniz. (Renk kodları için kitabın son sayfasına bakınız.)



9.9 Oktet Kuralından Sapmalar

Daha önce de belirtıldiği gibi. oktet kuralı aslında ikinci periyot elementleri için geçerlidır. Oktet kuralından sapmalar üç başlıkta incelenebilir; eksik oktetli türler, tek elektron sayılı türler ve merkez atom çevresinde sekizden çok değerlik elektronu bulunan genişlemiş oktetli türler.



Berilyum diğer 2A Grubu elementlerinden farklıdır. BeH_2'de olduğu gibi, çoğunlukla kovalent bileşikler oluşturur.

Eksik Oktet

Bazı bileşiklerde, kararlı bir molekülün merkez atomunu çevreleyen elektronların sayısı sekizden azdır. Örneğin ikinci periyot 2A Grubu elementi olan berilyumu ele alalım. Berilyumun elektron dağılımı $1s^2 2s^2$ şeklindedir ve 2*s* orbitalinde iki değerlik elektronu vardır. Berilyum hidrür (BeH_2) gaz fazında ayrı ayrı moleküller halinde bulunur. BeH_2'ün Lewis yapısı aşağıdaki gibidir:

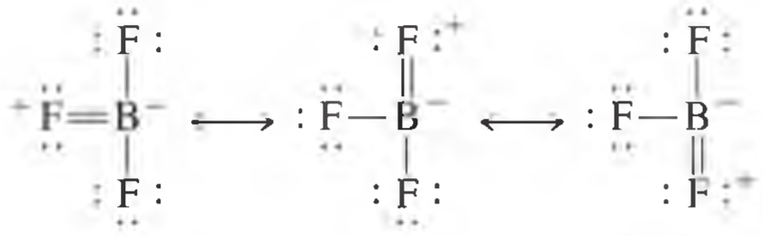
H—Be—H

Gördüğünüz gibi. Be atomunun çevresinde yalnızca dört elektron vardır ve berilyumun bu molekülde oktet kuralını sağlaması mümkün değildir.

Aynı şekilde 3A Grubundaki elementler de, özellikle bor ve alüminyum, sekizden daha az elektronla çevrelendikleri bileşikleri oluşturma eğilimindedirler. Bor elementini ele alırsak. borun elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^1$ dır ve toplam üç değerlik elektronu vardır. Bor, halojenlerle genel formülü BX_3 olan (X halojen atomu) bileşikler oluşturur. Örneğin, bor triflorürde, bor atomu çevresinde yalnızca altı elektron vardır.

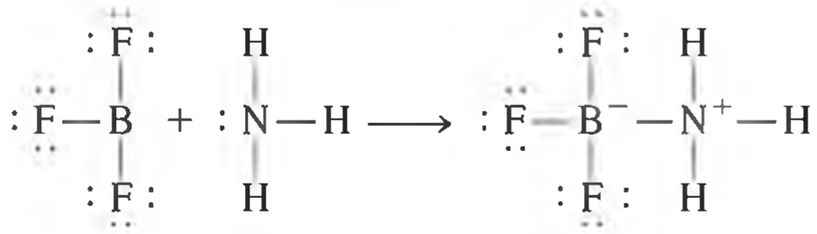


Aşağıdaki rezonans yapılarının tamamında B ve F atomları arasında ikili bağ vardır ve bor atomu oktet kuralını sağlamaktadır.



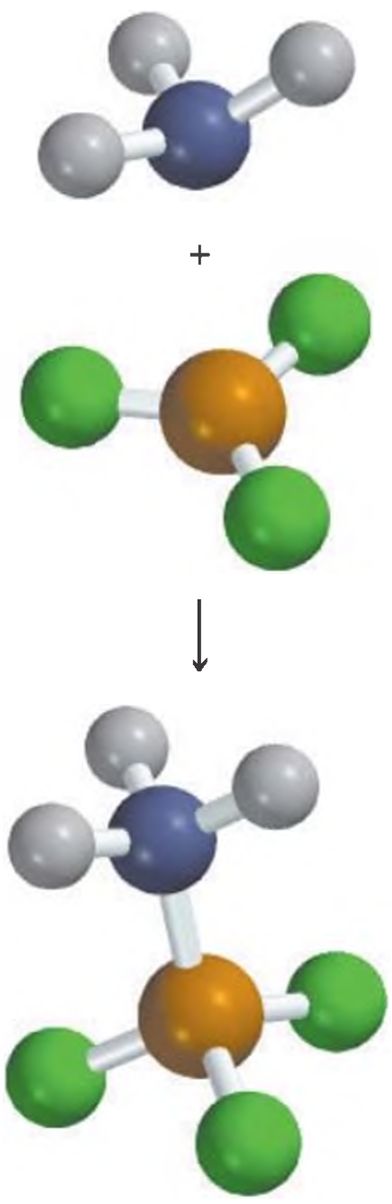
B atomunun formal yükünün negatif, F gibi elektronegatif bir atomunun formal yükünün ise pozitif olmasına karşın. BF_3'deki B—F bağ uzunluğunun 130.9 pm olması ve Çizelgedeki B—F tekli bağ uzunluğu olan 137,3 pm'den daha kısa olması bu rezonans yapılarının varlığını desteklemektedir.

Bor triflorür kararlı bir molekül olmasına rağmen, amonyakla kolaylıkla tepkime verir. Bu tepkime, Lewis yapısında bor etrafında sadece altı değerlik elektronun bulunduğu yapı kullanılarak daha iyi gösterilebilir:



Öyle görünüyorki, BF_3'ün özellikleri en doğru olarak dört rezonans yapısının hepsiyle birlikte açıklanabilir.

Yukarıdaki bileşikte bulunan B—N bağı, şimdiye kadar tartışılan kovalent bağlardan farklıdır. Burada her iki elektron da N atomu tarafından sağlanmaktadır. *Her iki elektronun da aynı atom tarafından sağlandığı kovalent bağa* ***koordine kovalent bağ*** denir. Aslında, koordine kovalent bağın özellikleri normal bir kovalent bağdan çok farklı değildir (çünkü bağı oluşturan tüm elektronlar kaynağı ne olursa olsun aynıdır). Ancak bu ikisini ayırt etmek, değerlik elektronlarının izlenmesinde ve formal yüklerin belirlenmesinde oldukça fayda sağlar.



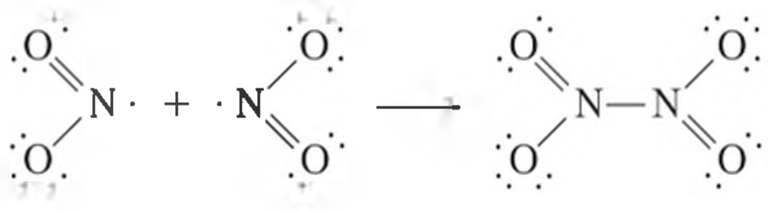
Tek Elektronlu Moleküller

Bazı moleküller *tek* sayıda elektron içerir. Azot monoksit (NO) ve azot dioksit (NO_2) bunlara örnek olarak verilebilir:



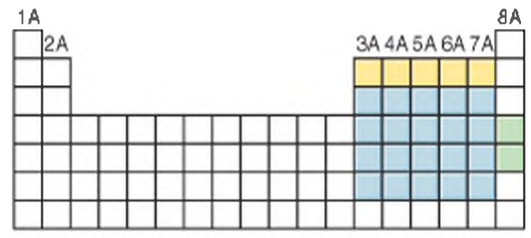
Sekize ulaşmak amacıyla, tam bir eşleşmeyi tamamlayabilmek için çift sayıda elektrona ihtiyacımız olduğundan, çift sayıda elektrona sahip olmayan bu moleküllerdeki atomlar oktet kuralını sağlamamaktadır.

Tek elektronlu moleküller *radikaller* olarak da adlandırılırlar. Radikallerin çoğu oldukça etkindir. Bunun nedeni eşleşmemiş elektronun diğer molekül üzerindeki eşleşmemiş bir elektronla kovalent bağ oluşturma eğilimidir. Örneğin, iki azot dioksit molekülü birleştiğinde N ve O atomlarının her ikisinin de oktet kuralına uyduğu diazot tetraoksit oluşur:



Genişlemiş Oktet

İkinci periyot elementlerinin atomları, merkez atomu çevresinde sekizden fazla değerlik elektronu bulunduramazlar. Ancak periyodik çizelgenin üçüncü ve sonraki periyotlarında yer alan elementlerin atomları, merkez atomu çevresinde sekizden fazla elekt-



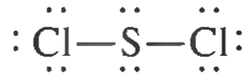
Sarı: ikinci periyot elementleri genişlemiş oktete sahip olamazlar. Mavi: üçüncü periyot ve sonrasındaki elementler genişlemiş oktete sahip olabilirler. Yeşil: soy gazlar genellikle yalnızca genişlemiş oktete sahiptirler.

ronun bulunduğu bazı kararlı bileşikler oluştururlar. Üçüncü periyot elementleri 3*s* ve 3*p* orbitallerine ek olarak, bağlanmada kullanabileceği 3*d* orbitallerine de sahiptirler. Bu orbitalller bir atomun *genişlemiş oktet* oluşturmasına neden olur. Kükürt hekzaflorür genişlemiş oktet içeren bir bileşiktir ve çok kararlıdır. Kükürdün elektron dağılımı $[Ne]3s^2 3p^4$ dir. SF_6 molekülünde, kükürdün altı değerlik elektronunun her biri flor atomuyla kovalent bağ oluşturur. Dolayısıyla merkez kükürt atomu çevresinde 12 elektron vardır, yani okteti aşmıştır.

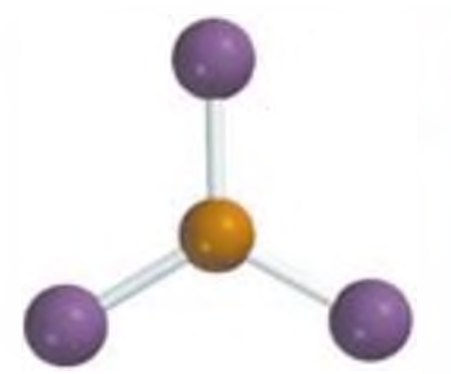


Bölüm 10'da, bu 12 elektronun (veya altı bağlayıcı çiftin) bir 3*s*, üç 3*p* ve iki 3*d* olmak üzere toplam altı orbitale yerleştirildiğini yani sp^3d^2 melezleşmesini göreceğiz. Kükürt atomu, oktet kuralına uyan birçok bileşik de oluşturur. Örneğin kükürt diklorüründe, S sekiz elektronla çevrelenmiştir.

Kükürt diklorür, zehirli, kötü kokulu ve kırmızı renkli bir sıvıdır (Kaynama noktası: 59°C).



Örnek 9.9 – 9.11 oktet kuralına uymayan bileşiklerle ilgilidir.



AlI_3 dimerleşme, yani Al_2I_6 gibi ikili birimler oluşturma eğilimindedir.

Örnek 9.9

Alüminyum triiyodürün (AlI_3) Lewis yapısını çiziniz.

İzlenecek Yol Lewis yapısını çizmek ve formal yükleri hesaplamak için Örnek 9.5 ve 9.6'da verilen yolları izleriz.

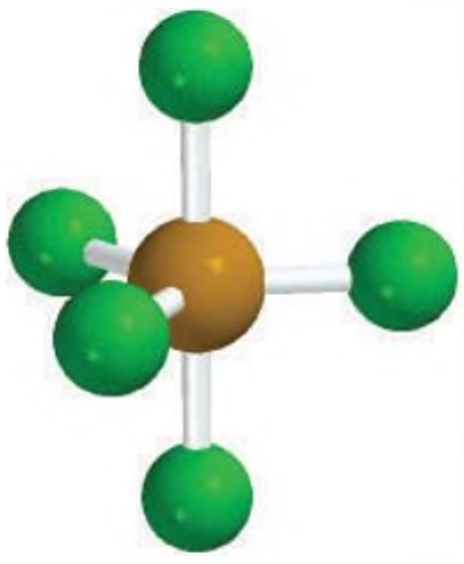
Çözüm Al ve I'ün dış kabuk elektron dağılımları sırasıyla: $3s^2 3p^1$ ve $5s^2 5p^5$ şeklindedir. Toplam değerlik elektronları sayısı $3 + 3 \times 7$ yani 24'tür. Al atomu I'dan daha az elektronegatif olduğundan merkez atom olarak yerleşir ve I atomlarıyla üç tane bağ oluşturur.

Benzer problem: 9.62.

Al ve I atomları üzerinde formal yük olmadığına dikkat ediniz.

Kontrol I atomları oktet kuralını sağlamasına karşın, Al atomu çevresinde sadece altı değerlik elektronu vardır. Bu nedenle AlI_3 eksik oktete bir örnektir.

Alıştırma BeF_2'un Lewis yapısını çiziniz.



PF_5 kimyasal olarak etkin bir gazdır.

Örnek 9.10

Fosfor pentaflorürün (PF_5) Lewis yapısını çiziniz. Beş F atomu merkez P atomuna bağlıdır.

İzlenecek Yol P'un üçüncü periyot elementi olduğunu unutmayınız. Lewis yapısını çizmek ve formal yükleri hesaplamak için Örnek 9.5 ve 9.6'da verilen yolları izleriz.

(Devamı)

Çözüm P ve F'un dış kabuk elektron dağılımları sırasıyla: $3s^23p^3$ ve $2s^22p^5$dir ve toplam değerlik elektronları sayısı $5 + (5 \times 7)$ yani 40'dır. Fosfor da kükürt gibi üçüncü periyot elementidir ve bu yüzden genişlemiş oktete sahip olabilir. PF_5'ün Lewis yapısı şöyledir:



P ve F atomlarının formal yüklerinin olmadığına dikkat ediniz.

Kontrol F atomları oktet kuralını sağlamasına karşın. P atomu, çevresindeki 10 değerlik elektronuyla genişlemiş oktete sahiptir.

Alıştırma Arsenik pentaflorürün (AsF_5) Lewis yapısını çiziniz

Benzer problem: 9.64.

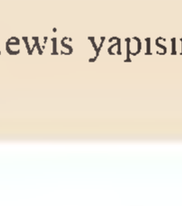
Örnek 9.11

Sülfat iyonunun (SO_4^{2-}) Lewis yapısını çiziniz. Tüm O atomları merkez S atomuna bağlıdır.

İzlenecek Yol S atomunun üçüncü periyot elementi olduğuna dikkat ediniz. Lewis yapısını çizmek ve formal yükleri hesaplamak için Örnek 9.5 ve 9.6'da verilen yolları izleriz.

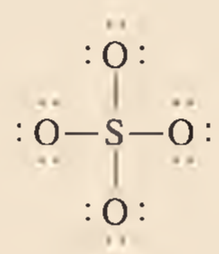
Çözüm S ve O'nin dış kabuk elektron dağılımları sırasıyla: $3s^25p^4$ ve $2s^22p^4$ dür.

Adım 1. SO_4^{2-} iyonunun iskelet yapısı:



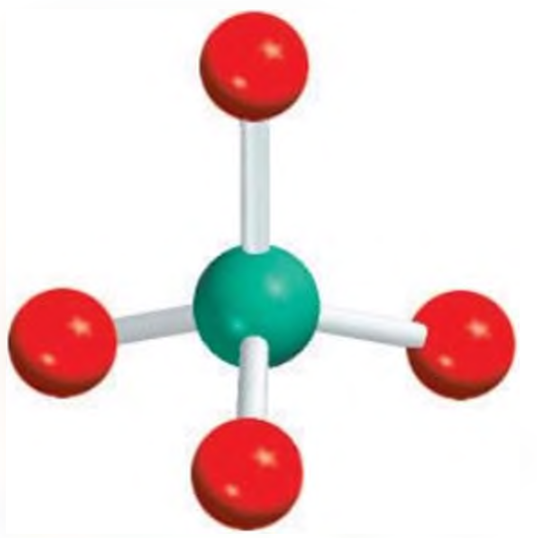
Adım 2: S ve O atomlarının her ikisi de 6A grubu elementleridir ve altışar değerlik elektronları vardır. SO_4^{2-} iyonunda iki negatif yükü de hesaba katarsak değerlik elektronlarının toplam sayısı $6 + (4 \times 6) + 2$ yani 32'dir.

Adım 3. Tüm bağlı atomlar arasına tekli kovalent bağ çizeriz



Daha sonra S ve O atomları üzerindeki formal yükleri gösteririz.



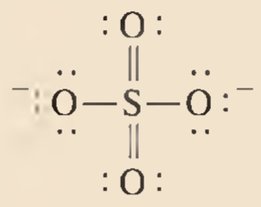


SO_4^{2-}

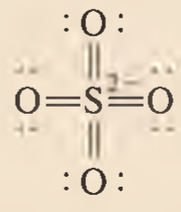
(Devamı)

Aşağıda gösterildiği gibi, S atomunun oktetini genişleterek, SO_4^{2-} yapsındaki formal yüklerin bir kısmını yok edebiliriz.

Bu yapının SO_4^{2-} ın altı eşdeğer yapısından sadece birisi olduğunu unutmayınız.



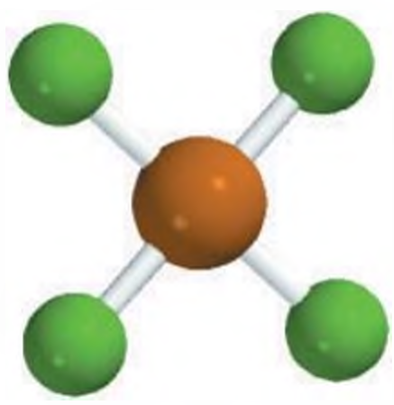
S atomunun oktet kuralına uyduğu ancak fazla sayıda formal yük taşıdığı birinci yapı ile, S atomunun oktetinin genişlediği ancak daha az sayıda formal yük içeren ikinci yapıdan, hangisinin daha kararlı olduğu sorusu kimyacılar arasında tartışma konusu olmuştur. Ayrıntılı kuantum mekanik hesaplamalar bu soruya net bir cevap verebilir. Ancak buraya kadar öğrendiklerinizle, her iki gösteriminde geçerli birer Lewis yapısı olduğunu bilmeli ve yapıların her ikisini de çizebilmelisiniz. Merkezi atomun oktetini genişleterek formal yükleri azaltmaya çalışırken, merkezi atomun formal yükünü sıfır yapmaya yetecek sayıda ikili bağ ekleyiniz. Aşağıdaki yapıda olduğu gibi, S ve O atomlarının elektronegatiflikleriyle uyuşmayacak şekilde, formal yükler içeren, S atomunun -2 ve O atomunun sıfır olduğu yapı SO_4^{2-} iyonunu göstermek için kullanılmamalıdır.



Benzer problem: 9.85.

Alıştırma Sülfirik asitin (H_2SO_4) uygun Lewis yapılarını çiziniz.

Genişlemiş oktetle ilgili son bir hatırlatma: Bazen üçüncü periyot ve sonrasındaki element atomlarının merkez olduğu bileşiklerde Lewis yapılarını çizerken, tüm atomlar oktet kuralını sağlamasına rağmen hala yerleştirilecek değerlik elektronları olduğunu görürüz. Bu gibi durumlarda, fazla elektronlar merkez atom üzerine yalın elektron çiftleri olarak yerleştirilmelidir. Örnek 9.12 bunu açıklamaktadır.



XeF_4

Örnek 9.12

Bir soy gaz bileşiği olan ksenon tetraflorürün (XeF_4) Lewis yapısını çiziniz. Tüm F atomları merkez Xe atomuna bağlıdır.

İzlenecek Yol Xe'nun beşinci periyot elementi olduğuna dikkat ediniz. Lewis yapısını çizmek ve formal yükleri hesaplamak için Örnek 9.5 ve 9.6'de verilen yolları izleriz.

Çözüm *Adım 1:* XeF_4'ün iskelet yapısı:

F F
Xe
F F

Adım 2. Xe ve F'un dış kabuk elektron dağılımları sırasıyla; $5s^25p^6$ ve $2s^22p^5$ dir.
Toplam değerlik elektronları sayısı $8 + (4 \times 7)$ yani 36'dır.

(Devamı)

Nitrik Oksit (NO)

Nitrik oksit (NO) en basit azot oksittir ve eşleşmemiş tek elektron taşıyan bir molekül olduğundan paramanyetiktir. Kaynama noktası −152 ^{0}C ve renksiz bir gaz olan NO, laboratuvarda sodyum nitritin ($NaNO_2$) asidik ortamda Fe^{2+} gibi bir indirgenle tepkimesinden elde edilebilir.

$$NO_2^-(suda) + Fe^{2-}(suda) + 2H^+(suda) \longrightarrow NO(g) + Fe^{3+}(suda) + H_2O(s)$$

Nitrik oksitin çevresel kaynağı, azot bileşiklerini içeren fosil yakıtlarının yanması ve otomobil motorlarında yüksek sıcaklıklarda azot ve oksijen arasındaki tepkimedir.

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

Şimşek çakması da NO'in atmosferdeki miktarına etki eder. Hava ile etkileşen nitrik oksit hemen kahverengi azot dioksit gazını oluşturur.

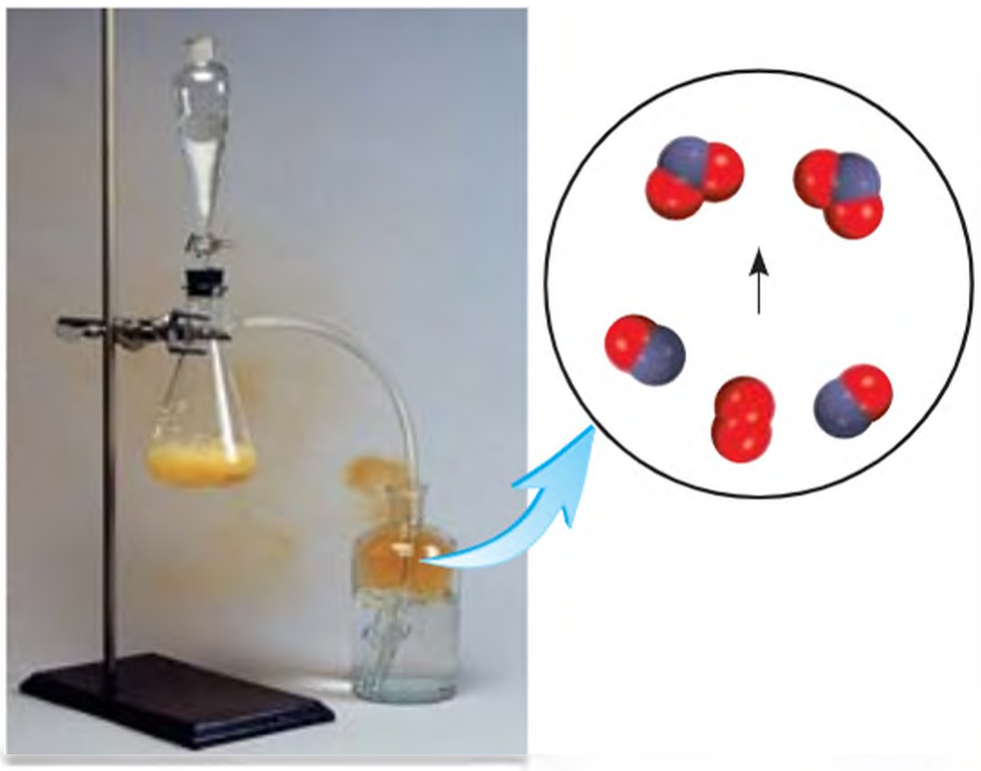
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Azot dioksit dumanlı sisin önemli bir bileşenidir.

Yaklaşık 40 yıl önce, kas gevşetici üzerine çalışan bilim insanları vücudumuzun nörotransmitter olarak kullanılmak üzere nitrik oksit ürettiğini buldular. Bir *nörotransmitter*, hücreden hücreye iletişim hizmetini sağlayan küçük bir moleküldür. O yıldan bu yana, vücudun farklı kısımlarında en azından bir düzine hücre türü ortaya çıkarıldı. Nitrik oksit beyinde, karaciğerde, pankreasta, mide ve barsak sisteminde ve kan damarlarındaki hücrelerde sentezlenebilir. Bu molekül, zararlı bakterileri öldürmek için hücresel toksin olarak da işlev yapar. Hepsi bu kadar değildir. 1966'da NO'in kanda oksijen taşıyan bir protein olan hemoglobine bağlandığı belirlendi. NO'in kan basıncını düzenlemeye yardımcı olduğu şüphesizdir.

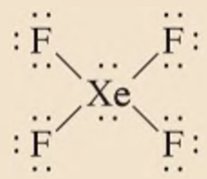
Nitrik oksitin biyolojik öneminin keşfi, nitrogliserinin ($C_3H_5N_3O_9$) bir ilaç olarak nasıl işlev gördüğü konusuna da ışık tuttu. Kalp hastalarına, uzun yıllar boyunca nasıl etki ettiği anlaşılmamasına rağmen kalbe kan akışındaki düzensizliğin neden olduğu ağrıları dindirmek amacıyla nitrogliserin tabletleri verildi. Günümüzde nitrogliserinin, kasların gevşemesine ve arterlerin genişlemesine neden olan nitrik oksiti oluşturduğunu bilmekteyiz. Bu bağlamda, dinamitin [nitrogliserin ve kullanmadan önce patlayıcıyı kararlı hale getirmek için kullanılan kil karışımı] mucidi olan ve adına ödüller verilen Alfred Nobel'in bir kalp hastası olduğu, ağrılarını dindirmek için doktorların az bir miktar nitrogliserin alması gerektiği yönündeki tavsiyelerini reddettiği, üzerinde durulması gereken ilginç bir durumdur.

NO molekülünü taşıyıcı veya haberci bir molekül olarak düşünmek oldukça mantıklıdır. Nitrik oksit küçük bir moleküldür ve bu nedenle hücreden hücreye kolaylıkla geçebilir. Kararlıdır ancak belirli koşullar altında oldukça reaktiftir. Bu durum onun koruyucu işlevini açıklamaktadır. Kas gevşemesini sağlayan enzim demir içerir. Bu demir, nitrik oksit oksit için bir çekim merkezidir. NO molekülünün demire bağlanması bu enzimi aktif hale getirir. Aslında, hücre içerisinde biyolojik etkinlik gösteren moleküller genellikle çok büyük moleküller olup, bilinen en küçük moleküllerden biri olan NO'nun böyle bir yaygın etki göstermesi benzeri görülmemiş bir durumu oluşturmaktadır.



Renksiz nitrik oksit, asidik ortamda sodyum nitrit çözeltisi üzerine Fe^{2+} etkisiyle elde edilir. Su içinden kabarcıklar halinde geçirilen nitrik oksit gazı hava ile etkileştiğinde, oksijen ile hemen tepkimeye girerek kahverengi NO_2 gazını oluşturur.

Adım 3: Tüm bağlı atomlar arasına tekli kovalent bağ çizeriz. Her birinde üç yalın elektron çifti olan F atomları oktet kuralını sağlar. Dört F atomu üzerindeki yalın elektron çiftleri (4×6) ve bağlayıcı çiftler (4×2) toplamı 32'dir. Bu nedenle geriye kalan dört elektron Xe atomu üzerinde iki yalın elektron çifti olarak gösterilir.



Buna göre, Xe atomunun genişlemiş okteti olduğunu görürüz. Xe ve F atomlarının formal yükleri yoktur.

Benzer problem: 9.63.

Alıştırma Kükürt tetraflorürün (SF_4) Lewis yapısını çiziniz.

9.10 Bağ Enerjisi

Unutmayınızki, bir bağın kırılması enerji gerektiren bir işlem iken oluşturulması ise enerji açığa çıkaran bir işlemdir.

Bağ enerjisi bir molekülün kararlılığının ölçüsüdür. Bu enerji, *gaz halindeki 1 mol gaz moleküllerinin, belirli bir bağını kırmak için gerekli olan entalpi değişimidir.* (Katılar ve sıvılardaki bağ enerjileri komşu moleküller tarafından etkilenir.) Örneğin, iki atomlu hidrojen molekülünün deneysel olarak belirlenen bağ enerjisi şöyledir:

$$H_2(g) \longrightarrow H(g) + H(g) \qquad \Delta H^\circ = 436{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Bu eşitlik bize, gaz halindeki 1 mol H_2 moleküllerindeki kovalent bağları kırmak için 436,4 kJ enerji gerektiğini söyler. Daha az kararlı olan klor molekülünün bağ enerjisi ise şöyledir:

$$Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) + Cl(g) \qquad \Delta H^\circ = 242{,}7 \text{ kJ/mol}$$

HCl gibi farklı element içeren iki atomlu moleküllerin bağ enerjileri, doğrudan ölçülebilir.

$$HCl(g) \longrightarrow H(g) + Cl(g) \qquad \Delta H^\circ = 431{,}9 \text{ kJ/mol}$$

Aynı şekilde, ikili ve üçlü bağlar içeren moleküller için de bu enerjiler ölçülebilir:

O_2 nin Lewis yapısı Ö=Ö ve N_2'nin Lewis yapısı N≡N'dir.

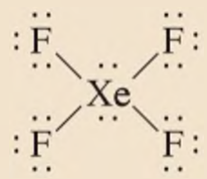
$$O_2(g) \longrightarrow O(g) + O(g) \qquad \Delta H^\circ = 498{,}7 \text{ kJ/mol}$$
$$N_2(g) \longrightarrow N(g) + N(g) \qquad \Delta H^\circ = 941{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Çok atomlu moleküllerdeki kovalent bağların kuvvetini ölçmek daha karmaşıktır. Örneğin, H_2O daki ilk O–H bağını kırmak için gerekli olan enerji, ikinci O–H bağını kırmak için gerekli olan enerjiden farklıdır:

$$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g) \qquad \Delta H^\circ = 502 \text{ kJ/mol}$$
$$OH(g) \longrightarrow H(g) + O(g) \qquad \Delta H^\circ = 427 \text{ kJ/mol}$$

Su molekkülünde sonuçta her iki O—H bağı kırılır; ancak ilk bağın kırılması ikincisinden daha endotermiktir. İki ΔH° değeri arasındaki fark, kimyasal çevredeki değişim nedeniyle ikinci O—H bağının değişime uğradığını göstermektedir.

Adım 3: Tüm bağlı atomlar arasına tekli kovalent bağ çizeriz. Her birinde üç yalın elektron çifti olan F atomları oktet kuralını sağlar. Dört F atomu üzerindeki yalın elektron çiftleri (4×6) ve bağlayıcı çiftler (4×2) toplamı 32'dir. Bu nedenle geriye kalan dört elektron Xe atomu üzerinde iki yalın elektron çifti olarak gösterilir.



Buna göre, Xe atomunun genişlemiş okteti olduğunu görürüz. Xe ve F atomlarının formal yükleri yoktur.

Benzer problem: 9.63.

Alıştırma Kükürt tetraflorürün (SF_4) Lewis yapısını çiziniz.

9.10 Bağ Enerjisi

Unutmayınızki, bir bağın kırılması enerji gerektiren bir işlem iken oluşturulması ise enerji açığa çıkaran bir işlemdir.

Bağ enerjisi bir molekülün kararlılığının ölçüsüdür. Bu enerji, *gaz halindeki 1 mol gaz moleküllerinin, belirli bir bağını kırmak için gerekli olan entalpi değişimidir.* (Katılar ve sıvılardaki bağ enerjileri komşu moleküller tarafından etkilenir.) Örneğin, iki atomlu hidrojen molekülünün deneysel olarak belirlenen bağ enerjisi şöyledir:

$$H_2(g) \longrightarrow H(g) + H(g) \qquad \Delta H^\circ = 436{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Bu eşitlik bize, gaz halindeki 1 mol H_2 moleküllerindeki kovalent bağları kırmak için 436,4 kJ enerji gerektiğini söyler. Daha az kararlı olan klor molekülünün bağ enerjisi ise şöyledir:

$$Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) + Cl(g) \qquad \Delta H^\circ = 242{,}7 \text{ kJ/mol}$$

HCl gibi farklı element içeren iki atomlu moleküllerin bağ enerjileri, doğrudan ölçülebilir.

$$HCl(g) \longrightarrow H(g) + Cl(g) \qquad \Delta H^\circ = 431{,}9 \text{ kJ/mol}$$

Aynı şekilde, ikili ve üçlü bağlar içeren moleküller için de bu enerjiler ölçülebilir:

O_2 nin Lewis yapısı Ö=Ö ve N_2'nin Lewis yapısı N≡N'dir.

$$O_2(g) \longrightarrow O(g) + O(g) \qquad \Delta H^\circ = 498{,}7 \text{ kJ/mol}$$
$$N_2(g) \longrightarrow N(g) + N(g) \qquad \Delta H^\circ = 941{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Çok atomlu moleküllerdeki kovalent bağların kuvvetini ölçmek daha karmaşıktır. Örneğin, H_2O daki ilk O–H bağını kırmak için gerekli olan enerji, ikinci O–H bağını kırmak için gerekli olan enerjiden farklıdır:

$$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g) \qquad \Delta H^\circ = 502 \text{ kJ/mol}$$
$$OH(g) \longrightarrow H(g) + O(g) \qquad \Delta H^\circ = 427 \text{ kJ/mol}$$

Su molekkülünde sonuçta her iki O—H bağı kırılır; ancak ilk bağın kırılması ikincisinden daha endotermiktir. İki ΔH° değeri arasındaki fark, kimyasal çevredeki değişim nedeniyle ikinci O—H bağının değişime uğradığını göstermektedir.

Çizelge 9.4 Bazı İki Atomlu Moleküllerin Bağ Enerjileri* ve Çok Atomlu Moleküllerdeki Bağların Ortalama Bağ Enerjileri

Bağ	Bağ enerjisi (kJ/mol)	Bağ	Bağ enerjisi (kJ/mol)
H—H	436,4	C—I	240
H—N	393	C—P	263
H—O	460	C—S	255
H—S	368	C═S	477
H—P	326	N—N	193
H—F	568,2	N═N	418
H—Cl	431,9	N≡N	941,4
H—Br	366,1	N—O	176
H—I	298,3	N═O	607
C—H	414	O—O	142
C—C	347	O═O	498,7
C═C	620	O—P	502
C≡C	812	O═S	469
C—N	276	P—P	197
C═N	615	P═P	489
C≡N	891	S—S	268
C—O	351	S═S	352
C═O[1]	745	F—F	156,9
C≡O	1076,5	Cl—Cl	242,7
C—F	450	Br—Br	192,5
C—Cl	338	I—I	151,0
C—Br	276		

*İki atomlu moleküllerin bağ enerjileri (renkli), çok atomlu moleküllerdeki bağların bağ enerjilerinden daha anlamlı rakamlarla verilmiştir. Çünkü iki atomlu moleküllerin bağ enerjileri doğrudan ölçülebilirken, çok atomlu moleküllerdeki bağlar ortalama değerlerdir.
[1]CO_2'de C=O bağ enerjisi 799 kJ/mol.

Sonuç olarak, metanol (CH_3OH) ve su (H_2O) gibi iki farklı molekülün O—H bağ enerjilerinin neden aynı olamayacağını anlayabiliriz. Çünkü bu bağların çevreleri farklıdır. Bu nedenle, çok atomlu moleküllerde belirli bir bağın bağ enerjisi için *ortalama* bağ enerjisinden söz edilir. Örneğin, birbirinden farklı 10 tane çok atomlu molekülde O—H bağ enerjisini ölçebiliriz ve bağ enerjilerinin toplamını 10'a bölerek ortalama bir O—H bağ enerjisi elde edebiliriz. Çok sayıda iki ve çok atomlu molekülün ortalama bağ enerjileri Çizelge 9.4'de verilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi, üçlü bağlar ikili bağlardan ve doğal olarak tekli bağlardan daha kuvvetlidir.

Bağ Entalpilerinin Termokimyada Kullanımı

Birkaç tepkimenin termokimyasal değişimlerinin karşılaştırılmasıyla (Bölüm 6), farklı tepkimelerin entalpilerinde dikkate değer bir değişim olduğu görülür. Örneğin, hidrojen gazının oksijen ile yanması oldukça ekzotermiktir:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = -285{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Diğer yandan, fotosentez yoluyla su ve karbon dioksitten glukoz ($C_6H_{12}O_6$) oluşumu tepkimesi oldukça endotermiktir:

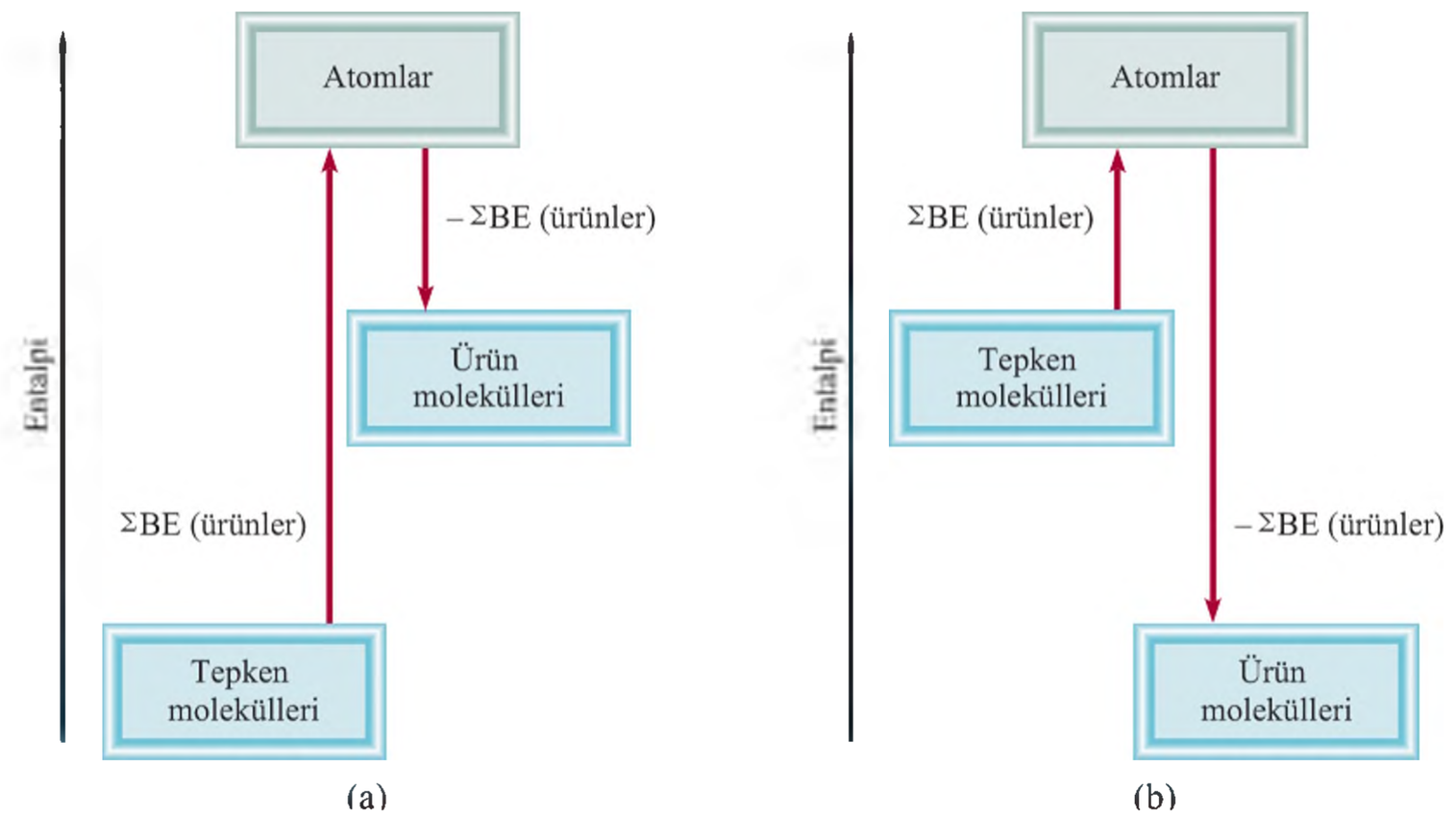
$$6CO_2(g) + 6H_2O(s) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(k) + 6O_2(g) \quad \Delta H^\circ = 2801 \text{ kJ/mol}$$

Bu farklılığı, tepken ve ürün moleküllerinin kararlılıklarına tek tek bakarak açıklayabiliriz. Birçok kimyasal tepkime bağların oluşumunu ve kırılmasını içerir. Bu nedenle, bağ entalpilerinin ve dolayısıyla moleküllerin kararlılıklarının bilinmesi tepkimelerin termokimyasal özellikleri hakkında bize bir şeyler söyler.

Çoğu kez tepkimelerin entalpisini, ortalama bağ enerjilerini kullanarak tahmin etmek mümkündür. Çünkü kimyasal bağların kırılması daima enerji gerektirir. Kimyasal bağ oluşumu ise daima enerji açığa çıkarır. Buna göre, tepkimede oluşan ve kırılan bağların toplam sayısını ve bunlara karşılık gelen tüm enerji değişimlerini belirleyerek, tepkimenin entalpisini bulabiliriz. *Gaz fazındaki* tepkimenin entalpi değişimi şu eşitlikle verilir:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Sigma \text{BE(tepkenler)} - \Sigma \text{BE(ürünler)} \\ &= \text{giren toplam enerji} - \text{açığa çıkan toplam enerji}\end{aligned} \tag{9.3}$$

Burada BE ortalama bağ enerjisi, $\sum$ toplam işaretidir. Eşitlik (9.3) yazıldığı haliyle ΔH° nin işaretini belirler. Eğer giren toplam enerji, açığa çıkan toplam enerjiden daha büyükse, ΔH° pozitiftir ve tepkime endotermiktir. Diğer taraftan, soğurulandan daha fazla enerji açığa çıkarsa, ΔH° negatiftir ve tepkime ekzotermiktir (Şekil 9.8). Eğer tepkenler ve ürünlerin tamamı iki atomlu moleküllerse, iki atomlu moleküllerin bağ enerjileri tam olarak bilindiğinden Eşitlik (9.3) gerçek sonuçları verecektir. Diğer yandan, tepkenler ve ürünlerin bir kısmı ya da tamamı çok atomlu moleküllerse, kullanılan bağ enerjileri ortalama değerler olacağından, Eşitlik (9.3) yaklaşık sonuçlar verecektir.



Şekil 9.8 *(a) Endotermik bir tepkimede bağ entalpi değişimleri. (b) Ekzotermik bir tepkimede bağ entalpi değişimleri*

İki atomlu moleküller için Eşitlik 9.3, Eşitlik 6.18'e eşdeğerdir. Dolayısıyla, bu iki eşitlikten elde edilen sonuçlar Örnek 9.13'de gösterildiği gibi karşılaştırılabilir.

Örnek 9.13

Eşitlik 9.3'ü kullanarak aşağıdaki tepkimenin entalpisini hesaplayınız. Sonucunuzu Eşitlik 6.18'den elde edilen ile karşılaştırınız.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

İzlenecek Yol Bağ kırılmasının enerji soğuran yani endotermik, bağ oluşumunun ise enerji açığa çıkaran yani ekzotermik işlemler olduğunu unutmayınız. Buna göre net enerji değişimi, Eşitlik 9.3'de tanımlandığı gibi bu iki karşıt işlem arasındaki farktır.

Çözüm Kırılan ve oluşan bağları sayıp bunlara karşılık gelen enerji değişimlerini belirleyerek işleme başlarız. Bunu yapmak için en iyi yol bir çizelge oluşturmaktır.

Kırılan bağ türü	*Kıralan bağ sayısı*	*Bağ enerjisi (kJ/mol)*	*Enerji değişimi (kJ/mol)*
H—H (H_2)	1	436,4	436,4
Cl—Cl (Cl_2)	1	242,7	242,7
Oluşan bağ türü	*Oluşan bağ sayısı*	*Bağ enerjisi (kJ/mol)*	*Enerji değişimi (kJ/mol)*
H—Cl (HCl)	2	431,9	863,8

Daha sonra toplam enerji girişini ve toplam enerji çıkışını hesaplarız.

$$\text{toplam enerji girişi} = 436{,}4\ \text{kJ/mol} + 242{,}7\ \text{kJ/mol} = 679{,}1\ \text{kJ/mol}$$
$$\text{toplam enerji çıkışı} = 863{,}8\ \text{kJ/mol}$$

Eşitlik (9.3) ü kullanarak:

$$\Delta H^\circ = 679{,}1\ \text{kJ/mol} - 863{,}8\ \text{kJ/mol} = -184{,}7\ \text{kJ/mol}$$

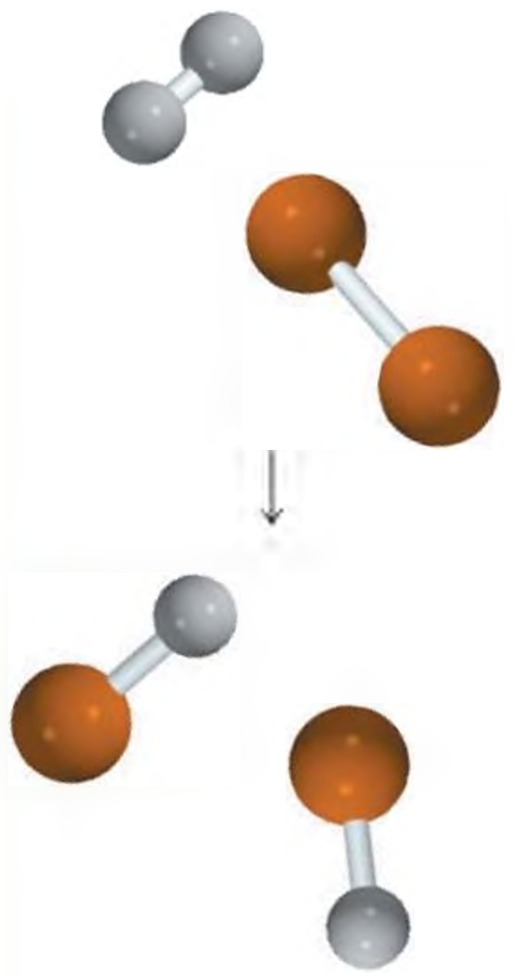
Bu tepkime entalpisini hesaplamak için seçenek olarak, Ek 3'deki verileri ve Eşitlik 6.18'i de kullanabiliriz:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 2\Delta H^\circ_f(HCl) - [\Delta H^\circ_f(H_2) + \Delta H^\circ_f(Cl_2)] \\ &= (2)(-92{,}3\ \text{kJ/mol}) - 0 - 0 \\ &= -184{,}6\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Kontrol Tepkenler ve ürünlerin hepsi iki atomlu moleküller olduğundan Eşitlik 9.3 ile elde edilen sonucun Eşitlik 6.18 ile aynı olması beklenen bir sonuçtur. Buradaki küçük fark, yuvarlama tekniklerinden kaynaklanmaktadır.

Alıştırma Eşitlik 9.3'ü ve Eşitlik 6.18'ü kullanarak aşağıdaki tepkime entalpisini hesaplayınız.

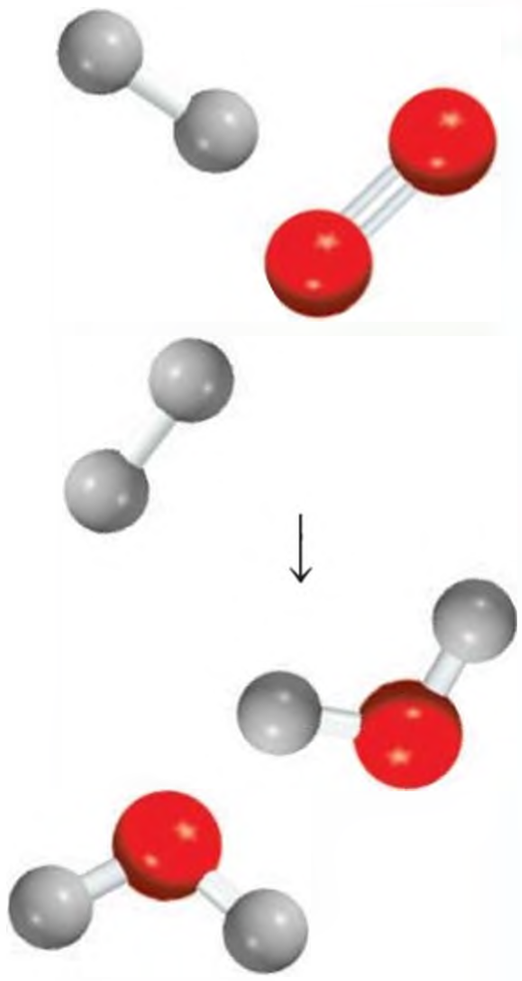
$$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$$



Bu iki atomlu moleküllerin bağ enerjileri için Çizelge 9.4'e başvurunuz

Benzer problem: 9.104.

Örnek 9.14'de, çok atomlu bir molekül içeren bir tepkimenin entalpisini hesaplamak için Eşitlik 9.3 kullanmaktadır.



Örnek 9.14

Hidrojen gazının yanma tepkimesi için entalpi değişimini bulunuz.

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$

İzlenecek Yol Esas olarak Örnek 9.13'deki yolun aynısını takip edebiliriz. H_2O'un çok atomlu bir molekül olduğuna ve bu nedenle O—H bağı için ortalama bağ enerjisini kullanmamız gerektiğine dikkat ediniz.

Çözüm Önce, aşağıdaki çizelgeyi oluşturalım:

Kırılan bağ türü	*Kırılan bağ sayısı*	*Bağ enerjisi (kJ/mol)*	*Enerji değişimi (kJ/mol)*
H—H (H_2)	2	436,4	872,8
O=O (O_2)	1	498,7	498,7
Oluşan bağ türü	*Oluşan bağ sayısı*	*Bağ enerjisi (kJ/mol)*	*Enerji değişimi (kJ/mol)*
(H_2O)	4	460	1840

Bu bilgilerden giren ve açığa çıkan toplam enerji değerlerini elde ederiz:

$$\text{giren toplam enerji} = 872{,}8\ \text{kJ/mol} + 498{,}7\ \text{kJ/mol} = 1371{,}5\ \text{kJ/mol}$$
$$\text{açığa çıkan toplam enerji} = 1840\ \text{kJ/mol}$$

Eşitlik 9.3'den,

$$\Delta H^\circ = 1371{,}5\ \text{kJ/mol} - 1840\ \text{kJ/mol} = -469\ \text{kJ/mol}$$

O—H bağ enerjisi ortalama bir değer olduğundan bu sonuç sadece yaklaşık bir sonuçtur. Eşitlik 6.18 ve Ek 3'deki bilgileri kullanarak tepkime entalpisini bir başka yolla da hesaplamak mümkündür:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 2\Delta H^\circ_{ol}(H_2O) - [2\Delta H^\circ_{ol}(H_2) + \Delta H^\circ_{ol}(O_2)] \\ &= 2(-241{,}8\ \text{kJ/mol}) - 0 - 0 \\ &= -483{,}6\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Kontrol Ortalama bağ enerjisine dayanan yaklaşık değerin. ΔH°_{ol} bilgileri kullanılarak hesaplanan değere çok yakın olduğuna dikkat ediniz. Eşitlik 9.3, oldukça endotermik ($\Delta H^\circ_{tep} > 100$ kJ/mol) ya da oldukça ekzotermik ($\Delta H^\circ_{tep} < -100$ kJ/mol) tepkimeler için genellikle gerçek değere yakın sonuçlar verir.

Alıştırma

Benzer problem: 9.72.

$$H_2(g) + C_2H_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

Yukarıdaki tepkime için:

(a) Çizelge 9.4'de verilen bağ enerjisi değerlerini kullanarak tepkime entalpisini hesaplayınız.

(b) Standart oluşum entalpilerini kullanarak tepkime entalpisini hesaplayınız. (H_2, C_2H_4 ve C_2H_6 için ΔH°_{ol} değerleri sırasıyla 0, 52,3 kJ/mol ve − 84,7 kJ/mol.)

Kavramların Değerlendirilmesi

Neden bağ entalpilerini kullanarak hesaplanan ΔH°_{tep} değeri her zaman ΔH°_{ol} kullanılarak hesaplanan ile aynı değildir?

Anahtar Eşitlik

$\Delta H^\circ = \Sigma BE(\text{tepkenler}) - \Sigma BE(\text{ürünler})$ (9.3) Bağ entalpilerinden bir tepkimenin entalpi değişiminin hesaplanması

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Lewis nokta simgeleri, bir element atomunun sahip olduğu değerlik elektronlarının sayısını gösterir. Esas olarak Lewis nokta simgeleri baş grup elementleri için uygundur.
2. İyonik bağ oluşturmaya eğilimli elementler düşük iyonlaşma enerjisine (katyon oluşturan alkali ve toprak alkali metaller gibi) ya da yüksek elektron ilgisine (anyon oluşturan oksijen ve halojenler gibi) sahiptirler.
3. Bir iyonik bağ, pozitif ve negatif iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin sonucudur. Bir iyonik bileşik, pozitif ve negatif yüklerin dengede olduğu büyük bir iyon ağı örgüsü şeklindedir. Katı iyonik bileşiğin yapısında iyonlar arasındaki net çekim kuvvetleri maksimumdur.
4. Örgü enerjisi iyonik bir katının kararlılığının bir ölçüsüdür. Hess yasasına dayanan Born-Haber çevrimiyle hesaplanabilir.
5. Bir kovalent bağda iki elektron (bir çift) iki atom tarafından paylaşılır. Çoklu kovalent bağlarda, iki ya da üç elektron çifti iki atom tarafından paylaşılır. Bağ yapmış bazı atomlar yalın elektron çiftlerine sahiptir, yani değerlik elektronu çiftlerinden bazıları bağlanmaya katılmaz. Bir molekülde her bir atom çevresindeki bağ elektronları ve yalın elektron çiftlerinin düzeni Lewis yapısıyla gösterilir.
6. Elektronegatiflik, bir atomun kimyasal bağdaki elektronları çekme yeteneğinin bir ölçüsüdür.
7. Oktet kuralına göre, bir moleküldeki atomların her biri kendini sekiz elektronla çevrili duruma getirecek şekilde kovalent bağlar yapar. İki atom arasında kovalent bağ oluşturan elektron çiftinin ikisi de aynı atomdan gelmişse, Lewis yapısında, atomlar üzerinde formal yük bulunabilir. Özellikle berilyumun kovalent bileşiklerinde, 3A Grubu elementlerinde ve üçüncü periyot ve sonrasındaki periyot elementlerinde oktet kuralından sapmalar olabilir.
8. Bazı moleküller ve çok atomlu iyonlar için, aynı iskelet yapısında birden fazla Lewis yapısı yazılabilir. Bunlar rezonans yapıları olup, oktet kuralını sağlarlar ve kimyasal bakımdan önemlidirler. Molekül ya da iyonun gerçek yapısı bu rezonans yapılarının bileşkesidir.
9. Bir kovalent bağın kuvveti bağ enerjisiyle ölçülür. Bağ entalpileri, tepkimelerin entalpilerini yaklaşık olarak hesaplamakta kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler

Bağ enerjisi, s. 400
Bağ uzunluğu, s. 381
Born-Haber döngüsü s. 374
Coulomb yasası s. 374
Çoklu bağ, s. 380
Elektronegatiflik, s. 382
Formal yük, s. 389
İkili bağ, s. 381
İyonik bağ, s. 372
Koordine kovalent bağ, s. 395
Kovalent bağ, s. 379
Kovalent bileşikler, s.379
Lewis nokta simgesi, s. 371
Lewis yapısı, s. 380
Oktet kuralı, s. 380
Ortaklanmamış elektron çifti, s. 380
Polar kovalent bağ, s. 382
Rezonans, s. 392
Rezonans yapısı, s. 392
Teklı bağ, s. 380
Üçlü bağ, s. 381

Sorular ve Problemler

Lewis Nokta Simgeleri

Tarama Soruları

9.1 Lewis nokta simgesi nedir? Bu simge esasen hangi elementler için geçerlidir?

9.2 1A'dan 7A'ya kadar olan her bir grubun ikinci üyesini kullanarak, bir element atomu üzerindeki değerlik elektronları sayısıyla onun grup numarasının aynı olduğunu gösteriniz.

9.3 Verilen şu element atomlarının Lewis nokta simgelerini Şekil 9.1'i kullanmadan yazınız: (a) Be, (b) K, (c) Ca, (d) Ga, (e) O, (f) Br, (g) N, (h) I, (i) As, (j) F.

9.4 Verilen şu iyonların Lewis nokta simgelerini yazınız: (a) Li^{1}, (b) Cl^{-}, (c) S^{2-}, (d) Sr^{2+}, (e) N^{3-}.

9.5 Verilen şu atom ve iyonların Lewis nokta simgelerini yazınız: (a) I, (b) I^{-}, (c) S, (d) S^{2-}, (e) P, (f) P^{3-}, (g) Na, (h) Na^{+}, (i) Mg, (j) Mg^{2+}, (k) Al, (l) Al^{3+}, (m) Pb, (n) Pb^{2+}.

İyonik Bağ

Tarama Soruları

9.6 İyonik bağın ne olduğunu açıklayınız.

9.7 Element atomlarının iyonik bileşik oluşturup oluşturmayacağını iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi nasıl belirler, açıklayınız.

9.8 İyonik bileşik oluşturmaya eğilimli beş tane metal beş tane ametal adı veriniz. Bu metal ve ametallerin kombinasyonu sonucu oluşabilecek bileşiklerin formüllerini yazınız. Bu bileşikleri adlandırınız.

9.9 Sadece ametal elementlerden oluşan bir iyonik bileşik adı söyleyiniz.

9.10 Çok atomlu bir katyon ve çok atomlu bir anyondan oluşan iyonik bir bileşik adı yazınız (bkz. Çizelge 2.3).

9.11 İyonik bileşiklerde, neden 3'den büyük yüklü iyonların nadiren bulunduğunu açıklayınız.

9.12 "Mol kütlesi" terimi Bölüm 3'de anlatıldı. İyonik bileşikleri incelerken, "mol kütlesi" teriminin kullanmanın avantajı nedir?

9.13 Verilen şu hallerden hangisinde NaCl elektriksel olarak iletkendir? (a) katı, (b) eriyik, (c) suda çözünmüş. Cevaplarımızı açıklayınız.

9.14 Berilyum, klor ile kaba formülü $BeCl_2$ olan bir bileşik oluşturur. Bunun iyonik bir bileşik olup olmadığını nasıl belirlersiniz? (Bileşik suda çözünmez).

Problemler

9.15 Bir A^{1} katyonu ve bir B^{-} anyonu arasında iyonik bir bağ oluşuyor. İyonik bağın enerjisi [bakınız Eşitlik (9.2)] verilen şu değişimlerden nasıl etkilenir? (a) A^{1} çapının iki katına çıkması, (b) A^{1} üzerindeki yükün üç katına çıkması, (c) A^{1} ve B^{-} üzerindeki yüklerin iki katına çıkması, (d) A^{1} ve B^{-} yarıçaplarının başlangıçtaki değerlerinin yarısına düşmesi.

9.16 Verilen şu iyon çiftlerinden oluşan bileşiklerin adlarını ve kaba formüllerini yazınız: (a) Rb^{1} ve I^{-}, (b) Cs^{1} ve SO_4^{2-}, (c) Sr^{1} ve N^{3-}, (d) Al^{3+} ve S^{2-}.

9.17 Anyon ve katyonlar oluşturmak için, Lewis nokta simgelerini kullanarak verilen şu atomlar arasındaki elektron aktarımını gösteriniz. (a) Na ve F, (b) K ve S, (c) Ba ve O, (d) Al ve N.

9.18 Aşağıdaki tepkimelerde ürün ve tepkenlerin Lewis nokta simgelerini yazınız. (Önce tepkimeleri denkleştiriniz.)

(a) $Sr + Se \longrightarrow SrSe$

(b) $Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$

(c) $Li + N_2 \longrightarrow Li_3N$

(d) $Al + S \longrightarrow Al_2S_3$

9.19 Verilen şu element çiftlerinin herbiri için oluşturdukları iki elementli bileşiğin iyonik ya da kovalent olup olmadığını belirtiniz. Bileşiğin adını ve kaba formülünü yazınız. (a) I ve Cl, (b) Mg ve F.

9.20 Verilen şu element çiftlerinin herbiri için oluşturdukları iki elementli bileşiğin iyonik ya da kovalent olup olmadığını belirtiniz. Bileşiğin adını ve kaba formülünü yazınız. (a) B ve F, (b) K ve Br.

İyonik Bileşiklerin Örgü Enerjisi

Tarama Soruları

9.21 Örgü enerjisi nedir ve iyonik bileşiklerin kararlılığındaki rolü nedir?

9.22 KCl gibi iyonik bir bileşiğin örgü enerjisi, Born-Haber çevrimi kullanılarak nasıl belirlenebilir? Açıklayınız. Bu işlem hangi yasayı esas alır?

9.23 Verilen şu iyonik bileşik çiftlerinden hangisi daha yüksek örgü enerjisine sahiptir? Belirtiniz. (a) KCl ya da MgO, (b) LiF ya da LiBr, (c) Mg_3N_2 ya da NaCl. Seçiminizi açıklayınız.

9.24 Verilen şu bileşik çiftlerinin katı haldeki kararlılıklarını karşılaştırınız. (a) LiF ve LiF_2 (Li^{2+} iyonu içerir), (b) Cs_2O ve CsO (O^{-} iyonu içerir), (c) $CaBr_2$ ve $CaBr_3$ (Ca^{3+} iyonu içerir).

Problemler

9.25 Kısım 9.3'de LiF üzerinde anlatılan Born-Haber çevrimini, NaCl'ün örgü enerjisini hesaplamak için kullanınız. [Na'un süblimleşme enerjisi 108 kJ/mol ve ΔH_{ol}° (NaCl) = − 411 kJ/mol. $\frac{1}{2}$ mol Cl_2'ü Cl atomlarına ayırmak için gerekli enerji = 121,4 kJ]

9.26 Kalsiyum klorürün örgü enerjisini hesaplayınız. Ca'un süblimleşme enerjisi 121 kJ/mol ve ΔH_{ol}° ($CaCl_2$) = −795 kJ/mol'dür. (Diğer bilgiler için bakınız Çizelge 8.2 ve 8.3.)

Kovalent Bağ

Tarama Soruları

9.27 Kovalent bağı anlamamıza Lewis kuralının katkısı nedir?

9.28 Şu terimleri tanımlayınız: ortaklanmamış elektron çiftleri, Lewis yapısı, oktet kuralı, bağ uzunluğu.

9.29 Lewis nokta simgesiyle Lewis yapısı arasındaki fark nedir?

9.30 Şu bileşiklerin altı çizili olan atomlarında kaç tane yalın elektron çifti vardır? HBr, H_2S, CH_4

9.31 Bir moleküldeki tekli, ikili ve üçlü bağların farklarını ayırt ediniz ve her birine birer örnek veriniz. Aynı bağlı atomlar için, ikili bağdan üçlü bağa bağ uzunluğu nasıl değişir?

9.32 İyonik ve kovalent bileşiklerin özelliklerini karşılaştırınız.

Elektronegatiflik ve Bağ Türü

Tarama Soruları

9.33 Elektronegatifliği tanımlayınız ve elektronegatiflikle elektron ilgisi arasındaki farkı açıklayınız. Elementlerin elektronegatifliklerinin periyodık çizelgedeki konumlarına göre genellikle nasıl değiştiğini açıklayınız.

9.34 Polar kovalent bağ nedir? Bir ya da daha fazla sayıda polar kovalent bağ içeren iki bileşik adı söyleyiniz.

Problemler

9.35 Şu bağları artan iyonik karakterine göre sıralayınız: LiF'deki lityum-flor bağı, K_2O'deki potasyum-oksijen bağı, N_2'daki azot-azot bağı, SO_2'deki kükürt-oksijen bağı, ClF_3'deki klor-flor bağı.

9.36 Şu bağları artan iyonik karakterine göre sıralayınız: karbon-hidrojen, flor-hidrojen, brom-hidrojen, sodyum-klor, potasyum-flor, lityum-klor.

9.37 D, E, F ve G olarak rastgele etiketlenmiş dört atomun elektronegatiflikleri şöyledir: D = 3,8, E = 3,3, F = 2,8 ve G = 1,3. Eğer bu elementlerin atomları DE, DG, EG ve DF moleküllerini oluştursalardı, bu molekülleri artan kovalent bağ karakterine göre nasıl sıralardınız?

9.38 Şu bağları artan iyonik karakterine göre sıralayınız: sezyum-flor, klor-klor, brom-klor, silisyum-karbon.

9.39 Şu bağları iyonik, polar kovalent ya da kovalent bağ olarak sınıflandırınız ve nedeninizi açıklayınız. (a) H_3CCH_3'daki CC bağı, (b) KI'deki KI bağı, (c) H_3NBCl_3'deki NB bağı, (d) CF_4'deki CF bağı.

9.40 Şu bağları iyonik, polar kovalent ya da kovalent bağ olarak sınıflandırınız ve nedeninizi açıklayınız. (a) $Cl_3SiSiCl_3$'deki SiSı bağı, (b) $Cl_3SiSiCl_3$'deki SiCl bağı, (c) CaF_2'deki CaF bağı, (d) NH_3'daki NH bağı.

Lewis Yapısı ve Oktet Kuralı

Tarama Soruları

9.41 Lewis oktet kuralının temel özelliklerini özetleyiniz. Oktet kuralı neden ikinci periyot elementleri için geçerlidir. Açıklayınız.

9.42 Formal yük kavramını açıklayınız. Bir moleküldeki formal yükler, yüklerin gerçek ayrımını gösterir mi?

Problemler

9.43 Şu molekül ve iyonların Lewis yapılarını yazınız: (a) NCl_3, (b) OCS, (c) H_2O_2, (d) CH_3COO^-, (e) CN^-, (f) $CH_3CH_2NH_3^-$.

9.44 Şu molekül ve iyonların Lewis yapılarını yazınız: (a) OF_2, (b) N_2F_2, (c) Si_2H_6, (d) OH^-, (e) CH_2ClCOO^-, (f) $CH_3NH_3^+$.

9.45 Şu moleküllerin Lewis yapılarını yazınız: (a) ICl, (b) PH_3, (c) P_4 (her bir P atomu diğer üç P atomuna bağlıdır). (d) H_2S, (e) N_2H_4, (f) $HClO_3$, (g) $COBr_2$ (C atomu O ve Br atomlarına bağlıdır).

9.46 Şu iyonların Lewis yapılarını yazınız: (a) O_2^+, (b) C_2^{2-}, (c) NO^-, (d) NH_4^+. Formal yükleri gösteriniz.

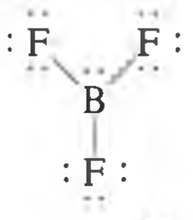
9.47 Aşağıda (a) HCN, (b) C_2H_2, (c) SnO_2, (d) BF_3, (e) HOF, (f) HCOF ve (g) NF_3 için verilen Lewis yapıları yanlıştır. Her biri için neyin yanlış olduğunu açıklayınız ve molekülün doğru Lewis yapısını çiziniz. (Atomların bağıl konumları doğru olarak gösterilmiştir.)

(a) H—C≡N

(b) H=C=C=H

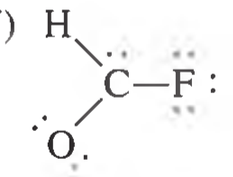
(c) O—Sn—O

(d)

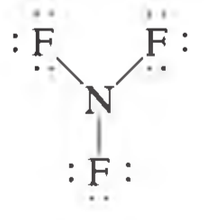


(e) H—O=F :

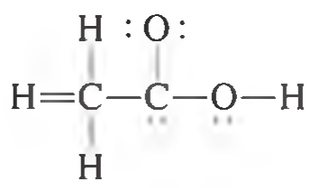
(f)



(g)



9.48 Aşağıdaki yapıda asetik asidin iskelet yapısı doğru; ancak bazı bağlar yanlıştır. (a) Doğru olmayan bağları belirleyiniz ve neyin yanlış olduğunu açıklayınız. (b) Asetik asit için doğru Lewis yapısını yazınız.



Rezonans

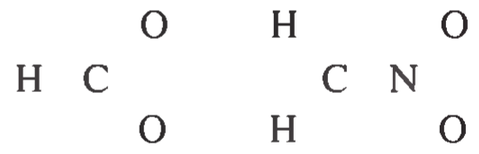
Tarama Soruları

9.49 Bağ uzunluğu, rezonans ve rezonans yapısını tanımlayınız.

9.50 Bir bileşiğin rezonans yapısını izole etmek mümkün müdür? Açıklayınız.

Problemler

9.51 Aşağıdaki türlerin tüm rezonans yapılarıyla birlikte Lewis yapılarını yazınız ve formal yükleri gösteriniz: (a) HCO_2^-, (b) $CH_2NO_2^-$. Atomların bağıl konumları aşağıdaki gibidir:



9.52 Klorat iyonunun, ClO_3^-, üç rezonans yapısını çiziniz. Formal yükleri gösteriniz.

9.53 Hidrazoik asitin, HN_3, üç rezonans yapısını yazınız. Atom düzeni HNNN şeklindedir. Formal yükleri gösteriniz.

9.54 Diazometanın, CH_2N_2, iki rezonans yapısını çiziniz. Formal yükleri gösteriniz. Molekülün iskelet yapısı aşağıdaki gibidir:



9.55 Atomları $ONNO_2$ şeklinde sıralanan N_2O_3 molekülü için üç rezonans yapısı çiziniz. Formal yükleri gösteriniz.

9.56 OCN⁻ iyonu için üç uygun rezonans yapısı çiziniz. Formal yükleri gösteriniz.

Oktet Kuralından Sapmalar

Tarama Soruları

9.57 Oktet kuralı, neden periyodik çizelgenin üçüncü periyot ve sonrasındaki elementlerini içeren birçok bileşiği kapsamaz.

9.58 Oktet kuralına uymayan üç bileşik veriniz. Her birinin Lewis yapısı yazınız.

9.59 Flor yedi değerlik elektronuna sahiptir ($2s^2 2p^5$) ve ilke olarak, yedi kovalent bağ oluşturabilir. Böyle bir bileşik FH_7 ya da FCl_7 şeklinde olabilir. Ancak, bu bileşikler asla elde edilemezler. Neden?

9.60 Koordine kovalent bağ nedir? Normal kovalent bağdan farklı mıdır?

Problemler

9.61 AlI_3 molekülünde Al atomu eksik oktete sahiptir. Al ve I atomlarının her ikisinin de oktet kuralını sağladığı üç rezonans yapısı çiziniz. Formal yükleri gösteriniz.

9.62 Buhar fazında, berilyum klorür, ayrı $BeCl_2$ molekül birimlerinden oluşur. Bu bileşikte Be oktet kuralını sağlar mı? Eğer sağlamıyorsa, bir başka rezonans yapı çizerek Be çevresinde bir oktet oluşturabilir misiniz? Bu yapı ne kadar kararlıdır.

9.63 Soy gazlardan yalnızca Kr, Xe ve Rn'un O ve/veya F'la birkaç bileşik oluşturduğu bilinmektedir. Verilen şu moleküllerin Lewis yapılarını yazınız: (a) XeF_2, (b) XeF_4, (c) XeF_6, (d) $XeOF_4$, (e) XeO_2F_2. Her bir durumda Xe merkez atomdur.

9.64 $SbCl_5$'ün Lewis yapısını yazınız. Bu molekül oktet kuralına uyar mı?

9.65 SeF_4 ve SeF_6'ün Lewis yapılarını yazınız. Se oktet kuralını sağlar mı?

9.66 Aşağıdaki tepkime için Lewis yapılarını yazınız.

$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$$

Oluşan üründe Al ve Cl arasında ne tür bir bağ vardır?

Bağ Enerjisi

Tarama Soruları

9.67 Bağ enerjisini tanımlayınız. Çok atomlu moleküllerin bağ entalpileri ortalama değerlerken, iki atomlu moleküllerinki tam olarak belirlenebilir. Neden?

9.68 Bir molekülün bağ enerjisinin neden genellikle bir gaz fazı tepkimesiyle belirlendiğini açıklayınız. Neden bağ kırılması süreci daima endotermik, bağ oluşumu ise ekzotermiktir?

Problemler

9.69 Aşağıda verilen bilgilerden N—H bağının ortalama bağ enerjisini hesaplayınız:

$$NH_3(g) \longrightarrow NH_2(g) + H(g) \quad \Delta H^\circ = 435 \text{ kJ/mol}$$
$$NH_2(g) \longrightarrow NH(g) + H(g) \quad \Delta H^\circ = 381 \text{ kJ/mol}$$
$$NH(g) \longrightarrow N(g) + H(g) \quad \Delta H^\circ = 360 \text{ kJ/mol}$$

9.70 Aşağıdaki tepkimede O_3'ün ortalama bağ enerjisini hesaplayınız.

$$O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g) \quad \Delta H^\circ = -107{,}2 \text{ kJ/mol}$$

9.71 $F_2(g)$'un bağ enerjisi 156,9 kJ/mol'dür. $F(g)$ için ΔH°_{ol} değerini hesaplayınız.

9.72 Aşağıdaki tepkime için:

$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(g)$$

(a) Çizelge 9.4'deki ortalama bağ enerjilerini kullanarak, tepkimenin entalpisini hesaplayınız.

(b) Ürün ve tepken moleküllerinin standart oluşum entalpilerini (bakınız Ek 3) kullanarak tepkime entalpisini hesaplayınız ve sonucu (a) şıkkındaki yanıtınızla karşılaştırınız.

Ek Problemler

9.73 Verilen şu maddeleri iyonik bileşik ya da kovalent bileşik olarak sınıflandırınız: CH_4, KF, CO, $SiCl_4$, $BaCl_2$.

9.74 Verilen şu bileşiklerden hangileri iyonik bileşikdir? Hangileri kovalent bileşiktir? RbCl, PF_5, BrF_3, KO_2, CI_4.

9.75 Verilen şu enerji değişimlerinin her birini, aşağıdaki şıklardan biriyle eşleştiriniz: iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, bağ enerjisi, standart oluşum entalpisi.

(a) $F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$

(b) $F_2(g) \longrightarrow 2F(g)$

(c) $Na(g) \longrightarrow Na^-(g) + e^-$

(d) $Na(k) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow NaF(k)$

9.76 Üçüncü periyot elementlerinin oluşturduğu florür bileşiklerinin formülleri NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6 ve ClF_3'dür. Bu bileşikleri kovalent ya da iyonik olarak sınıflandırınız.

9.77 Aşağıda verilen tepkimelerin enerji değişimlerini (kJ), iyonlaşma enerjisi (bakınız Çizelge 8.2) ve elektron ilgisi (bakınız Çizelge 8.3) değerlerini kullanarak hesaplayınız:

(a) $Li(g) + I(g) \longrightarrow Li^+(g) + I^-(g)$

(b) $Na(g) + F(g) \longrightarrow Na^+(g) + F^-(g)$

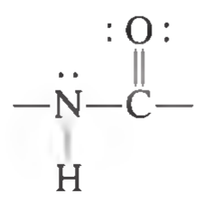
(c) $K(g) + Cl(g) \longrightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$

9.78 KF gibi iyonik bir bileşiği, benzen (C_6H_6) gibi kovalent bir bileşikten ayırt edebilecek bazı özellikleri açıklayınız.

9.79 BrF_3, ClF_5 ve IF_7'ün Lewis yapılarını yazınız. Bu bileşiklerin oktet kuralına uymadığını gösteriniz.

9.80 Atomların NNN şeklinde sıralandığı azidür iyonu, N_3^-, için üç uygun rezonans yapısı yazınız. Formal yükleri gösteriniz.

9.81 Amit grubu proteinlerin yapısının belirlenmesinde önemli bir rol oynar:



Bu grubun diğer rezonans yapısını çiziniz. Formal yükleri gösteriniz.

9.82 Al atomunun (a) oktet kuralına uyduğu, (b) genişletilmiş oktete uyduğu (c) eksik oktete uyduğu iyon ya da moleküllerine birer örnek veriniz.

9.83 PO_3F^{2-} iyonu için dört uygun rezonans yapısı çiziniz. Bu yapıda P merkez atomu, üç O ve bir F atomuna bağlıdır. Formal yükleri gösteriniz.

9.84 Atmosfer koşullarında aşağıdaki türleri elde etme girişimleri başarısız olmuştur. Bu başarısızlık için mümkün olabilecek nedenleri açıklayınız. CF_2, LiO_2, $CsCl_2$, PI_5

9.85 Şu iyonların uygun rezonans yapılarını çiziniz: (a) HSO_4^-, (b) PO_4^{3-}, (c) HSO_3^-, (d) SO_3^{2-}. (*İpucu*: s.398'deki açıklamaya bakınız.)

9.86 Şu ifadeleri doğru ya da yanlış olarak nitelendiriniz: (a) Formal yükler, yüklerin gerçek ayrımını gösterir; (b) ΔH°_{tep}, tepkenler ve ürünlerin bağ entalpilerinden tahmin edilebilir; (c) tüm ikinci periyot elementleri, bileşiklerinde oktet kuralına uyar; (d) bir molekülün rezonans yapıları birbirlerinden ayrılabilir.

9.87 Merkez atomunun, kendini çevreleyen atomlardan daima daha az elektronegatif olması, doğru Lewis yapılarının çizilmesinde bir kuraldır. Bunun neden böyle olduğunu açıklayınız. Bu kural neden H_2O ve NH_3 gibi bileşiklere uygulanmaz?

9.88 Aşağıdaki bilgileri kullanarak ve C–H bağ enerjisinin ortalama 414 kJ/mol olduğunu varsayarak; metanın (CH_4) standart oluşum entalpisini hesaplayınız.

$$C(k) \longrightarrow C(g) \qquad \Delta H^\circ_{tep} = 716 \text{ kJ/mol}$$
$$2H_2(g) \longrightarrow 4H(g) \qquad \Delta H^\circ_{tep} = 872{,}8 \text{ kJ/mol}$$

9.89 Enerji değerleri düşünüldüğünde şu iki tepkimeden hangisi daha kolay gerçekleşir.

(a) $Cl(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + H(g)$

(b) $Cl(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3(g) + HCl(g)$

(*İpucu*: Çizelge 9.4'e bakınız ve C–Cl bağının ortalama bağ enerjisinin 338 kJ/mol olduğunu varsayınız.)

9.90 Şu moleküllerden hangisi en kısa azot-azot bağına sahiptir? Açıklayınız. N_2H_4, N_2O, N_2, N_2O_4

9.91 Birçok organik asit RCOOH şeklinde gösterilebilir. Burada COOH, karboksil grubunu, R ise molekülün geri kalan kısmını gösterir. [Örneğin, asetik asitte(CH_3COOH) R grubu CH_3'dir.] (a) Karboksil grubunun Lewis yapısını çiziniz. (b) Karboksil grubu iyonlaştığında karboksılat grubuna(COO^-) dönüşür. Karboksilat grubunun rezonans yapılarını çiziniz.

9.92 Şu molekül ya da iyonların hangileri izoelektroniktir: NH_4^+, C_6H_6, CO, CH_4, N_2, $B_3N_3H_6$

9.93 Şu türler uzay boşluğunda belirlenmiştir: (a) CH, (b) OH, (c) C_2, (d) HNC, (e) HCO. Bu türlerin Lewis yapılarını çiziniz ve diyamanyetik ya da paramanyetik olup olmadıklarını gösteriniz.

9.94 Amit iyonu(NH_2^-) bir Brønsted bazıdır. Lewis yapılarını kullanarak amit iyonu ve su arasındaki tepkimeyi gösteriniz.

9.95 Şu organik moleküllerin Lewis yapılarını çiziniz: (a) tetrafloretilen (C_2F_4), (b) propan (C_3H_8), (c) butadien ($CH_2CHCHCH_2$), (d) propin (CH_3CCH), (e) benzoik asit (C_6H_5COOH). (*İpucu*: C_6H_5COOH molekülünün açık yapısını çizmek için benzendeki bir H'i bir COOH grubuyla yer değiştiriniz.)

9.96 I atomlarının düz bir çizgi boyunca düzenlendiği triyodür iyonu, I_3^-, kararlı, ancak buna benzeyen F_3^- iyonu kararlı değildir. Nedenini açıklayınız.

9.97 Aşağıdaki tepkimedeki enerji değişimi ile F_2'un bağ enerjisini karşılaştırınız:

$$F_2(g) \longrightarrow F^-(g) + F^-(g)$$

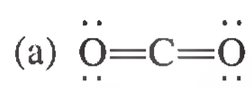
F_2'un ayrışması için, enerji bakımından hangisi tercih edilir?

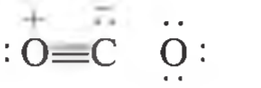
9.98 Metil izosiyanat, CH_3NCO, böcek öldürücülerin yapımında kullanılır. Aralık 1984'de, Hindistan'da bulunan kimyasal bir tesiste, bu maddeyi içeren bir tankın içine sızan su, binlerce insanın ölümüne neden olan zehirli bir gaz oluşturmuştur. CH_3NCO bileşiğinin Lewis yapılarını çiziniz ve formal yükleri gösteriniz.

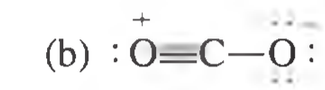
9.99 Klor nitrat molekülünün ($ClONO_2$) Güney Kutbunda stratosferdeki ozonu tahrip ettiği sanılmaktadır. Bu molekülün uygun Lewis yapısını çiziniz.

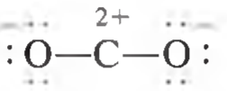
9.100 CO_2 molekülünün birkaç rezonans yapısı aşağıda verilmiştir. Bunlardan bazıları neden bağlanmayı ta-

nımlamada daha az öneme sahiptir, açıklayınız.

(a) 

(c) 

(b) 

(d) 

9.101 Karbon atomlarının birbirlerine tekli bağlarla bağlı olduğu şu organik moleküllerin her biri için bir Lewis yapısı çiziniz: (a) C_2H_6, (b) C_4H_{10}, (c) C_5H_{12}. (b) ve (c) için yalnızca her bir C'nun ikiden fazla C'a bağlı olmadığı yapıları gösteriniz.

9.102 Stratosferdeki ozonun azalmasından kısmen sorumlu olan aşağıdaki kloroflor karbonların (CFC) Lewis yapılarını çiziniz: (a) $CFCl_3$, (b) CF_2Cl_2, (c) CHF_2Cl. (d) CF_3CHF_2.

9.103 Bir C═C bağı içeren ve molekülün geri kalanında karbon atomlarının birbirlerine C—C bağlarıyla bağlandığı aşağıdaki organik moleküllerin Lewis yapılarını çiziniz: C_2H_3F. C_3H_6, C_4H_8

9.104 (a) Eşitlik (9.3) ve (b) Eşitlik (6.18)'i kullanarak şu tepkimenin $\Delta H°$ değerini hesaplayınız:

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

$I_2(g)$ için ΔH_{tep}° değeri 61.0 kJ/mol

9.105 Verilen organik moleküllerin Lewis yapılarını çiziniz: (a) metanol (CH_3OH); (b) etanol (CH_3CH_2OH); (c) kurşunlu benzinde kullanılan tetraetilkurşun [$Pb(CH_2CH_3)_4$] (d) metilamin (CH_3NH_2) (e) I. Dünya Savaşında kullanılan zehirli hardal gazı ($ClCH_2\ CH_2SCH_2CH_2Cl$) (f) bir gübre olan üre [$(NH_2)_2CO$] (g) bir amino asit olan glisin (NH_2CH_2COOH)

9.106 Şu dört izoelektronik türün Lewis yapılarını çiziniz: (a) CO, (b) NO^+, (c) CN^-, (d) N_2. Formal yükleri gösteriniz.

9.107 Oksijen, anyonları oksit (O^{2-}), peroksit (O_2^{2-}) ve superoksit (O_2^-) şeklinde olan üç tür iyonik bileşik oluşturur. Verilen bu iyonların Lewis yapılarını çiziniz.

9.108 Şu ifadenin doğruluğunu yorumlayınız: Soy gaz atomu içeren tüm bileşikler oktet kuralına uymaz.

9.109 (a) Siyanat iyonu (NCO^-) ve (b) izosiyanat iyonu (CNO^-) için üç rezonanas yapısı yazınız. Her bir durum için rezonans yapılarını artan önemine göre sıralayınız.

9.110 (a) Aşağıdaki bilgilerden, F_2^- iyonunun bağ enerjisini hesaplayınız.

$F_2(g) \longrightarrow 2F(g)$ $\quad \Delta H_{tep}^{\circ} = 156.9$ kJ/mol
$F^-(g) \longrightarrow F(g) + e^-$ $\quad \Delta H_{tep}^{\circ} = 333$ kJ/mol
$F_2^-(g) \longrightarrow F_2(g) + e^-$ $\quad \Delta H_{tep}^{\circ} = 290$ kJ/mol

(b) F_2 ve F_2^- iyonunun bağ enerjileri arasındaki farkı açıklayınız.

9.111 Rezonans kavramı bazen bir at ve bir eşeğin melezi olan katırın durumuna benzetilir. Bu benzetmeyi, bu bölümde kullanılan tek boynuzlu bir at ve yarısı aslan-yarısı kartal bir ejderhanın melezi olan gergedan benzetmesiyle karşılaştırınız. Hangi tanımlama daha uygundur? Neden?

9.112 Örnek 9.7'de, (b)'nin seçilmesindeki diğer iki neden nedir?

9.113 Sayfa 399'daki "Kimya İşbaşında" isimli okuma parçasında, nitrik oksitin, bilinen kararlı en küçük 10 molekülden birisi olduğu belirtildi. Şu ana kadar bu derste öğrendiklerinizi düşünerek, bildiğiniz tüm iki atomlu molekülleri ve adlarını yazınız. Lewis yapılarını gösteriniz.

9.114 Nitrik oksitteki N–O bağ uzunluğu, bir üçlü bağ (106 pm) ve bir ikili bağ (120 pm) uzunlukları arasındaki bir değer olan 115 pm'dir. (a) NO için iki rezonans yapısı çiziniz ve bu yapıların bağıl önemlerini yorumlayınız. (b) Atomlar arasında bir üçlü bağ içeren rezonans yapısı çizmek olası mıdır?

9.115 LiH'den HF'e kadar, ikinci periyot elementleri için iki elementli hidrürlerin formüllerini yazınız. Bu bileşiklerin iyonikten kovalent karaktere olan değişimini yorumlayınız. Berilyumun diğer 2A grubu metallerden farklı davrandığına dikkat ediniz (bakınız s. 350).

9.116 Hidrazin boran ($NH_2NH_2BH_3$) hidrojen depolama malzemesi olarak önerilmiştir. Lityum hidrürle (LiH) tepkime verdiğinde hidrojen gazı açığa çıkar.

$$NH_2NH_2BH_3 + LiH \longrightarrow LiNH_2NHBH_3 + H_2$$

$NH_2NH_2BH_3$ ve NH_2NHBH_3 için Lewis yapılarını yazınız ve tüm formal yükleri belirleyiniz.

9.117 Azot dioksit (N_2O) kararlı bir bileşik olmasına rağmen, iki molekül N_2O diazot tetraoksit (N_2O_4) oluşturmak üzere birleşme eğilimindedir. Neden? N_2O_4 için formal yükleri gösteren dört rezonans yapısı çiziniz.

9.118 CO_3^{2-} (karbonat) iyonu için Örnek 9.5 de verilen O C O O yapısından başka bir iskelet yapısı daha olasıdır. CO_3^{2-} nu göstermek için bu yapıyı neden kullanmayız?

9.119 Azot pentaoksit (N_2O_5) için her bir N atomuna üç O atomunun bağlı olduğu bir Lewis yapısı çiziniz.

9.120 Gaz fazında, alüminyum klorür, Al_2Cl_6 formülünde bir dimer olarak bulunur. İskelet yapısı şu şekildedir:



Lewis yapısını tamamlayınız ve moleküldeki koordine kovalent bağları gösteriniz.

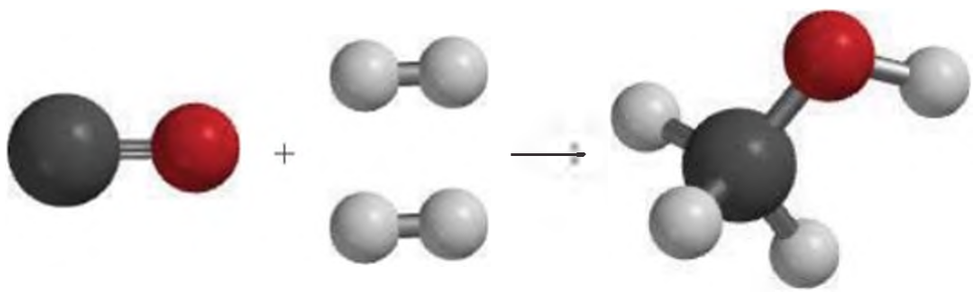
9.121 Hidroksil radikali (OH), atmosfer kimyasında önemli bir rol oynar. Bu radikal kimyasal olarak oldukça etkindir ve diğer bileşiklerin yapısını bozarak, kopardığı bir H atomuyla birleşme eğilimindedir. Bu yolla atmosferin temizlenmesine yardımcı olduğundan, bazen "temizleyici" radikal olarak da bilinir. (a) Radikalin Lewis yapısını yazınız. (b) Çizelge 9.4'ü kullanarak, radıkalın H atomlarına karşı neden yüksek bir ilgiye sahip olduğunu açıklayınız. (c) Aşağıdaki tepkimenin entalpi değişimini bulunuz.

$$OH(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3(g) + H_2O(g)$$

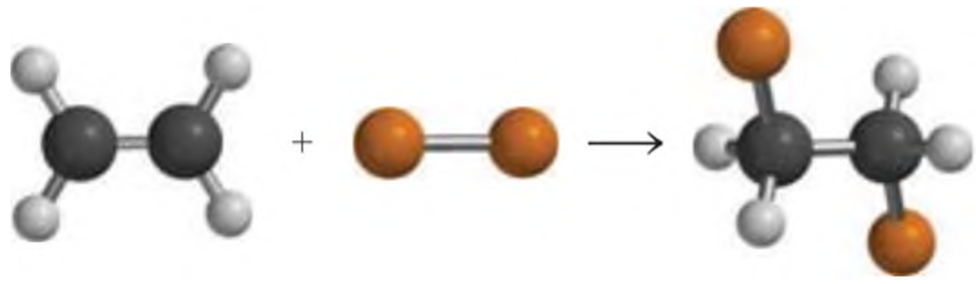
(d) Radikal, güneş ışığının su buharına çarpmasıyla meydana gelir. H_2O'daki O—H bağını kırmak için gerekli olan maksimum dalga boyunu nanometre cinsinden hesaplayınız.

9.122 Deneyler, metandaki (CH_4) tüm bağları kırmak için 1656 kJ/mol, propandaki (C_3H_8) tüm bağları kırmak için 4006 kJ/mol enerji gerektiğini göstermektedir. Bu bilgilere dayanarak C—C bağının ortalama bağ enerjisini hesaplayınız.

9.123 Aşağıda gösterilen, karbon monoksit ve hıdrojen arasındaki tepkimenin 25°C'de ΔH°_{tep} değerini, bağ entalpisi ve ΔH°_{ol} verilerini kullanarak hesaplayınız.



9.124 Bağ enerjisi ve ΔH°_{ol} değerlerini kullanarak aşağıda gösterilmiş olan etilen ve klor arasındaki tepkimenin 25°C'de ΔH°_{tep} değerini hesaplayınız. ($C_2H_4Cl_2$ için $\Delta H^\circ_{ol} = -132$ kJ/mol.)



9.125 Kükürt dioksitin (SO_2) üç rezonans yapısını çiziniz. En uygun yapı ya da yapıları gösteriniz.

9.126 Etilen(C_2H_4), bir Cl atomunun H atomlarından biriyle yerdeğiştirdiği vinil klorürden (C_2H_3Cl) farklıdır. Vinil klorür(C_2H_3Cl), boru yapımında kullanılan ve önemli bir polimer olan polivinil klorürün (PVC) elde edilmesinde kullanılır. (a) Vinil klorürün Lewis yapısını yazınız. (b) Poli (vinil klorür) ün tekrarlanan birimi $-CH_2-CHCl-$ dir. Molekülün bu şekilde üç tekrarlanan birimini çiziniz. (c) 1.03×10^3 kg vinil klorür, poli (vinil klorür) oluşturmak üzere tepkimeye girdiğinde entalpi değişimi ne olur, hesaplayınız.

9.127 1998'de özel bir elektron mikroskopu kullanan bilim insanları tekli bir kimyasal bağı kırmak için gerekli olan kuvveti ölçebildiler. C—Si bağını kırmak 2.0×10^{29} N kuvvet gerektiriyorsa; bağ enerjisini kJ/mol olarak bulunuz. Kırılmadan önce bağın 2 Å (2×10^{-10} m) uzaklıkta gerildiğini varsayınız.

9.128 Amerikalı kimyacı Robert S. Mulliken bir elementin elektronegatifliği (EN) için farklı bir tanım öne sürdü. Buna göre:

$$EN = \frac{IE + EA}{2}$$

Bu eşitlikte IE, elementin birinci iyonlaşma enerjisi ve EA elektron ilgisidir. Yukarıdaki eşitliği kullanarak O, F ve Cl'un elektronegatifliklerini hesaplayınız. Bu elementlerin elektronegatifliklerini, Mulliken ve Pauling ölçeğini dikkate alarak karşılaştırınız. (Pauling ölçeğine çevirmek için her bir EN değerini 230 kJ/mol değerine bölünüz.)

9.129 Bazı genel anestezikler şunlardır:

halotan: $CF_3CHClBr$

enfloran: $CHFClCF_2OCHF_2$

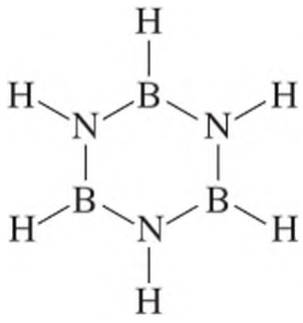
izofloran: $CF_3CHClOCHF_2$

metoksifloran: $CHCl_2CF_2OCH_3$

Bu moleküllerin Lewis yapılarını çiziniz.

9.130 Sınıfımızdaki bir öğrenci magnezyum oksitin Mg^{2+} ve O^{2-} iyonları yerine aslında Mg^{+} ve O^{-} iyonlarından oluştuğunu iddia ediyor. Sınıf arkadaşımızın hatalı olduğunu gösteren bazı deneyler öneriniz.

9.131 Aşağıda, borazin ($B_3N_3H_6$) için bir iskelet yapısı verilmiştir. Formal yükleri ve tüm bağları gösteren iki rezonans yapısı çiziniz. Molekülün özelliklerini, onunla izoelektronik molekül olan benzenle karşılaştırınız.



9.132 Aşağıda verilen tepkimeyi gerçekleştirmek için gerekli olan ışığın dalga boyunu hesaplayınız.

$$H_2 \longrightarrow H^+ + H^-$$

9.133 Sülfürik asit (H_2SO_4), kükürtün, kükürt dioksite daha sonra da kükürt trioksite yükseltgenmesiyle elde edilen dünyadaki en önemli endüstriyel kimyasaldır. Kükürt trioksit, sülfürik asit oluşturmak üzere su ile tepkime vermesine rağmen, su buharıyla yoğunlaşması zor olan ince damlacıklar halinde bir sis oluşturur. Bunun yerine kükürt trioksit oleum ($H_2S_2O_7$) oluşturmak için önce %98'lik sülfürik asitte çözülür. Su ile muamele derişik sülfürik asiti

oluşturur. Tüm tepkime basamaklarını yazınız ve Örnek 9.11'deki tartışmayı dikkate alarak oleumun Lewis yapısını çiziniz.

9.134 Çizelge 9.1'deki KCl'ün örgü enerjisi ile Çizelge 8.2 ve 8.3'deki K'un iyonlaşma enerjisi ve Cl'un elektron ilgisini kullanarak aşağıda verilen tepkime için ΔH° değerini hesaplayınız.

$$K(g) + Cl(g) \longrightarrow KCl(k)$$

9.135 H_3^- en basit çok atomlu bir iyondur. İyonun geometrisi bir eşkenar üçgendir. (a) İyonu göstermek için üç rezonans yapısı çiziniz. (b) Aşağıda verilen şu bilgilerden:

$$2H + H^- \longrightarrow H_3^- \quad \Delta H^\circ = -849 \text{ kJ/mol}$$
$$\text{ve} \quad H_2 \longrightarrow 2H \quad \Delta H^\circ = 436.4 \text{ kJ/mol}$$

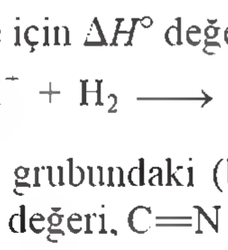
aşağıdaki tepkime için ΔH° değerini hesaplayınız.

$$H^- + H_2 \longrightarrow H_3^+$$

9.136 Proteinlerin amid grubundaki (bkz. Problem 9.81) C—N bağ enerjisi değeri, C=N ve C—N bağlarının bir ortalaması olarak alınabilir. Bu bağı kırmak için gerekli ışığın maksimum dalga boyunu hesaplayınız.

9.137 1999'da sadece azot içeren, alışılmadık bir katyon olan (N_5^+) elde edildi. İyonun formal yüklerini gösteren üç rezonans yapısını çiziniz. (*İpucu* :N atomları çizgisel biçimde birbirine bağlıdır.)

9.138 Nitrogliserin en yaygın kullanılan patlayıcılardan birisidir ve yapısı şu şekildedir:



Nitrogliserinin parçalanma tepkimesi:

$$4C_3H_5N_3O_9(s) \longrightarrow 12CO_2(g) + 10H_2O(g) + 6N_2(g) + O_2(g)$$

Patlayıcı etkisi, açığa çıkan ısı ve gaz hacmindeki büyük artış sonucu olur. (a) Bağ entalpileri ve standart oluşum entalpisi değerlerinin her ikisini de kullanarak bir mol nitrogliserinin bozunmasındaki ΔH° değerini hesaplayınız. NO_2'deki iki O atomunun N'a bir tekli ve bir ikili bağla bağlandığını varsayınız. (b) STP'de gazların toplam hacmini hesaplayınız. (c) Başlangıç patlama sıcaklığının 3000 K olduğunu varsayınız ve b şıkkındaki sonucu kullanarak gazların uyguladığı basıncı bulunuz. (Nitrogliserinin standart oluşum entalpisi −371.1 kJ/mol'dür.)

9.139 Verilen şu iyonik bileşiklerin tıbbi kullanımlarını kısaca belirtiniz. $AgNO_3$, $BaSO_4$, $CaSO_4$, KI, Li_2CO_3, $Mg(OH)_2$, $MgSO_4$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaF, TiO_2, ZnO. Bu bileşiklerin bazıları için Web araştırmasına ihtiyacınız olabilir.

9.140 C_2H_6, N_2H_4 ve H_2O_2'deki sırasıyla C—C, N—N ve O—O bağlarının bağ enerjilerini Çizelge 9.4'ü kullanarak belirleyiniz. Komşu atomlar üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin belirli bağların kuvveti üzerine etkisi nasıldır?

9.141 İzole O^{2-} iyonu kararsızdır. Bu nedenle O iyonunun elektron ilgisini doğrudan ölçmek mümkün değildir. MgO'in örgü enerjisini ve Born-Haber çevrimini kullanarak bu değeri nasıl hesaplayabileceğinizi gösteriniz. [Gerekli bilgi: $Mg(k) \rightarrow Mg(g)$ $\Delta H^\circ = 148$ kJ/mol]

9.142 Klor molekülü 471.7 nm dalga boyundaki ışıkla uyarıldığında klor atomlarına ayrışır. Klor atomlarından birisi temel haldeyken, diğeri temel durumdan 10.5 kJ/mol daha yüksek enerjili olan uyarılmış hale geçer. Cl_2 molekülünün bağ enerjisi nedir?

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

9.143 Etan (C_2H_6) ile flor (F_2) arasındaki tepkime, C_2F_6 moleküllerinden çok CF_4 oluşturur. Bu durumu açıklayınız.

9.144 Oksijenin yeni bir allotropu (O_4) belirlenmiştir. O_4'ün kesin yapısı bilinmemektedir. Bununla birlikte en basit olası yapının oksijen-oksijen tekli bağlarını içeren dört üyeli bir halka olabileceğidir. Küçük bir hacimde çok sayıda oksijen bulundurduğundan, O_4 molekülünün yakıt olarak kullanılabileceği, çünkü bu molekülün roket yakıtında kullanılan sıvılaştırılmış sıradan oksijenden daha fazla enerji yoğunluğunda olabileceği iddia edilmiştir. (a) O_4 için Lewis yapısını çiziniz ve karbon dioksit ve su buharı oluşturan etan [$C_2H_6(g)$] ile $O_4(g)$ arasındaki tepkime için denkleştirilmiş kimyasal bir eşitlik yazınız. (b) Tepkimenin ΔH° değerini bulunuz. (c) $O_4(g)$'ün standart oluşum entalpisini gösteren bir kimyasal eşitlik yazınız ve ΔH_{ol}° değerini bulunuz. (d) Oksijen allotroplarının [O_2 (g) veya O_4 (g)] ortamda aşırı olduğunu varsayarak, etan ya da diğer yakıtlarla tepkime verdiğinde hangisi daha fazla enerji açığa çıkarır? O_2 (g) mi yoksa O_4 (g) mü? (a)–(c) şıkları arasındaki cavaplarınızı kullanarak açıklayınız.

9.145 Bağ oluşumu ekzotermik olduğundan, iki gaz fazı atomu iki atomlu bir molekül oluşturmak için biraraya geldiğinde, açığa çıkan enrjiyi soğuracak olan üçüncü bir atom ya da moleküle gereksinim vardır. Aksi durumda molekül ayrışır. İki hidrojen atomu, $H_2(g)$ oluşturmak için birleşirse, bu tepkimede açığa çıkacak enerjiyi soğuracak olan üçüncü bir hidrojen atomunun hızındaki artış ne olur?

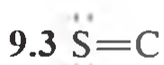
9.146 Aşağıda verilen tepkimeye göre sodyum astatit (NaAt) için ΔH°_{sl} değerini bulunuz.

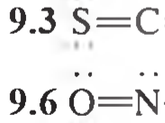
$$Na(k) + \tfrac{1}{2}At_2(k) \longrightarrow NaAt(k)$$

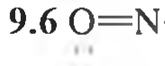
Alıştırmaların Cevapları

9.1 $Ba \cdot + 2 \cdot H \longrightarrow Ba^{2+} 2H:^-$ (ya da BaH_2)
$[Xe]6s^2 \quad 1s^1 \qquad [Xe] \quad [He]$

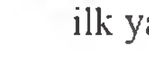
9.2 (a) İyonik, (b) polar kovalent, (c) kovalent.

9.3  **9.4** **9.5**

9.6  **9.7**

9.8 

ilk yapı en fazla öneme, son yapı en az öneme sahiptir.

9.9  **9.10**

9.11 ve

9.12

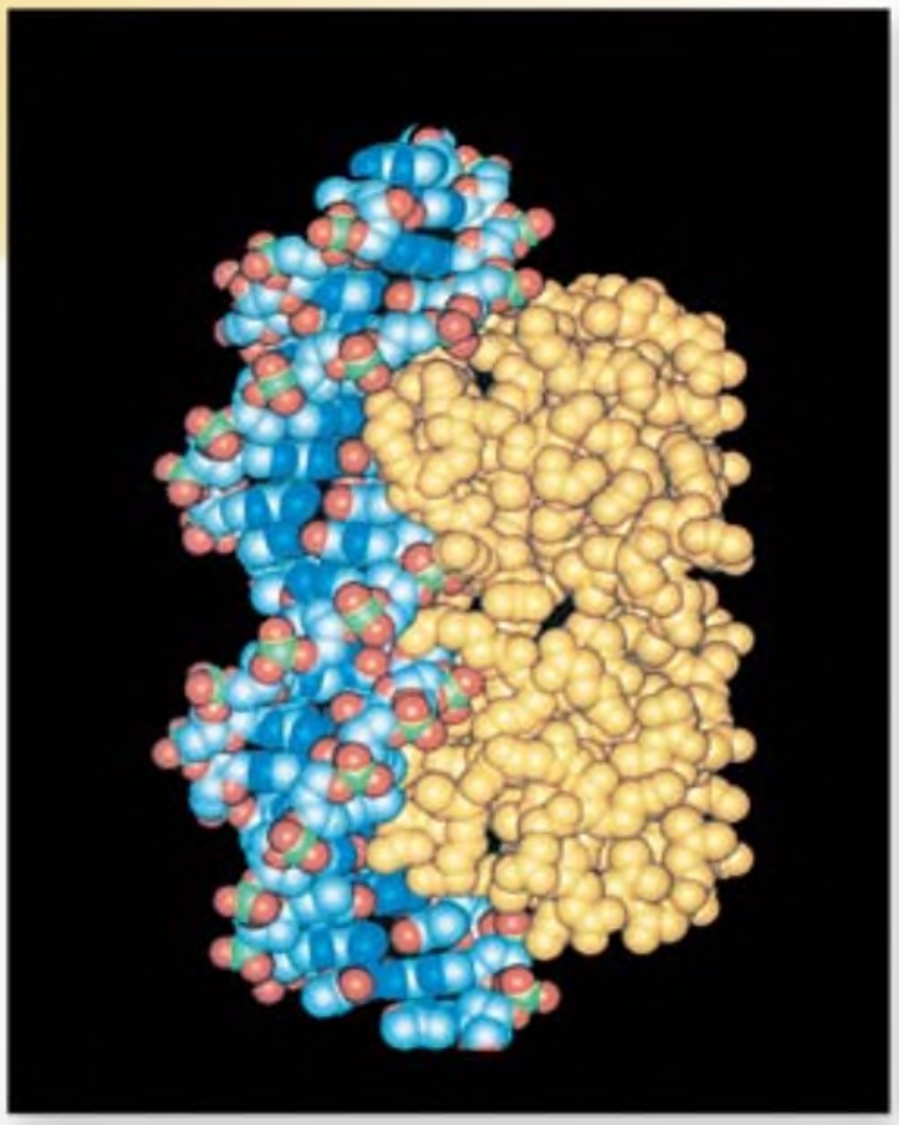
9.13 (a) −543,1 kJ/mol, (b) −543,2 kJ/mol.

9.14 (a) −119 kJ/mol, (b) −137,0 kJ/mol.

Bölüm 10

Kimyasal Bağlar II

Molekül Geometrisi ve Atom Orbitallerinin Melezleşmesi



Moleküllerin şekli, protein ve DNA molekülleri arasında olduğu gibi, karmaşık biyokimyasal tepkimelerde önemli bir rol oynar.

Bölüm Başlıkları

10.1 Molekül Geometrisi

10.2 Dipol Momentler

10.3 Değerlik Bağ Kuramı

10.4 Atom Orbitallerinin Melezleşmesi

10.5 İkili ve Üçlü Bağlar İçeren Moleküllerde Molekül Geometrisi

10.6 Molekül Orbital Kuramı

10.7 Molekül Orbital Dağılımları

10.8 Delokalize Molekül Orbitaller

Toplu Bakış

- Bir molekülün geometrisi üzerine kimyasal bağların ve yalın elektron çiftlerinin rolünü. VSEPR(10.1) modeli olarak adlandırılan basit bir yaklaşım kullanarak inceleyeceğiz.
- Sonra molekülün bir dipol moment içerip içermediğini belirleyen faktörleri ve bu ölçümlerin molekül geometrisini belirleme çalışmalarında bize nasıl yardımcı olacağını öğreneceğiz (10.2).
- Daha sonra kimyasal bağ çalışmalarında, değerlik bağ kuramı (VB) olarak adlandırılan bir kuantum mekaniksel yakalaşımı öğreneceğiz.VB kuramı, atom orbitallerinin örtüşmesi temelinde kimyasal bağların nasıl ve neden oluştuğunu açıklamaktadır. (10.3)
- Hem kimyasal bağ oluşumu hem de molekül geometrisini açıklamak için, atom orbitallerinin karışması ya da melezleşmesi kavramları temelinde VB yaklaşımının kullanımını göreceğiz. (10.4 ve 10.5)
- Kimyasal bağı açıklamak için molekül orbital (MO) kuramı adı verilen başka bir kuantum mekaniksel yaklaşımı inceleyeceğiz. MO kuramı, atom orbitallerinin örtüşmesiyle molekül orbitallerinin oluştuğunu göz önüne alır. Oksijen molekülünün paramanyetik olmasını MO kuramı açıklar. (10.6)
- Molekül orbital düzenlenişinin, Pauli dışarlama ilkesi ile Hund kuralının her ikisinin de uygulanmasıyla yazılan atom orbitallerinin yazılmasına benzer olduğunu göreceğiz. Örnek olarak eşçekirdekli iki atomlu molekülleri kullanacağız. Molekül orbital düzenlenişinin, genel manyetik özelliklerin yanısıra, bir kimyasal bağın kuvveti hakkında da bilgi verebileceğini öğreneceğiz.(10.7)
- Molekül orbital oluşumu kavramı, üç ya da daha çok atom içeren delokalize molekül orbitallerine de genişletilebilir. Bu delokalize molekül orbitallerinin, benzen gibi moleküllere fazladan bir kararlılık kazandırdığını da göreceğiz. (10.8)

Bağ oluşumunu Lewis kuramı temelinde 9.Bölümde incelemiştik. Burada moleküllerin şekli ya da geometrisini inceleyeceğiz. Geometrinin, moleküllerin yoğunluk, erime noktası, kaynama noktası ve kimyasal etkinlik gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine önemli etkisi vardır. Lewis yapılarını esas alarak, basit bir yöntemle, moleküllerin şeklini büyük bir doğrulukla nasıl öngörebileceğimizi göreceğiz.

Lewis kuramı kimyasal bağlanmayı açıklamada faydalı ve uygulamada kolay olmasına rağmen, bağın nasıl ve neden oluştuğunu açıklayamaz. Bağ oluşumunun tam açıklaması kuantum mekaniği ile yapılır. Bu yüzden, moleküllerin geometrilerini ve kararlılıklarını incelemek için, bu konunun ikinci kısmında kuantum mekaniğini kullanacağız.

10.1 Molekül Geometrisi

Molekül geometrisi, bir moleküldeki atomların üç boyutlu düzenlenmesi ile verilir. Molekül geometrisi, erime noktası, kaynama noktası, yoğunluk gibi fiziksel özellikler ile molekülün yer aldığı tepkime tipi gibi kimyasal özellikleri etkiler. Genellikle, moleküldeki bağ uzunlukları ve bağ açıları deneysel olarak belirlenir. Bununla birlikte, molekül ya da iyonun Lewis yapısında merkez atom çevresindeki elektronların sayısı bilinirse, molekül geometrisi tahmin edilebilir. Bu yaklaşım, atomun değerlik kabuğundaki elektronlarının birbirini itmesi temeline dayanır. ***Değerlik kabuğu*** *atomun elektron bulunan en dış kabuğudur ve genellikle bağ oluşturmada kullanılan elektronları barındırır.* Kovalent bağ oluşturan elektron çifti genellikle bağlayıcı çift olarak adlandırılır ve iki atomun bir arada tutulmasını sağlar. Ancak, çok atomlu bir molekülde (merkez ve çevre atomları arasında birden çok bağı olan molekülde) farklı bağlayıcı elektron çiftleri arasındaki itme, atomların olabildiğince birbirinden uzak konumlanmalarına neden olur. Sonuçta molekül geometrisi itmeleri en aza indirecek şekilde olmalıdır. *Merkez atom etrafındaki elektron çiftlerinin geometrik düzenlenmesi elektrostatik itme temeline dayandığından,* molekül geometrisini belirlemek için yapılan bu yaklaşıma ***değerlik kabuğu elektron-çifti itme (VSEPR) modeli*** denir.

"Merkez atom" terimi, çok atomlu bir molekülde uç atom olmayan bir atom demektir.

VSEPR, "vesper" diye okunur.

VSEPR modelinin kullanımı iki genel kurala dayanır:

1. Sadece elektron çifti itmeleri gözönünde alındığında, ikili ve üçlü bağlar tek bağmış gibi düşünülebilir. Böyle düşünmek nitel hedefler için faydalıdır. Ancak, çoklu bağların tekli bağlardan daha "büyük" olduğunu, yani iki atom arasında ikili ya da üçlü bağ olduğunda elektron yoğunluğunun daha çok yer işgal ettiği gerçeğini de bilmeliyiz.
2. Eğer bir molekülün iki ya da daha çok rezonans yapısı varsa, bunlardan istediğimiz herhangi birine VSEPR modelini uygulayabiliriz. formal yükler genellikle gösterilmez.

Animasyon VSEPR

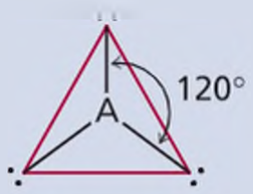
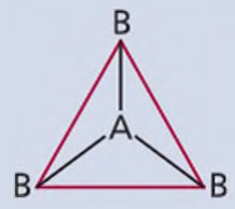
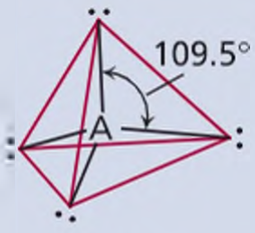
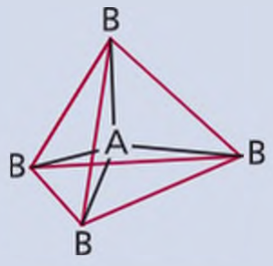
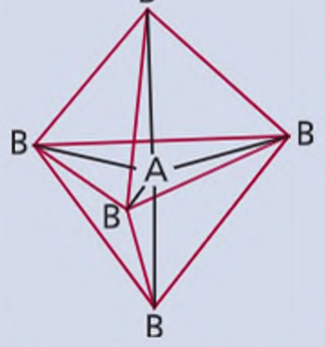
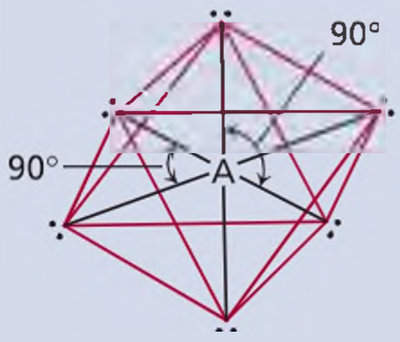
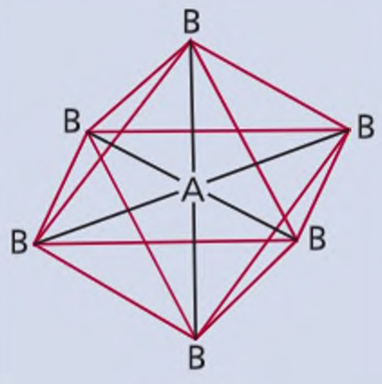
Animasyon VSEPR Kuramı

VSEPR modeli kullanarak, moleküllerin veya iyonların geometrilerini sistematik bir yolla tahmin edebiliriz. Bunu gerçekleştirirken, merkez atomları, yalın elektron çiftleri taşıyıp taşımadıklarına göre ikiye ayırmamız gerekir.

Yalın Elektron Çiftleri Bulunmayan Merkez Atomunlu Moleküller

Anlamayı kolaylaştırmak için merkez atomu A olan, A ve B gibi sadece iki elementten oluşan molekülleri gözönüne alalım. Bu moleküller AB_x genel formülüyle gösterilebilir. Burada x, 2, 3, ... gibi bir tamsayıdır (Eğer $x = 1$ ise iki atomlu AB molekülüdür ve çizgisel bir geometridedir). Ancak, çoğu durumlarda, x, 2 ile 6 arasındadır.

Çizelge 10.1 Bir Molekülde Merkez Atom (A) Etrafında Elektron Çiftlerinin Düzenlenimi ve Merkez Atomunda Yalın Elektron Çifti Olmayan Bazı Basit Molekül ve İyonların Geometrileri

Elektron çiftlerinin sayısı	Elektron çiftlerinin düzenlenmesi*	Molekül geometrisi*	Örnekler
2	 Çizgisel	B—A—B Çizgisel	$BeCl_2$, $HgCl_2$
3	 Düzlem üçgen	 Düzlem üçgen	BF_3
4	 Dörtyüzlü	 Dörtyüzlü	CH_4, NH_4^+
5	Üçgen bipiramit	 Üçgen bipiramit	PCl_5
6	 Sekizyüzlü	 Sekizyüzlü	SF_6

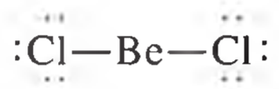
*Renkli çizgiler sadece toplam şekli göstermek için kullanılmakta olup bağları göstermez.

Çizelge 10.1 elektron çiftlerinin merkez atomu etrafındaki 5 olası düzenini gösterir. Karşılıklı itmenin bir sonucu olarak, elektron çiftleri, birbirinden olabildiğince uzak durur. Çizelgenin, merkez atomu etrafındaki atomların konumlarını değil, elektron çiftlerinin düzenlenmesini gösterdiğine dikkat ediniz. Merkez atomunda yalın elektron çifti olmayan moleküller, bu beş bağlayıcı çift düzeninden birine sahip ola-

bilir. Çizelge 10.1'i temel alarak, AB_2, AB_3, AB_4, AB_5 ve AB_6 formüllerindeki moleküllerin geometrilerini inceleyelim.,

AB_2: Berilyum Klorür ($BeCl_2$)

Gaz fazında berilyum klorürün Lewis yapısı şöyledir:



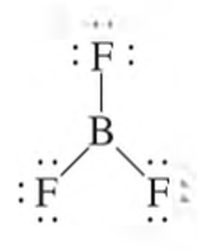
Bağlayıcı elektron çiftleri birbirini ittiğinden ve nihai molekül geometrisinde itme kuvvetleri en az olması gerektiğinden, bu çiftler birbirinden olabildiğince uzak olmalı, yani doğrunun zıt uçlarında yer almalıdırlar. Bu yüzden, ClBeCl açısı 180° dir ve molekül çizgiseldir. (Çizelge 10.1'e bakınız.). $BeCl_2$'ün top-çubuk modeli aşağıda gösterilmiştir.



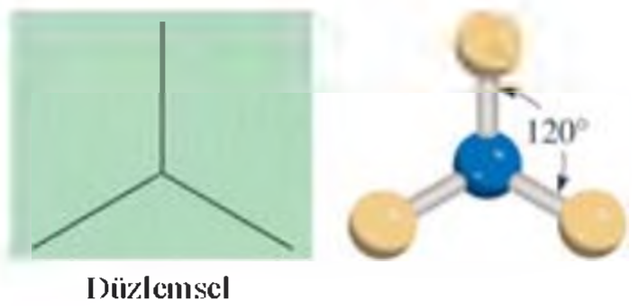
Mavi ve sarı küreler atomları gösterir

AB_3: Bor Triflorür (BF_3)

Bor triflorür üç kovalent bağ ya da üç bağlayıcı çift içerir. Bu molekülün en kararlı düzenlenimi, üçgenin merkezinde B olmak üzere üç BF bağının bir eşkenar üçgenin köşelerine doğru olduğu düzenlenmedir.



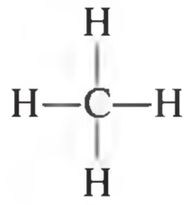
Çizelge 10.1'e göre BF_3'ün geometrisi *düzlem üçgendir*. Çünkü üç tane uç atom bir eşkenar üçgenin köşelerinde ve aynı düzlemdedirler.



Buna göre, FBF açılarının üçü de 120° dir ve dört atom da aynı düzlemdedir.

AB_4: Metan (CH_4)

Metanın Lewis yapısı aşağıdaki gibidir.



Dört elektron çifti nedeniyle, CH_4 geometrisi dörtyüzlüdür (Çizelge 10.1'e bakınız.). *Dörtyüzlünün* dört yüzü vardır ve bunların her biri birer eşkenar üçgendir. Dörtyüzlü

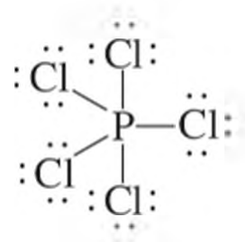
bir molekülde, merkez atom (burada C) dörtyüzlünün merkezinde. diğer dört atom ıse köşelerinde yer alır. Bağ açılarının hepsi 109,5° dir.



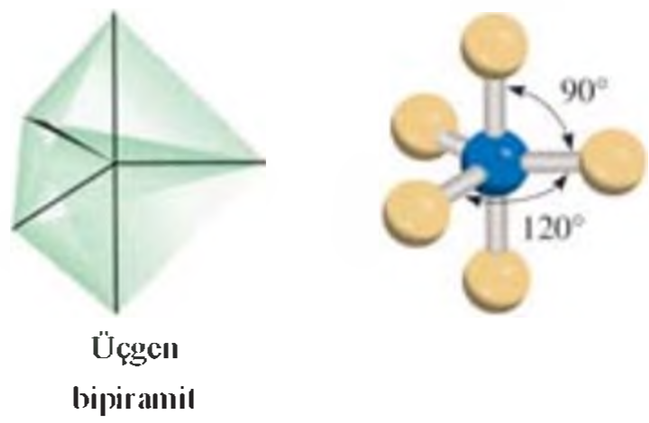
Dörtyüzlü

AB_5: Fosfor Pentaklorür (PCl_5)

Fosfor pentaklorürün Lewis yapısı (gaz fazında) şöyledir:



Beş bağlayıcı çift arasındaki itme kuvvetlerini en aza indirmenin tek yolu, PCl bağlarının bir üçgen bipiramit şeklinde düzenlenmesidir (Çizelge 10.1'e bakınız.). Bir üçgen bipiramit, ortak bir üçgen tabanından iki dörtyüzlünün birleştirilmesiyle oluşturulabilir.

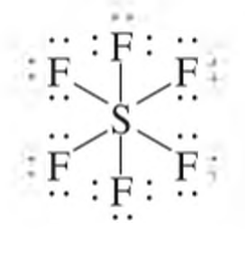


Üçgen bipiramit

Merkez atom (burada P) ortak üçgenin merkezinde, çevreleyen atomlar ise üçgen bipiramitin beş köşesinde yer alır. Üçgen düzlemin üzerinde ve altındaki atomlar *aksiyal* konumları, üçgen düzlemde yer alanlar ise *ekvatoryal* konumları işgal ederler. Ekvatoryal konumlar arasındaki her açı 120° dir. Bir aksiyal ile bir ekvatoryal bağ arasındaki açı 90°, iki aksiyal bağ arasındaki açı ise 180° dir.

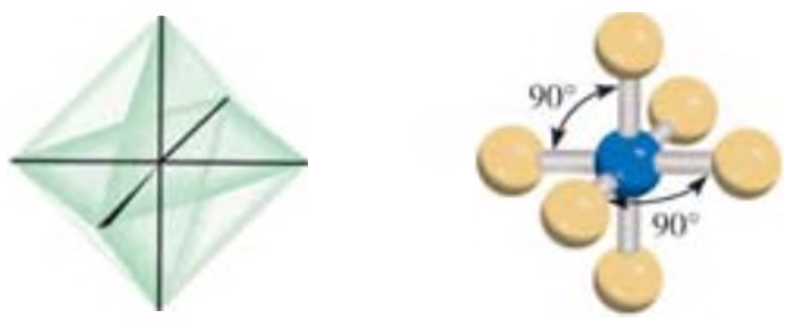
AB_6: Kükürt Hekzaflorür (SF_6)

Kükürt hekzaflorürün Lewis yapısı şöyledir:



Yapıdaki altı SF bağlayıcı çiftin en kararlı konumlanma şekli, Çizelge 10.1'de görüldüğü gibi sekizyüzlü şekildir. Bir sekizyüzlü yapının sekiz yüzü vardır ve iki kare piramitin ortak tabanda birleşmesiyle elde edilir. Merkez atom (burada S) bu ortak karenin merkezinde, köşelerde ise uç atomlar yer alır. Merkez atomla çapsal olarak birbirinin karşısında olan atom çiftleri arasındaki açı hariç, diğer tüm açılar 90° dir. Çapsal

olarak birbirinin karşısında olan atom çiftleri arasındaki açı ise 180° dir. Bir sekizyüzlü molekülde altı bağ da eşdeğer olduğu için, üçgen bipiramit molekülde olduğu gibi "aksiyal" ve "ekvatoryal" terimlerini kullanamayız.



Sekizyüzlü

Yalın Elektron Çiftleri Bulunan Merkez Atomunlu Moleküller

Merkez atomunda hem yalın hem de bağlayıcı elektron çiftleri içeren bir molekülün geometrisinin belirlenmesi çok daha karmaşıktır. Böyle moleküllerde, bağlayıcı elektron çiftleri arasında, yalın elektron çiftleri arasında ve bağlayıcı ile yalın elektron çiftleri arasında olmak üzere üç tip itme kuvveti vardır. VSEPR modeline göre, bu itme kuvvetleri genel olarak aşağıdaki sıraya göre azalır.

Yalın elektron çifti ile yalın elektron çifti itmesi > yalın elektron çifti ile bağlayıcı elektron çifti itmesi > bağlayıcı elektron çifti ile bağlayıcı elektron çifti itmesi

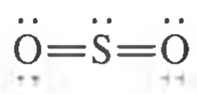
Bir bağda elektronlar, bağ yapmış iki atomun çekirdeklerince uygulanan çekme kuvvetleriyle bir arada tutulurlar. Bu bağ yapan elektronlar uzayda yalın elektronlardan daha az yer kaplarlar. Çünkü atomlar tarafından çekilirler. Moleküldeki yalın elektronlar uzayda daha çok yer kapladıklarından, komşu yalın ve bağlayıcı çiftlerin itme kuvvetlerine daha çok maruz kalırlar. Bağlayıcı ve yalın çiftlerin toplam sayısını belirtmek için, yalın elektron çiftleri olan moleküller AB_xE_y şeklinde gösterilirler. Burada A merkez atomu, B uç atomu, E ise A üzerindeki bir yalın elektron çiftini gösterir. x ve y ise tamsayı olup $x = 2, 3, \ldots$ ve $y = 1, 2, \ldots$ dir. Böylece x ve y değerleri merkez atomun uç atomlarını ve yalın çiftlerin sayısını gösterirler. Buna örnek verilebilecek en basit molekül, merkez atomu üzerinde bir tane yalın çifti olan, üç atomlu bir moleküldür. Bu molekül AB_2E formülüyle gösterilir.

$x = 1$ için, tanım olarak doğrusal geometriye sahip iki atomlu bir moleküle sahip oluruz.

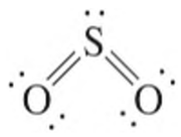
Aşağıda verilen örneklerde görüleceği gibi, merkez atomu üzerinde yalın elektron çifti olan moleküllerin bağ açılarını doğru olarak tahmin etmek genellikle zordur.

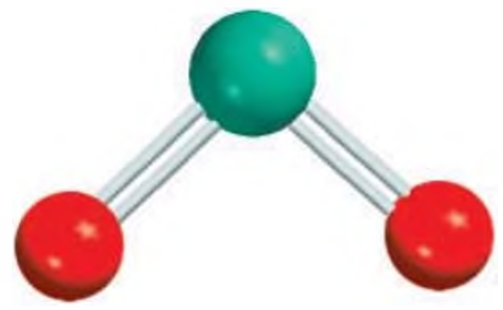
AB_2E: Kükürt Dioksit (SO_2)

Kükürt dioksitin Lewis yapısı şöyledir:



VSEPR modeli çift bağları tek bağmış gibi gözönüne aldığından, SO_2 molekülü merkez S atomu üzerinde üç elektron çifti içeren bir molekül olarak düşünülür. Bunlardan ikisi bağlayıcı, bir tanesi de yalın çifttir. Çizelge 10.1'den üç elektron çifti için toplam düzenlenimi düzlem üçgen olarak görürüz. Ancak, elektron çiftlerinden biri yalın olduğu için SO_2 molekülü "kırık çizgi" şeklindedir.



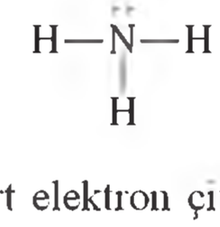


SO_2

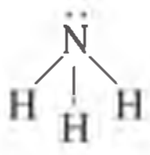
Yalın çift ile bağlayıcı çift itmesi, bağlayıcı çiftler arasındaki itmeden daha büyük olduğu için, iki kükürt-oksijen bağı yalın çift tarafından biraz daha fazla itilir ve OSO bağ açısı 120° den daha küçük olur.

AB_3E: Amonyak (NH_3)

Amonyak molekülü, üç bağlayıcı ve bir yalın çift içerir.



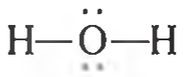
Çizelge 10.1'de görüldüğü gibi dört elektron çiftinin toplam düzenlenimi dörtyüzlüdür. Ancak, NH_3'de elektron çiftlerinden biri yalın çift olduğundan, NH_3 geometrisi üçgen piramittir (tepesinde N atomu olan bir piramite benzediği için böyle adlandırılır). Yalın çiftler, bağlayıcı çiftleri daha kuvvetle ittiklerinden üç NH bağlayıcı çiftleri itilerek birbirine yaklaşır.



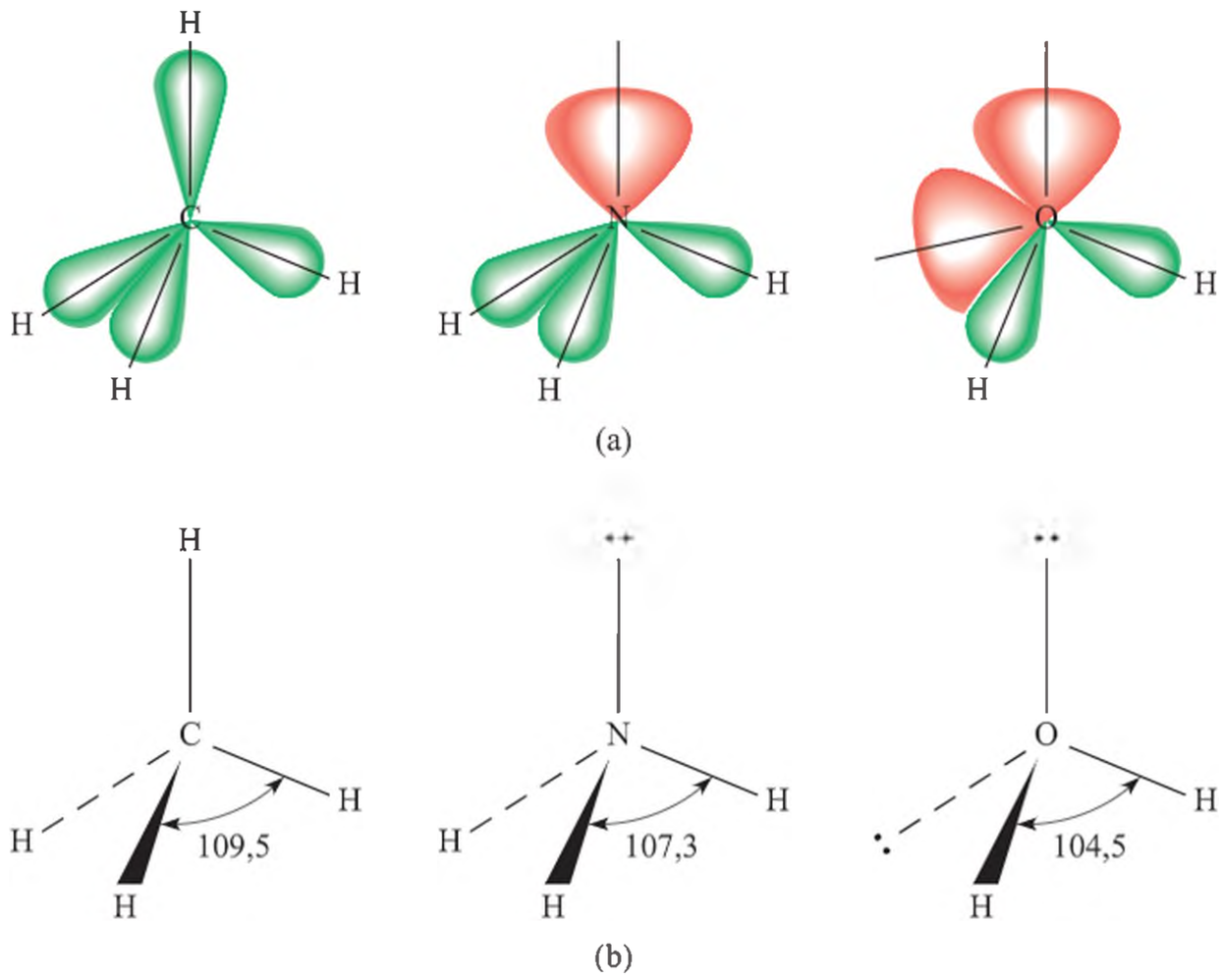
Bu yüzden amonyaktaki HNH açısı, ideal dörtyüzlü açı olan 109,5° den daha küçüktür (Şekil 10.1).

AB_2E_2: Su (H_2O)

Su molekülü iki bağlayıcı ve iki yalın elektron çiftı içerir.

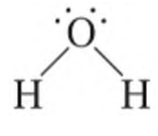


Suda dört elektron çiftinin toplam düzenlenimi amonyakta olduğu gibi dörtyüzlüdür. Ancak, amonyaktan farklı olarak suyun O atomu üzerinde iki tane yalın elektron çiftı vardır. Bu yalın çiftlerin itme kuvvetleri çok olduğu için birbirinden olabildiğince uzak



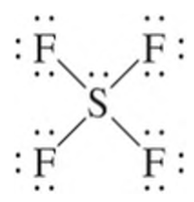
Şekil 10.1 *(a) CH_4, NH_3 ve H_2O'da bağlayıcı ve yalın elektron çiftlerinin göreceli büyüklükleri. (b) CH_4, NH_3 ve H_2O'da bağ açıları. Kesikli çizgilerin kağıt düzleminin arkasına doğru yönlenmiş bir bağı, kama şeklindeki çizgilerin ise kağıt düzleminin önüne doğru yönlenen bir bağı gösterdiğine dikkat ediniz.*

durma eğilimindedirler. Sonuç olarak, iki OH bağlayıcı çifti birbirine doğru itilir ve dörtyüzlü açıdan sapma NH_3'de olduğundan daha fazladır. Şekil 10.1'in gösterdiği gibi HOH açısı 104.5° dir. H_2O'nun geometrisi "kırık çizgi" dir.

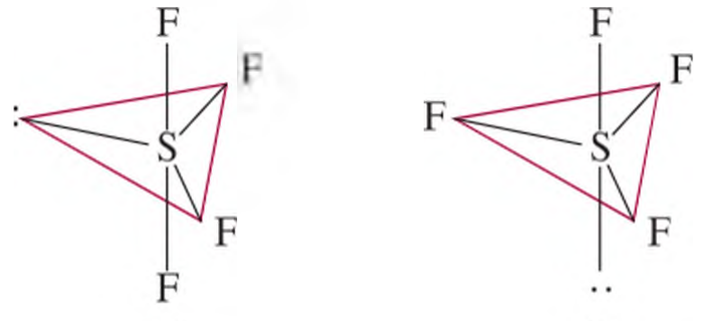


AB_4E: Kükürt Tetraflorür (SF_4)

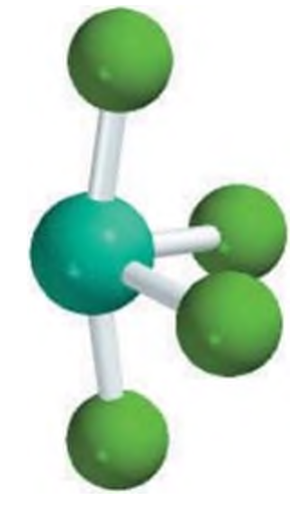
SF_4'ün Lewis yapısı şöyledir:



Merkez kükürt atomunun beş elektron çifti vardır ve Çizelge 10.1'e göre düzenlenimi üçgen bipiramittir. Ancak, SF_4 molekülünde elektron çiftlerinden biri yalın çifttir, bu yüzden molekül aşağıdaki geometrilerden birine sahip olmalıdır:



(a) (b)



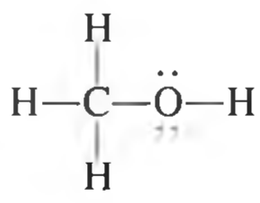
SF_4

(a)'da yalın çift ekvatoryal konumda iken (b)'de aksiyal konumdadır. Aksiyal konumdaki yalın elektron çifti üç komşu bağlayıcı çifte 90° birisine ise 180° açıyla yönlenmişken, ekvatoryal konumdaki yalın elektron çifti iki komşu bağlayıcı çifte 90° ve diğer ikisine 120° ile yönlenmiştir. Buna göre itme kuvvetleri (a)'da daha azdır ve deneysel olarak gözlenen yapı da budur (a). Bu geometrik yapı bazen tahteravalli olarak da tanımlanır (yapıyı saat yönünde 90° çevirerek bakınız). Aksiyal F atomları ile S arasındaki açı 173°, ekvatoryal F atomları ile S arasındaki açı ise 102° dir.

Çizelge 10.2 burada incelemediğimiz yapılarıda kapsayan, merkez atomu bir ya da daha çok yalın çiftleri içeren basit moleküllerin geometrilerini gösterir.

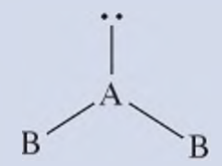
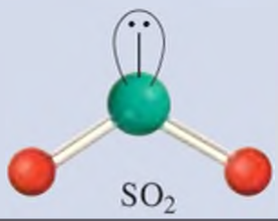
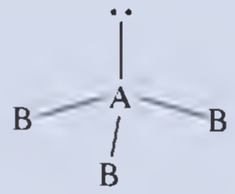
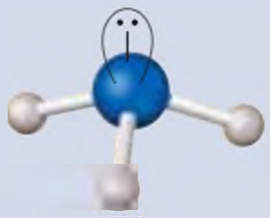
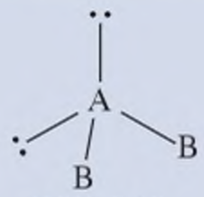
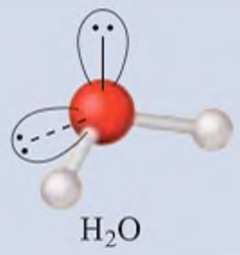
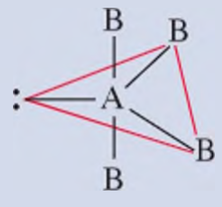
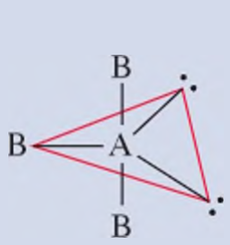
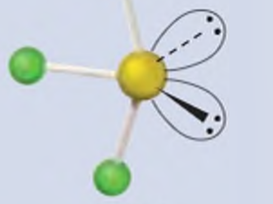
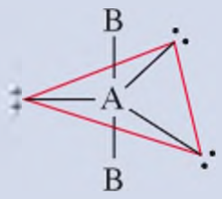
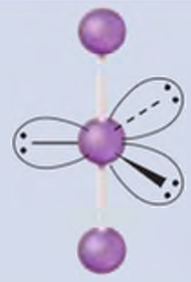
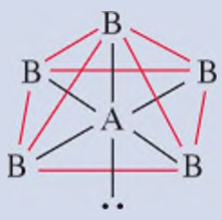
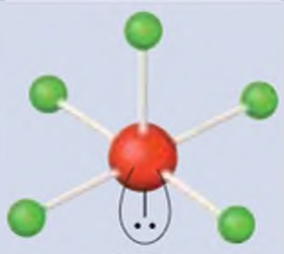
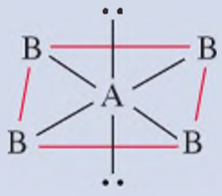
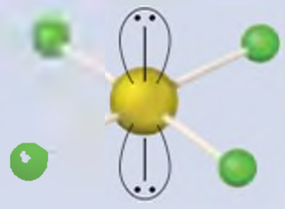
Birden Çok Merkez Atomu Olan Moleküllerin Geometrisi

Şimdiye kadar sadece bir tane merkez atomu bulunan moleküllerin geometrilerini inceledik. Birden çok merkez atomu bulunan moleküllerin toplam geometrisini belirlemek çoğu kez zordur. Ancak, böyle bir yapıda merkez atomlarının herbiri etrafındaki geometriyi kolaylıkla belirleyebiliriz. Örneğin, metanol yani CH_3OH'ü göz önüne alalım. Lewis yapısı şöyledir:



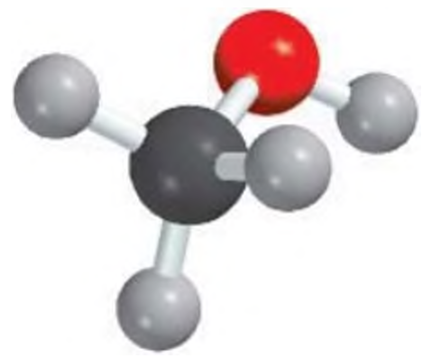
Metanolde bulunan iki merkez atom (uç olmayan) C ve O'dur. Üç tane CH ve bir CO bağlayıcı çiftin C atomu etrafında dörtyüzlü düzenlendiğini söyleyebiliriz. HCH ve

Çizelge 10.2 Merkez Atomunda Bir ya da Daha Çok Yalın Çift Bulunan Basit Moleküllerin ve İyonların Geometrisi

Molekülün Sınıfı	Elektron Çiftlerinin Toplam Sayısı	Bağlayıcı Çiftlerin Sayısı	Yalın Çiftlerin Sayısı	Elektron Çiftlerinin Düzenlenimi*	Molekül ya da İyonun Geometrisi	Örnekler
AB_2E	3	2	1	 Düzlem üçgen	Açısal	 SO_2
AB_3E	4	3	1	 Dörtyüzlü	Üçgen piramit	 NH_3
AB_2E_2	4	2	2	 Dörtyüzlü	Açısal	 H_2O
AB_4E	5	4	1	 Üçgen bipiramit	Bozuk dörtyüzlü (ya da tahteravalli)	 SF_4
AB_3E_2	5	3	2	 Üçgen bipiramit	T-şekli	 ClF_3
AB_2E_3	5	2	3	 Üçgen bipiramit	Doğrusal	 I_3^-
AB_5E	6	5	1	 Sekizyüzlü	Kare piramit	 BrF_5
AB_4E_2	6	4	2	 Sekizyüzlü	Düzlem kare	 XeF_4

** Renkli çizgiler toplam şekli göstermek için kullanılır, bağları göstermez.

OCH bağ açıları yaklaşık 109° dir. Burada O atomu iki yalın çift ve iki bağlayıcı çifte sahip olup bu kısım sudaki yapıya benzer. Bu yüzden, molekülün HOC kısmı eğiktir ve HOC açısı yaklaşık 105° ye eşittir (Şekil 10.2).



Şekil 10.2 *CH_3OH molekülünün geometrisi.*

VSEPR Modelini Uygulama Kuralları

Molekül geometrilerini, merkez atomunda yalın elektron çiftı içerip içermemesine göre, iki sınıfa ayırarak VSEPR modelini tüm moleküllere uygulayabiliriz.

1. Yalnızca merkez atomun (birden fazla atoma bağlı atom) etrafındaki elektron çiftlerini gözönüne alarak, molekülün Lewis yapısını yazınız.
2. Merkez atom etrafındaki elektron çiftlerini (bağlayıcı çiftler ile yalın çiftler) sayınız. Bunu yaparken ikili ve üçlü bağları tek bağ gibi düşününüz. Elektron çiftlerinin toplam düzenlenimini öngörmek için Çizelge 10.1'e bakınız.
3. Çizelge 10.1 ve 10.2'yi kullanarak molekülün geometrisini öngörünüz.
4. Bağ açılarını öngörmek için, bir yalın çiftin başka bir yalın çifti ya da bağlayıcı çifti, bağlayıcı çiftin başka bir bağlayıcı çifti itmesinden çok daha büyük kuvvetle ittiğine dikkat ediniz. Merkez atom bir ya da daha fazla yalın çift içerdiğinde, bağ açılarını doğru tahmin etmenin kolay olmadığını unutmayınız.

VSEPR modeli birçok molekülün geometrisini güvenilir olarak öngörür. Kimyacılar VSEPR yaklaşımını basitliğinden dolayı oldukça sık kullanırlar. "Elektron-çifti itmesi"nin gerçekten molekül geometrisini belirlemede yeterli olup olmadığına dair bazı kuramsal şüpheler olmasına karşın, bu yaklaşım ile güvenilir tahminler yapılabilmektedir. Genel Kimya düzeyinde başka bir model arayışına gerek yoktur. VSEPR'nin uygulaması Örnek 10.1'de gösterilmektedir.

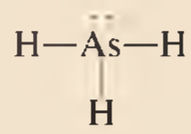
Örnek 10.1

VSEPR modelini kullanarak, verilen şu molekül ve iyonların geometrisini öngörünüz: (a) AsH_3, (b) OF_2, (c) $AlCl_4^-$, (d) I_3^-, (e) C_2H_4.

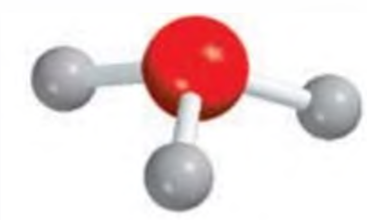
İzlenecek Yol Molekül geometrisini belirlemede izlenecek basamaklar şöyledir:

Lewis yapısını çiziniz ⟶ elektron çiftlerinin düzenlenimini bulunuz ⟶ bağlayıcı çiftlerin düzenlenimini bulunuz ⟶ bağlayıcı çiftleri esas alarak geometriyi belirleyiniz

Çözüm (a) AsH_3'ün Lewis yapısı

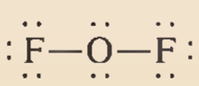


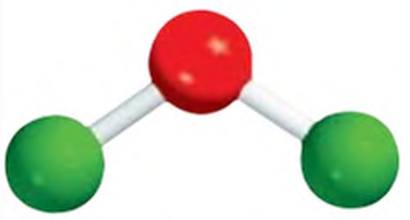
Merkez atomu etrafında dört elektron çifti olduğu için elektron çifti düzenlenimi dörtyüzlüdür(Çizelge 10.1'e bakınız). Bir molekülün geometrisinin atomların düzenlenişi ile belirlendiğini hatırlayalım (burada As ve H atomları). Bu yüzden yalın elektron çiftini gözönüne almazsak, üç bağlayıcı çift bize, NH_3 gibi bir üçgen piramit yapı verecektir. HAsH açısını tam olarak öngöremeyiz, fakat 109,5'den küçük olacağını biliriz. Bunun sebebi As üzerindeki yalın elektron çiftinin As—H bağlarındaki bağlayıcı elektron çiftlerini, bağlayıcı çiftler arasındaki itmeden daha büyük bir kuvvetle itmesidir.



AsH_3

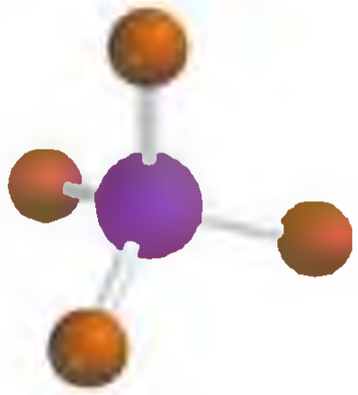
(b) OF_2 nin Lewis yapısı şöyledir:





OF_2

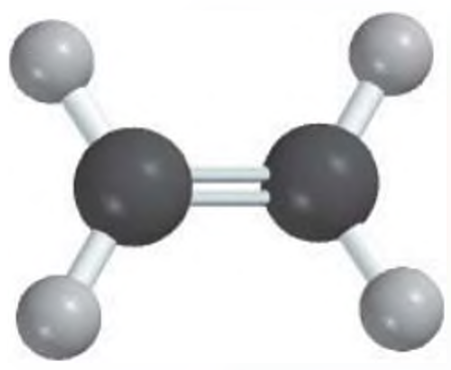
(Devamı)



$AlCl_4^-$



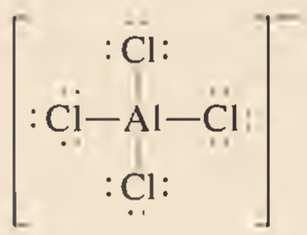
I_3^-



C_2H_4

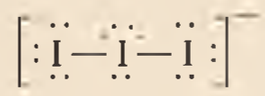
Merkez atomu etrafında dört elektron çifti vardır. Bu yüzden elektron çifti düzenlenimi dörtyüzlüdür (Çizelge 10.1'e bakınız). Bir molekül geometrisinin, sadece atomların düzenlenmesiyle oluştuğunu yineleyelim (Burada O ve F atomları). Buna göre, iki yalın elektron çiftini gözönüne almasaydık, iki bağlayıcı çift bize H_2O gibi açısal bir geometri verecekti. Biz FOF açısını kesin olarak bilemeyiz, ancak $109{,}5^0$ den daha küçük olcağını öngörebiliriz. Çünkü O üzerindeki yalın elektron çiftlerinin O—F bağlarındaki bağlayıcı çiftleri itmesinin bağlayıcı çiftler arasındaki itmeden daha büyük olduğunu biliyoruz.

(c) $AlCl_4^-$ Lewis yapısı şöyledir:



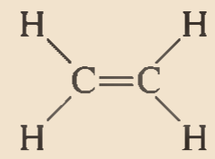
Merkez atomu etrafında dört elektron çifti bulunduğu için elektron çifti düzenlenimi dörtyüzlüdür. Yalın elektron çifti bulunmadığından, bağlayıcı çiftlerin düzenlenimi elektron çifti düzenlenimi ile aynıdır. Bu yüzden $AlCl_4^-$ dörtyüzlü geometriye sahiptir. Bu durumda ClAlCl açılarının hepsi 109,5'dir.

(d) I_3^- Lewis yapısı şöyledir:

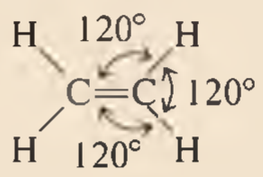


Merkez I atomu üzerinde beş elektron çifti bulunduğu için elektron çifti düzenlenimi üçgen bipiramittir. Bir üçgen bipiramitte yalın elektron çiftlerinin ekvatoryal konumları tercih edeceğini anımsayalım (Çizelge 10.2'ye bakınız). Yalın elektron çiftlerini gözönüne almasaydık I_3^- için doğrusal bir geometri bulacaktık, yani üç I atomu da bir doğru üzerinde alacaktı.

(e) C_2H_4 Lewis yapısı:



C=C bağı, VSEPR modelinde tek bağ olarak düşünülür. Buna göre her C atomu etrafında üç elektron çifti vardır ve yalın elektron çifti yoktur. Her bir C atomu etrafındaki düzenlenim, daha önce BF_3 molekülünde gördüğümüz gibi, düzlem üçgeni verir. Bu durumda C_2H_4'deki bağ açılarının hepsi de 120^0 olarak öngörülür.

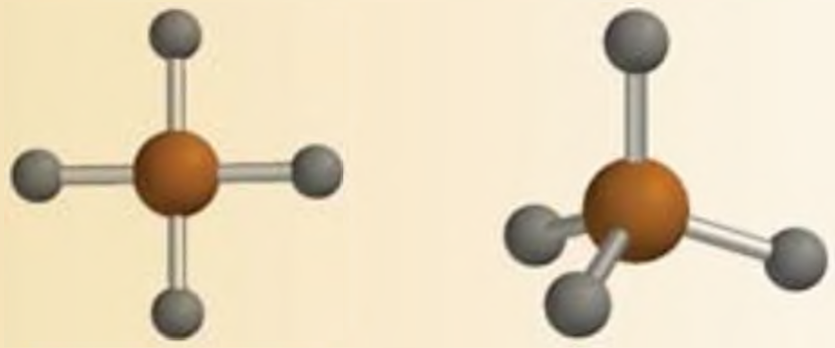


Yorum (1) I_3^- iyonu, merkez atomunda yalın elektron çifti içermesine rağmen bağ açısının 180^0 olduğu ender yapılardan biridir. Bu durumu yorumlayınız. (2) C_2H_4'de altı atom da aynı düzlemdedir ve VSEPR modeli ile düzlemsel geometri öngörülemez, ancak molekülün neden düzlemsel geometriyi tercih ettiğini daha sonra göreceğiz. Gerçekte, açılar tam 120^0 değil fakat buna yakındır. Çünkü bağların hepsi eşdeğer değildir.

Alıştırma VSEPR modelini kullanarak (a) $SiBr_4$, (b) CS_2, ve (c) NO_3^- geometrilerini öngörünüz.

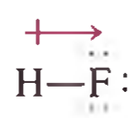
Kavramların Değerlendirilmesi

Kalay (IV) hidrür (SnH_4) için aşağıdaki geometrilerden hangisi daha kararlıdır?

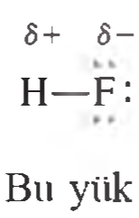


10.2 Dipol Momentler

Kesim 9.5'de hidrojen florürün polar kovalent bağlı bir bileşik olduğunu öğrendik. HF molekülünde H'den F'a doğru elektron yoğunluğu kayması sözkonusudur. Bunun nedeni, F atomunun H atomundan daha elektronegatif olmasıdır (Şekil 9.4'e bakınız.). Elektron yoğunluğu kayması, kaymanın yönünü de belirten kesikli bir oku (⟶) Lewis yapının üzerine koyarak gösterilir. Örneğin;



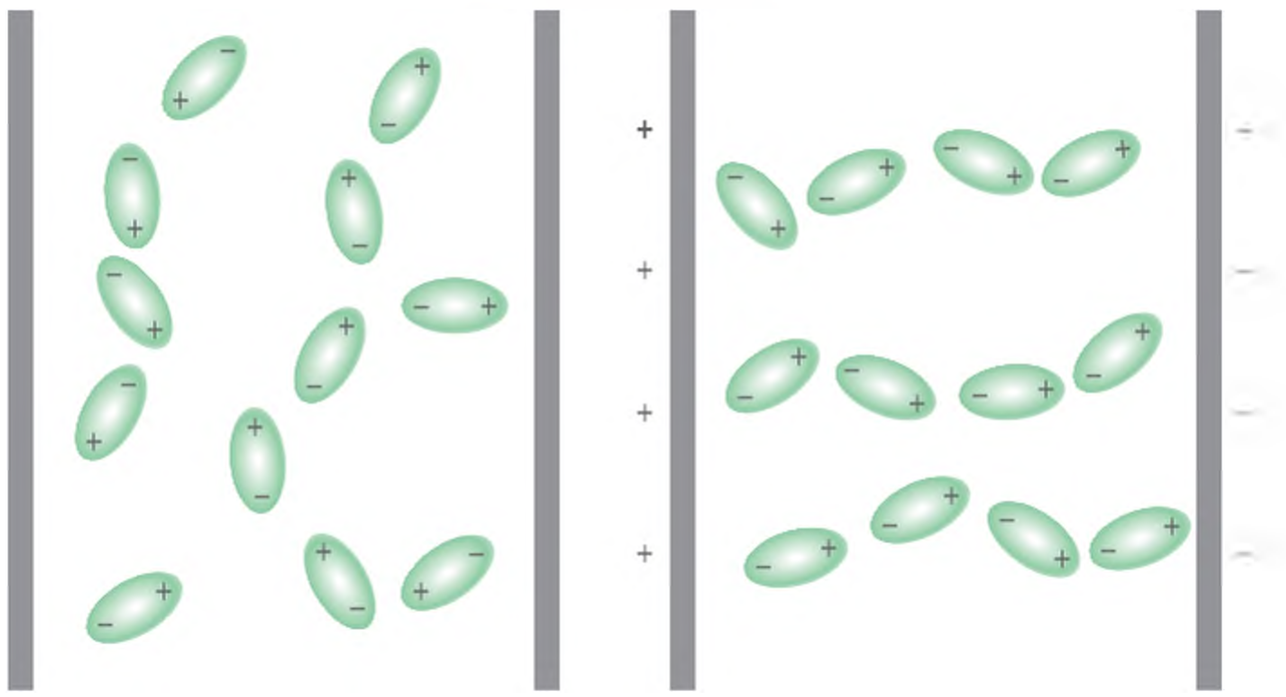
Oluşan yük ayrımı şöyle gösterilebilir:



Burada δ (delta) kısmi yükü gösterir. Bu yük ayrımı elektrik alanı içinde doğrulanabilir (Şekil 10.3). Elektrik alanı uygulandığında, HF moleküllerinin negatif uçları pozitif plakaya, pozitif uçları da negatif plakaya doğru yönlenirler. Moleküllerin bu yönlenmesi deneysel olarak tespit edilebilir.

Bir bağın polarlığının nicel ölçümü ***dipol moment (μ)*** tir. *Dipol moment, Q yükü ile yükler arasındaki uzaklığın (r) çarpımına eşittir:*

$$\mu = Q \times r \tag{10.1}$$



(a) (b)

Şekil 10.3 *Polar moleküllerin (a) elektrik alanı uygulanmadığında, (b) elektrik alanı uygulandığındaki davranışları. Polar olmayan moleküler elektrik alanından etkilenmez.*

HF gibi iki atomlu molekülde, Q yükü $\delta+$ ve $\delta-$'ya eşittir.

Elektriksel nötralliği korumak için, elektriksel olarak nötral olan iki atomlu molekülün zıt taraflarındaki yüklerin hem büyüklükleri hemde işaretleri eşit olmak zorundadır. Burada, [Eşitlik (10.1)'de], Q sadece yükün büyüklüğünü gösterir ve işaretini göstermez. Bu yüzden μ daima pozitiftir. Dipol momentler genellikle, Alman kökenli Amerikan kimyacı ve fizikçi Peter Debye[1] anısına debye (D) birimi ile verilir. 1 D için dönüşüm faktörü şöyledir:

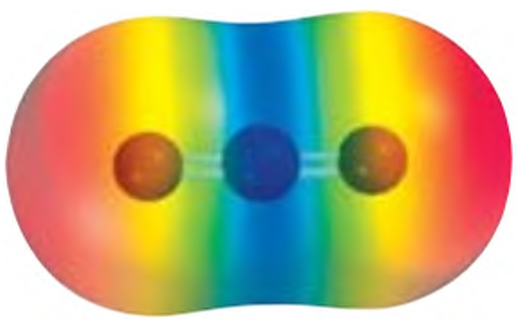
$$1\ \text{D} = 3{,}336 \times 10^{-30}\ \text{C m}$$

Animasyon
Moleküllerin Polarlığı

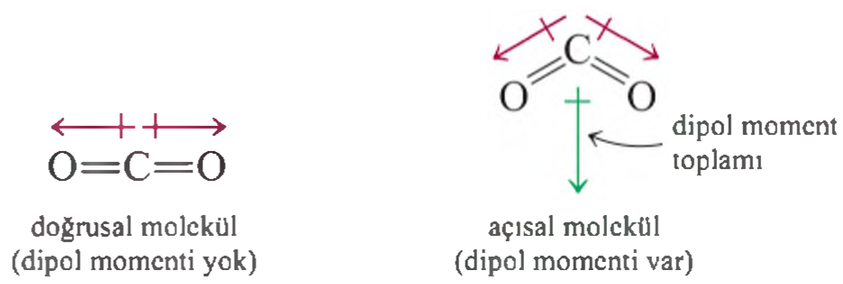
Burada C coulomb, m metredir.

Farklı elementlerin atomlarını içeren iki atomlu moleküller (örneğin, HCl, CO ve NO) dipol *momentlere sahiptir* ve ***polar moleküller*** olarak adlandırılırlar. *Aynı* elementin atomlarını içeren iki atomlu moleküller ise (örneğin, H_2, O_2 ve F_2) ***polar olmayan moleküllere*** örneklerdir. Çünkü bu tür moleküllerin *dipol momentleri yoktur*. Üç ya da daha çok atomdan oluşan moleküllerin dipol momentlerinin olup olmadıklarının belirlenmesi için, hem bağların polarlıklarının hem de molekül geometrilerinin bilinmesi gerekir. Polar bağları olsa bile molekülün bir dipol momenti olmayabilir. Örneğin, karbon dioksit (CO_2), üç atomlu bir moleküldür, dolayısıyla geometrisi doğrusal ya da açısal olabilir:

Animasyon
Molekül Şeklinin Polarlığa Etkisi



Her bir karbon-oksijen bağı polardır ve elektron yoğunluğu daha elektronegatif olan oksijen atomuna kaymıştır. Ancak, doğrusal molekul geometrisinin bir sonucu olarak iki bağ momenti birbirini götürür.



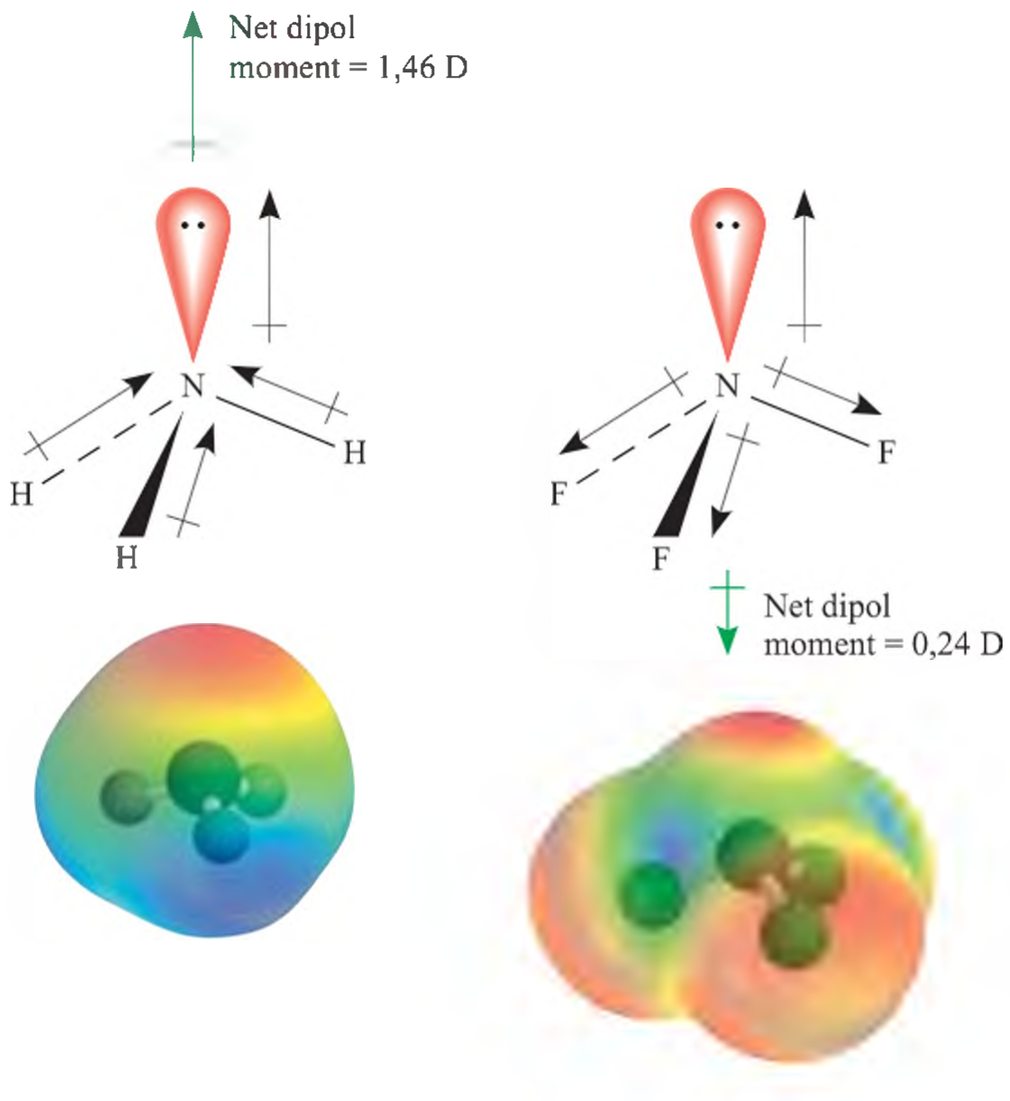
VSEPR modeli CO_2 nin doğrusal olduğunu öngörür.

Molekül üzerindeki oklar, daha az elektronegatif olan karbon atomundan daha fazla elektronegatif olan oksijen atomuna doğru elektron yoğunluğu kaymasını gösterir. Yukarıda verilen her iki durumda da molekülün dipol momenti iki bağın momentinden, yani polar C=O bağlarındaki dipol momentlerden kaynaklanır. Bağ momenti hem büyüklük hem de yön bakımından vektörel bir *niceliktir*. Ölçülen dipol moment bağ momentlerinin vektörel toplamıdır. CO_2'de iki bağın momenti eşit büyüklüktedir. Doğrusal CO_2 molekülünde iki zıt yönde yönlenirler ve oluşan net dipol moment sıfır olmalıdır. Diğer taraftan, eğer CO_2 molekülü açısal olsaydı, iki bağ momenti birbirini kısmen güçlendirecek ve molekülün net bir dipol momenti olacaktı. Deneysel olarak karbon dioksitin bir dipol momentinin olmadığı bulunmuştur. Buradan, karbon dioksit molekülünün doğrusal olduğu sonucunu çıkarırız. Karbon dioksitin doğrusal yapısı başka deneysel ölçümlerle de kanıtlanmıştır.

Şekil 10.4'de gösterilen NH_3 ve NF_3 moleküllerini gözönüne alalım. Her iki durumda da, merkez N atomunun bir yalın elektron çifti vardır. Bunun yük yoğunluğu N atomundan uzağa doğrudur. Şekil 9.5'den N atomunun H atomundan ve F atomunun da N atomundan daha elektronegatif olduğunu biliyoruz. Bu nedenle, NH_3'de elektron yoğunluğu N atomuna doğru kaydığından bu dipol momente daha çok katkıda bulunur. NF bağ momentleri ise, N atomundan uzağa doğru yönlenmiştir ve dipol momente yalın elektron çiftinin katkısını baskılamaktadırlar. Buna göre, NH_3'de oluşan dipol moment NF_3'dekinden daha fazladır.

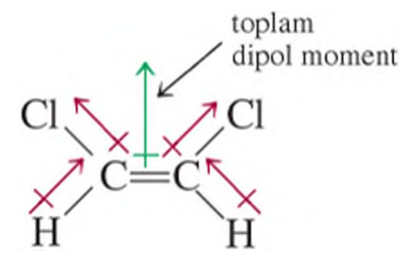
Dipol momentler, aynı molekül formülüne sahip ancak farklı yapıları olan molekülleri ayırdetmek için de kullanılabilir. Örneğin, aşağıdaki moleküllerin her ikisi de

[1]Peter Joseph William Debye (1884-1966). Alman kökenli Amerikan fizikçisi ve kimyacısı. Debye molekül yapı, polimer kimyası, X-ışınları analizi ve elektrolit çözeltiler ile ilgili çalışmalarıyla birçok önemli katkılar yapmıştır. 1936'da Nobel Kimya ödülü almıştır.

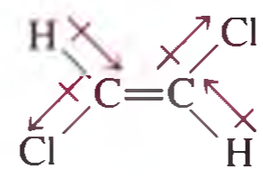


Şekil 10.4 *NH_3 ve NF_3'de bağ momentleri ve net bağ momentleri. Elektrostatik bağ haritası, bu moleküllerdeki elektron yoğunluğu dağılımlarını gösterir.*

aynı molekül formülüne ($C_2H_2Cl_2$), aynı sayıda ve aynı türde bağlara sahiptirler. Ancak bunların molekül yapıları farklıdır:



cis-dikloretilen
μ = 1,89 D

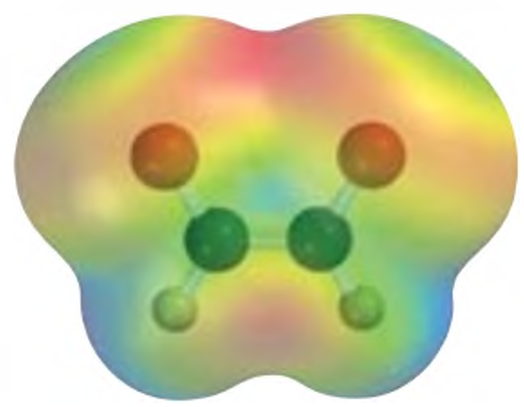


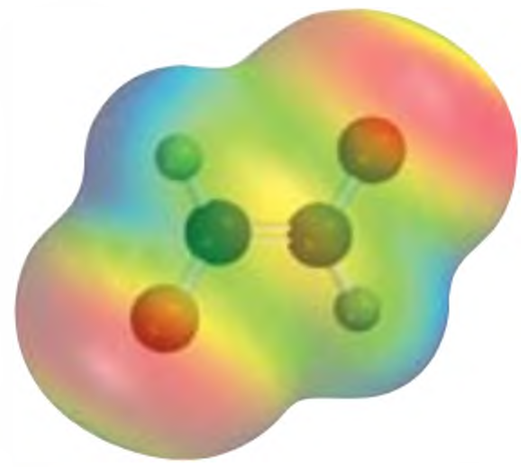
trans-dikloretilen
μ = 0

Yukarıda verilen moleküllerden *cis*-dikloretilen polar bir molekül iken, *trans*-dikloretilen değildir. Bu iki molekül, dipol moment ölçümleriyle kolayca ayırdedilebilir. Ayrıca Bölüm 11'de göreceğimiz gibi, moleküllerarası kuvvetlerin büyüklüğü, molekülün dipol momentinin olup olmamasıyla doğrudan bağlantılıdır. Çizelge 10.3 de çeşitli polar moleküllerin dipol momentleri verilmektedir.

Çizelge 10.3 **Bazı Polar Moleküllerin Dipol Momentleri**

Molekül	Geometri	Dipol moment (D)
HF	Doğrusal	1,92
HCl	Doğrusal	1,08
HBr	Doğrusal	0,78
HI	Doğrusal	0,38
H_2O	Açısal	1,87
H_2S	Açısal	1,10
NH_3	Üçgen piramit	1,46
SO_2	Açısal	1,60



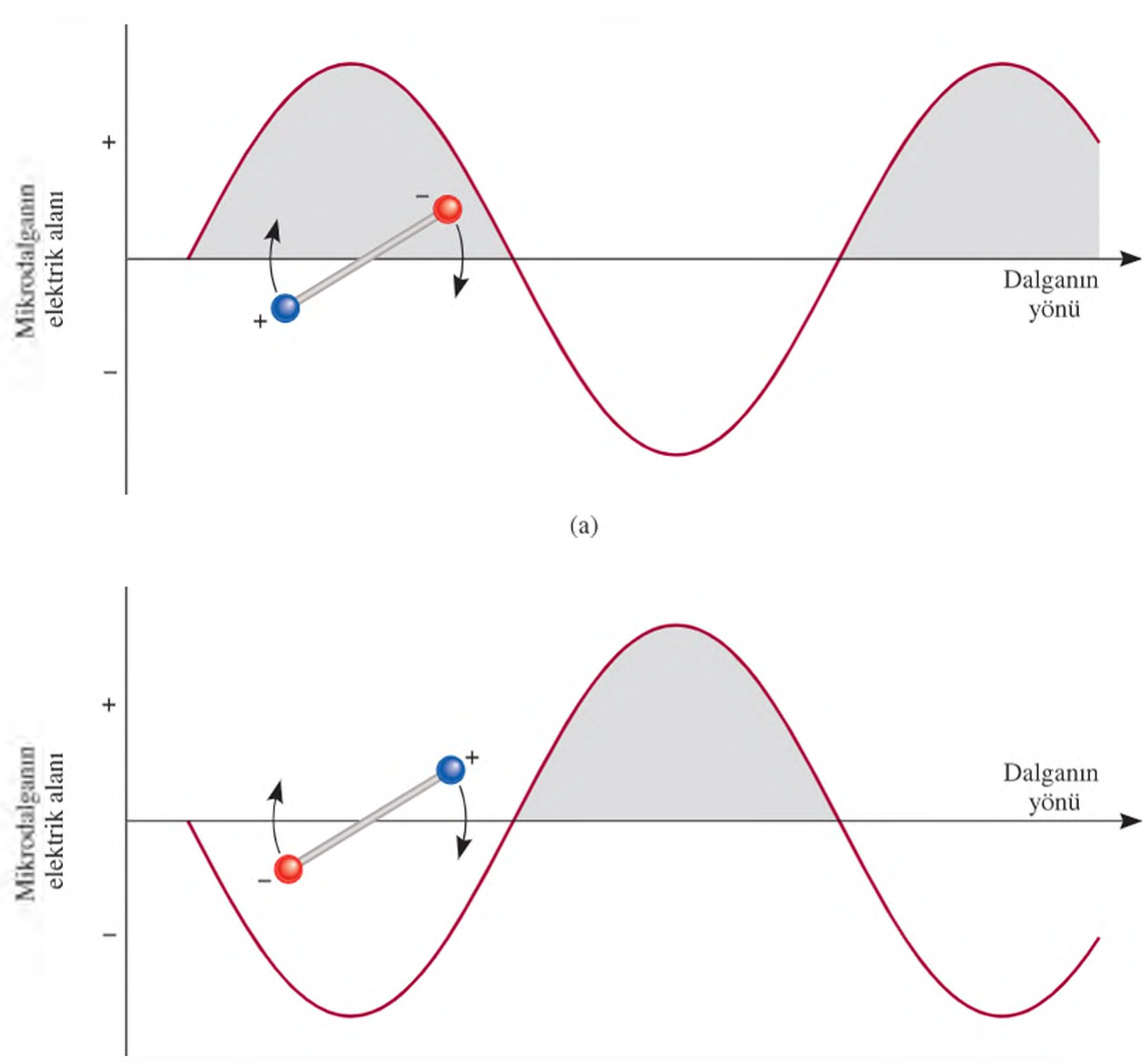


cis-dikloretilen de (üstteki), bağ momentleri birbirini kuvvetlendirdiği için molekül polardır. Trans-dikloretilen de tersi geçerli olduğu için molekül polar değildir.

Mikrodalga Fırınlar – Dipol Momentler

Mikrodalga fırınlar 40 yıldan bu yana her yerde uygulama alanı bulmuştur. Mikrodalga teknolojisi bize yiyecekleri klasik yöntemlerden çok daha hızlı çözme ve pişirme olanakları sunmuştur. Peki, mikrodalgalar yiyecekleri bu kadar çabuk nasıl ısıtmaktadır?

Bölüm 7'de mikrodalgaların elektromanyetik ışıma şekillerinden biri olduğunu görmüştük (Şekil 7.3'e bakınız). Mikrodalgalar radar teknolojisinin geliştiği II. Dünya Savaşı sırasında keşfedilen bir magnetron tarafından oluşturulur.



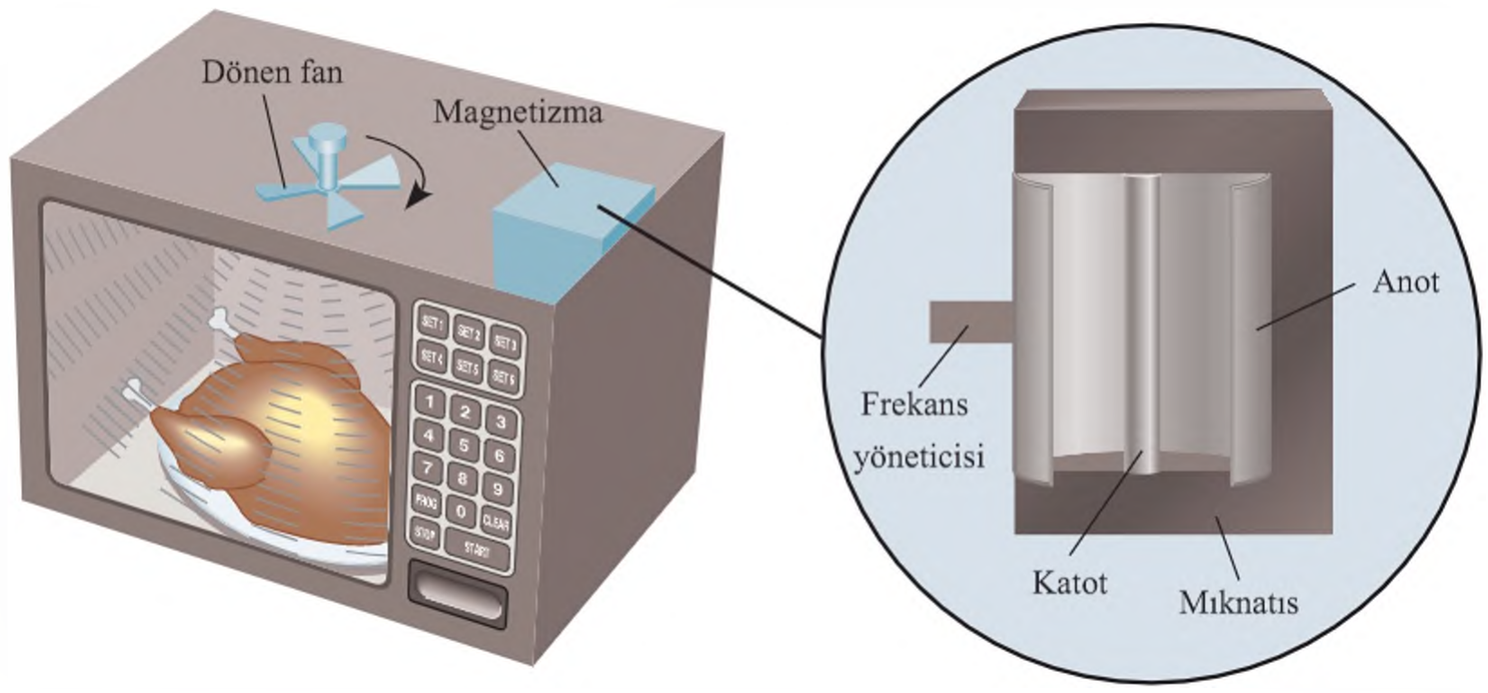
Mikrodalganın elektrik alan bileşeni ile bir polar molekül arasındaki etkileşme. (a) Dipolün negatif ucu dalganın yayılmasını izler(pozitif bölge) ve saat yönünde döner. (b) Molekül yeni konuma döndükten sonra, ışıma da sonraki döngüsü boyunca hareket eder, dipolün negatif ucu yukarı itilirken pozitif ucu dalganın negatif bölgesine doğru hareket edecektir. Böylece, molekül çok daha hızlı dönecektir. Polar olmayan moleküllerde böyle bir etkileşim oluşamaz.

Magnetron at nalı şeklinde bir manyet ile kaplanmış içi boş bir silindirdir. Silindirin merkezinde bir katot çubuğu vardır. Silindirin duvarları bir anot olarak davranır. Isıtıldığı zaman, katot anoda doğru hareket eden elektronları yayar. Manyetik alan elektronları dairesel bir yolda hareket etmeye zorlar. Yüklü parçacıkların bu hareketi mikrodalgaları oluşturur. Pişirme için bu 2,45GHz ($2,45 \times 10^{9}$ Hz) değerine ayarlanır. Bir dalga yönlendiricisi mikrodalgaları pişirme kısmına yönlendirir Dönen bir fan mikrodalgaları fırının tüm kısımlarına yansıtır.

Bir mikrodalga fırında pişirme işlemi, ışımanın elektrik alan bileşeni ile yiyecekteki polar moleküller(çoğunlukla gıdalardaki su) arasındaki etkileşim ile oluşur. Tüm moleküller oda sıcaklığında dönme hareketleri yapar. Eğer ışımanın frekansı moleküler dönmeninkine eşit olursa mikrodalgadan polar moleküle enerji aktarılır. Sonuç olarak molekül daha hızlı dönecektir. Bu, bir gazda olduğu gibidir. Yoğun bir halde (örneğin yiyecek içinde), bir molekül serbest dönme yapamaz. Ancak, mikrodalganın salınım alanıyla dipol momentini yönlendirebilecek bir kuvvet (dönmeyi sağlayacak bir kuvvet) uygulanabilir. Sonuç olarak moleküller arasında sürtünme vardır ve bu yiyeceklerde ısınma olarak ortaya çıkar.

Bir mikrodalga fırının yiyecekleri böyle hızlı pişirmesinin nedeni, ışımanın polar olmayan moleküller tarafından soğurulmaması ve bu yüzden yiyeceğin farklı taraflarına aynı zamanda ulaşabilmesidir. (su miktarına bağlı olarak, mikrodalgalar birkaç inç derinliğe kadar ulaşabilir). Klasik bir fırında, ısı sadece iletildiği için yiyeceklerin orta kısımlarına çok yavaş ulaşır. Bu ısı iletimi sıcak hava moleküllerinden yiyecekteki daha soğuk moleküllere tabaka tabaka aktarıldığından bu çok yavaş bir işlemdir.

Verilen şu hususlar bir mikrodalga fırının çalışmasına ilişkindir. Plastikler ve pyrex camlar polar molekül içermez, bu nedenle mikrodalga ışımasından etkilenmez (köpük ve bazı plastikler mikrodalgada kullanılmaz, çünkü yiyeceğin ısınmasıyla erirler). Metaller mikrodalgayı yansıtarak yiyecekler üzerinde perdeleme yapar ve muhtemelen enerji mikrodalga yansıtıcısına geri dönerek aşırı yüklenmeye neden olur. Mikrodalgalar metaldeki bir akımı indükleyebilir. Bu davranış kap ile fırın dibi ya da duvarları arasında kıvılcımlı sıçramalara neden olabilir. Son olarak, su molekülleri buz halindeyken belli bir sabit konumda olduğundan dönme hareketi yapamamasına rağmen donmuş yiyecekleri mikrodalga fırında çözebiliriz. Bunun nedeni oda sıcaklığında donmuş yiyeceğin yüzeyinde hemen ince bir film tabakası şeklinde sıvı su oluşması ve film içindeki hareketli moleküllerin çözme işlemini başlatacak ısınmayı soğurabilmesidir.



Bir mikrodalga fırın.Magnetron tarafından oluşturulan mikrodalgalar dönen fan yardımıyla fırının her yerine yansıtılır.

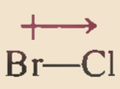
Molekül geometrisinin bilinmesi durumunda, molekülün dipol momentinin olup olmadığının nasıl anlaşılacağı Örnek 10.2'de göstermektedir.

Örnek 10.2

Verilen şu moleküllerin herbirinin dipol momente sahip olup olmadıklarını öngörünüz (a) BrCl, (b) BF_3 (üçgen düzlem), (c) CH_2Cl_2 (dörtyüzlü).

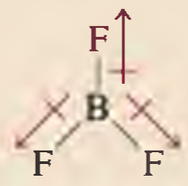
İzlenecek Yol Bir molekülün dipol momente sahip olmasının hem içerdiği elementlerin elektronegatiflikleri arasındaki farka, hem de geometrisine bağlı olduğunu anımsayınız. Bir molekül polar bağlar içerebilir (bağlı atomların elektronegatiflikleri farklı ise), ancak simetrik bir geometrik yapıya sahipse dipol momenti olmayabilir.

Çözüm (a) Brom klorür iki atomlu olduğu için geometrisi doğrusaldır. Klor bromdan daha elektronegatiftir (Şekil 9.5'e bakınız) ve buna göre BrCl polar olup negatif uçta klor bulunur.



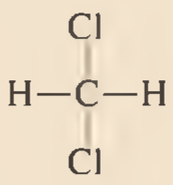
Bu yüzden, molekülün bir dipol momente sahiptir. Gerçekte farklı elementler içeren bütün iki atomlu moleküller bir dipol momente sahiptirler.

(b) Flor, bordan daha elektronegatif olduğu için BF_3 (bortriflorür)'deki her B—F bağı polardır ve üç bağın da momenti eşittir. Ancak, düzlem üçgenin simetrisi nedeniyle üç bağın momentleri birbirini yok ederler.

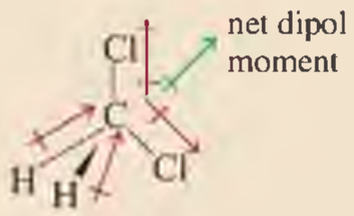


Üç bağ, bir cismin eşit momentlerle yukarıda gösterilen yönlerde çekilmesine benzer. Eğer kuvvetler eşitse, cisim hareket etmeyecektir. Sonuç olarak, BF_3'ün dipol momenti yoktur. Polar olmayan bir moleküldür.

(c) CH_2Cl_2(metilen klorür)'ün Lewis yapısı aşağıdadır:

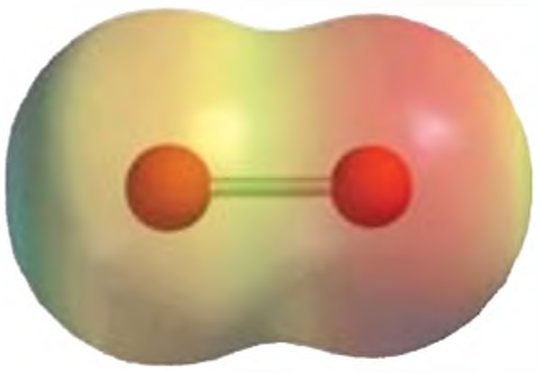


Bu molekül düzgün dört yüzlü geometriye sahip olan CH_4 molekülüne benzer. Ancak, tüm bağlar aynı değildir. Üç farklı bağ açısı vardır: HCH, HCCl ve ClCCl. Bu bağ açıları birbirine yakındır fakat $109,5^0$ ye eşit değildir. Klor, karbondan karbon da hidrojenden daha elektronegatif olduğu için bağ momentleri birbirini götürmez. Molekülün net bir dipol momenti vardır:

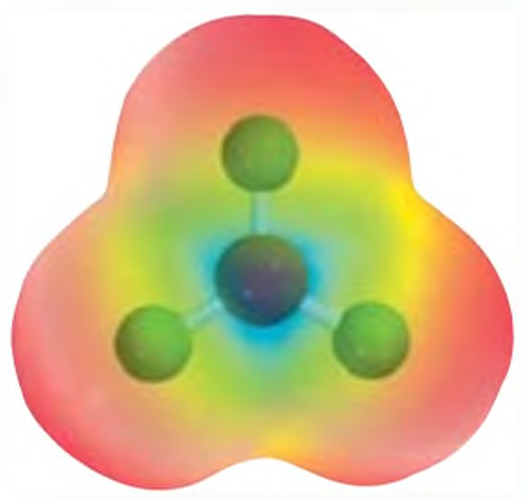


Bu yüzden CH_2Cl_2 polar bir moleküldür.

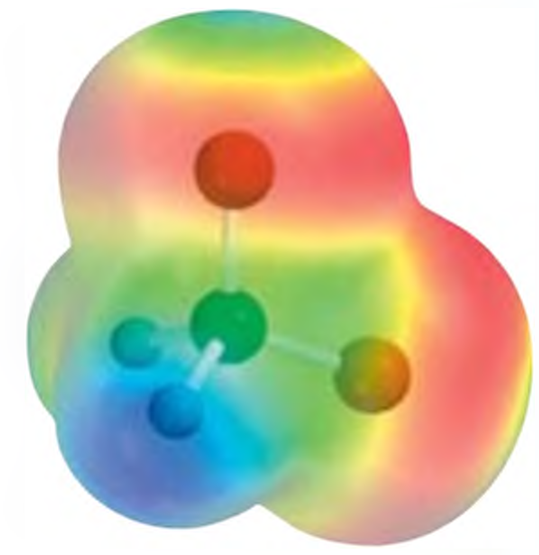
Alıştırma $AlCl_3$'ün bir dipol momenti var mıdır?



Elektrostatik potansiyel haritası, BrCl molekülünde elektron yoğunluğunun Cl atomuna doğru kaydığını göstermektedir.



Elektrostatik potansiyel haritası, BF_3 molekülünde elektron yoğunluğunun simetrik dağıldığını gösterir.



CH_2Cl_2 için elektrostatik potansiyel haritası. Elektron yoğunluğu elektronegatif olan Cl atomlarına doğru kaymıştır.

Kavramların Değerlendirilmesi

Karbon dioksit doğrusal bir geometriye sahiptir ve polar değildir. Ancak molekülün eğilme ve gerilme hareketlerinin de bir dipol moment oluşturabileceğini biliyoruz. CO_2 için bu zıtlığı nasıl açıklarsınız?

10.3 Değerlik Bağ Kuramı

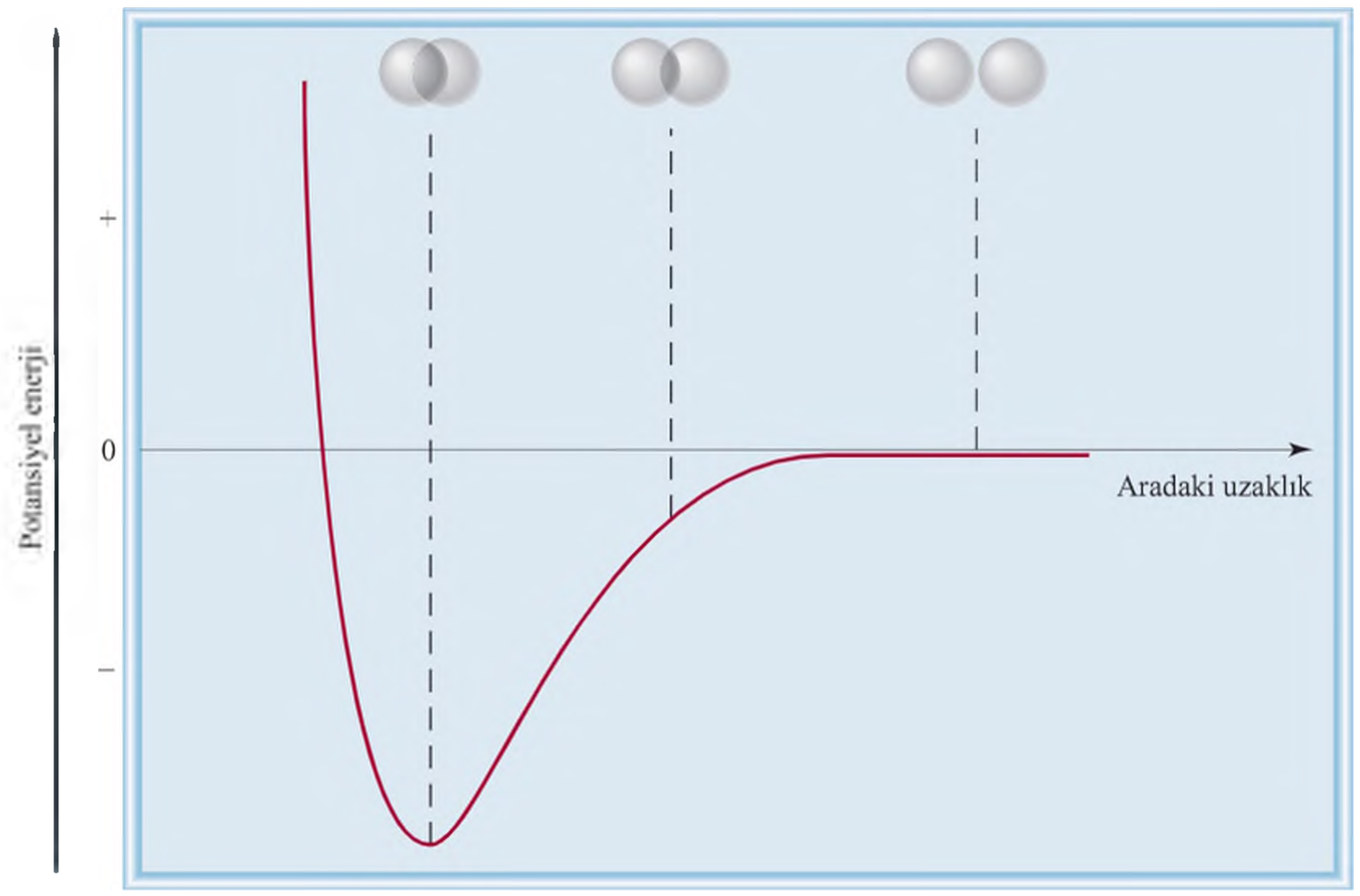
VSEPR modeli, daha çok Lewis yapılarına dayanmakta olup, molekül geometrilerini öngörmek için bağıl olarak basit bir yöntemdir. Fakat daha önce işaret edildiği gibi, Lewis kuramı kimyasal bağları tam olarak açıklayamaz. Bir kovalent bağın oluşumunu, elektronları eşlendirerek yapması doğru yönde ilk adımdır, ancak yeterli değildir. Örneğin Lewis kuramı, H_2 molekülünde H atomları arasında bulunan tek bağları ve F_2 molekülünde F atomları arasında bulunan tek bağları iki elektronun ortaklanması olarak tanımlar. Ancak, moleküller çok farklı bağ enerjilerine ve bağ uzunluklarına sahiptirler (H_2 için 436,4 kJ/mol ve 74 pm; F_2 için 150,6 kJ/mol ve 142 pm). Bu ve birçok başka faktörler Lewis kuramıyla açıklanamaz. Kimyasal bağ oluşumunun daha kesin açıklamasını yapmak için kuantum mekaniğine bakmak gerekir. Gerçekte, kimyasal bağın kuantum mekaniksel olarak incelenmesi aynı zamanda molekül geometrilerini anlamayı da sağlar.

Kovalent bağ oluşumunu ve moleküllerin elektronik yapılarını açıklamak için iki kuantum mekaniği kuramı kullanılmaktadır. *Değerlik bağ (VB) kuramı* bir moleküldeki elektronların moleküle ait atom orbitallerini işgal ettiğini varsayar. Bu bizim bağ oluşumunda yer alan atomları dikkate almamızı sağlar. *Molekül orbital (MO) kuramı* olarak adlandırılan ikinci kuram, atom orbitallerinden molekül orbitallerinin oluştuğunu kabul eder. Her iki kuram da bağ oluşumunu tüm yönleriyle ve tam olarak açıklayamaz. Ancak birçok molekül özelliklerini anlamamıza katkıda bulunur.

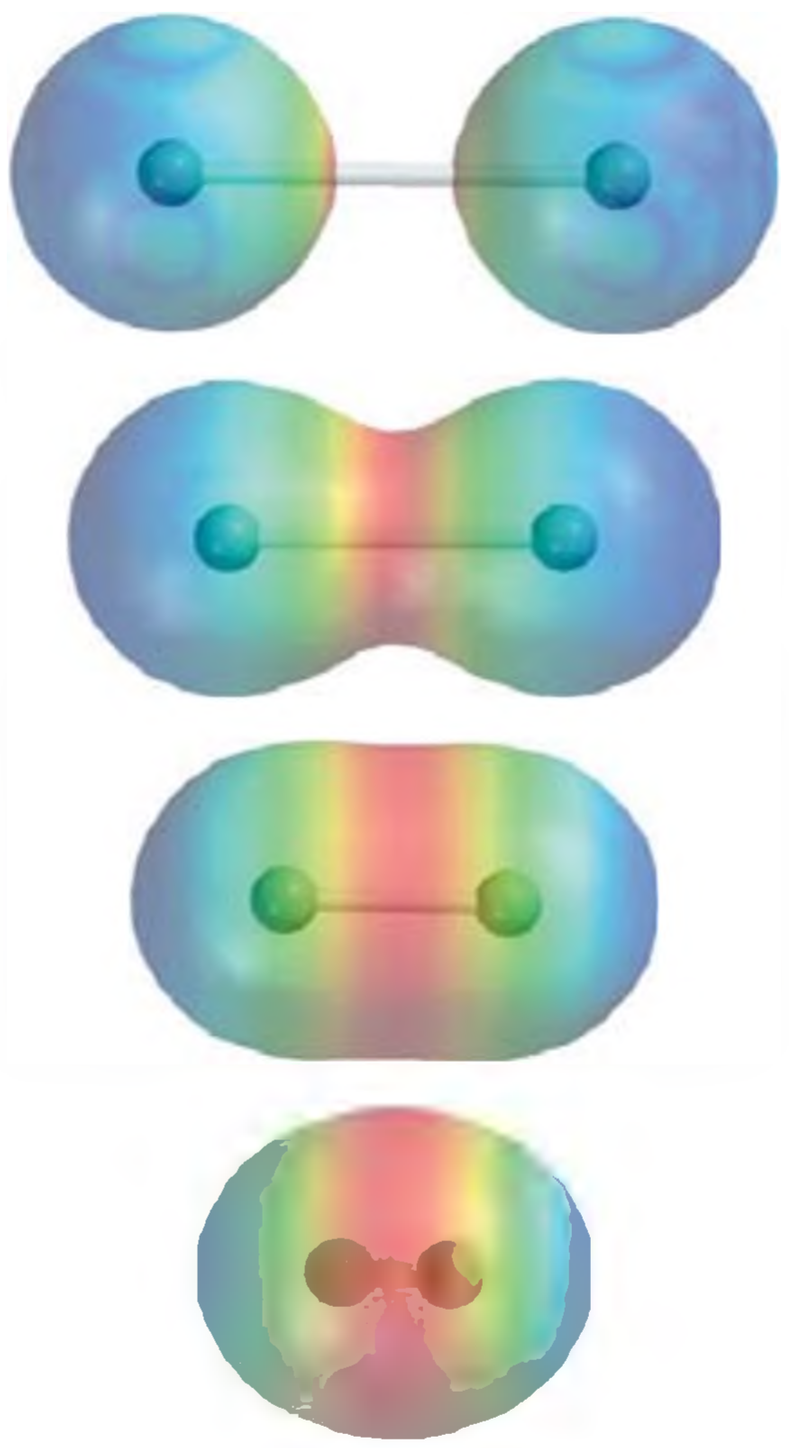
İki hidrojen atomundan H_2 molekülünün oluşmasını ele alalım ve değerlik bağ kuramıyla başlayalım. Lewis kuramı H—H bağını H atomlarındaki iki elektronun eşleşmesi olarak tanımlar. Değerlik bağ kuramına göre ise H—H kovalent bağı, her iki H atomunun 1*s* orbitallerinin *örtüşmesiyle* oluşur. Örtüşme iki orbitalin uzayda ortak bir bölgeyi paylaşması anlamında kullanılmaktadır.

İki H atomu bağ oluşturmak üzere birbirine doğru yaklaştıkça ne olur? Başlangıçta, iki atom birbirinden uzaktayken herhangi bir etkileşim yoktur. Bu sistemin potansiyel enerjisi yani iki H atomunun potansiyel enerjisi sıfırdır. Atomlar birbirine yaklaştıkça her elektron diğer atomun çekirdeği tarafından çekilir. Aynı zamanda hem elektronlar hem de çekirdekler birbirini iter. Atomlar ayrı ayrı iken çekme itmeden daha kuvvetlidir. Öyle ki, sistemin potansiyel enerjisi atomlar birbirine yaklaştıkça azalır yani negatif olur(Şekil 10.5). Bu eğilim, potansiyel enerji bir minimum değere ulaşıncaya kadar sürer. Bu noktada, sistem en düşük potansiyel enerjiye sahip olduğunda en kararlı haldedir. Bu durum, 1*s* orbitallerinin etkin örtüşmesine ve kararlı bir H_2 molekülünün oluşumasına karşılık gelir. Eğer çekirdekler arası uzaklık daha da azalırsa, potansiyel enerji hızla artar ve sonuçta artan elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek itmeleri nedeniyle pozitif olur. Enerjinin korunumu yasasına göre, H_2 oluşumuyla potansiyel enerjideki azalma, dışarıya enerji verilmesiyle mümkün olmalıdır. Deneyler de, iki H atomundan bir H_2 oluştuğunda ısı açığa çıktığını göstermiştir. Bunun tersi de doğrudur. Yani, bir H—H bağını kırmak için, moleküle enerji verilmelidir. Şekil 10.6, H_2 molekülünün oluşumunu göstermektedir.

Bir cismin, konumundan dolayı potansiyel enerjiye sahip olduğunu unutmayınız.



Şekil 10.5 *Aradaki uzaklık ile iki H atomunun potansiyel enerji değişimi. Minimum potansiyel enerji noktasında, H_2 molekülü en kararlı halindedir ve bağ uzunluğu 74 pm'dir. Küreler 1s orbitallerini gösterir.*



Şekil 10.6 *Yukarıdan aşağıya doğru: İki H atomu birbirine yaklaşırken 1s orbitalleri etkileşmeye başlar ve her elektron diğer protonun çekimini hissetmeye başlar. İki çekirdek arasında yavaş yavaş elektron yoğunluğu oluşmaya başlar (Kırmızı renk). Sonunda, çekirdeklerarası uzaklık 74 pm olduğunda kararlı bir H_2 molekülü oluşur.*

Buna göre, değerlik bağ kuramı, kimyasal bağ oluşumunu Lewis kuramından daha açık bir şekilde göstermektedir. Değerlik bağ kuramı, sistemin potansiyel enerjisi minimum olduğunda tepkiyen atomlardan kararlı bir molekül oluştuğunu kabul eder. Oysa Lewis kuramı, kimyasal bağ oluşumunda enerji değişimlerini gözönüne almaz.

Atom orbitallerinin örtüşmesi kavramı H_2'den başka diğer iki atomlu moleküllere de aynı şekilde başarıyla uygulanabilir. Örneğin, iki tane F atomundaki $2p$ orbitallerinde bulunan eşleşmemiş elektronlar bir kovalent bağ oluşturmak üzere örtüştüğünde, kararlı bir F_2 molekülü oluşur. Benzer şekilde, HF molekülünün oluşumu, H'in $1s$ orbitali ile F'un $2p$ orbitalinin örtüşmesiyle açıklanabilir. Her iki durumda da, değerlik bağ (VB) kuramı, potansiyel enerjideki değişmeleri tepkimeye giren atomlar arasındaki uzaklığın değişimine bağlı olarak açıklar. Etkileşen orbitaller her zaman aynı olmadığı için H_2, F_2 ve HF'deki bağ enerjileri ve bağ uzunluklarının neden farklı olması gerektiğini de anlayabiliriz. Daha önce belirttiğimiz gibi Lewis kuramı *tüm* kovalent bağların aynı şekilde oluştuğunu kabul eder ve kovalent bağlar arasındaki farkları açıklayamaz.

F atomunun elektron dağılımı s. 308'de verilmiştir.

Kavramların Değerlendirilmesi

Kimyasal bağ oluşumunda Lewis kuramı ile değerlik bağ kuramını karşılaştırınız.

10.4 Atom Orbitallerinin Melezleşmesi

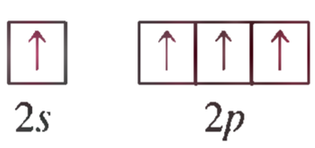
Atom orbitallerinin örtüşmesi kavramı, çok atomlu moleküllere de uygulanabilmelidir. Bununla beraber, molekül geometrisini açıklayabilmek için uygun bir bağlanma şeması verilmelidir. Çok atomlu moleküllerde bağlanmanın VB kuramı ile açıklanmasına ilişkin aşağıdaki üç örneği inceleyelim.

sp^3 Melezleşmesi

CH_4 molekülünü ele alalım. Sadece değerlik elektronlarını dikkate alarak C orbital dizilişini gösterebiliriz.



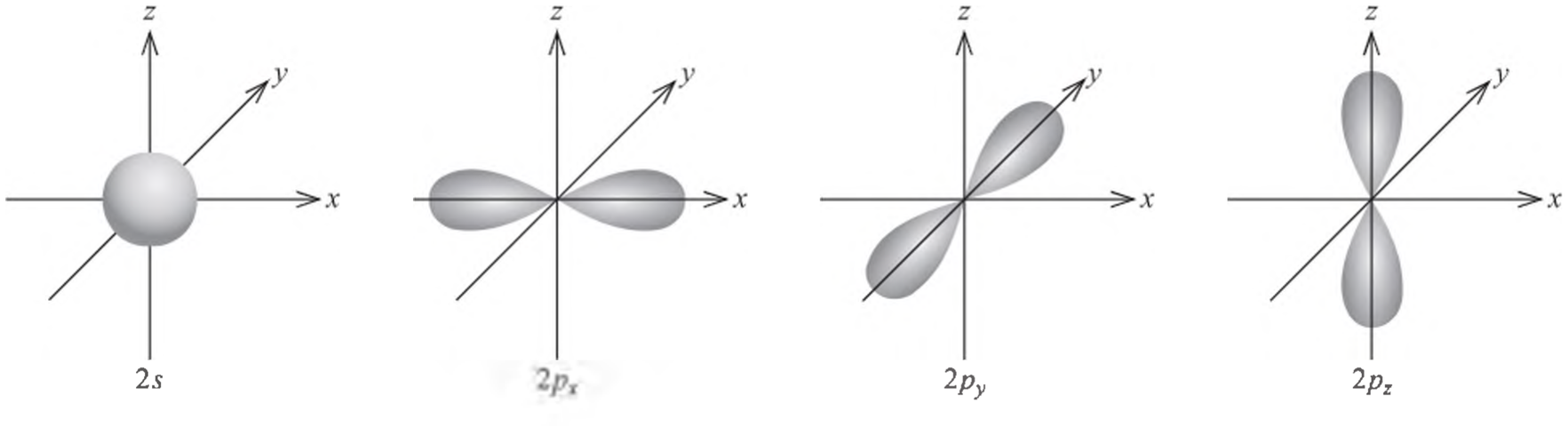
Karbon atomunun iki tane eşleşmemiş elektronu (iki $2p$ orbitalin herbirinde bir tane) olduğu için, temel halde hidrojenle sadece iki bağ yapabilir. Ancak, CH_2 bilinmesine rağmen çok kararsızdır. Metanda dört C—H bağı oluşabilmesi için $2s$ orbitalinden bir elektronun $2p$ orbitaline uyarılması gerekir.



Bu durumda C'da dört C—H bağı oluşturabilecek kadar, yani dört eşleşmemiş elektron vardır. Eğer p orbitalleri üç bağ oluştursaydı, geometri yanlış olurdu. Çünkü bu durumda üç HCH bağ açısı 90° olmalıydı(C'daki üç $2p$ orbitalini birbirine dik olduğunu hatırlayınız). Halbuki, CH_4'deki HCH açılarının *hepsi* 109,5° dir.

VB kuramı metandaki (CH_4) bu bağlanmayı açıklamak için, düşünsel ***melez orbitallerini*** kullanır. Bunlar *aynı atomun iki ya da daha çok eşdeğer olmayan orbitalle-*

Animasyon Melezleşme

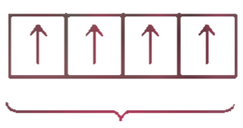


Şekil 10.7 *Dört adet sp^3 melez orbitalinin bir 2s ve üç 2p orbitalinden oluşumu. sp^3 orbitalleri köşelere yönelmişlerdir.*

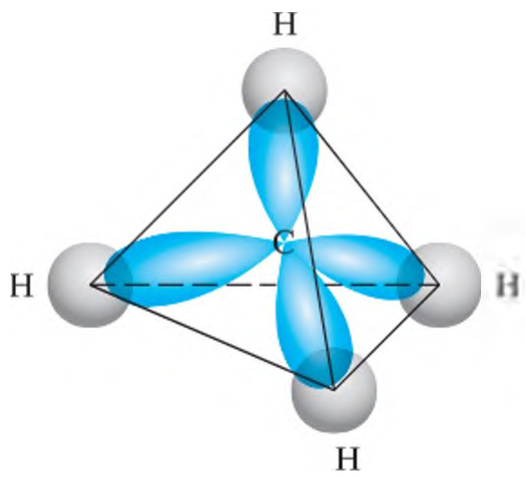
Animasyon
Molekül Şekli ve Orbital Hidridleşmesi

rinin, bağ oluşumu için elde edilen atomik orbitalleridir. ***Melezleşme****, bir atomda (genellikle bir merkez atom) atom orbitallerinin karışmasıyla melez orbitallerin oluşturulması için* kullanılan bir terimdir. Karbon atomunun bir 2*s* orbitali ile üç 2*p* orbitalinin karışması sonucu, dört eşdeğer melez orbitali oluşturulabilir:

sp^3 "s-p üç." diye okunur



sp^3 orbitalleri



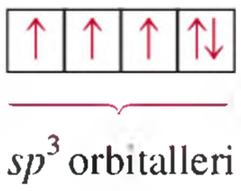
Şekil 10.8 *CH_4'de karbonun sp^3 melez orbitalleri ile hidrojenlerin 1s orbitalleri arasında dört bağın oluşması. Küçük loplar gösterilmemiştir.*

Yeni orbitaller bir *s* ve üç *p* orbitalinden oluştuğu için sp^3 melez orbitalleri olarak adlandırılır. sp^3 orbitallerinin şekli ve yönlenmesi Şekil 10.7'de gösterilmektedir. Bu dört melez orbital, bir düzgün dörtyüzlünün köşelerine doğru yönlenir. Şekil 10.8. karbonun sp^3 melez orbitalleri ile hidrojenlerin 1*s* orbitalleri arasında dört kovalent bağ oluşumunu göstermekteir. Buna göre, CH_4 dörtyüzlü bir şekle sahiptir ve tüm HCH açıları 109,5° dir. Melezleşmenin olabilmesi için enerji gereklidir. Bu enerji C—H bağlarının oluşmasıyla açığa çıkan enerjiyle fazlasıyla karşılanır (Bağ oluşumunun ekzotermik bir işlem olduğunu anımsayınız).

Aşağıdaki benzetme melezleşmenin anlaşılması için kullanışlıdır: Herbiri 50 mL olan beherlerin birinde kırmızı diğer üçünde de mavi renkli çözeltimiz olsun. Kırmızı çözelti bir 2*s* orbitaline. mavi çözeltiler ise üç 2*p* orbitaline karşılık gelsin. Dört eşit hacim de, 4 ayrı orbitali göstersin. Çözeltileri karıştırırsak 200 mL mor bir çözelti elde ederiz. Bunu 50 mL'lik dört eşit kısma ayırabiliriz (yani melezleşme işlemi dört sp^3 or-

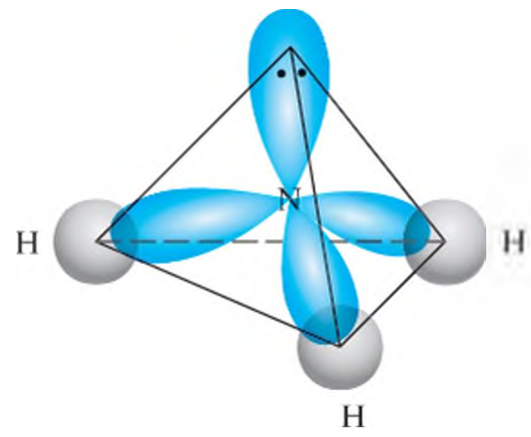
bitali oluşturur). Mor renk, kırmızı ve mavi renklerin bir karışımı olduğu gibi, sp^3 melez orbitalleri de hem *s* hem de *p* orbitallerinin özelliklerine sahiptir.

sp^3 melezleşmesine başka bir örnek de amonyaktır (NH_3). Dört elektron çiftinin dörtyüzlü olarak düzenlenmesi gerektiği, Çizelge 10.1'de verilmektedir. Öyle ki, NH_3'deki bağlanma, CH_4'deki C gibi. N'un sp^3 şeklinde melezleştiği varsayılarak açıklanabilir. N'un temel hal elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^3$ tür. sp^3 olarak melezleşen N atomu için orbital diyagramı şöyledir:



sp^3 orbitalleri

Dört melez orbitalden üçü N—H kovalent bağlarını oluşturur. Dördüncü melez orbital ise azot üzerinde yalın elektron çift olarak yer alır (Şekil 10.9). Bağlayıcı orbitallerdeki elektronlarla yalın elektronlar arasındaki itme HNH bağ açısını 109,5° den 107,3° ye düşürür.

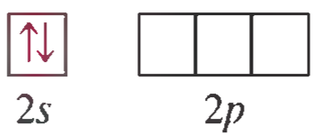


Şekil 10.9 *NH_3'de sp^3 olarak melezleşen N atomu. Üç sp^3 melez orbitali H atomlarıyla bağ oluşturur. Dördüncüsü ise azotun üzerinde yalın elektron çifti olarak yer alır.*

Melezleşme ile VSEPR modeli arasındaki ilişkiyi anlamak önemlidir. Elektron çifti düzenlenmesini VSEPR kullanılarak öngördükten sonra, bağlanma şemasını melezleşmeyi kullanarak açıklamalıyız. Eğer VSEPR modeli dörtyüzlü bir elektron çifti düzenlenmesi öngörürse, bir *s* ve üç *p* orbitalinin dört sp^3 melez orbitalini oluşturmak üzere melezleştiğini anlayabiliriz. Aşağıda başka tür melezleşmelere örnekler verilmiştir.

sp Melezleşmesi

VSEPR ile berilyum klorür ($BeCl_2$) molekülünün doğrusal olduğu öngörülmektedir. Be için değerlik elektronları orbital dizilimi şöyledir.



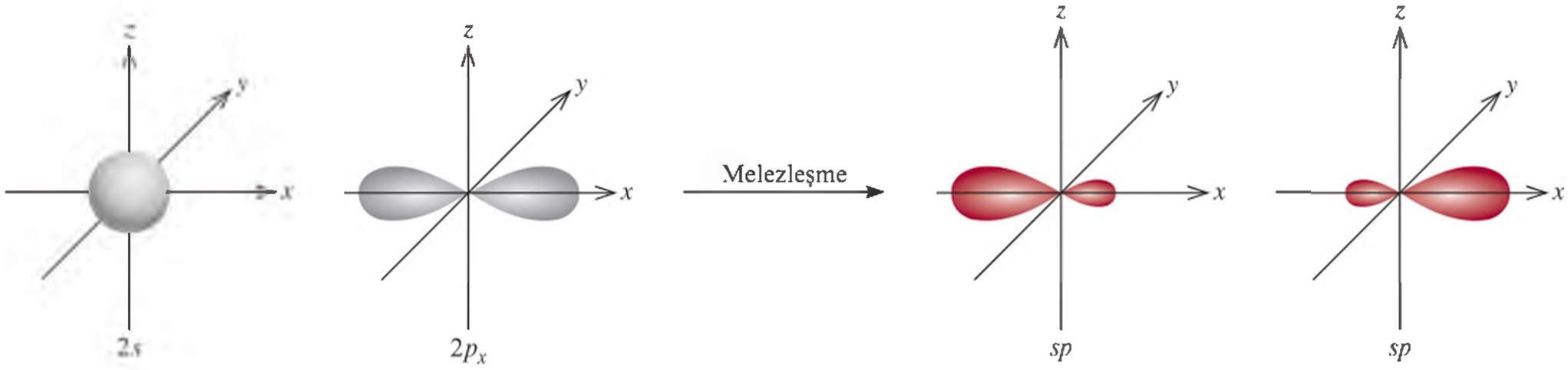
Be'un 2*s* orbitalindeki elektronlar eşleştiğinden, temel halde Be'un Cl'la kovalent bağ oluşturamayacağını biliyoruz. Bu yüzden Be'un bağlanmasını açıklamak için melezleşmeyi kullanmak gerekir. Önce, bir 2*s* elektronunu 2*p* orbitaline uyarırız.



Bu durumda, 2*s* ve 2*p*'de bağ oluşturacak iki Be orbitali vardır. Bu uyarılmış haldeki Be ile iki Cl atomu etkileşirse, bir Cl atomu yukarıdaki 2*s*, diğeri ise 2*p* elektronu ile ortaklaşarak eşdeğer olmayan iki BeCl bağı oluşturacaktır. Ancak, böyle bir taslak deneysel kanıtlara uymamaktadır. Gerçekte, $BeCl_2$ molekülündeki iki BeCl bağı da her yönden aynıdır. Bu yüzden 2*s* ve 2*p* orbitalleri iki eşdeğer *sp* melez orbitalleri oluşturmak üzere karışmalı yani melezleşmelidir:



sp orbitalleri boş 2*p* orbitalleri

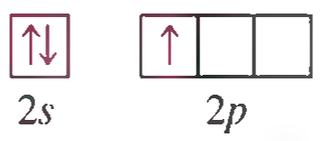


Şekil 10.10 *sp melez orbitallerin oluşumu.*

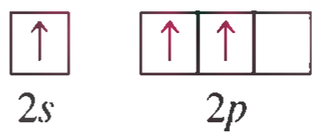
Şekil 10.10, *sp* orbitallerinin şeklini ve yönlenmesini göstermektedir. Bu iki melez orbital arasındaki açı 180° olacak şekilde *x* ekseni boyunca uzanır. Aynı doğru üzerinde yönlenen BeCl bağlarının herbiri Be'un *sp* melez orbitalleri ile Cl'un 2*p* orbitalinin örtüşmesinden oluşur. $BeCl_2$ molekülü doğrusal bir geometriye sahiptir (Şekil 10.11).

sp^2 Melezleşmesi

Şimdi, VSEPR'e göre molekül geometrisinin düzlemsel olduğu bilinen BF_3 (bor triflorür) molekülünü inceleyelim. Sadece değerlik elektronları gözönüne alınırsa, B için aşağıdaki orbital dizilimi yazılır:



Önce, bir 2*s* elektronunu boş *p* orbitallerinden birine uyaralım:



Bu durumda bir 2*s* orbitaliyle iki 2*p* orbitalinin karşılmasından oluşan üç adet sp^2 melez orbitali meydana gelir:

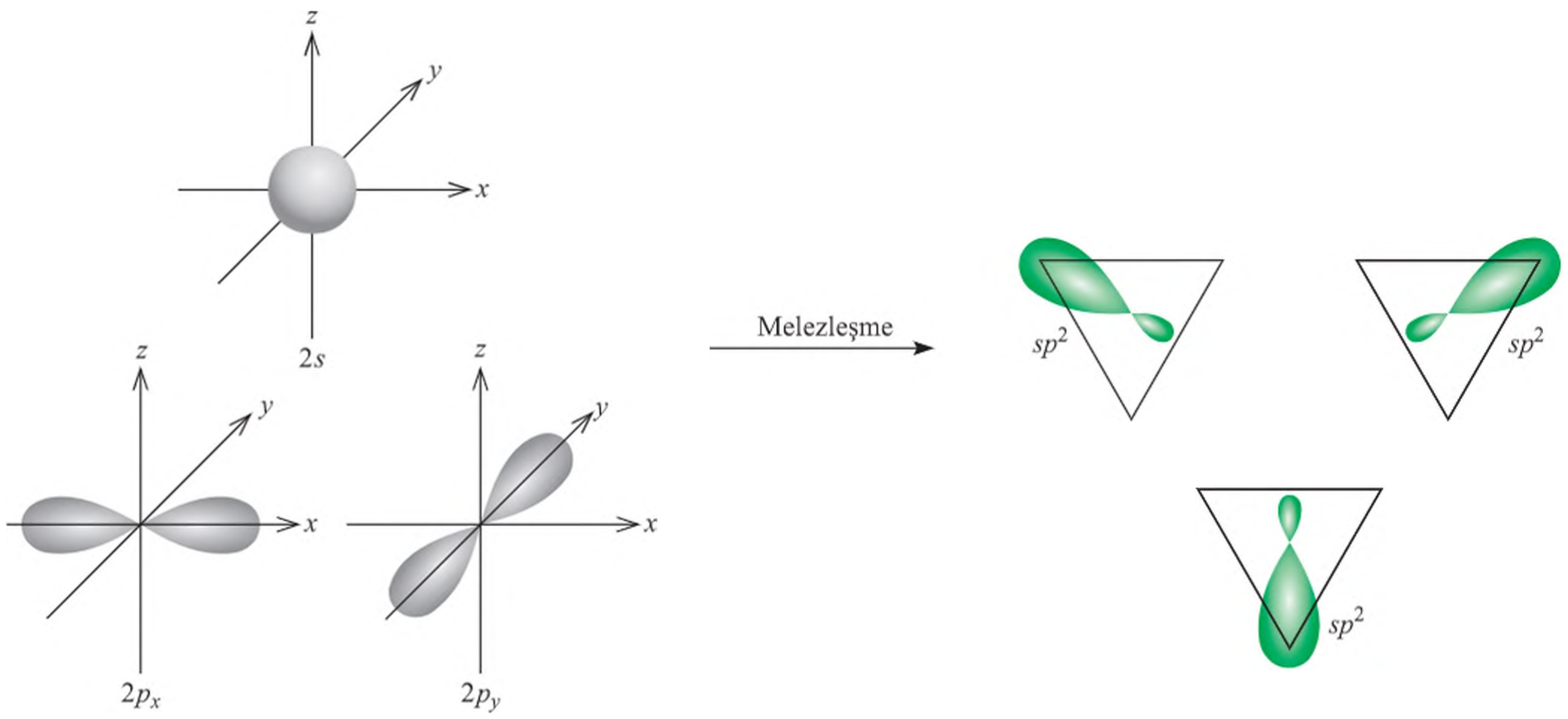


Bu üç sp^2 melez orbitali aynı düzlemde yer alır ve herhangi ikisi arasındaki açı 120° dir (Şekil 10.12). BF bağlarının her biri bor atomunun bir sp^2 melez orbitali ile florun 2*p* orbitalinin örtüşmesiyle oluşur (Şekil 10.13). BF_3 molekülü düzlemseldir ve tüm FBF açıları 120° dir. Bu sonuç, deneysel sonuçlarla ve VSEPR ile öngörülen yapıyla uyum içindedir.



Şekil 10.11 *$BeCl_2$'nin doğrusal geometrisi Be'un sp melezleşmesiyle açıklanabilir. İki sp melez orbitali iki klorun 3p orbitalleriyle iki kovalent bağ oluşturmak üzere örtüşür.*

Melezleşme ile oktet kuralı arasındaki ilginç bir bağlantıya dikkat etmek gerekir. Melezleşme tipi ne olursa olsun, bir tane *s* ve üç tane *p* orbitali olan bir atomun, bileşikte toplam sekiz elektronu barındırabilecek olan dört orbitali olacaktır. Periyodik çizelgenin ikinci periyot elementlerinin herhangi bir atomunun değerlik kabuğunda barındırabileceği maksimum elektron sayısı sekizdir. Bunun nedeni, ikinci periyot elementlerinin çoğunlukla oktet kuralına uymasıdır.



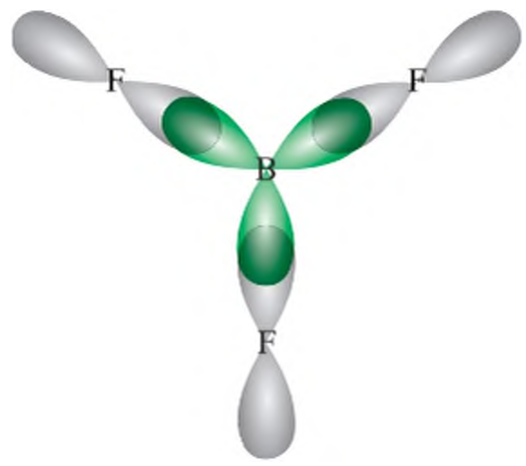
Şekil 10.12 *sp^2 melez orbitallerinin oluşumu*

Ancak bu durum üçüncü periyot elementine ait bir atom için farklıdır. Eğer bir molekülde melez orbitalleri oluşturmak için sadece 3*s* ve 3*p* orbitalleri kullanılırsa, bu oktet kuralına uyacaktır. Ancak, bazı moleküllerde melez orbitalleri oluşturmak için aynı atomun 3*s* ve 3*p* orbitallerinin yanısıra bir ya da daha fazla 3*d* orbitali de kullanılabilir. Bu durumda oktet kuralı geçerli olmaz. Burada melezleşmeye 3*d* orbitallerinin de katıldığı bazı örnekler incelenecektir.

Melezleşme konusunda dikkat edilmesi gereken bazı hususlar aşağıda özetlenmiştir:

- Melezleşme kavramı izole atomlara uygulanmaz. Bu, sadece kovalent bağı açıklamak için kullanılan kuramsal bir modeldir.
- Melezleşme, en az iki farklı atom orbitalinin karışmasıdır. Örneğin, *s* ve *p* orbitalleri gibi. Bu yüzden, bir melez orbital saf bir atom orbitali değildir. Melez orbitaller ve saf atom orbitalleri çok farklı şekillere sahiptirler.
- Oluşan melez orbitallerin sayısı, melezleşmeye katılan saf atom orbitallerinin sayısına eşittir.
- Melezleşme enerji gerektirir, ancak, sistem bağ oluşumu sırasında bu enerjinin daha fazlasını karşılar.
- Çok atomlu molekül ve iyonlardaki kovalent bağlar, melez orbitallerin ya da melez orbitallerle melez olmayan orbitallerin örtüşmesiyle oluşur. Bu yüzden melezleşme bağ şeması, değerlik bağ kuramının çerçevesi içindedir: moleküldeki elektronların atomların tek tek melez orbitallerini işgal ettiği kabul edilir.

Çizelge 10.4'de *sp*, sp^2 ve sp^3 melezleşmeleri özetlenmiştir. (Bu Çizelgede tısaca inceleyeceğimiz başka melezleşme türleri de yer almıştır).

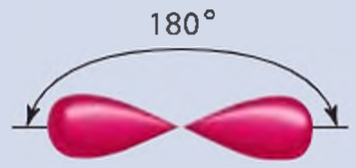
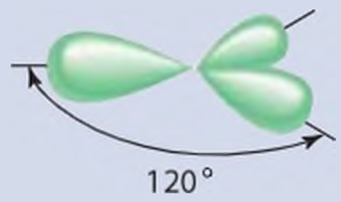
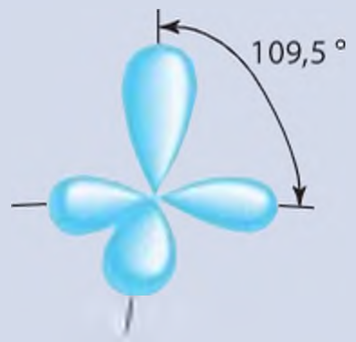
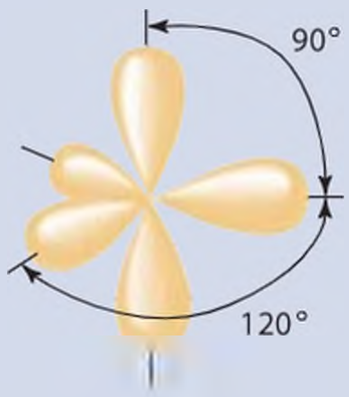
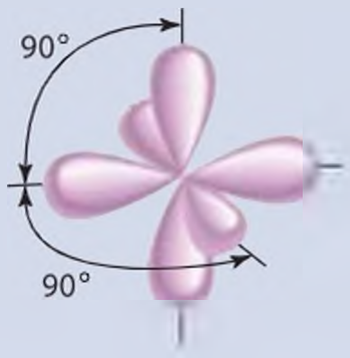


Şekil 10.13 *Borun sp^2 melez orbitalleri florun 2p orbitalleriyle örtüşür. BF_3 molekülü düzlemseldir ve tüm FBF açıları 120° dir.*

Atom Orbitallerinin Melezleşmesinde izlenecek Yol

d orbitallerinin melezleşmesini incelemeye başlamadan önce, genel olarak çok atomlu moleküllerdeki bağ oluşumuna melezleşmenin nasıl uygulanacağını öğrenelim. Melezleşme basitçe Lewis kuramı ve VSEPR modelini içerir. Bir molekülde merkez

Çizelge 10.4 Önemli Melez Orbitaller ve Biçimleri

Merkez Atomunun Saf Atom Orbitalleri	Merkez Atomunun Melezleşmesi	Melez Orbitallerin Sayısı	Orbitallerin Biçimleri	Örnekler
s, *p*	*sp*	2	 Doğrusal	$BeCl_2$
s, *p*, *p*	sp^2	3	 Düzlem üçgen	BF_3
s, *p*, *p*, *p*	sp^3	4	 Dörtyüzlü	CH_4, NH_4^+
s, *p*, *p*, *p*, *d*	sp^3d	5	 Üçgen bipiramit	PCl_5
s, *p*, *p*, *p*, *d*, *d*	sp^3d^2	6	 Sekizyüzlü	SF_6

atom için uygun olan melezleşmeyi ortaya koymak için molekül geometrisi hakkında bilgimizin olması gerekir. Bunun için aşağıdaki sırayı izleyelim:

1. Molekülün Lewis yapısını çiziniz.
2. VSEPR modelini kullanarak elektron çiftlerinin (bağlayıcı ve yalın çiftlerin hepsi) toplam düzenlenimini gösteriniz (Bkz. Çizege 10.1).
3. Elektron çifti düzenlenmesi ile Çizelge 10.4'de gösterilen melez orbitalleri karşılaştırınız ve merkez atomun melezleşmesini belirleyiniz.

Örnek 10.3'de bu işlem gösterilmektedir.

Örnek 10.3

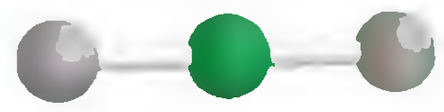
Aşağıdaki moleküllerin herbirinde merkez (altı çizili) atomun melezleşme türünü belirleyiniz: (a) $\underline{Be}H_2$, (b) $\underline{Al}I_3$ ve (c) $\underline{P}F_3$. Melezleşmelerini açıklayarak her biri için molekül geometrisini belirleyiniz.

İzlenecek Yol Bir molekülde merkez atomun melezleşmesini belirlemek için adımlar:

molekülün Lewis yapısını yazınız ⟶ merkez atom etrafındaki elektron çifti düzenlenimi için VSEPR kuramını kullanınız (Çizelge 10.1) ⟶ merkez atomu melezleşme türü için Çizelge 10.4'e bakınız

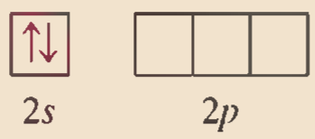
Çözüm (a) Be'un temel hal elektron dağılımı $1s^2 2s^2$ dir ve Be atomunun iki değerlik elektronu vardır. BeH_2'nin Lewis yapısı ise şöyledir:

H—Be—H



BeH_2

Be etrafında iki bağlayıcı elektron çifti vardır. Bu yüzden elektron çifti düzenlenimi doğrusaldır. Buradan Be'un H ile bağ oluşturmasında *sp* melez orbitallerini kullandığı sonucunu çıkarırız. Çünkü *sp* orbitalleri doğrusal yönlenir (Çizelge 10.4'e bakınız.). Melezleşme aşağıda verildiği gibi gösterilebilir. Önce Be'un temel hal orbital dağılımını yazalım:



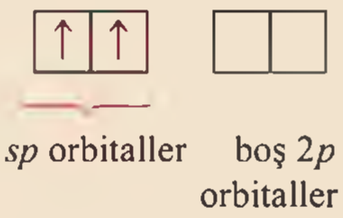
2*s* 2*p*

2*s* elektronlarından birinin 2*p* orbitaline aktarılmasıyla oluşan uyarılmış hal:



2*s* 2*p*

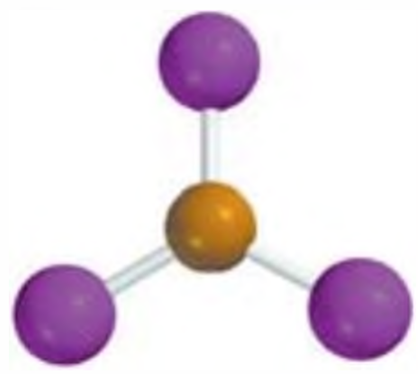
2*s* ve 2*p* orbitalleri iki melez orbital oluşturmak üzere karışırlar:



sp orbitaller boş 2*p* orbitaller

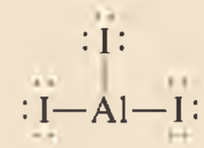
İki Be—H bağı, Be'un *sp* orbitallerinin H atomlarının 1*s* orbitalleriyle örtüşmesiyle oluşur. Bu yüzden BeH_2 doğrusal bir moleküldür.

(Devamı)

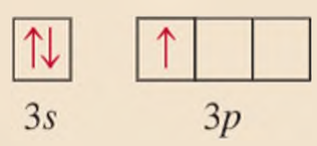


AlI_3

(b) Al'un temel hal elektron dağılımı $[Ne]3s^23p^1$ dir. Bu yüzden, Al atomunun üç değerlik elektronu vardır. AlI_3'ün Lewis yapısı:



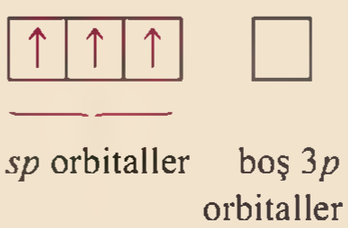
Al'un çevresinde üç elektron çifti bulunduğundan, elektron çifti düzenlenimi üçgen düzlemdir. Buradan Al'un I ile bağ oluştururken sp^2 melez orbitallerini kullandığı sonucu çıkar. Çünkü sp^2 orbitalleri üçgen düzlem düzenlenimine sahiptir (Çizelge 10.4 e bakınız.). Al atomunun temel hal orbital diyagramı şöyledir.



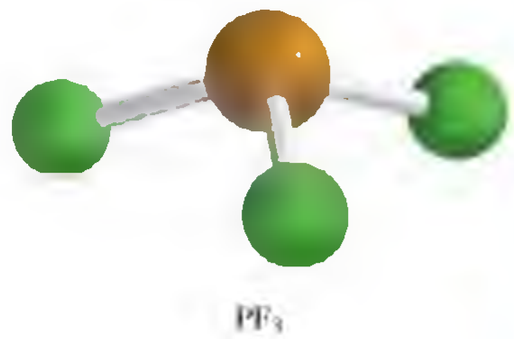
3s elektronlarından birinin 3p orbitaline aktarılmasıyla aşağıdaki uyarılmış hali elde ederiz.



Daha sonra 3s ve 3p orbitalleri üç tane sp^2 melez orbitallerini vermek üzere karışırlar:

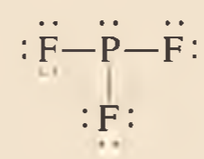


sp^2 melez orbitalleri üç tane kovalent Al-I bağını oluşturmak üzere I'un 5p orbitalleri ile örtüşür ve tüm AlI açıları 120° olur.

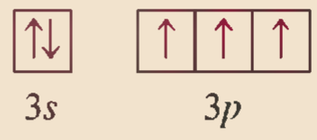


PF_3

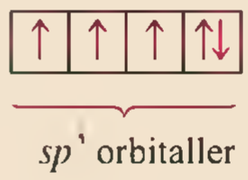
(c) P'un temel hal elektron dağılımı $[Ne]3s^23p^3$ dür. P atomunun beş değerlik elektronu vardır. PF_3'ün Lewis yapısı şöyledir:



P çevresinde dört elektron çifti olduğu için, elektron çifti düzenlenimi dörtyüzlüdür. Burada P'un F ile bağ oluştururken sp^3 melez orbitallerini kullandığı sonucunu çıkarırız. Çünkü sp^3 orbitalleri dörtyüzlü yönlenir (Bkz. Çizelge 10.4). Buna göre melezleşme aşağıdaki gibi gösterilebilir. P'un temel hal orbital dağılımı:



3s ve 3p orbitallerinin karışmasıyla dört sp^3 melez orbitali elde ederiz.



NH_3'da olduğu gibi, sp^3 melez orbitallerinden biri P üzerindeki yalın elektron çiftini barındırır. Diğer üç melez sp^3 orbitalleri F'un 2p orbitalleriyle P—F kovalent bağlarını oluştururlar. Molekülün geometrisini üçgen piramit olarak öngörürüz: FPF açısı da 109,5° den biraz küçük olmalıdır.

Alıştırma Aşağıdaki bileşiklerde altı çizili atomların melezleşme türünü belirleyiniz: (a) $\underline{Si}Br_4$ ve (b) $\underline{B}Cl_3$

s, *p* ve *d* Orbitallerinin Melezleşmesi

s ve *p* orbitallerini içeren bağlanmanın melezleşme ile net bir şekilde açıklandığını gördük. Ancak, üçüncü ve sonraki peryot elementleri için, molekül geometrisini sadece *s* ve *p* orbitallerinin melezleştiğini varsayarak belirleyemeyiz. Örneğin, üçgen bipiramit ve sekizyüzlü geometriye sahip moleküllerin oluşumunu anlamak için melezleşme kavramının içine *d* orbitallerini de katmak gerekir.

Örnek olarak SF_6 molekülünü gözönüne alalım. Kesim 10.1'de bu molekülün altı elektron çiftinin düzenlenimiyle sekizyüzlü geometride olduğunu görmüştük. Çizelge 10.4'de S atomunun SF_6'da sp^3d^2 olarak melezleştiği görülmektedir. S'ün temel hal elektron dağılımı $[Ne]3s^23p^4$ dür:



3*d*'nin düzeyi enerji bakımından 3*s* ve 3*p* düzeylerine çok yakın olduğundan, 3*s* ve 3*p* elektronları 3*d* orbitallerinin ikisine uyarılabilir:

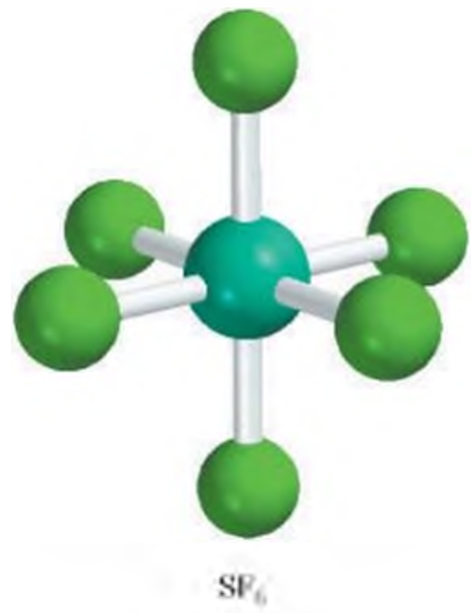


Bu durumda bir *3s*, üç 3*p* ve iki 3*d* orbitallerinin karışmasıyla altı tane sp^3d^2 melez orbitali oluşur.



Altı tane S—F bağı, S atomunun melez orbitalleri ile F atomlarının 2*p* orbitallerinin örtüşmesiyle oluşur. S atomu çevresinde 12 elektron bulunduğu için oktet kuralına uymaz. *s* ve *p* orbitallerinin kullanımına ek olarak *d* orbitallerinin kullanılmasıyla genişlemiş bir oktet (Kesim 9.9'a bakınız.) oluşması *değerlik kabuğu genişlemesinin* bir örneğidir. Üçüncü periyot elementlerinin aksine, ikinci periyot elementleri 2*d* enerji seviyeleri olmadığından, değerlik kabuklarını genişletemezler ($n = 2$ olduğunda $l = 0$ ve 1 değerlerini alabileceğini ve sadece 2*s* ve 2*p* orbitalleri bulunabileceğini hatırlatalım.). Bu nedenle, ikinci periyot elemetlerinin atomları bileşiklerinde hiçbir zaman sekiz elektrondan fazlasıyla sarılmış olamazlar

Örnek 10.4 üçüncü periyot elementlerinin değerlik kabuğu genişlemesiyle ilgilidir.



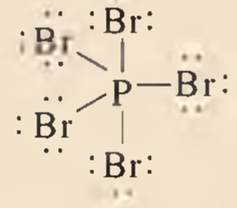
SF_6

Örnek 10.4

Fosfor pentabromürde (PBr_5) fosforun melezleşmesini açıklayınız.

İzlenecek Yol Örnek 10.3'de verilen yolu izleyiniz.

Çözüm P'un temel hal elektron dağılımı $[Ne]3s^23p^3$'tür ve P atomunun beş değerlik elektronu vardır. PBr_5'in Lewis yapısı:



P çevresinde beş elektron çifti bulunduğu için, elektron çifti düzenlenimi üçgen bipiramittir. Buradan P'un Br'a bağlanmasında sp^3d melez orbitallerinin kullanıldığı anlaşılır. Çünkü sp^3d melez orbitalleri üçgen bipiramit düzenlenimine sahiptir (Çizelge 10.4'e

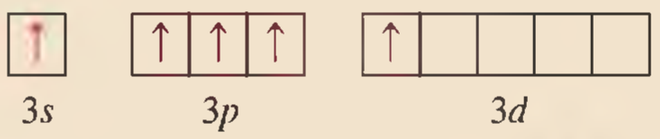
(Devamı)


PBr_5

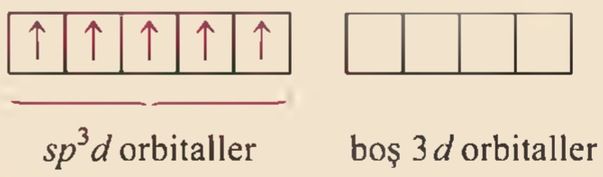
bakınız.). Buna göre melezleşme aşağıda verildiği gibi gösterilebilir. P atomunun temel hal orbital diyagramı şöyledir:



3*s* elektronlarından birinin 3*d* orbitallerinden birine aktarılmasıyla aşağıdaki uyarılmış hal elde edilir:



Bir 3*s*, üç 3*p* ve bir 3*d* orbitalinin karışmasıyla beş tane sp^3d melez orbitali oluşur:



Bu melez orbitaller Br'un 4*p* orbitalleriyle örtüşerek beş tane P—Br kovalent bağı oluştururlar. P atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunmadığı için PBr_5'ün geometrisi üçgen bipiramittir.

Benzer problem: 10.40.

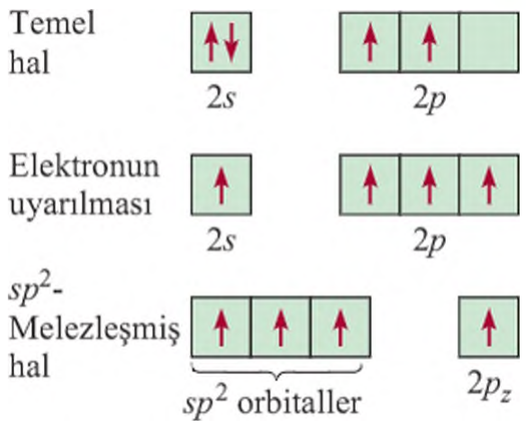
Alıştırma SeF_6'da Se'un melezleşme türünü açıklayınız.

Kavramların Değerlendirilmesi

XeF_4'deki Xe'un melezleşmesi nedir (sayfa 398'deki Örnek 9.12'ye bakınız)?

10.5 İkili ve Üçlü Bağ İçeren Moleküllerde Melezleşme

Melezleşme kavramı, ikili ve üçlü bağ içeren moleküller için de geçerlidir. Örnek olarak, etilen, C_2H_4 molekülünü ele alalım. Örnek 10.1'de C_2H_4 molkülünün bir tane karbon-karbon ikili bağı içerdiğini ve düzlemsel geometriye sahip olduğunu gördük. Her karbon atomunu sp^2 olarak melezleştiğini öngörürsek, hem geometrisi hem de bağ oluşumu anlaşılabilir. Şekil 10.14 bu melezleşmedeki orbital dizilimlerini göstermektedir. 2*s* orbitali ile sadece $2p_x$ ve $2p_y$ orbitalleri melezleşmekte, $2p_z$ orbitali ise değişmeden kalmaktadır. Şekil 10.15'de görüldüğü gibi, $2p_z$ orbitali, melez orbitallerin oluşturduğu düzleme diktir. O halde C atomlarının bağlanmasını nasıl açıklayacağız? Şekil 10.16(a)'da görüldüğü gibi, her karbon atomundaki üç sp^2 melez orbitalinden ikisi iki hidrojen atomunun 1*s* orbitaliyle iki tane bağ, komşu C atomunun sp^2 melez orbitaliyle de bir bağ yapar. Ayrıca, C atomlarının iki melezleşmemiş $2p_z$ orbitalleri yandan örtüşerek başka bir bağ oluşturur (π) [Şekil 10.16(b)].



Şekil 10.14 *Karbon atomunun sp^2 melezleşmesi. 2s obitali sadece iki 2p orbitalleri ile karışarak üç eşdeğer Sp^2 melez orbitali oluşturur. Bu işlemle melezleşmemiş, $2p_z$ orbitalinde bir elektron kalır.*

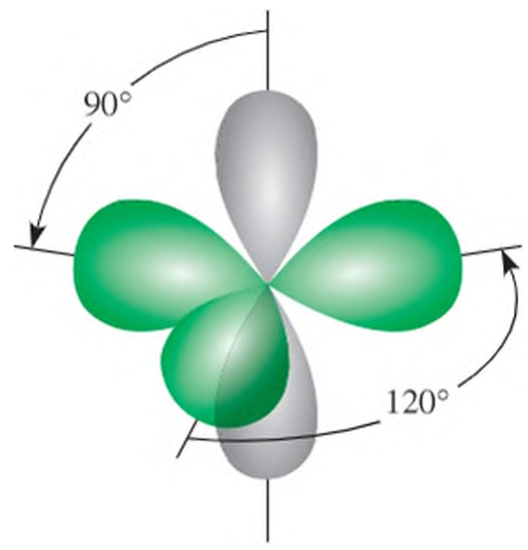
Animasyon
Sigma ve Pi Bağları

C_2H_4'de bahsedilen iki tür kovalent bağ arasında bir farklılık vardır. Şekil 10.16(a)'da her C atomunun yaptığı üç bağın hepsi ***sigma bağları (σ)*** dır. *Bunlar orbitallerin uç uca örtüşmesiyle oluşur; elektron yoğunluğu bağlanan atomların çekirdekleri arasında yoğunlaşmıştır.* İkinci tıp bağ ise pi ***bağı*** (π bağı) olarak adlandırılır. *Bu bağ orbitallerin yandan (paralel) örtüşmesiyle oluşan kovalent bağ* olarak tanımlanır. *Burada elektron yoğunluğu bağlanan atomların çekirdek düzleminin üstünde ve altında yoğunlaşmıştır.* Şekil 10.16(b)'de görüldüğü gibi, iki C atomu bir pi bağı oluşturur. Bu pi bağı oluşumu etilene düzlemsel bir geometri verir. Şekil 10.16(c) sigma

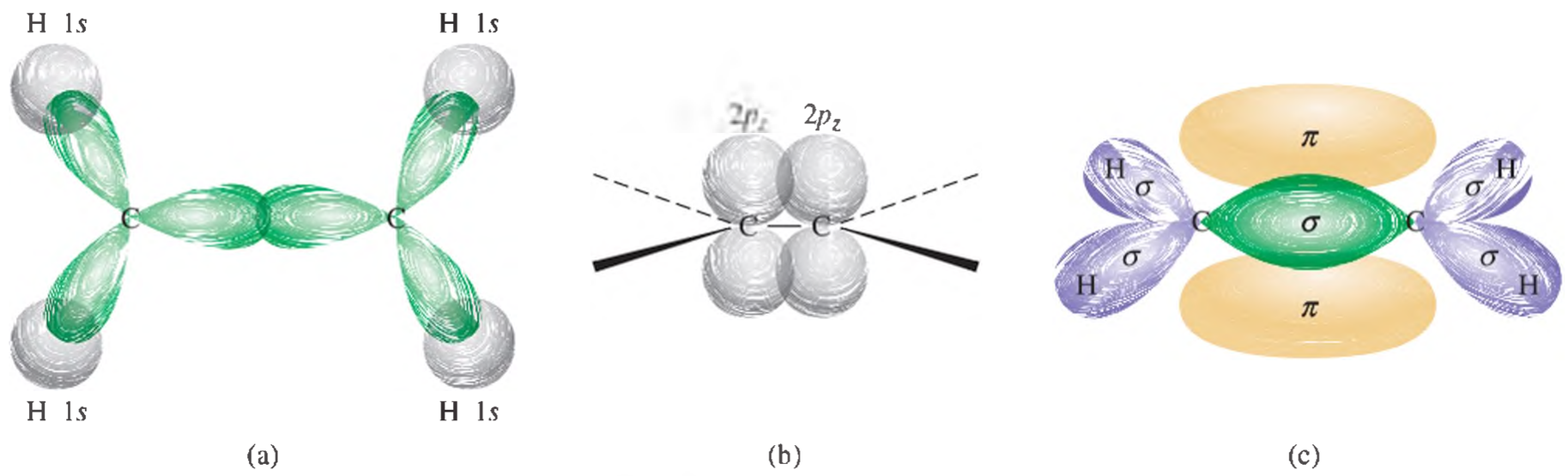
ve pi bağlarının yönlenişini gösterir. Şekil 10.17 ise düzlemsel C_2H_4 molekülüne bir başka bakışı ve pi bağı oluşumunu gösterir. Normal olarak karbon-karbon çift bağını C=C olarak (Lewis yapısında) göstermemize karşın bu iki bağın farklı türde olduğunu unutmamak gerekir: Biri sigma bağı, diğeri bir pi bağıdır. Karbon-karbon pi ve sigma bağlarının ölçülen bağ enerjileri yaklaşık 270 kJ/mol ve 350 kJ/mol'dür.

Asetilen (C_2H_2) molekülü, karbon-karbon üçlü bağı içerir. Molekül doğrusal olduğu için geometrisini ve bağ oluşumunu, her C atomunun $2s$ ve $2p_x$ orbitallerinin *sp* melezleşmesiyle açıklayabiliriz (Şekil 10.18). Şekil 10.19'da görüldüğü gibi, her C atomunun iki *sp* melez orbitalinden birisi hidrojenin $1s$ orbitali ile bir sigma bağı, diğeri ise ikinci C atomuyla başka bir sigma bağı oluşturur. Buna ilaveten iki pi bağı melezleşmemiş $2p_y$ ve $2p_z$ orbitallerinin yandan (paralel) örtüşmesiyle oluşur. Böylece, C≡C bağı bir sigma ve iki pi bağından meydana gelir.

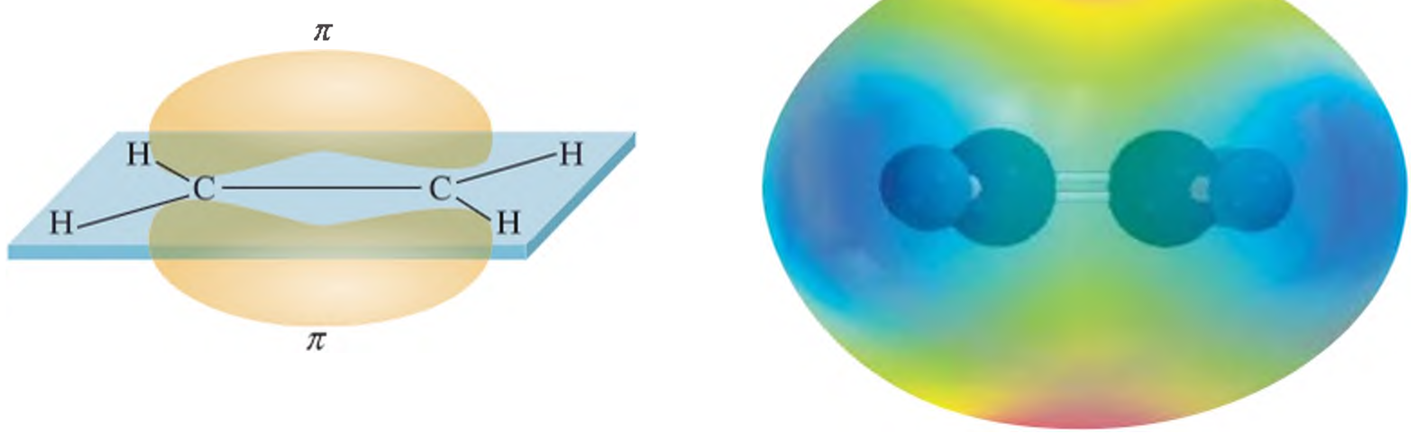
Çoklu bağ içeren moleküllerdeki melezleşmeyi öngörmemize şu kural yardım eder: Merkez atom bir ikili bağ yapmışsa sp^2 melezleşmiştir; eğer iki tane ikili bağ ya da üçlü bağ varsa *sp* melezleşmesi yapmıştır. Bu kuralın sadece ikinci periyot elementlerinin atomlarına uygulandığına dikkat etmek gerekir. Üçüncü ve daha sonraki periyot elementlerinin atomları çoklu bağ yapmışsa daha karmaşık bir durum sözkonusudur ve burada bundan bahsedilmeyecektir.



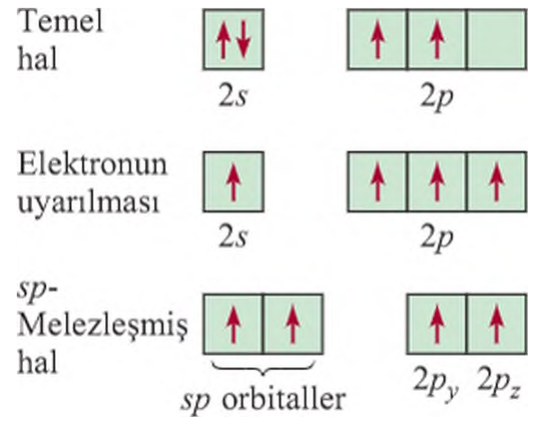
Şekil 10.15 *C_2H_4 molekülünde her karbon atomunun üç sp^2 melez orbitali (yeşil), bir melezleşmemiş $2p_z$ orbitali (gri) vardır. $2p_z$ orbitali melez orbitallerin oluşturduğu düzleme diktir.*



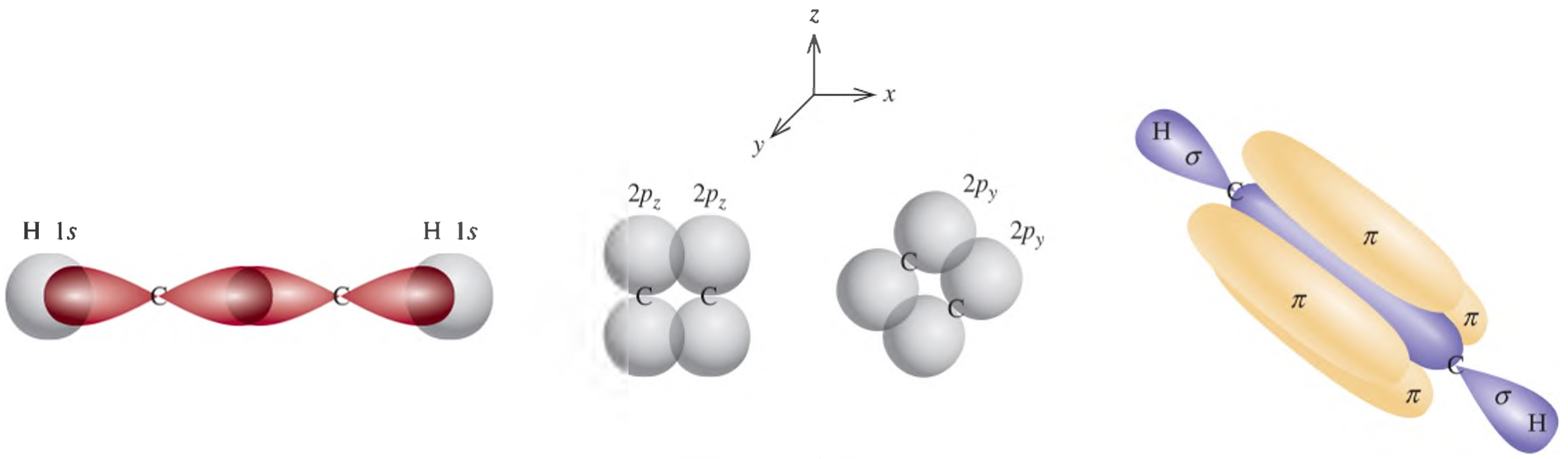
Şekil 10.16 *Etilen, C_2H_4'de, bağ oluşumu. (a) Karbon atomları ve karbon ile hidrojen atomları arasındaki sigma bağlarının üstten görünüşü. Tüm atomlar aynı düzlemde yer alır ve bu C_2H_4 molekülünün düzlemsel olmasını sağlar. (b) İki karbon atomunda bulunan $2p_z$ orbitallerinin bir pi bağı oluşumu için örtüşmesinin yandan görünüşü. (c) (a) ve (b)'deki etkileşimler, etilen molekülünde sigma bağları ile pi bağının oluşmasına neden olur. pi bağının molekül düzleminin üzerinde ve altında uzandığına dikkat ediniz.*



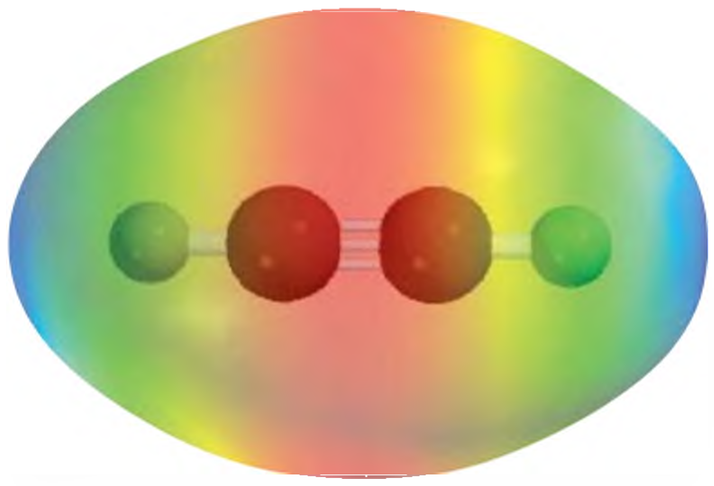
Şekil 10.17 *(a) C_2H_4 molekülünde pi bağı oluşumunun farklı bir görünümü. Altı atomun hepsinin aynı düzlemde bulunduğuna dikkat ediniz. Molekülün düzlemsel olmasına $2p_z$ orbitallerinin örtüşmesi neden olur. (b) C_2H_4'in elektrostatik potansiyel haritası.*



Şekil 10.18 *Bir karbon atomunun sp melezleşmesi. 2s orbitali sadece bir 2p orbitali ile iki sp orbitali vermek üzere karışır. Bu işlemde melezleşmemiş iki 2p, yani $2p_y$ ve $2p_z$ orbitallerinin her birinde bir elektron kalır.*

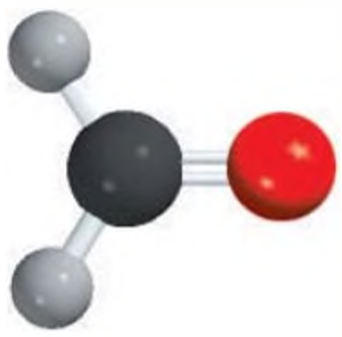


(a) (b) (c)



(d)

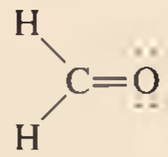
Şekil 10.19 *Asetilende, C_2H_2, bağlanma. (a) C atomları arasındaki sp orbitalleri ve C ve H atomları arasındaki sp ve 1s orbitallerinin örtüşmesinin üstten görünüşü. Tüm atomlar bir doğru boyunca uzanır; bu yüzden asetilen doğrusal bir moleküldür. (b) iki karbon atomunun $2p_y$ ve $2p_z$ orbitallerinin örtüşmesinin yandan görünüşü. Burada iki pi bağı oluşur. (c) a ve b'deki etkileşimler sonucu sigma ve pi bağlarının oluşumu (d) C_2H_2'nin elektrostatik potansiyel haritası.*



CH_2O

Örnek 10.5

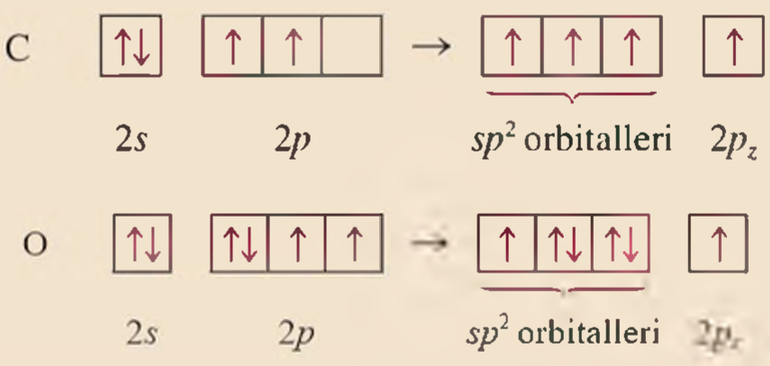
Aşağıda Lewis yapısı verilen formaldehit molekülündeki bağ oluşumunu açıklayınız.



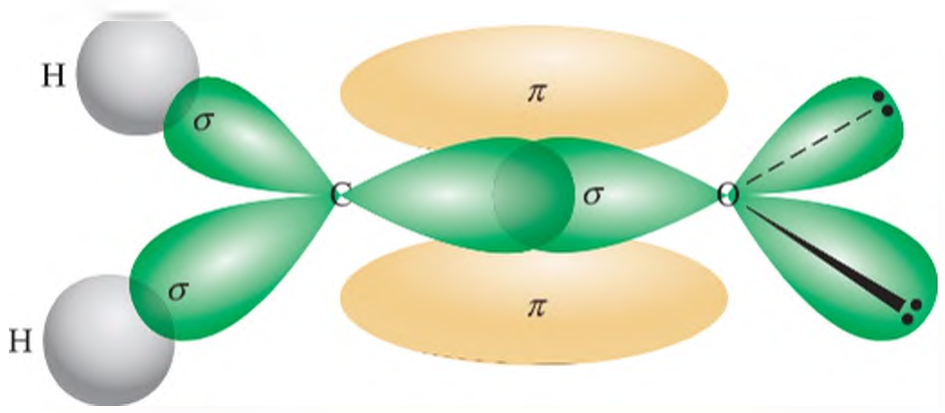
O atomunun sp^2-melezleştiğini kabul edelim.

İzlenecek Yol Örnek 10.3'de gösterilen yolu izleyiniz.

Çözüm C atomu çevresinde üç çift elektron olduğu için elektron çifti düzenlenimi üçgen düzlemdir. (VSEPR modelinde bir ikili bağın tekli bağ gibi düşünüldüğünü hatırlayınız.) sp^2 melez orbitalleri üçgen düzlem geometrisine sahip olduğundan, bağ oluşumunda C atomu sp^2 melez orbitalilerini kullanır (Çizelge 10.4'e bakınız.). C ve O için melezleşmeyi aşağıdaki gibi yazabiliriz.



(Devamı)



Şekil 10.20 *Formaldehit molekülünde bağ oluşumu. Karbonun sp^2 melez orbitali ile oksijenin sp^2 melez orbitalinin örtüşmesiyle bir sigma bağı, karbon ve oksijen atomlarının $2p_z$ orbitallerinin örtüşmesiyle bir pi bağı oluşur. Oksijen üzerindeki iki yalın çift, oksijenin diğer iki sp^2 melez orbitalinde bulunur.*

Karbonun üç sp^2 orbitallerinin herbirinde bir elektron vardır ve bunları kullanarak, H ve O atomlarıyla sigma bağları oluşturur. $2p_z$ orbitalindeki bir elektron ise oksijenle bir *pi* bağı oluşturur. Oksijenin iki sp^2 melez orbitali üzerinde yalın elektron çiftleri bulunur. Bir elektron bulunan üçüncü sp^2 melez orbitali ise karbonla bir sigma bağı oluşturmak için kullanılır. Tek elektron bulunduran $2p_z$ orbitali C'un $2p_z$ orbitali ile bir *pi* bağı oluşturmak üzere örtüşür (Şekil 10.20).

Alıştırma Hidrojen siyanür, HCN, molekülünde bağ oluşumunu açıklayınız. N'un *sp* melezleştiğini öngörünüz.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda komşu çekirdeklerdeki atom orbital çiftlerinden hangileri bir sigma bağı ya da pi bağı oluşturmak üzere örtüşebilir? Hangileri örtüşemez(bağ oluşmaz)? Çekirdeklerarası eksen olarak *x* eksenini gözönüne alınız. (a) 1*s* ve 2*s*, (b) 1*s* ve $2p_x$, (c) $2p_y$ ve $2p_y$, (d) $3p_y$ ve $3p_z$, (e) $2p_x$ ve $3p_x$.

10.6 Molekül Orbital Kuramı

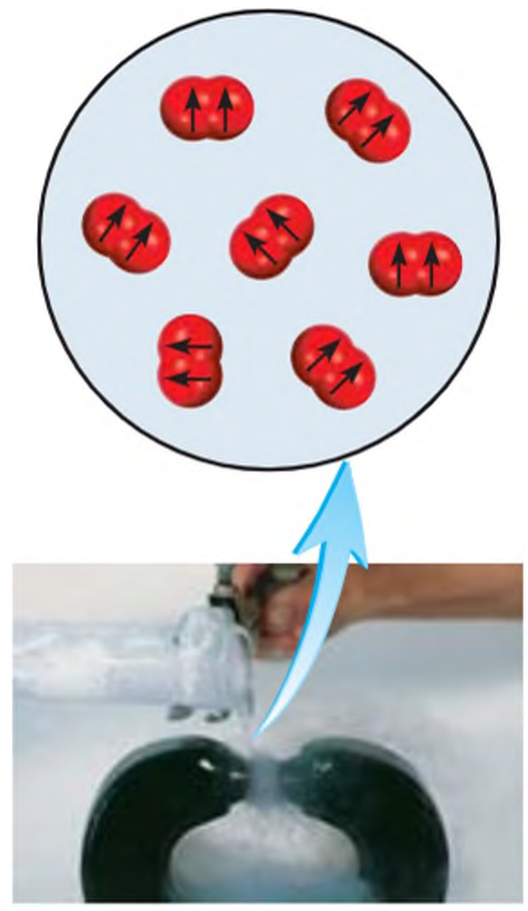
Değerlik bağ kuramı, moleküllerde bağ oluşumunu açıklayan iki kuantum mekaniksel yaklaşımdan biridir. Bu kuram, bağ kararlılığını atom orbitallerinin örtüşmesiyle en azından nitel olarak açıklar. Değerlik bağ kuramı, melezleşme kavramını kullanarak VSEPR modeli ile öngörülen molekül geometrilerini açıklayabilir. Ancak, bir moleküldeki elektronların atom orbitallerinde bulunduğu varsayımı sadece bir yaklaşım olabilir. Çünkü moleküldeki her bağlayıcı elektron, molekülün tamamının bir özelliği olanı belirli bir orbitalde bulunmalıdır.

Bazen, değerlik bağ kuramı moleküllerin gözlenen özelliklerini açıklamada yeterli olmaz. Örneğin aşağıda Lewis yapısı gösterilen oksijen molekülünü ele alalım.

$$\ddot{O}=\ddot{O}$$

Yukarıda görüldüğü gibi O_2'deki tüm elektronlar eşleşmiştir ve oksijen bu yüzden diyamanyetik olmalıdır. Ancak deneysel veriler oksijenin iki tane eşleşmemiş elektronu olduğunu göstermiştir (Şekil 10.21). Buna göre, değerlik bağ kuramında bir eksiklik olmalıdır. Yani, değerlik bağ kuramının öngörüleriyle örtüşmeyen O_2 ve başka moleküllerin özellıklerını açıklayabilecek bir başka bağlanma seçeneğine ıhtiyaç duyulduğu ortaya çıkmaktadır.

Moleküllerın manyetik ve başka özellıkleri, *molekül orbital (MO) kuramı* olarak adlandırılan başka bir kuantum mekaniksel yaklaşımla bazen daha iyi açıklanabilir. Molekül orbital kuramı, kovalent bağları, *bağlanan atomların orbitallerinin etkileş-*

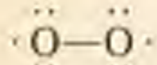


Şekil 10.21 *Sıvı oksijen bir mıknatısın kutupları arasında tutulmaktadır. Çünkü O_2 molekülleri paramanyetiktir.*

mesiyle oluşan ve tüm moleküle ait ***molekül orbitalleri*** temelinde açıklar. Bir molekül orbitali ile atom orbitali arasındaki fark, atom orbitalinin sadece tek bir atoma oysa molekül orbitalinin tüm moleküle ait olmasıdır.

Kavramların Değerlendirilmesi

O_2 molekülünün iki tane eşleşmemiş elektron içermesi gerçeğinden hareketle, Lewis yapısı aşağıdaki gibide yazılabilirdi:



Bu yapının uygun olmadığına ilişkin iki sebeb söyleyiniz.

Bağlayıcı ve Karşıt Bağlayıcı Molekül Orbitalleri

MO kuramına göre, iki hidrojen atomunun 1*s* orbitallerinin örtüşmesi, iki molekül orbitalinin oluşmasına neden olur. Bunlardan biri *oluştuğu atom orbitallerinden daha düşük enerjili ve daha kararlı olan* ***bağlayıcı molekül orbitalidir***. Diğeri ise *oluştuğu atom orbitallerinden daha yüksek enerjili ve daha az kararlı olan* ***karşıt bağlayıcı molekül orbitalidir***. Bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı adlandırması, bağlayıcı molekül orbitalinde yer alan elektronların kararlı bir kovalent bağ oluşturduğunu, ancak karşıt bağlayıcı molekül orbitalinde yeralan elektronların kararsız bir bağ oluşturduğunu belirtir.

Bağlayıcı molekül orbitalinde, elektron yoğunluğu bağlanan atomların çekirdekleri arasında en fazladır. Karşıt bağlayıcı molekül orbitalinde ise çekirdeklerarası bölgede elektron yoğunluğu sıfıra yaklaşır. Orbitallerdeki elektronların dalga özelliklerini hatırlarsak, bu farkı daha iyi anlayabiliriz. Aynı türde iki dalga etkileştiğinde, oluşan dalganın genliğinin ya artması ya da azalması dalgalara özgü bir özelliktir. Oluşan dalganın genliği artmışsa, bu etkileşimi *yapıcı girişim*, azalmışsa *yıkıcı girişim* olarak adlandırırız (Şekil 10.22).

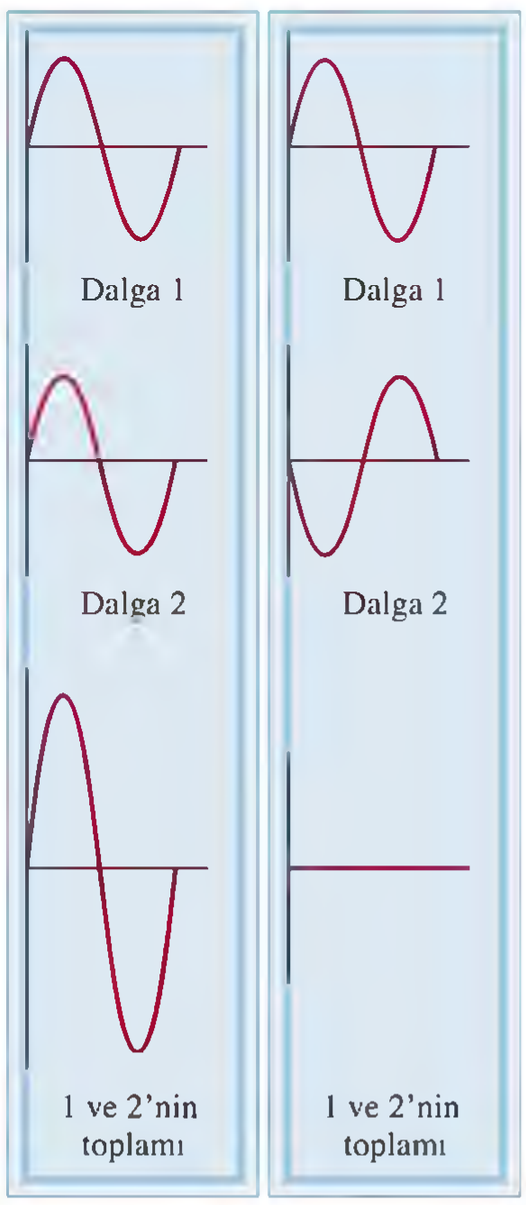
Bağlayıcı molekül orbitallerinin oluşumu yapıcı girişime (genlikte artış, iki çekirdek arasında elektron yoğunluğu oluşmasına benzer) karşılık gelir. Karşıt bağlayıcı molekül orbitallerinin oluşumu ise yıkıcı girişime karşılık gelir (genlikte azalma, iki çekirdek arasında elektron yoğunluğunda azalmaya benzer). H_2 molekülün de, iki 1*s* orbitali arasındaki yapıcı ve yıkıcı girişimler bir sigma bağlayıcı molekül orbitali (σ_{1s}) ile, bir sigma karşıt bağlayıcı molekül orbitali ($\sigma^{\star}_{1s}$) oluşumuna neden olur:

bağlayıcı σ molekül orbitali → σ_{1s} ← 1*s* orbitallerinden oluşur

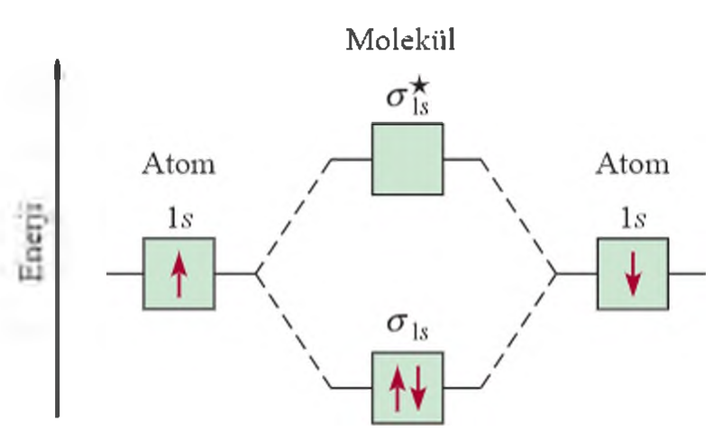
karşıt bağlayıcı σ molekül orbitali → $\sigma^{\star}_{1s}$ ← 1*s* orbitallerinden oluşur

Burada " yıldız" orbitalin karşıt bağlayıcı olduğunu gösterir.

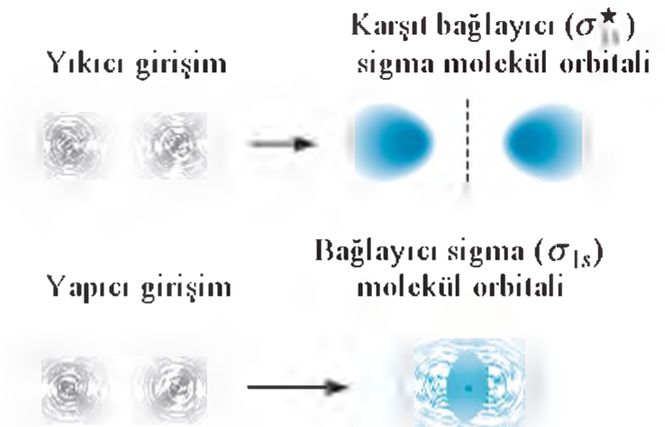
Bir ***sigma molekül orbitalinde*** (bağlayıcı ya da karşıt bağlayıcı) *elektron yoğunluğu, bağlanan atomların çekirdeklerini birleştiren bir doğru etrafında simetrik olarak yoğunlaşmıştır* (Kesim 10.5'e bakınız.). Bir tekli kovalent bağın (H—H ya da F—F gibi) daima sigma bağı olduğu unutulmamalıdır.



Şekil 10.22 *Aynı dalgaboyu ve genlikte iki dalganın (a) yapıcı girişimi (b) yıkıcı girişimi.*



(a)



(b)

Şekil 10.23 *(a) H_2 molekülünde bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı molekül orbitallerinin enerji düzeyleri. 1s orbitallerindeki iki elektronun Pauli dışlama ilkesine göre zıt spinli olması gerektiğine dikkat ediniz. Enerjisi daha yüksek molekül orbitallerindeki elektronların daha az kararlı olduğunu unutmayınız. (b) İki hidrojenin 1s orbitalleri arasındaki yapıcı ve yıkıcı etkileşimler bir bağlayıcı bir de karşıt bağlayıcı molekül orbitali oluşturur. Bağlayıcı molekül orbitalinde, çekirdekler arasında elektron yoğunluğu oluşur. Bu, pozitif yüklü çekirdekleri birarada tutan negatif yüklü bir "tutkal" gibi davranır. "Karşıt bağlayıcı orbitalde çekirdekler arasında bir düğüm düzlemi vardır ve burada elektron yoğunluğu sıfırdır".*

Sigma molekül orbitalinde iki elektron eşleşmiştir. Pauli dışlama ilkesi, atomlara olduğu gibi moleküllere de uygulanır.

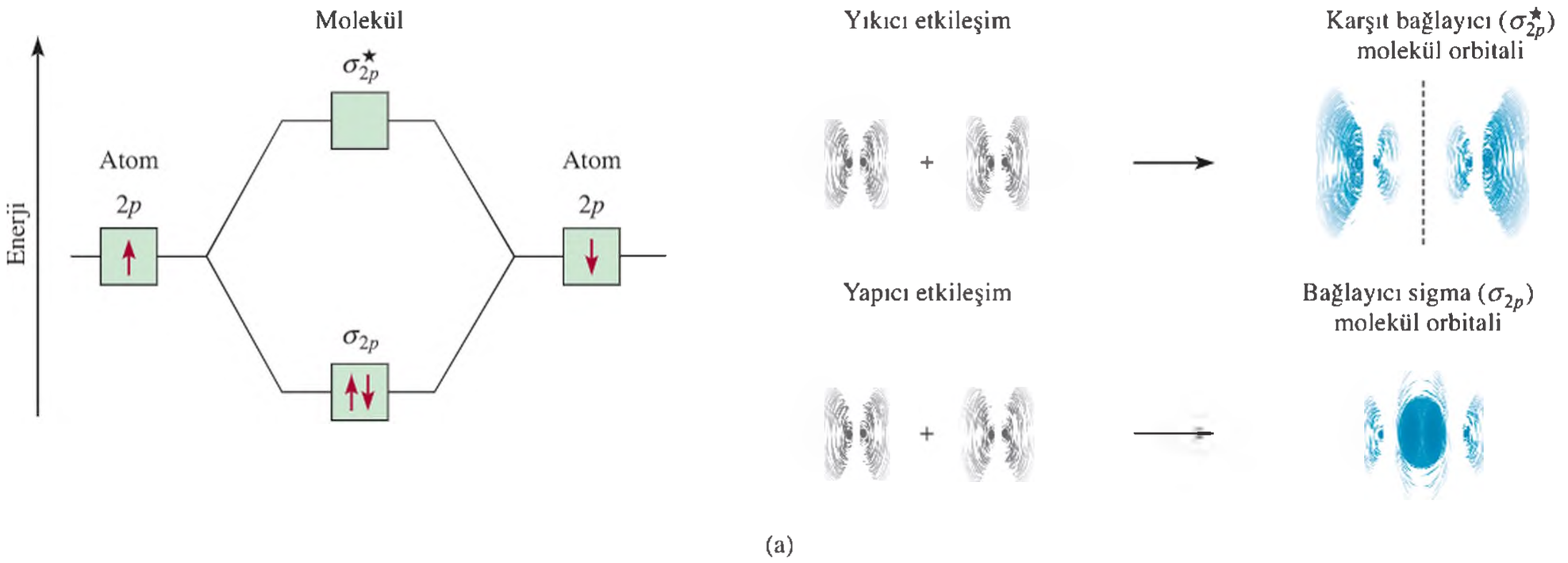
Şekil 10.23 *molekül orbital enerji düzeyi diyagramını* gösterir. Bu diyagramı, H_2 molekülü oluşumunda meydana gelen orbitallerin enerji düzeylerini ve iki 1*s* orbitali arasındaki yapıcı ve yıkıcı etkileşimleri gösterir. Karşıt bağlayıcı molekül orbitalinde çekirdekler arasındaki sıfır elektron yoğunluğunu gösteren bir düğüm olduğuna dikkat ediniz. Çekirdekler bir arada tutulmaktan ziyade, pozitif yükleriyle birbirlerini iterler. Karşıt bağlayıcı molekül orbitalindeki elektronlar, izole atomlardakilere göre daha yüksek enerjiye (daha az kararlılık) sahiptirler. Diğer taraftan, bağlayıcı molekül orbitalindeki elektronlar atomların izole durumlarına göre daha az enerjiye (daha çok kararlılık) sahiptirler.

Molekül orbitallerinin oluşumunu göstermek için hidrojen molekülünü kullanmamıza karşın, bu kavramı diğer moleküllere de aynı şekilde uygulanabilir. H_2 molekülünde, sadece 1*s* orbitalleri arasındaki etkileşimi gözönüne aldık. Daha karmaşık moleküllerde bu orbitallerin yanısıra ilave atom orbitallerini de gözönüne almamız gerekecektir. Bununla beraber tüm *s* orbitalleri için yapılacak işlem, 1*s* orbitallerindekiyle aynıdır. Şekil 10.23'de bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı molekül orbitallerinin oluşumu verilmiştir. İki tane 2*s* ya da 3*s* orbitalleri arasındaki etkileşim molekül orbital enerji düzeyi dağılımlarıyla anlaşılabilir.

p orbitalleri için yapılacak işlem daha karmaşıktır. Çünkü bu orbitallar birbirleriyle iki farklı şekilde etkileşebilir. Örneğin, iki 2*p* orbitali Şekil 10.24 (a)'da görüldüğü gibi bir sigma bağlayıcı ve bir da sigma karşıt bağlayıcı molekül orbitali oluşturmak üzere uç uca yaklaşabilir. Ayrıca iki *p* orbitali bir bağlayıcı bir de karşıt bağlayıcı pi molekül orbitali oluşturmak üzere yandan da (paralel) örtüşebilir [Şekil 10.24(b)].

bağlayıcı π molekül orbitali	karşı bağlayıcı π molekül orbitali
π_{2p}	$\pi^{\star}_{2p}$
2*p* orbitallerinden oluşur	2*p* orbitallerinden oluşur

Bir ***pi molekül orbitalinde*** (bağlayıcı ya da karşıt bağlayıcı), *elektron yoğunluğu bağlanan atomların çekirdeklerini birleştiren bir doğrunun üstünde ve altında yoğunlaş-*



Şekil 10.24 *İki eşdeğer p orbitali arasındaki iki olası etkileşim ve karşılık gelen molekül orbitalleri. (a) p orbitalleri uç uca örtüştüğünde, bir σ bağlayıcı ve bir σ^* karşıt bağlayıcı molekül orbitali oluşur. (b) p orbitalleri yandan (paralel) örtüştüğünde, bir π bağlayıcı ve bir π^* karşıt bağlayıcı molekül orbitali oluşur. Normal olarak, bir σ bağlayıcı molekül orbitali, bir π bağlayıcı molekül orbitalinden daha kararlıdır, çünkü yandan etkileşim p orbitallerinin uç uca etkileşimden daha az örtüşmeye neden olur. $2p_x$ orbitallerinin σ molekül orbital oluşumuna katıldığını varsayarız. $2p_y$ ve $2p_z$ orbitalleri sadece π molekül orbitallerini oluşturmak üzere etkileşebilir. (b) de gösterilen davranış $2p_y$'ya da $2p_z$ orbitalleri arasındaki etkileşimi göstermektedir. Her iki durumda da, kesikli çizgi çekirdekler arasında bir düğüm düzlemini gösterir ki burada elektron yoğunluğu sıfırdır*

mıştır. pi molekül orbitalindeki iki elektron bir pi bağı oluşturur (Kesim 10.5'e bakınız.). İkili bağ her zaman sigma ve pi bağından; üçlü bağ ise bir sigma ve iki pi bağından oluşur.

10.7 Molekül Orbital Dağılımları

Moleküllerin özelliklerini anlayabilmek için, elektronların molekül orbitallerine nasıl dağıldığını bilmemiz gereklidir. Bir molekülün elektron dağılımını belirlemek için yapılacak işlem, atomların elektron dağılımlarını belirleme ile benzerdir (Kesim 7.8'e bakınız.).

Molekül Elektron Dağılımını ve Kararlılığını Yönlendiren Kurallar

Bir molekülün elektron dağılımını yazmak için, önce molekül orbitallerini artan enerjilerine göre düzenlemeliyiz. Sonra molekül orbitallerini elektronlarla doldurmak için aşağıdaki kurallar uygulanabilir. Bu kurallar molekül orbitallerinin kararlılıklarını anlamamıza da yardım eder.

1. Oluşan molekül orbitallerinin sayısı daima etkileşen atom orbitallerinin sayısına eşittir.
2. Bağlayıcı molekül orbitali daha kararlı, karşılık gelen karşıt bağlayıcı molekül orbitali ise daha kararsızdır.
3. Molekül orbitallerinin doldurulması, düşük enerjiliden yüksek enerjiliye doğrudur. Kararlı bir molekülde, bağlayıcı molekül orbitallerindeki elektronların sayısı her zaman karşıt bağlayıcı molekül orbitallerinkinden daha fazladır. Çünkü elektronlar önce daha düşük enerjili bağlayıcı molekül orbitallerine yerleştirilir.
4. Bir atom orbitali gibi, her molekül orbitali de Paulı dışlama ilkesine göre zıt spinli iki elektron barındırabilir.
5. Elektronlar aynı enerjili molekül orbitallerine yerleştirilirken en kararlı düzenlenme Hund kuralına göre belirlenir. Yani elektronlar bu molekül orbitallerine paralel spinle girerler.
6. Molekül orbitallerin elektron sayısı, bağlanan tüm atomların elektronları toplamına eşittir.

Hidrojen ve Helyum Molekülleri

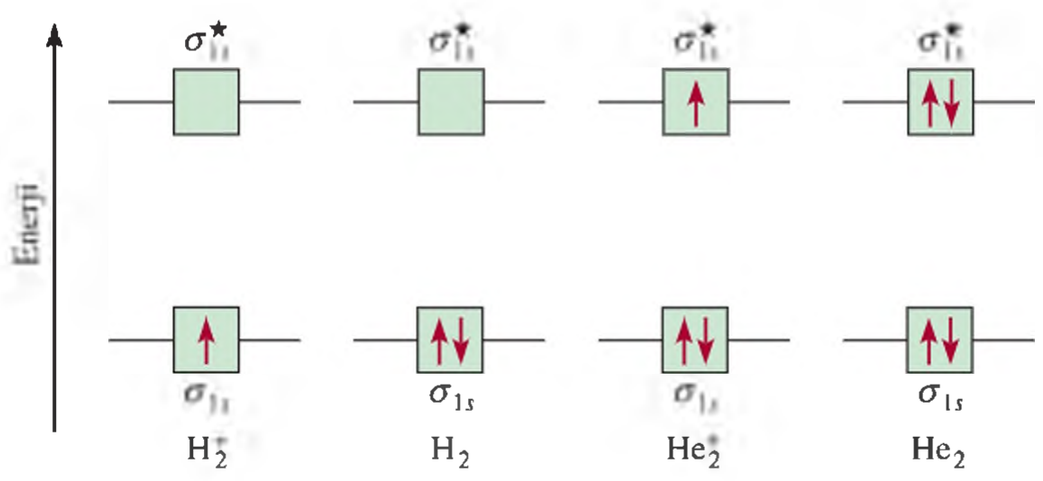
Bu kesimden sonra, ikinci periyot elementlerinin atomlarıyla oluşan molekülleri göreceğiz. Bundan önce, Şekil 10.25'de gösterilen enerji düzeyi dağılımlarını kullanarak, H_2^+, H_2, He_2^+ ve He_2 gibi basit türlerin kararlılıklarını öngörmek yararlı olacaktır. σ_{1s} ve $\sigma_{1s}^\star$ orbitalleri en çok dört elektron alabilir. Elektronların toplam sayısı H_2^+ için bir, He_2 için dört olmak üzere H_2^+ den He_2'ye doğru artacaktır. Pauli dışlama ilkesine göre her molekül orbitali zıt spinli iki elektron alabilir. Bu durumda sadece temel hal elektron dağılımlarını gözönüne alacağız.

Bu türlerin kararlılıklarını değerlendirmek için ***bağ derecesini*** belirleriz:

$$\text{bağ derecesi} = \frac{1}{2}\left(\begin{array}{c}\text{bağlayıcı MO'lerdeki}\\ \text{elektron sayısı}\end{array} - \begin{array}{c}\text{karşıt bağlayıcı MO'lerdeki}\\ \text{elektron sayısı}\end{array}\right) \qquad (10.2)$$

Bağ derecesi bir bağın kuvvetini gösterir. Örneğin, bağlayıcı molekül orbitalinde iki elektron varsa ve karşıt bağlayıcı molekül orbitalinde hiç elektron yoksa bağ derecesi birdir. Bu durum bir kovalent bağ oluştuğunu ve molekülün kararlı olduğunu gösterir. Bağ derecesinin kesirli olabileceğine dikkat ediniz. Bağ derecesinin sıfır olması (ya da negatifi bir değer) bağın kararlı olmadığı ve molekülün gerçekte var olamayacağı anlamını taşır. Bağ derecesi, sadece nitel olarak ve karşılaştırma amacıyla kullanılabilir. Örneğin, iki elektronlu bağlayıcı bir sigma molekül orbitali ve iki elektronlu bağlayıcı bir pi molekül orbitalinin her ikisinde de bağ derecesi birdir. Oysa, atom orbitallerinin örtüşme derecelerinin farklı oluşlarından dolayı bu iki bağın bağ kuvvetleri (ve bağ uzunlukları) farklı olmalıdır.

Bağ kuvvetinin nicel ölçüsü bağ entalpisidir (Bak. Kesim 9.10)



Şekil 10.25 *H_2^+, H_2, He_2^+ ve He_2 de bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı molekül orbitallerinin enerji düzeyleri. Bu türlerin hepsinde molekül orbitalleri iki 1s orbitalinin örtüşmesiyle oluşur.*

O halde H_2^+, H_2, He_2^+ ve He_2'nin kararlılıkları hakkında öngörüde bulunabiliriz (Şekil 10.25'e bakınız.). H_2^+ iyonu σ_{1s} orbitalinde sadece bir elektronu vardır. Bir kovalent bağ için bağlayıcı molekül orbitalinde iki elektron bulunması gerektiğinden H_2^+ iyonu sadece bir bağın yarısına sahiptir ya da bağ derecesi $\frac{1}{2}$'dir. Bundan dolayı H_2^+ molekülünün biraz kararlı bir tür olabileceğini öngörebiliriz. H_2^+ nın elektron dağılımı $(\sigma_{1s})^1$ şeklinde yazılır.

$(\sigma_{1s})^1$ deki üst indis, sigma bağı molekül orbitalinde bir elektron bulunduğunu gösterir.

H_2 molekülünün, ikisi de σ_{1s} orbitalinde olmak üzere iki elektronu vardır. Şemamıza göre iki elektron bir bağa eşittir; bu yüzden H_2 molekülünün bağ derecesi birdir ya da bir tam kovalent bağı vardır. H_2'nin elektron dağılımı $(\sigma_{1s})^2$ dir.

He_2^+ molekül iyonunda, ilk iki elektronu σ_{1s} orbitaline, üçüncü elektronu ise $(\sigma^\star_{1s})$ orbitaline yerleştiririz. Karşıt bağlayıcı molekül orbitali kararsızlaştırıcı olduğundan, He_2^+ nın H_2'den daha az kararlı olmasını bekleriz. Kabaca söylersek, $\sigma^\star_{1s}$ orbitalindeki elektrondan oluşan kararsızlık σ_{1s} orbitalındeki elektronlardan biriyle dengelenir. Bağ derecesi $\frac{1}{2}(2-1) = \frac{1}{2}$'dir, He_2^+ için toplam kararlılık H_2^+ molekülüne benzer. He_2^+ nın elektron dağılımı $(\sigma_{1s})^2(\sigma^\star_{1s})^1$ dir.

He_2'de σ_{1s} orbitalinde iki elektron, $(\sigma^\star_{1s})$ orbitalinde iki elektron vardır, bu yüzden molekülün bağ derecesi sıfırdır ve net bir kararlılığı yoktur. He_2'nin elektron dağılımı $(\sigma_{1s})^2(\sigma^\star_{1s})^2$ dir.

Özetle, bu dört türü azalan kararlılıklarına göre sıralarsak:

$$H_2 > H_2^+, He_2^+ > He_2$$

Hidrojen molekülünün kararlı bir tür olduğunu biliyoruz. Ancak molekül orbital yöntemiyle basitçe, H_2^- ve He_2^- türlerinin de azda olsa kararlılığa sahip olduğunu öngörebiliriz. Çünkü her ikisi için de bağ derecesi $\frac{1}{2}$'dir. Gerçekten de bu türlerin varlığı deneylerle kanıtlanmıştır. H_2^-, He_2^+ dan biraz daha kararlıdır. Çünkü hidrojen molekül iyonunda sadece bir elektron olduğu için elektron-elektron itmeleri yoktur. Dahası, H_2^- da çekirdekler arası itmeler He_2^+ dan daha azdır. He_2 hakkındaki öngörümüz, kararlı olmayacağı şeklinde idi. Ancak, 1993'de He_2 gazının varlığı saptanmıştır. Ancak, "Molekül" son derece kararsızdır ve sadece özel koşullarda geçici olarak var olabilmektedir.

Kavramların Değerlendirilmesi

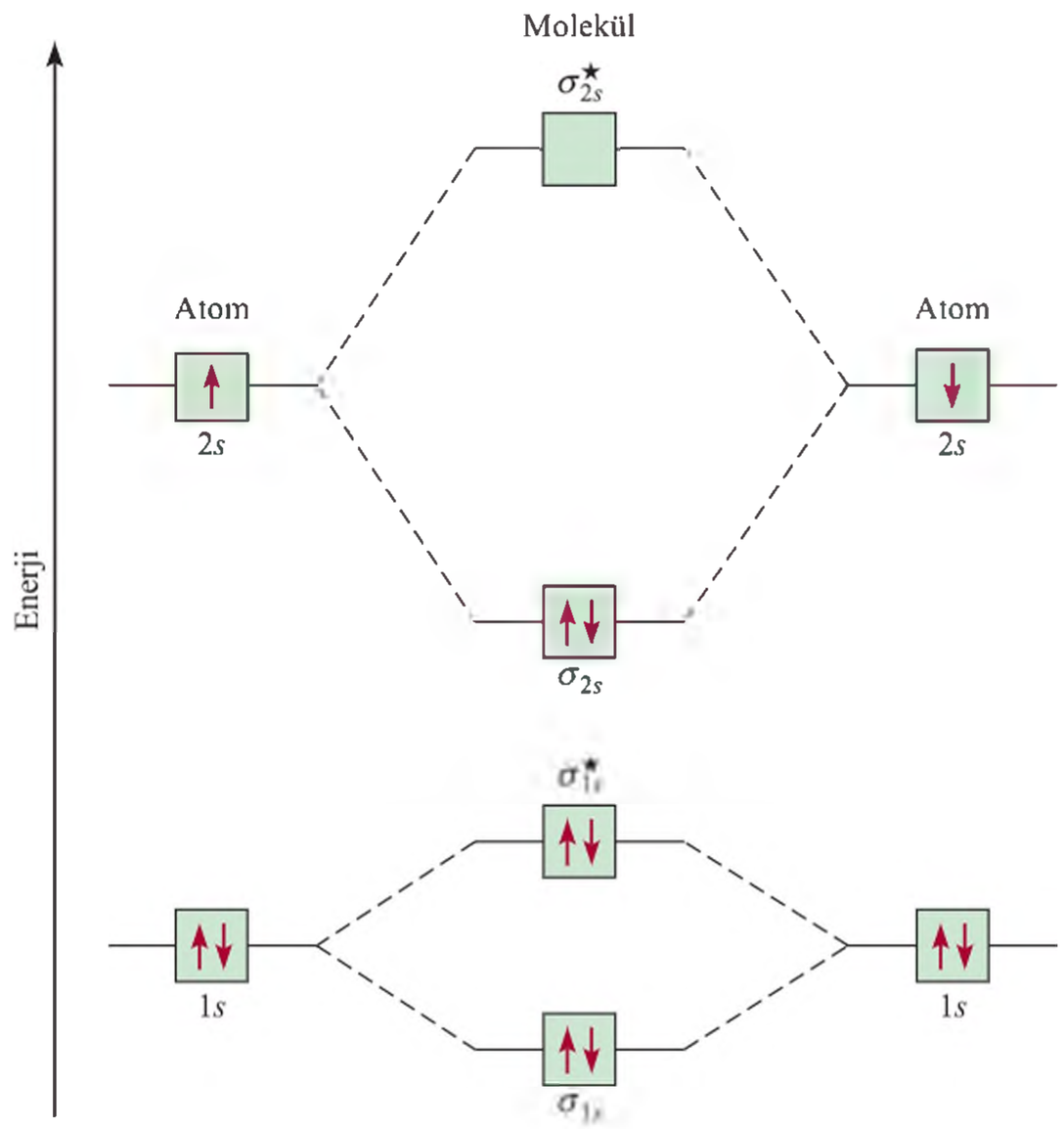
H_2^- iyonunun bağ entalpisini (kJ/mol) tahmin ediniz.

İkinci Periyot Elementlerinin Eşçekirdekli İki Atomlu Molekülleri

Şimdi ikinci periyot elementlerini içeren moleküllerin temel hal elektron dağılımlarını inceleyelim. Bu kısımda sadece en basit olanlarını, yani ***eşçekirdekli iki atomlu molekülleri*** ya da *aynı elementin atomlarını içeren iki atomlu molekülleri ele alacağız*.

Şekil 10.26, ikinci periyotun ilk üyesi olan Li_2 için molekül orbital enerji sevyesi dağılımını göstermektedir. Bu molekül orbitaller $1s$ ve $2s$ orbitallerinin örtüşmesiyle oluşur. İki atomlu moleküllerin hepsi için bu diyagramı kullanacağız.

Bağ oluşumu p orbitallerini de içerdiğinde durum daha karmaşıktır. İki p orbitali bir sigma bağı ya da bir pi bağı oluşturabilir. İkinci periyot elementlerinin atomlarında üç p orbitali bulunduğundan, yapıcı etkileşimden bir sigma ve iki pi bağı oluşacağını biliyoruz. Sigma molekül orbitali, çekirdeklerarası eksen, yani x ekseni boyunca $2p_x$ orbitallerinin örtüşmesiyle oluşur. $2p_y$ ve $2p_z$ orbitalleri x-eksenine dik olup pi molekül orbitallerini vermek üzere yandan örtüşeceklerdir. Molekül orbitalleri



Şekil 10.26 *Li_2 molekülünün molekül orbital enerji seviyesi diyagramı. Li_2'de altı elekton (Li'un elektron dağılımı: $1s^2 2s^1$ dur) σ_{1s} σ^*_{1s} ve σ_{2s} orbitallerindedir. σ_{1s} ve σ^*_{1s}'in herbirinde (He_2 deki gibi) iki elektron bulunduğundan, net bir bağlayıcı ya da karşıt bağlayıcı etki oluşmaz. Bu yüzden, Li_2'deki tek kovalent bağ σ_{2s} bağlayıcı molekül orbitalindeki iki elektronla oluşur. σ^*_{1s} karşıt bağlayıcı orbitali daha yüksek enerjili ve bağlayıcı (σ_{1s}) orbitalden daha az kararlı olmasına karşın, bu karşıt bağlayıcı orbitalin σ_{2s} bağlayıcı orbitalinden daha düşük enerjili ve daha kararlı olduğuna dikkat ediniz.*

σ_{2p_x}, π_{2p_y} ve π_{2p_z} orbitalleri olarak adlandırılır. Burada altta yazılanlar molekül orbitallerinin oluşumunda yer alan atom orbitallerini gösterir. Şekil 10.24'de görüldüğü gibi, σ molekül orbitalinde iki p orbitalinin örtüşmesi, π molekül orbitalindekinden normal olarak daha büyüktür. Bu yüzden σ'nın π molekül orbitalinden daha düşük enerjili olmasını bekleriz. Ancak, molekül orbitallerinin enerjileri gerçekte aşağıdaki gibi artar:

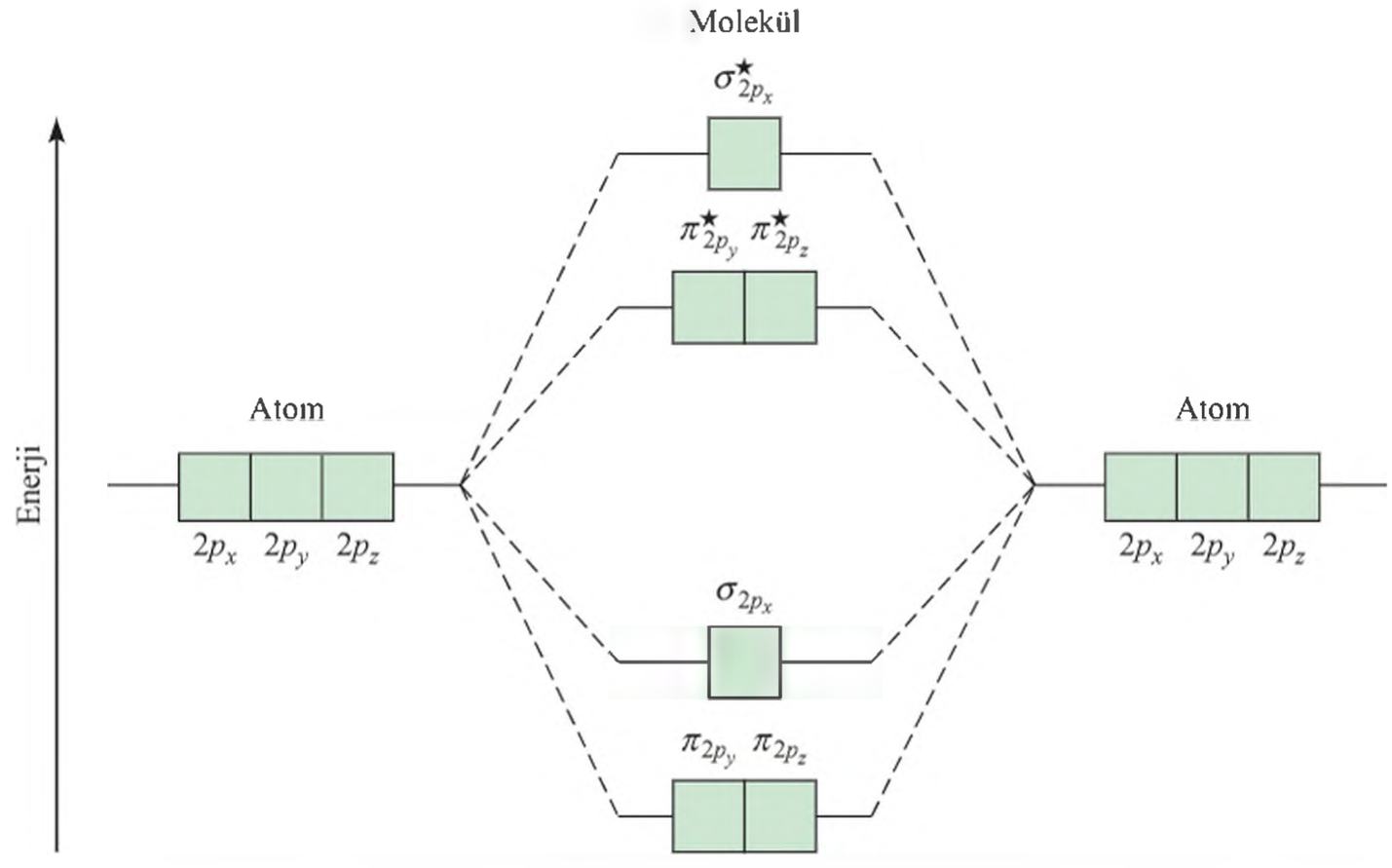
$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi^*_{2p_y} = \pi^*_{2p_z} < \sigma^*_{2p_x}$$

σ_{2p_x} ile π_{2p_y} ve π_{2p_z} orbitallerinin enerji düzeylerinin değişmesi, bir atom üzerindeki $2s$ orbitali ile diğeri üzerindeki $2p$ orbitalinin etkileşmesine bağlıdır. MO terminolojisinde, bu orbitaller arasında karışma olduğunu söyleyebiliriz. Karşımanın olabilmesi için $2s$ ve $2p$ orbitallerinin enerjilerinin yakın olması gerekir. Bu durum, B_2, C_2 ve N_2 gibi nispeten molekül kütleleri düşük olanlarda görülür ve böyle moleküllerde σ_{2p_x} orbitali enerjisi π_{2p_y} ve π_{2p_z} orbitallerinin enerjilerine göre daha yüksektir. Karışma O_2 ve F_2 moleküllerinde daha az olduğundan bu moleküllerde σ_{2p_x} orbitalinin enerjisi π_{2p_y} ve π_{2p_z} den daha azdır.

Bu kavram ve $2p$ orbitallerinin artan enerji sıralamasını gösteren Şekil 10.27'den yararlanarak, ikinci periyotta bulunan elementlerin eşçekirdekli iki atomlu moleküllerine ait elektron dağılımlarını yazabiliriz. Ayrıca, manyetik özellikleri ve bağ derecelerini de öngörebiliriz. Şimdi birkaç örnek göreceğiz.

Lityum Molekülü (Li_2)

Lityum atomunun elektron dağılımı $1s^2 2s^1$ olup Li_2 molekülünde toplam altı elektron vardır. Şekil 10.26'ya göre, bu elektronlar σ_{1s}, σ^*_{1s} ve σ_{2s} molekül orbitallerinde (herbirinde ikı) yer alırlar. σ_{1s} ve σ^*_{1s} orbitallerinde yer alan elektronlar Li_2 molekülünün bağlanmasına net bir katkı sağlamazlar. Buna göre, Li_2'deki molekül orbitallerinin



Şekil 10.27 *İkinci periyotun eşçekirdekli iki atomlu molekülleri olan Li_2, Be_2, B_2, C_2 ve N_2 için genel molekül orbital enerji seviyesi diyagramı. Basitleştirmek için, σ_{1s} ve σ_{2s} orbitalleri gösterilmemiştir. Bu moleküllerde, σ_{2p_x} enerjisinin π_{2p_y} ya da π_{2p_z} orbitallerinden daha yüksek olduğuna dikkat ediniz. Metin içinde belirtildiği gibi, bir atom üzerindeki 2s orbitalinin diğer atom üzerindeki 2p orbitali ile karışması σ_{2p_x} orbitalinin enerjisinin yükselmesine neden olur. Bu, σ_{2p_x} orbitallerindeki elektronların π_{2p_y} ve π_{2p_z} dekilerden daha az kararlı olduğu anlamına gelir. O_2 ve F_2 için, σ_{2p_x} orbitali, π_{2p_y} ve π_{2p_z} den daha düşük enerjilidir.*

elektron dağılımı $(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2(\sigma_{2s})^2$ dir. Bağlayıcı molekül orbitallerinde, karşıt bağlayıcı molekül orbitallerinden iki elektron daha fazla olduğundan bağ derecesi 1'dir. [Eşitlik (10.2)'ye bakınız]. Bundan Li_2 molekülünün kararlı olduğu ve eşleşmemiş elektronu bulunmadığı için diamagnetik olması gerektiği sonucuna varırız. Gerçekten de diamagnetik Li_2 moleküllerinin buhar fazında varlığı bilinmektedir.

Karbon Molekülü (C_2)

Karbon atomunun elektron dağılımı $1s^22s^22p^2$ olduğundan, C_2 molekülünde 12 elektron vardır. Li_2'nin bağlama şemasına göre, karbonun ilave dört elektronunu π_{2p_y} ve π_{2p_z} orbitallerine yerleştiririz. Böylece, C_2'nin elektron dağılımı şöyle olur:

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^{\star}_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2$$

Bağ derecesi 2'dir ve molekülün eşleşmemiş elektronu yoktur. Aynı şekilde C_2 molekülünün varlığına da gaz fazında rastlanmıştır. C_2'deki çift bağların her ikisinin de pi bağı olduğuna dikkat ediniz. Çünkü dört elektron, iki pi molekül orbitalinde bulunur. Moleküllerin çoğunda bir çift bağ; bir sigma ve bir pi bağından oluşur.

Oksijen Molekülü (O_2)

O atomunun temel hal elektron dağılımı $1s^22s^22p^4$ olduğundan, O_2'de toplam 16 elektron vardır. Yukarıda incelenen, molekül orbitallerinin artan enerji sırlamasını kullanarak O_2'nin temel hal elektron dağılımını şöyle yazarız:

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^{\star}_{2s})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi^{\star}_{2p_y})^1(\pi^{\star}_{2p_z})^1$$

Hund kuralına göre son iki elektron paralel spinle $\pi^{\star}_{2p_y}$ ve $\pi^{\star}_{2p_z}$ orbitallerine girer. σ_{1s} ve σ_{2s} orbitallerini ihmal ederek (çünkü bunların bağ oluşumu üzerine net etkileri sıfırdır), Eşitlik (10.2)'den O_2'nin bağ derecesini şöyle hesaplayabiliriz.

$$\text{Bağ derecesi} = \tfrac{1}{2}(6 - 2) = 2$$

Böylece, O_2'nin bağ derecesi 2'dir. Oksijen, deneysel gözlemlere uygun şekilde paramanyetiktir.

Çizelge 10.5 İkinci Periyot Elementlerinin Eşçekirdekli İki Atomlu Moleküllerinin Özellikleri*

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	
$\sigma^{\star}_{2p_x}$	☐	☐	☐	☐	☐	☐	$\sigma^{\star}_{2p_x}$
$\pi^{\star}_{2p_y}, \pi^{\star}_{2p_z}$	☐☐	☐☐	☐☐	☐☐	↑↑	↑↓↑↓	$\pi^{\star}_{2p_y}, \pi^{\star}_{2p_z}$
σ_{2p_x}	☐	☐	☐	↑↓	↑↓↑↓	↑↓↑↓	π_{2p_y}, π_{2p_z}
π_{2p_y}, π_{2p_z}	☐☐	↑↑	↑↓↑↓	↑↓↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2p_x}
$\sigma^{\star}_{2s}$	☐	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$\sigma^{\star}_{2s}$
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2s}
Bağ derecesi	1	1	2	3	2	1	
Bağ uzunluğu(pm)	267	159	131	110	121	142	
Bağ enerjisi (kJ/mol)	104,6	288,7	627,6	941,4	498,7	156,9	
Manyetik özellikleri	Diyamanyetik	Paramanyetik	Diyamanyetik	Diyamanyetik	Paramanyetik	Diyamanyetik	

*Basitleştirmek amacıyla, σ_{1s} ve $\sigma^{\star}_{1s}$ orbitalleri ihmal edilmiştir. Bu iki orbital dört elektron içerir. O_2 ve F_2'de, σ_{2p_x} orbitalinin π_{2p_y} ve π_{2p_z} orbitallerinden daha düşük enerjili olduğunu anımsayınız.

Çizelge 10.5'de ikinci periyodun kararlı iki atomlu moleküllerinin genel özellikleri özetlemektedir.

MO kuramı yardımıyla iyonların molekül özellikleriniın nasıl öngörülebileceği Örnek 10.6'da gösterilmektedir.

Örnek 10.6

N_2^+ iyonu, N_2'nin hızlandırılmış elektronlarla bombardımanından elde edilebilir. N_2^- nın aşağıdaki özelliklerini belirleyiniz: (a) elektron dağılımı, (b) bağ derecesi, (c) manyetik özelliği, (d) N_2'nin bağ uzunluğuna göre N_2^+ nın bağ uzunluğu (daha kısa ya da uzun olduğunu).

İzlenecek Yol Çizelge 10.5'e bakarak eşçekirdekli moleküllerin iyonlarının özelliklerini anlayabiliriz. Bir molekülün kararlılığı, bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı molekül orbitallerindeki elektron sayısına nasıl bağladır? N_2 den N_2^- iyonu oluşurken elektron hangi molekül orbitalinden uzaklaşır? Paramanyetik ya da diamanyetik tür olup olmadığı hangi özellikle belirlenir?

Çözüm Çizelge 10.5'den eşçekirdekli iki atomlu moleküllerden oluşan iyonların özelliklerini çıkarabiliriz.

(a) N_2^+ molekülündeki elektron sayısı N_2'den bir eksik olduğundan, elektron dağılımı:

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^{\star}_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma^{\star}_{2p_x})^1$$

(b) N_2^+ nın bağ derecesi Eşitlik (10.2) kullanılarak bulunur:

$$\text{bağ derecesi} = \tfrac{1}{2}(9 - 4) = 2{,}5$$

(c) N_2^- nın bir tane eşleşmemiş elektronu olduğu için paramanyetiktir.

(Devamı)

(d) Bağlayıcı molekül orbitallerindeki elektronların görevi, atomları birarada tutmak olduğundan N_2^- daki bağ daha zayıftır. Bu yüzden N_2^+ bağı N_2'den daha uzundur. (N_2'nin ölçülen bağ uzunluğu 110 pm iken N_2^+ nin 112 pm dir.)

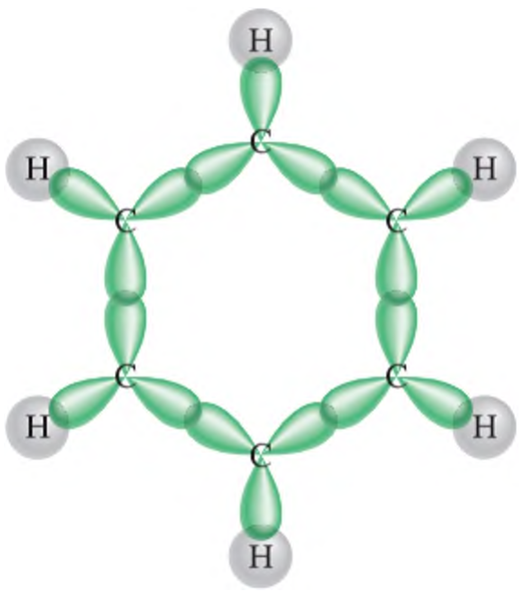
Kontrol Bağlayıcı molekül orbitalinden bir elektron uzaklaştığı için bağ derecesinin azalmasını bekleriz. N_2^+ iyonunun tek sayıda elektronu (13) olduğundan. paramanyetik olmalıdır.

Alıştırma Aşağıdakilerden hangisinde bağ uzunluğu en fazladır? F_2, F_2^+ ya da F_2^-?

Benzer problemler: 10.57, 10.58.

10.8 Delokalize Molekül Orbitalleri

Şimdiye kadar bağ oluşumunu sadece elektron çiftleri temelinde tartıştık. Ancak, Kesim 9.8'de tartıştığımız O_3 molekülünde olduğu gibi. bir molekülün özellikleri her zaman bir tek yapı ile açıklanamaz. Burada rezonans kavramı ile böyle bir çıkmazı aşacağız ve molekül orbital yaklaşımını ozon örneğindeki gibi uygulayarak problemi çözmeye çalışacağız. Kesim 9.8'de olduğu gibi örnek olarak benzen molekülünü ve karbonat iyonunu kullanacağız. Çok atomlu molekül ve iyonlarda bağlanmayı tartışırken, önce atomların melezleşme durumlarını belirleyerek (değerlik bağ yaklaşımı) daha sonra uygun molekül orbitallerinin oluşturulmasının uygun olacağına dikkat ediniz.

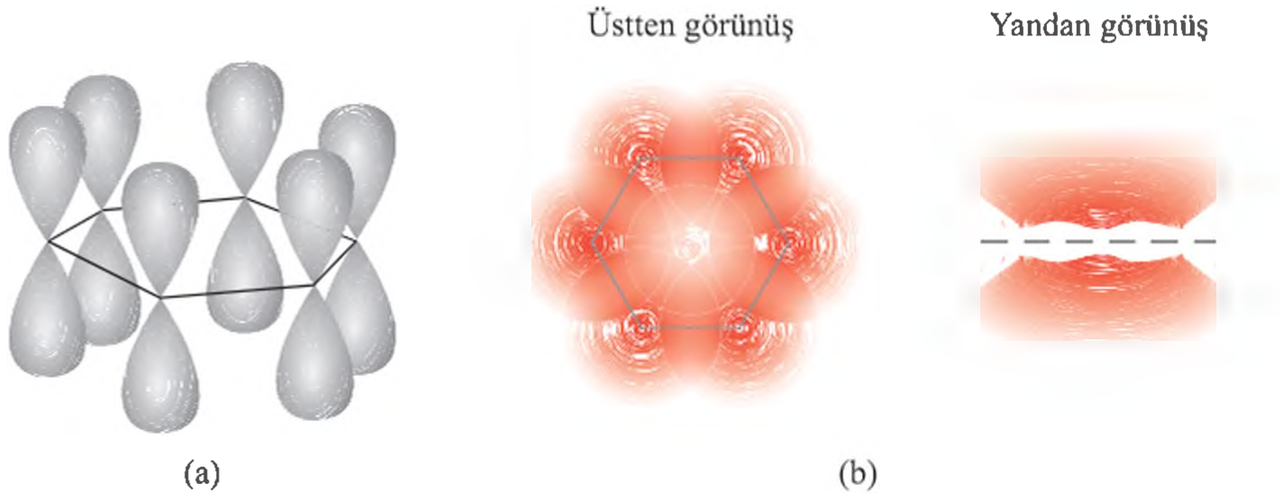


Şekil 10.28 *Benzen molekülünde sigma bağı gösterimi. Her bir karbon atomu sp^2 melezleşmiştir ve komşu iki karbon atomuyla sigma bağları oluşturmuştur. Diğer sigma bağını ise, bir hidrojen ile yapmıştır.*

Benzen Molekülü

Benzene(C_6H_6) altı köşesinde karbon atomlarının yer aldığı düzlemsel altıgen şeklinde bir moleküldür. Tüm karbon-karbon bağları. tüm karbon-hidrojen bağları gibi bağ uzunluğu ve bağ kuvveti açısından eşittir, CCC ve HCC açılarının hepsi 120° dir. Bu yüzden her karbon atomu sp^2 melezleşmiştir. Bu melez orbitaller komşu iki karbon atomu ve bir hidrojenle üç sigma bağı oluşturur(Şekil 10.28). Bu düzenlenmeyle her karbon atomunda benzen molekülünün ya da genellikle söylendiği gibi *benzen halkasına* dik olarak yönlenmiş melezleşmeye katılmayan birer $2p_z$ orbitali kalır. Buraya kadar yapılan tanım, Kesim 10.5'de tartışılan etilen(C_2H_4) konfigürasyonuna benzer. Ancak burada melezleşmeye katılmayan altı *2p* orbitali halkalı bir şekilde düzenlenmiştir.

Bu benzer biçim ve yönlenmeden dolayı her $2p_z$ orbitali komşu karbon atomlardaki diğer iki orbitalle de örtüşür. Sayfa 449'da verilen kurallara göre. altı $2p_z$ orbitalinin etkileşmesi, altı molekül orbital oluşturur. Bunlardan üçü bağlayıcı, üçü de karşıt bağlayıcıdır. Temel haldeki benzen molekülünde, üç pi bağlayıcı molekül orbitalinde, her or-

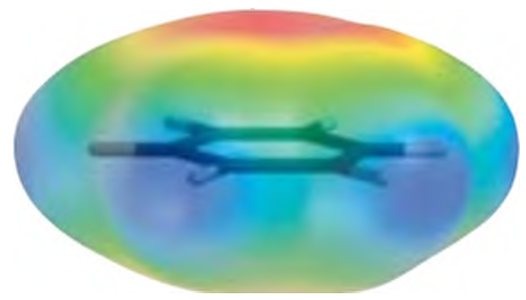


Şekil 10.29 *(a) Benzendeki karbon atomunda altı $2p_z$ orbitali. (b) 2p. orbitallerinin örtüşmesiyle oluşan delokalize molekül orbitalleri. Delokalize molekül orbitali, pi simetriye sahiptir ve benzen halkası düzleminin altına ve üstüne uzanır. Gerçekte bu $2p_z$ orbitalleri, üç bağ orbitali ve üç karşıt bağ orbitali oluşturmak üzere altı farklı şekilde birleşebilir. Burada gösterilen en kararlı halidir.*

bitalde eşleşmiş spinli iki elektron olmak üzere altı elektron vardır (Şekil 10.29).

Etilendeki pi molekül orbitallerinin aksine benzendekiler ***delokalize moleküler orbitalller*** *oluşturur. Bu orbitaller bağlanan iki komşu atom arasında sınırlı olmayıp gerçekte iki ya da daha çok atom üzerine yayılmıştır.* Bu nedenle, bu orbitallerin herhangi birindeki elektronlar benzen halkası üzerinde serbestçe hareket ederler. Bu nedenle benzenin yapısı bazen aşağıdaki gibi gösterilir.





Benzenin elektrostatik potansiyel haritası molekül düzleminin altında ve üstündeki elektron yoğunluğunu (kırmızı renkli) gösterir. Basitleştirmek için, sadece molekülün iskeleti gösterilmiştir.

Burada halkanın içindeki daire, karbon atomları arasındaki pi bağlarının iki atom arasında sınırlı olmadığını, pi elektron yoğunluğunun benzen molekülünün her tarafına eşit olarak dağıldığını gösterir. Bu basitleştirilmiş formülde karbon ve hidrojen atomları gösterilmez.

Şimdi, biz benzende her karbon-karbon bağının bir sigma ve bir de "kısmi" pi bağı içerdiğini söyleyebiliriz. Bu yüzden herhangi iki komşu karbon atomu arasındaki bağ derecesi 1 ile 2 arasındadır. Bundan dolayı, molekül orbital kuramı, değerlik bağ kuramı temeline dayanan rezonans yaklaşımından farklı bir seçenek sunar (Benzenin rezonans yapıları sayfa 392'de verilmektedir).

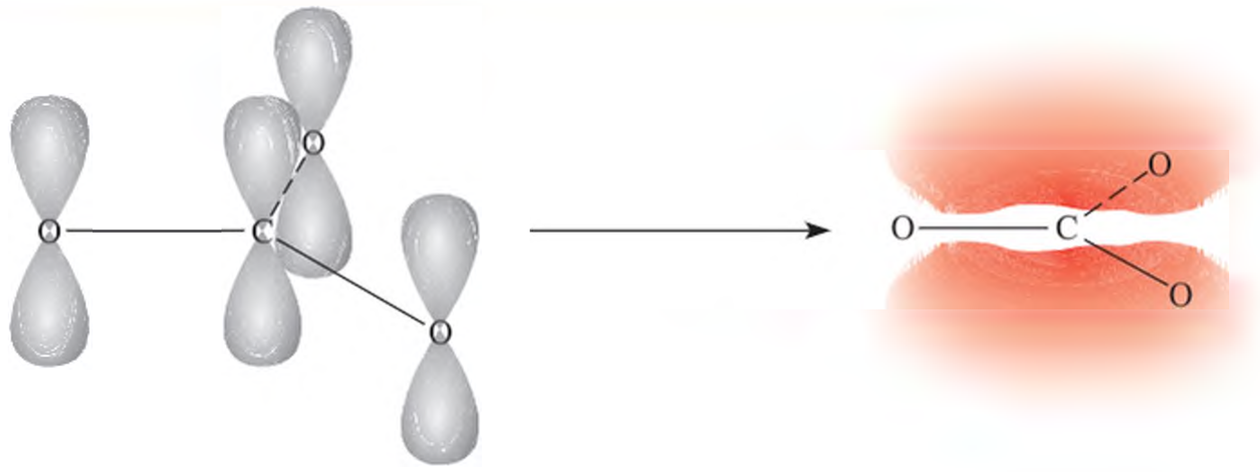
Karbonat İyonu

Delokalize molekül orbitalleri olan moleküller sadece benzen gibi halkalı bileşikler değildir. Karbonat iyonundaki (CO_3^{2-})bağlanmayı göz önüne alalım. Karbonat iyonu için VSEPR kuramı, BF_3'deki gibi üçgen düzlem geometrik yapıyı öngörür. Karbonat iyonunun düzlemsel yapısı, karbon atomunun sp^2-melezleştiğini varsayarak açıklanabilir. Karbon atomu üç oksijen atomuyla sigma bağları oluştururken, C atomunun melezleşmemiş $2p_z$ orbitali aynı anda üç O atomunun $2p_z$ orbitalleriyle örtüşebilir. (Şekil 10.30). Sonuç, elektron yoğunluklarının dolayısıyla bağ derecelerinin tüm karbon-oksijen bağlarının hepsinde aynı olacak şekilde dört çekirdeğin hepsini kaplayan bir delokize molekül orbitaldir. Bundan dolayı, sayfa 392'de gösterilen rezonans yapılarıyla karşılaştırıldığında, molekül orbital kuramı karbonat iyonunun özelliklerini açıklamada kabul edilebilir bir açıklama getirir.

Delokalize molekül orbitallere sahip olan moleküller, sadece iki atom üzerine yayılan molekül orbitalleri olan moleküllerden daha kararlıdır. Örneğin delokalize molekül orbitalleri olan benzen molekülü, etilen gibi lokalize bağlar içeren moleküllerden daha az reaktif, yani daha kararlıdır.

Kavramların Değerlendirilmesi

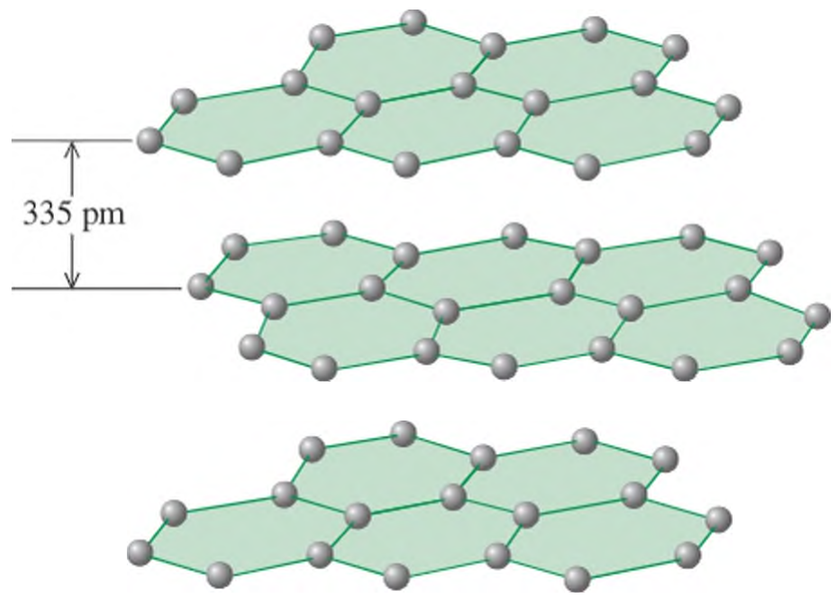
Rezonans yapıları ve delokalize molekül orbitalleri temelinde, nitrat iyonundaki (NO_3^-) bağlanmayı açıklayınız.



Şekil 10.30 *Karbonat iyonunda bağlanma. Karbon atomu üç oksijen atomuyla üç sigma bağı oluşturur. Ek olarak, karbon ve oksijen atomlarının $2p_z$ orbitalleri, delokalize molekül orbitalleri oluşturmak üzere örtüşürler. Öyle ki, karbon atomu ile üç oksijen atomunun her biri arasında kısmi bir pi bağı oluşur.*

Bucky Topu: Fullerenler

Yıldızlararası uzayda varolduğuna inanılan olağanüstü molekülleri oluşturmak için, 1985 yılında Teksas Rice Üniversitesinden kimyacılar buhar fazındaki grafite güçlü bir lazer uyguladılar. Kütle spektroskopisi ile yapılan incelemeler, elde edilen ürünlerden birinin C_{60} formülünde daha önce bilinmeyen bir tür olduğunu gösterdi. Büyüklüğü ve saf karbondan oluşmasından dolayı bu molekül farklı bir yapıya sahip olmalıydı. Araştırmacılar kağıt, makas ve yapışkan bant kullanarak olası molekül modelini öğrenmeye çalıştılar. Daha sonra yapılan spektroskopik ve X–ışını ölçümleri, C_{60}'ın 60 köşenin herbirinde bir karbonun bulunduğu ve içi boş bir küreye benzediğini doğrulamıştır. Bu şekil geometrik olarak futbol topuna benzeyen ve fulleren olarak adlandırılan, bilinen en simetrik moleküldür. Eşsiz özelliklerine karşın bağlanma şekli bir o kadar basittir. Her karbon sp^2 melezleşmiştir. Yapının tamamını kaplayan, geniş delokalize molekül orbitalleri vardır.

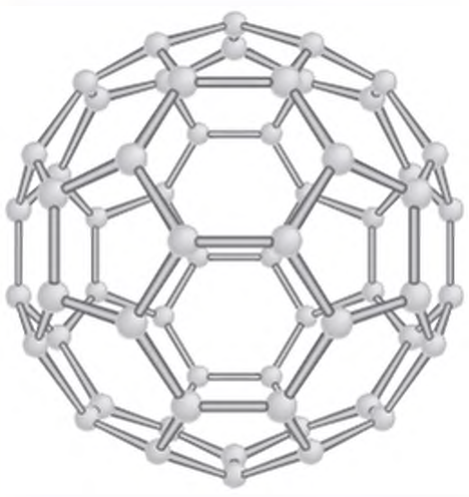


Grafit, altılı karbon halkalarından oluşan tabakalardan meyda delmiştir.

Fullerenin keşfi bilim dünyasında çok büyük bir ilgi uyandırmıştır. Bu şaşırtıcı bir geometriye sahip olan yapı, yeni bir karbon allotropunun keşfiydi. Bilinmeyen özelliklerinin araştırılması gerekiyordu. 1985'den bu yana, kimyacılar karbon sayısı 70 veya 76 olan, hatta daha fazla sayıda karbon atomu içeren *fullerenler* sınıfını keşfettiler. Ayrıca, kimyacılar is ya da kurumun doğal bileşeninin fullerenler oduğunu da bulmuşlardır.

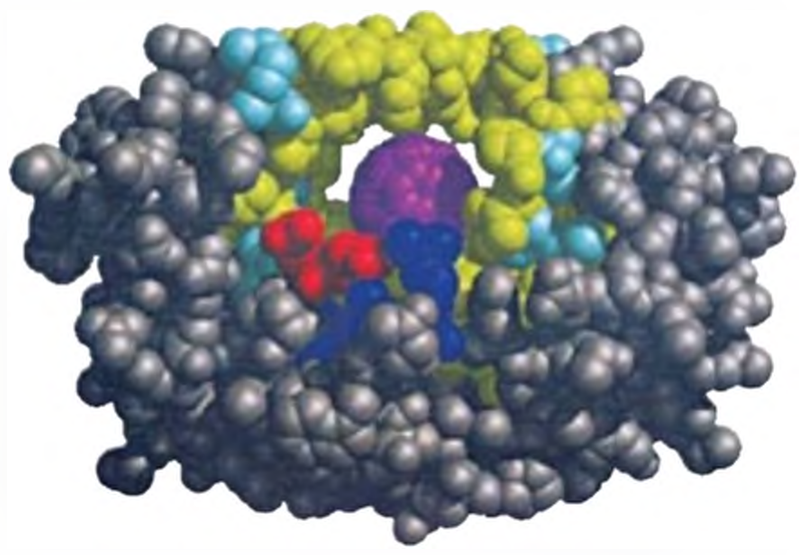
Fullerenler (C_{60}) ve onun daha ağır üyeleri, molekül mimarisine yeni bir kavram getirmiştir. Örneğin, kafesinde bir heliyum atomu tuzaklanarak fulleren elde edilmiştir. Fulleren 18 K'de bir süperiletken olarak davranan K_3C_{60}'ı vermek üzere potasyum ile tepkime verebilir. Fullerene, geçiş metallerini de bağlamak mümkündür. Bu türevler katalizör olarak umut vericidir. Eşsiz şekillerinden dolayı fulleren bir yağlayıcı olarak kullanılabilir.

1991'de olağanüstü bir keşifle, Japon araştırmacılar tarafından futbol topuna benzer bu yapılar aydınlatıldı. Bu molekül-

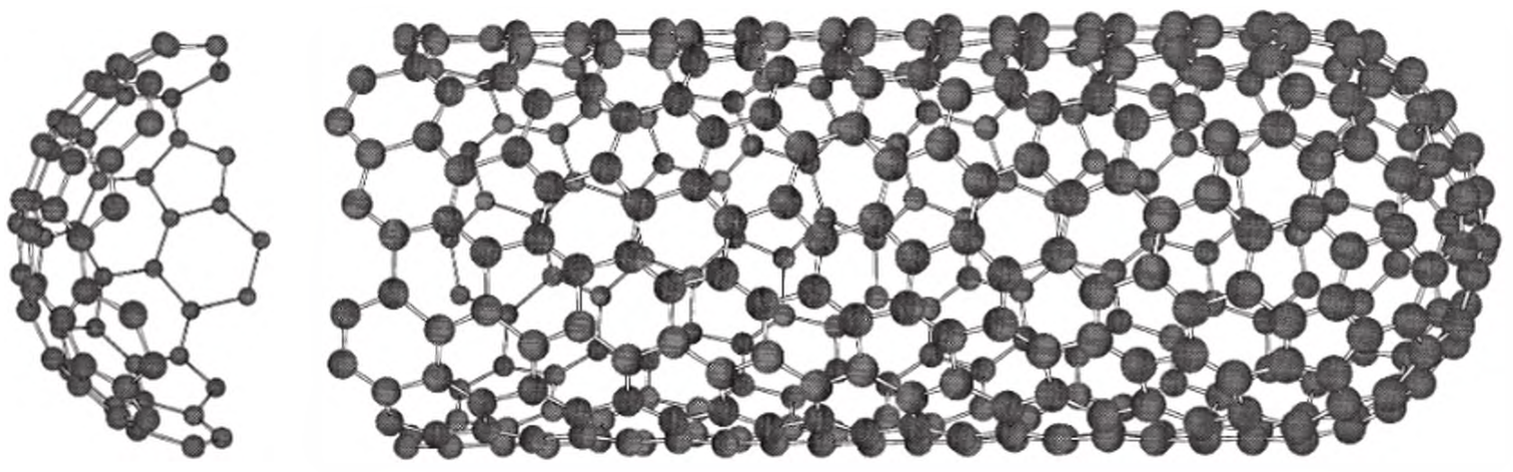




Bir fullerenin C_{60} geometrisi futbol topuna benzemektedir(sağda). Bilim insanları bu yapıyı, birbirini kesen noktalara 60 karbon atomunu yerleştirmek üzere, kağıttan yeteri kadar altıgen ve beşgen kesip birleştirerek elde etmişlerdir.



HIV'in çoğalması için gerekli olan bir proteine bağlı olan HIV-proteaza, fulleren türevlerinin bağlanmasının bilgisayarda oluşturulmuş bir modeli. Fulleren(mor renkli) aktif konuma sıkıca yerleşmiş olup enzimin işlevini yerine getirmesini önlemektedir.

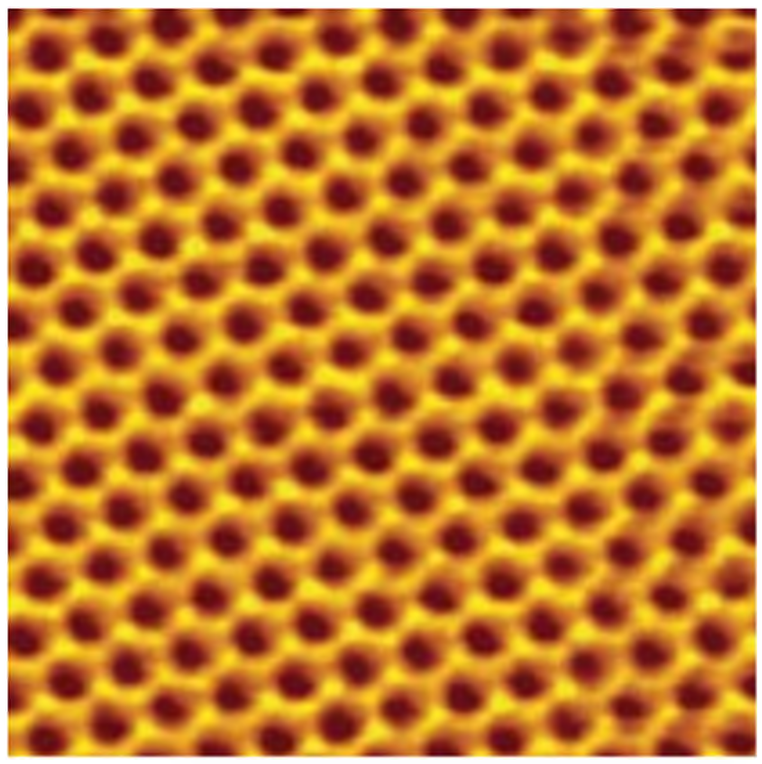


Tek tabaka karbon atomlarını içeren bir fulleren yapısı. Bu görünümde, fullerenin tepe bölümü kesilerek oluşan "kapak" kısmı fullerenden ayrılmıştır. Bu kısmın tüpün grafit benzeri silindirik kesitinden farklı bir yapı olduğuna dikkat ediniz. Kimyacılar kapak kısmını açarak tüpün içine başka molekülleri yerleştirmek için çeşitli yöntemler önermişlerdir.

ler. yüzlerce nanometre uzunluğunda tüp şeklindedirler. Çapı 15 nanometre civarında olan bir iç boşluğa sahiptirler. Birbirine eklenmiş fullerenler olarak düşünülebilen veya büyüklüğünden dolayı "nano tüp" adı verilen bu moleküller, iki farklı yapıya sahiptirler. Birincisi, her iki ucu kesilmiş bir fullerenle sınırlı, tek bir grafit tabakasıdır. Diğeri ise, heryerinde grafit benzeri 2-30 tabaka içeren ve rulo şeklindeki bir tüptür. Nanotüpler benzer boyuttaki çelik tellerden birkaç kat daha kuvvetlidir. Nanotüplerin birçok potansiyel uygulama alanları önerilmiştir. İletken ve yüksek sağlamlıkta materyaller, hidrojen depolama ortamı, moleküler sensörler, yarı iletken cihazlar ve moleküler problar bunlardan bazılarıdır. Bu materyallerle ilgili çalışmalar, *nanoteknoloji* adı verilen yeni bir çalışma alanının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Nanoteknoloji denilmesinin sebebi, bilim insanlarının yararlı cihazları elde etmek için materyalleri moleküler ölçeğe kadar getirebilmeleridir.

Fullerenlerin ilk biyolojik uygulaması, 1993'de AIDS tedavisinde kullanılan ilaçların keşfinde, San Fransisko ve Santa Barbara'da Kaliforniya Üniversitesi kimyacıları tarafından gerçekleştirilmiştir. AIDS'e neden olan insan bağışıklık sistemi eksikliği virüsü(HIV), uzun protein zinciri oluşturarak çoğalmaktadır. Bu zincir HIV-proteaz enzimi ile daha küçük kesitlere bölünebilmektedir. AIDS'i durdurmanın bir yolu, enzimi etkisiz hale getirmek olabilir. Kimyacılar, fullerenin suda çözünen bir türevi ile HIV-proteaz enzimini tepkimeye soktuklarında ve fullerenin enzimin bir kısmına bağlandığını, çoğalan proteini bölerek HIV'in çoğalmasını engellediğini bulmuşlardır. Sonuç olarak, virüs bunda böyle laboratuvarda büyütülmüş insan hücresini enfekte edemeyecektir. Fullerenin kendisi, potansiyel yan etkiler ve uygulama zorluklarından dolayı AIDS'e karşı uygun bir ilaç değildir, ancak bu tip ilaçların geliştirilmesinde kullanılabilmektedir.

Bilim insanları 2004 yılında, bir grafit parçasından(kurşun kalemlerdeki gibi) yapışkan bir bant kullanarak(İskoç bandı gibi) sadece bir atom kalılığında ince bir karbon tabakasını koparmayı başardılar. Grafen olarak adlandırılan bu yeni materyal, olağanüstü elektriksel ve optik özellikler gösteren, iki boyutlu bir kristaldir. Grafen mükemmel bir ısı iletimi sağlar ve neredeyse tamamen saydamdır. Grafende karbon atomları öylesine sıkı istiflenmiştir ki, sadece helyum atomları değil daha küçük atomların bile geçişine izin vermez. Önümüzdeki yıllarda, bu olağanüstü madde ile ilgili birçok ilginç ve faydalı buluşlar ortaya çıkacak gibi görünüyor.



Grafenin bal peteğine benzer yapısını gösteren bir mikrograf.

Anahtar Eşitlikler

$\mu = Q \times r$ (10.1) Yük(Q) ve yükler arasındaki uzaklıkğa (r) bağlı olarak dipol moment.

$$\text{Bağ derecesi} = \frac{1}{2}\left(\begin{array}{c}\text{bağlayıcı MO'lardaki}\\ \text{elektron sayısı}\end{array} - \begin{array}{c}\text{karşıbağlayıcı MO' lardaki}\\ \text{elektron sayaısı}\end{array}\right) \quad (10.2)$$

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Molekül geometrisini öngörmek için kullanılan VSEPR modeli, değerlik kabuğundaki elektron çiftlerinin birbirini itmesi ve olabildiğince birbirlerinden uzakta durma eğilimleri olduğu varsayımına dayanır.
2. VSEPR modeline göre, molekül geometrisi, bağlayıcı ve yalın elektron çiftlerinin sayısına göre öngörülür. Bağlayıcı elektron çiftlerine göre yalın elektron çiftleri birbirini daha kuvvetle iterler, bu nedenle bağ açıları ideal geometrilerine göre sapar.
3. Dipol moment, elektronegatiflikleri farklı olan atomları içeren moleküllerde yük ayrımının bir ölçüsüdür. Bir molekülün dipol momenti, moleküldeki bağ momentlerinin toplamıdır. Dipol moment ölçümlerinden, molekül geometrisi hakkında bilgiler elde edilebilir.
4. Kovalent bağ oluşumu için iki kuantum mekaniksel açıklama vardır: Değerlik bağ kuramında, melezleşen atom orbitalleri aynı atom orbitallerinin birleşmesi ve yeniden düzenlenmesiyle oluşur. Melez orbitaller aynı enerji ve aynı elektron yoğunluğuna sahiptirler. Melezleşmiş orbitallerin sayısı, onları oluşturan saf atom orbitallerinin sayısına eşittir.
5. Değerlik kabuğu genişlemesi s, p ve d orbitallerinin melezleştiği varsayılarak açıklanabilir.
6. sp melezleşmesinde, iki melez orbital bir doğru üzerinde yer alır. sp^2 melezleşmesinde, üç melez orbital bir üçgenin köşelerine doğru yönlenir. sp^3 melezleşmesinde, dört melez orbital bir dörtyüzlünün köşelerine doğru yönlenir. sp^3d melezleşmesinde, beş melez orbital bir üçgen bipiramidin köşelerine doğru yönelir. sp^3d^2 melezleşmesinde altı melez orbital bir sekizyüzlünün köşelerine doğru yönlenir.
7. sp^2 melezleşen bir atomda (örneğin, karbon), melezleşmemiş bir p orbitali başka bir p orbitali ile pi bağı oluşturabilir. Bir karbon-karbon ikili bağı bir sigma bağı ile bir pi bağından oluşur. sp melezleşmiş bir karbon atomunda, melezleşmemiş iki p orbitali başka atom ya da atomların iki p orbitali ile iki pi bağı oluşturabilir. Bir karbon-karbon üçlü bağı, bir sigma ve iki pi bağından oluşur.
8. Molekül orbital kuramı bağ oluşumunu, atom orbitallerinin moleküle ait orbitalleri oluşturmak üzere yeniden düzenlenmesi ve birleşmesi temelinde tanımlar.
9. Bağlayıcı molekül orbitalleri çekirdekler arasında elektron yoğunluğunu artırır ve atom orbitallerinden daha düşük enerjilidirler. Karşıt bağlayıcı molekül orbitalleri, çekirdekler arasında elektron yoğunluğunun sıfır olduğu bir bölgeye sahiptirler ve atom orbitallerinden daha yüksek enerjilidirler.
10. Molekül orbitalleri için elektron dağılımlarını, atom orbitallerinde yaptığımız gibi, elektronları artan enerji düzeylerine göre sırayla yazarız. Molekül orbital sayısı daima oluştukları atom orbitallerinin sayısına eşittir. Molekül orbitallerinin doldurulmasında Pauli dışlama ilkesi ve Hund kuralı geçerlidir.
11. Bağlayıcı molekül orbitallerdeki elektron sayısı, karşıt bağlayıcı molekül orbitallerden daha çok olan moleküller kararlıdır.
12. Elektronların molekül ya da atom gruplarının etrafında serbestçe dolaştığı delokalize molekül orbitalleri, komşu atomların p orbitallerindeki elektronlar tarafından oluşturulur. Moleküllerin özelliklerini açıklamada, delokalize molekül orbitalleri rezonans yapılarına bir seçenektir.

Anahtar Kelimeler

Bağ derecesi, s. 449
Bağlayıcı molekül orbitali, s. 446
Delokalize molekül orbital, s .455
Değerlik kabuğu elektron çifti itmesi (VSEPR) modeli, s. 415
Değerlik kabuğu, s. 415
Dipol momenti (μ), s. 425
Eşçekirdekli iki atomlu molekül, s. 450
Karşıt bağlayıcı molekül orbitali, s. 446
Melez orbital, s. 433
Melezleşme, s. 434
Molekül orbitali, s. 445
Pi bağı (π bağı), s. 442
Pi molekül orbitali, s. 447
Polar molekül, s. 426
Polar olmayan molekül, s. 426
Sigma bağı (σ bağı), s. 442
Sigma molekül orbitali, s. 446

Sorular ve Problemler

Molekül Geometrisi

Tarama Soruları

10.1 Bir molekülün geometrisi nasıl tanımlanır ve molekül geometrisinin bilinmesi neden önemlidir?

10.2 Verilen şu molekülün şekillerini çiziniz: Doğrusal üç atomlu bir molekül, dört atom içeren bir düzlem üçgen molekül, dörtyüzlü bir molekül, bir üçgen bipiramit molekül, sekizyüzlü bir molekül. Her birinin bağ açılarını belirtiniz.

10.3 Dörtyüzlü, üçgen bipiramit ve sekizyüzlü moleküllerde doğrudan merkez atoma bağlı kaçar atom vardır?

10.4 VSEPR modelinin temel özelliklerini tartışınız. İtmenin niçin aşağıdaki şu sıraya göre olduğunu açıklayınız: yalın elektron çifti-yalın elektron çifti > yalın elektron çifti-bağlayıcı elektron çifti > bağlayıcı elektron çifti-bağlayıcı elektron çifti.

10.5 Üçgen bipiramit düzenlenmede, yalın bir elektron çifti niçin aksiyal konumdan çok ekvatoryal konuma yerleşir?

10.6 CH_4'ün geometrisi, karenin merkezinde C atomu ve karenin köşelerinde dört H atomu olacak şekilde, kare düzlem olabilirdi. Bu geometriyi çizerek, bunun kararlılığını dörtyüzlü CH_4 molekülünün kararlılığı ile karşılaştırınız.

Problemler

10.7 Aşağıdaki türlerin geometrilerini VSEPR yöntemini kullanarak belirleyiniz: (a) PCl_3, (b) $CHCl_3$, (c) SiH_4, (d) $TeCl_4$.

10.8 Aşağıdaki türlerin geometrilerini belirleyiniz: (a) $AlCl_3$, (b) $ZnCl_2$, (c) $ZnCl_4^{2-}$.

10.9 Aşağıdaki molekül ve iyonların geometrilerini VSEPR yöntemini kullanarak belirleyiniz: (a) CBr_4, (b) BCl_3, (c) NF_3, (d) H_2Se, (e) NO_2^-.

10.10 Aşağıdaki molekül ve iyonların geometrilerini VSEPR yöntemini kullanarak belirleyiniz: (a) CH_3I, (b) ClF_3, (c) H_2S, (d) SO_3, (e) SO_4^{2-}.

10.11 Aşağıdaki moleküllerin geometrilerini VSEPR yöntemini kullanarak belirleyiniz: (a) $HgBr_2$, (b) N_2O (atomların dizilişi, NNO), (c) SCN^- (atomların dizilişi SCN).

10.12 Aşağıdaki iyonların geometrilerini belirleyiniz: (a) NH_4^+, (b) NH_2^-, (c) CO_3^{2-}, (d) ICl_2^-, (e) ICl_4^-, (f) AlH_4^-, (g) $SnCl_5^-$, (h) H_3O^+, (i) BeF_4^{2-}.

10.13 CH_3COOH molekülde üç merkez atomunun herbirinin etrafındaki geometriyi belirleyiniz.

10.14 Aşağıdaki türlerin hangileri dörtyüzlüdür? $SiCl_4$, SeF_4, XeF_4, CI_4, $CdCl_4^{2-}$

Dipol Momentler

Tarama Soruları

10.15 Dipol momentini tanımlayınız. Dipol momentin birimi ve simgesi nedir?

10.16 Dipol moment ile bağ momenti arasındaki ilişki nedir? Bağ momenti olmasına rağmen, bir molekülün polar olmaması nasıl mümkün olabilir?

10.17 Bir atomun neden kalıcı dipolü olamayacağını açıklayınız.

10.18 Berilyum hidrür (BeH_2) molekülündeki bağlar polardır, ancak molekülün dipol momenti momenti sıfırdır. Açıklayınız.

Problemler

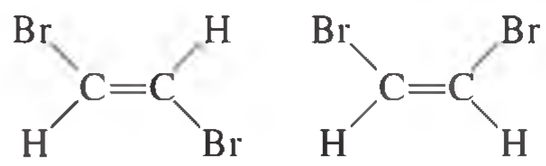
10.19 Verilen şu molekülleri Çizelge 10.3'den yararlanarak, artan dipol momentlerine göre sıralayınız: H_2O, H_2S, H_2Te, H_2Se.

10.20 Hidrojen halojenürlerin dıpol momentleri HF'den HI'ye doğru azalır (Çizelge 10.3'e bakınız.). Bu eğilimi açıklayınız.

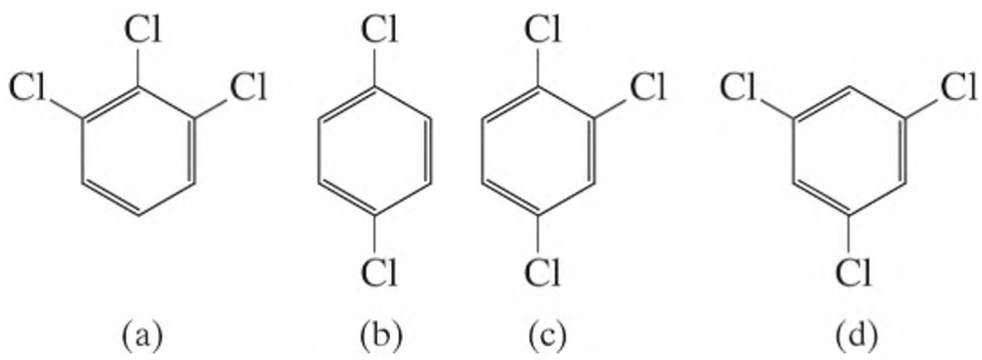
10.21 Aşağıdaki molekülleri dipol momentlerinin artışına göre sıralayınız: H_2O, CBr_4, H_2S, HF, NH_3, CO_2.

10.22 OCS molekülünün dipol momenti CS_2'den büyük mü yoksa küçük müdür?

10.23 Aşağıdaki moleküllerden hangisinin dipol momenti daha yüksektir?



10.24 Aşağıdaki bileşikleri dipol momentlerinin artışına göre sıralayınız:



Değerlik Bağ Kuramı

Tarama Soruları

10.25 Değerlik bağ kuramı nedir? Kimyasal bağı tanımlamada Lewis kavramından farkı nedir?

10.26 Cl_2 ve HCl'de bağ oluşumunu değerlik bağ kuramını kullanarak açıklayınız. Bir bağ oluştuğunda atom orbitallerinin nasıl örtüştüğünü gösteriniz.

10.27 F_2'nin bağ oluşumu için bir potansiyel enerji grafiği çiziniz.

Melezleşme

Tarama Soruları

10.28 (a) Atom orbitallerinin melezleşmesi nedir? İzole bir atomun melezleşmesi niçin olanaksızdır? (b) Melez orbitalin atom orbitalinden farkı nedir? Bir atomun iki 2*p* orbitali iki melez orbital vermek üzere melezleşebilir mi?

10.29 Aynı atom üzerinde bulunan şu melez orbitaller arasındaki açı nedir? (a) *sp* ve *sp* melez orbitalleri, (b) sp^2 ve sp^2 melez orbitalleri, (c) sp^3 ve sp^3 melez orbitalleri.

10.30 Sigma bağı ile pi bağı arasındaki farkı nasıl açıklayınız?

Problemler

10.31 Melezleşmeyi esas alarak AsH_3 molekülünün bağlanmasını gösteriniz.

10.32 SiH_4'de ve $H_3Si—SiH_3$'de Si'un melezleşmesi nedir?

10.33 Aşağıdaki tepkimede Al atomunun melezleşmesindeki değişmeyi (eğer varsa) açıklayınız:

$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$$

10.34 Aşağıdaki tepkimede,

$$BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3B—NH_3$$

B ve N atomlarının melezleşmelerindeki değişmeyi (eğer varsa) açıklayınız.

10.35 Verilen şu türlerde azot atomlarınca kullanılan melez orbitaller nedir? (a) NH_3, (b) $H_2N—NH_2$, (c) NO_3^-

10.36 Aşağıdaki moleküllerde karbon atomlarının melez orbitalleri nedir?

(a) $H_3C—CH_3$
(b) $H_3C—CH=CH_2$
(c) $CH_3—C\equiv C—CH_2OH$
(d) $CH_3CH=O$
(e) CH_3COOH

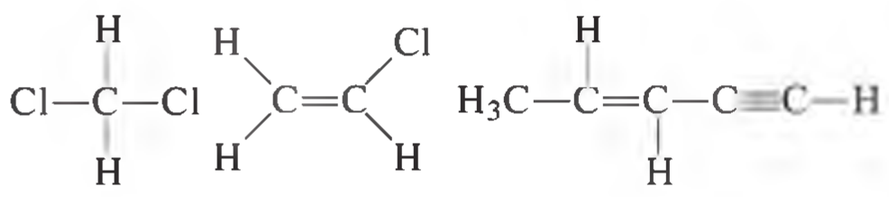
10.37 Verilen şu türlerde karbon atomlarının hangi melez orbitalleri kullandığını belirtiniz: (a) CO, (b) CO_2, (c) CN^-.

10.38 Azür iyonunda(N_3) merkez N atomunun melezleşmesi nedir? (Atomların dizilişi: NNN.)

10.39 Allen molekülü $H_2C=C=CH_2$ doğrusaldır (üç C atomu bir doğru üzerindedir). Karbon atomlarının melezleşmesi nedir? Allende sigma ve pi bağlarının oluşumunu gösteren bir diyagram çiziniz.

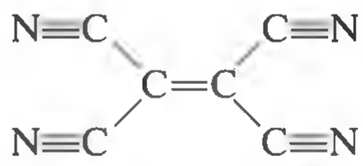
10.40 PF_5'de fosforun melezleşmesini gösteriniz.

10.41 Aşağıdaki moleküllerde kaç tane sigma ve pi bağı vardır?



(a) (b) (c)

10.42 Tetrasiyanoetilen molekülünde kaç tane pi, kaç tane sigma bağı vardır?



10.43 İyot atomunun sp^3d olarak melezleştiği, iyot ve flordan oluşan bir katyonun formülünü veriniz.

10.44 İyot atomunun sp^3d^2 olarak melezleştiği, iyot ve flordan oluşan bir anyonun formülünü veriniz.

Molekül Orbital Kuramı

Tarama Soruları

10.45 Molekül orbital kuramı nedir? Değerlik bağ kuramından farkı nedir?

10.46 Şu molekül orbitallerinin şeklini çiziniz: σ_{1s}, σ^*_{1s}, π_{2p} ve π^*_{2p}. Enerjilerini karşılaştırınız?

10.47 Kimyasal bağ oluşumu için Lewis kuramı, değerlik bağ kuramı ve molekül orbital kuramını karsılastırınız.

10.48 Bağ derecesinin önemini açıklayınız. Bağ derecesi kimyasal bağların kuvvetlerini nicel olarak karşılaştırmak için kullanılabilir mi?

Problemler

10.49 H_2 molekülü önce H_2^-, sonra H_2^+ türlerine iyonlaştığında H—H çekirdekleri arasındaki mesafe değişimlerini molekül orbital kuramıyla açıklayınız.

10.50 İki H atomundan H_2 oluşumu enerji bakımından mümkündür. Ancak, istatistiksel olarak herhangi iki H atomunun tepkimeye girmesi %100'den daha az ihtimaldir. Enerjiyi düşünmeksizin, bu durumu iki H atomunun elektron spinleriyle nasıl açıklarsınız.

10.51 Yandaki türlerin herbiri için molekül orbital enerji seviyesi diyagramı çiziniz: He_2, HHe, He_2^-. Bağ derecelerine göre kararlılıklarını karşılaştırınız. (HHe'yi üç elektrona sahip iki atomlu bir molekül olarak düşününüz).

10.52 Aşağıdaki türleri artan kararlılığa göre sıralayınız: Li_2, Li_2^+, Li_2^-. Sıralamanızı molekül orbital enerji seviyesi diyagramı ile doğrulayınız.

10.53 Be_2 molekülünün neden var olamayacağını molekül orbital kuramını kullanarak açıklayınız.

10.54 B_2 ve B_2^+ türlerinden hangisinin bağı daha uzundur? Molekül orbital kuramına göre açıklayınız.

10.55 Asetilen (C_2H_2), iki proton (H^+) kaybederek CaC_2 ve MgC_2 gibi birçok iyonik bileşiğin yapısında bulunan karbür iyonu (C_2^{2-}) oluşturma eğilimindedir. CC_2^{2-} iyonundaki bağlanmayı molekül orbital kuramına göre şemayla açıklayınız. C_2^{2-} deki bağ derecesini C_2'deki ile karşılaştırınız.

10.56 Oksijen molekülünün Lewis ve molekül orbital kuramına göre oluşumunu karşılaştırınız.

10.57 N_2'nin bağ derecesinin N_2^+ dan daha büyük olması ile, O_2'nin bağ derecesinin O_2^- dan daha küçük oluşunun nedenini açıklayınız.

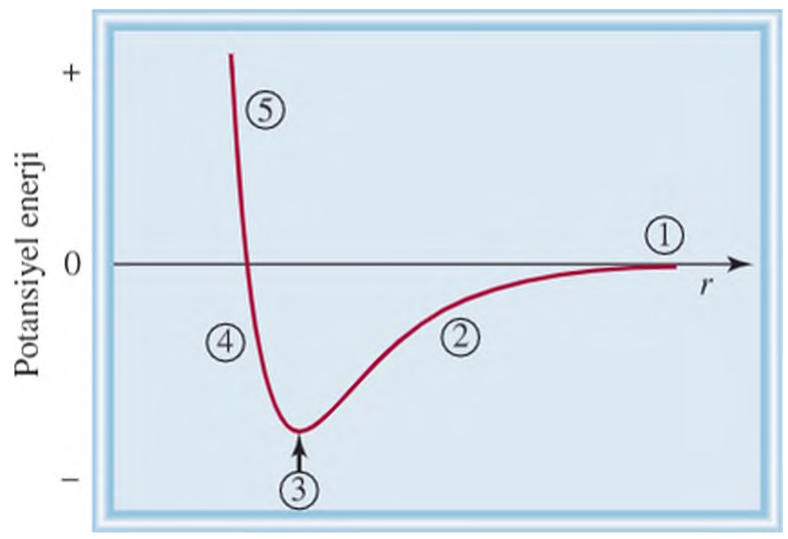
10.58 Aşağıdaki türlerin birbirine göre kararlılıklarını karşılaştırınız ve manyetik özelliklerini belirtiniz (diyamanyetik ya da paramanyetik): O_2, O_2^+, O_2^- (superoksit iyonu), O_2^{2-} (peroksit iyonu).

10.59 Molekül orbital kuramını kullanarak F_2 ve F_2^+ nın birbirine göre kararlılıklarını karşılaştırınız.

10.60 Tekli bağ her zaman bir sigma bağı, ikili bağ ise bir sigma ve bir pi bağından oluşur. Bu kuralın çok az istisnası vardır. B_2 ve C_2 moleküllerinin bu istisnalara örnek olduklarını gösteriniz.

10.61 2009 yılında N_2^{1-} iyonu izole edilebilmiştir. Bu iyonun özelliklerini (bağ derecesi ve manyetik özelliği) bir molekül orbital diyagramı kullanarak, izoelektronik iyon olan O^{2-} ile karşılaştırınız.

10.62 Aşağıdaki potansiyel enerji eğrisi, iki F atomundan F_2 oluşumunu göstermektedir. İşaretli bölgelerde bağlanma durumlarını açıklayınız.



Delokalize Molekül Orbitalleri

Tarama Soruları

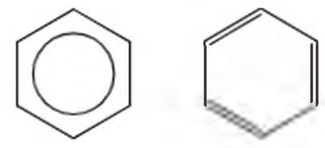
10.63 Bir delokalize molekül orbitali H_2 ya da C_2H_4'deki gibi bir molekül orbitalinden nasıl farklıdır? Bir delokalize molekül orbitalinin oluşması için en az koşulların (örneğin, atom sayıları ve orbital tipleri) ne olması gerktiği hakkında ne düşünürsünüz?

10.64 9. Bölümde, rezonans kavramının benzen molekülü ve karbonat iyonu gibi türleri incelerken yararlı olduğunu gördük. Molekül orbital kuramı bu türleri nasıl ele alır?

Problemler

10.65 Hem etilen (C_2H_4) hem de benzen (C_6H_6) molekülleri C=C bağı içerir. Etilenin etkinliği benzenden daha fazladır. Örneğin, etilen moleküler bromla kolayca tepkimeye girerken, benzen normal koşullarda moleküler bromla ve başka birçok molekülle tepkimeye girmez. Etkinlikteki bu farkı açıklayınız.

10.66 Benzen molekülünü soldaki sembolün sağdakine göre neden daha iyi tanımladığını açıklayınız.



10.67 Aşağıdaki moleküllerden hangisinin daha çok delokalize orbitale sahip olduğunu belirleyiniz ve nedenini açıklayınız.



(*İpucu:* Her iki molekül de iki benzen halkası içerir. Naftalinde, iki halka birbirine bitişiktir. Bifenilde ise iki halka, halkaların etrafında dönebileceği tek bağla bağlıdır).

10.68 Nitril florür (FNO_2) kimyasal bakımdan çok etkindir. Flor ve oksijen atomları azot atomuna bağlıdır. (a) FNO_2 için bir Lewis yapısı yazınız. (b) azot atomunun melezleşmesini gösteriniz. (c) Molekül orbital kuramına göre bağ oluşumunu açıklayınız. Burada delokalize molekül orbitali oluşmasını beklermisiniz?

10.69 Delokalize molekül orbitalleri temelinde nitrat iyonunda (NO_3^-) bağ oluşumunu açıklayınız.

10.70 O_3'de merkez O atomunun melezleşmesi nedir? Delokalize molekül orbitalleri temelinde O_3'de bağ oluşumunu açıklayınız.

Additional Problemler

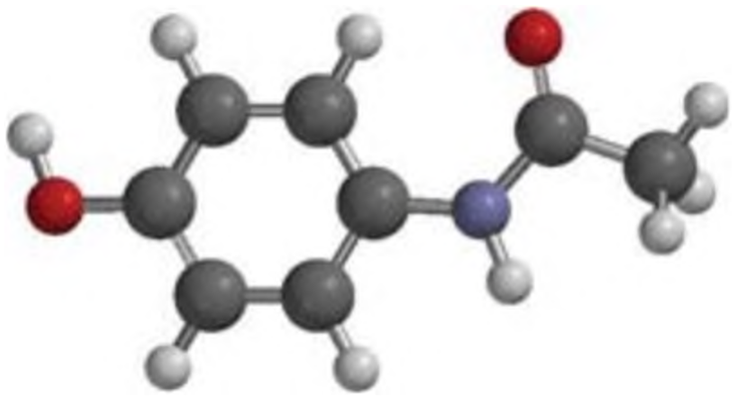
10.71 Aşağıdakilerden hangileri dörtyüzlü geometriye sahip değildir? (a) $SiBr_4$, (b) NF_4^+, (c) SF_4, (d) $BeCl_4^{2-}$, (e) BF_4^-, (f) $AlCl_4^-$

10.72 Cıva (II) bromürün Lewis yapısını çiziniz. Molekül doğrusal mıdır, açısal mıdır? Geometrisini nasıl belirlersiniz?

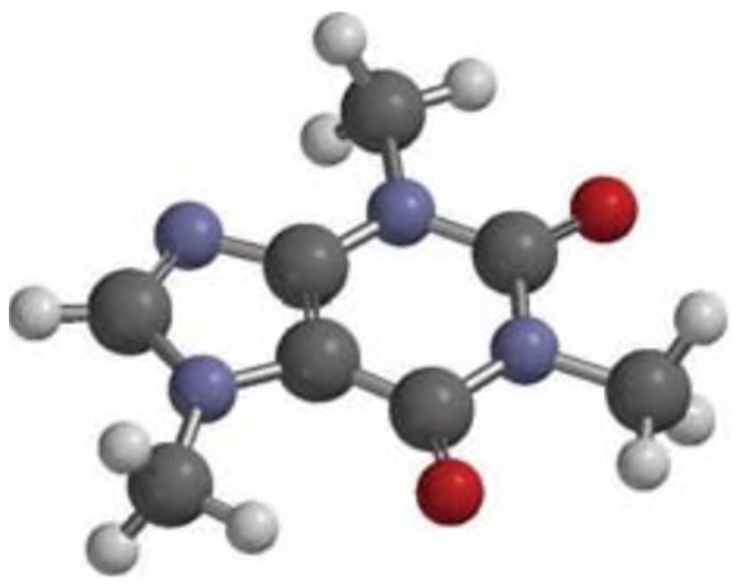
10.73 Yanda verilen moleküllerde bağ momentlerini ve toplam dipol momentleri gösteriniz: H_2O, PCl_3, XeF_4, PCl_5, SF_6.

10.74 Karbon ve silisyumun her ikisi de 4A Grubu elementi olduğu halde, Si=Si bağı çok ender görülür. Genelde silisyum-silisyum bağının kararsız oluşunu açıklayınız (*İpucu:* Şekil 8.5'e bakarak C ve Si'un atom yarıçaplarını karşılaştırınız. Pi bağı oluşumunda hangi etki daha büyüktür?)

10.75 Asetaminofen Tylenol'ün aktif bileşenidir. (a) Bileşiğin molekül formülünü yazınız. (b) C, N ve O atomlarının herbirinin melezleşmesi nedir? (c) C, N ve O atomlarının herbirinin etrafındaki geometriyi belirtiniz.



10.76 Kafein kahvede bulunan uyarıcı bir bileşiktir. (a) Bileşiğin molekül formülünü yazınız. (b) C, N ve O atomlarının herbirinin melezleşmesi nedir? (c) C, N ve O atomları etrafındaki geometriyi açıklayınız.



10.77 Kükürt diklorür'ün (SCl_2) geometrisini ve kükürt atomunun melezleşmesini belirleyiniz.

10.78 Antimon pentaflorür (SbF_5), XeF_4 ve XeF_6 ile $XeF_3^+SbF_6^-$ ve $XeF_5^+SbF_6^-$ iyonik bileşiklerini vermek üzere tepkimeye girer. Bu iki bileşikte katyon ve anyonların geometrilerini gösteriniz.

10.79 Verilen şu bileşiklerin Lewis yapılarını çiziniz ve soruları yanıtlayınız: (a) BF_3. Şekli: düzlemsel mi, değilmi? (b) ClO_3^-. Şekli: düzlemsel mi, değilmi? (c) H_2O. Net dipol momentin yönünü gösteriniz. (d) OF_2. Molekül polar mı, polar değil mi? (e) NO_2. ONO bağ açısını belirtiniz.

10.80 Verilen şu moleküllerin bağ açılarını belirleyiniz: (a) $BeCl_2$, (b) BCl_3, (c) CCl_4, (d) CH_3Cl, (e) Hg_2Cl_2 (atomların dizilişi: ClHgHgCl), (f) $SnCl_2$, (g) H_2O_2, (h) SnH_4.

10.81 Molekül geometrilerinin belirlenmesi için VSEPR ve melezleşme yaklaşımlarını ana hatlarıyla karşılaştırınız.

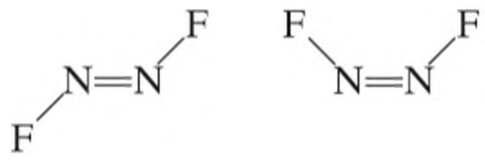
10.82 Arsenik pentaflorür (AsF_5)'de arseniğin melezleşmesi nedir?

10.83 Aşağıda verilen türlerin Lewis yapılarını çiziniz ve soruları yanıtlayınız: (a) SO_3. Molekül polar mı, değil mi? (b) PF_3. Molekül polar mı ya da değil mi? (c) F_3SiH. Net dipol momentin yönünü gösteriniz. (d) SiH_3^-. Şekil düzlemsel mi yoksa piramit mi? (e) Br_2CH_2. Molekül polar mı, değil mi?

10.84 Verilen şu moleküllerden hangileri doğrusaldır? ICl_2^-, IF_2^-, OF_2, SnI_2, $CdBr_2$

10.85 $BeCl_4^{2-}$ iyonunun Lewis yapısını çiziniz. Geometrisini belirleyerek Be atomun melezleşmesini gösteriniz.

10.86 N_2F_2 molekülü aşağıdaki iki yapıdan biri şeklinde bulunabilir:

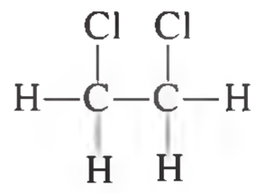


(a) Molekülde N'un melezleşmesi nedir?

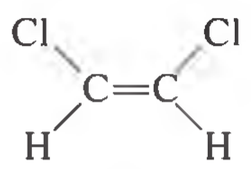
(b) Hangi yapının bir dipol momenti vardır?

10.87 Siklopropanın (C_3H_6) yapısı şöyledir: Bir C atomunun iki H atomu ve diğer iki C atomuna bağlı olduğu üçgen geometriye sahiptir. Küban (C_8H_8) küp biçiminde olup her C atomu bir H atomuna ve küpün köşelerindeki başka C atomuna bağlıdır. (a) Bu moleküllerin Lewis yapılarını çiziniz. (b) Bu moleküllerdeki CCC açılarını sp^3 melezleşmiş C atomu için öngörülenle karşılaştırınız. (c) Bu moleküllerin eldesinin kolay olmasını bekler misiniz?

10.88 1,2-dikloretan ($C_2H_4Cl_2$), polar olmayan bir bileşik olmasına karşın, *cis*-dikloretilen'in ($C_2H_2Cl_2$) net bir dipol momenti vardır:



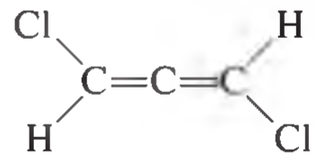
1,2-dikloretan



cis-dikloretilen

İki molekül arasındaki bu farkın nedeni, birincisinde dönebilen tekli bağla bağlı gruplar (C—C) olmasına rağmen ikincisinde, ikili bağ olduğundan dönme olmamasıdır. Bağ oluşumlarını gözönüne alarak neden 1,2-dikloretanda dönme olduğunu, *cis*-dikloretilende ise olmadığını açıklayınız.

10.89 Aşağıdaki molekülün bir dipol momenti var mıdır?

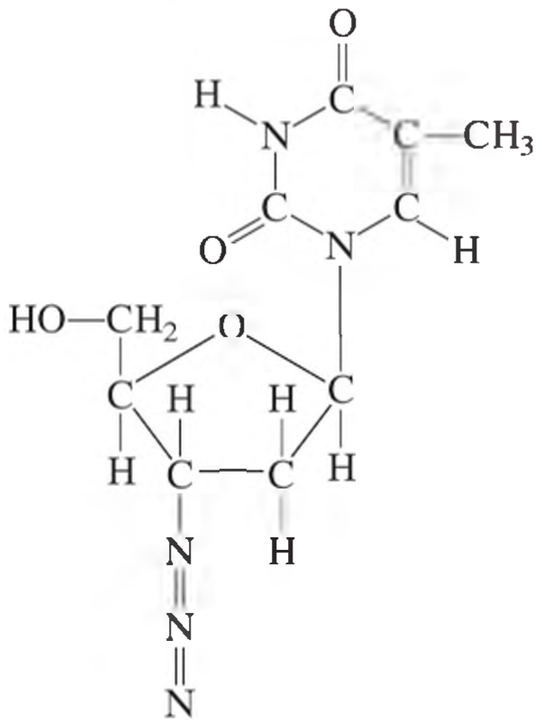


(*İpucu:* Yanıt için Problem 10.39'a bakınız.)

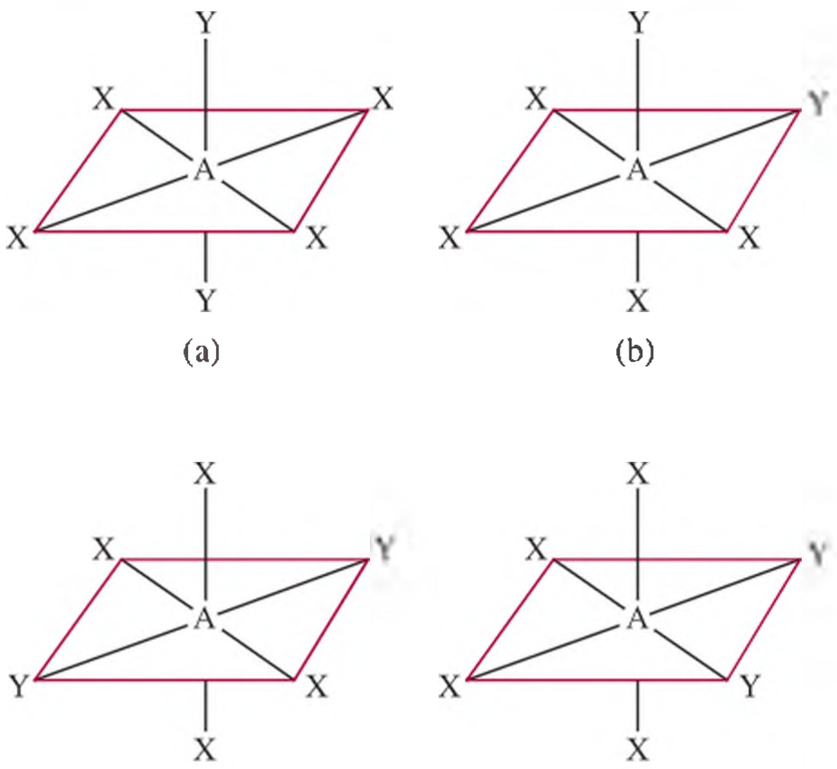
10.90 Küresel ısınmaya katkıda bulunan sera gazlarının ya bir dipol momentleri vardır ya da bir dipol momentleri olacak şekilde bükülebilirler veya şekil değiştirebilirler. Aşağıdaki gazlardan hangileri seragazlarındandır? N_2, O_2, O_3, CO, CO_2, NO_2, N_2O, CH_4, $CFCl_3$

10.91 SO_2'nin bağ açısı S üzerinde bir yalın elektron çifti olmasına karşın 120° ye çok yakındır. Açıklayınız.

10.92 Aşağıda formülü verilen 3′-azido-3′-deoksitimidin. genel olrak AZT olarak bilinir ve AIDS'e karşı kullanılan ilaçlardan biridir. Bu molekülde C ve N atomlarının melezleşmeleri nedir?



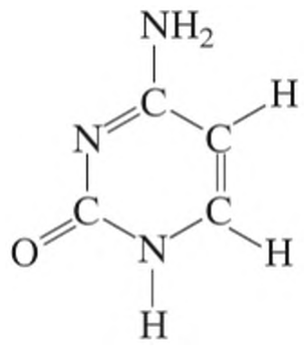
10.93 Aşağıdaki moleküllerin (AX_4Y_2) hepsi sekizyüzlü geometriye sahiptir. Birbirine eşdeğer olan molekülleri gruplayınız.



10.94 Karbon tetraklorür (CCl_4) ve silisyum tetraklorür ($SiCl_4$) bileşiklerinin hem geometrileri hem de melezleşmeleri benzerdir. Ancak. CCl_4 su ile tepkime vermezken $SiCl_4$ verir. Kimyasal etkinlikleri arasındaki bu farkı açıklayınız. (*İpucu:* Tepkimenin ilk basamağında $SiCl_4$'deki Si atomuna bir su molekülünün katıldığı öngörülür.)

10.95 B_2 için temel hal elektron dağılımını yazınız. Molekül diyamanyetik mi. paramanyetik midir?

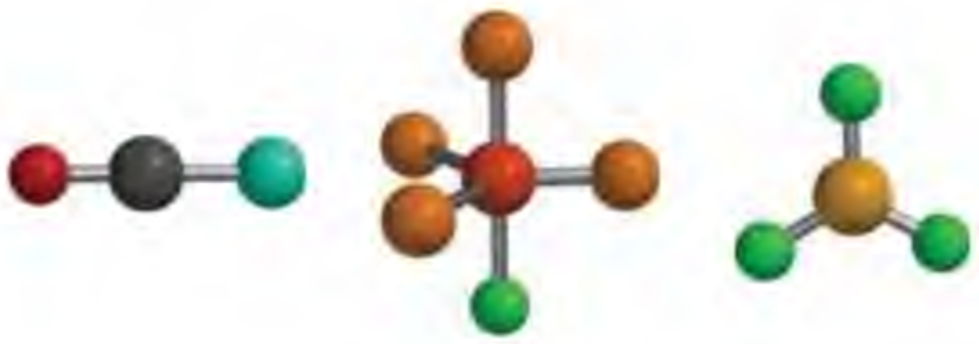
10.96 Aşağıdaki molekülde C ve N atomlarının melezleşmeleri nedir?



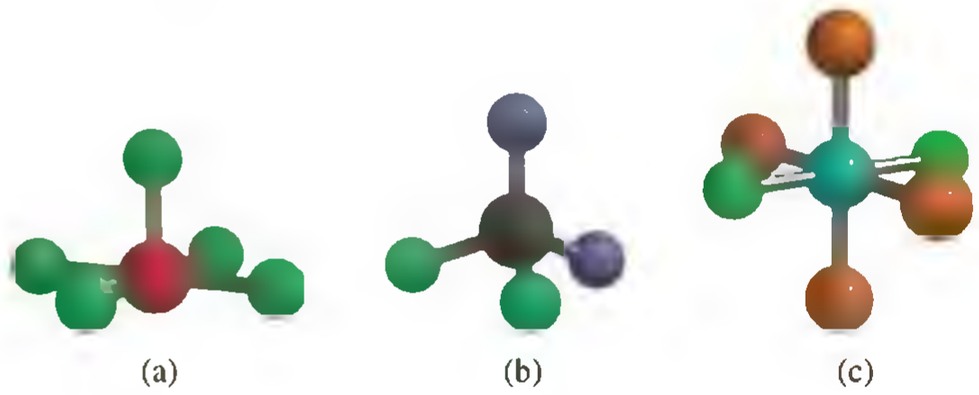
10.97 F_2 ve F_2^- nin bağ enerjileri arasındaki farkı molekül orbital kuramıyla açıklayınız (Problem 9.110'a bakınız.).

10.98 Sayfa 428'de "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasını gözönüne alarak. aşağıdaki soruları yanıtlayınız: (a) Bir biftek pişirmek istediğinizde bir mikrodalga fırın mı yoksa klasik bir fırın mı kullanırsınız? (b) Radar, cisimden kaynağa geri dönen bir mikrodalganın yankısı için geçen zamanın ve geri dönme yönünün ölçülmesiyle yer belirlenmesini ifade eder. Eğer havadaki oksijen. azot ve karbon dioksit polar moleküller olsaydı radar çalışırmıydı? (c) II. Dünya savaşı sırasında. İngiliz kanalında. radarın ilk denemeleri ekipman arızası olmamasına karşın başarısızdı. Neden? (*İpucu:* Hava o bölgede genellikle sislidir.)

10.99 Aşağıdaki moleküllerin hangileri polardır?



10.100 Aşağıdaki moleküllerin hangileri polardır?



10.101 Fosforun kararlı allotropik hali her fosfor atomunun diğer üç P atomuna bağlı olduğu P_4'dür. Bu molekül için bir Lewis yapısı yazınız ve geometrisini belirleyiniz. Yüksek sıcaklıklarda. P_4 bir P═P bağı içeren P_2 moleküllerine parçalanır.P_4'ün neden P_2'den daha kararlı olduğunu açıklayınız.

10.102 Çizelge 9.4'ü kullanarak, Cl_2'nin bağ entalpisinin F_2'den neden daha büyük olduğunu açıklayınız. (*İpucu*: Sırasıyla F_2 ve Cl_2'nin bağ uzunlukları 142 pm ve 199 pm'dir.)

10.103 Azür iyonu (N_3^-) için bağ oluşumunu molekül orbital kuramıyla açıklayınız. (Atomların düzeni NNN şeklindedir.)

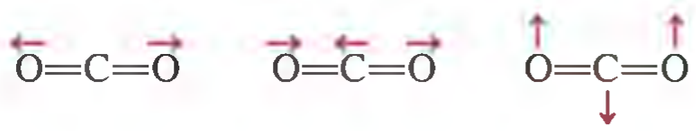
10.104 İki atomlu bir molekülde, bağın iyonik karakteri aşağıdaki formülle belirlenebilir:

$$\frac{\mu}{ed} \times \%100$$

Burada μ, deneysel olarak ölçülen dipol moment (C m, biriminde), e elektron yükü ve d metre cinsinden bağ uzunluğudur. (e d çarpımı bir elektronun, elektronegtifliği az olan atomdan çok olan atoma tamamen aktarılması halinde, varsayımsal dipol momenttir). HF'nin dipol momenti ve bağ uzunluğu sırasıyla 1,92 D ve 91,7 pm olduğuna göre, molekülün yüzde iyonik karakterini hesaplayınız.

10.105 $C_2H_2F_2$ formülüne sahip bileşikler için üç Lewis yapısı yazınız. Hangisi ya da hangilerinin polar olduğunu gösteriniz

10.106 Sera gazları, yeryüzünden çıkan kızılötesi ışımayı soğurur (tuzaklar) ve küresel ısınmaya neden olur. Bir sera gazı molekülünün ya kalıcı bir dipol momenti ya da titreşim hareketleri nedeniyle değişen bir dipol mementi vardır. Karbon dioksitin üç titreşim hareketini gözönüne alınız.



Burada oklar atomların hareket yönünü gösterir. (Titreşimin bir devri süresince, atomlar bir uç konuma doğru hareket eder, sonra yönlerini diğer uç konuma çevirirler.) Yukarıdaki titreşimlerden hangisi CO_2'in bir sera gazı olmasından sorumludur? Aşağıdaki moleküllerden hangisi bir sera gazı olarak davranabilir? N_2, O_2, CO, NO_2 ve N_2O?

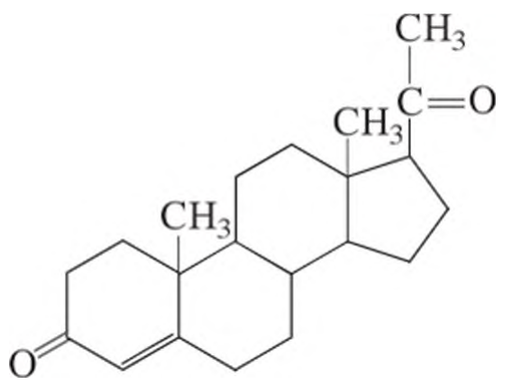
10.107 Alüminyum triklorür ($AlCl_3$), elektronca eksik olan bir moleküldür ve bu yüzden bir dimer (iki $AlCl_3$ biriminden oluşan) oluşturmaya eğilimlidir:

$$AlCl_3 + AlCl_3 \rightarrow Al_2Cl_6$$

(a) Dimer için bir Lewis yapısı çiziniz. (b) $AlCl_3$ ve Al_2Cl_6'da Al'un melezleşmesini gösteriniz. (c) Dimerin geometrisini çiziniz. (d) Bu moleküllerin dipol momentleri var mıdır?

10.108 Sayfa 427'de gösterilen *cis*-dikloretilen ve *trans*-dikloretilen molekülleri ısı ya da ışık etkisiyel birbirlerine dönüşebilirler. (a) *cis*-dikloretilenden başlayarak C=C bağının 180° döndürülebilmesi için sadece pi bağının kırılması gerektiğini, sigma bağının kırılmasına gerek olmadığını gösteriniz. Bu işlemle *trans*-dikloretilenin oluşmasını açıklayınız. (90° lik iki adımda dönmeyi düşününüz.) (b) pi bağı (yaklaşık 270 kJ/mol) ile sigma bağı (yaklaşık 350 kJ/mol) enerjileri arasındaki farklı hesaplayınız, açıklayınız. (c) Bu dönüşümün olabilmesi için gereken ışık enerjisinin en uzun dalga boyunu hesaplayınız.

10.109 Progesteron, dişi cinsellik özelliklerinden sorumlu bir hormondur. Molekül yapılarının alışılmış kısa gösterimlerinde her çizginin birleştiği nokta bir C atomunu gösterir ve H atomlarının çoğu da gösterilmez. C ve H atomlarının tamamını göstererek molekülün yapısını çiziniz. Hangi atomların sp^2 ve sp^3 melezleştiklerini gösteriniz.



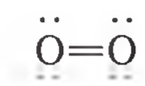
10.110 Birinci iyonlaşma enerjisi daha küçük olan hangisidir? (a) H veya H_2, (b) N veya N_2 (c) O veya O_2 (d) F veya F_2? Açıklayınız.

10.111 Benzin (C_6H_4) molekülü çok etkin bir türdür. Benzen gibi altı karbonlu bir halka içerir. Molekülün Lewis yapısını çiziniz ve yüksek etkinliğini açıklayınız.

10.112 Üçüncü periyot elementi olan fosforun, tıpkı azotun N_2 oluşturmasına benzer şekilde, iki atomlu bir P_2 molekülü oluşturduğunu varsayınız. (a) P_2'nin elektron dağılımını yazınız. İlk iki periyotun elektron dağılımını [Ne_2] şeklinde gösteriniz. (b) Bağ derecesini hesaplayınız. (c) Manyetik özelliği nedir (diamanyetik mi ya da paramanyetik mi)?

10.113 Birinci uyarılmış elektronik seviyede bir N_2 molekülü düşününüz. Yani, en yüksek dolu molekül orbitalinden en düşük boş molekül orbitaline bir elektron atladığını düşününüz.(a) İlgili molekül orbitalleri gösterek geçişi gösteren bir diyagram çiziniz. (b) N_2* ile N_2'nin bağ derecesi ve bağ uzunluklarını karşılaştırınız. Burada yıldız uyarılmış molekülü belirtir. (c) N_2* diyamanyetik mi yoksa paramanyetikmidir? (d) N_2* enerjisini kaybederek temel hal N_2'ye döndüğünde, 470 nm dalga boyunda bir foton yayar. Bu da kuzey ışıklarının bir kısmıdır. Bu seviyeler arasındaki enerji farkını hesaplayınız.

10.114 Bölüm içerisinde söz edildiği gibi, O_2'nin Lewis yapısı şöyledir:



Molekül orbital kuramını kullanarak, bu yapının gerçekte oksijen molekülünün uyarılmış haline karşılık geldiğini gösteriniz.

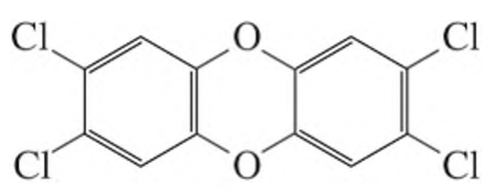
10.115 Problem 9.137'de, N atomunun melezleşmesini ve iyonun tam şeklini gösteriniz.

10.116 Aşağıdaki tepkimenin tepken ve ürünlerinin geometrilerini ve melezleşmelerini gösteriniz.

$$ClF_3 + AsF_5 \longrightarrow [ClF_2^+][AsF_6^-]$$

10.117 Keten (C_2H_2O) molekülünün Lewis yapısını ve C atomlarının melezleşmesini gösteriniz. Molekül O—H bağları içermez. Sigma ve pi bağlarının oluşumunu ayrı diyagramlar üzerinde gösteriniz.

10.118 TCCD, ya da 2,3,7,8-tetraklordibenzo-*p*-dioksin, çok zehirli bir bileşiktir.



Bu bileşik 2004'de Ukraynalı bir politikacının suikastinde kullanıldığında çok tanındı. (a) Geometrisini ve molekülün bir dipol momenti olup olmadığını belirleyiniz. (b) Molekülde kaç tane pi bağı ve sigma bağı vardır?

10.119 Siyanür anyonunun (CN^-) elektron dağılımını yazınız. Bu iyonla izoelektronik olan kararlı bir molekülün adını veriniz.

10.120 Karbon monoksit(CO) hemoglobin molekülündeki Fe^{2+} ye kuvvetle bağlanma eğiliminden dolayı zehirli bir bileşiktir. CO'in molekül orbitalleri N_2 molekülü ile aynı enerji düzeyindedir. (a) CO için bir Lewis yapısı çizerek, formal yükleri belirleyiniz. CO'in niçin 0,12 D'dan daha küçük bir dipol momente sahip olduğunu açıklayınız. (b) CO'in molekül orbital kuramıyla belirlenen bağ derecesiyle karşılaştırınız. (c) Hangi atom (C ya da O) hemoglobindeki Fe^{2+} iyonuyla bağ oluşturmaya daha uygundur?

10.121 Bu bölümde incelenen geometrilerin hepsi bağ açılarını oldukça doğru olarak açıklamaktadır. Ancak, dörtyüzlü geometri bir istisnadır. Çünkü onun bağ açılarını canlandırmak zordur. Dört yüzlü geometriye sahip ve polar olmayan CCl_4 molekülünü düşününüz. Bu molekülde bir C—Cl bağ momentini zıt yöndeki diğer üç C—Cl bağının toplam bağ momentine eşitleyerek tüm bağ açılarının 109,5° olduğunu gösteriniz.

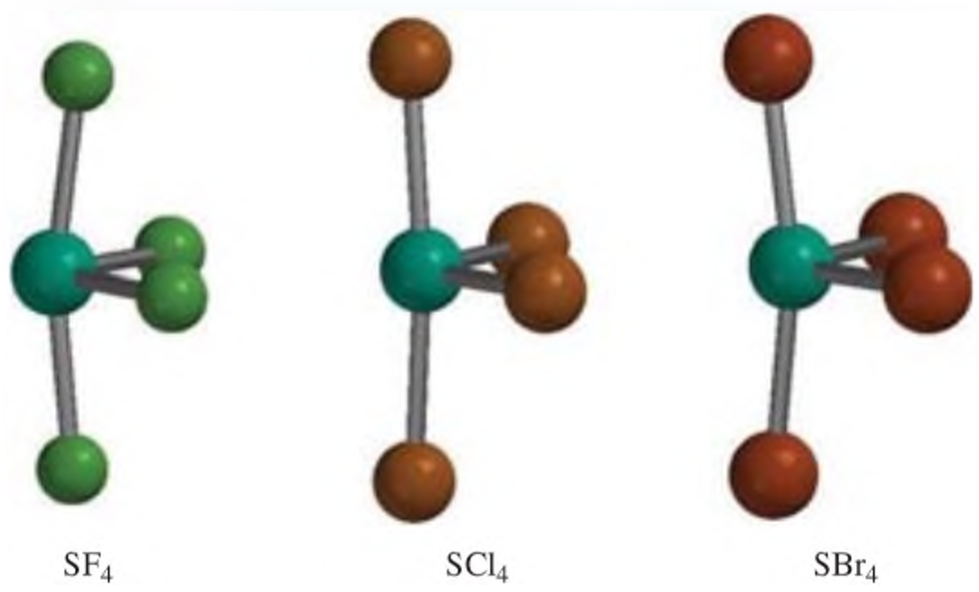
10.122 Karbon suboksit (C_3O_2) renksiz, keskin kokulu bir gazdır. Acaba bir dipol momenti var mıdır?

10.123 Aşağıdaki iyonlardan hangilerinin dipol momenti vardır? (a) ClF_2^+, (b) ClF_2^-, (c) IF_4^+, (d) IF_4^-.

10.124 NO için verilen enerji düzeyleri, O_2'ninkine benzerdir. Aşağıdaki türleri artan bağ derecelerine göre sıralayınız: NO^{2-}, NO^-, NO, NO^+, NO^{2+}.

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

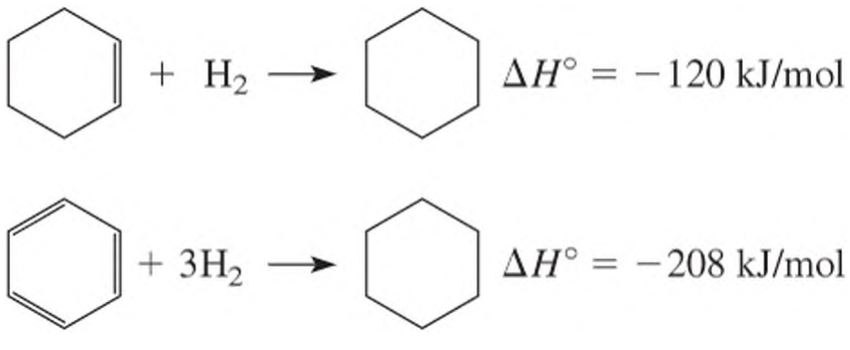
10.125 Aşağıda SF_4, SCl_4 ve SBr_4 molekül modelleri gösterilmektedir. Bu moleküllerde aksiyal S—F bağları arasındaki bağ açıları yönelimlerini yorumlayınız.



SF_4 SCl_4 SBr_4

10.126 Bu Bölümde ve 9. Bölümde öğrendiklerinize dayanarak, bilinen en kuvvetli ve en zayıf kimyasal bağı içeren diatomik moleküllerin adlarını söyleyiniz.

10.127 Benzenin kararlılığı elektron delokalizasyonunun eşit olduğu rezonans yapılarını yazabilmemizden ileri gelmektedir. *Rezonans enerjisi*, benzenin tek bir rezonans yapısı ile gösterilebilen düşsel moleküle göre, ne kadar daha kararlı olduğunun bir ölçüsüdür. Sayfa 466'da siklohekzen'in (C_6H_{10}) siklohekzan'a(C_6H_{12}) ve benzen'in siklohekzan'a hidrojenlenme (hidrojen katılması) entalpileri gösterilmiştir.



(Bu basitleştirilmiş formüllerde, çizgileri birleştiren her köşe bir C atomunu gösterir. sp^2 melezleşen C atomuna bağlı bir H atomu ve sp^3 melezleşen C atomuna bağlı da iki H atomu vardır.) Bu verilerden benzenin rezonans enerjisini belirleyiniz.

10.128 Grafenin (grafenin yapısı için sayfa 457'de "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasına bakınız) bir santimetre karesinde kaç tane karbon atomu vardır? Grafenin $1cm^2$ sinin kütlesi ne olmalıdır?

Alıştırmaların Cevapları

10.1 (a) Dörtyüzlü. (b) doğrusal. (c) üçgen düzlem. **10.2** Hayır. **10.3** (a) sp^3, (b) sp^2. **10.4** sp^3d^2. **10.5** C atomu *sp* melezleşir. H atomuyla bir sigma bağı, N atomuyla başka bir sigma bağı yapar. C atomu üzerindeki iki melezleşmemiş *p* orbitali N atomuyla iki pi bağı oluşturmada kullanılır. N atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti *sp* orbitalinde yer alır. **10.6** F_2^-.

Bölüm 11

Moleküllerarası Kuvvetler, Sıvılar ve Katılar



−51°C'deki havaya kaynar su atan biri.

Bölüm Başlıkları

11.1 Sıvı ve katıların kinetik moleküler teorisi

11.1 Moleküller arası kuvvetler

11.3 Sıvıların özelikleri

11.4 Kristal yapısı

11.5 Kristallerde X-ışını kırınımı

11.6 Kristal tipleri

11.7 Amorf katılar

11.8 Faz değişimleri

11.9 Faz diyagramları

Toplu Bakış

- İşe önce kinetik teoriyi sıvı ve katılara uygulamakla başlıyacağız daha sonra bunların özelliklerini gazların özellikleri ile karşılaştıracağız (11.1).
- Sonra, moleküller arasında veya moleküllerle iyonlar arasında meydana gelen çeşitli moleküller arası kuvvetleri inceleyeceğiz (11.2).
- Sıvıların iki önemli özelliği olan, yüzey gerilimi ve viskozitenin moleküllerarası kuvvetlere bağlı olarak nasıl açıkalanabileceğini göreceğiz (11.3)
- Daha sonra, katılar dünyasına geçeceğiz ve kristallerin doğasını, atomların farklı birim hücreler oluşturmak üzere istiflenme şekillerini öğreneceğiz. (Kesim 11.4)
- Bir kristal yapının boyutlarını belirlemenin en iyi yolunun, kristalde bulunan atom veya moleküller tarafından X-ışını saçılmasına dayanan, X-ışını kırınımı metodu olduğunu göreceğiz (11.5)
- Başlıca kristaller iyonik, kovalent, moleküler ve metalik kristallerdir. Moleküller arası kuvvetler, bu kristallerin yapılarını ve fiziksel özelliklerini (örneğin yoğunluk, erime noktası ve elektriksel iletkenlik gib) anlamamıza yardımcı olur. (11.6)
- Katıların üç boyutlu ve düzgün bir yapıdan yoksun olarak, amorf halde de bulunabileceklerini öğreneceğiz. Bu amorf katılar için iyi bilenen bir örnek ise cam'dır. (11.7)
- Bundan sonra faz değişimlerini yani gaz, sıvı veya katılar arasındaki geçişleri öğreneceğiz. Sıvı ile buhar arasındaki dinamik dengenin, denge buhar basıncını oluşturduğunu göreceğiz. Buharlaşma için gerekli olan enerji, moleküller arası kuvvetin büyüklüğüne bağlıdır. Aynı zamanda, her maddenin buhar fazının üstünde ve tekrar sıvılaştırılamayan bir kritik sıcaklığa sahip olduğunu göreceğiz. Daha sonrada sıvı-katı ve katı–buhar geçişlerini inceleyeceğiz. (11.8).
- Bir faz diyagramında çeşitli türdeki faz geçişleri özetlenmiştir. Bu bize bir fazın kararlı olduğu koşulları ve faz değişimi gerçekleştirmek için gerekli olan sıcaklık yada basınç değişimi koşullarını anlamamıza yardımcı olur (11.9)

Dünya atmosferini oluşturan büyük bir gaz karışımı içinde yaşamamıza rağmen, görünür olmalarından dolayı sıvı ve katıların davranışlarını çok daha iyi bilmekteyiz. Her gün su veya başka sıvıları içme, temizlik işleri ve yemek pişirme amacıyla kullanırız. Katıları elle tutarız, üstüne otururuz veya üstümüze giyeriz.

Sıvılarda moleküllerin hareketleri gazlarda olduğundan çok daha sınırlıdır. Katılarda ise atomlar veya moleküller sıkı bir şekilde istiflenmiş haldedir. Katılarda atom ya da moleküller belirli konumlarda tutulmakta olup birbirine göre çok az hareket edebilirler. Bu bölümde sıvı ve katıların yapılarını inceleyeceğiz ve maddenin bu iki halinin temel özelliklerini göreceğiz. Ayrıca gazlar, sıvılar ve katılar arasındaki geçişlerin nasıl gerçekleştiğini tartışacağız.

11.1 Sıvı ve Katıların Kinetik Molekül Kuramı

Bölüm 5'de gaz moleküllerinin davranışlarını, moleküllerin sürekli ve sabit gelişigüzel hareketlerine dayanarak açıklarken kinetik molekül kuramını kullanmıştık. Normal sıcaklık ve basınçta (25°C ve 1atm) gaz molekülleri arasındaki uzaklık, moleküllerin boyutlarına göre çok fazla olduğundan, moleküller arasında önemli bir etkileşim yoktur. Gaz molekülleri arasında çok büyük boşluklar bulunduğu için, gazlar kolayca sıkıştırılabilirler. Gazlarda moleküller arasında güçlü çekim kuvvetleri olmadığından, içine konuldukları kabın şeklini alacak biçimde genleşirler. Gazların normal koşullarda neden çok düşük yoğunluklara sahip olduğu da yine moleküller arasındaki çok büyük boşlukla açıklanabilir.

Sıvılar ve katılar ise farklı bir konudur. Maddenin yoğun halleri (sıvı ve katılar) ile gaz halı arasındaki en temel fark moleküller arasındaki boşluktur. Sıvılarda, moleküller birbirine çok yakın olup, aralarında çok az boşluk bulunur. Dolayısıyla sıvıları sıkıştırmak gazları sıkıştırmaktan çok daha zordur ve sıvılar normal koşullarda çok daha yoğundur. Sıvıdaki moleküller Kesim 11.2'de anlatacağımız gibi bir ya da daha fazla çekim kuvvetiyle bir arada tutulurlar. Sıvı molekülleri, moleküller arası çekim kuvvetlerinden kurtulamadıklarından, sıvıların belirli hacimleri vardır. Sıvı molekülleri birbirleri üzerinde kayabildiklerinden, sıvılar akıcıdır ve içine kondukları kabın şeklini kolayca alabilirler.

Katılarda ise moleküller, hemen hemen hiçbir hareket serbestisi olmadan, belli bir konumda sabit tutulurlar. Birçok katı uzun sıralı bir düzen ile karakterize edilir. Başka bir deyişle, moleküller üç boyutlu bir yapıda düzgün bir şekilde dizilmişlerdir. Katılardaki boşluk sıvılardakinden de azdır. Katılar neredeyse hiç sıkıştırılamazlar, belli bir şekil ve hacme sahiptirler. Birkaç istisna dışında (en önemlisi su) bir maddenin katı halinin yoğunluğu daima sıvı halinin yoğunluğundan fazladır. Katı ve sıvı halin beraberce mevcut olduğu birçok durum vardır. Bir bardak suda (sıvı) yüzen bir buz kalıbı (katı) buna tipik bir örnektir. Kimyacılar bir maddenin bir sistemde bulunan farklı hallerine *faz* adını verirler. Bir ***faz,*** *bir sistemin diğer kısımları ile temasta olan ancak net ve açık sınırlar*

Çizelge 11.1 Gazların, Sıvıların ve Katıların Karakteristik Özellikleri

Maddenin bulunduğu hal	Hacım /Şekil	Yoğunluk	Sıkıştıralabilirlik	Moleküllerin Hareketi
Gaz	Bulundukları kabın hacmini doldurur şeklini alırlar	Düşük	Oldukça sıkıştırılabilirler	Tamamen serbestçe hareket edebilirler
Sıvı	Belli bir hacımları olup bulundukları kabın şeklini alırlar	Yüksek	Çok az sıkıştırılabilirler	Birbirlerinin üzerinden kayarak serbest hareket ederler
Katı	Belli bir şekilleri ve hacımları vardır	Yüksek	Hemen hemen hiç sıkıştırılamazlar	Sabit bir pozisyonda titreşebilirler

ile ayrılan homojen kısımdır. Yani yukarıdaki buzlu su, suyun hem sıvı hem de katı fazını içerir. Bu bölümde "faz" terimini, hem tek bir maddenin hal değişiminden hem de bir maddenin birden fazla fazını içeren sistemlerden söz ederken kullanacağız. Çizelge 11.1'de maddenin üç fazının karakteristik özellikleri özetlenmiştir.

11.2 Moleküller Arası Kuvvetler

Moleküller arası kuvvetler *moleküllerin arasındaki çekim kuvvetleridir*. Bu kuvvetler, Bölüm 5'de anlatıldığı gibi, gazların ideal olmayan davranışlarından sorumludur. Moleküller arası kuvvetlerin maddenin yoğun halleri olan sıvı ve katılardaki etkileri çok daha fazladır. Bir gazın sıcaklığı azaldıkça moleküllerinin kinetik enerjileri de azalır. Sıcaklık yeterince düşükse, moleküllerin enerjileri komşu moleküllerin çekim kuvvetlerinden ayrılıp bağımsız hale geçemezler. İşte bu noktada, moleküller bir araya gelerek ufak sıvı damlacıkları oluşturmaya başlarlar. Gaz halinden sıvı haline geçişi ifade eden bu faz değişimine *yoğunlaşma* adı verilir

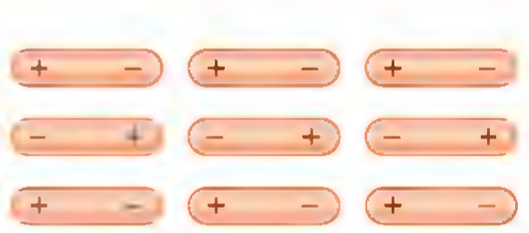
Moleküller arası kuvvetlerin tersine ***molekül içi kuvvetler*** *ise moleküldeki atomları bir arada tutar* (Bölüm 9 ve 10'da –kimyasal bağlar– molekül içi kuvvetler incelendi). Molekül içi kuvvetler molekül kararlılığını sağlarken, moleküller arası kuvvetler maddenin kaynama ve donma noktası gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesinden birinci derecede sorumludur.

Genel olarak moleküller arası kuvvetler molekül içi kuvvetlerden daha zayıftır. Bir sıvıyı buharlaştırmak, molekül içi bağları kırmak için gerekli olan enerjiden çok daha az bir enerji gerektirir. Örneğin, 1 mol suyu buharlaştırmak için 41 kJ enerji gerekirken, aynı miktardaki suyun iki O–H bağını kırmak için 930 kJ enerji gerekir. Bir maddenin kaynama noktasının yüksek olması, moleküller arası kuvvetlerinin güçlü olmasından kaynaklanır. Kaynama noktasında moleküllerin gaz fazına geçebilmesi için moleküller arası çekim kuvvetlerini yenecek kadar enerji verilmelidir. Eğer A maddesinin moleküller arası kuvvetleri B maddesinden daha güçlü ise, A maddesinin moleküllerini ayırmak için verilmesi gereken enerji B maddesinden daha fazladır. Bu durumda A'nın kaynama noktası B'ninkinden daha yüksektir. Aynı ilke maddelerin erime ve donma noktası için de geçerlidir. Genel olarak maddelerin erime noktaları moleküller arası kuvvetlerin gücü ile artar.

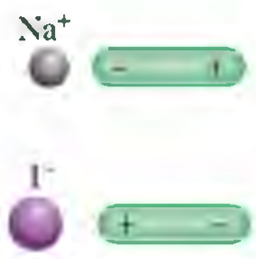
Maddenin yoğun hallerini incelerken, hangi tür moleküller arası kuvvetlerin etkili olduğunu bilmemiz gerekir. Bu farklı tip moleküller arası kuvvetler ilk olarak Alman fizikçi Johannes *van der Waals* (Kesim 5.8'e bakınız.) tarafından tarif edildiğinden, ***van der Waals kuvvetleri*** veya *dipol-dipol, dipol - indüklenmiş dipol ve dağılma kuvvetleri* olarak bilinirler. İyon ve dipollerin birbirini elektrostatik kuvvetlerle çektikleri *iyon-dipol kuvvetleri* van der Walls kuvvetleri olarak *adlandırılmaz*. Diğer yandan *hidrojen bağı*, çok güçlü bir dipol–dipol etkileşimidir. Sadece birkaç element hidrojen bağı yapabildiğinden, bu tür dipol-dipol etkileşimi ayrı bir sınıfa konulacaktır. Maddenin bulunduğu faza, kimyasal bağ türüne ve elementlerine bağlı olarak, moleküller arası çekim kuvvetine birden fazla kuvvet katkıda bulunabilir. Bu tür çekim kuvvetleri aşağıda incelenecektir.

Dipol–Dipol Kuvvetleri

Dipol-dipol kuvvetleri *kutuplu (polar) moleküller arasındaki çekim kuvvetleridir*. Başka bir deyişle, dipol momente sahip moleküller arasındaki çekim kuvvetleridir (Kesim 10.2'ye bakınız.). Bu kuvvetler elektrostatik kuvvetler olduğundan, Coulomb yasasına göre açıklanabilir. Buna göre dipol moment ne kadar büyükse, moleküller arası kuvvetlerde o kadar güçlüdür. Şekil 11.1'de bir katıdaki polar moleküllerin yönlenişi görülmektedir. Sıvılardaki polar moleküller katılarda olduğu kadar güçlü bir elektrostatik çekim kuvvetiyle birbirine tutunmamalarına karşın, yine de aralarındaki etkileşim en fazla olacak şekilde yönlenirler.



Şekil 11.1 *Kalıcı dipol momente sahip olan moleküller,katı fazda zıt kutupları birbirine yönlenerek dizilirler ve maksimum çekim kuvveti sağlarlar.*



Şekil 11.2 *İki tip iyon dipol etkileşimi*

İyon–Dipol Kuvvetleri

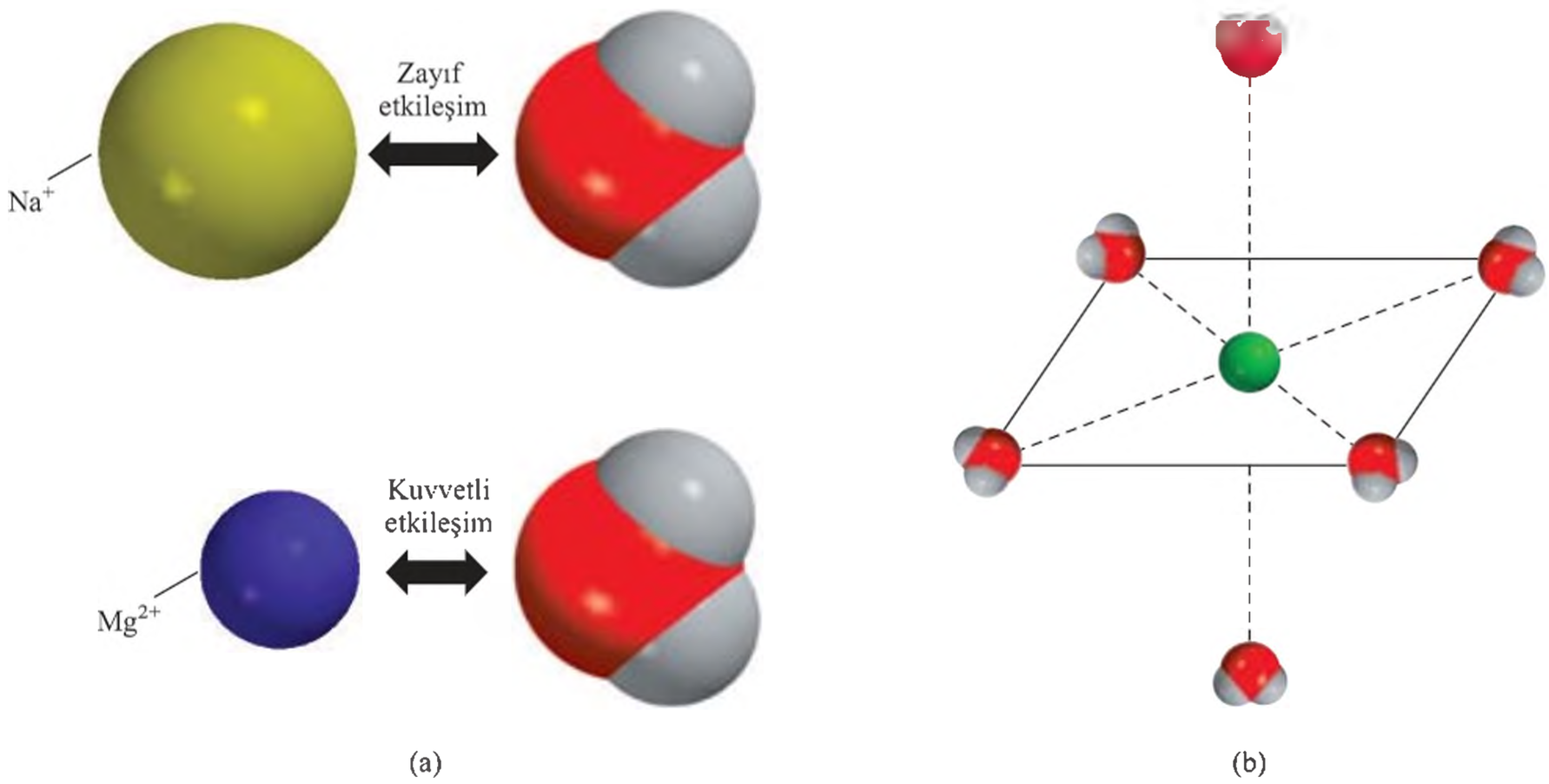
Bir iyon ile (katyon veya anyon) polar bir molekül arasındaki ***iyon-dipol çekim*** *kuvvetleri de Coulomb yasası ile açıklanır* (Şekil 11.2). Bu etkileşimin kuvveti, iyonun yükü ve büyüklüğü ile polar molekülün dipol momenti ve boyutuna bağlıdır. Katyonlar genellikle anyonlardan daha küçük boyutta olduklarından yük yoğunlukları daha fazladır. Dolayısıyla aynı yüke sahip katyon ve anyonlar kıyaslandığında, katyonlar dipollerle daha kuvvetli etkileşirler.

Kesim 4.1'de incelenen hidratlaşma olayı iyon-dipol etkileşimine iyi bir örnektir. Hidratlaşma ısısı (bak. S.262) bir iyonik bileşiğin anyonu ve katyonu ile su arasındaki etkileşimin bir sonucudur. Şekil 11.3'de Na^{1} ve Mg^{21} iyonlarının büyük bir dipol momente sahip olan su molekülü (1,87 D) ile olan etkileşimi görülmektedir. Mg^{21} iyonunun iyonik yarıçapı (78 pm) Na^{1} iyonuna (98 pm) göre daha küçük, iyon yükü ise daha büyük olduğundan, Mg^{21} iyonunu su molekülleri ile daha kuvvetli bir etkileşime girer (Gerçekte herbir iyon çözeltide belli sayıda su molekülü ile sarılmış haldedir). Bunun bir sonucu olarak, Na^{1} ve Mg^{21} iyonları için olan hidradlaşma enerjileri -405 ve -1926 kJ/mol olarak bulunur[1]. Farklı boyutlardaki anyonlar için de benzer etkileşim farklılıkları geçerlidir.

Dağılma Kuvvetleri

Polar olmayan moleküller arasında ne tür çekim kuvvetleri olabilir? Bu sorunun cevabını öğrenmek için Şekil 11.4'e bakalım. Örneğin, bir atomun ya da polar olmayan bir molekülün yanında, bir iyon ya da polar bir molekül yer alsın. Atomun ya da polar olmayan molekülün elektron dağılımı, iyon veya polar molekül tarafından uygulanan kuvvete bağlı olarak bozulur. Bunun sonucunda da farklı bir dipol şekli ortaya çıkar. Polar olmayan molekülde geçici bir dipolleşme olur. Daha önce kutuplu olmayan moleküldeki bu *pozitif ve negatif yüklenme, atomun yakınında bulunan bir iyon veya kutuplu molekülden kaynaklandığından* ***indüklenmiş dipol*** (etki ile dipol) olarak bilinir. İyon ile indüklenmiş dipol arasındaki etkileşime, *iyon- indüklenmiş dipol etkileşimi*, polar molekül ile indüklenmiş dipol arasındaki etkileşime de *dipol - indüklenmiş dipol etkileşimi* denir.

[1]İyonların ayrı ayrı hidratlaşma ısıları doğrudan ölçülemez ancak yaklaşık bulunabilir.



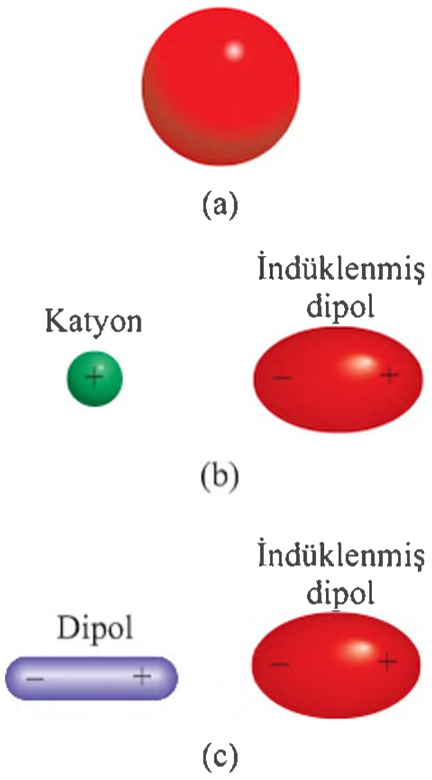
Şekil 11.3 *(a) Su molekülünün Na^{+} ve Mg^{2+} ile etkileşimi (b) sulu çözeltilerde metal iyonlarının etrafı oktahedral bir şekilde altı tane su molekülü ile sarılmış haldedir.*

İndüklenmiş dipol momentin oluşumu sadece iyon üzerindeki yük ya da dipolün kuvvetine değil, indüklenecek olan iyon ya da molekülün elektron dağılımının bozulabilme kolaylığına yani *polarizlenebilme*'ye de bağlıdır. Genel olarak, atom ya da molekülde elektron sayısı fazla ise ve elektron bulutu dağılmış ise polarizlenebilirliği o kadar yüksektir. *Dağılmış elektron bulutundan* kasıt elektronların çok geniş bir hacme yayılıp çekirdek tarafından sıkı bir şekilde tutulamamasıdır.

Polarizlenebilirlik, atom ya da polar olmayan moleküller içeren gazların (He ve N_2 gibi) yoğunlaşabilmesini sağlar. Örneğin, helyum atomunda elektronlar çekirdekten belli bir uzaklıkta hareket halindedirler ve elektronların konumlarının bozulmasından dolayı bir dipol moment oluşabilir. Bu dipol moment *anlık dipol moment olup* saniyenin çok küçük bir kesrinde meydana gelir. Bir sonraki anlık durumda elektronlar yine farklı konumda meydana gelir ve atom yeni bir anlık momente sahip olur. Bu böyle devam eder. Ancak anlık dipol momentlerin ortalaması, tüm dipol momentler birbirini götürdüğünden, sıfır olur. He atomu topluluğunda tek bir He atomunun sahip olduğu anlık dipol, komşu tüm He atomlarına aktarılır (Şekil 11.5). Bir sonraki anlık oluşumda He atomları çevresinde geçici dipoller oluşur. Bu tür bir etkileşim, *atom ya da moleküllerdeki geçici indüklenmiş dipollerle ortaya çıkan çekim kuvvetlerini, yani dispersiyon veya* ***dağılma kuvvetlerini*** oluşturur. Dağılma kuvvetleri çok düşük sıcaklıklarda (dolayısıyla düşük atomik hızlarda) He atomlarını bir arada tutup, yoğunlaşmasını sağlayacak kadar büyüktür. Polar olmayan başka moleküller arasındaki çekim kuvvetleri de aynı şekilde açıklanabilir.

1930 yılında Alman fizikçi Fritz London[1] geçici dipollere kuantum mekaniksel bir yaklaşım getirdi. London bu çekim kuvvetlerinin doğrudan atomun ya da molekülün polarizlenebilirliğine bağlı olduğunu gösterdi. Bekleneceği gibi dispersiyon (dağılma) kuvvetleri oldukça zayıf kuvvetlerdir. Buna en güzel örnek kaynama noktası 4,2 K (–269°C) olan helyumdur (helyum 1s orbitalinde atom çekirdeği tarafından kuvvetle tutulan iki tane elektrona, dolayısıyla çok düşük polarizlenebilirliğe sahiptir).

London kuvvetleri olarak da bilinen dağılma kuvvetleri genellikle mol kütlesi arttıkça artar. Bunun nedeni mol kütlesi büyük olan moleküllerde elektron sayısı da fazla olduğundan, dağılma kuvvetlerinin de buna bağlı olarak artmasıdır. Ayrıca, mol kütlesinin büyük olması, dış yörünge elektronlarının atom çekirdeği tarafından daha gevşek tutulması, dolayısıyla elektron dağılımının çok daha kolay bir şekilde bozularak polarlanabilirliğin artması anlamına gelir. Çizelge 11.2'de molekül yapıları benzer ve polar olmayan bazı maddelerin erime noktaları karşılaştırılmıştır. Beklendiği gibi, moleküllerdeki elektron sayıları arttıkça erime noktaları da artmaktadır. Çizelgede verilen moleküllerin tamamı polar olmayan molekül olduğundan, moleküller arasındaki tek çekim kuvveti dağılma kuvvetidir.



Şekil 11.4 *(a) Helyum atomunda küresel yük dağılımı (b) Bir katyon yaklaşımıyla yük dağılımdaki bozulma (c) Bir dipol yaklaşımıyla yük dağılımdaki bozulma*

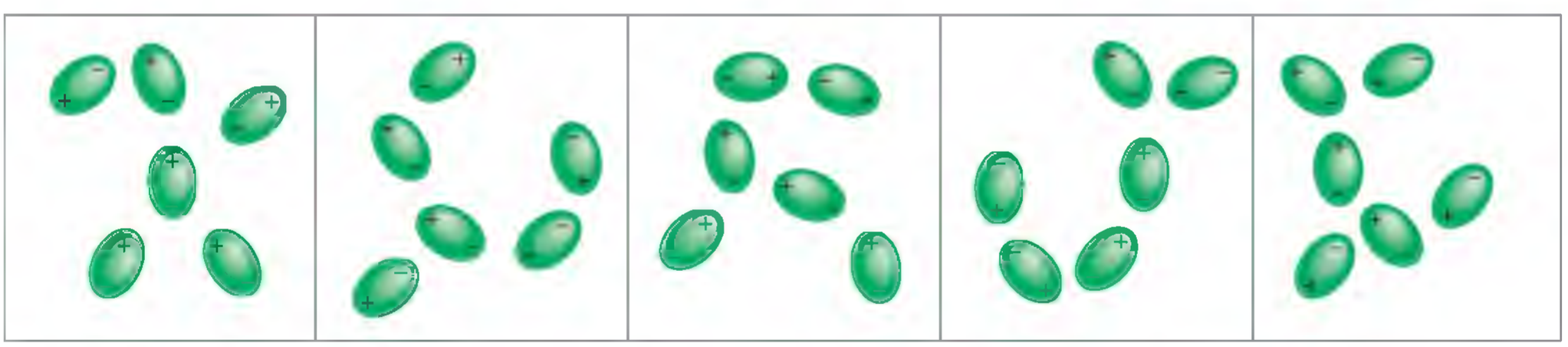
Kolaylık olsun diye, moleküller arası kuvvetler deyimini hem atomlar hemde moleküller için kullanacağız

Çizelge 11.2

Benzer Yapıdaki Polar Olmayan Bileşiklerin Erime Noktaları

Bileşik	Erime Noktası (°C)
CH_4	−182,5
CF_4	−150,0
CCl_4	−23,0
CBr_4	90,0
CI_4	171,0

[1]Fritz London (1900-1954) Alman fizikçi. London bir kuramsal fizikçiydi ve çalışmaları esasen sıvı helyumun süper iletkenliği üzerineydi.



Şekil 11.5 *İndüklenmiş dipollerin birbiriyle etkileşimleri. Bu şekiller anlık olarak meydana gelir ve bir sonraki anlık değişimde başka bir yeni düzenlenme olur. Polar olmayan gazların yoğunlaşmasından bu etkileşimler sorumludur.*

Birçok durumda dağılma kuvvetleri, polar moleküller arasındaki dipol-dipol kuvvetleri ile karşılaştırılabilir derecede, hatta bazen daha büyüktür. Konunun daha iyi anlaşılması için polar bir molekül olan CH_3F (k.n. -78,4°C) ile polar olmayan CCl_4 (k.n. 76,5°C) bileşiklerinin kaynama noktalarını karşılaştıralım. CH_3F molekülü 1,8 D'lik bir dipol momentine sahip olmasına karşın, polar olmayan CCl_4'den çok daha düşük sıcaklıklarda kaynamaktadır. CCl_4'ün daha yüksek sıcaklıklarda kaynamasının basitçe nedeni, daha fazla elektron içermesi, dolayısıyla CCl_4 molekülleri arasındaki dağılma kuvvetlerinin CH_3F molekülleri arasındaki dağılma artı dipol-dipol kuvvetlerinden daha büyük olmasıdır (dağılma kuvvetlerinin nötür ya da yüklü, polar ya da polar olmayan, tüm moleküller arasında mevcut olduğunu hatırlayınız).

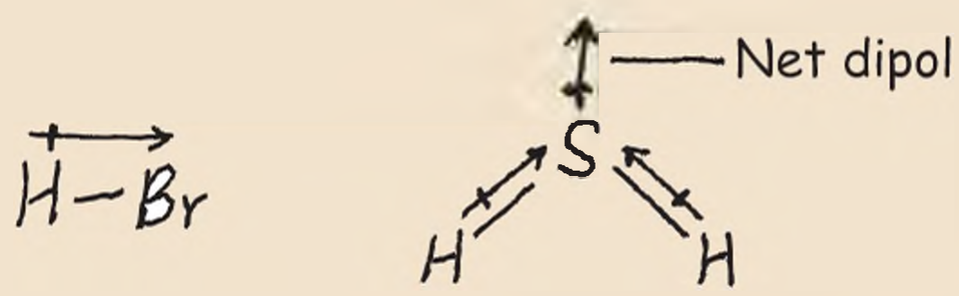
İncelenecek olan türlerin özelliklerini bildiğimizde, bu türler arasındaki etkileşimlerin kolayca belirlenebileceğini Örnek 11.1'de göreceğiz.

Örnek 11.1

Verilen şu türler arasında ne tip moleküller arası kuvvet (ler) mevcuttur? (a) HBr ve H_2S, (b) Cl_2 ve CBr_4, (c) I_2 ve NO_3^-, (d) NH_3 ve C_6H_6?

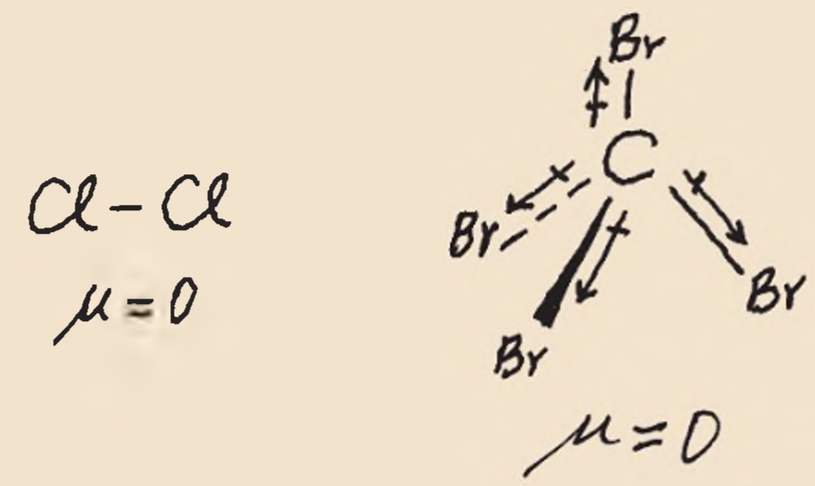
İzlenecek Yol Verilen türleri üç temel sınıfa ayırınız: iyonik, polar (dipol momentine sahip) ve polar olmayan.

Çözüm (a) Hem HBr ve hem de H_2S polar moleküllerdir.



Buna göre, mevcut olan moleküller arasındaki kuvvetler, dispersiyon (dağılma) kuvvetlerinin yanı sıra dipol-dipol kuvvetlerdir.

(b) Hem Cl_2 ve hem de CBr_4 polar değildir ve bu moleküller arasında sadece dağılma kuvvetleri vardır.

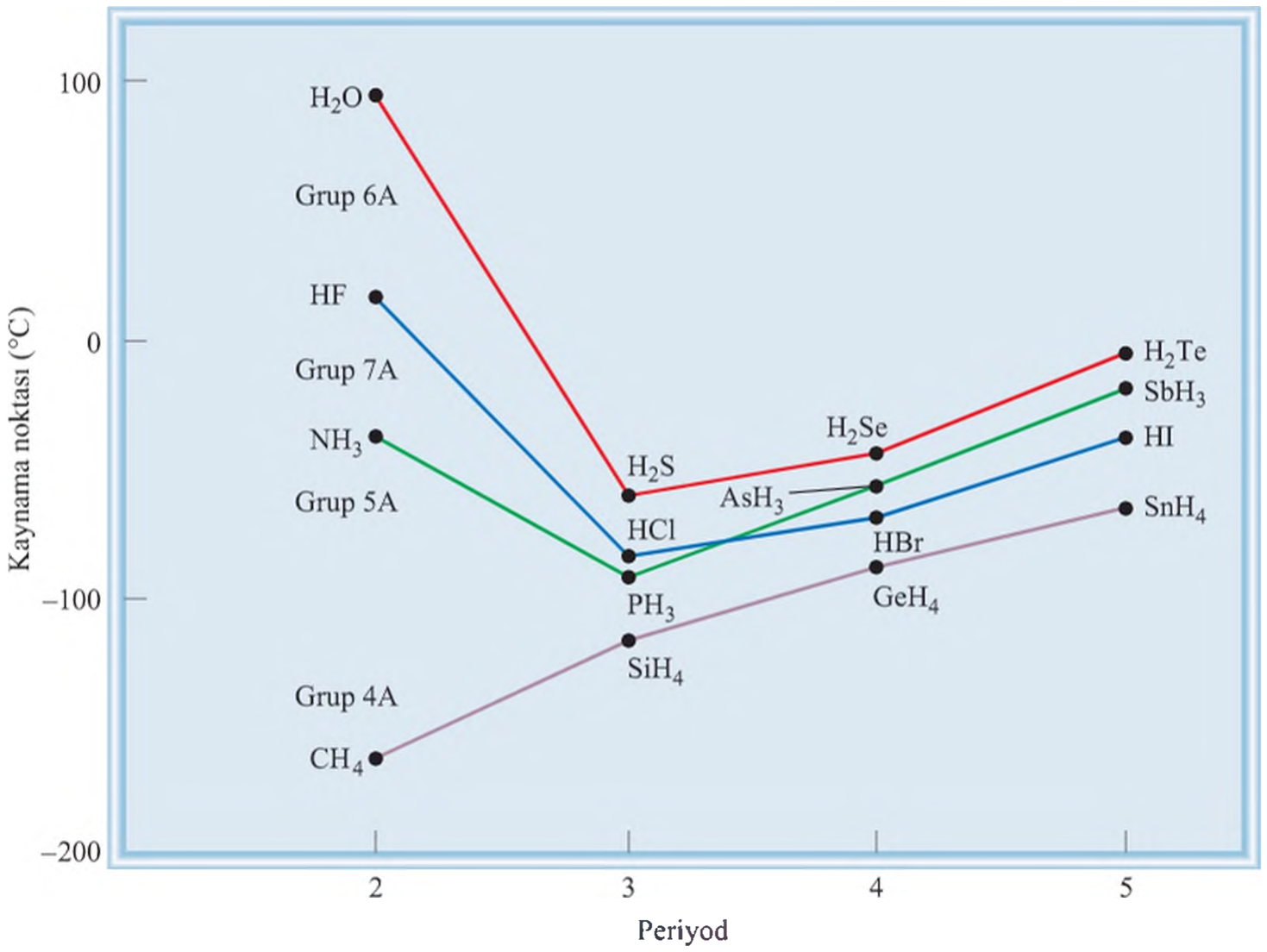


(c) I_2 aynı çekirdekli ve iki atomlu bir moleküldür. I_2 ile NO_3^- iyonu arasındaki kuvvetler iyon-indüklenmiş dipol kuvvetleri ve dağılma kuvvetleridir.

(d) NH_3 polar bir molekül ve C_6H_6 polar olmayan bir moleküldür. Dolayısıyla, aralarındaki kuvvetler, dipol- indüklenmiş dipol kuvvetleri ve dağılma kuvvetleridir.

Benzer problem: 11.10.

Alıştırma Verilen şu moleküller (veya basit birimler) arasında ne tip moleküller arası kuvvet (ler) mevcuttur? (a) LiF, (b) CH_4, (c) SO_2



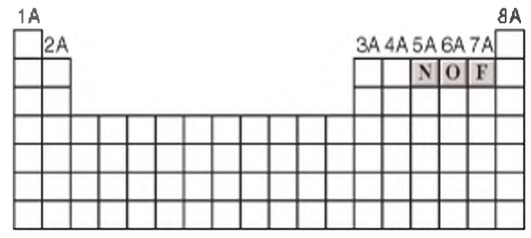
Şekil 11.6 *4A, 5A, 6A ve 7A grubu elementlerinin hidrojen bileşiklerinin kaynama noktaları. Bir grupta yukardan aşağıya inildikçe kaynama noktalarının artması beklenmesine rağmen, üç tane bileşik farklı davranmaktadır (NH_3, H_2O ve HF). Bu anormallik moleküller arasındaki hidrojen bağlarıyla açıklanabilir.*

Hidrojen Bağı

Normal olarak aynı periyodik gruba ait elementlerin benzer bileşiklerinde kaynama noktaları mol kütlesi ile artar. Kaynama noktasındaki bu artış dağılma kuvvetlerinin elektron sayısıyla artmasından kaynaklanır. Şekil 11.6'da görüldüğü gibi 4A Grubu elementlerinin hidrojen ile yaptıkları bileşikler yukarıda anlatılan bu düzene uyar. Bunlar arasında en hafif bileşik CH_4 en düşük kaynama noktasına en ağır bileşik SnH_4 ise en yüksek kaynama noktasına sahiptir. Ancak 5A, 6A ve 7A Grubunun hidrojen bileşikleri bu kurala uymaz. Bu üç grupta, molekül kütleleri en düşük olan hidrojen bileşikleri (NH_3, H_2O ve HF) kaynama noktalarının düşük olmaları yönündeki beklentilerimizin aksine, en yüksek kaynama noktalarına sahiptirler. O halde, NH_3, H_2O ve HF'de aynı gruptaki benzer moleküllere kıyasla çok daha kuvvetli moleküller arası kuvvetler etkin olmalıdır. *N—H, O—H ya da F—H gibi polar bir bağdaki hidrojen atomu ile elektronegatifliği oldukça yüksek olan O, N veya F atomu arasındaki, kuvvetli dipol-dipol etkileşimi* ***hidrojen bağı*** olarak adlandırılır. Bu etkileşim şöyle gösterilebilir:

$$\text{A—H} \cdots :\text{B} \qquad \text{ya da} \qquad \text{A—H} \cdots :\text{A}$$

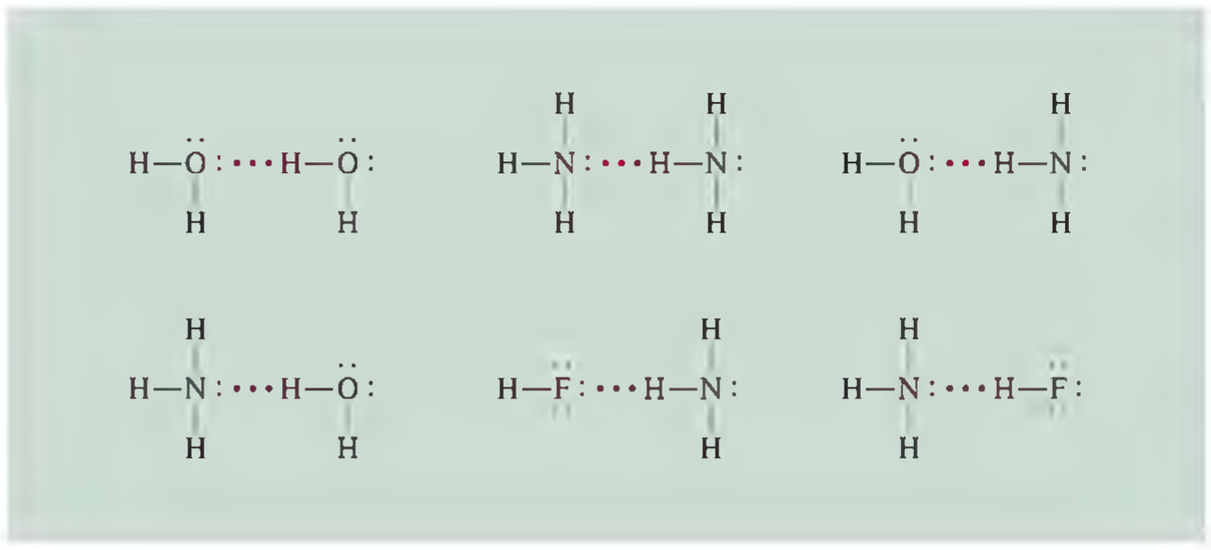
Burada A ve B harfleri O, N ya da F gibi elektronegatif bir elementi, A—H bir molekül ya da molekülün bir kısmını, B ise diğer molekülün bir kısmını; noktalı çizgi ise hidrojen bağını göstermektedir. Bu üç atom genellikle çizgisel doğrultuda sıralanmasına rağmen AHB (ya da AHA) açısı çizgisellikten 30° kadar sapma gösterebilir. Görüldüğü gibi O, N ve F atomları hidrojen bağı oluşturmak için hidrojen atomu ile etkileşebilecek en az bir tane yalın elektron çifti içermelidir.



Hidrojen bağlarında rol alan en elektronegatif üç element

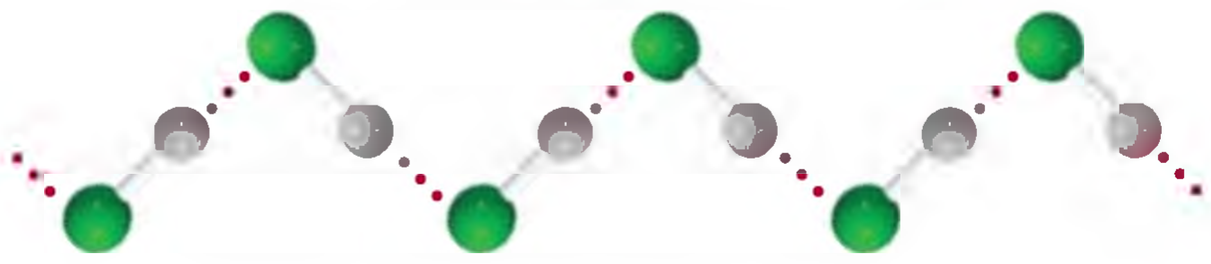
Hidrojen bağının ortalama enerjisi, sıradan bir dipol-dipol etkileşimi için düşünülebilecek enerjiden çok daha fazladır (40 kJ/mol kadar). Dolayısıyla hidrojen bağı, birçok bileşiğin yapısı ve özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Şekil 11.7'de hidrojen bağına ait birkaç örnek verilmiştir.

Hidrojen bağının kuvveti, elektronegatif atomun yalın elektron çifti ile hidrojen çekirdeği arasındaki elektrostatik etkileşimin kuvvetine bağlıdır. Örneğin, flor oksijen-

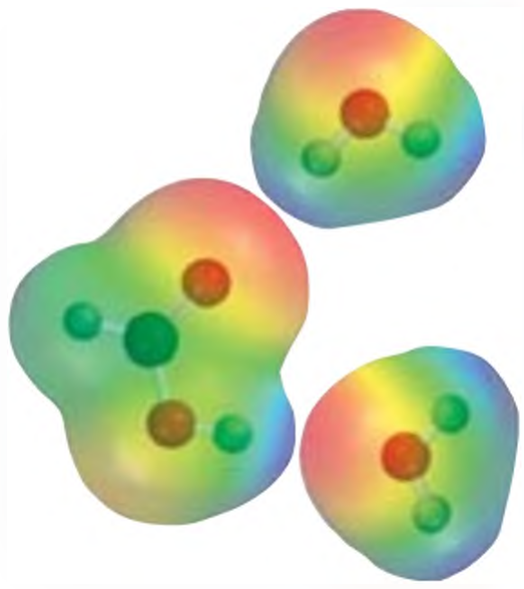


Şekil 11.7 *Su, amonyak ve hidrojen florürdeki hidrojen bağları. Düz çizgiler kovalent bağları ve noktalı çizgilerde hidrojen bağlarını göstermektedir.*

den çok daha elektronegatif olduğundan, HF'deki hidrojen bağının H_2O'dan çok daha kuvvetli olması beklenir. HF moleküllerinin sıvı fazdaki dağılımı zig-zag zincir şeklindedir.



Ancak, beklenenin aksine HF'nin kaynama noktası H_2O'dan daha düşüktür. Bunun nedeni ise, her H_2O molekülünün *dört* tane moleküller arası hidrojen bağında yer almasıdır. Dolayısıyla H_2O moleküllerini bir arada tutan kuvvetler, HF moleküllerini bir arada tutan kuvvetlerden çok daha büyüktür. Suyun bu çok önemli özelliği Kesim 11.3'de tekrar anlatılacaktır. Örnek 11.2'de su ile hidrojen bağları oluşturabilen türler verilmiştir.



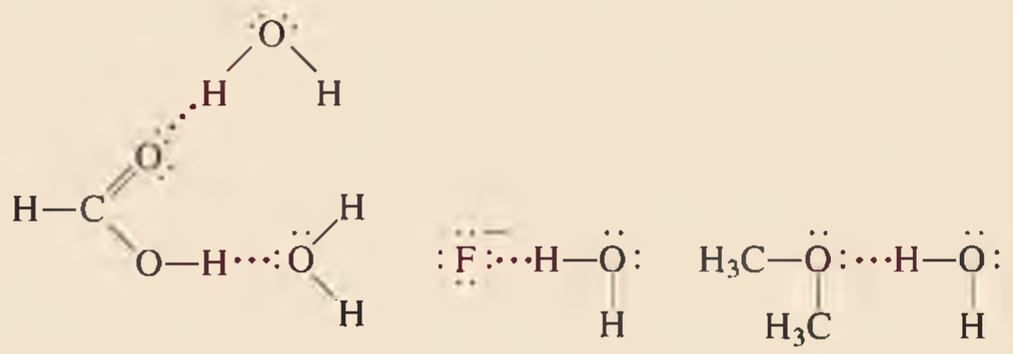
HCOOH iki tane su molekülü ile hidrojen bağları yapar.

Örnek 11.2

Aşağıdakilerden hangisi su ile hidrojen bağı yapar? CH_3OCH_3, CH_4, F^-, HCOOH, Na^+.

İzlenecek Yol Bir molekülün su ile hidrojen bağı yapması için, üç elektronegatif elementten (F, O veya N) birini içermesi veya bu elementlerle bağ yapmış olan bir H atomuna sahip olması gerekir.

Çözüm CH_4 ve Na^+ da bu üç elektronegatif elementten (F,O veya N) herhangi biri olmadığından, su ile ancak CH_3OCH_3, F^- ve HCOOH hidrojen bağı yapabilir.



Kontrol Görüldüğü gibi HCOOH (formik asit) su ile iki farklı şekilde hidrojen bağı yapar.

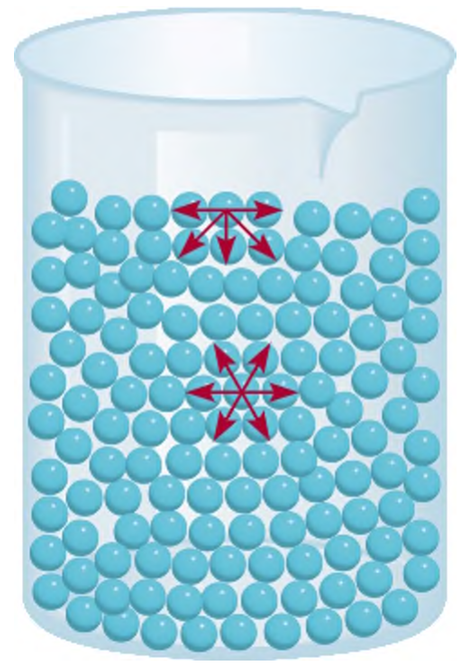
Alıştırma Verilenlerden hangileri kendi aralarında hidrojen bağı yapabilirler? (a) H_2S (b) C_6H_6 (c) CH_3OH.

Benzer problem: 11.12.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki bileşiklerden hangisi oda sıcaklığında muhtemelen sıvıdır? etan (C_2H_6), hidrazin (N_2H_4), florometan (CH_3F)?

Şu ana kadar incelediğimiz moleküller arası etkileşim kuvvetlerinin tamamı çekim kuvvetlerine dayalı idi. Ancak moleküllerin birbirlerine itme kuvvetleri uyguladığını da unutmamamız gerekir. Moleküller birbirine yaklaştığında elektronlar ve çekirdekler arasındaki itme kuvvetleri etkin olmaya başlar. Bu itme kuvvetleri yoğun fazda, moleküller arası mesafe azaldıkça önemli bir artış gösterir. Bu nedenle, sıvı ve katıların sıkıştırılması son derece zordur. Katı ve sıvı fazlarda moleküller zaten birbirleri ile yakın temasta olduklarından, daha fazla sıkıştırılmaya karşı büyük bir direnç gösterirler.



Şekil 11.8 *Bir sıvının yüzeyinde ve iç kısmında bulunan bir moleküle etki eden moleküller arası kuvvetler.*

11.3 Sıvıların Özellikleri

Moleküller arası kuvvetler sıvılara çok sayıda özellikler kazandırır. Bu kesimde bunlardan iki tanesi üzerinde duracağız. Yüzey gerilimi ve viskozite. Daha sonra suyun yapısı ve özellıklerine geçeceğiz.

Yüzey Gerilimi

Sıvı içindeki moleküller, moleküller arası kuvvetler tarafından tüm yönlere doğru eşit olarak çekilirler. Ancak yüzeyde bulunan moleküller diğer moleküller tarafından aşağı ve yana doğru çekilirken, yukarı yöne bir çekim kuvveti yoktur (Şekil 11.8). Bu durumda sıvı yüzeyindeki moleküller sıvının içine doğru çekilir ve yüzey bir elastik zar gibi büzülür. Su moleküllerinin polar olduğunu biliyoruz. Örneğin yeni cilalanmış bir araba üzerine su döküldüğünde, su ile polar olmayan cila molekülleri arasında hemen hemen hiç çekim kuvveti olmadığından, su molekülleri araba yüzeyinde ufak bir bilye şeklini alır. Bunun nedeni küre halindeki sıvının yüzey alanını küçültmesidir. Bir elmanın cılalı yüzeyindeki su damlalarında da aynı etki gözlenmektedir (Şekil 11.9).

Bir sıvının yüzeyindeki esnek kuvvetin ölçüsü yüzey gerilimidir. Başka bir deyişle ***yüzey gerilimi*** *sıvının yüzeyini bir birim alan* (örneğin $1cm^2$) *genişletmek için gereken enerji miktarıdır*. Moleküller arası kuvvetleri büyük olan sıvılar aynı zamanda büyük yüzey gerilimine de sahiptir. Buna göre, hidrojen bağlarından dolayı, su diğer birçok sıvıdan daha yüksek yüzey gerilimine sahıptır.

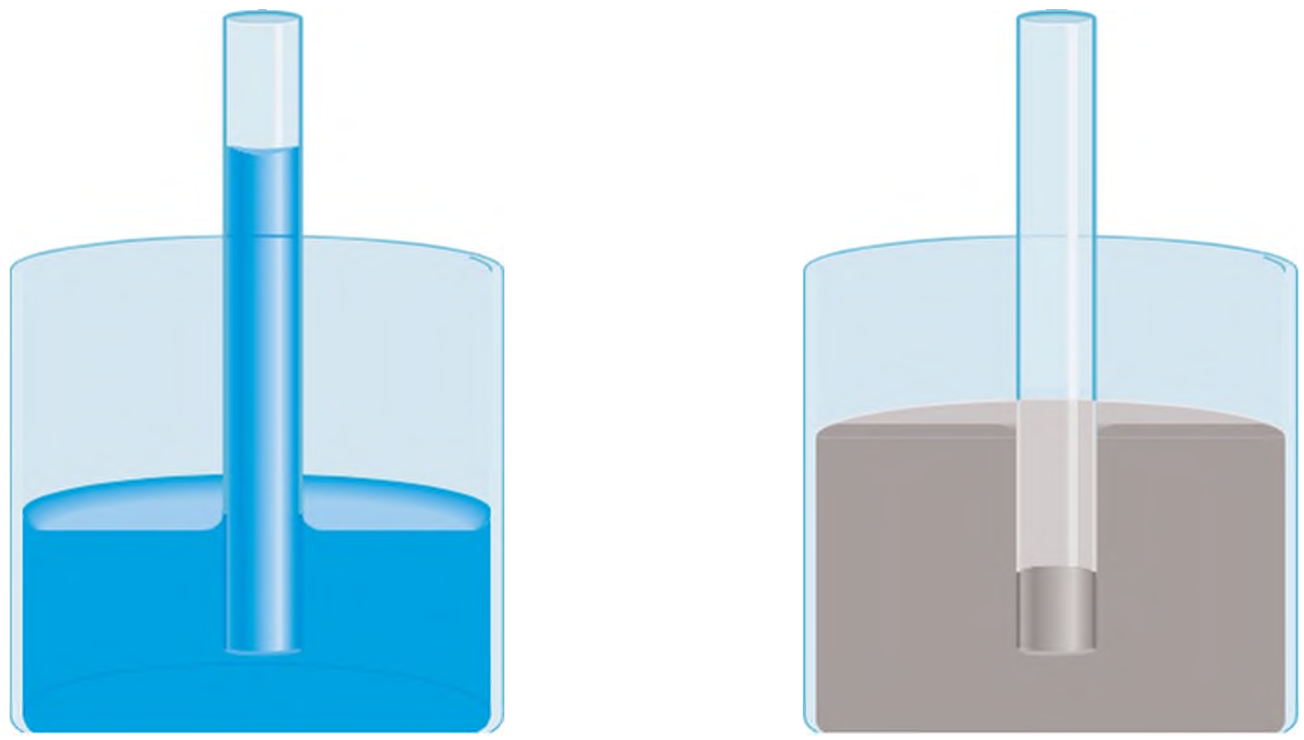


Yüzey gerilimi su piresinin suda "yürümesini" sağlar.



Şekil 11.9 *Elmanın cilalı yüzeyinde meydana gelen su damlacıkları.*

Yüzey gerilimine bir başka örnek ise *kapiler (kılcallık)* etkisidir. Şekil 11.10 (a)'da suyun kılcal bir tüp içinde nasıl kendiliğinden yükseldiği görülmektedir. Burada cam yüzeyine önce ince bir su filmi yapışmaktadır. Suyun yüzey geriliminden dolayı bu film büzülür ve suyu yukarıya doğru çeker. Kılcal etki iki farklı kuvvetin sonucudur. Bunlardan ilki benzer moleküller (burada su molekülleri) arasındaki moleküller arası çekim kuvvetleri olarak bilinen ***kohezyondur***. İkinci etkin kuvvet ise, su ve kılcal cam tüpün duvarları arasında olduğu gibi, farklı moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinden meydana gelen ***adhezyondur***. Şekil 11.10 (a)'da görüldüğü gibi adhezyon kuvvetleri kohezyondan daha güçlü ise tüpün içindeki su yukarıya doğru çekilir. Kapiler etki ile sıvının yükselmesi, adhesif kuvvetlerin tüp içindeki suyun ağırlığı tarafından dengelenınceye kadar devam eder. Bu etki Şekil 11.10 (b)'de görüldüğü gibi tüm sıvılar için geçerli değildir. Örneğin, cıvada kendi atomları arasındaki çekim kuvvetleri yani kohezyon, cıva ile cam arasında olan adhezyon kuvvetlerinden daha güçlüdür. Dolayısıyla cıvaya kılcal bir tüp daldırılınca, kılcal tüpteki cıva seviyesi alçalır, yani tüp içindeki cıva seviyesi kaptaki cıva yüzeyinin altında olur.



(a) (b)

Şekil 11.10 *(a) Adezyon kuvvet kohezyondan büyük ise sıvı (örneğin su) kılcal boru boyunca yükselir (b) Eğer cıvada olduğu gibi kohezyon adezyondan büyükse, sıvı kılcal boru buyunca alçalır. Kılcal burudaki suyun içbükey yani içe doğru, cıvanın ise dışbükey yani dışa doğru olduğuna dikkat ediniz.*

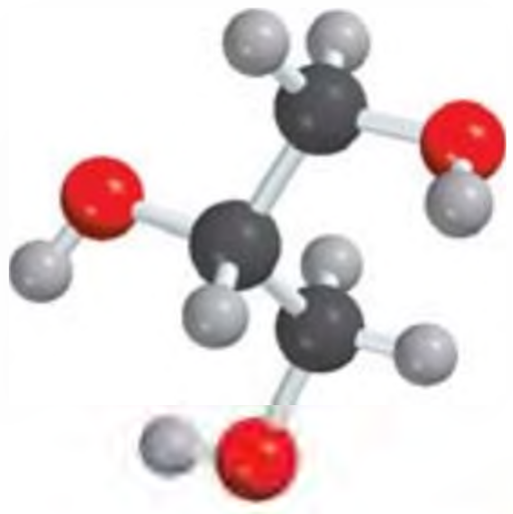
Viskozite

"Ocak ayındaki pekmez kadar yavaş" deyimi sıvıların akışkanlıklarıyla ilgili, viskozite denilen önemli bir fiziksel özelliğine dayanır. ***Viskozite*** *sıvıların akışkanlığa karşı gösterdikleri direncin bir ölçüsüdür*. Yani, bir sıvının viskozitesi ne kadar büyükse o derece yavaş akar. Ayrıca sıvıların viskozitesi genelde sıcaklık ile azalır, yani akışkanlığı artar. Dolayısıyla yukarıdaki deyim doğrulanmış olur ve sıcak pekmez soğuk pekmezden çok daha hızlı akar.

Moleküller arası kuvvetleri büyük olan sıvılar, küçük olan sıvılara göre daha yüksek viskoziteye sahiptirler (Çizelge 11.3). Örneğin, su güçlü hidrojen bağı yapabildiğinden moleküller arası çekim kuvvetleri de büyüktür ve birçok sıvıdan daha yüksek viskoziteye sahiptir. Gliserinin viskozitesinin Çizelge 11.3'de verilen sıvılardan önemli derecede daha büyük olması dikkat çekicidir. Bunun nedenini açıklamadan önce gliserin yapısına bir göz atalım. Gliserinin yapısı

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array}$$

şeklinde olup gliserin molekülleri de aynen suda olduğu gibi hidrojen bağları yaparlar. Gliserindeki hidrojen bağları sudan çok daha güçlüdür. Bunun nedeni her gliserin



Gliserin renksiz , kokusuz, şuruba benzeyen bir sıvı olup patlayıcı, mürekkep ve yağlandırıcı yapmakta kullanılır.

Çizelge 11.3 **Çok Bilinen Bazı Sıvıların 20°C'deki Viskozite Değerleri**

Sıvı	Viskozite ($N\ s/m^2$)*
Aseton (C_3H_6O)	$3{,}16 \times 10^{-4}$
Benzen (C_6H_6)	$6{,}25 \times 10^{-4}$
Kan	4×10^{-3}
Karbon tetraklorür (CCl_4)	$9{,}69 \times 10^{-4}$
Dietil eter ($C_2H_5OC_2H_5$)	$2{,}33 \times 10^{-4}$
Etanol (C_2H_5OH)	$1{,}20 \times 10^{-3}$
Gliserol ($C_3H_8O_3$)	1,49
Cıva (Hg)	$1{,}55 \times 10^{-3}$
Su (H_2O)	$1{,}01 \times 10^{-3}$

*Viskosite için olan SI birimi Ns/m^2

molekülünün diğeri ile hidrojen bağları yapabilecek üç tane —OH grubu içermesidir. Ayrıca, molekül yapısından dolayı gliserin molekülleri, viskoziteleri az olan sıvılarda olduğu gibi, birbiri üzerinde kaymak yerine birbiri içine girme eğilimindedirler. Bu etkileşimlerin tamamı viskozitenin büyüklüğünde belirleyici rol oynar.

Kavramların Değerlendirilmesi

Motorlu araç kullananlara, motorlarında neden yazın daha çok viskoz yağ kullanmaları, kışın ise daha az viskoz yağ kullanmaları tavsiye edilir?

Suyun Yapısı ve Özellikleri

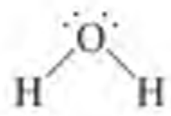
Yeryüzünde su bizim için o kadar bilinen bir maddedir ki, çoğu zaman onun kendine has özelliklerini görmezlikten geliriz. Su birçok iyonik bileşiğin yanı sıra, kendisi ile hidrojen bağı yapabilen çoğu madde için mükemmel bir çözücüdür.

Eğer suyun hidrojen bağı yapma kapasitesi olmasaydı, oda sıcaklığında su buhar halinde bulunurdu.

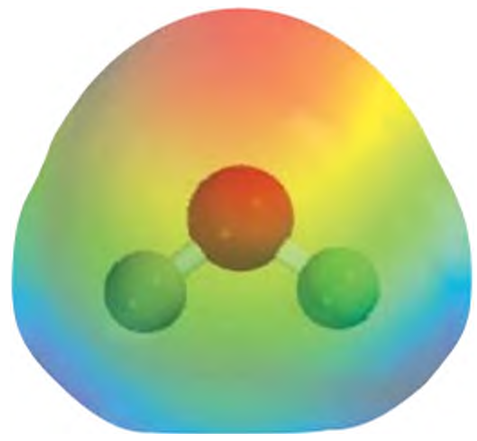
Daha önce Çizelge 6.2'de verildiği gibi su, oldukça yüksek bir öz ısıya sahiptir. Bunun nedeni suyun sıcaklığını artırmak, yani, moleküllerinin ortalama kinetik enerjisini artırmak için çok sayıda moleküller arası hidrojen bağının kırılması zorunluluğudur. Bu nedenle ısıtma ile suyun sıcaklığı çok az artarken, büyük oranda ısı soğurabilir. Bunun terside doğrudur, yani suyun sıcaklığı çok az düşmesine rağmen büyük oranda ısı salabilir. Göl ve denizlerde bulunan büyük su kütleleri yazın ısı soğurmak, kışınsa ısı salmak suretiyle kendi sıcaklığında önemli bir değişim olmadan, çevre iklimi üzerinde düzenleyici bir etki yaparlar.

Suyun en çarpıcı özelliklerinden birisi de katı halinin (buz) yoğunluğunun sıvı halinden daha az olmasıdır. Bu nedenle buz su üstünde yüzer. Su haricinde neredeyse diğer tüm maddelerin katı halleri sıvı hallerinden daha yoğundur (Şekil 11.11).

Suyun neden bu kadar farklı olduğunu anlamak için H_2O molekülünün elektronik yapısını incelememiz gerekir. Bölüm 9'da gördüğümüz gibi su molekülünün oksijen atomu üzerinde iki tane bağ yapmamış ya da yalın elektron çifti bulunmaktadır.



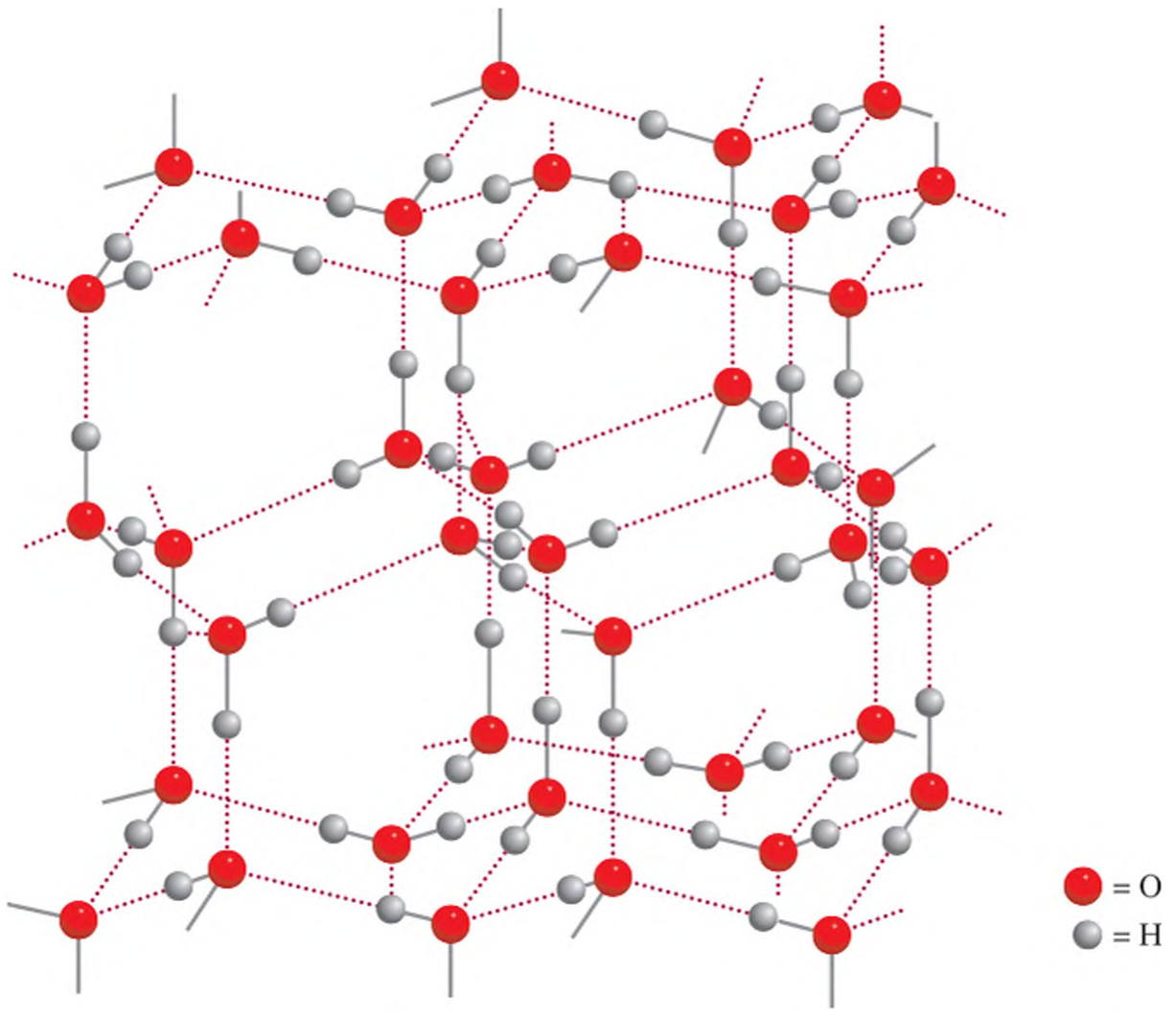
Birçok bileşik moleküller arası hidrojen bağı yapmakla birlikte, sudaki hidrojen bağları bunlardan farklıdır. Hidrojen bağı yapabilen H_2O ve diğer polar moleküller (NH_3, HF gibi) arasındaki fark suyun oksijen atomları üzerinde bağ yapmamış iki elektron çifti olması, yani her oksijen atomunun *iki* tane hidrojen bağı yapabilmesidir. Su molekülündeki oksijen, iki kovalent ve iki hidrojen bağı yaparak, üç boyutlu düzgün dört-



Suyun elektrostatik potansiyel haritası



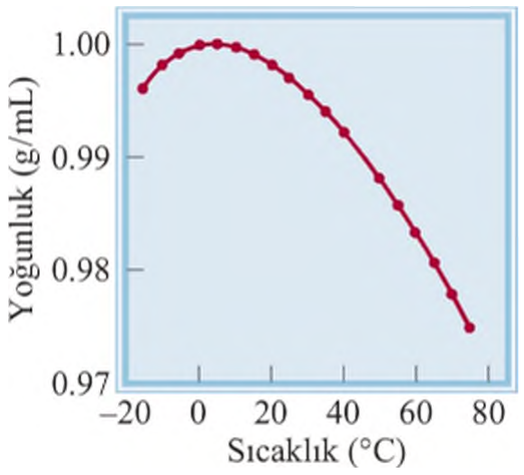
Şekil 11.11 *Solda buz kütleleri sıvı suyun üzerinde yüzerken sağda katı benzen saf sıvı benzen içinde dibe batar.*



Şekil 11.12 *Buzun üç boyutlu yapısı. Her oksijen atomu dört tane H atomuna bağlıdır. Koyu çizgiler kovalent bağları, noktalı çizgeler de hidrojen bağlarını göstermektedir.*

yüzlü ağ yapısı oluşturur. NH_3, HF ya da hidrojen bağı yapabilen başka hiçbir molekülde, hidrojen bağı sayısı ile bağ yapmamış elektron çifti sayısı birbirine eşit değildir. Dolayısıyla diğer moleküller ancak halka veya zincir yapısı oluşturabilirken, su üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur.

Buzun bu son derece düzgün üç boyutlu yapısı (Şekil 11.12) moleküllerin birbirlerine çok fazla yaklaşmasını önler. Şimdi de buzun erimesi durumunda ne olacağını inceleyelim. Buzun erime noktasında, moleküller arası hidrojen bağlarını kırabilecek kadar yüksek kinetik enerjiye sahip çok sayıda su molekülü vardır. Bu moleküller üç boyutlu yapının boşlukları arasında sıkışır ve yapı ufak kümeler halinde kırılır. Sonuç olarak, suyun birim hacmindeki molekül sayısı buzdan fazladır. Yoğunluk, kütlenin hacme oranı olduğundan, suyun yoğunluğu buzun yoğunluğundan daha fazladır. Isıtmaya devam edildikçe moleküllerarası hidrojen bağlarından daha fazla su molekülü kurtularak serbest kalır ve suyun yoğunluğu erime noktasının biraz üstüne kadar artmaya devam eder. Buradan sonra, daha fazla ısıtıldıkça su genleşmeye başlar ve yoğunluğu azalır. Bu iki süreç, yani serbest su moleküllerinin ağ yapısındaki ara boşluklara sıkışması ve ısıl genleşme birbirine zıt yönde işler. 0°C ile 4°C arasında su moleküllerinin sıkışması artar ve gittikçe daha yoğun hale gelir. Ancak 4°C'den sonra ısıl genleşme baskın çıkar ve suyun yoğunluğu sıcaklık arttıkça azalır (Şekil 11.13).



Şekil 11.13 *Sıvı suyun yoğunluğunun sıcaklık ile değişimi. Suyun maksimum yoğunluğu 4°C'dedir. 0°C'daki buzun yoğunluğu yaklaşık 0,92 g/cm³'dür.*

11.4 Kristal Yapı

Katılar iki sınıfa ayrılabilir: Kristal ve amorf. Örneğin, buz bir ***kristal katı***dır. *Kristal katılarda atomlar, moleküller ya da iyonlar sabit konumda kararlı ve düzenli bir yapıya sahiptirler.* Kristal katılarda atomlar, moleküller ya da iyonların düzeni moleküller arası çekim kuvvetlerinin maksimum olmasıyla sağlanır. Herhangi bir yapıdaki kristal kararlılığı iyonik kuvvetler, kovalent bağlar, van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ya da bunların birleşimi ile sağlanır. Camda olduğu gibi, *amorf katılarda* düzenli bir yapı ve uzun zincirli molekül düzenlenmesi mevcut değildir. Bunları Kesim 11.7'de göreceğiz. Bu bölümde ise kristal katıların yapıları üzerinde duracağız.

KİMYA
İş Başında

Göller neden yukarıdan aşağıya doğru donar?

Buzun sıvı sudan daha az yoğun olması ekolojik açıdan muazzam bir öneme sahiptir. Örneğin soğuk bir havada bir göldeki tatlı suyun sıcaklık değişimine bakalım. Gölün yüzeyinin yakınındaki sıcaklık düştükçe, suyun yoğunluğu artar. Bu durumda soğuk su gölün dibine batarken daha az yoğun olan ılık su ise yüzeye çıkar. Bu normal konveksiyon suyun sıcaklığı $4^{o}C$ olana kadar devam eder ve bu sıcaklığın altında suyun yoğunluğu azalmaya başlar (bak Şekil 11.13), artık gölün dibine batmaz. Eğer daha fazla soğutulursa su yüzeyden donmaya başlar. Buz, sudan daha az yoğun olduğundan, oluşan buz batmaz ve hatta alttaki su için termal bir yalıtıcı işlevi görür. Eğer buz daha ağır olsaydı suyun dibine batardı ve sudaki canlıların çoğu da buz içinde ölürdü. Neyse ki su tabandan yukarı doğru donmamaktadır. Suyun sıra dışı olan bu özelliği sayesinde, kışın buzla örtülü gölde balık tutmak mümkün olur.



Buz balıkçılığı. Yüzeydeki buz tabakası alttaki su için bir yalıtım tabakası oluşturur ve sudaki hayatın devam etmesine yetecek kadar yüksek bir sıcaklık sağlar.

Kristal katılarda tekrarlanan yapısal birimlere ***birim hücre*** adı verilir. Şekil 11.14'de birim hücre ve bu hücrenin üç boyutta genişlemesi görülmektedir. Atom, molekül ya da iyona karşılık gelen her bir siyah nokta *örgü noktası* olarak bilinir. Çoğu kristalde örgü noktası gerçekte atom, molekül ya da iyon içermez. Bunun yerine, örgü noktasına birkaç tane atom, iyon ya da molekül uygun bir düzen içinde yerleşmiştir. Anlamayı kolaylaştırmak için, her örgü noktasının bir atom tarafından işgal edildiğini kabul edeceğiz. Bütün kristal katılar Şekil 11.15'de gösterilen yedi çeşit birim hücreden biriyle gösterilir. Kübik hücrenin geometrisi küpün bütün kenarları ve açıları eşit olduğundan oldukça basittir. Herhangi bir birim hücre üç boyutlu olarak uzayda arka arkaya tekrarlanırsa kristal katıya özgü bir örgü yapısı ortaya çıkar.

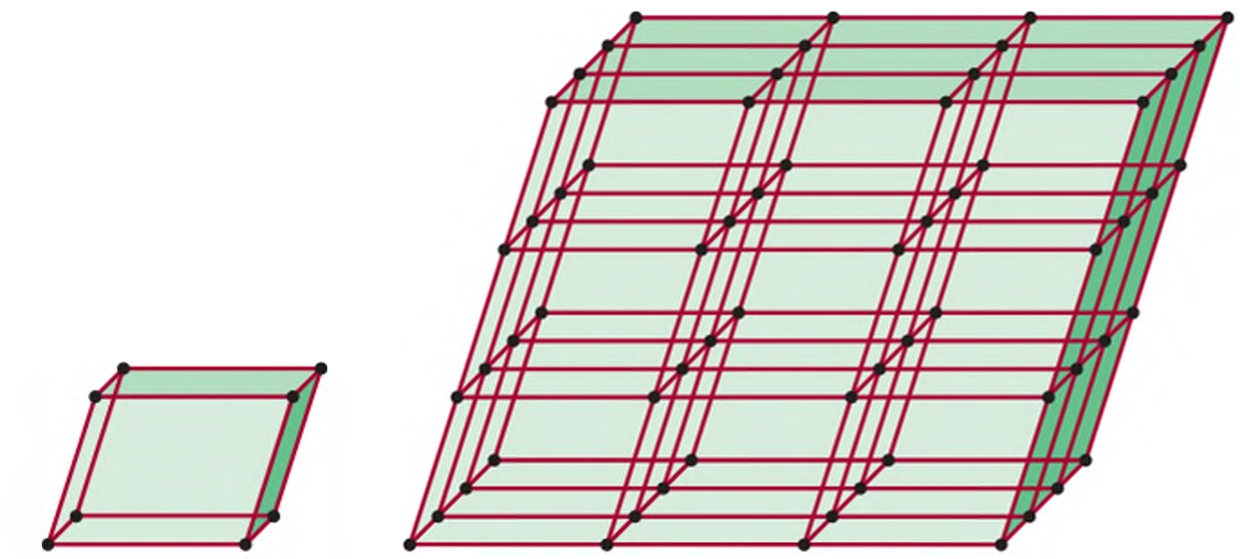
Animasyon
Kübik birim hücreler ve kökenleri

Kürelerin İstiflenmesi

Kristal oluşumunun geometrik görünümünü anlamak için, benzer kürelerin (örneğin tenis toplarının) üç boyutlu düzende kaç şekilde istiflenebileceğini inceleyelim. Birim hücrenin hangi tip olduğunu, kürelerin tabakalar halinde dizilme şekilleri belirler.

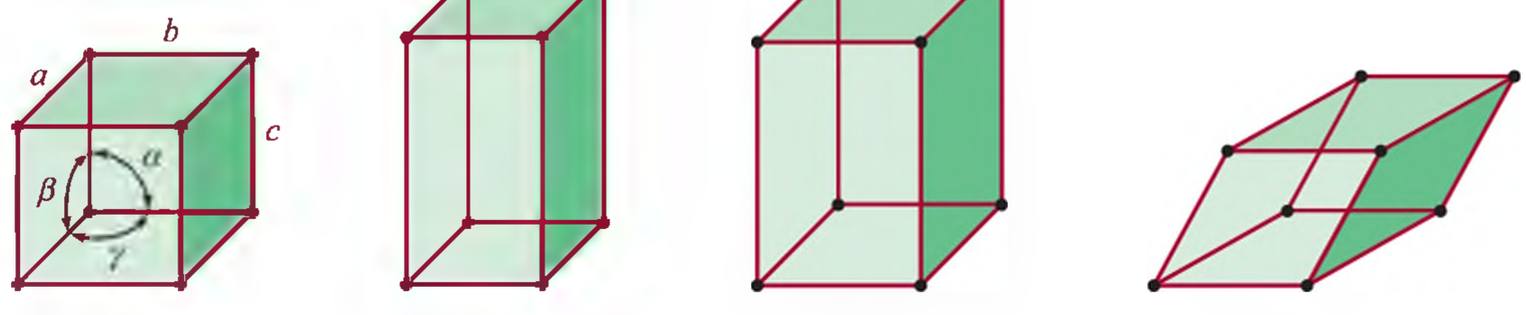
Animasyon
Kürelerin istiflenmesi

Şekil 11.14 *(a) Bir birim hücre (b) birim hücrenin üç boyutta genleşmesi. Buradaki siyah küreler bir molekülü veya bir atomu göstermektedir.*



(a) (b)

Şekil 11.15 *Yedi tip birim hücre. α açısı b ve c, β açısı a ve c ve γ açısıda a ve b kenarlar tarafından oluşturulur.*

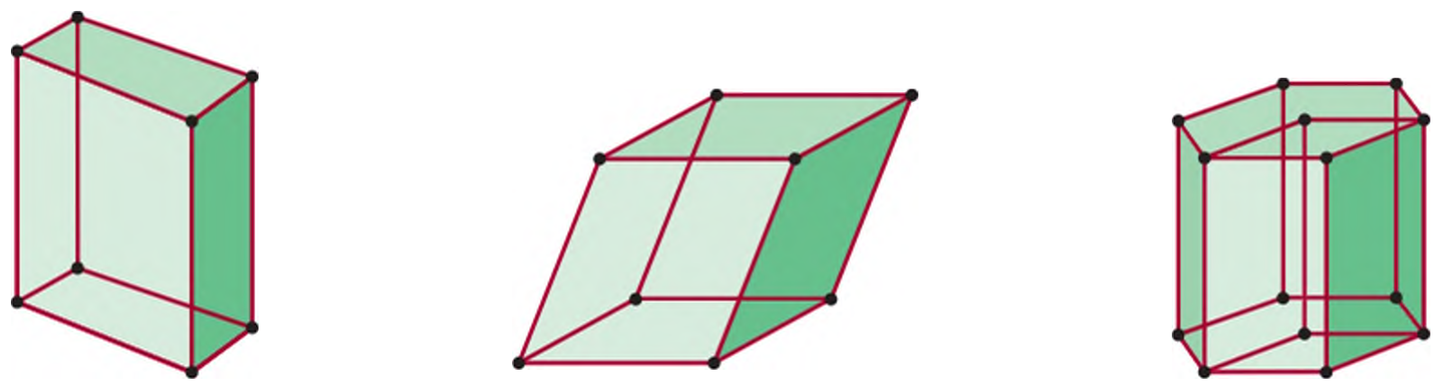


Basit kubik
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Tetrahedral
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Ortorombik
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Rombohedral
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$



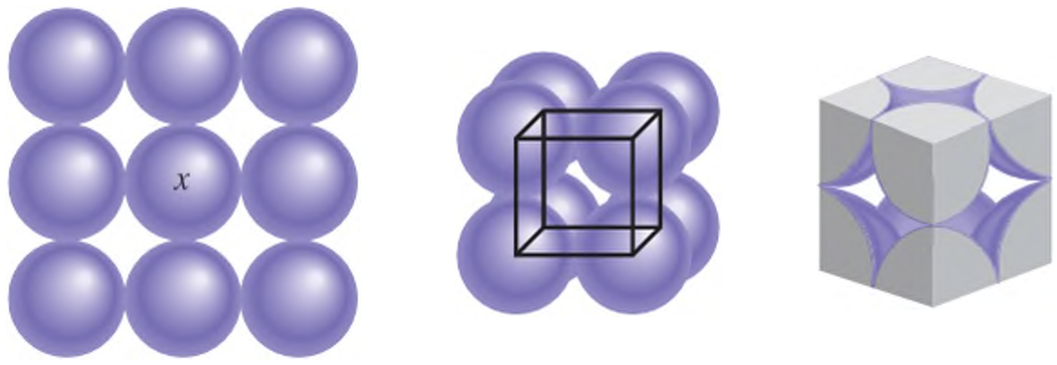
Monokilinik
$a \neq b \neq c$
$\gamma \neq \alpha = \beta = 90°$

Trikilinik
$a \neq b \neq c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$

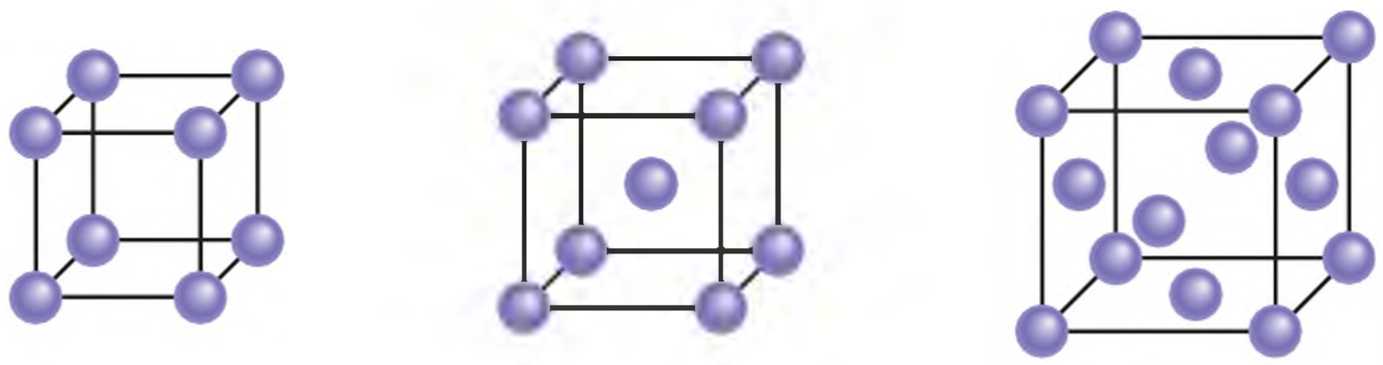
Hekzagonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$

Küreler en basit şekliyle Şekil 11.16 (a)'daki gibi istiflenebilir. Şekilde görülen her küre tabakasının alt ve üstü aynı düzende istiflendiğinde, üç boyutlu düzenli bir yapı elde edilir. Bu işlem defalarca tekrarlanarak, üç boyutlu kristal yapılarda olduğu gibi, çok sayıda tabaka ihtiva edecek şekilde genişletilebilir. Şekilde *x* olarak işaretlenmiş olan küre üzerinde odaklanırsak, bu kürenin kendi tabakasındaki dört küre ile temas halinde olduğunu görürüz. Bu düzenlemedeki her kürenin 6 tane komşusu oldu-

Şekil 11.16 *Benzer kürelerin basit bir kübik hücreye dizilişleri. (a) Bir tabaka küreye tepeden bakış. (b) Basit kübik hücrenin tanımı. (c) Her küre sekiz tane komşu birim hücre tarafından paylaşıldığından ve küpün sekiz köşesi olduğundan, her birim kübik hücrede net olarak bir tane küre bulunur.*



(a) (b) (c)



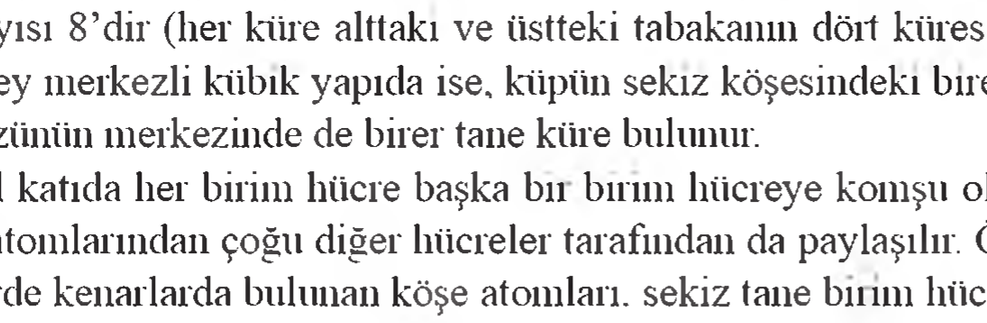
Basit kubik İç merkezli kubik Yüzey merkezli kubik

Şekil 11.17 *Üç çeşit kubik hücre. Gerçekte, molekülleri veya atomları temsil eden bu küreler, kubik hücrelerde birbiri ile temas halindedir.*

ğından, *koordinasyon sayısı* altıdır. Koordinasyon sayısı, *kristal örgü yapısındaki bir atomu (veya iyonu) çevreleyen, atom (veya iyon) sayısı olarak tanımlanır.* Kürelerin yukarıda belirtilen yapıdaki tekrarlanan en küçük birimine, *basit kübik hücre* (bk) denir [Şekil 11.16 (b)].

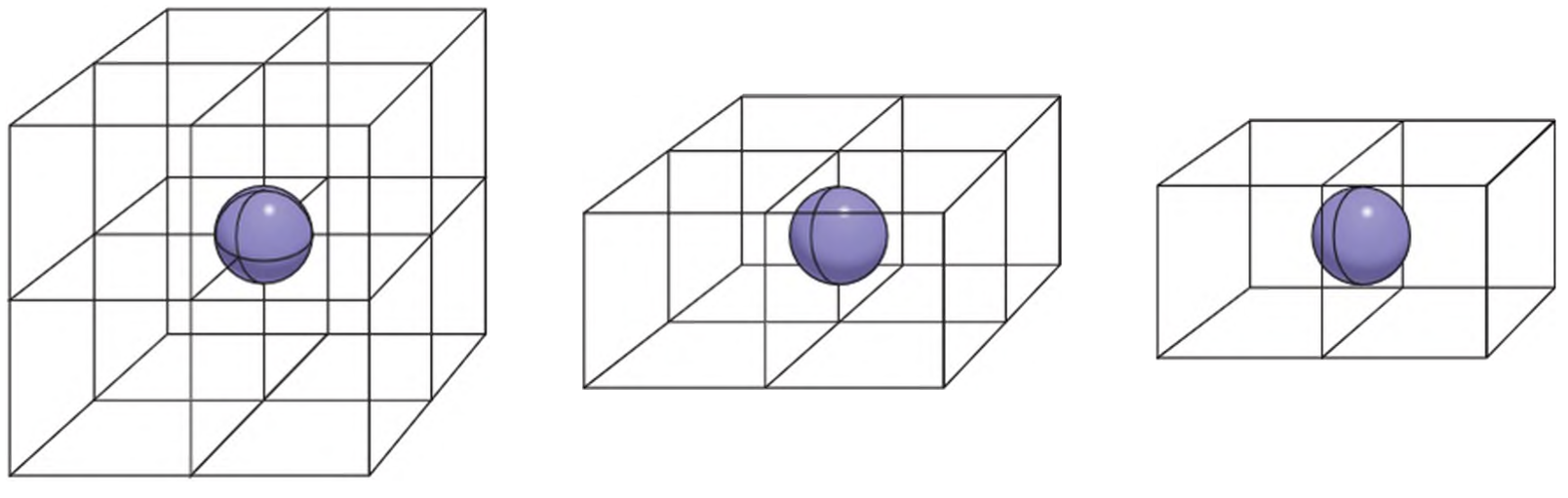
Diğer kübik hücre tipleri, *iç merkezli kübik* (imk) ve *yüzey merkezli kübik hücre*lerdir (ymk), (Şekil 11.17). İç merkezli kübik yapının basit kübik yapıdan farkı, ikinci tabakadaki kürelerin birinci tabakanın boşluklarına, üçüncü tabakadaki kürelerin ise ikinci tabakanın boşluklarına yerleşmesidir (Şekil 11.18). Bu yapıda (imk) her kürenin koordinasyon sayısı 8'dir (her küre alttaki ve üstteki tabakanın dört küresi ile temas halindedir). Yüzey merkezli kübik yapıda ise, küpün sekiz köşesindeki birer küreye ilave olarak, altı yüzünün merkezinde de birer tane küre bulunur.

Bir kristal katıda her birim hücre başka bir birim hücreye komşu olduğundan, birim hücrenin atomlarından çoğu diğer hücreler tarafından da paylaşılır. Örneğin, bütün kübik hücrelerde kenarlarda bulunan köşe atomları, sekiz tane birim hücreye aittir [Şekil 11.19 (a)]. Bir kenar atomu dört birim hücre tarafından paylaşılır [Şekil 11.19 (b)]. Buna karşın, yüzey merkezli atomlar iki birim hücre tarafından paylaşılır [Şekil 11.19 (c)]. Köşelerde bulunan her küre, sekiz birim hücre tarafından paylaşıldığı ve bir küpte de sekiz tane köşe bulunduğu için, herhangi bir basit kübik hücrede net olarak *bir* küre mevcuttur (Şekil 11.19). İç merkezli kübik hücrede, biri küpün merkezinden diğeri de sekiz köşesinden gelmek üzere net olarak *iki* küre bulunur. Yüzey merkezli kübik hücre ise, üçü yüzeylerin merkezlerinden (küpteki yüzey atomunun ½'si) biri de sekiz köşesinden gelmek üzere *dört* net küre içerir.



(a) (b) (c)

Şekil 11.18 *Kürelerin iç merkezli bir kübe yerleşmeleri (a) Tepeden bakış (b) iç merkezli kübik birim hücrenin tanımı (c) bir iç merkezli birim hücrede net iki tane tam kürenin bulunması.*

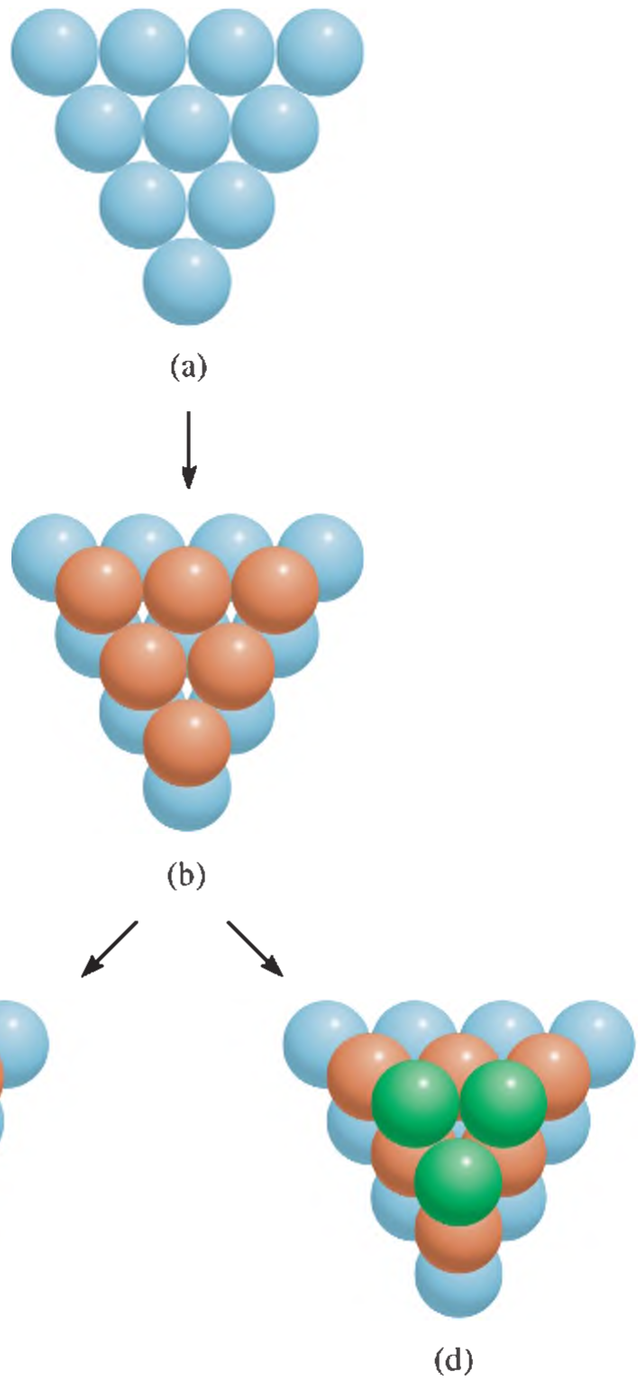


(a) (b) (c)

Şekil 11.19 *(a) Herhangi bir birim hücrenin köşesinde bulunan bir atom sekiz tane hücre tarafından paylaşılır (b) Kenardaki bir atom ise dört tane birim hücre tarafından paylaşılır (a) yüzey merkezine yerleşmiş bir atoma ise iki tane birim hücre tarafından paylaşılır.*

Sık İstiflenme

Basit kübik ve iç merkezli kübık istıflenmede, yüzey merkezli istiflenmeye göre çok daha fazla boşluk olduğu hemen fark edilmektedir. ***Sık istiflenme,*** *kürelerin en etkin şekilde yerleştirilme* biçimidir. İşe Şekil 11.20 (a)'daki yapıyla başlayalım ve buna A tabakası dıyelım. Sadece ortadakı çevresi sarılmış olan küreye bakarsak, bu küreının bu tabaka içinde altı tane komşusu olduğunu görürüz. İkınci tabakada ise (ki buna da B tabakası diyeceğiz) küreler birinci tabakadakı boşlukların ıçine yerleşmiş oldukla-rından, birbirine en yakın haldedir [Şekil 11.20 (b)]



(a) (b) (c) (d)

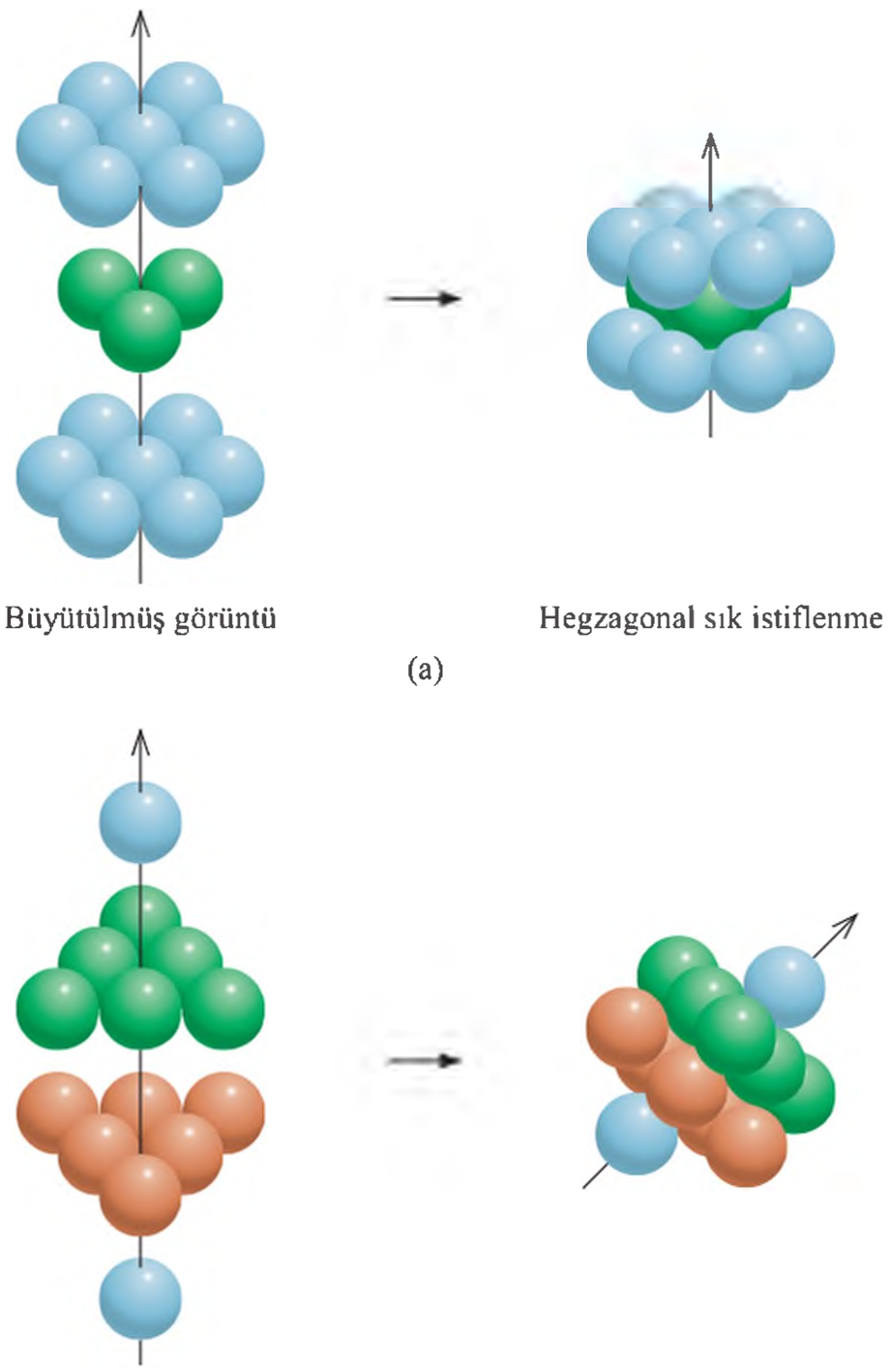
Şekil 11.20 *(a) Sık istiflenmiş tabakada her küre altı farklı küre ile temas halindededir. (b) İkinci tabakadaki küreler, birinci tabakadaki kürelerin arasındaki boşluklara oturmuştur.(c)Hegzagonal sıkı istiflenmede, her bir üçüncü tabaka küresi, doğrudan birinci tabakadaki kürenin (ilk tabakanın ortasındaki küre) üstüne doğrudur. (d) Kübik sıkı istiflenmede, ikinci tabadaki boşluklara oturan her bir üçüncü tabaka küresi, ilk tabakadaki boşluklara doğru oturur(bu üç tabakanın tekrarlandığını unutmayınız)*

Sık istiflenme oluşturmak üzere, üçüncü küre tabakasının ikinci tabakanın üzerine oturmasının iki yolu vardır. Birincisi, ikinci tabaka boşluğuna oturan her bir üçüncü tabaka küresi, doğrudan birinci tabakadaki kürenin (ilk tabakanın ortasındaki küre) üstüne doğrudur [Şekil 11.20 (c)]. Birinci tabakanın ve üçüncü tabakanın düzeni arasında bir fark olmadığından bu üçüncü tabakaya da A tabakası diyebiliriz. Alternatif olarak, üçüncü tabakadaki küreler doğrudan birinci tabakadaki boşluklara karşılık gelecek şekilde de dizilebilirler [Şekil 11.20 (d)]. Bu durumda üçüncü tabakaya C tabakası demek gerekir. Şekil 11.21'deki bu iki yerleştirme şeklinde ortaya çıkan yapıların "büyütülmüş görüntüleri" verilmiştir. Buradaki ABA yapısı "*hegzagonal sık istiflenme* (*hsi*) yapısı adını alır. ABC düzenlenmesi ise *kübik sık istiflenme* (*ksi*) yapısıdır ve az önce açıklanan yüzey merkezli kübik yapıya karşılık gelir. *hsi* yapısında, diğer tabakalardaki küreler aynı dikey konumu işgal ederken (ABABABB...), *ksi* yapısında her dördüncü tabakadaki küreler aynı dikey konumu işgal ederler (ABCABC...). Her iki yapıda da her küre 12 koordinasyon sayısına sahiptir (her küre kendi tabakasındaki altı, alt ve üst tabakalarda da üçer tane olmak üzere 12 farklı küre ile temas halindedir). Hem *ksi* hemde *hsi* yapıları birbiri ile aynı olan küreleri en sıkı bir şekilde istiflemenin en etkili yollarıdır. Burada koordinasyon sayısını 12'nin üzerine çıkarmak mümkün değildir.

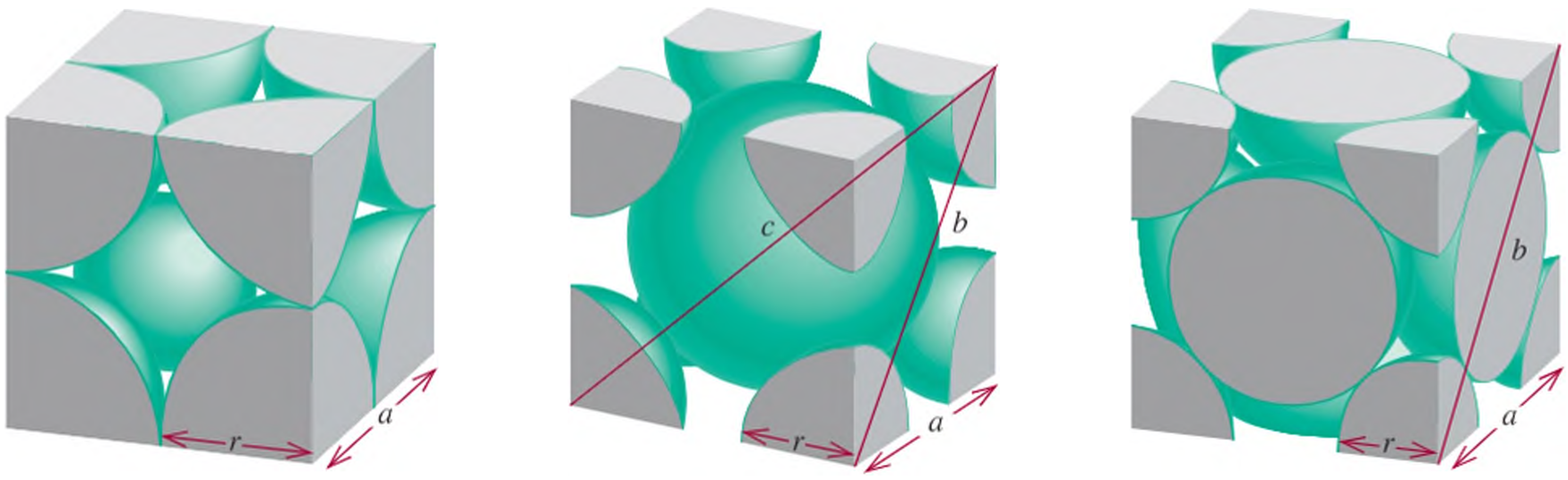


Bu portakallar Şekil. 20 (a)'daki sık istiflenmeye benzer dizilmişlerdir.

Birçok metal ve tek atomlu olan soy gazlar *hsi* veya *ksi* şeklinde kristaller oluştururlar. Örneğin Mg, Ti ve Zn, *hsi* yapısıyla kristallenirken Al, Ni ve Ag, *ksi* düzenini tercih ederler. He haricindeki tüm katı hale gelmiş soy gazlar *ksi* yapsına sahipken helyum *hsi*



Şekil 11.21 *(a) Hegzagonal sık istiflenme ve (b) kubik sık istiflenmenin genişeltilmiş güörüntüleri. Yüzey merkezli kubik birim hücreyi daha iyi görmek için ok biraz daha uzatılmıştır. Bu düzenleme, yüzey merkezli bir hücre ile aynıdır.*



bk	imk	ymk
$a = 2r$	$b^2 = a^2 + a^2$ $c^2 = a^2 + b^2$ $= 3a^2$ $c = \sqrt{3}a = 4r$ $a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$	$b = 4r$ $b^2 = a^2 + a^2$ $16r^2 = 2a^2$ $a = \sqrt{8}r$

Şekil 11.22 *Basit kubik hücrede, iç merkezli kubik hücrede ve yüzey merkezli kubik hücrede kenar uzunluğu (a) ile atom yarıçapı (r) arasındaki bağıntılar.*

yapısıyla kristallenir. Doğal olarak, geçiş metalleri veya soy gazlar gibi birbirine benzer maddelerin neden farklı kristal yapılarını tercih ettiği sorusu sorulabilir. Bunun cevabı moleküller arası kuvvetlere bağlı olarak, kristal yapısının bağıl kararlılığında yatar. Dolayısıyla Mg metali *hsi* yapısına sahiptir, çünkü bu düzenlemede katı Mg en yüksek kararlığa sahiptir.

Şekil 11.22'de basit kübik, iç merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik hücreler için, atom yarıçapı (r) ile bir kubik hücrenin kenar uzunluğu (a) arasındaki bağıntılar verilmiştir. Örnek 11.3'de ise, kristalin yoğunluğunun bilinmesi durumunda, bu bağıntılar kullanılarak bir kürenin atom yarıçapının hesaplanabileceği gösterilmiştir.

Örnek 11.3

Altın (Au) kübik sık istiflenme yapısında, yüzey merkezli kubik hücre (ymk) şeklinde kristalleşir. Altının yoğunluğu 19,3 g/cm^3 olduğuna göre, atom yarıçapını (r) pikometre cinsinden hesaplayınız.

İzlenecek Yol Burada altın atomunun yarıçapını hesaplamak istiyoruz. Şekil 11.22'ye göre yüzey merkezli kubik hücre için, yarıçap (r) ve kenar uzunluğu (a) arasındaki bağıntı $a = \sqrt{8}r$ olarak verilmektedir. Dolayısıyla, bir Au atomunun r değerini tespit etmek için önce a değerini bilmemiz gerekir. Bir küpün hacmi $V = a^3$ olduğuna göre $a = \sqrt[3]{V}$ olur. Buna göre, birim hücrenin hacmini belirlersek, a değerini de kolaylıkla buluruz.

$$\text{yoğunluk} = \frac{\text{kütle}}{\text{hacim}}$$

(yoğunluk: verilmiş; kütle: bulmak zorundayız; hacim: hesaplamak istiyoruz)

İzlenecek basamaklar şöyle özetlenebilir:

birim hücrenin yoğunluğu ⟶ birim hücrenin hacmi ⟶ birim hücrenin kenar uzunluğu ⟶ Au atomunun yarıçapı

(Devamı)

Çözüm

Adım 1: Yoğunluğu bildiğimize göre, hacmi bulmak için birim hücrenin kütlesini bulmamız gerekir. Her hücrenin sekiz tane köşesi ve altı tane yüzeyi vardır. Şekil 11.19'a göre bu tip bir hücre içindeki toplam atom sayısı şöyle hesaplanır:

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

Birim hücrenin gram olarak kütlesi:

$$m = \frac{4 \text{ atom}}{1 \text{ birim hücre}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6{,}022 \times 10^{21} \text{ atom}} \times \frac{197{,}0 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}}$$
$$= 1{,}31 \times 10^{-21} \text{ g/birim hücre}$$

Yoğunluğun tanımından ($d = m/V$), birim hücrenin hacmini şöyle hesaplayabiliriz:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1{,}31 \times 10^{-21} \text{ g}}{19{,}3 \text{ g/cm}^3} = 6{,}79 \times 10^{-23} \text{ cm}$$

Yoğunluk bir şiddet özelliği olduğundan, değeri 1 cm^3 için veya bir birim hücre için aynıdır.

Adım 2: Hacım kenar uzunluğunun küpü olduğuna göre, birim hücrenin kenar uzunluğu a şöyle bulunur:

$$a = \sqrt[3]{V}$$
$$= \sqrt[3]{6{,}79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3}$$
$$= 4{,}08 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Adım 3: Şekil 11.22'den Au küresinin yarıçapı (r) ve kenar uzunluğu (a) arasında şöyle bir bağıntı vardır:

$$a = \sqrt{8}\, r$$

Buradan,

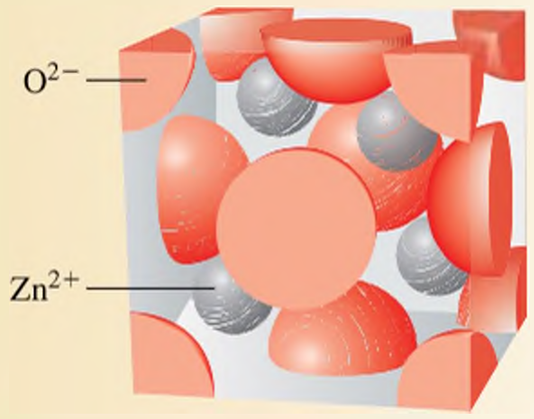
$$r = \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{4{,}08 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{8}}$$
$$= 1{,}44 \times 10^{-8} \text{ cm}$$
$$= 1{,}44 \times 10^{-8} \text{ cm} \times \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \times \frac{1 \text{ pm}}{1 \times 10^{-12} \text{ m}}$$
$$= 144 \text{ pm}$$

Benzer problem: 11.39.

Alıştırma Gümüş, yüzey merkezli kübik hücre verecek şekilde kristalleşmektedir. Birim hücrenin kenar uzunluğu 408.5 pm olduğuna göre, gümüşün yoğunluğunun hesaplayınız.

Kavramların Değerlendirilmesi

Çinko oksitin birim hücresi aşağıda verilmiştir. Çinko oksitin formülü nedir?



11.5 Kristallerde X-Işını Kırınımı

Neredeyse, kristal yapılar hakkında bildiğimiz her şey *X*-ışını kırılma yöntemi ile elde edilmiştir. ***X -ışını kırınımı***, *bir kristalin katı birimleri tarafından X ışınlarının saçılmasına denir*. Bu saçılma veya kırınım dereceleri, katı örgü yapısı içindeki taneciklerin nasıl düzenlendiğini aydınlatmada kullanılır.

Kesim10.6'da girişim olaylarının dalgalardan kaynaklandığını görmüştük (bak.Şekil 10.22). *X* ışınları elektromanyetik ışımanın bir biçimi ve dolayısıyla bir dalga olduklarından, bunların da uygun şartlar altında dalga özelliği göstermesi gerekir. 1912 yılında Alman Fizikçi Max von Laue[1], *X* ışınları dalga boyunun kristallerdeki örgü noktalarının arasındaki mesafelere yakın olduğunu ve bu nedenle örgü yapısının *X ışını kırınımına* sebep olabileceğini fark etti. Sonuçta, X ışını kırınımı, X ışını ile ilgili olan dalgaların girişiminin bir sonucuydu.

Şekil 11.23'de tipik bir X-ışını kırınım düzeneği görülmektedir. Burada bir X-ışını demeti, sabit kristale doğru yönlendirilir. Kristaldeki atomlar bu gelen X-ışınının bir kısmını soğurur ve onu tekrar yayar. Bu işleme ise *X- ışınlarının saçılımı* (veya kırınımı) adı verilir.

Bu kırınımın nasıl oluştuğunu anlamak için, X ışınlarının iki paralel düzlemden saçıldıklarını farz edelim (Şekil 11.24). İlk başta gelen her iki ışın, birbiri ile *aynı fazdadır*. (yani minimum ve maksimum noktaları aynı noktada meydana gelir) . Üsteki dalga birinci tabakadaki bir atom tarafından kırılır ya da yansıtılırken, alttaki dalga ikinci tabakadaki bir atom tarafından saçılır ya da kırılır. Bu iki dalganın tekrar aynı fazda olması için, alttaki dalganın alacağı ek mesafenin de dalga boyu λ'nın tam sayılı katları olması gerekir, yani:

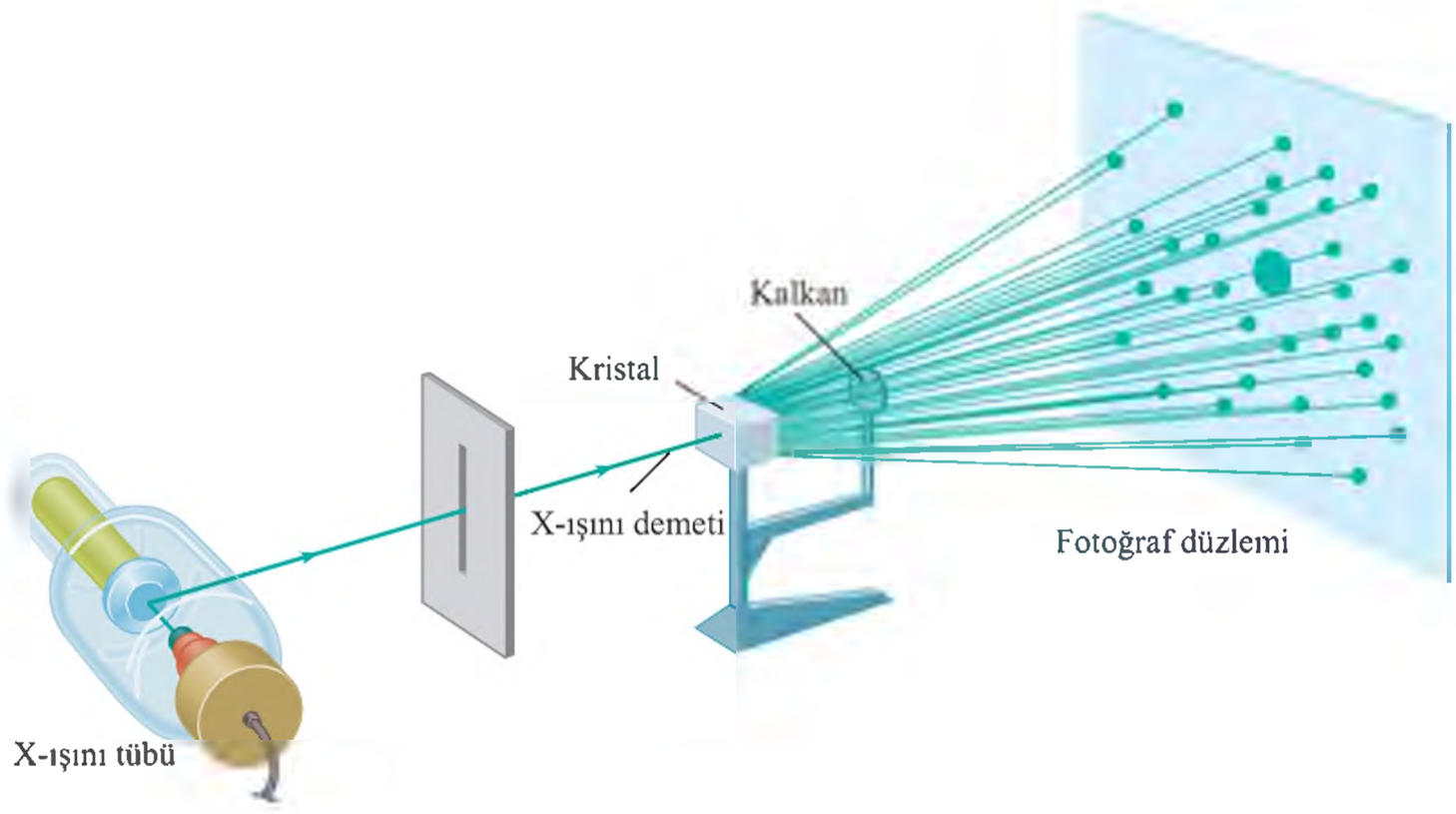
$$\text{BC} + \text{CD} = 2d \sin\theta = n\lambda \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

veya

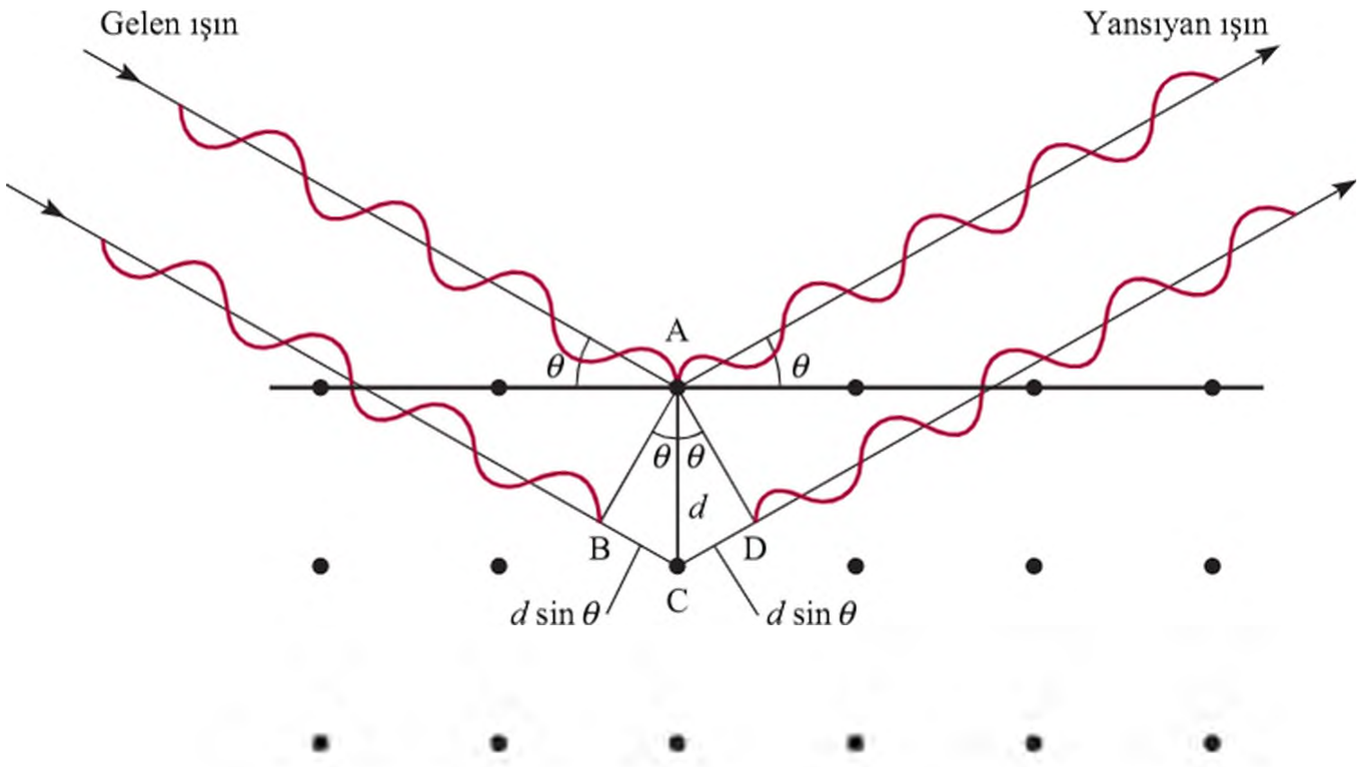
$$2d \sin\theta = n\lambda \tag{11.1}$$

Burada θ açısı, *X* ışınları arasındaki açıyı, *d* ise birbirine komşu tabakaları arasındaki mesafeyi gösterir. Eşitlik 11.1, William H . Bragg[1] ve Sir William L .Bragg[1] anısına

[1]Max Theodor Felix von Laue (1879-1960). Alman fizikçi von Laue, X-ışını kırınımını keşfetmesinden dolayı 1914 yılında nobel fizik ödülü almıştır.



Şekil 11.23 *Bir kristalin X-ışığı kırınım desenini elde etmek için kullanılan bir düzenek. Ortadaki kalkan saçılamayan güçlü X-ışınlarının fotoğraf tabakasına zarar vermesini önler.*



Şekil 11.24 *X ışınının iki tabaka atomdan yansıması. Alttaki dalga üstedeki dalgadan 2dsinθ kadar fazla yol kat eder. Bu iki dalganın yansıdıktan sonra tekrar aynı fazda olması için 2dsinθ = nλ şartının sağlanması gerekir. Burada λ dalga boyunu n ise 1, 2, 3... gibi tam sayıları gösterir. Şekil 11.23'deki koyu noktalar kristalin yüzlerce paralel çizgi içerecek kadar büyük olması durumunda gözlenir*

Bragg denklemi olarak bilinir. Kuvvetlendirilmiş dalgalar, Bragg denklemini sağlayan her θ değeri için fotoğraf plağı üzerinde siyah bir nokta oluşturur.

Güçlendirilmiş dalgalar birbiriyle tamamlayıcı olarak etkileşir (bak 11.22)

Örnek 11.4 (11.1) denkleminin kullanışını açıklamaktadır.

Örnek 11.4

0,154 nm dalga boyundaki bir X-ışını, Al bir kristal üzerine çarpmakta ve 19,3° lik bir açıyla yansımaktadır. $n = 1$ kabul ederek, bu yansımaya sebep olan alüminyum atomlarının düzlemleri arasındaki mesafeyi (pm olarak) hesaplayınız. Birim dönüştürme faktörü için,1nm = 1000 pm kullanılabilir.

İzlenecek Yol Bu problem Eşitlik 11.1'in bir uygulamasıdır.

Çözüm Dalga boyunu pikometreye çevirip, 19,3° lik yansıma açısı ile beraber Bragg eşitliğinde kullanalım:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$= \frac{0{,}154 \text{ nm} \times \dfrac{1000 \text{ pm}}{1 \text{ nm}}}{2 \sin 19{,}3^\circ}$$

$$= 233 \text{ pm}$$

Benzer problemler: 11.47, 11.48.

Alıştırma 0,154 nm dalga boyuna sahip olan X ışınları bir kristalden 14,17° açıyla kırılmaktadır. $n = 1$ kabul ederek, kristaldeki tabakaların arasındaki mesafeyi pm cinsinden hesaplayınız

X –ışını kırınım tekniği, katı haldeki moleküllerin bağ uzunlukları ve açılarını hesaplamak için kullanılan en doğru yöntemdir. X-ışınları elektronlarca saçıldıklarından, kimyacılar karmaşık kimyasal hesaplamalar yaparak, bir molekülün çeşitli bölgelerindeki elektron yoğunluklarını gösteren elektron yoğunluk haritaları çıkarmışlardır. Bir *elektron yoğunluk haritası* temel olarak, bir molekülün değişik bölgelerindeki

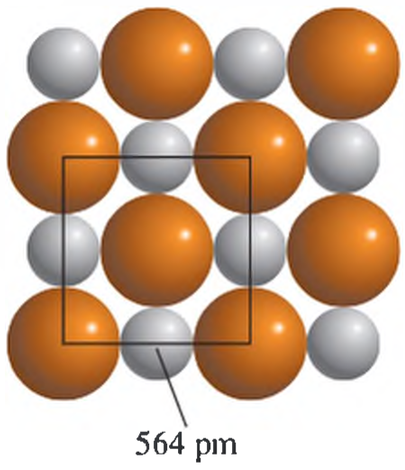
[1]William Henry Bragg (1862-1942). İngiliz fizikçi. Bragg genellikle X-ışınları kristalografi üzerine çalıştı. 1915'de oğlu Sir William Lawrence Bragg'la birlikte Nobel Fizik ödülünü paylaştı.

[1]Sir William Lawrence Bragg(1890-1972) İngiliz fizikçi. Bragg X-ışını kırınımı için olan temel denklemi türetti ve 1915 yılında babasıyla birlikte Nobel fizik ödülünü paylaştı.

bağıl elektron yoğunluklarını gösterir. Bu elektron yoğunlukları her atomun merkezine yaklaşıldıkça maksimum bir değere ulaşır. Bu şekilde, her çekirdeğin yerini ve molekülün geometrik parametrelerini tespit edilebiliriz.

Kavramların Değerlendirilmesi

X–ışını kırınım tekniği, neden bir sıvının molekül yapısını incelemek için kullanılamamaktadır?



Şekil 11.25 *Birim hücre boyutu ile Na^+ ve Cl^- iyonlarının yarıçapları arasındaki ilişki. Burada bir birim hücrenin uzunluğu, bu iki iyonun yarıçaplarının uzunluğunun iki katıdır.*



Bu dev potasyum dihidrojen fosfat kristalleri laboratuvarda büyütülmüştür. Bunların en büyüğü 300 kg civarıdır.

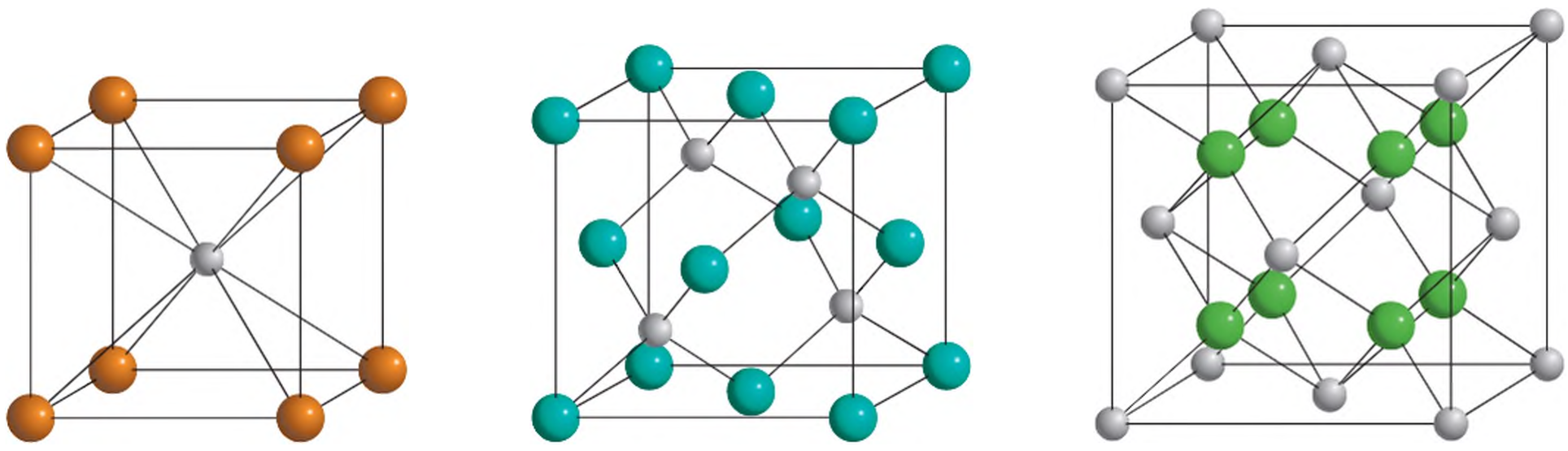
11.6 Kristal Tipleri

Kristallerin erime noktaları, yoğunluk ve sertlik gibi özellikleri molekülleri bir arada tutan kuvvetlerin türleri tarafından belirlenir. Kristaller iyonik, kovalent, moleküler ve metalik olmak üzere dört sınıfa ayrılır:

İyonik kristaller

İyonik kristallerin iki önemli özelliği vardır:1) yüklü taneciklerden (iyonlardan) oluşmaları (2) anyon ve katyonların boyutlarının birbirinden oldukça farklı olması. Kristalı oluşturan iyonların yarıçaplarının bilinmesi, bunların yapıları ve kararlılıklarını anlamamıza yardımcı olur. Tek bir iyonun yarıçapını ölçmenin doğrudan bir yolu yoktur. Ancak, iyonların yarıçaplarını mantıklı bir yolla belirlemek mümkündür. Örneğin, KI içindeki I^- iyonunun yarıçapının yaklaşık olarak 216 pm olduğunu biliyorsak, KI içindeki K^+ iyonunun yarıçapını da tahmin edebiliriz. Buradan da KCl' deki Cl^- iyonunun yarıçapını belirleyebiliriz. Şekil 8.9'da verilen iyonik yarıçaplar, çeşitli bileşiklerden elde edilmiş ortalama değerlerdir. Yüzey merkezli kübik yapıya sahip olan NaCl kristalini ele alalım (bak. Şek 2.13). NaCl'nin birim hücresinin bir kenarının, Na^+ ve Cl^- iyonlarının yarıçapları toplamının iki katı olduğu, Şekil 11.25'de görülmektedir. Şekil 8.9'da verilen değerleri kullanmak suretiyle hücrenin bir kenarının uzunluğu 2 (95 + 81) = 552 pm olarak bulunur. Ancak, Şekil 11.25'de gösterildiği gibi bu değer X-ışını kırınımı ile 564 pm bulunmuştur. Bu iki değerin birazcık farklı çıkmasının nedeni, bir iyonunun bulunduğu bileşiğe bağlı olarak, yarıçapının azda olsa farklılık gösterdiğinin kanıtlanmış olmasıdır.

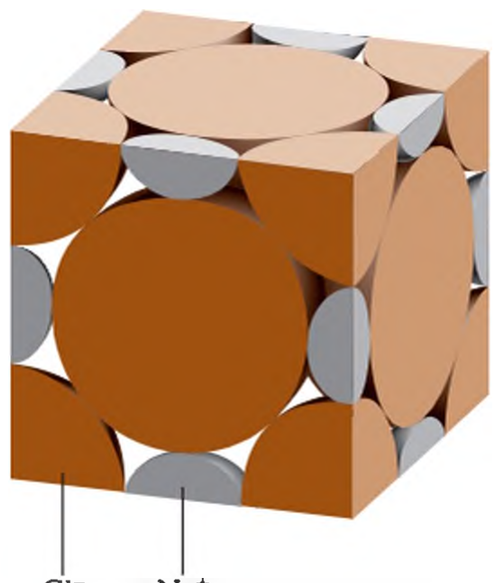
Şekil 11.26'da, üç tane iyonik bileşik olan CsCl, ZnS ve CaF_2'nin kristal yapıları gösterilmiştir. Cs^+ iyonu Na^+ iyonundan oldukça büyük olduğundan, CsCl basit kübik yapıya sahiptir. ZnS ise yüzey merkezli kübik yapıya dayanan *zinkblend* yapısındadır. Bu ya-



Şekil 11.26 *(a) CsCl (b) ZnS ve (c) CaF_2 kristal yapıları. Her birinde katyonlar, daha küçük küreler şeklinde gösterilmiştir.*

pıda, S^{2-} iyonları örgü noktalarına yerleşmiş ve Zn^{2+} iyonları da her bir dıyagonal mesafenin ¼'üne yerleşmiştir. Diğer *zincblend* yapısına sahip olan kristaller arasında CuCl, BeS, CdS ve HgS sayılabilir. CaF_2'nın ise *florit* yapısı vardır. Burada Ca^{2+} iyonları örgü noktalarında bulunur ve herbir F^- iyonu tetrahedral olarak dört tane Ca^{2+} iyonu tarafından sarılmıştır. Bu yapıya sahip bileşikler içinde SrF_2, BaF_2, BaF_2 ve PbF_2 sayılabilir.

Örnek 11.5 ve 11.6, birim hücredekı iyon sayısını ve birim hücrenin yoğunluğunun nasıl hesaplanacağını göstermektedir.



Şekil 11.27 *Yüzey merkezli kübik birim hücrede Na^+ ve Cl^- iyonlarının kesitleri.*

Örnek 11.5

Her bir NaCl birim hücresinde, kaç tane Na^+ ve Cl^- iyonu vardır?

Çözüm NaCl yüzey merkezli kübik örgü yapısına sahiptir. Şekil 2.13'de birim hücrenin tam merkezinde tam bir Na^+ iyonu varken kenarlarada 12 tane Na^+ iyonu yerleşmiştir. Her köşedeki Na^+ iyonu dört tane birim hücre tarafından paylaşılmaktadır[Şekil 11.19 (b)]. Dolayısıyla birim hücredeki Na^+ sayısı $1 + (12 \times \frac{1}{4}) = 4$ olarak bulunur. Benzer olarak her yüzeyin merkezinde altı, köşelerde de sekiz tane Cl^- iyonu bulunmaktadır ve bu yüzey merkezine olan Cl^- iyonları iki tane, köşelerdeki Cl^- iyonları da sekiz tane birim hücre tarafından paylaşılmaktadır. Burada birim hücredeki Cl^- iyonu sayısı $(6 \times \frac{1}{2}) + (8 \times \frac{1}{8}) = 4$ olarak bulunur. Dolayısıyla NaCl birim hücresinde net olarak dört tane Cl^- ve dört tane de Na^+ iyonu bulunmaktadır. Şekil 11.27'de birim *hücre içerisinde* kalan Na^+ ve Cl^- iyonlarının kısımları görülmektedir.

Kontrol Bu sonuç sodyum klorürün basit formülüne uymaktadır.

Alıştırma Bütün atomların örgü noktalarına oturduğunu farz ederek, iç merkezli kübik yapıda kaç tane atom bulunduğunu hesaplayın?

Benzer problem: 11.41.

Örnek 11.6

NaCl birim hücresinin bir kenarının uzunluğu 564 pm'dir. NaCl'nin yoğunluğu (g/cm^3) nedir?

İzlenecek Yol Yoğunluğu bulmak için birim hücrenin kütlesini bilmemiz gerekir. Kenar uzunluğu verildiği için birim hücrenin hacmi $V = a^3$ den kolaylıkla bulunur. Peki, birim hücrede kaç tane Na^+ ve Cl^- iyonu vardır? Birim hücrenin *akb* cinsinden toplam kütlesi nedir? akb'yi grama ve *pm* birimini cm'ye çevirmek için hangi dönüşü faktörlerini kullanmak gerekir?

Çözüm Örnek 11.5'den, her birim hücrede dört tane Na^+ ve dört tane Cl^- iyonu olduğunu biliyoruz. Dolayısıyla akb cinsinden birim hücrenin toplam kütlesi:

$$\text{kütle} = 4(22{,}99 \text{ akb} + 35{,}45 \text{ akb}) = 233{,}8 \text{ akb}$$

akb'yi grama çevirirsek:

$$233{,}8 \text{ akb} \times \frac{1 \text{ g}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ akb}} = 3{,}882 \times 10^{-22} \text{ g}$$

Birim hücre hacmi $V = a^3 = (564 \text{ pm})^3$ olur. Bunu cm^3 birimine çevirirsek:

$$V = (564 \text{ pm})^3 \times \left(\frac{1 \times 10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}}\right)^3 \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}}\right)^3 = 1{,}794 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

(Devamı)

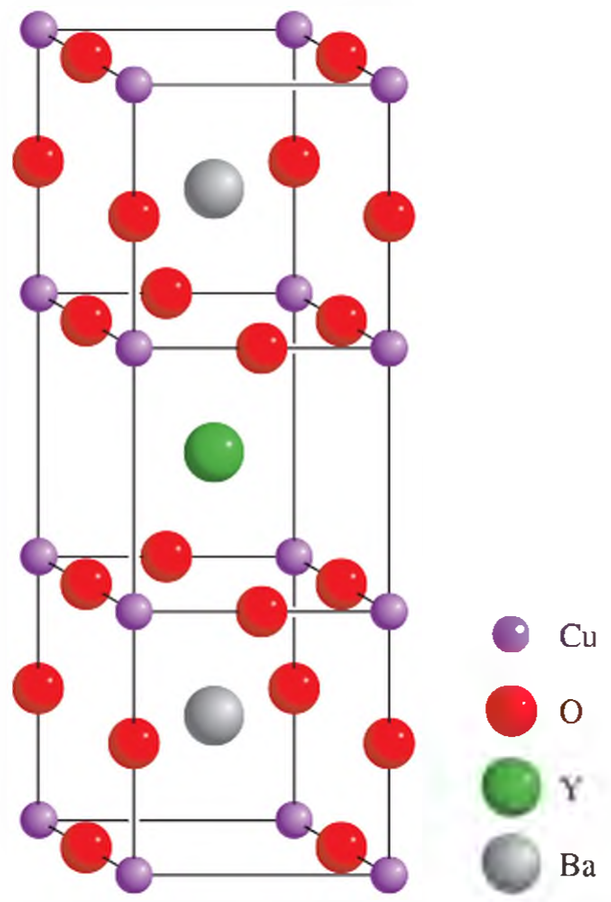


Yüksek-sıcaklık süper-iletkenleri

Bakır ve alüminyum gibi metaller elektriği iyi iletmelerine rağmen yine de bir elektriksel dirence sahiptir. Dolayısıyla elektriğin bu metallerden yapılmış olan kablolarla taşınması durumunda, %20'si ısı şeklinde boşa gitmektedir. Keşke elimizde hiç elektriksel direnç göstermeyen kablolar olsaydı, harika olurdu değil mi?

Bazı metallerin çok düşük sıcaklıklara kadar soğutulması halinde (yaklaşık olarak helyumun kaynama sıcaklığı olan 4K'e) hiçbir elektriksel direnç göstermeyeceği yaklaşık yüzyıldır bilinmektedir. Ancak süper iletken olarak adlandırılan bu maddeleri elektrik iletiminde kullanmak hiçte pratik olmayan bir iştir. Çünkü elektrik kablolarını olağan üstü düşük sıcaklıklarda tutmak için gereken maliyet elde edilecek verimden çok daha fazladır.

1986 yılında iki İsviçreli fizikçi, 30 K civarında süper-iletkenlik gösteren yeni nesil bir malzeme keşfetmişlerdi. 30 K çok düşük bir sıcaklık olmasına rağmen, 4 K'e nazaran yine de yüksekti. Ancak bu çalışma yinede müthiş bir başarı idi ve büyük bir ilgi gördü. Aylar sonra bilim insanları 95 K civarında, yani sıvı azotun kaynama noktasının (77K) çok üstünde, süper-



$YBa_2Cu_3O_x$ ($x = 6$ veya 7). Bazı oksijen bölgeleri boş olduğundan formül sabit değildir.



Bir miknatısın, sıvı azot içine daldırılmış yüksek-sıcaklık süper iletkende havaya yükselmesi.

Son olarak yoğunluğun tanımından:

$$\text{yoğunluk} = \frac{\text{kütle}}{\text{hacim}} = \frac{3.882 \times 10^{-22}\,\text{g}}{1.794 \times 10^{-22}\,\text{cm}^3}$$

$$= 2.16\ \text{g/cm}^3$$

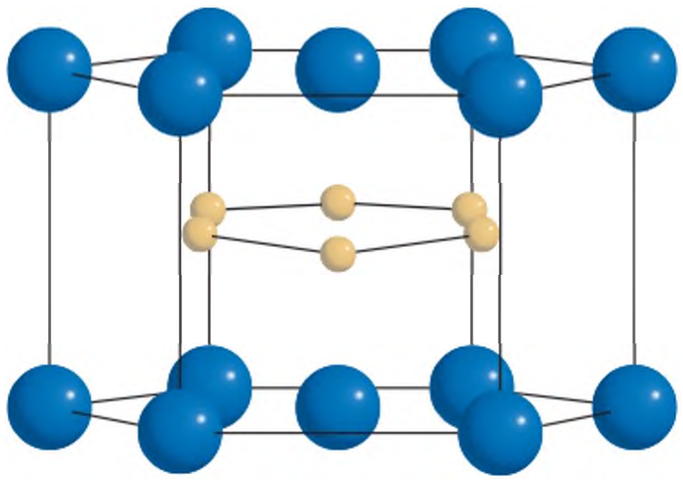
Benzer problem: 11.42.

Alıştırma Bakır yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşmektedir (bakır atomları sadece örgü noktalarındadır).Bakırın yoğunluğu 8.89 g/cm^3 olduğuna göre birim hücrenin kenar uzunluğunu (pm) bulunuz.

iletkenlik gösteren maddeler sentezledi. 490. sayfadaki şekil bu bileşiklerden birinin kristal yapısını, yani $YBa_2Cu_3O_x$ (Burda x = 6 veya 7) formülü ile verilen ytrium, baryum ve bakırın karışık bir oksitini göstermektedir. Yukarıdaki şekilde, sıvı azot içine daldırılmış bir süper-iletkenin üzerindeki bir miknatısın havada durduğu görülmektedir.

İlk başta büyük heyecan uyandırmasına rağmen, bu tip super-iletkenler beklentileri karşılamaktan çok uzak kaldı. 30 yıllık yoğun araştırmalar sonunda bilim insanları halen bu bileşiklerin neden ve nasıl super-iletkenlik gösterdiklerini çözememişlerdir. Bu bileşiklerin tel şeklinde çekilebilmesindeki zorluklar ve diğer bazı teknik problemler, geniş çaptaki ticari kullanımlarını engellemiştir.

Bir başka umut verici gelişme 2001 yılında Japonyada gerçekleşmiş ve Japon bilim insanları MgB_2 (magnesyum diborür) bileşiğinin 40 K civarında superiletkenlik gösterdiğini bulmuşlardır. Soğutucu olarak sıvı azot yerine sıvı neon (k.n 27K) gerekmesine rağmen, bu yinede sıvı helyum kullanımından çok daha ucuzdur. Magnezyum diborür, bir yüksek-sıcaklık super iletkeni olarak, bazı önemli üstünlüklere sahiptir. Birincisi, bu çok ucuz bir madde olup (gramı 2 dolar) denemelerde istenildiği kadar kullanılabilir. İkincisi, MgB_2'nin super iletkenlik mekanizması, 4 K'de süper iletkenlik mekanizması çok iyi bilinen alaşımlara çok benzerdir. Üçüncüsü ise, bu malzemeyi ticari hale getirmek yani tel veya ince film haline getirmek çok daha kolaydır. İlerde yapılacak daha gayretli araştırmalarla, belkide önümüzdeki günlerde, çok farklı yüksek-sıcaklık süper iletkenler kullanılarak süper bilgisayarlar yapılacaktır. Elektrik akış hızına bağlı olarak çok daha güçlü tanecik hızlandırıcıların, nükleer füzyona uygun malzemelerin ve tıpta daha duyarlı resonans görüntüleme (MRI) sistemlerinin yapılacağı yüksek-sıcaklık süper iletkenlerin geliştirilmesi beklenmektedir. Yüksek-sıcaklık süper iletkenler için olan yarış belkide tam yeni ısınmaya başladı!

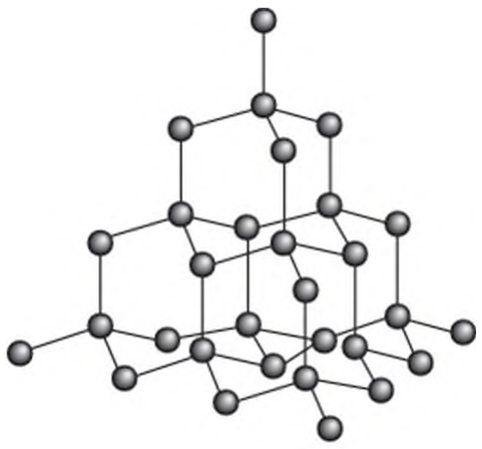


MgB_2'nin kristal yapısı. B atomları (altın renkli) bal peteği görüntüsü verirken, Mg atomları (mavi) hegzagonal bir tabaka oluşturur.

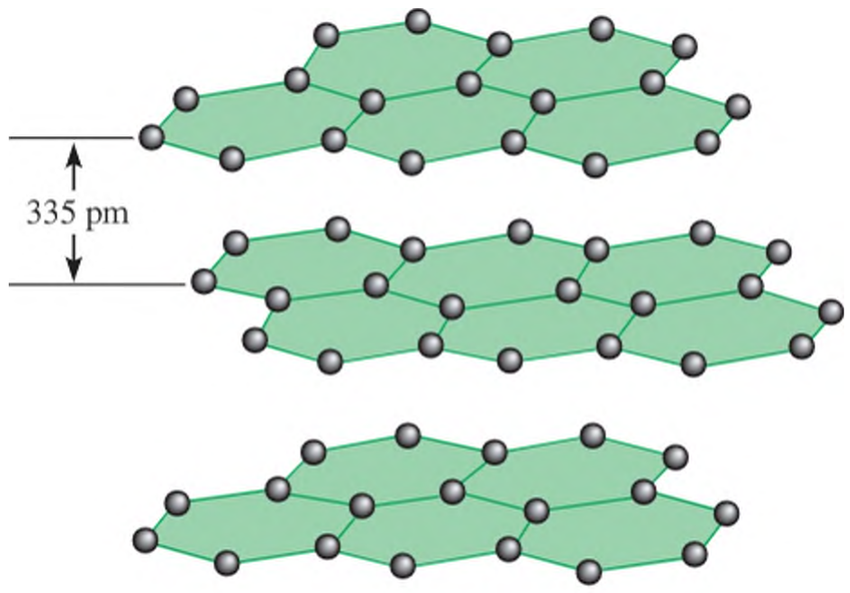


Sıvı helyum sıcaklığındaki süper iletken malzeme üzerinde raylara değmeden giden deneysel bir tren.

İyonik kristallerin çoğu yüksek erime noktalarına sahiptir. Bunun nedeni, iyonların yüksek kohezif kuvvetlerle bir arada tutulmasıdır. İyonik kristallerin kararlılığını bir ölçütü de örgü enerjisidir (bak. Kesim 9.3). Yani, örgü enerjisi ne kadar büyükse, bileşik o derece kararlıdır. İyonik bileşikler katı halde iken elektriği iletmezler, çünkü iyonlar kristal içerisinde sabit konumdadırlar. Ancak eridiklerinde (eriyik hal) veya suda çözündüklerinde iyonlar serbestçe hareket ettiklerinden, oluşan sıvı elektriksel olarak iletkendir.



(a)



(b)

Şekil 11.28 *(a) Elmasın yapısı. Her karbon atomu tetrahedral olarak dört tane karbon atomuna bağlıdır. (b) Grafitin yapısı. İki tabaka arasındaki mesafe 335pm'dir*

Kovalent Kristaller

Kovalent kristallerde tamamen kovalent kuvvetlerin etkisi ile bir arada tutulan atomların oluşturduğu 3 boyutlu bir yapı vardır. Bunlar içinde en çok bilinenleri karbonun iki alloptropu olan elmas ve grafittir (bak Şekil 8.17) . Elmasta her karbon atomu sp^3 hibritleşmesine sahiptir ve dört tane farklı karbon atomuna bağlıdır (Şekil 11.28). Bu üç boyutlu ve kuvvetli kovalent bağlar elmasa olağan üstü bir sertlik (elmas bilinen en sert maddedir) ve çok yüksek bir erime noktası sağlar (3550 °C). Grafitte ise karbon atomları altılı halkalar şeklinde dizilidir. Atomların hepsi sp^2 hibritleşmesi yapmış haldedir ve her atom kovalent olarak üç farklı karbon atomuna bağlıdır. Geride kalan *sp* orbitali ise π-bağı yapmakta kullanılır. Her bir grafit tabakası, benzen molekülündeki gibi, delokalize molekül orbitale sahiptir (bak. Kesim 10.8). Elektronlar bu oldukça lokalize olmuş moleküler orbital boyunca serbestçe hareket ettiklerinden, grafit karbon atomları düzlemi boyunca elektriği gayet iyi iletir. Buradaki tabakalar zayıf van der Walls kuvvetleri ile bir arada tutulur. Grafitteki kovalent bağlar ona yüksek sertlik verir. Tabakalar birbirlerinin üzerinden kayabildiklerinden, grafitin yüzeyi kaygan olup kendiside etkin bir kaydırıcıdır. Grafit aynı zamanda kurşun kalemlerde, bilgisayar yazıcılarında ve daktılolarda da kullanılır.

El lambalarının pillerindeki merkezi elektrot grafitten yapılır.



Kuartz

Bir başka kovalent kristal ise kuartzdır (SiO_2). Kuartzda silisyum atomlarının dizilişi karbonun elmastaki dizilişine benzer, ancak her Si ve O elementlerinin elektronegatiflikleri oldukça farklı olduğundan, Si—O bağı polardır. Ne şanstır ki sertlik ve yüksek erime noktası (1610 °C) gibi bir çok özellik açısından SiO_2 elmasa çok benzer.

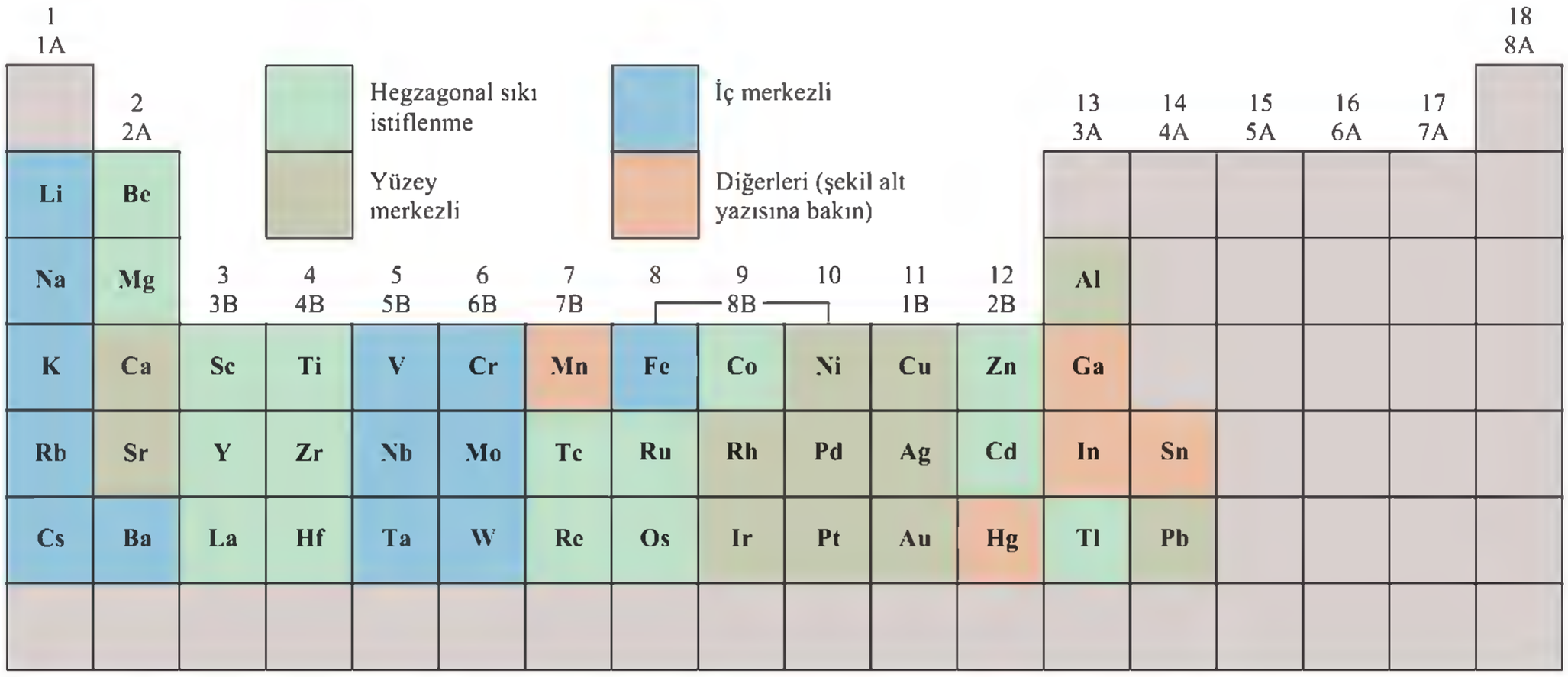
Moleküler Kristaller



Kükürt.

Bir moleküler kristalde, örgü noktaları moleküllerce işgal edilmiş olup, onlar arasındaki çekime kuvvetleri van der Waals kuvvetleri ya da varsa hidrojen bağıdır. Moleküler kristale bir örnek, esas çekim kuvvetinin dipol-dipol etkileşimi olduğu, katı kükürt dioksittir (SO_2). Buzun üç boyutlu örgü yapısının korunmasından moleküller arası hidrojen bağı birinci derecede sorumludur (bak. Şekil 11.12). Moleküler kristallere diğer örnekler I_1, P_4 ve S_8'dir.

Genel olarak buz hariç, moleküler kristallerdeki moleküller, boyutları ve şekillerinin izin verdiği ölçüde sık istiflenirler. Kovelent ve iyonik bağlarla karşılaştırıldığında van der Waals ve hidrojen bağları genel olarak daha zayıf olduğundan, moleküler kristaller iyonik ve kovalent kristallere göre daha kolay kırılıp ayrıştırılabilirler. Gerçektende, bir çok moleküler kristal 100°C'nin altında erimektedir.



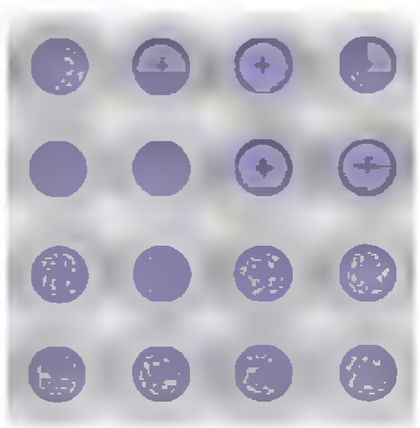
Şekil 11.29 *Metallerin kristal yapıları. Metaller periyodik cetveldeki yerlerinde gösterilmiştir. Mn kübik, Ga ortorombik, In ve Sn tetragonal ve Hg rombohedral kristal yapıya sahiptir (bak. Şekil 11.15).*

Metalik Kristaller

Kristalin her örgü noktası aynı atom tarafından işgal edildiğinden, bir bakıma metalik kristallerin yapısı tüm kristaller içinde en basit olanıdır denilebilir. Metalik kristaller genellik iç merkezli kübik, yüzey merkezli kübik veya hegzagonal sıkı istiflenme yapısındadır (Şekil 11.29). Buna bağlı olarak, metalik elementler genellikle çok yoğun maddelerdir.

Metallerdeki bağlanma, diğer tip kristalerde olduğundan çok farklıdır. Bir metalde, bağ elektronları tüm kristal boyunca delokalize olur. Gerçekte, bir kristaldeki metal atomları, delokalize değerlik elektronları denizine daldırılmış positif iyonlar olarak farzedilebilir (Şekil 11.30). Bir metalın sağlamlığı, bu delokalizasyondan kaynaklanan büyük kohesif kuvvetin sonucudur. Değerlik elektronlarının hareketli olmaları, metallerin ısı ve elektriği iyi derecede iletmelerini sağlar.

Çizelge 11.4'de dört tıp kristalın özellikleri özetlenmektedir.



Şekil 11.30 *Bir metallik kristalin kesiti. Daire içine alınmış her + yük, metal atomunun çekirdeği ile iç elektronlarını temsil etmektedir. Bu pozitif metal iyonlarının etrafındaki gri alanlar ise hareketli bir değerlik elektron denizini göstermektedir.*

Çizelge 11.4 Kristaller ve genel özellikleri

Kristal tipi	Birim yapıları bir arada tutan kuvvet(ler)	Genel özellikler	Örnekler
İyonik	Elektrostatik çekme	Sert, kırılgan, yüksek kaynama noktası, kötü ısı ve elektrik iletimi	NaCl, LiF, MgO, $CaCO_3$
Kovalent	Kovalent bağ	Sert, yüksek kaynama noktası, kötü ısı ve elektrik iletimi	C (elmas),[1] SiO_2 (kuartz)
Moleküler*	Dağılma kuvveleri, dipol-dipol etkileşimi, hidrojen bağları	Yumuşak,düşük kaynama noktası, kötü ısı ve elektrik iletimi	Ar, CO_2, I_2, H_2O, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sukroz)
Metalik	Metalik bağ	Yumuşaktan serte, düşük kaynama, noktasından yüksek kaynama noktasına, iyi ısı ve elektrik iletimi	Tüm metalik elementler Örnek, Na, Mg, Fe, Cu

*Buna tek atomlu kristallerde dahildir.
[1]Elmas iyi bir ısıl iletkendir.



Bir Düğme Yüzünden

Temmuz 1812'de Napolyon 600000 kişilik muhteşem bir ordu ile Rusya'ya yürüdü. Aralık başında ise ordusu 10000 kişinin altına düşmüştü. Napolyon'un bu yenilgisi ile ilgili en ilginç teori, askerlerin paltolarındaki kalay düğmelere dayanır. Kalayın iki tane alloptropu vardır. Bunlar α (gri kalay) ve β (beyaz kalay) allotroplarıdır. Kübik yapıda olan ve parlak metalik görünüşe sahip olan beyaz kalay, oda sıcaklında ve üzerinde oldukça kararlıdır. Ancak 13°C'nin altında yavaş yavaş gri kalaya dönüşmeye başlar. Bu gelişigüzel tetragonal yapıya sahip gri kalay, mikro kristal büyümesiyle metali zayıflatıp toz halinde dökülmesine sebep olur. Muhtemelen Rusya'nın şiddetli kış şartlarında, askerler ellerini silah taşımaktan ziyade paltolarının içinde tutmak için kullanıyorlardı.

Gerçekte, "kalay hastalığı" denen olay yüzyıllardır bilinmektedir. Eski çağların soğuk katedrallerinde, kalaydan yapılan orglar, beyaz kalaydan gri kalaya doğru gerçekleşen allotropik geçişten dolayı pul pul dökülürdü. Napolyon gibi, askerlikte süvari bölüklerinin her an savaşa uygun olması gerektiğine inanan bir komutanın, bu kalay düğmelerin kullanılmasına nasıl izin verdiğini anlamak çok güçtür. Eğer bu kalay hikâyesi doğruysa, bu hikâye bir İngiliz halk şarkısının sözleri ile çok uyumludur "Bir Düğme Yüzünden"



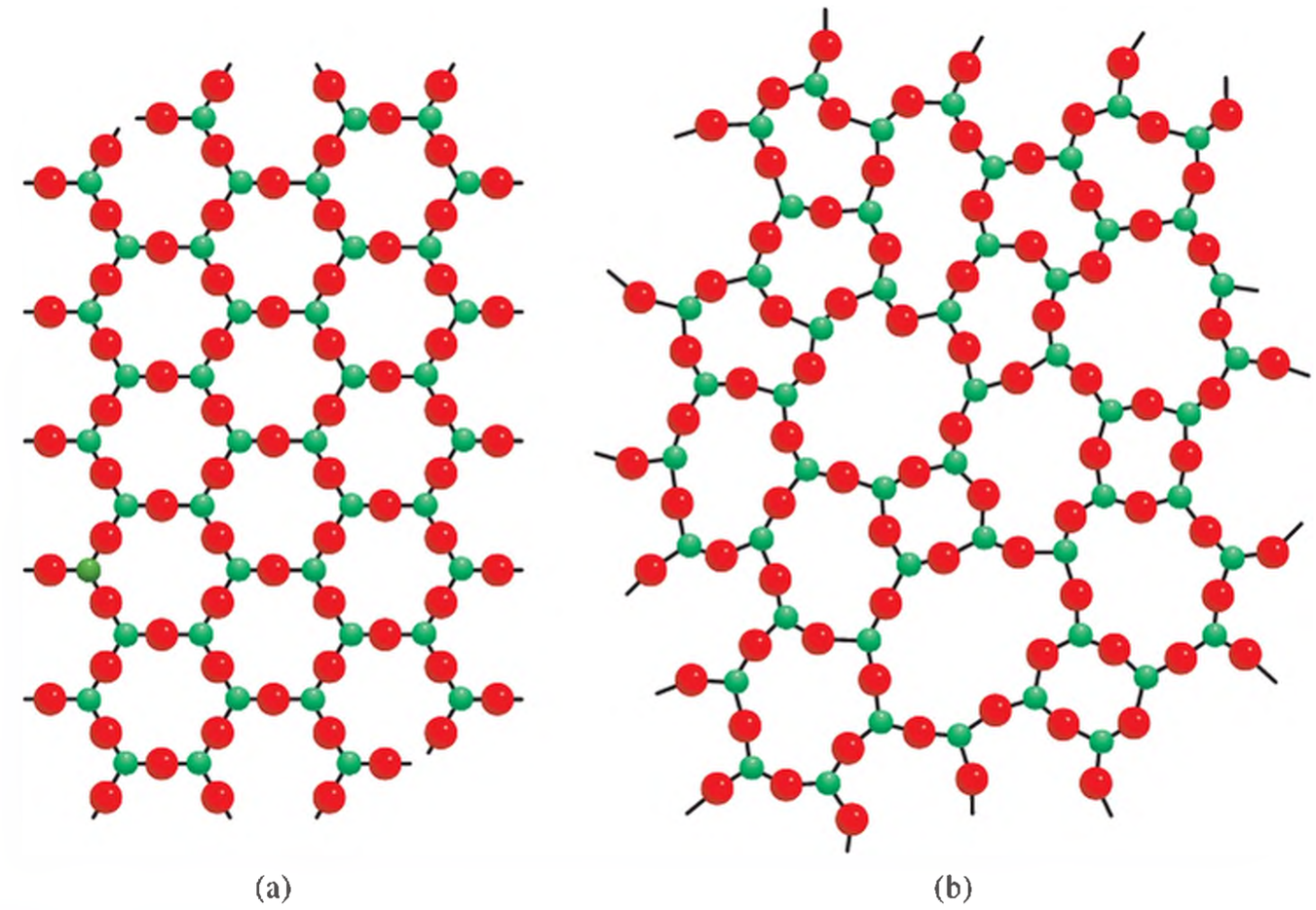
Acaba burada Napolyon askerlerine paltolarını nasıl sıkıca kapatacaklarını mı öğretiyor?

11.7 Amorf Katılar

Katılar kristal hallerinde en kararlıdırlar. Eğer katı hızlı bir şekilde meydana gelirse (örneğin, bir sıvı çok hızlı bir şekilde soğutulursa) atom veya molekülleri düzenli bir kristal yapı oluşturacak zamanı bulamaz. Bu durumda, atom veya moleküller düzgün bir kristal oluşturmaktan ziyade belli konumlarda kilitlenir. Ortaya çıkan bu katıya *amorf* denir. ***Amorf katılar***, örneğin cam, *atomların üç boyutlu düzenli yapısından yoksundur*. Bu kısımda camın özelliklerini kısaca tartışacağız.

Cam, uygarlığın en değerli ve en geniş kullanımlı malzemelerinden biridir. En eski cam malzemelerin hikayesi, milattan önce 1000 yıllarına kadar uzanır. ***Cam*** genellikle "*inorganik maddelerin kristallenme olmadan, doğrudan katı hale soğutulması sonunda ortaya çıkan, optikçe saydam füzyon ürünüdür*" şeklinde tanımalnır . Füzyon (birleşme) ürününden kasıt, camın en temel elementi olan erimiş silisyum dioksitin (SiO_2), soyum oksit (Na_2O), bor oksit (B_2O_3) ve renk verme ya da diğer özelliklerin kazandırılması amacıyla bazı geçiş elementlerinin oksitleri ile karıştırılmasıdır. Cam bazı açılardan katıdan ziyade bir sıvı gibi davranır. Yapılan X-ışını çalışmaları, camın uzun süreli periyodik bir düzene sahip olmadığını göstermektedir.

Günümüzde yaygın olarak yaklaşık 800 farklı tip cam kulanılmaktadır. Şekil 11.31'de kristal kuartz ve amorf kuartz camların iki boyutlu şematik gösterimi verilmiştir. Çizelge 11.5'de kuartz, pyrex ve soda camlarının bileşimleri ve özellikleri sıralanmıştır.



Şekil 11.31 *(a) kristal kuartzın iki boyutlu gösterimi (b) kristal yapıda olmayan kuartz camın iki boyutlu gösterimi. Buradaki küçük küreler silisyumu gösterir. Gerçekte ise kuartzın yapısı üç boyutludur. Her silisyum atomu tetrahedral olarak dört tane O atomuna bağlıdır.*

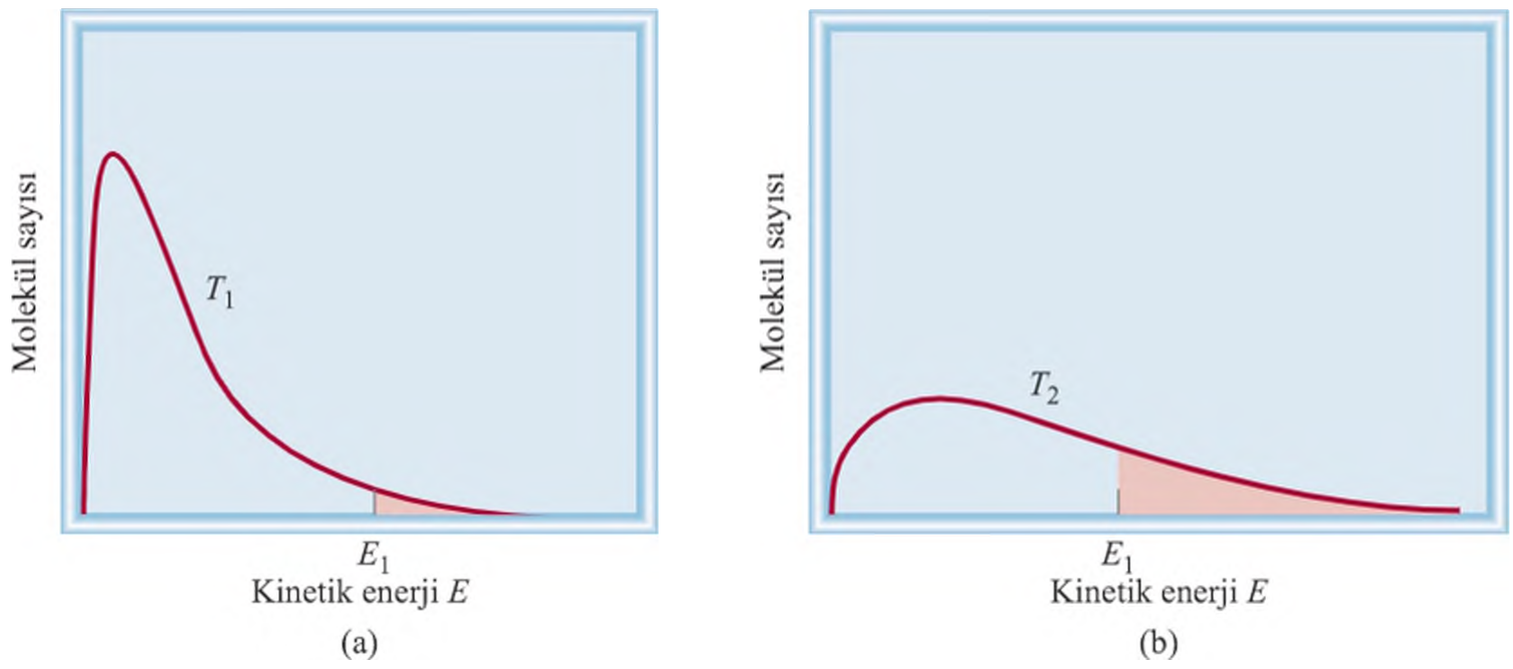
Çizelge 11.5 Üç Farklı Tip Camın Bileşimi ve Özellikleri

İsmi	Bileşimi	Özellikleri ve kullanımı
Saf kuartz camı	100% SiO_2	Düşük termal genleşme, geniş bir dalga boyu aralığında geçirgenlik. Optik araştırmalarda kullanılır
Pyrex camı	SiO_2, %60–80 B_2O_3, %10–25 Al_2O_3, küçük miktarda	Düşük termal genleşme, görünür ve kızılötesi dalga boylarını geçirip UV dalga boyunu geçirmez. Genellikle laboratuvarlarda veya mutfak malzemelerinde kullanılır.
Soda camı	SiO_2, %75 Na_2O, %15 CaO, %10	Kimyasal maddelerden kolaylıkla etkilenir ve termal şoklara hassastır. Görünür ışığı geçirirken UV ışınını soğurur. Pencere camı veya şişe yapımında kullanılır.

Camın rengi içinde bulunan metal iyonlarından (oksitleri olarak)kaynaklanır. Örneğin yeşil cam Fe (III)oksit[Fe_2O_3] veya bakır (II)oksit[CuO] içerir, sarı cam uranyum (IV) oksit [UO_2] içerir, mavi cam kobalt (II) oksit[CoO] ve bakır (II)oksit[CuO] içerir, kırmızı cam az miktarda altın ve bakır tanecikleri içerir. Görüldüğü gibi burada bahsedilen iyonların çoğu geçiş elementlerine aittir.

11.8 Faz Değişimleri

5. Bölümde ve bu bölümdeki tartışmalar bize maddenin üç hali olan katı, sıvı ve gaz hallerinin özellikleri hakkında bir bakış açısı verilmiştir. ***Faz değişimleri,*** yani *bir fazdan diğerine geçiş,* sisteme enerji (genellikle ısı şeklinde) aktarılması ya da sistemin dışarıya enerji aktarması sonucunda meydana gelir. Faz değişimleri maddenin molekül dizilişindeki değişim ile ortaya çıkan fiziksel değişimlerdir. Moleküller katı halde en yüksek düzene sahipken, gaz fazında gelişi güzel bir dağılım gösterir. Enerji değişimiyle molekül düzenliliğinin artması ya da azalması arasındaki ilişkiyi aklımızda tutmanız, faz değişimlerini anlamanızı kolaylaştıracaktır.



Şekil 11.32 *(a) düşük bir T_1 ve (b) daha yüksek bir T_2 sıcaklığında moleküllerin kinetik enerji dağılımı. Görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda dağılım eğrisi yayvanlaşmaktadır. Taralı alanlar belli bir E_1 kinetik enerjisnden daha yüksek enerjiye sahip olan moleküllerin sayısını göstemektedir. Sıcaklık ne kadar yüksekse bu tip moleküllerin sayısı da artmaktadır.*

Sıvı –Buhar Dengesi

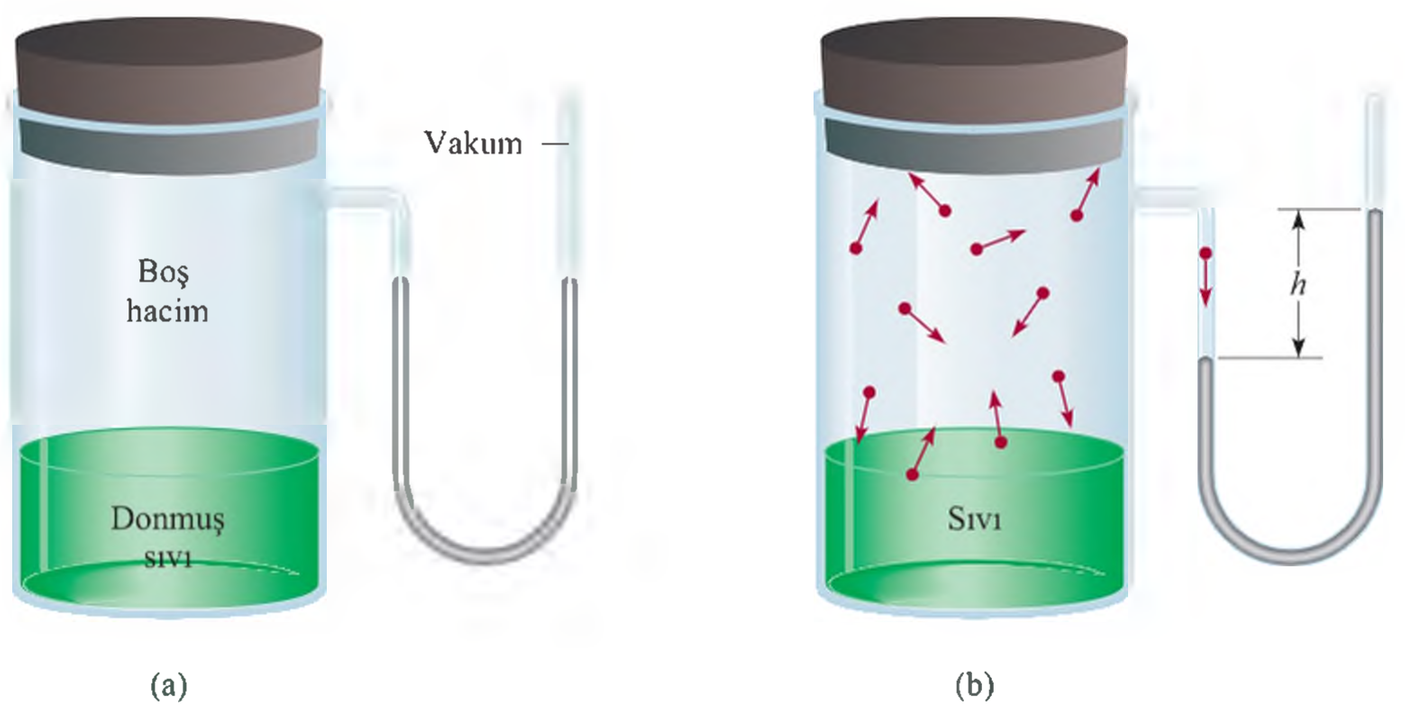
Sıvı fazdaki moleküller katı örgü yapısındaki gibi sabit halde değildirler. Bu moleküller her ne kadar gaz moleküllerinde olduğu kadar serbest olmasalar da süreklı hareket halindedirler. Sıvılar gazlardan daha yoğun olduklarından, sıvılardakı moleküller arası çarpışma sayısı gaz fazına göre çok daha fazladır. Bir sıvıdaki moleküller yüzeyden buhar halinde uzaklaşmak için yeterli enerjiye sahip olduklarında, bir faz değişimi olur. *Moleküllerin sıvı fazdan gaz fazına geçmesine* ***buharlaşma*** *adı verilir.*

Peki, buharlaşma sıcaklığa nasıl bağlıdır? Şekil 11.32 bir sıvıdakı moleküllerin ikı farklı sıcaklıktakı kinetik enerjı dağılımını göstermektedir. Görüldüğü gibi sıcaklık ne kadar yüksekse, o kadar fazla sayıda molekül sıvı fazını terk etmektedir.

Buhar Basıncı

Bir gaz ile buhar arasındaki fark s. 174'de açıklanmıştır.

Bir sıvı buharlaşırken, gaz halıne geçen molekülleri bir basınç uygular. Şekil 11.33'deki düzeneği göz önüne alalım. Buharlaşma başlamadan önce U-şeklindeki manometrede cıva seviyeleri birbirine eşittir. Moleküller sıvı fazı terk edince bir buhar fazı oluşur. Buhar basıncı ancak yeteri miktarda buhar oluştuğunda ölçülebilir ve cıva seviyesi yükselir. Ancak buharlaşma işlemı sonsuza kadar sürmez. Bellı bır süre sonra cıvadaki yükseltme durur ve seviyeleri sabitlenir.



Şekil 11.33 *Bir sıvının buhar basıncını ölçmek için kullanılan düzenek. (a) Başlangıçta sıvı donmuş halde bulunduğundan buhar fazında hiçbir molekül yoktur (b) Ancak bu sistem ısıtılınca donmuş sıvı erir ve sıvı hale geçer. Bunun sonucunda buharlaşma başlar. Manometrenin kolları arasındaki cıva seviyesi farkı (h) o sıvının o sıcaklıktaki denge buhar basıncını verir.*

Buharlaşma sırasında moleküler düzeyde neler olur? Başlangıçta tek yönlü bir akış vardır. Yani moleküller sıvı yüzeyinden boşluğa doğru hareket ederler. Bir süre sonra sıvı üzerindeki boşlukta buhar fazı oluşur. Buhar fazındaki moleküllerin derişimi arttıkça, bazı gaz molekülleri tekrar sıvı faza geri dönerler yani *yoğunlaşırlar*. ***Yoğunlaşma, gaz fazından sıvı faza olan değişim olarak tanımlanır*** ve bu dönüşüm sıvı yüzeye geri dönen moleküllerin sıvıdaki moleküller arası kuvvetler tarafından çekilmesinden kaynaklanır.

Herhangi bir sıcaklıkta buharlaşma hızı sabittir. Yoğunlaşma hızı ise buhar fazındaki molekül derişimi arttıkça artar. *Yoğunlaşma ve buharlaşma hızları birbirine eşit olduğunda, buharlaşma ve yoğunlaşmanın yani ileri ve geri yöndeki dönüşümün tam olarak dengelendiği* ***dinamik denge*** durumuna ulaşılır (Şekil 11.34). *Dinamik denge koşullarında ölçülen buhar basıncına* ***denge buhar basıncı*** adı verilir. Denge buhar basıncını belirtmek amacıyla basitçe "buhar basıncı" deyimi de kullanılır. Bu kısaltılmış deyimi, anlamını bilmemiz koşuluyla, kullanmamızda bir sakıncası yoktur.

Denge buhar basıncı, bir sıvının belli bir sıcaklıktaki *maksimum* buhar basıncıdır. Bu basınç sıcaklık sabit kaldıkça sabittir (biraz sıvı bulunduğu sürece, bu sıvı miktarına bağlı olmaksızın sabittir). Şu ana kadar öğrendiklerimize göre, buhar basıncının sıcaklık arttıkça artması beklenir. Şekil 11.35'de verilen üç ayrı sıvının, sıcaklık ile buhar basıncı grafiği bu öngörüyü doğrulamaktadır.

Denge buhar basıncı, biraz sıvı bulunduğu sürece, bu sıvının miktarından bağımsızdır.

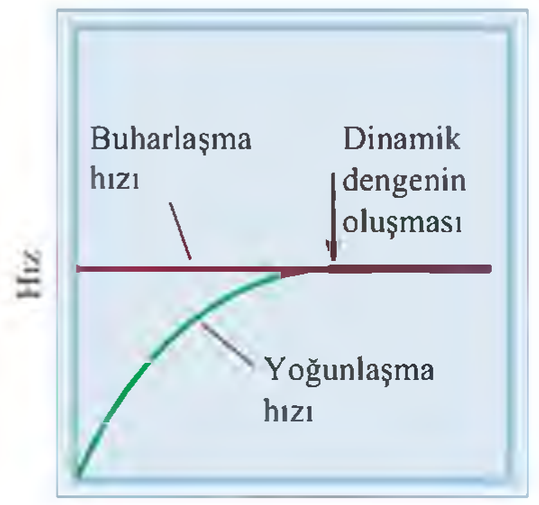
Animasyon
Derge Buhar Basıncı

Animasyon
Dinamik Denge

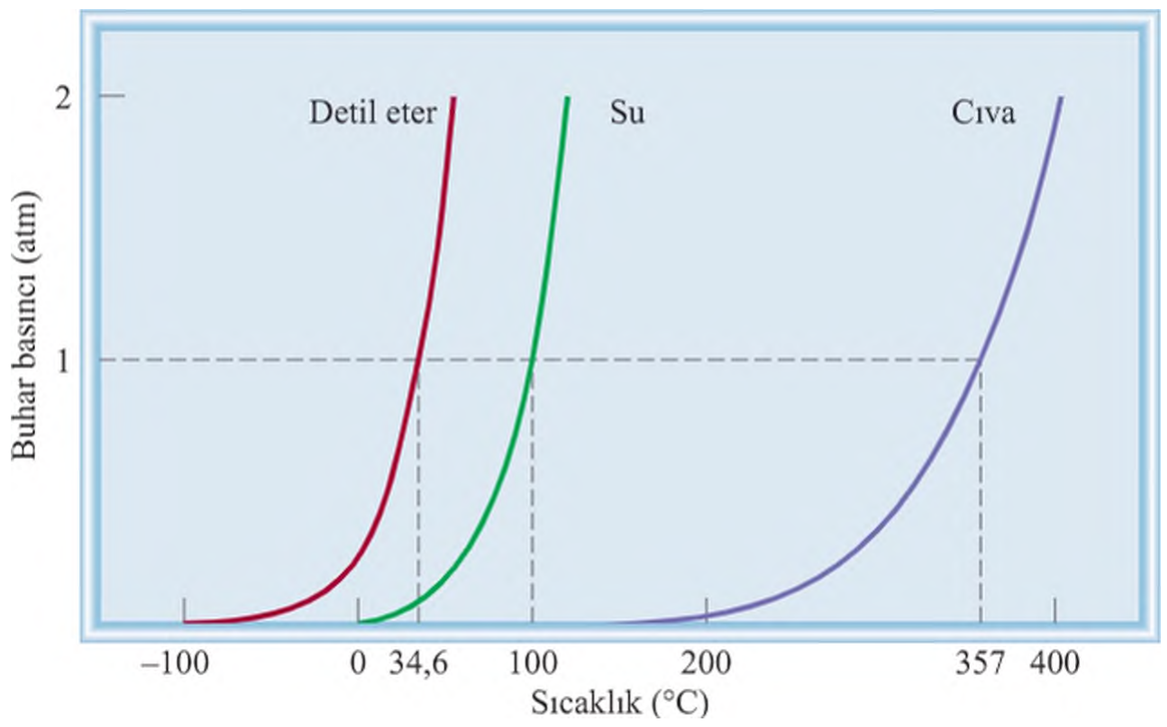
Buharlaşma Isısı ve Kaynama Noktası

Sıvı içindeki moleküllerin moleküller arası kuvvetlerce ne kadar güçlü tutulduğunun bir ölçütü ***molar buharlaşma ısısıdır*** (ΔH_{buh}). Molar buharlaşma ısısı, *bir mol sıvıyı buharlaştırmak* için gerekli olan *enerji* miktarı olarak tanımlanır (genellikle kJ biriminde) ve sıvıdaki moleküller arası kuvvetlerin büyüklüğü ile doğrudan ilişkilidir. Eğer bir sıvıdaki moleküller arası çekim kuvvetleri çok büyükse, molekülleri sıvı fazdan ayırmak, yani buharlaştırmak için çok fazla enerji gerekecektir. Böyle bir sıvının buhar basıncı oldukça düşük olur, dolayısıyla molar buharlaşma ısısı da oldukça yüksek olur.

Daha önceki tartışmalarımıza göre, Şekil 11.35'de gösterildiği gibi, artan sıcaklıkla denge buhar basıncının artması gerekmektedir. Buhar basıncı P ile mutlak sıcak-



Şekil 11.34 *Sabit sıcaklıkta sistem dengeye gelirken, buharlaşma ve yoğunlaşma hızlarının karşılaştırılması.*



Şekil 11.35 *Üç farklı sıvının buhar basınçlarının sıcaklıkla artma eğrileri. Bu sıvıların normal kaynama noktaları (1 atm'de) yatay kırık çizgi ile gösterilmiştir. Cıva atomları arasındaki kuvvetli metalik bağlar, cıvanın oda sıcaklığında çok düşük bir buhar basıncına sahip olmasına neden olmuştur.*

Çizelge 11.6 Bazı Sıvıların Molar Buharlaşma Isıları

Madde	Kaynama Noktası* (°C)	ΔH_{buh} (kJ/mol)
Argon (Ar)	−186	6,3
Benzen (C_6H_6)	80,1	31,0
Dietil eter ($C_2H_5OC_2H_5$)	34,6	26,0
Etano (C_2H_5OH)	78,3	39,3
Cıva (Hg)	357	59,0
Methan (CH_4)	−164	9,2
Su (H_2O)	100	40,79

*1 atm'de ölçülmüştür

lık T arasındaki bağıntı, Clausius[1] - Clapeyron[1] eşitliği ile verilmiştir.

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{buh}}{RT} + C \tag{11.2}$$

Burada *ln* doğal logaritmayı, R gaz sabitini (8,314 J/K·mol) ve C bir sabiti göstemektedir. Clasius−Clapeyron eşitliği, $y = mx + b$ şeklinde doğrusal bir eşitlik halinde ifade edilebilir:

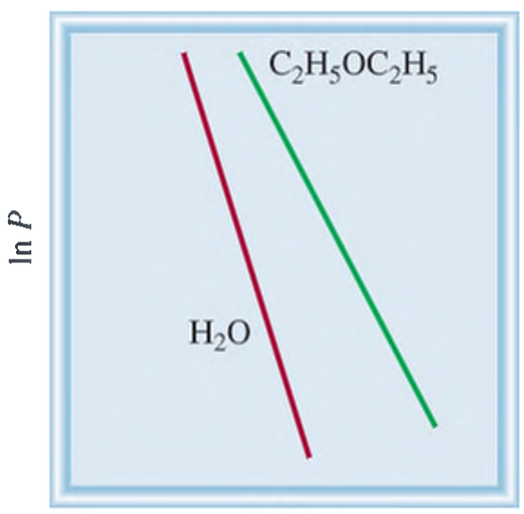
$$\ln P = \left(-\frac{\Delta H_{buh}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + C$$
$$\updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow$$
$$y = \quad m \quad x \; + \; b$$

Eğer bir sıvının farklı sıcaklıklardaki (bak. Şekil 11.35) buhar basınçları ölçülüp *lnP* değerleri *1/T* değelerine karşı grafiğe geçirilirse, elde edilen bu doğrunun eğimi $-\Delta H_{buh}/R$ olur (ΔH_{buh} sıcaklıktan bağımsız kabul edilir). Bu yöntem kullanılarak bir sıvının molar buharlaşma ısısı belirlenebilir. Şekil 11.36'da, su ve dietil eter için çizilen *1/T*'ye karşı *ln P* grafikleri verilmiştir. Bu grafikten görüleceği gibi, su daha büyük ΔH_{buh} değerine sahip olduğundan (Çizelge 11.6), su için elde edilen doğru eğimi daha diktir.

Sıvının belli bir sıcaklıktaki ΔH_{buh} ve P değerlerini biliyorsak, herhangi bir farklı sıcaklıktaki buhar basıncını Clasius- Clapeyron eşitliğini kullanarak kendimiz hesaplayabiliriz. Örneğin, T_1 ve T_2 sıcaklıklarında buhar basınçları P_1 ve P_2 olan bir sıvı için, eşitlik 11.2'den aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_{buh}}{RT_1} + C \tag{11.3}$$

$$\ln P_2 = -\frac{\Delta H_{buh}}{RT_2} + C \tag{11.4}$$



Şekil 11.36 *Su ve dietil eter için 1/T'ye karşı lnP grafiği. Her iki çizginin eğimide, $-\Delta H_{buh}/R$'dir.*

[1]Rudolf Julius Emanuel Clausius(1822-1888). Alman fizikçi. Clausius temel olarak elektrik, gazların kinetik teorisi ve termodinamik üzerine çalışmıştır.

[1]Benoit Paul Émile Clapeyron (1799-1864). Fransız mühendis. Buhar makinelerinin termodinamiğine katkıda bulunmuştur.

Eğer 11.4 denklemini. 11.3 denkleminden çıkarırsak:

$$\ln P_1 - \ln P_2 = -\frac{\Delta H_{buh}}{RT_1} - \left(-\frac{\Delta H_{buh}}{RT_2}\right)$$
$$= \frac{\Delta H_{buh}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Buradan.

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{buh}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

ya da.

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{buh}}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \qquad (11.5)$$

bulunur.

Örnek 11.7'de Eşitlik 11.5'in nasıl kullanılacağı gösterilmektedir.

Örnek 11.7

Dietil eter, son derece parlayıcı ve yanıcı bir organik sıvı olup genellikle çözücü olarak kullanılmaktadır. Dietil eterin 18°C'deki buhar basıncı 401 mmHg'dir. Dietil eterin 32°C'daki buhar basıncını hesaplayınız.

İzlenecek Yol Bize dietil eterin belli bir sıcaklıktaki buhar basıncı verilmiş ve bir başka sıcaklıktaki buhar basıncı soruluyor. Dolayısıyla (11.5) denklemini kullanacağız.

Çözüm Çizelge 11.6'dan ΔH_{buh} = 26,0 kJ/mol. Veriler şunlardır:

P_1 = 401 mmHg P_2 = ?
T_1 = 18°C = 291 K T_2 = 32°C = 305 K

11.5 denklemini kullanalım:

$$\ln \frac{401}{P_2} = \frac{26000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}}\left[\frac{291 \text{ K} - 305 \text{ K}}{(291 \text{ K})(305 \text{ K})}\right]$$
$$= -0,493$$

Her iki tarafında anti-logaritmasını alırsak (bir hesap makinesi veya Ek 2 yardımıyla)

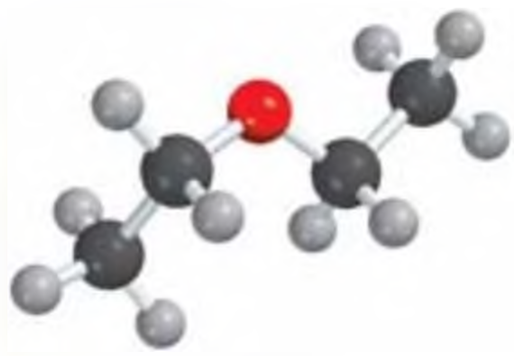
$$\frac{401}{P_2} = e^{-0,493} = 0,611$$

Buradan:

P_2 = 656 mmHg bulunur.

Kontrol Yüksek sıcaklılarda buhar basıncının daha yüksek olmasını beklediğimizden, bulunan sonuç mantıklıdır.

Alıştırma Etanolün 34,9 °C'daki buhar basıncı 100 mmHg'dir. 63,5°C'deki buhar basıncı nedir? (etanolün ΔH_{buh} değeri 39.3 kJ/mol)



$C_2H_5OC_2H_5$

Benzer problem: 11.84.

Molar buharlaşma ısısının etkisini fark etmenin pratik yollarından birisi, ellerimizi etanol (C_2H_5OH) veya izopropil alkol (C_3H_7OH) gibi bir alkol ile ovalamaktır. Bu alkoller sudan daha az ΔH_{buh} değerlerine sahip olduklarından, ellerimizin ısısı bu alkol mo-

leküllerinin kinetik enerjilerini artırıp buharlaşmalarını sağlamak için yeterlidir. Ellerimizden alkole aktarılan ısı ile alkol hızla buharlaşırken, gereken ısıyı elerimizden çekerek onları serinletir. Bu olay vücudun ısısını muhafaza etmek için kullandığı terleme mekanizmasına çok benzer. Sudaki kuvvetli hidrojen bağlarından dolayı, terdeki suyun vücut yüzeyinden buharlaştırılması için oldukça büyük bir enerji gerekir. Bu enerji vücuttaki çeşitli metabolik işlemlerle sağlanır.

Bir sıvının buhar basıncının sıcaklıkla arttığını biliyoruz. Her sıvının belirli bir kaynama sıcaklığı vardır ve buna kaynama noktası denir. ***Kaynama noktası*** *bir sıvının buhar basıncının, üzerindeki dış basınca eşit olduğu sıcaklıktır.* Bir sıvının *normal kaynama noktası* ise dış basıncın 1 atm olduğu durumdaki kaynama sıcaklığıdır.

Kaynama noktasında sıvı içinde kabarcıklar oluşur. Bu kabarcıklar o bölgedeki sıvıyı iterek kendilerine yer açmaya çalışırlar ve kap içindeki sıvı seviyesi yükselmeye zorlanır. Kabarcık *üzerine* etkiyen basınç büyük oranda atmosfer basıncı ve bir miktar da sıvı basıncıdır (*hidrostatik basınç*). Kabarcık *içindeki* basınç ise yalnızca sıvının buhar basıncından kaynaklanır. Buhar basıncı dış basınca eşit olduğundan, kabarcık yüzeye çıkar ve patlar. Eğer kabarcık içindeki buhar basıncı dış basınçtan küçükse, kabarcık yüzeye yükselmeden yok olur. Bu açıklamalardan kaynama noktasının dış basınca bağlı olduğu sonucuna varabiliriz. (Genellikle sıvı basıncının yaptığı küçük katkı ihmal edilir). Örneğin, 1 atm dış basınçta su 100°C'de kaynarken, dış basıncın 0,5 atm'e düşürülmesi halinde kaynama noktası 82°C'ye düşer.

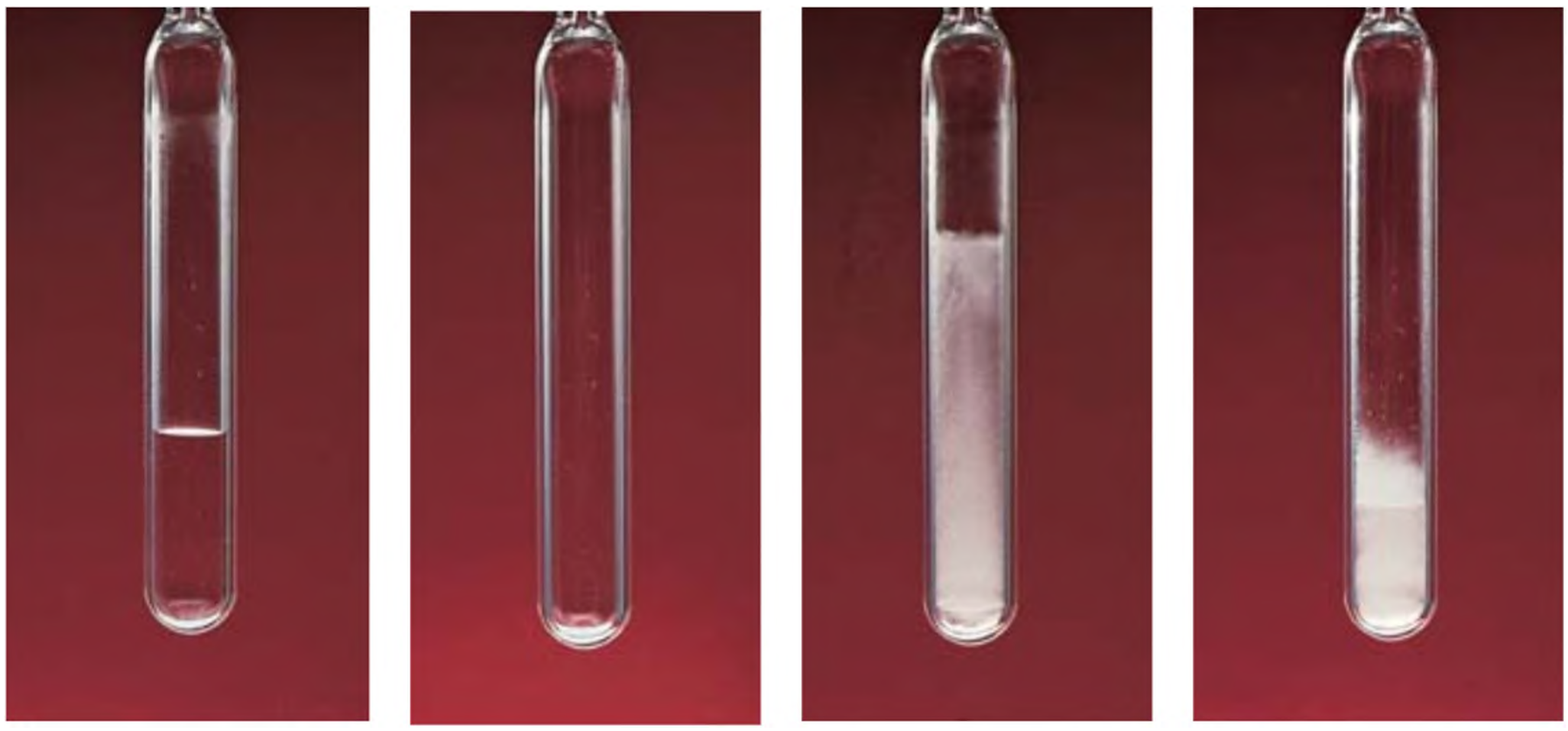
Kaynama noktası sıvının buhar basıncı ile ilişkili olduğuna göre, molar buharlaşma ısısıyla da ilişkili olmasını bekleriz. Yani, ΔH_{buh} ne kadar büyükse kaynama noktası da o kadar yüksektir. Çizelge 11.6'da verilen molar buharlaşma entalpisi ile kaynama noktaları arasındaki bağıntı bu beklentiyi doğrulamaktadır. Hem kaynama noktaları hem de ΔH_{buh} değerleri moleküller arası kuvvetler ile artmaktadır. Örneğin, zayıf dağılma kuvvetlerine sahip olan argon (Ar) ya da metan (CH_4) düşük kaynama noktaları ve buharlaşma ısılarına sahiptir. Dietil eter ($C_2H_5OC_2H_5$) molekülü dipol momente ve dipol-dipol kuvvetlerine sahip olduğundan, kaynama noktası ve molar buharlaşma ısısı orta büyüklüktedir. Etanol (C_2H_5OH) ve su, kuvvetli hidrojen bağları içerdiğinden, bu maddelerin kaynama noktaları ve ΔH_{buh} değerleri yüksektir. Cıvadaki kuvvetli metalik bağlar, verilen bu sıvılar içinde en yüksek kaynama noktası ve ΔH_{buh} değerlerine sahip olmasına neden olmuştur. Polar olmayan benzenin, etanolün kaynama noktasına yakın bir kaynama noktasına sahip olması ise ilginçtir. Bunun nedeni benzenin delokalize π molekül orbitallerinden dolayı yüksek polarizlenebilirliği ve benzen molekülleri arasındaki dağılma kuvvetlerinin dipol-dipol kuvvetleri ve/veya hidrojen bağları kadar hatta daha da kuvvetli olabilmesidir.

Kavramların Değerlendirilmesi

Bir öğrenci iki ayrı organik sıvı olan metanol (CH_3OH) ve dimetil eter (CH_3OCH_3) için *ln P* ve *1/T* değerlerini aynen Şekil 11.36'daki gibi grafiğe geçirmiş, bu eğrilerin eğimini de sırasıyla $-2{,}32 \times 10^3$ K ve $-4{,}50 \times 10^3$ K olarak bulmuştur. Öğrenci bu iki bileşiğin ΔH_{buh} değerlerini nasıl belirleyebilir?

Kritik Sıcaklık ve Basınç

Buharlaşmanın tersi yoğunlaşmadır ve bir gazı sıvılaştırmanın iki yolu vardır. Birincisi, gazın soğutularak moleküllerin kinetik enerjilerinin düşürülmesi ve böylece gaz moleküllerinin bir araya gelerek küçük sıvı damlaları şeklinde yoğunlaşmasının sağlanma-



Şekil 11.37 *Kükürt tetraflorürün kritik değişimi (a) Kritik sıcaklığın altında sıvı temiz ve berrak şekilde görünür. (b) Kritik sıcaklığın üstünde sıvı faz yok olur. (c) madde tekrar kritik sıcaklığın altına soğutuluyor. Buradaki sis buharın yoğunlaştığını gösteriyor (d) sonunda sıvı faz tekrar ortaya çıkıyor*

sıdır. Diğer yöntem ise gazlara basınç uygulanarak moleküller arası mesafenin azaltılması ve moleküler çekim kuvvetlerini artırılarak yoğunlaşmasının sağlanmasıdır. Sanayideki sıvılaştırma işlemi bunların bileşimini içermektedir.

Her bileşiğin, uygulanan basınç ne kadar yüksek olursa olsun gaz fazının üzerinde sıvılaştırılamadığı bir ***kritik sıcaklık*** (T_k) değeri vardır. *Bu aynı zamanda bir maddenin sıvı halde bulunabileceği en yüksek sıcaklıktır* ve bu sıcaklığın üzerindeki gaz sıvılaştırılamaz. Başka bir deyişle, kritik sıcaklığın üzerindeki maddelerde gaz ile sıvı arasında bir ayırım yoktur ve bu durumda basitçe akışkana sahip oluruz. *Kritik sıcaklıkta sıvılaştırmanın sağlanabileceği en düşük basınca da* ***kritik basınç*** (P_k) denir. Kritik sıcaklık nicel olarak şöyle açıklanabilir. Herhangi bir bileşikte moleküllerarası kuvvetler bellidir ve T_k değerinin altında molekülleri sıvı halde bir arada tutmaya yeterlidir (uygun basınç altında). T_k'nin üstünde ise moleküller öylesine hareketlidir ki, bu çekim kuvvetlerini kolaylıkla yenebilir. Şekil 11.37' de kükürt heksaflorürün kritik sıcaklığı olan 45,5°C'nin üzerine kadar ısıtılması ve daha sonra 45,5°C' nin altına kadar soğutulması durumunda ne olduğu gösterilmiştir.

Moleküller arası kuvvetler sıcaklığa bağlı değildir. Sıcaklık sadece moleküllerin kinetik enerjisini artırır.

Çizelge 11.7'de çok kullanılan bazı maddelerin kritik sıcaklıklarıyla kritik basınçları verilmektedir. Moleküller arası kuvvetleri oldukça güçlü olan benzen, etanol, cıva ve su gibi maddelerin diğer maddelere göre daha yüksek kritik sıcaklıklara sahip olduğu görülmektedir.

Sıvı-Katı Dengesi

Sıvının katıya dönüşümüne *donma,* bunun tersine ise *erime* adı verilir. Bir katının ***erime noktası*** ya da bir sıvının ***donma noktası*** *katı ve sıvı fazlarının beraberce dengede bulundukları sıcaklıktır.* Bir maddenin normal erime noktası (ya da normal donma noktası) 1 atm basınç altında ölçülen erime noktası (ya da donma noktası) dır.

"Füzyon" erime sürecini ifade eder. Aynı şekilde, bir elektrik sigortası(fuse), devreden yüksek akım geçtiğinde, içindeki metal erir ve sigorta atar.

Çizelge 11.7 Bazı Maddelerin Kritik Sıcaklıkları ve Kritik Basınçları

Madde	T_k (°C)	P_k (atm)
Ammonia (NH_3)	132,4	111,5
Argon (Ar)	−186	6,3
Benzen (C_6H_6)	288,9	47,9
Karbondioksit (CO_2)	31,0	73,0
Dietil eter ($C_2H_5OC_2H_5$)	192,6	35,6
Ethanol (C_2H_5OH)	243	63,0
Cıva (Hg)	1462	1036
Metan (CH_4)	−83,0	45,6
Molekül hidrojen (H_2)	−239,9	12,8
Molekül azot (N_2)	−147,1	33,5
Molekül oksijen (O_2)	−118,8	49,7
Kükürt hegzaflorür (SF_6)	45,5	37,6
Su (H_2O)	374,4	219,5

Ancak, 1 atm basınçtaki donma ya da kaynama noktalarından bahsederken genellikle "normal" sözcüğünü söylemeyiz.

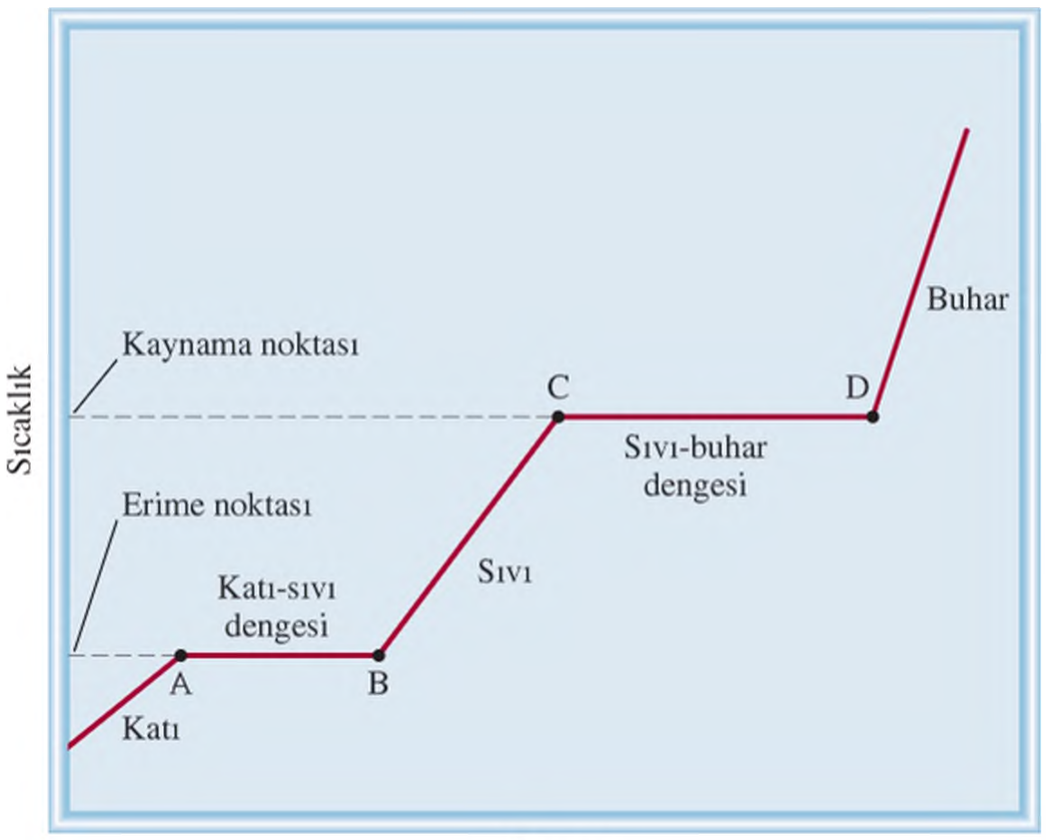
Bizim en tanıdık olduğumuz sıvı-katı dengesi su ile buz arasında olandır. 0 °C sıcaklık ve 1 atm basınç altında su ile buz arasındaki dinamik denge

$$\text{buz} \rightleftharpoons \text{su}$$

şeklinde gösterilir. Bu dengenin en pratik gösterimi bir bardak buzlu sudur. Burada, bir kısım buz kalıpları su oluşturmak üzere erirken, bir miktar suda donarak buz kalıplarına eklenir. Ancak buz-su içeren sistem, bardak 0°C de tutulmadığı sürece gerçek bir dinamik denge değildir ve sonuçta buz kalıplarının hepsi erir.

Şekil 11.38'de bir madde ısı soğurdukça sıcaklığının nasıl değiştiği gösterilmiştir. Görüldüğü gibi katı ısıtıldıkça sıcaklık artmakta ve sonunda erime noktasına erişilmektedir. Bu noktada ortalama kinetik enerji, katı moleküllerini bir arada tutan moleküller arası kuvvetleri yenecek kadar büyük olmaktadır. Soğurulan ısı gittikçe katıdaki fazla sayıdaki molekülü birbirinden uzaklaştırmakta ve katı halden sıvı hale geçiş başlamaktadır. Buradaki bu geçiş sırasında (A ⟶ B) ortalama kinetik enerji değişmediğinden sıcaklıkta sabit kalır. Madde tamamen eridikten sonra sıcaklık kaynama noktasına erişinceye kadar (B ⟶ C) artar. Bundan sonra soğurulan ısı sıvıları bir arada tutan moleküllerarası kuvvetleri kırmak için kullanılır ve madde sıvı halinden buhar haline geçmeye başlar (C ⟶ D). Bu sırada da sıcaklık sabit kalır. Buharlaşma bittikten sonrada ısı verilmeye devam edilirse, buharın sıcaklığı artmaya başlar.

Molar erime ısısı (ΔH_{eri}), *1 mol katıyı eritmek için* gerekli olan *enerji* (genellikle kJ cinsinden) miktarıdır. Çizelge 11.6'da verilen maddelerin molar erime ısıları Çizelge 11.8'de, sıralanmıştır. Bu iki çizelgede ki verilere bakınca ΔH_{eri} değerlerinin ΔH_{buh} değerlerinden daha küçük olduğu görülmektedir. Bu husus, sıvı haldeki mole-



Şekil 11.38 *Bir maddenin katı halden sıvı ve buhar haline kadar ısınma eğrisi.* ΔH_{eri} *değeri* ΔH_{buh} *değerinden daha küçük olduğundan, maddenin erime süresi kaynama süresinden daha kısadır. Bu durum AB'nin CD'den neden daha kısa olduğunu açıklamaktadır. Katı, sıvı ve gaz ısınma çizgilerinin dikliği, maddenin her fazdaki özısısına bağlıdır.*

Çizelge 11.8 Bazı Maddeler İçin Molar Erime Isıları

Madde	Erime Noktası* (°C)	ΔH_{eri} (kJ/mol)
Argon (Ar)	−190	1,3
Benzen (C_6H_6)	5,5	10,9
Dietil eter(($C_2H_5OC_2H_5$)	−116,2	6,90
Etanol (C_2H_5OH)	−117,3	7,61
Cıva (Hg)	−39	23,4
Methan (CH_4)	−183	0,84
Su (H_2O)	0	6,01

**1 atm'de ölçülen değer.

küllerin halen sık istiflendiği, katı halden sıvı hale geçerken yeniden düzenlenme için enerji gerekeceği tahmini ile uyumludur. Diğer yandan, sıvı halden buhar haline geçerken moleküller tamamen birbirinden ayrılmakta ve bunu sağlamak için çekim kuvvetlerini yenmek gerekeceğinden, çok daha fazla enerji gerekmektedir.

Tahmin edebileceğimiz gibi bir maddeyi *soğutmak* ısıtmanın tam tersi bir etki yapar. Kararlı haldeki bir gaz numunesinden ısı uzaklaştırdığımızda, sıcaklığı düşmeye başlar. Bu sırada yoğunlaşmadan dolayı sıvı oluşurken, potansiyel enerjisi azaldığından sistem dışarıya ısı verir. Bundan dolayı, sıcaklık tüm yoğunlaşma süresince sabit kalır (D ⟶ C).Tüm buhar yoğunlaştıktan sonra sıcaklık düşmeye başlar. Isı uzaklaştırılmaya devam edilirse donma noktasına gelinir (B ⟶ A)

Süper soğuma olarak bilinen bir olayda madde *geçici olarak donma noktasının altındaki sıcaklıklarda sıvı halini muhafaza eder*. Süper soğuma, ısının çok hızlı bir şekilde uzaklaştırılıp, moleküllerin katının o düzenli yapısına ulaşmak için zaman bulamamasından kaynaklanır. Süper soğumuş sıvı kararsız bir hal olup, sistem hafifçe karıştırıldığında veya aynı maddenin çok az bir "çekirdek" kristali eklendiğinde, sıvı hızla katılaşır.

Katı-Buhar Dengesi

Katılar da buharlaşabilirler ve bundan dolayı buhar basıncına sahiptirler. Aşağıdaki dinamik dengeyi düşünelim.

$$\text{Katı} \rightleftharpoons \text{buhar}$$



Katı iyot buharı ile denge halinde

Moleküllerin doğrudan katı fazdan buhar fazına geçmesine ***süblimleşme,*** bunun tersine ise (*buhardan katıya geçme*) ***kırağılaşma*** denir. Naftalin (güve ilacı yapmakta kullanılan bileşik) bir katı için oldukça yüksek buhar basıncına sahiptir (53 °C'de, 1 mmHg). Bundan dolayı naftalinin keskin kokusu bulunduğu bölgeyi hemen sarar. İyot aynı şekilde kolayca süblimleşen bir maddedir. Oda sıcaklığında kapalı bir kapta buharlaşan iyotun mor rengi net bir şekilde görülebilir.

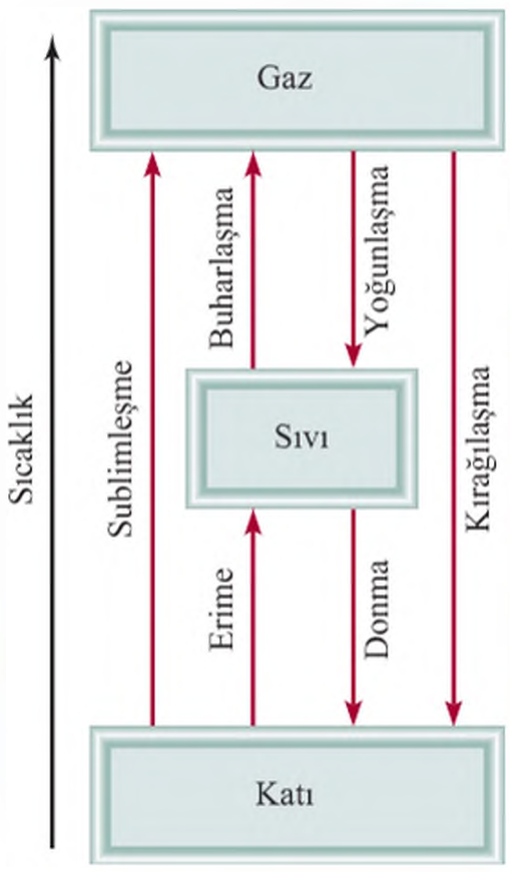
Katılarda genel olarak moleküller çok daha sıkı tutulduğundan, katının buhar basıncı sıvısından çok daha düşüktür. Bir maddenin ***molar süblimleşme ısısı*** ($\Delta H_{süb}$), *1 mol katının süblimleşmesi için gerekli olan enerjidir* (genellikle kJ cinsinden). Molar süblimleşme ısısı, erime ve buharlaşma ısılarının toplamıdır.

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{eri}} + \Delta H_{\text{buh}} \tag{11.6}$$

Yukarıda verilen 11.6 eşitliği Hess yasasının (Kesim 6.6) gösterimidir. Madde ister doğrudan katıdan buhara geçsin, isterse önce katıdan sıvıya sonrada buhara geçsin, toplam işlemde entalpi ya da ısı değişimi aynıdır. 11.6 eşitliği tüm faz değişimleri *aynı* sıcaklıkta olması durumunda geçerlidir. Eğer aynı fazda değilseler bu eşitlik sadece yaklaşık hesaplama için kullanılabilir.

Şekil 11.39 yukarıda tartışılan faz değişimlerini özetlemektedir.

Bir madde ısıtılırsa sıcaklığı artar ve sonunda faz değişimine uğrar. Bu işlemde toplam enerji değişimini hesaplamak için Örnek 11.8'de gösterildiği gibi tüm basamakları göz önüne almamız gerekir.



Şekil 11.39 *Maddenin olabilecek çeşitli faz değişimleri.*

Örnek 11.8

346 gram sıvı suyu 0 °C'den 182 °C'ye çıkartmak için gerekli olan enerjiyi kJ cinsinden hesaplayınız. Suyun özgül ısısının tüm sıvılaşma sürecince 4.184 J/g·°C ve kızgın buharın özgül ısısının da 1.99J/g ·°C olduğunu kabul ediniz.

İzlenecek Yol Her basamaktaki ısı değişimi (q), $q = ms\Delta t$ (bak. s.247)eşitliği ile verilir. Burada m kütleyi, s özgül ısıyı Δt ise sıcaklık değişimini göstermektedir. Eğer bir faz değişimi varsa (örneğin buharlaşma gibi), bu basamakta $q = n\Delta H_{buh}$ eşitliği kullanılır. Burada n suyun mol sayısıdır.

Çözüm Bu problem için yapılacak hesaplamalar üçe aşamaya ayrılabilir:

Adım 1:Suyun 0°C'den 100°C'ye ısıtılması

(6.12) denkleminden aşağıdaki hesaplamayı yapabiliriz:

$$\begin{aligned} q_1 &= ms\Delta t \\ &= (346\ \text{g})(4{,}184\ \text{J/g} \cdot {}^\circ\text{C})(100{}^\circ\text{C} - 0{}^\circ\text{C}) \\ &= 1{,}45 \times 10^5\ \text{J} \\ &= 145\ \text{kJ} \end{aligned}$$

(Devamı)

Adım 2: 100 °C'de 346 g suyun buharlaştırılması

Çizelge 11.6'da su için $\Delta H_{buh} = 40,79$ kJ/mol olarak verilmektedir.

$$q_2 = 346 \text{ g } \cancel{H_2O} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{mol } H_2O}}{18,02 \text{ g } \cancel{H_2O}} \times \frac{40,79 \text{ kJ}}{1 \text{ } \cancel{\text{mol } H_2O}}$$

$$= 783 \text{ kJ}$$

Adım 3: 100°C'deki kızgın buharın 182°C'ye çıkarılması

$$q_3 = ms\Delta t$$
$$= (346 \text{ g})(1,99 \text{ J/g} \cdot {}^\circ\text{C})(182^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C})$$
$$= 5,65 \times 10^4 \text{ J}$$
$$= 56,5 \text{ kJ}$$

Bu işlem için gerekli toplam enerji şöyle verilir:

$$q_{\text{toplam}} = q_1 + q_2 + q_3$$
$$= 145 \text{ kJ} + 783 \text{ kJ} + 56,5 \text{ kJ}$$
$$= 985 \text{ kJ}$$

Kontrol Tüm q değerleri pozitif çıkmıştır. Bu durum sıcaklığın 0°C'den 182 °C'ye çıkarılması ile ısının soğurulduğu gerçeği ile uyum içindedir.

Alıştırma 124 °C'deki 68,0 g kızgın buharın 45°C'deki suya dönüştürülmesi durumunda salınan ısıyı hesaplayınız.

Benzer problem: 11.76.

11.9 Faz Diyagramları

Sıvı, gaz ve katı fazlar arasındaki geçişler ***faz diyagramları*** denilen grafiklerle gösterilir. Bir faz diyagramı *maddenin hangi şartlar altında katı, sıvı ya da gaz fazında olacağını* gösterir. Bu kesimde kısaca su ve karbon dioksitin faz diyagramlarını inceleyeceğiz.

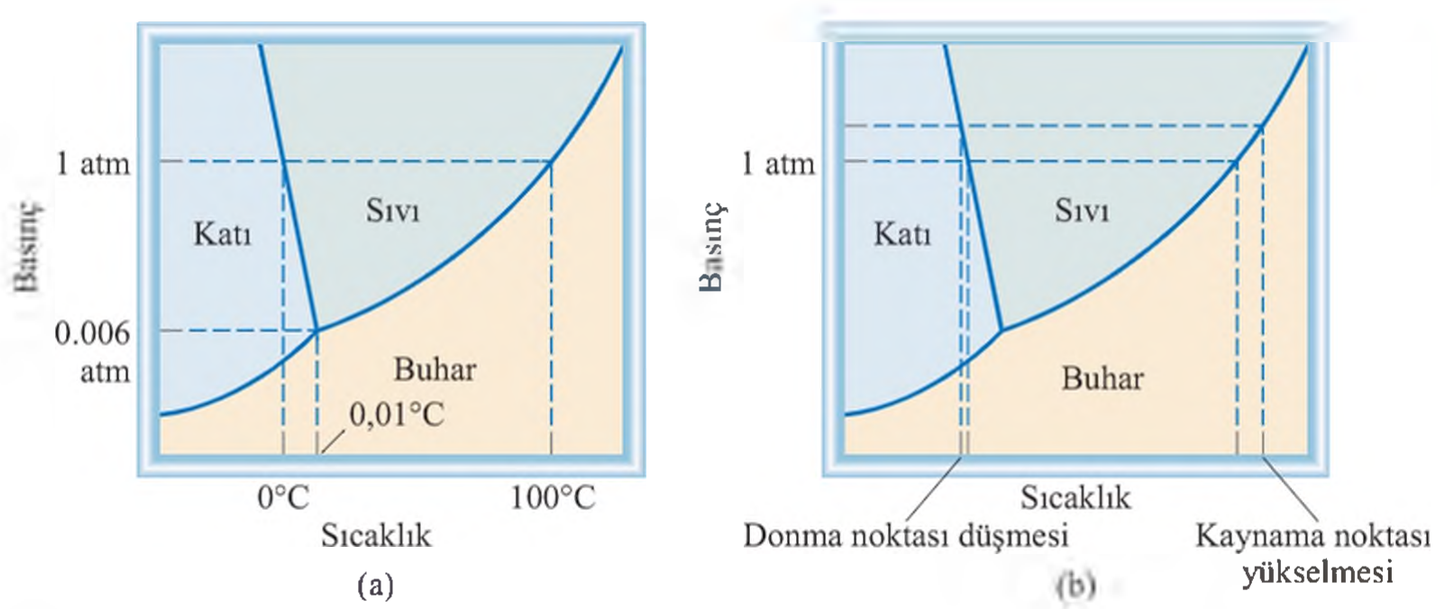
Animasyon
Faz diyagramları ve maddenin halleri

Su

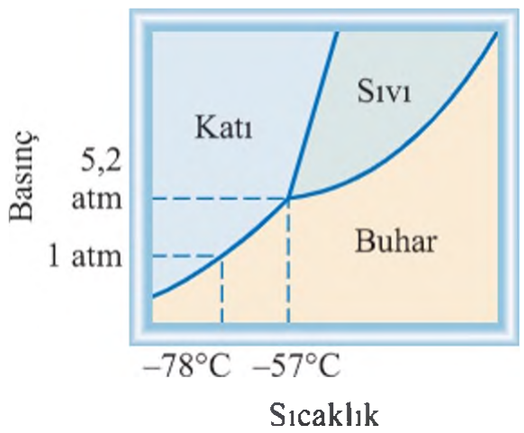
Suyun faz diyagramı Şekil 11.40 (a) da görülmektedir. Grafik katı, sıvı ve gaz fazlarını göstermek üzere üç bölgeye ayrılmıştır. Herhangi iki fazı ayıran çizgi, maddenin her iki fazının denge halinde bulunduğu koşulları gösterir. Örneğin, sıvı ile buhar fazları arasındaki eğri, buhar basıncının sıcaklıkla değişimini göstermektedir (bu eğriyi Şekil 11.35 ile karşılaştırınız). Benzer şekilde, diğer iki eğri buz ile su ve buz ile su buharı arasındaki denge koşullarını göstermektedir (sıvı-katı eğrisinin negatif eğime sahip olduğuna dikkat ediniz). Faz diyagramındaki üç eğrinin birleştiği noktaya ***üçlü nokta*** denir. Su için üçlü nokta 0,01°C ve 0,006 atm'dir. Bu nokta *üç fazın da dengede bulunduğu yegane sıcaklık ve basıncı* gösterir.

Suyun katı–sıvı çizgisinin negatif eğimi, buzun molar hacminin sıvınınkinden daha büyük olmasından dolayıdır. Dolayısıyla sıvı katıdan daha yoğundur. Basınçtaki artış sıvı oluşumunu artırır.

Faz diyagramlarını kullanarak, dış basınç ile kaynama ve erime noktasının nasıl değişeceğini tahmin etmek mümkündür. Ayrıca faz diyagramlarını kullanarak sıcaklık ve basıncın değişimiyle faz değişiminin hangi yöne kayacağını da bulabiliriz. Suyun normal donma noktası 1 atm basınçta 0°C olup kaynama noktası ise 100°C'dir. Eğer erime ve kaynama noktaları farklı bir basınç altında ölçülürse ne olur? Şekil 11.40



Şekil 11.40 *(a) suyun faz diyagramı. Her kalın çizgi iki farklı fazın denge halinde olduğu basınç ve sıcaklıkları göstermektedir. Üç fazın dengede olduğu nokta ise (0,006 atm ve 0,01°C) üçlü nokta olarak bilinir. (b) Bu faz diyagramı bize, buzun üzerindeki basıncı arttırdığımızda suyun donma noktasının düşeceğini, sıvı su üzerindeki basıncı arttırdığımızda ise kaynama noktasının yükseleceğini göstermektedir.*



Şekil 11.41 *Karbon dioksitin faz diyagramı. Görüldüğü gibi katı-sıvı eğrisinin eğimi pozitiftir. Sıvı hal 5,2 atm'in altındaki sıcaklıklarda kararlı değildir. Dolayısıyla karbon dioksit atmosfer şartlarında yalnızca gaz ve katı halinde bulunur.*

(b)'de 1 atm'in üzerindeki dış basınçta suyun kaynama noktasının yükselteceği ve erime noktasını düşeceği açıkça görülmektedir. Bunun tersine dış basıncın azaltılması kaynama noktasını düşürürken, erime noktasını yükseltir.

Karbon Dioksit

Karbon dioksitin faz diyagramı (Şekil 11.41) suyun faz diyagramına çok benzer. Ancak aradaki en önemli fark, karbon dioksitin faz diyagramında, katı ile sıvıyı ayıran eğrinin eğiminin pozitif olmasıdır. Bu durum, su dışında, neredeyse tüm maddeler için geçerlidir. Buzun sudan *daha az yoğun* olması nedeniyle su farklı davranır ve katı-sıvı faz sınırı negatif eğime sahiptir. Karbon dioksitin üçlü noktasındaki basınç ve sıcaklık 5,2 atm ve −57°C'dir.

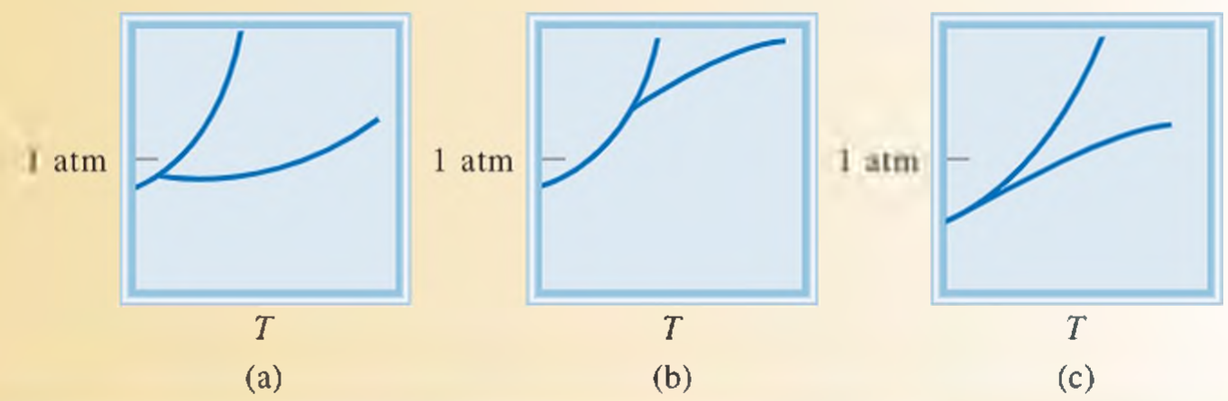
Karbon dioksitin Şekil 11.41'de görülen faz diyagramında ilginç bir durum söz konusudur. Görüldüğü gibi sıvı fazın tümü, atmosfer basıncının üstünde yer almaktadır. Dolayısıyla, karbon dioksitin 1 atm'de erimesi mümkün değildir. Buna karşın 1 atm'deki katı CO_2, −78°C'nin üstündeki sıcaklıklara doğru ısıtılırsa hemen süblimleşir. Katı karbon dioksite ***kuru buz*** denir. Çünkü buza benzer ve 1 atm basınçta sıcaklık artışıyla *erimeden doğrudan gaz haline geçer* (Şekil 11.42). Bu özelliğinden dolayı kuru buz iyi bir soğutucudur.



Şekil 11.42 *Atmosfer şartlarında katı karbon dioksit erimez, doğrudan süblimleşir. Soğuk karbon dioksit gazı, çevresindeki su moleküllerini yoğunlaştırarak bir sis meydana getirir.*

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki faz diyagramlarından hangisi 1 atm'de ısıtıldığında erimek yerine süblimleşir?



Dağ Zirvesinde Yumurta Haşlamak, Düdüklü Tencere ve Buz Pateni

Faz dengeleri dış basınçtan etkilenir. Aşağıda göreceğimiz gibi, suyun kaynama ve donma noktası atmosfer koşullarına bağlı olarak 100 °C ve 0 °C'den hissedilir derecede sapar.

Dağ zirvesinde yumurta haşlamak

Diyelimki Colarado Pike dağının zirvesine tırmandınız. Yorucu tırmanmanın ardından, gücünüzü toparlamanıza yardımcı olması için kendinize bir yumurta haşlamaya karar verdiniz. Suyun her zaman olduğundan daha çabuk kaynamasına ve 10 dakika kaynatmayı yeterli görüp yumurtayı çıkarıp kırdığınızda hala haşlanmamış olmasına çok şaşırıyorsunuz. Faz dengeleri hakkında biraz daha bilgi sahibi olsaydınız hayal kırıklığına uğramaz, haşlanmamış bir yumurtayı kırarak onu boş yere harcamazdınız (eğer bu yanınızda kalan son yumurta ise, işiniz daha zor).Colarado Pike dağının zirvesi denizden yaklaşık 4300 m yüksektedir ve atmosfer basıncı sadece 0.6 atm civarıdır. Şekil 11.40 (b)'ye baktığımızda bu yükseklikte suyun 86°C'de kaynayacağını göreceksiniz. Ancak yumurtayı haşlayan kaynama değil ona verilen ısı miktarıdır ve bu da suyun kaynama sıcaklığına bağlıdır. İşte bu yüzden bu şartlar altında yumurtayı haşlamak yarım saat gibi hatta çok daha uzun zaman alır.

Düdüklü Tencere

Yemek pişirme süresinin düdüklü tencerelerde neden daha kısa olduğu, basıncın kaynama noktası üzerindeki etkisi incelendiğinde açıklanabilir. Düdüklü tencere, basınç sadece belli bir değerin üzerine çıktığında buhar çıkmasına izin veren kapalı bir kaptır. Tenceredeki suyun üzerindeki basınç, atmosfer basıncıyla buharın basıncının toplamıdır. Buna göre, düdüklü tenceredeki su 100°C'den daha yüksek sıcaklıklarda kaynar ve yemeklere daha fazla ısı vererek kısa sürede pişmelerini sağlar.

Buz pateni

Şimdi de su-buz dengesine bakalım. Şekil 11.40 (b)'de gösterildiği gibi, suyun katı-sıvı eğrisinin negatif eğiminden dolayı uygulanan dış basınç, buzun erime sıcaklığını düşürür. Bu olay buz pateni yapmayı mümkün kılar. Son derece ince patenler üzerinde kayan 75 kg'lık bir insan buz üzerine 500 atm'lik bir basınç uygular. (hatırlanacağı gibi basınç, birim alana uygulanan kuvvettir.) Bunun sonucunda 0°C'nin altındaki sıcaklıklarda patenlerin altındaki buz uygulanan basınç ile eriyerek ince bir su tabakası oluşur ve bu tabaka kaymayı mümkün hale getirir. Yapılan hesaplamalara göre basınç 1 atm arttığında, buzun erime noktası $7{,}4 \times 10^{-3}$ °C düşmektedir. Dolayısıyla buz üzerine 500 atm'lik bir basınç uygulanması durumunda buzun erime noktasındaki düşme ($500 \times 7{,}4 \times 10^{-3}$) veya -3,7 °C olarak bulunur. Gerçekte, buzun erimesinin temel sebebi buz pateni ile buz arasındaki sürtünmedir. Bu durum, sıcaklık −20 °C'nin altına düşse bile buz pateni yapan birisinin buz üzerinde aynı şekilde kayması ile açıklanabilir.



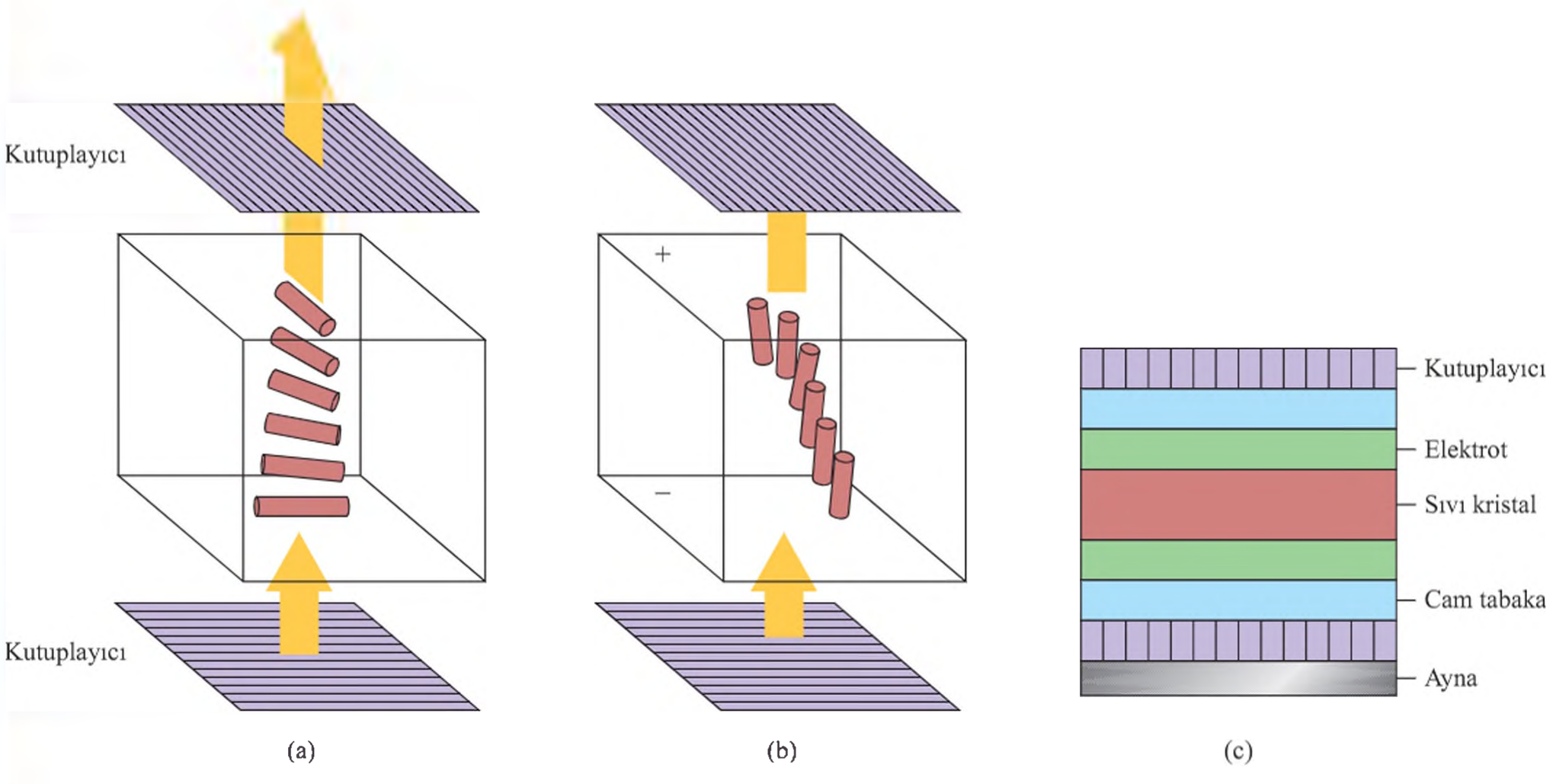
Buz patencinin uyguladığı basınç buzun erime noktasını düşürür ve buz ile paten arasında oluşan ince su tabakası kaydırıcı rol oynar.

Sıvı kristaller

Genel olarak katının son derece düzenli yapısı ile sıvının daha gelişigüzel dizilimi arasında keskin bir fark vardır. Bu bakımdan kristal-buz ve sıvı su birbirlerinden farklıdır. Ancak bir grup madde, erime sonunda *parakristal hal* denilen ve karakteristik olarak kristal özellik gösteren, süte benzer bir sıvı oluşturur. Bu sütümsü sıvı daha yüksek sıcaklıklarda sıradan sıvı gibi davranış göstererek berrak bir sıvı haline gelir. Bu maddelere *sıvı kristaller* adı verilir.

Sıvı kristal özelliği gösteren moleküller genellikle uzun çubuk şeklindedir. Sıvı kristallerin önemli bir sınıfı, katı halde ısıtılır ısıtılmaz sıvı kristal veren *termotropik sıvı kristallerdir*. Termotropik sıvı kristallerin *nematik* ve *simektik* olmak üzere iki bilinen yapısı vardır. Simektik sıvı kristallerde moleküllerin uzun eksenleri tabaka düzlemine diktir. Tabakalar birbiri üzerinde kayabilir ve madde iki boyutlu bir katının mekanik özelliklerine sahiptir. Nematik sıvı kristaller ise daha az düzenlidir. Nematik sıvı kristallerin molekülleri, uzun eksenleri boyunca birbirlerine paralel dizilmiş olmalarına rağmen, tabakalar halinde ayrılmazlar.

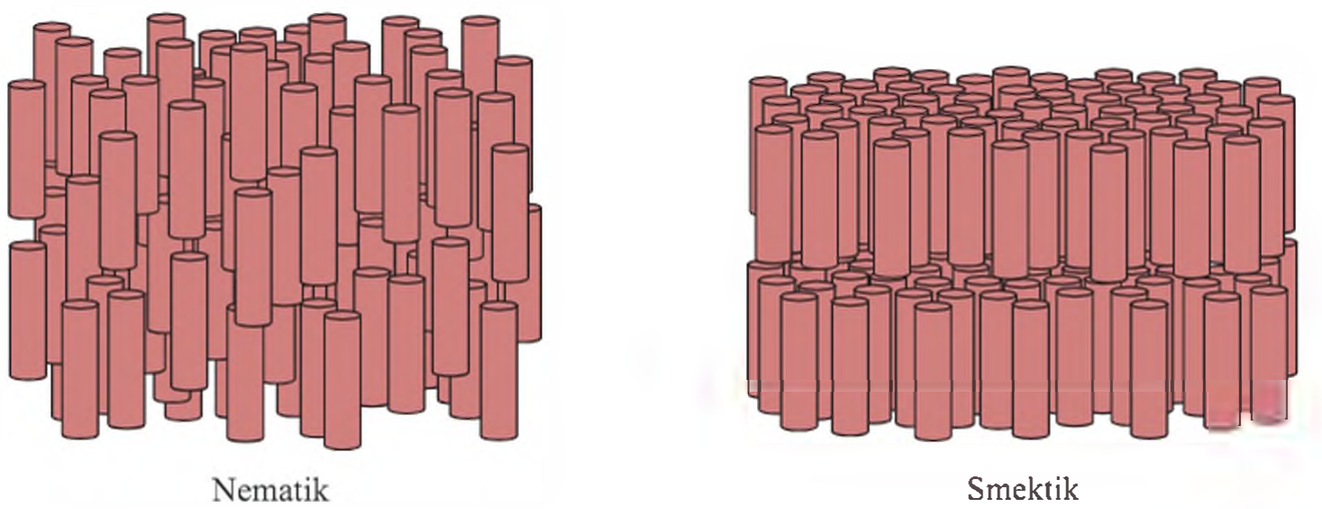
Termotropik sıvı kristallerin bilim, teknoloji ve tıpta çok sayıda uygulamaları vardır. Hesap makinalarının ve zaman ölçerlerin çok aşina olduğumuz siyah-beyaz gösterimleri bu maddenin özelliklerine dayanır. Nematik fazın alt ve üst köşelerine kalay oksitten (SnO_2) yapılmış olan şeffaf yönlendiriciler eklemek süretiyle nematik fazın molekülleri tercihli olarak birbilerine 90°C'lik açı yapacak şekilde yönlendirilir. Bu şekilde meloküller sıvı kristal fazı boyunca bükülmüş bir hale gelirler. Düzgün olarak ayarlandığında bu bükülme, kutuplaşma düzlemini 90° döndürür ve ışığın, birbiri ile 90° açı yapacak şekilde ayarlanmış olan bu iki kutuplayıcı arasından geçmesini



Nematik sıvı kristallerin sıvı kristal gösterimi (LCD). Alt ve üst hücre yüzeyleri ile temas eden moleküller, birbirine dik açılarda hizalanmıştır. (a) Yüzeyler arasındaki moleküllerin yönlenme dereceleri, polarize düzlemini 90° çevirerek üstteki kutuplayıcıdan geçmesine izin verecek şekilde ayarlanır. Böylece hücre şeffaf görünür. (b) Elektrik alanı uygulandığında moleküller alan doğrultusunda yönlenirler. Böylece polarize ışık düzlemi üst kutuplayıcıdan geçemez ve hücre siyah olarak görülür (c) Saat ve hesap makinelerinde kullanılan bir LCD'nin kesiti.

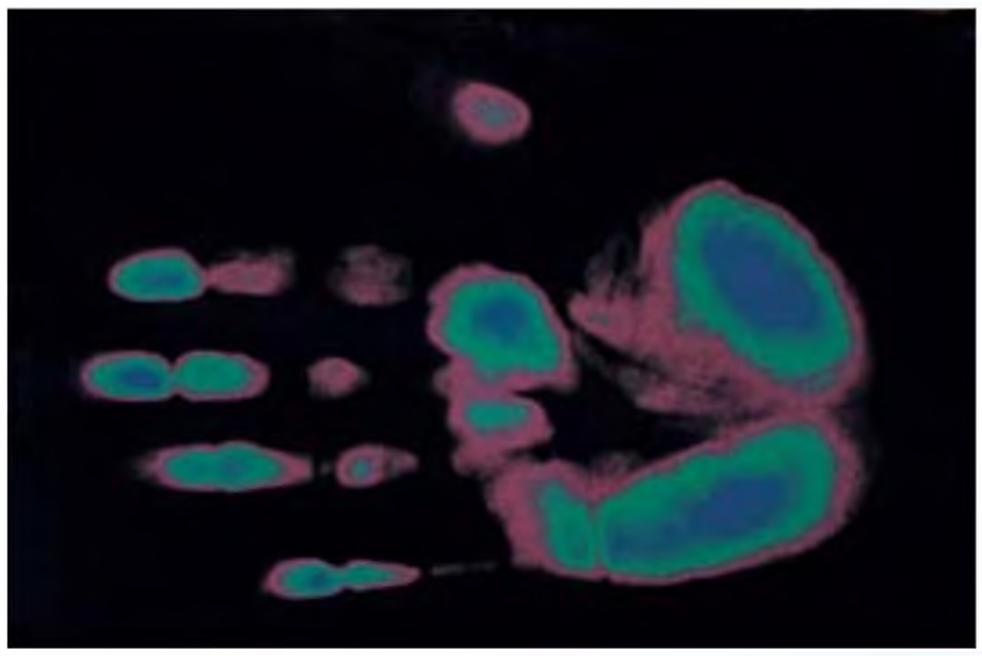
sağlar. Bir elektrik alanı uygulandığında, nematik moleküller üzerinde oluşan tork (dönme, kuvvet) bunları elektrik alanı doğrultusunda hizalanmaya zorlar. Bu durumda, gelen polarize ışık üstteki kutuplayıcıdan geçemez. Saat ve hesap makinelerinde alttaki kutuplayıcıya bir ayna konulmuştur. Elektrik olmadığında, yansıyan ışık her iki kutuplayıcıdan da geçer ve dolayısıyla hücre üstten şeffaf görünür. Elektrik alanı uygulandığında, üstten gelen ışın alttaki kutuplayıcıya geçip detektöre ulaşamaz ve bu durumda hücre karanlık olur. 10 um (1 μm =10^{-6} m) kalınlığındaki nematik tabakaya birkaç voltluk bir gerilim uygulanır. Elektrik alanı açılıp kapandığında, moleküllerin gösterdikleri hizalanma ve durulma tepkileri milisaniyelerle ölçülen bir süreçte gerçekleşir (1 ms =10^{-3} s).

Diğer bir tür termotropik sıvı da, *kolosterik sıvı kristalleri* olarak bilinen sıvıdır. Kolosterik kristallerin rengi sıcaklıkla değiştiğinden, özellikle hassas termometrelerin yapımı için uygundur. Metalurjide bu sıvı kristaller metal gerilimini, ısı kaynaklarını ve iletkenlik iletim yollarını belirlemede kullanılır. Tıpta da sıvı kristalleri kullanmak suretiyle vucudun belli kısımlarındaki hassas sıcaklık değerleri bulunabilir. Bu teknik tümör büyümesini (örneğin meme tümörlerini) tespit etmekte ve enfeksiyon tedavisinde önemli bir tanı aracı haline gelmişitir. Lokalize tümör ve enfeksiyonlar metabolik hızı dolayısıyla dokulardaki sıcaklığı arttırdıklarından, ince bir film sıvı kristali bu sıcaklık değişimine karşı renk değişimi vermek suretiyle doktora teşhiş açısından büyük kolaylık sağlar.



İki farklı tip sıvı kristalin yönlemesi. Nematik sıvı kristali tek boyutlu bir katı gibi, smektik sıvı kristali de iki boyutlu bir katı gibi davranır.





Bir sıvı kristal termogram. Kırmızı kısımlar yüksek sıcaklık bölgelerini, mavi kısımlar ise düşük sıcaklık bölgelerini göstermektedir.

Anahtar Eşitlikler

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (11.1)$$ Bir kristal örgü yapısı için atom düzlemleri arasındaki mesafeyi hesaplayan Bragg eşitliği.

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{buh}}{RT} + C \quad (11.2)$$ Bir sıvının ΔH_{buh} değerini veren Clausius Clapeyron eşitliği.

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{buh}}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \quad (11.5)$$ Sıvıların ΔH_{buh}, buhar basıncı veya kaynama noktasını hesaplamakta kullanılan eşitlik.

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{erj} + \Delta H_{buh} \quad (11.6)$$ Hess yasasının uygulaması.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Maddeler gaz, sıvı ve katı olmak üzere üç halde bulunur. Gaz hali ile yoğunlaşmış haller arasındaki en önemli fark moleküller arası uzaklıktır.
2. Moleküller arası kuvvetler, moleküller arasında ya da molekül ile iyonlar arasında etkilidir. Genelde bu kuvvetler bağ kuvvetlerinden daha zayıftır.
3. Dipol-dipol ya da iyon-dipol kuvvetleri diğer polar molekül ya da iyonları çeker.
4. Dağılma kuvvetleri, normal olarak polarize olmayan moleküllerde oluşan geçici indüklenmiş dipol momentlerden kaynaklanır. Bir molekülde oluşturulabilecek dipol momentinin ölçüsü, onun polarize olabilirliğine bağlıdır. "van der Waals kuvvetleri" dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve dağılma kuvvetlerini kapsar.
5. Hidrojen bağı, polarize bir kovalent bağdaki hidrojen atomu ile N, O ya da F gibi elektronegatif atomlar arasında olan kuvvetli dipol- dipol bağlardır. Su molekülleri arasındaki hidrojen bağları özellikle çok güçlüdür.
6. Sıvılar en küçük yüzey alanlı geometriyi sağlamaya çalışırlar. Sıvıların yüzey alanını genişletmek için gerekli olan enerjiye yüzey gerilimi adı verilir. Yüzey gerilimi-nin yüksek olması moleküller arası kuvvetlerden kaynaklanır. Moleküler arası kuvvetler ne kadar güçlüyse, yüzey gerilimi de o kadar güçlüdür.
7. Viskozite ise sıvıların akmaya karşı gösterdikleri dirençtir ve sıcaklıkla azalır.
8. Su molekülleri katı halde iken, her oksijen atomunun iki hidrojene kovalent bağla, iki hidrojene de hidrojen bağı ile bağlanmasıyla ortaya çıkan üç boyutlu bir ağ yapısına sahiptir. Bu kendine has özelliğinden dolayı buz, sudan daha az yoğundur. Bu özellik kışın buz altındaki göllerde veya havuzlarda yaşamın devam etmesinde büyük rol oynar .
9. Hidrojen bağlarından kaynaklanan yüksek özgül ısı nedeniyle, su ekolojik dengede önemli bir rol oynar. Doğadaki büyük su kütleleri, kendi sıcaklığında büyük bir değişiklik olmadan, ısı alarak ya da ısı vererek iklim düzenlenmesine büyük katkıda bulunur.
10. Tüm katılar ya kristal (atom, molekül veya iyonlardan oluşmuş düzenli yapı) ya da amorf (düzensiz yapı) halindedir. Cam amorf yapıya bir örnektir.
11. Kristal yapının en basit yapı birimine birim hücre denir ve hücre tekrarlanarak üç boyutlu kristal örgü yapısı oluşturur. Kristaller hakkında bildiklerimizin çoğu, X-ışını kırınımı sayesindedir.
12. Dört çeşit kristal yapı vardır. Bu yapılardaki tanecikler iyonik katılarda iyonik kuvvetlerle, moleküler katılarda van der Waals ve/veya hidrojen bağlarıyla, kovalent katılarda kovalent bağlarla ve metalik katılarda metalik bağlarla bir arada tutulurlar.
13. Kapalı bir kapta bulunan bir sıvı zamanla buharlaşma ile yoğunlaşma arasında kurulan bir dinamik denge oluşturur. Sıvının üzerindeki buhar basıncı denge buhar basıncı olup kısaca buhar basıncı olarak bilinir.
14. Kaynama noktasında sıvının buhar basıncı dış basınca eşit olur. Bir sıvının molar buharlaşma ısısı, 1 mol sıvıyı buharlaştırmak için gerekli olan enerji miktarıdır. Bu değer sıvının buhar basıncının sıcaklıkla değişimini ölçerek ve Clauius-Clapeyron denklemini[Eşitlik 11.2] kullanmak suretiyle belirlenebilir. Bir katının molar erime ısısı, 1 mol katıyı eritmek için gerekli ısıdır.
15. Her madde için bir kritik sıcaklık vardır. Kritik sıcaklığın üzerindeki gaz sıvılaştırılamaz.
16. Bir maddenin üç fazı arasındaki ilişki faz diyagramlarıyla gösterilir. Faz diyagramındaki her bölge saf bir fazı, fazlar arasındaki sınır ise iki fazın dengede olduğu sıcaklık ve basınçları gösterir. Üçlü noktada ise üç faz denge halindedir.

Anahtar Kelimeler

Adezyon s. 475
Amorf katı s. 494
Kaynama noktası s. 500
Sık istiflenme s. 482
Yoğunlaşma s. 497
Koordinasyon sayısı s. 481
Kritik basınç (P_k), s. 501
Kritik sıcaklık (T_k), s. 501
Kristal katı, s. 478
Kırağılaşma. s. 504
Dipol-dipol kuvvetler. s. 459
Dağılma kuvvetleri, s. 471
Dinamik denge, s. 497
Denge buhar basıncı, s. 497
Buharlaşma, s. 496
Donma noktası, s. 501
Cam. s. 494
Hidrojen bağı, s. 473
İndüklenmiş dipol, s. 470
Moleküller arası kuvvetler, s. 469
Molekül içi kuvvetler, s. 469
İyon-dipol kuvvetleri, s. 470
Erime noktası. s. 501
Molar erime ısısı (ΔH_{erl}). s. 502
Molar süblimleşme ısısı (ΔH_{sub}), s. 504
Molar buharlaşma ısısı (ΔH_{buh}), s. 504
Faz değişimleri, s. 495
Faz diyagramları, s. 505
Süblimleşme, s. 504
Süper soğuma, s. 503
Yüzey gerilimi. s. 495
Üçlü nokta, s. 505
Birim hücre. s. 479
van der Waals kuvveleri, s. 469
Buharlaşma, s. 476
Viskosite. s. 476
X-ışını kırınımı, s. 486

Sorular ve Problemler

Moleküller Arası Kuvvetler

Tarama Soruları

11.1 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız ve her biri için bir örnek veriniz (a) dipol-dipol etkileşimi (b) dipol–indüklenmiş dıpol etkileşimi (c) iyon-dipol etkileşimi (d) dağılma kuvvetleri (e) van der Waals kuvvetleri.

11.2 "Polarlanabilirlik" terimini açıklayınız. Hangi tip moleküller yüksek polarlanabilirliğe sahiptir. Polarlanabilirlik ile moleküller arası kuvvetler arasındaki ilişki nedir?

11.3 Geçici dipol kalıcı dipol arasındaki farkı açıklayız.

11.4 Bütün molekül ve atomların birbirine çekim kuvvetleri uyguladığını gösteren kanıtlar gösteriniz.

11.5 Sıvılarla ile katılardaki moleküller arası kuvvetleri karşılaştırmak için hangi fiziksel özellikler düşünülmelidir?

11.6 Hangi elementler hidrojen bağında yer alabilir? Bu etkileşimlerde hidrojen neden eşsizdir?

Problemler

11.7 Br_2 ve ICl aynı sayıda elektrona sahipken, Br_2 –7.2 °C'de ICl ise 27.2 °C'de erir. Bu durumu açıklayınız.

11.8 Alaska'da yaşasaydınız aşağıda verilen doğal gazlardan hangisini kışın dışarıdaki bir tankta muhafaza edebilirdiniz, neden? metan (CH_4), propan (C_3H_8) ya da bütan (C_4H_{10}).

11.9 4A grubu elementlerinin yaptığı hidrojen bileşikleri ve kaynama noktaları (parantez içinde) şunlardır: CH_4 (–162°C), SiH_4 (–112°C), GeH_4 (–88°C) ve SnH_4 (–52°C). CH_4'den SnH_4'e doğru olan kaynama noktası artışını açıklayınız.

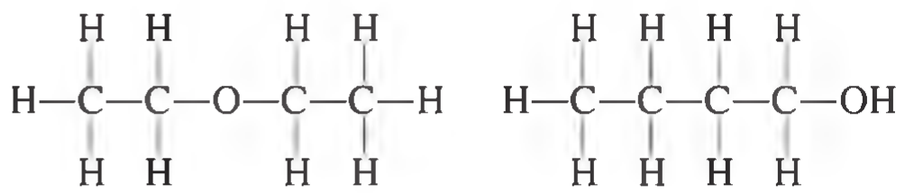
11.10 Aşağıda verilen maddeler için moleküller arası kuvvet türlerini belirtiniz: (a) Benzen (C_6H_6), (b) CH_3Cl, (c) PF_3, (d) NaCl, (e) CS_2.

11.11 Amonyak hidrojen bağı oluşumunda hem hidrojen verici hem de hidrojen alıcı olarak davranır. Bir amonyak molekülünün iki ayrı amonyak molekülü ile hidrojen bağı yapmasını çizerek gösteriniz.

11.12 Aşağıdaki moleküllerden hangileri kendi aralarında hidrojen bağı yapabilir: (a) C_2H_6, (b) HI. (c) KF, (d) BeH_2. (e) CH_3COOH?

11.13 Aşağıdaki bileşikleri kaynama noktası artışına göre sıralayınız: RbF, CO_2, CH_3OH, CH_3Br. Sıralamadaki nedeninizi açıklayınız.

11.14 Dietil eterin kaynama noktası 34,5°C ve 1-bütanolün kaynama noktası 117°C'dir.



Her iki bileşik de aynı sayıda ve türde atomdan oluşmuştur. Kaynama noktaları arasındaki farkı açıklayınız.

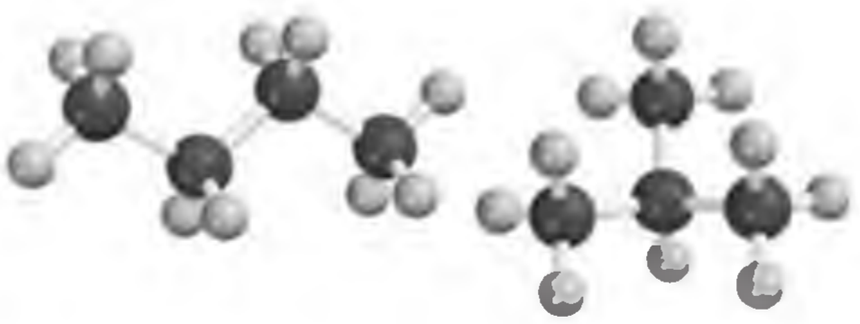
11.15 Aşağıdaki madde çiftlerinden hangisi daha yüksek kaynama noktasına sahiptir: (a) O_2 ya da N_2, (b) SO_2 ya da CO_2, (c) HF ya da HI?

11.16 Aşağıdaki madde çiftlerinden hangisinin daha yüksek kaynama noktasına sahip olmasını beklersiniz? Nedenini açıklayınız: (a) Ne ya da Xe. (b) CO_2 ya da CS_2, (c) CH_4 ya da Cl_2, (d) F_2 ya da LıF, (e) NH_3 ya da PH_3.

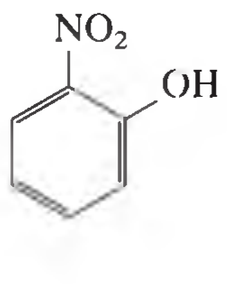
11.17 Aşağıdaki hususları moleküller arası kuvvetlere dayanarak açıklayınız (a) NH_3 neden CH_4'den daha yüksek kaynama noktasına sahiptir (b) KCl neden I_2'den daha yüksek kaynama noktasına sahiptir.

11.18 Aşağıdaki olaylarda hangi çekim kuvvetleri yenilmelidir? (a) buzun erimesi (b) bromun kaynaması (c) katı iyodun erimesi (b) F_2'nin F atomlarına ayrışması.

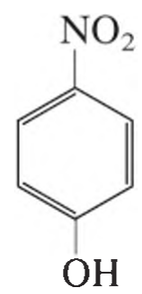
11.19 Aşağıdaki moleküller aynı molekül formülüne (C_4H_{10}) sahiptir. Hangisinin daha yüksek kaynama noktasına sahip olmasını beklersiniz?



11.20 Aşağıdaki moleküllerin erime noktaları arasındaki farkı açıklayanız.



e.n. 45°C



e.n. 115°C

(*İpucu:* Bu moleküllerden sadece biri molekül içi hidrojen bağı oluşturabilir.)

Sıvıların Özellikleri

Tarama Soruları

11.21 Neden sıvılar, gazların tersine hemen hemen hiç sıkıştırılamaz?

11.22 Yüzey gerilimi nedir? Moleküller arası kuvvetler ile yüzey gerilimi arasında ne gibi bir ilişki vardır? Yüzey gerilimi sıcaklıkla nasıl değişir?

11.23 Paslanmaz çelik sudan çok daha yoğun olmasına karşın, paslanmaz çelikten yapılan tıraş bıçağı suda yüzdürülebilir. Neden?

11.24 Adhezyon ve kohezyon kuvvetlerini cıva ve suyu örnek vererek açıklayınız.

11.25 Bir kap, yüzeyinin biraz üstüne kadar suyla doldurulabilir. Suyun neden taşmadığını açıklayınız.

11.26 Yarıçapları farklı olan üç cam tüp içindeki (a) suyun (b) cıvanın kapiler davranışlarını çizerek gösteriniz.

11.27 Viskozite nedir? Bir sıvıdaki moleküller arası kuvvetlerle sıvının viskozitesi arasındaki ilişki nedir?

11.28 Sıvıların viskoziteleri neden sıcaklık artışı ile azalır?

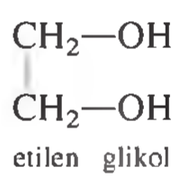
11.29 Neden buz sudan daha az yoğundur?

11.30 Kış mevsiminde dışarıdaki boruların sürekli akış halinde olması ya da boruların yalıtılması gerekir. Neden?

Problemler

11.31 Aşağıdaki sıvılardan hangisi daha büyük yüzey gerilimine sahiptir: etanol (C_2H_5OH) ya da dimetil eter (CH_3OCH_3).

11.32 Etilen glikolün viskozitesini etanol. ve gliserin ile kıyaslanarak tahmin ediniz (bak. Çizelge 11.3)



etilen glikol

Kristal Katılar

Tarama Soruları

11.33 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: kristal katı, örgü noktası, birim hücre, koordinasyon sayısı, sık istiflenme.

11.34 Aşağıdaki kübik hücrelerin geometrilerini açıklayınız: basit kübik hücre, yüzey merkezli kübik hücre, iç merkezli kübik hücre. Aynı tür atomlar için hangi hücre en yüksek yoğunluktadır? Hangiside en düşük?

11.35 Periyodik çizelgenin 3. Periyodundaki elementlerin katı hallerini kristal yapılarına göre sınıflayınız. Kaynama ve erime noktalarının hangi sıraya göre değişeceğini tahmin ediniz.

11.36 Üçüncü periyot elementlerinin oksitleri için erime noktaları parantez içinde verilmiştir: Na_2O (1275°C), MgO (2800°C), Al_2O_3 (2045°C), SiO_2 (1610°C), P_4O_{10} (580°C), SO_3 (16,8°C), Cl_2O_7 (-91,5°C). Bu katıları kristal tiplerine göre sınıflandırınız.

Problemler

11.37 Aşağıda verilen birim hücrelerdeki her atomun koordinasyon sayısını belirleyiniz (a) Basit kübik örgü yapısı (b) İç merkezli kübik örgü yapısı (c) Yüzey merkezli kübik örgü yapısı. Atomları aynı büyüklükte kabul ediniz.

11.38 Aşağıda verilen birim hücrelerdeki atom sayısını hesaplayınız; basit kübik, iç merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik hücre. Atomların aynı boyutta olduklarını kabul ediniz.

11.39 Metalik demir, bir kübik örgü yapısında kristalleşir. Birim hücre kenarı 287 pm'dir ve demirin yoğunluğu 7,87 g/cm^3 tür. Buna göre birim hücrede kaç tane demir atomu vardır?

11.40 Baryum metali iç merkezli kübik yapıda kristalleşir ve baryum atomları sadece örgü noktalarında bulunur. Birim hücrenin bir kenarı 502 pm ve Ba'un yoğunluğu 3,50 g/cm^3 dür. Bu verileri kullanarak, Avagodro sayısını hesaplayınız [*İpucu*: Önce birim hücrelerde 1 mol Ba atomunun kapladığı hacmi (cm^3), sonra da Ba atomu tarafından işgal edilen hacmi (cm^3) hesaplayınız)]

11.41 Vanadyum iç merkezli kübik yapıda kristallenir (V atomları sadece örgü noktalarında bulunmaktadır). Bir birim hücrede kaç tane V atomu vardır?

11.42 Öropyum (Eu) iç merkezli kübik yapıda kristalledir (Eu atomları sadece örgü noktalarında bulunmaktadır). Eu'nun yoğunluğu 5.26 g/cm^3 dür. Birim hücrenin kenar uzunluğunu pikometre cinsiden hesaplayınız.

11.43 Kristal silisyum (Si) kübik bir yapıya sahiptir. Birim hücrenin kenarı 543 pm ve yoğunluğu 2.33 g/cm^3 dür. Birim hücredeki Si atomu sayısını hesaplayınız.

11.44 Yüzey merkezli kübik birim hücre, köşelerde 8 X atomu, yüzeylerde 6 Y atomu ihtiva etmektedir. Katının basit formülü nedir?

Kristallarin X-Işını Kırınımı

Tarama Soruları

11.45 X-ışığı kırınımını tanımlayınız. X –ışınlarının tipik dalga boyları nedir (nm cinsinden)? (bak şekil 7.4)

11.46 Bragg denklemini yazınız. Her terimi tanımlayınız ve bu denklemin atomlar arası mesafelerin ölçülmesinde nasıl kullanıldığını açıklayınız.

Problemler

11.47 0,090 nm'lik bir dalga boyuna sahip olan bir X-ışının demeti bir metalik kristalden yansıyınca birinci derece ($n = 1$) yansıma açısı 15.2° olarak ölçülmüştür. Bu yansımadan sorumlu olun atom tabakalar arasındaki mesafeyi hesaplayınız (pm olarak).

11.48 NaCl kristalleri arasındaki mesafe 282 pm'dir. Bu tabakadan X ışınları 23,0° lık bir açı ile yansımaktadır. $n = 1$ olduğunu farz ederek X- ışınlarının dalga boyunu hesaplayınız.

Kristal Tipleri

Tarama Soruları

11.49 Aşağıdaki kristalleri örnekler vererek açıklayınız: (a) iyonik kristaller (b) kovalent kristaller (c) moleküler kristaller (d) metalik kristaller.

11.50 Neden metaller ısı ve elektriği iyi iletirler? Elektrik iletkenlikleri neden sıcaklıkla azalır?

Problemler

11.51 Elinizde sert, kırılgan ve elektriği iletmeyen bir katı var. Bu maddenin eriyiği (sıvı hali) ve sulu çözeltisi ise elektriği iletmektedir. Bu katıyı sınıflandırınız.

11.52 Düşük erime noktasına sahip (100°C'nin altında) yumuşak bir katının katı hali, sıvı hali ve sulu çözeltisi elektriği iletmemektedir. Bu katıyı sınıflandırınız.

11.53 Elimizde çok sert ve erime noktası yüksek bir katı var. Ne katı ne de onun erimiş hali elektriği iyi iletmemektedir. Bu katıyı sınıflaymız

11.54 Aşağıdakilerden hangileri moleküler, hangileri kovalent katılardır: Se_8, HBr, Si, CO_2, C, P_4O_6, SiH_4?

11.55 Aşağıdaki maddelerin katı hallerini iyonik kristal, kovalent kristal, moleküler kristal veya metalik kristal olarak sınıflandırınız: (a) CO_2, (b) B_{12}, (c) S_8, (d) KBr, (e) Mg, (f) SiO_2, (g) LiCl, (h) Cr.

11.56 Elmasın neden grafite göre daha sert olduğunu açıklayınız. Neden grafit elektriği iletirken elmas iletmez?

Amorf katılar

Tarama Soruları

11.57 Bir amorf katı nedir? Kristal katıdan farkı nedir?

11.58 Camı tanımlayınız? Camın başlıca bileşimi nedir? Üç tip cam söyleyiniz.

Faz Değişimler

Tarama Soruları

11.59 Faz değişimi nedir? Bir maddenin katı, sıvı ve gaz halleri arasındaki olası tüm geçişleri adlandırınız.

11.60 Bir sıvının denge buhar basıncı nedir? Nasıl ölçülür? Sıcaklıkla nasıl değişir?

11.61 Faz değişimlerinden herhangi birini kullanarak dinamik dengenin ne anlama geldiğini açıklayınız.

11.62 Aşağıdaki terimleri açıklayınız: (a) molar buharlaşma ısısı (b) molar erime ısısı (c) molar süblimlesme ısısı. Birimleri nelerdir?

11.63 Molar süblimleşme ısısı, molar buharlaşma ve molar erime ısılarına nasıl bağlıdır? Bu bağıntı hangi yasaya dayanır?

11.64 Molar buharlaşma ısısı bir sıvının moleküller arası kuvvetleri hakkında ne tür bilgiler verir?

11.65 Bir sıvının molar buharlaşma ısısı ne kadar yüksekse, buhar basıncı da o kadar yüksektir. Doğru mu? Yanlış mı?

11.66 Kaynama noktasını tanımlayız. Bir sıvının kaynama noktası dış basınçla nasıl değişir? Çizelge 5.3'den faydalanarak dış basınç 187,5 mmHg iken suyun kaynama noktasını bulunuz.

11.67 Bir sıvı sabit basınç altında ısıtıldığında, sıcaklığı kaynama noktasına kadar artar, kaynama noktasında değişmez. Bu durumu açıklayınız.

11.68 Kritik sıcaklık nedir? Gazların sıvılaştırılmasında kritik sıcaklığın önemi nedir?

11.69 Sıvıdaki moleküller arası kuvvetler ile sıvının kaynama noktası ve kritik sıcaklık arasındaki ilişki nedir? Suyun kritik sıcaklığı neden diğer birçok sıvıdan daha yüksektir?

11.70 Su ve karbon tetraklorürün kaynama ve erime noktaları basınçla nasıl değişir? Aralarındaki farkı açıklayınız.

11.71 Neden katı karbon dioksite kuru buz denir?

11.72 Islak elbiseler sıcak ve kuru havada, sıcak ve nemli havaya göre daha çabuk kurur. Neden?

11.73 Aşağıdaki faz değişimlerinden hangisi daha fazla ısı açığa çıkarır? (a) 100°C'de 1 mol buharın 1 mol suya dönüşmesi (b) 0°C'de 1mol suyun 1 mol buza dönüşmesi.

11.74 Beherde bulunan su bek alevinde kaynama noktasına kadar ısıtılmaktadır. Isıtma işleminin ikinci bir bek alevi ilave edilerek yapılması suyun kaynama sıcaklığını arttırır mı? Açılayınız.

Problemler

11.75 74,6 g suyu 100°C'de buhar haline getirmek için gereklı olan ısıyı (kJ olarak) hesaplayınız.

11.76 −10°C'deki 866 g buzu 126°C'deki kızgın buhara çevirmek için gerekli olan ısı miktarı nedir? (kJ olarak) (Buz ve buharın özgül ısıları sırasıyla 2.03 J/g·°C ve 1.99 J/g · °C)

11.77 Sıvıların buharlaşma hızı aşağıdakilerden nasıl etkilenir? (a) sıcaklık (b) sıvının havaya açık olan yüzey alanı (b) moleküller arası kuvvetler?

11.78 İyotun molar erime ve süblimleşme ısıları, sırasıyla 15,27 ve 62,30 kJ/mol'dür? Sıvı iyotun molar buharlaşma ısısını hesaplayınız.

11.79 Aşağıdaki bileşikler −10°C'de sıvı halde olup kaynama noktaları parantez içinde verilmiştir: bütan (− 0.5°C), etanol (78.3°C), toluen (110,6°C). −10 °C'de bu sıvılarda hangisi en yüksek buhar basıncına sahiptir? Hangisi en düşük buhar basıncına sahiptir? Açıklayınız.

11.80 Dondurulup-kurutulmuş kahve şöyle hazırlanır: demlenmiş kahve dondurulup buz kısmı vakumla uzaklaştırılır. Bu işlemlerde meydana gelen faz değişimlerini açıklayınız.

11.81 Bir öğrenci bir kış günü −15°C'de ıslak elbiselerini dışarıya asıyor. Birkaç saat sonra elbiselerinin oldukça kurumuş olduğunu görüyor. Kurutma sırasında meydana gelen faz değişimlerini açıklayınız.

11.82 100°C'deki buhar 100°C'deki suya göre çok daha yakıcıdır, neden?

11.83 Aşağıda cıvanın değişik sıcaklıklarda ölçülen buhar basınçları verilmiştir. Cıvanın "molar buharlaşma ısısını" grafik yöntemiyle hesaplayınız.

t (°C)	200	250	300	320	340
P (mmHg)	17,3	74,4	246,8	376,3	557,9

11.84 7,6°C'de benzenin (C_6H_6) buhar basıncı 40,1 mmHg'dir. 60,6°C'deki buhar basıncı nedir? Benzenin molar buharlaşma ısısı 31.0 kJ/mol'dür.

11.85 20°C'de X sıvısının buhar basıncı Y sıvısından daha düşük, ancak 60°C'de daha yüksektir. X ve Y'nın molar buharlaşma ısılarının birbirine göre nasıl olmasını beklersiniz?

11.86 Derinize çok az sıvı azot gelmesi (k.n 77 K) neden derinize kaynar su gelmesi kadar zarar vermez açıklayınız.

Faz Diyagramları

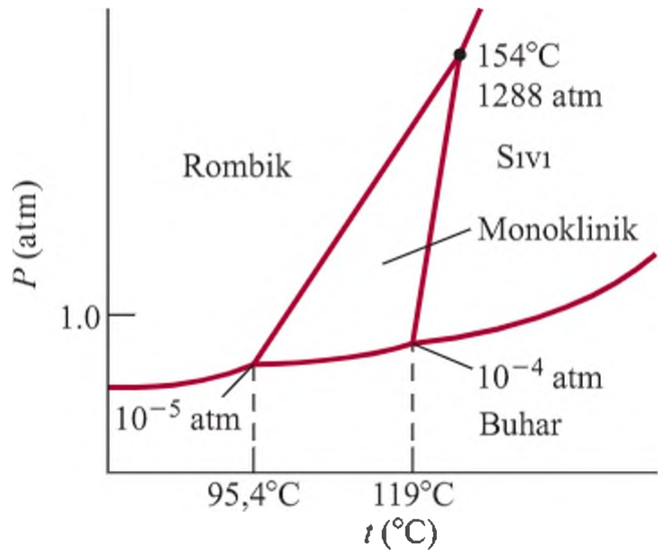
Tarama Soruları

11.87 Faz diyagramı nedir? Bir faz diyagramından hangi tür faydalı bilgiler elde edilebilir?

11.88 Suyun faz diyagramı diğer birçok maddenin faz diyagramından nasıl farklıdır? Suyun hangi özelliği bu farklılığa neden olur?

Problemler

11.89 Kükürtün faz diyagramı aşağıda verildiği gibidir. (a) Burada kaç tane üçlü nokta vardır? (b) kükürdün monoklinik ve rombik olmak üzere iki tane allotropu vardır. Hangisi atmosfer şartlarında daha kararlıdır? 1 atm'de bulunan bir kükürt numunesi 80 °C'den 200 °C'ye ısıtılırsa ne olur?

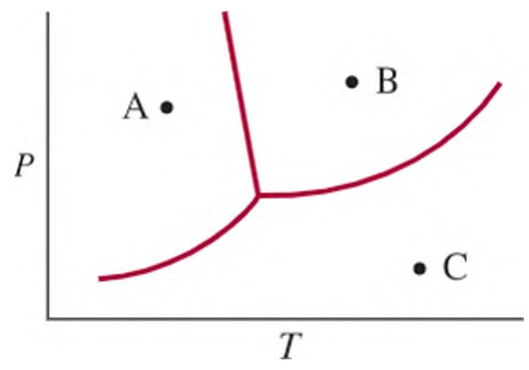


11.90 Buz blok üzerine iki ucu kenarlardan sarkacak şekilde bir tel sarkıtılmış ve serbest uçlarına da büyük birer ağırlık takılmıştır. Telin altındaki buzun yavaş yavaş erimeye başladığı ve telin gittikçe buz kütlesine nüfuz ettiği gözlenmiştir. Bu arada telin üstündeki su da donmuştur. Bu olayda cereyan eden faz değişimlerini açıklayınız.

11.91 Kükürt dioksitin 1 atm basınçta donma ve kaynama noktası, sırasıyla −72,7°C ve −10 °C'dir. Üçlü nokta −75,5°C ve $1,65 \times 10^{-3}$ atm, kritik nokta ise 157 °C ve 78 atm'dir. Bu bilgilere dayanarak SO_2'nin faz diyagramını kabaca çiziniz.

11.92 Aşağıda verilen suyun faz diyagramını göz önüne alarak, tüm bölgelerdeki fazları işaretleyiniz. Verilen şu değimlerle ne olacağını öngörünüz: (a) A nokta-

sından başlayarak sabit basınç altında sıcaklığı artırmak (b) C noktasından başlayarak sabit basınç altında sıcaklığı azaltmak (c) B noktasından başlayarak sabit sıcaklık altında basıncı azaltmak.



Ek Problemler

11.93 Aşağıdaki olayları gerçekleştirmek için hangi çekim kuvvetlerini yenmek gerekir? (a) sıvı amonyağı kaynatmak (b) katı fosforu (P_4) eritmek (c) CsI'ü sıvı HF içinde çözmek (d) potasyum metalini eritmek.

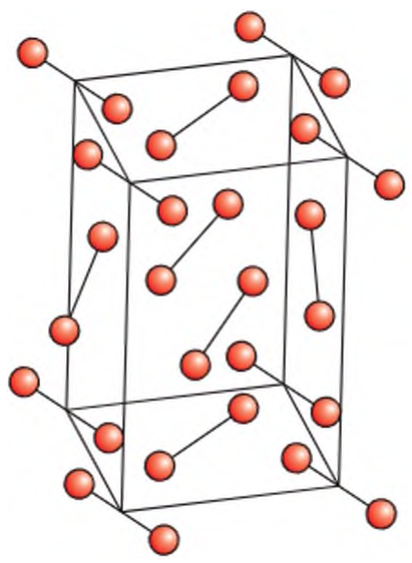
11.94 Aşağıdakilerden hangisi bir sıvıdaki kuvvetli moleküller arası kuvvetlerin göstergesidir: (a) çok düşük yüzey gerilimi (b) çok düşük kritik sıcaklık (c) çok düşük kaynama noktası (d) çok düşük buhar basıncı?

11.95 −35°C de sıvı HI aynı sıcaklıktaki sıvı HF'den daha yüksek buhar basıncına sahiptir. Nedenini açıklayınız.

11.96 Bor elementinin şu verilen özelliklerine bakarak: "Yüksek erime noktasına sahip olması (2300°C), ısı ve elektriği kötü iletmesi, suda çözünmesi ve çok sert olması" Kesim 11.5'de incelenen kristallerden hangisine uyduğunu belirtiniz.

11.97 Şekil 11.41'i kullanarak, CO_2'in aşağıdaki şartlarda hangi fazının kararlı olacağını belirleyiniz (a) 4 atm ve −60°C (b) 0,5 atm ve −20°C.

11.98 İyotun birim hücresini sınıflandırınız.



11.99 Massachusetts'de bir binanın dışında CO_2 yangın söndürücüsü bulunmaktadır. Kış aylarında söndürücü hafifçe sallandığında çalkalanma sesi duyulurken, yaz aylarında bu ses yoktur. Bu olayı açıklayınız. Söndürücüde bir kaçak olmadığı ve hiç kullanılmadığı bilinmektedir.

11.100 Normal kaynama noktasında (357°C) civanın buhar basıncı nedir?

11.101 İçinde su bulunan bir kap güçlü bir vakum pompasına bağlanmıştır. Pompa çalıştırıldığında su kaynamaya başlamaktadır. Aynı su birkaç dakika sonra donmaya başlamakta ve sonunda da buz kaybolmaktadır. Her basmakta ne olduğunu açıklayınız.

11.102 Herhangi bir maddenin faz diyagramında sıvı-buhar sınır çizgisi belli bir noktada aniden durmaktadır. Neden?

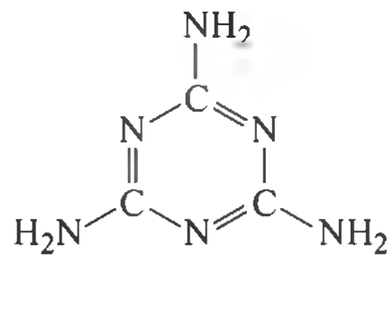
11.103 Bazı alkali halejenürlerin iyonları arasındaki mesafe aşağıdaki gibidir:

NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI
282 pm	299 pm	324 pm	315 pm	330 pm	353 pm

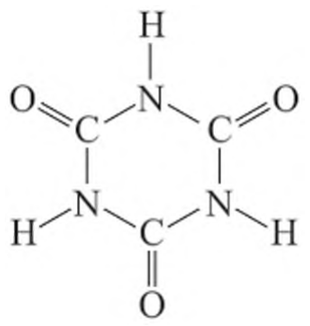
Örgü enerjilerini, iyonlar arası mesafenin tersine karşı grafiğe geçiriniz. Bu grafiği örgü enerjisinin iyonlara arsı mesafeye olan bağlılığı açısından nasıl açıklarsınız? Aradaki etkileşimi hangi yasa belirler (Örgü enerjileri için Çizelge 9.1'e bakınız).

11.104 Hangisinin yoğunluğu daha fazladır. Kristal SiO_2 mi yoksa amorf SiO_2 mi? Neden?

11.105 2009 yılında Çin'de binlerce bebek kirlenmiş sütten hastalandı. Firma sulandırılmış süte proteini artırmak için yüksek azot içeriğinden dolayı melamin eklemişti ($C_3H_6N_6$). Ne yazık ki melamin, başka bir safsızlık olan siyanürik asit ($C_3H_3N_3O_3$) ile hidrojen bağları yaparak çökelek vermekteydi. Ortaya çıkan taş benzeri ürün de bebeklerde şiddetli böbrek bozukluklarına sebep oldu. Bu iki molekül arasında meydana gelen, hidrojen bağlı kompleksini çiziniz?



Melamin



Siyanürik asit

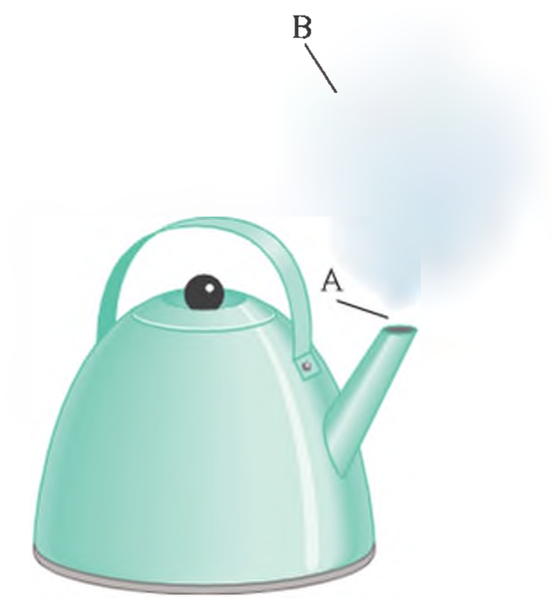
11.106 Kapalı bir kaptaki sıvının buhar basıncı aşağıdakilerden hangisine bağlıdır? (a) sıvının üstündeki boşluğun hacmine (b) mevcut olan sıvı miktarına (c)sıcaklığa (d) sıvı içindeki moleküller arası kuvvetlere.

11.107 Bir öğrenciye W, X, Y ve Z katıları veriliyor. Bu katılardan Z hariç hepsi metalik parlaklığa sahiptir. Öğrenciye bu katıların altın, kurşun sülfür, kuartz (SiO_2) ve iyot olabileceği söyleniyor. Öğrenci yaptığı araştırmada şu sonuçları buluyor (a) W' nin elektrik iletkenliği iyi; X, Y ve Z'nin ise kötüdür. (b) Çekiç ile vurulduğunda W ezilmekte, X parçalara bölünmekte, Y toz haline gelmekte ve Z ise çatlamaktadır (c) Bek alevi altında ısıtıldığında Y biraz

süblimleşmeyle birlikte erimekte, X, W ve Z erimemektedir (c) 6 *M* HNO_3 ile muamele edinildiğinde X çözünürken W, Y ve Z etkilenmemektedir. Bu gözlemlere göre W, X, Y ve Z katılarını belirleyiniz.

11.108 Aşağıdaki ifadelerden hangileri yanlıştır? (a) Sadece geçici dipol momente sahip olan moleküllerde dipol- dipol etkileşimleri en yüksektir (b) Hidrojen atomuna sahip olan tüm bileşikler hidrojen bağı yapabilir. (c) Atom, molekül ve iyonların hepsinde dağılma kuvvetleri vardır. (d) İyon-indüklenmiş dipol etkileşiminin büyüklüğü sadece iyon yüküne bağlıdır.

11.109 Aşağıdaki şekilde ocak üzerinde kaynayan bir çaydanlık gösterilmiştir. Buradaki A ve B bölgelerindeki fazları tanımlayınız.



11.110 Mars'ın güney kutbu *kuru buzla* kaplıdır ve yazın kısmen süblimleşir. Sıcaklık kışın 150 K'e düştüğünde CO_2 buharı tekrar yoğunlaşır. CO_2'in süblimleşme ısısı 25,9 kJ/mol olduğuna göre, Mars yüzeyindeki atmosfer basıncını hesaplayınız. [*İpucu*: Kuru buzun normal süblimleşme sıcaklığını hesaplamak için Şekil 11.41 ile Eşitlik 11.5'i kullanınız.]

11.111 Gaz, sıvı ve katıların özellikleri birçok açıdan birebirlerinden farklıdır. Aşağıdaki gözlemleri açıklamak için kinetik molekül kuramını (Kesim 5.7) nasıl kullanırsınız? (b) gazdan katıya gittikçe sıkıştırılabilirliğin zorlaşması (b) katıların belli bir şekli olmasına rağmen gaz ve sıvıların olmaması (c) çoğu maddenin hacminin, katıdan sıvıya ve oradan da gaza giderken artması.

11.112 Aşağıdaki madde çiftlerinden hangilerinin daha yüksek kaynama noktası olduğunu belirtiniz. Her durumda ilgili moleküller arası kuvvetleri belirleyiniz ve seçiminizin nedenini kısaca açıklayınız (a) K_2S veya $(CH_3)_3N$, (b) Br_2 ve $CH_3CH_2CH_2CH_3$

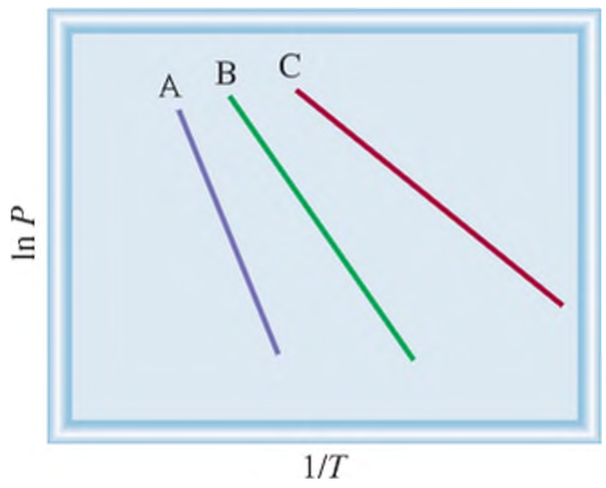
11.113 Suya düşen ufak bir yağ damlası hemen küresel bir şekil almaktadır.Neden? (*ipucu*: Yağ polar olmayan moleküllerden oluşur ve su ile temastan kaçınır).

11.114 Aynı sıcaklık ve yoğunluk şartlarında aşağıdakilerden hangisi daha az ideal olarak davranır: CH_4'mü yoksa SO_2'mi?Açıklayınız.

11.115 İkinci periyot elementlerinin florürleri ve erime noktaları aşağıdaki gibidir: LiF, 845 °C ; BeF_2 ,800 °C; BF_3, −126.7 °C ;CF_4, −184 °C ;NF_3 , −206,6 °C; OF_2 , −223.8 °C ve F_2, −219.6 °C. Her bileşikteki moleküller arası kuvvetlerin türlerini sınıflandırınız.

11.116 Gaz halindeki moleküler iyodun standart oluşma entalpisi 62.4 kJ/mol'dür. Bu değeri kullanmak suretiyle moleküler iyodun 25 °C'deki süblimleşme entalpisini hesaplayınız.

11.117 Aşağıdaki grafikler methanol (CH_3OH), metil klorür (CH_3Cl) ve propan (C_3H_8) için çizilmiş olan *lnP*'ye karşı *1/T* grafikleridir. Burada *P* buhar basıncıdır. Buna göre, her bir grafiğin yukarıda verilen hangi bileşiğe ait olduğunu belirleyiniz.



11.118 20°C'deki 50 g suya 150,0 kJ ısı ilave edildiği zaman en son hal ve sıcaklık ne olur? Buharın özgül ısısı 1,99 J/g· °C

11.119 Katı LiCl'de Li^+ ve Cl^- iyonları arasındaki mesafe 257 pm iken gaz haindeki LiCl'de 203 pm'dir. Bağ uzunluklarındaki bu farkın nedenini açıklayınız.

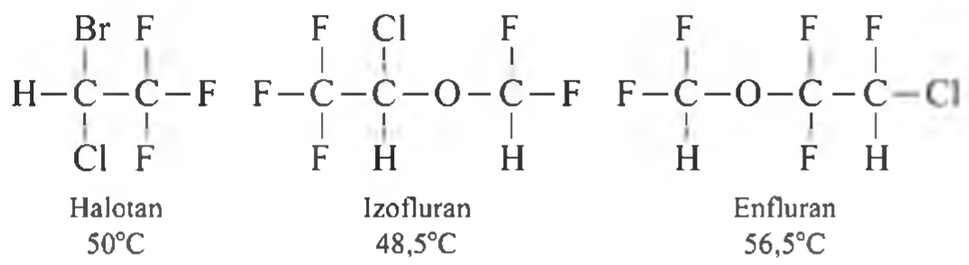
11.120 Hidraşlaşma ısısı, yani iyonlar suda hidratize olurken meydana gelen ısı değişimi büyük bir oranda iyon−dipol etkileşimlerine dayanır. Alkali metal iyonlarının hidratlaşma ısıları şöyledir: Li^+ , −520 kJ/mol ; Na^+ ,−405 kJ/mol ve K^+, −321 kJ/mol. Bu değişim eğilimine bir açıklama getiriniz.

11.121 Eğer su doğrusal bir molekül olsaydı (a) su molekülleri yinede polar olur muydu? (b) su molekülleri yinede birbiri ile hidrojen bağları oluşturabilir miydi?

11.122 Verilen şu değişimler için 25°C'deki ΔH° değerlerini hesaplayınız: (a) $Br_2(s) \longrightarrow Br_2(g)$ ve (b) $Br_2(g) \longrightarrow 2Br(g)$. İlgili kuvvetlere dayanarak her iki değişimdeki ΔH° değerlerini yorumlayınız {*İpucu*: Çizelge 9.4'e bakınız. ΔH°_f [$Br_2(g)$]= 30,7 kJ/mol]}

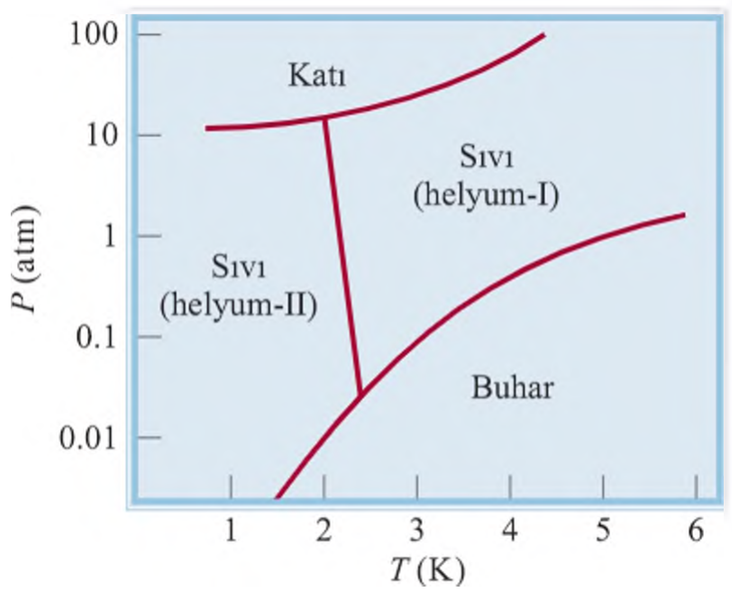
11.123 Gaz halindeki veya oldukça uçucu anestetik malzemeler, solunduktan sonra alveoller tarafından alınarak hızla dolaşım sistemine oradan da beyne nüfus ettiğinden, cerrahide çok kullanılmaktadır. Aşağıda birkaç tane çok kullanılan gaz halindeki anestetik maddeler ve kaynama noktaları verilmiştir.

Moleküller arası kuvvetlere dayanarak bu anestetik maddeleri kullanmanın avantajlarını tartışınız [*İpucu:* Beyin zarının iç kısmı polar bir bölgeden oluşmuştur]



11.124 Su dolu bir beher kapalı bir kaba yerleştiriliyor (a) sıcaklığın düşürülmesinin (b) kabın hacminin iki katına çıkarılmasının (c) behere daha fazla su eklenmesinin, suyun buhar basıncı üzerindeki etkisini tahmin ediniz.

11.125 Aşağıda helyumun faz diyagramı verilmiştir. Helyum, helyum I ve helyum II diye bilinen iki farklı sıvı faza sahip tek maddedir. (a) Helyum–II'nin mevcut olabileceği en yüksek sıcaklık nedir? (b) Katı helyumun mevcut olabileceği en düşük basınç nedir? (c) helyum-I'in normal kaynama sıcaklığı nedir? (d) katı helyum sublimleşebilir mi? (e) kaç tane üçlü nokta vardır?



11.126 Şekil 11.26'ya başvurarak, birim hücrelerdeki iyon sayısını belirleyiniz.

11.127 Ozon (O_3) altın ve platin dışındaki metallerin çoğunu yükseltgeyebilen kuvvetli bir yükseltgendir. Ozon için en uygun testlerden biri cıvadır. Ozona maruz kalan cıva matlaşır ve serbestçe akmak yerine cama yapışır. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. Ozon ile etkileşen cıvanın hangi özelliği değişmiş olabilir?

11.128 Bir miktar kireçtaşı ($CaCO_3$) kapalı bir kapta kısmen bozunana kadar ısıtılmaktadır. Oluşan tepkimenin denklemini yazınız ve işlemde kaç tane faz olduğunu belirtiniz.

11.129 Bilgisayar çiplerinde kullanılan silisyumun safsızlığı 10^{-9} dan daha düşük olmalıdır, yani her 10^9 silisyum atomu için birden daha az safsızlık atomu olmalıdır. Silisyum, kuartzın (SiO_2) kok (kok ise kömürün damıtılmasında elde edilen karbondur) kömürü ile 2000°C'de indirgenmesinden elde edilir.

$$SiO_2\,(k) + 2C\,(k) \longrightarrow Si\,(s) + 2CO\,(g)$$

Sonra, katı silisyum 350°C'de hidrojen klorürle muamele edilerek triklorsilan ($SiCl_3H$) gazı haline getirilir ve diğer katı safsızlıklardan ayrılır.

$$Si(k) + 3HCl(g) \longrightarrow SiCl_3H(g) + H_2(g)$$

Daha sonra yukarıdaki tepkime 1000°C'de tersine döndürülerek ultra saf silisyum elde edilir.

$$SiCl_3H(g) + H_2(g) \longrightarrow Si(k) + 3HCl(g)$$

(a) Triklorsilanın −2°C'deki buhar basıncı 0.258 atm olduğuna göre, normal kaynama noktası nedir? Triklorsilanın kaynama noktası moleküller arası kuvvetleriyle uyumlu mudur? (Triklorsilanın molar buharlaşma ısısı 28.8 kJ/ mol) (b) Si ve SiO_2 ne tür kristaller oluşturur (c) Silisyum elmas kristali yapısına sahiptir (Şekil 11.28'e bakınız) ve kübik birim hücresinde sekiz Si atomu içerir (kenar uzunluğu a = 543 pm). Eğer $1cm^3$ saf silisyum içinde 1.0×10^{13} tane bor (B) atomu varsa, numunede her B atomuna karşılık kaç tane Si atomu vardır? Bu durumda elektronik saflıktaki silisyumun 10^{-9} luk safsızlık ölçütü sağlanır mı?

11.130 Karbon ve silisyum periyodik cetvelin 4A grubuna dahil olup aynı elektron dizilişine sahiptir (ns^2np^2). Neden silisyum dioksit (SiO_2) karbondioksitten (CO_2) daha yüksek erime noktasına sahiptir?

11.131 Düdüklü tencere, basınç belli bir değerin üzerine çıkınca buharın kaçmasına izin veren kapalı bir kaptır. Düdüklü tencere pişirme zamanını nasıl kısaltır?

11.132 Havası boşaltılmış 5.00 litrelik bir kaba 65 °C sıcaklıkta 1.20 g su enjekte edilmektedir. Sistem denge haline gelince bu suyun % kaçı buhar halindedir. Su buharının ideal davrandığını ve sıvı suyun hacminin ihmal edilebilecek kadar küçük olduğunu varsayınız. Suyun buhar basıncı 65 °C sıcaklıkta 187,5 mmHg'dir.

11.133 Brokoli gibi sebzeleri kaynar su yerine su buharında pişirmenin avantajları nelerdir?

11.134 Kübik birim hücre içerisine kürelerin en etkin şekilde istiflenmesine, yani küreler tarafından hücrenin doldurabilme yüzdesine "*istiflenme verimi*" denir. Buna göre: basit kübik, iç merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik hücrelerin istiflenme verimlerini hesaplayınız (*İpucu*: Şekil 11.22'den faydalanınız. küre hacmi = $\frac{4}{3}\pi r^3$ olup, r kürenin yarıçapıdır.)

11.135 Aşağıdaki olayların her biri için bir açıklama getiriniz (a) katı argon (e.n. −189,2°C ve k.n. −185,7 °C) şöyle hazırlanır: argon gazı içeren bir kap sıvılaşana

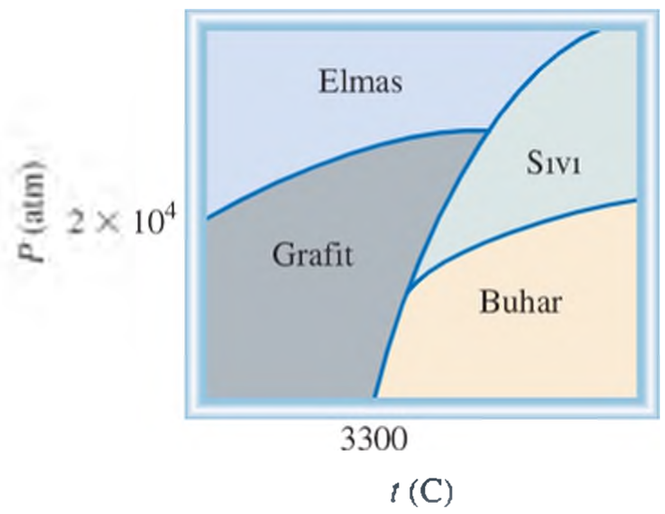
kadar sıvı azot (k.n. −195,8 °C)içinde tutulur ve sonra bu kap bir vakum pompasına bağlanır. (b) siklohekzanın (C_6H_{12})erime noktası, katı siklohekzan üzerindeki basınç arttıkça yükselir. (c) Belirli yükseklikteki bulutlar −10 °C'de su damlacıkları içerir. (d) Su dolu bir behere biraz kuru buz konulunca suyun üstünde bir sis olur.



11.136 Argon 40 K'de yüzey merkezli kubik kristaller şeklinde kristalleşir. Argonun atom yarıçapı 191 pm olduğuna göre katı argonun yoğunluğunu hesaplayınız.

11.137 Bir kimya öğretmeni aşağıdaki ilginç deneyi yapıyor. Öğrenciler gelmeden hemen önce, erlendeki suyu bek alevi ile kaynayıncaya kadar ısıtıyor. Sonra erleni bek alevinden alıyor ve lastik tıpa ile kapatıyor. Ders başlayınca erleni elme alarak kenarlarına buz sürtmek suretiyle suyu kaynatacağını söylüyor. Öğrencilerin şaşkın bakışları altında kaynama gerçekleşiyor. Bu olayı açıklayabilir misiniz?

11.138 Aşağıda karbon için verilen faz diyagramına bakarak, şu soruları yanıtlayınız: (a) Kaç tane üçlü nokta vardır ve bu noktalarda hangi fazlar birlikte bulunur? (b) Elmas mı yoksa grafit mi daha yüksek yoğunluğa sahiptir. (c) Verilen faz diyagramını kullanarak, grafitten sentetik elması nasıl yaparsınız?



11.139 Yüzme antranörleri, kulağa kaçmış "suyun çıkarılması" için bir damla alkol (etanol) damlatılmasını önerirler. Bu etkiyi moleküler açıdan açıklayınız

11.140 Moleküller arası kuvvetler kavramını düşünerek, tutacağını kaldırdığımız bir bastonun diğer ucunun neden yükseldiğini açıklayınız.

11.141 Neden narenciye üreticileri donmayı önlemek için ağaçlara su püskürtürler?



11.142 Kullanılmış tungsten ampullerinin iç kısmındaki koyu noktaların kaynağı nedir? Ampullerin argon gazı ile doldurulmasının amacı nedir?

11.143 Diklorflormetanın (Cl_2F_2) normal kaynama noktası −30°C olup kritik sıcaklığı 112°C ve karşılık gelen kritik basıncı 40 atm'dir. Eğer bu gaz 20°C'de 18 atm'e kadar sıkıştırılırsa yoğunlaşır mı? Cevabınız grafiksel bir açıklamaya dayanmalıdır.

11.144 Bir öğrenci beherdeki soğuk suyu bek alevi ile ısıtmaktadır. Öğrenci gazı yaktığında beherin dış yüzeyinde suyun yoğunlaştığını görüyor. Nedenini açıklayınız.

11.145 Suyun 110 °C'den −10 °C'ye soğutulma grafiğini çiziniz. 0 °C'nin altında oluşan ve sonra buza dönüşen süper soğumuş sıvıyı nasıl gösterirsiniz? Tüm bu işlem sırasında basınç 1 atm'de tutulacaktır. Eğrilerin nicel olarak çizilmeleri gerekmez.

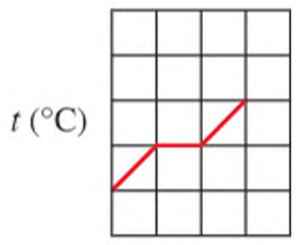
11.146 Demir iç merkezli kubik yapıda kristalleşir. X-ışını kırınımı ile tespit edilen hücre kenar uzunluğu 287,7 pm olarak bulunmuştur. Demirin yoğunluğu 7.874 g/cm^3 olduğuna göre Avagadro sayısını hesaplayınız.

11.147 Metanolün kaynama noktası 65,0 °C ve metanol buharının standart oluşma entalpisi −201.2 kJ/mol'dür. Metanolün 25 °C'deki buhar basıncını hesaplayınız (mmHg cinsinden) (*İpucu*: metanolün diğer termodinamik verileri için Ek-3'e bakınız.)

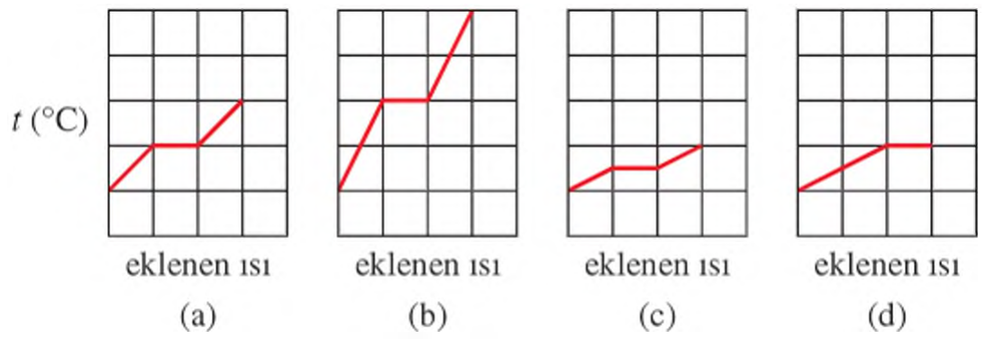
11.148 Bir kenarı 0.171 cm olan küp şeklindeki bir alkali metal, 1235 K'de 0,843L'lık bir kap içinde buharlaştırılmaktadır. Buhar basıncı 19.2 mmHg'dir. Bu metali, picometre cinsinden yarıçapını ve yoğunluğunu hesaplamak suretiyle tanımlayınız (*İpucu*: Şekil 8.5, 11.22, 11.29 ve Kimya El kitabına başvurmanız gerekir)

11.149 9,6 L'lik kapalı bir kap 2,0 g su ihtiva etmektedir. Suyun sadece yarısının sıvı fazda kaldığı durum için sıcaklığı °C cinsinden hesaplayınız (suyun farklı sıcaklıklardaki buhar basınçları için Çizelge 5.3'e bakınız)

11.150 Bir su numunesi sabit hızda ısıtıldığında aşağıdaki gibi davranmaktadır



Aynı miktarda ısı aktarımı ile eğer su kütlesi iki katına çıkarılırsa, aşağıdakilerden hangisi sıcaklık değişimini en iyi tanımlar. Tüm grafiklerin ölçekleri aynıdır.



(Journal of Chemical Education, Vol. 79, No. 7, 2002, pp. 889–895; © 2002, Division of Chemical Education, Inc. izni ile)

11.151 Bakır metalının elektriksel iletkenliği sıcaklıkla azalmakta, ancak $CuSO_4$ çözeltisinin elektriksel iletkenliği sıcaklık ile artmaktadır. Bu olayı açıklayınız.

11.152 İdeal davranış gösterdiğini farz ederek, gaz halindeki HF'ın normal kaynama noktasındaki (19,5°C) yoğunluğunu hesaplayınız. Aynı koşullarda deneysel olarak bulunmuş değer 3.10 g/L'dir. Sizin bulduğunuz değer ile deneysel değer arasındaki fark neden kaynaklanmış olabilir.

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

11.153 Hem kalsiyum hem de stronsiyum yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşmektedir. Hangi metalin yoğunluğu daha fazladır?

11.154 ΔH_{buh} değerinin büyük veya küçük olmasına bağlı olarak, bir sıvının buhar basıncı sıcaklığa daha duyarlı olabilir mi?

11.155 Sıcaklık 85°C'den 95°C'ye çıktığında buhar basıncı iki katına çıkan bir sıvının molar buharlaşma ısısını tahmin ediniz .

11.156 Bir yaz günü Florida'da sıcaklık 95 °F ve bağıl nem % 65 olarak ölçülmüştür. Eğer su buharının tamamı su şeklinde yoğunlaşmışsa bir öğrenci yurdunun odasında bulanan suyun hacmi ne olabilir?

Alıştırmaların Cevapları

11.1 (a) iyonik ve dispersiyon (dağılma) kuvvetleri (b) dispersiyon kuvvetleri (c) dipol-dipol ve dağılma kuvvetleri **11.2** Sadece (c) **11.3** 10,50 g/cm^3 **11.4** 315 pm **11.5** İki **11.6** 369 mmHg **11.8** 173 kJ

Bölüm 12

Çözeltilerin Fiziksel Özellikleri



Küp şekerin suda çözünmesi. Bir çözeltinin özellikleri, saf çözücüsünden belirgin bir şekilde farklıdır.

Bölüm Başlıkları

12.1 Çözelti Türleri

12.2 Çözelti Oluşumuna Moleküler Bakış

12.3 Derişim Birimleri

12.4 Çözünürlüğe Sıcaklığın Etkisi

12.5 Gazların Çözünürlüğüne Basıncın Etkisi

12.6 Elektrolit Olmayan Çözeltilerin Kolligatif Özellikleri

12.7 Elektrolit Çözeltilerin Kolligatif Özellikleri

12.8 Kolloitler

Toplu Bakış

- Konuya, maddenin üç hali olan katı, sıvı ve gazdan oluşan farklı çözelti türlerini inceleyerek başlayacağız. Ayrıca bir çözeltiyi, içerisinde çözünen madde miktarına göre doymamış, doymuş ve aşırı doymuş olarak da sınıflandıracağız (12.1)
- Sonra, moleküler seviyede çözeltilerin oluşumunu inceleyeceğiz ve moleküller arası kuvvetlerin çözelti enerjisine ve çözünürlüğe etkisini göreceğiz. (12.2)
- Kütlece yüzde, mol kesri, molarite ve molalite olmak üzere başlıca dört tür derişim birimini ve bunların birbirine dönüştürülmesini göreceğiz. (12.3)
- Genel olarak, gazların ve aynı zamanda sıvı ve katıların çözünürlüğü üzerinde sıcaklığın belirgin bir etkiye sahip olduğunu göreceğiz. (12.4)
- Sıvı ve katıların çözünürlüğü üzerinde basıncın etkisinin olmadığını, ancak gazların çözünürlüğü üzerinde büyük etkisi olduğunu göreceğiz. Gazların çözünürlüğü ve basınç arasındaki bağıntı, Henry yasası ile verilecektir. (12.5)
- Bir çözeltinin buhar basıncı, erime noktası, kaynama noktası ve osmotik basınç gibi fiziksel özelliklerinin çözünen türün ne olduğuna değil, sadece derişimine bağlı olduğunu öğreneceğiz. Koligatif özellik olarak adlandırılan bu özelliğin, elektrolit olmayan çözeltilere uygulamalarını inceleyeceğiz(12.6).
- Daha sonra, elektrolit çözeltilerin kolligatif özelliklerini ve bu özelliklere iyon çifti oluşumu etkisini öğreneceğiz (12.7).
- Bu bölüm, bağımsız moleküllerden daha büyük tanecikler oluşturarak ortama dağılmış olan kolloitlerin kısa bir incelenmesi ile son bulacaktır (12.8).

Kimyasal tepkimelerin çoğu, saf katılar, sıvılar ve gazlar arasında değil, suda veya diğer çözücülerde çözünmüş iyonlar ve moleküller arasında meydana gelmektedir. Bölüm 5 ve 11'de gaz, sıvı ve katıların özellikleri verilmişti. Bu bölümde ise, çözeltilerin özelliklerini inceleyeceğiz. Bunu yaparken, çözünürlüğe ve çözeltilerin diğer fiziksel özelliklerine, moleküler arası kuvvetlerin rolü üzerinde durucağız.

12.1 Çözelti Türleri

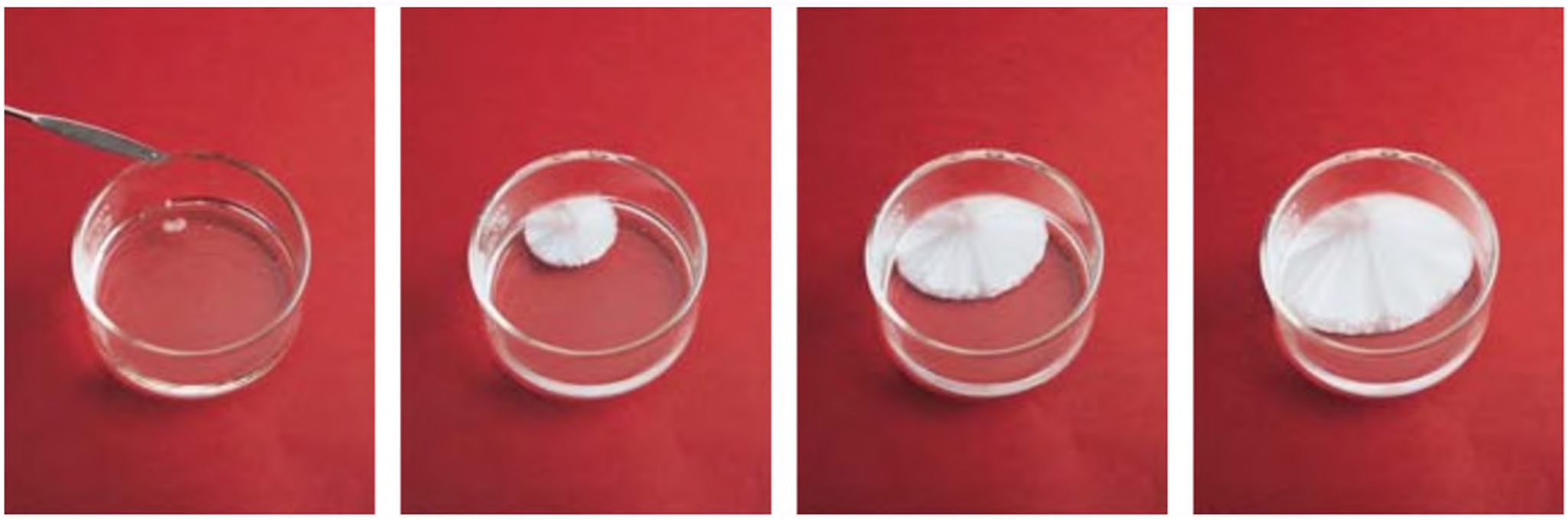
Kesim 4.1'de bir çözeltinin iki veya daha fazla maddenin homojen karışımı olduğundan söz ettik. Bu tanım çözelti bileşenlerinde herhangi bir kısıtlamaya gitmese de asıl hallerine (katı, sıvı ya da gaz) bağlı olarak çözelti türlerini altı gruba ayırabiliriz. Çizelge 12.1'de çözelti türlerinin her birine örnekler verilmiştir.

Burada en az bir sıvı bileşen içeren çözeltiler üzerinde durulacaktır. Bunlar gaz—sıvı, sıvı—sıvı ve katı—sıvı çözeltileridir. İnceleyeceğimiz çözeltilerin birçoğunda sıvı çözücü olarak su yer alacaktır.

Kimyacılar çözeltileri en fazla çözebileceği madde miktarıyla yani çözebilme kapasitesi ile tanımlarlar. ***Doymuş çözelti**, bir çözücüde belirli bir sıcaklıkta en fazla miktarda çözünen madde içeren bir çözeltidir.* ***Doymamış çözelti** ise, çözebilme kapasitesinden daha az çözünen içerir.* Üçüncü bir tür olan ***aşırı doymuş çözelti**, doymuş bir çözeltide var olması gerekenden daha fazla çözünen madde ihtiva etmektedir.* Aşırı doymuş çözelti çok kararlı değildir. Zamanla, çözünenin bir kısmı aşırı doymuş çözeltiden kristaller halinde ayrılır. ***Kristallenme,** çözünmüş katının çözeltiden ayrılması ve kristaller oluşturması işlemidir* (Şekil 12.1). Çökme ve kristallenmenin her birinin, aşırı doy-

Çizelge 12.1 Çözelti Türleri

Bileşen 1	Bileşen 2	Çözeltinin Son Hali	Örnekler
Gaz	Gaz	Gaz	Hava
Gaz	Sıvı	Sıvı	Maden suyu (suda CO_2)
Gaz	Katı	Katı	Palladyum da H_2 gazı
Sıvı	Sıvı	Sıvı	Suda etanol
Katı	Sıvı	Sıvı	Suda NaCl
Katı	Katı	Katı	Pirinç (Cu/Zn), lehim (Sn/Pb)



Şekil 12.1 *Aşırı doymuş sodyum asetat çözeltisine (sol tarafta), küçük bir kristal tanecik eklendiğinde, hızlı bir şekilde sodyum asetat kristalleri oluşur.*

muş bir çözeltiden katı maddenin ayrılması olarak tanımlandığına dikkat ediniz. Ancak bu iki çökme işlemi sonucu oluşan çöken maddeler farklılık gösterir. Çökelekler küçük tanecıklerden oluşurken, kristaller büyük ve düzgün tanecıklerden oluşurlar.

12.2 Çözelti Oluşumuna Moleküler Bakış

Kesim 6.6'da, çözünme işlemi makroskopik bakış açısı ile tartışılmıştır.

Katı ve sıvılarda molekülleri bir arada tutmakta olan moleküller arası çekim kuvvetleri, çözeltı oluşumunda da kılıt bir rol oynamaktadır. Bir madde (çözünen), başka bir madde (çözücü) içerisinde çözündüğü zaman, çözünen tanecıkler çözücünün her yerine dağılır. Çözünen tanecıkler normal olarak, çözücü moleküllerinin arasına girerler. Çözünen bir taneciğinin bir çözücü molekülünün yerine geçebılmesi, üç tür etkileşimin bağıl güçlerine bağlıdır:

- çözücü–çözücü etkileşimi
- çözünen–çözünen etkıleşimi
- çözücü–çözünen etkıleşimi

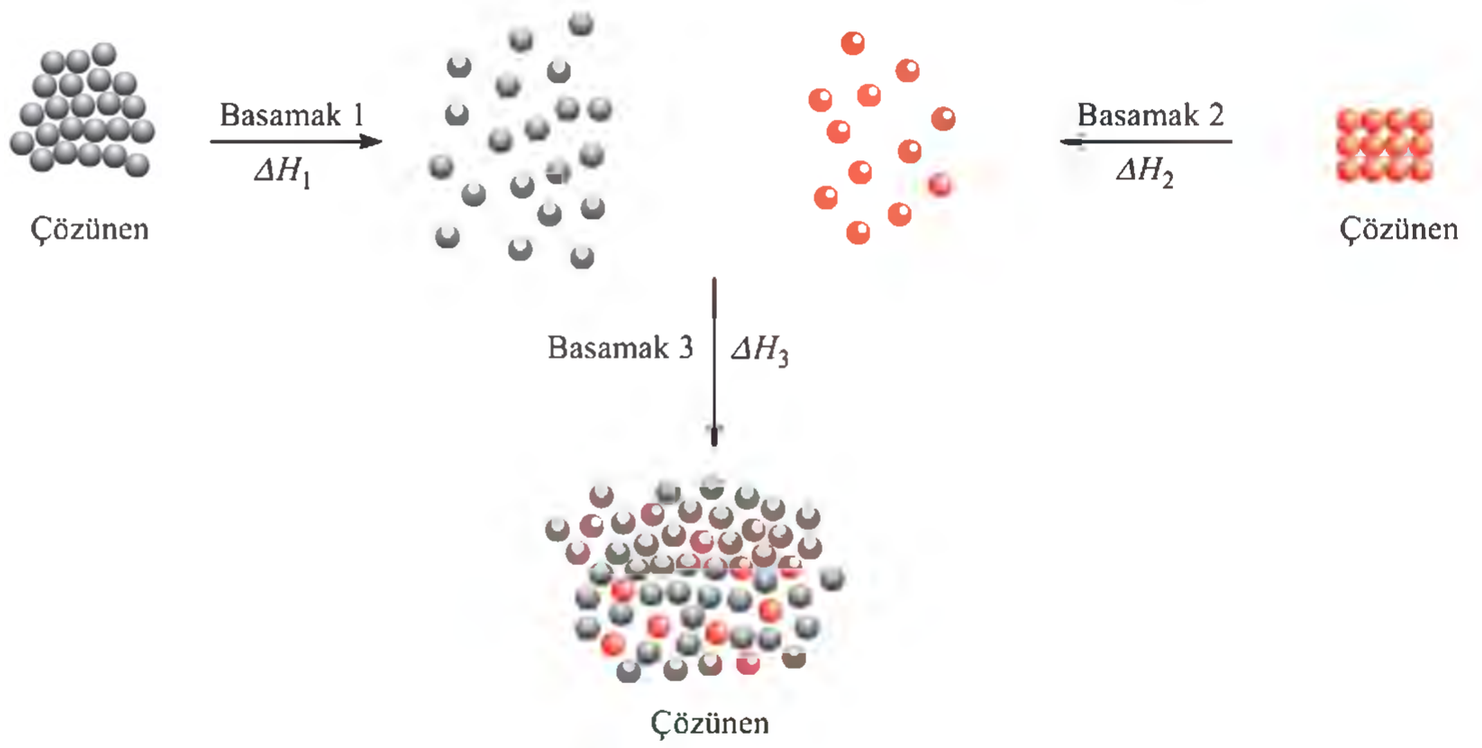
Çözünme sürecinin basitçe üç ayrı basamakta gerçekleştiğini düşünebıliriz (Şekıl 12.2). Birinci basamak çözücü moleküllerinin birbirinden ayrılması, ikinci basamak çözünen moleküllerin birbirinden ayrılmasıdır. Bu basamaklar moleküller arası çekim kuvvetlerını yenmek için bir miktar enerji gerektirir ve bu yüzden, endotermiktir. Üçüncü basamakta çözücü ve çözünen molekülleri karışır. Bu basamak endotermik veya ekzotermik olabilir. Çözelti ısısı $\Delta H_{\text{çözelti}}$, şu şekılde verilir:

Bu eşitlik Hess yasası'nın bir uygulamasıdır.

$$\Delta H_{\text{çözelti}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Eğer çözünen–çözücü etkileşimi, çözünen –çözünen ve çözücü–çözücü etkileşiminden daha kuvvetli ise çözünme işlemi yani çözelti oluşumu yeğlenir ve çözünme ekzotermik olarak gerçekleşir ($\Delta H_{\text{çözelti}} < 0$). Eğer çözünen–çözücü etkileşimi, çözünen–çözünen ve çözücü – çözücü etkileşımlerinden daha zayıf ise çözünme işlemi yani çözelti oluşumu endotermiktir ($\Delta H_{\text{çözelti}} > 0$).

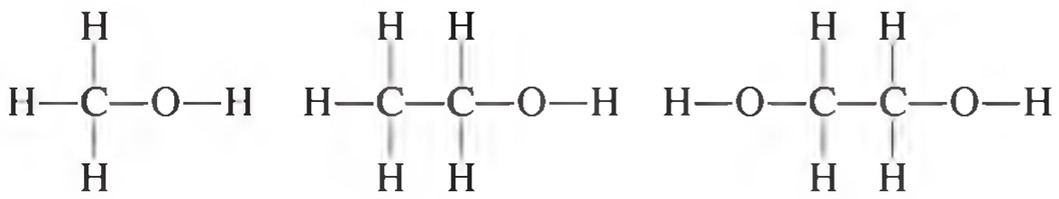
Çözünenin kendı molekülleri arasındakı çekim kuvveti, kendı molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden daha fazla ise çözünenin çözücü içinde neden hiç çözünmediğini merak edebilirsiniz. Çözelti oluşumu bütün kimyasal ve fiziksel süreçler gibi iki etken tarafından yürütülür. Bunlardan birincisi, çözünme işleminin endotermik mi, yoksa ekzotermik mi olduğunu belirleyen enerjidir. İkinci etken ise, bütün doğa olaylarının yapısında var olan düzensizlik eğilimidir. Yeni bir



Şekil 12.2 *Çözenme süreci moleküler düzeyde üç basamakta olur: Önce çözücü ve çözünen molekülleri ayrışır (basamak 1 ve 2). Sonra bu çözücü ve çözünen molekülleri karışır (basamak 3).*

deste iskambil kağıtları birkaç kere karıldığında nasıl karışık duruma geliyorsa, başlangıçta düzenli olan çözünen ve çözücü moleküllerde çözelti içinde gelişigüzel, yani düzensiz bir şekilde dağılır. Saf haldeki çözücü ve çözünen: atomlar, moleküller veya iyonlar uzayda üç boyutlu konumlarıyla, aşağı yukarı düzenli bir yapıya sahiptir. Bir çözünen bir çözücü içinde çözündüğü zaman, bu düzenin büyük bir kısmı yok olur (bak. Şekil 12.2). Bu nedenle, düzensizlik veya gelişigüzel dağılmadaki artış çözünme işlemine katkıda bulunur. Çözünme işlemi endotermik bile olsa, herhangi bir maddenin çözünme eğiliminde olması sistemin düzensizliğindeki artıştandır.

Çözünürlük, belirli bir sıcaklıktaki bir çözücüde çözünebilen madde miktarının bir ölçüsüdür. "Benzer benzeri çözer" ifadesi, bir maddenin bir çözücü içindeki çözünürlüğünün tahmin edilmesine yardımcı olur. Bu ifade; benzer büyüklük ve türdeki moleküller arası kuvvetlere sahip iki maddenin birbiri içinde iyi çözündüğü anlamına gelir. Örneğin karbon tetraklorür (CCl_4) ve benzen (C_6H_6), her ikisi de polar olmayan sıvılardır. Bu maddelerde mevcut olan tek moleküllerarası kuvvet dağılma kuvvetleridir (bak. Kesim 11.2). Bu iki sıvı karıştırıldığında, CCl_4 ve C_6H_6 molekülleri arasındaki çekim kuvveti, karışmadan önceki saf CCl_4 molekülleri ve C_6H_6 molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden daha büyüktür. Bu nedenle birbiri içinde iyi çözünürler. *İki sıvı birbiri içinde her oranda tamamen çözünüyorsa*, bu iki sıvıya ***karışabilir*** sıvılar denir. Metanol, etanol ve 1,2-etilen glikol gibi alkoller su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturabildiğinden, bu alkoller su ile her oranda karışırlar.

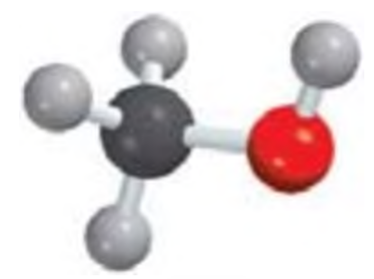


metanol etanol 1,2-etilen glikol

Sodyum klorür suda çözündüğünde, çözeltideki iyonlar, iyon–dipol etkileşiminden ileri gelen hidratlaşma nedeniyle kararlıdırlar. İyonik bileşiklerin genellikle su, sıvı amonyak ve sıvı hidrojen florür gibi polar çözücülerde, benzen ve karbon tetraklorür gibi apolar çözücülere göre daha iyi çözünebildiği bilinmektedir. Apolar çözücü moleküllerinin dipol momenti olmadığından, Na^+ ve Cl^- iyonlarını etkili olarak saramazlar. *Bir iyon veya molekülün çözücü moleküllerince belirli bir düzende sarılmasına* ***solvasyon*** *denir.* Bu işlemde çözücü yani çevreleyen tür su olduğunda, işlem ***hidratlaşma*** olarak adlandırılır. İyon ile apolar bileşikler arasında baskın olan moleküllerarası etkileşim, iyon – indüklenmiş dipol etkileşimidir ve iyon–dipol etkileşiminden çok daha zayıftır. Buna göre, iyonik bileşikler apolar çözücülerde oldukça düşük çözünürlüğe sahiptirler.

Çözücü ve çözünen türler arasındaki moleküller arası çekim kuvvetlerine bağlı olarak çözünürlüğün öngörülebilmesi, Örnek 12.1'de gösterilmektedir.

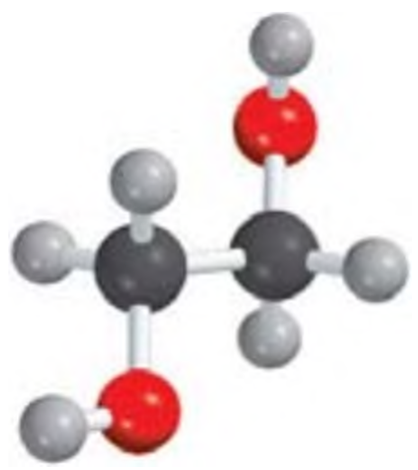
Animasyon
Bir iyonik ve bir kovelent bileşiğin çözünmesi



CH_3OH



C_2H_5OH



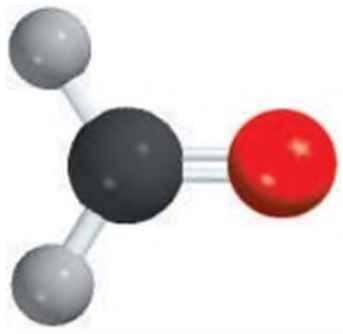
$CH_2(OH)CH_2(OH)$

Örnek 12.1

Aşağıda verilen durumlarda, çözünürlükleri kıyaslayınız: (a) Benzen (C_6H_6, $\mu = 0$ D) içerisinde ve su ($\mu = 1.87$ D) içerisinde brom (Br_2), (b) karbon tetraklorür (CCl_4, $\mu = 0$ D) içerisinde ve sıvı amonyak (NH_3, $\mu = 1.46$ D) içerisinde KCl.(c) karbon disülfür (CS_2, $\mu = 0$ D) içerisinde ve su içerisinde formaldehit (CH_2O).

İzlenecek Yol Çözünürlüğü tahmin ederken, şunu hatırlayınız: Benzer benzeri çözer. Apolar bir çözünen apolar bir çözücüde çözünür; iyon–dipol etkileşimlerinden dolayı iyonik bileşikler genellikle polar çözücülerde çözünürler; çözücüyle hidrojen bağı oluşturan çözünen maddeler, daha yüksek çözünürlüğe sahiptirler.

(Devamı)



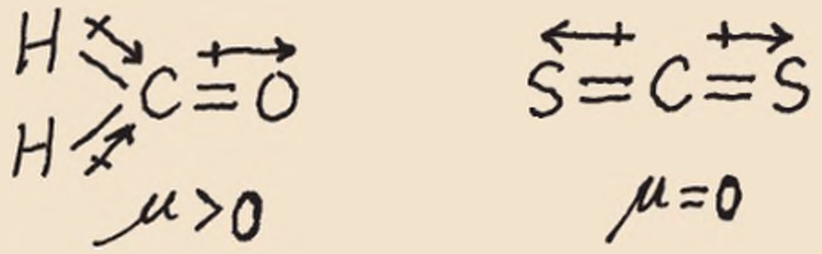
CH_2O

Benzer problem: 12.11.

Çözüm (a) Br_2 apolar bir moleküldür, dolayısıyla suya göre apolar olan C_6H_6'da daha iyi çözünür. Br_2 ve C_6H_6 arasındaki tek moleküller arası etkileşim dağılma kuvvetidir.

(b) KCl iyonik bir bileşiktir. Çözünmesi için K^+ ve Cl^- iyonları ion-dipol etkileşimleriyle karalı hale getirilmelidir. CCl_4'ün dipol momenti olmadığından KCl sıvı amonyakda daha fazla çözülebilir. Sıvı amonyak büyük bir dipol momente sahip olan polar bir moleküldür.

(c) CH_2O polar bir molekül iken, CS_2 (çizgisel bir molekül) apolar bir moleküldür.



CH_2O ve CS_2 molekülleri arasındaki kuvvetler, dipol-indüklenmiş dipol ve dağılma kuvvetleridir. Halbuki, CH_2O su ile hidrojen bağları oluşturabilir ve böylece CH_2O suda daha fazla çözünebilir.

Alıştırma İyot(I_2) suda mı yoksa karbon disülfürde mi(CS_2) daha fazla çözünür?

Kavramların Değerlendirilmesi

C_4H_{10}, HBr, KNO_3, P_4'den hangisinin benzendeki çözünürlüğünün sudaki çözünürlüğünden daha çok olması beklenir?

12.3 Derişim Birimleri

Bir çözeltiyi nicel olarak incelemek istediğimizde o çözeltinin derişimini bilmemiz gerekir. *Derişim* belirli bir miktardaki çözeltide çözünmüş madde miktarıdır. Kimyacılar, üstünlükleri kadar sınırlamaları da olan birkaç farklı derişim birimi kullanırlar. En yaygın olarak kullanılan şu üç derişim birimini inceleyelim: kütlece yüzde, molarite ve molalite.

Derişim Birimlerinin Türleri

Kütlece Yüzde

Kütlece yüzde (*ağırlıkça yüzde* ya da *ağırlık yüzdesi* olarak da adlandırılır), *çözünen madde kütlesinin çözelti kütlesine oranının 100 ile çarpımı olarak tanımlanır.*

$$\text{kütlece yüzde} = \frac{\text{çözünenin kütlesi}}{\text{çözünenin kütlesi} + \text{çözücünün kütlesi}} \times \%100$$

veya

$$\text{kütlece yüzde} = \frac{\text{çözünenin kütlesi}}{\text{çözeltinin kütlesi}} \times \%100 \qquad (12.1)$$

Kütlece yüzdenin, iki benzer niceliğin oranı olması nedeniyle birimi yoktur.

Örnek 12.2

0,892 g potasyum klorür (KCl) numunesi 54,6 g suda çözülmektedir. Çözeltideki KCl'ün kütlece yüzdesi nedir?

İzlenecek Yol Bize belirli bir miktar çözücüde çözünen maddenin kütlesi verilmektedir. Buna göre. Eşitlik 12.1'i kullanılarak KCl'ün kütlece yüzdesi hesaplanabilir.

Çözüm Şöyle yazarız:

$$\text{KCl'nin kütlece yüzdesi} = \frac{\text{çözünenin kütlesi}}{\text{çözeltinin kütlesi}} \times \%100$$

$$= \frac{0{,}892\ \text{g}}{0{,}892\ \text{g} + 54{,}6\ \text{g}} \times \%100$$

$$= \%1{,}61$$

Alıştırma 6,44 g naftalin ($C_{10}H_8$) 80,1 g benzende (C_6H_6) çözünmektedir. Bu çözeltideki naftalinin kütlece yüzdesini hesaplayınız.

Benzer problem: 12.15.

Mol Kesri (*X*)

Mol kesri, Kesim 5.6'da verilmişti. Bir çözeltide A bileşenin mol kesri X_A, şöyle tanımlanır;

$$\text{A bileşeninin mol kesri} = X_A = \frac{\text{A'nın molü}}{\text{tüm bileşenlerin molleri toplamı}}$$

Mol kesri de kütlece yüzde gibi birimsizdir. Çünkü iki benzer niceliğin oranıdır.

Molarite (*M*)

Molarite, 1 L çözeltide çözünen maddenin mol sayısı olarak daha önce Kesim 4.5'de tanımlanmıştı:

$$\text{molarite} = \frac{\text{çözünenin molü}}{\text{çözeltinin litresi}}$$

Molarite ile ilgili hesaplamalar için s. 146'da Örnekler 4.7 ve 4.8'e bakınız.

Buna göre, molaritenin birimi litre başına mol'dür (mol/L).

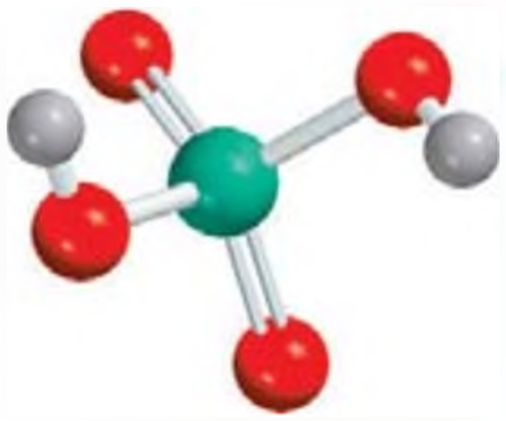
Molalite (*m*)

***Molalite**, 1 kg (1000 g) çözücüde çözünmüş olan çözünenin mol sayısıdır.* Yani:

$$\text{molarite} = \frac{\text{çözünenin molü}}{\text{çözücünün kütlesi (kg)}} \qquad (12.2)$$

Örneğin. 1 *molal* yani 1 *m* sulu sodyum sülfat (Na_2SO_4) çözeltisi hazırlamak için, 1000 g (1 kg) su içerisinde 1mol (142,0 g) madde çözmemiz gerekir. Böyle bir çözeltide, çözücü–çözünen etkileşiminin tabiatına bağlı olarak, çözeltinin son hacmı 1000 mL'den az ya da fazla olabilecektir. Çok sık olmamakla beraber son hacmin 1000 mL'ye eşit olması da mümkündür.

Bir çözeltinin molalitesinin nasıl hesaplanacağı, Örnek 12.3'de gösterilmektedir.



H_2SO_4

Örnek 12.3

198 g su içerisinde 24,4 g sülfürik asit içeren bir sülfirik asit çözeltisinin molalitesini hesaplayınız. Sülfürik asitin mol kütlesi 98,09'dır.

İzlenecek Yol Çözeltinin molalitesini hesaplamak için, çözünenin mol sayısını ve çözücünün kg cinsinden kütlesini bilmemiz gerekir.

Çözüm Molalitinin (m) tanımı:

$$m = \frac{\text{çözünenin molü}}{\text{çözücünün kütlesi(kg)}}$$

Önce, asitin mol kütlesini çevirme faktörü olarak alalım ve 24.4 g sülfürik asitin mol sayısını bulalım.

$$H_2SO_4\text{'ün molü} = 24{,}4 \text{ g } \cancel{H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98{,}09 \text{ g } \cancel{H_2SO_4}}$$
$$= 0{,}249 \text{ mol } H_2SO_4$$

Suyun kütlesi 198 g veya 0,198 kg'dır. Dolayısıyla çözeltinin molalitesi:

$$m = \frac{0{,}249 \text{ mol } H_2SO_4}{0{,}198 \text{ kg } H_2O}$$
$$= 1{,}26\ m$$

Benzer problem: 12.17.

Alıştırma 203 g suda 7,78 g üre [$(NH_2)_2CO$] içeren bir çözeltinin molalitesi nedir?

Derişim Birimlerinin Karşılaştırılması

Hangi derişim birimini seçeceğimiz, çalışmamızın amacına bağlıdır. Örneğin, titrasyon ve gravimetrik analizlerde çözeltilerin derişimlerini ifade etmek için, mol kesri kullanılmamaktadır. Buna karşın, bu bölümde daha sonra ele alınacak olan, çözeltilerin buhar basınçalarını ve gazların kısmi basınçlarını (bak.Kesim 5.6) hesaplamak için mol kesri kullanmak faydalıdır.

Kesim 4.5'de bahsedildiği gibi, genellikle çözelti hacminin ölçülü balon kullanılarak ölçülmesi, çözücünün kütlesinin tartılmasından daha kolaydır. Bu nedenle molarite, molaliteden daha sık kullanılır. Diğer yandan molalite derişimi; çözünenin mol sayısı ve çözücünün kütlesi cinsinden tanımlandığından, sıcaklıktan bağımsızdır. Halbuki, molarite (M) sıcaklığa bağlıdır. Çünkü, çözelti hacmi sıcaklık ile artar ve hacimdeki artıştan dolayı 25°C'da 1,0 M olan bir çözelti 45°C'da 0.97 M olabilir. Molar derişimin sıcaklığa bağlılığı deneylerin doğruluğunu önemli derecede etkileyebilir. Bu nedenle, bazen molaritenin yerine sıcaklıktan bağımsız olan molalite tercih edilir.

Kütlece yüzde, sıcaklıktan bağımsız olması yönünden molaliteye benzer. Ayrıca çözünenin kütlesinin çözeltinin kütlesine oranı olarak tanımlandığından, kütlece yüzdeyi hesaplamak için çözünenin mol kütlesini bilmemize gerek yoktur.

Bazen bir çözeltinin derişim biriminin diğerine çevrilmesi gerekebilir. Örneğin aynı çözelti, farklı derişim birimlerine gerek duyulan, değişik deneylerde kullanılabilir.

0,396 *m* glukoz ($C_6H_{12}O_6$) çözeltisinin derişimini molarite cinsinde ifade etmek istediğimizi düşünelim. Bu çözelti için, 1000 gram çözücüde 0,396 mol glukoz bulunduğu bilinmektedir. Molariteyi hesaplamak için çözeltinin hacmini belirlememiz gerekir. Önce, glukozun mol kütlesinden çözeltinin kütlesini hesaplayalım:

$$\left(0{,}396\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6 \times \frac{180{,}2\ \text{g}}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}\right) + 1000\ \text{g}\ H_2O = 1071\ \text{g}$$

Sonraki basamak çözelti yoğunluğunu deneysel olarak tayin etmektir. Yoğunluğu 1,16 g/mL olarak bulduğumuzu varsayalım. Şimdi çözeltinin hacmini litre cinsinden hesaplayabiliriz:

$$\begin{aligned}\text{hacim} &= \frac{\text{kütle}}{\text{yoğunluğu}} \\ &= \frac{1071\ \text{g}}{1{,}16\ \text{g/mL}} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} \\ &= 0{,}923\ \text{L}\end{aligned}$$

Son olarak, çözeltinin molaritesi;

$$\begin{aligned}\text{molarite} &= \frac{\text{çözünenin molü}}{\text{çözeltının litresı}} \\ &= \frac{0{,}396\ \text{mol}}{0{,}923\ \text{L}} \\ &= 0{,}429\ \text{mol/L} = 0{,}429\ M\end{aligned}$$

Görüldüğü gibi, çözeltinin yoğunluğu molalite ve molarite arasında bir çevirme faktörü olarak kullanılmıştır.

Derişim birimlerinin dönüşümleri Örnek 12.4 ve 12.5'de gösterilmektedir.

Örnek 12.4

Metanolün (CH_3OH) 2.45 *M* sulu çözeltisinin yoğunluğu 0,976 g/mL'dir. Çözeltinin molalitesi nedir? Metanolün mol kütlesi 32,04 g'dır.

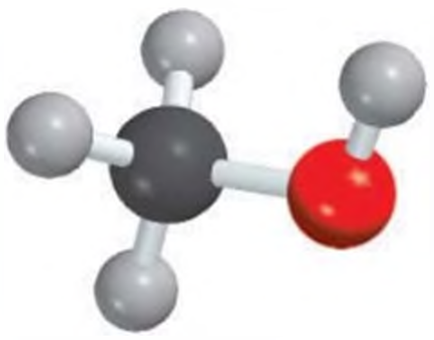
İzlenecek Yol Molaliteyi hesaplamak için, metanolün mol sayısını ve çözücünün kilogram cinsinden kütlesini bilmemiz gerekir. Eğer çözeltiyi 1 L alırsak, bu hacimdeki metanolün mol sayısı 2,45 mol olur.

$$m = \frac{\text{çözünenin molü}}{\text{çözücünün kütlesi(kg)}}$$

(m: hesaplanması istenen; çözünenin molü: verilen; çözücünün kütlesi(kg): bulunması gereken)

Çözüm İlk basamağımız yoğunluğu bir çevirme faktörü olarak kullanarak, çözeltinin bir litresindeki suyun kütlesini hesaplamaktır. 1L'lik 2.45 *M* metanol çözeltisinin toplam kütlesi;

$$1\ \text{L çözl.} \times \frac{1000\ \text{mL çözl.}}{1\ \text{L çözl.}} \times \frac{0{,}976\ \text{g}}{1\ \text{mL çözl.}} = 976\ \text{g}$$



CH_3OH

(Devamı)

Burada çözelti 2.45 mol metanol içermektedir, çözeltideki suyun miktarı (çözücü) ;

$$H_2O \text{ kütlesi} = \text{çözelti kütlesi} - \text{çözünen kütlesi}$$

$$= 976\ \text{g} - \left(2{,}45\ \text{mol}\ CH_3OH \times \frac{32.04\ \text{g}\ CH_3OH}{1\ \text{mol}\ CH_3OH}\right)$$

$$= 898\ \text{g}$$

898 g değerini 0.898 kg'a çevirerek çözeltinin molalitesi şöyle hesaplanabilir:

$$\text{molalite} = \frac{2{,}45\ \text{mol}\ CH_3OH}{0{,}898\ \text{kg}\ H_2O}$$

$$= 2{,}73\ m$$

Benzer problemler: 12.18(a), 12.19.

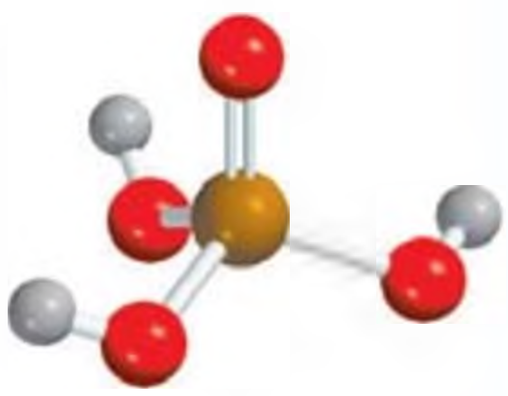
Alıştırma Yoğunluğu 0.927 g/mL olan 5.86 *M* etanol (C_2H_5OH) çözeltisinin molalitesini hesaplayınız.

Örnek 12.5

Kütlece % 35,4 olan sulu fosforik asit (H_3PO_4) çözeltisinin molalitesini hesaplayınız. Fosforik asidin mol kütlesi 97,99 g/mol'dür.

İzlenecek Yol Bu tür problemlerin çözümünde, 100.0 g çözelti ile başladığımızı kabul etmek daha uygundur. Eğer fosforik asitin kütlece yüzdesi %35,4 yani çözeltideki asit 35.4 g ise suyun kütlece yüzdesi ve kütlesi, sırasıyla %100 – %35,4 = %64.6 ve 64.6 g olmalıdır.

Çözüm Fosforik asitin bilinen mol kütlesinden, molaliteyi Örnek 12.3'de gösterildiği gibi, iki basamakta hesaplayabiliriz. Önce 35,4 g fosforik asitin mol sayısını hesaplarız.



H_3PO_4

$$\text{mol}\ H_3PO_4 = 35{,}4\ \text{g}\ H_3PO_4 \times \frac{1\ \text{mol}\ H_3PO_4}{97{,}99\ \text{g}\ H_3PO_4}$$

$$= 0{,}361\ \text{mol}\ H_3PO_4$$

Suyun kütlesi 64.6 g ya da 0,0646 kg'dır. Dolayısıyla, molalite şöyle verilir:

$$\text{molalite} = \frac{0{,}361\ \text{mol}\ H_3PO_4}{0{,}0646\ \text{kg}\ H_2O}$$

$$= 5{,}59\ m$$

Benzer problem: 12.18(b).

Alıştırma Kütlece %44,6'lık sulu sodyum klorür çözeltisinin molalitesini hesaplayınız.

Kavramların Değerlendirilmesi

20 °C'de bir çözelti hazırlanmakta ve derişimi kütlece yüzde, molalite ve molarite olmak üzere üç farklı birimde ifade edilmektedir. Daha sonra çözelti 88 °C'ye ısıtılmaktadır. Hangi derişim birimleri değişecektir? artacak ya da azalacaktır?

12.4 Çözünürlüğe Sıcaklığın Etkisi

Çözünürlüğün *belirli bir sıcaklıkta,* belirli bir miktar çözücüde, çözünebilen en fazla madde miktarı olarak tanımlandığını hatırlayınız. Sıcaklık bir çok maddenin çözünürlüğünü etkiler. Bu kesimde gazların ve katıların çözünürlüğüne sıcaklığın etkisini inceleyeceğiz

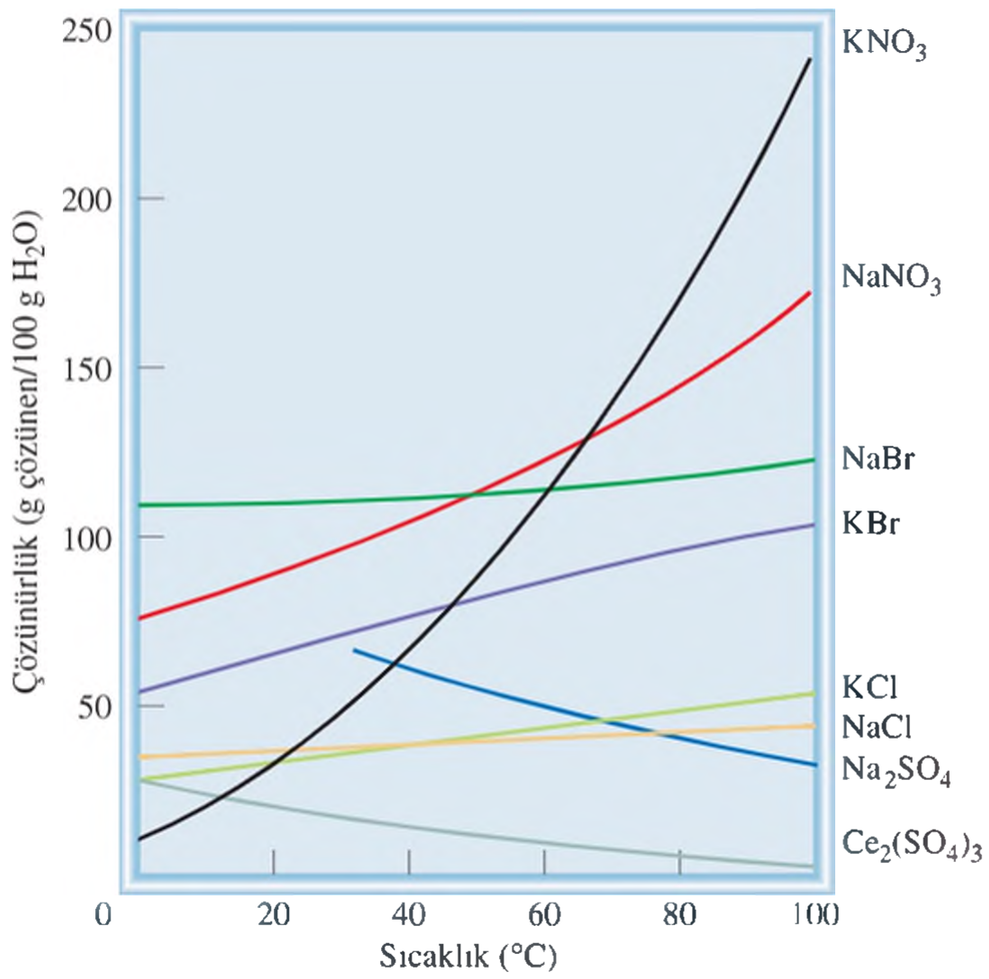
Katı Çözünürlüğü ve Sıcaklık

Şekil 12.3, bazı iyonik bileşiklerin sudaki çözünürlüğüne sıcaklığın etkisini göstermektedir. Çoğunlukla bir katı maddenin çözünürlüğü sıcaklık ile artar. Bununla birlikte, çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi ile $\Delta H_{\text{çözelti}}$ işareti arasındaki ilişki açık değildir. Örneğin, $CaCl_2$'ün çözünme işlemi ekzotermik iken NH_4NO_3'ın endotermiktir. Fakat her iki bileşiğin çözünürlüğü de sıcaklık artışı ile artar. Genellikle sıcaklığın çözünürlüğe etkisi en iyi deneysel yöntemle belirlenir.

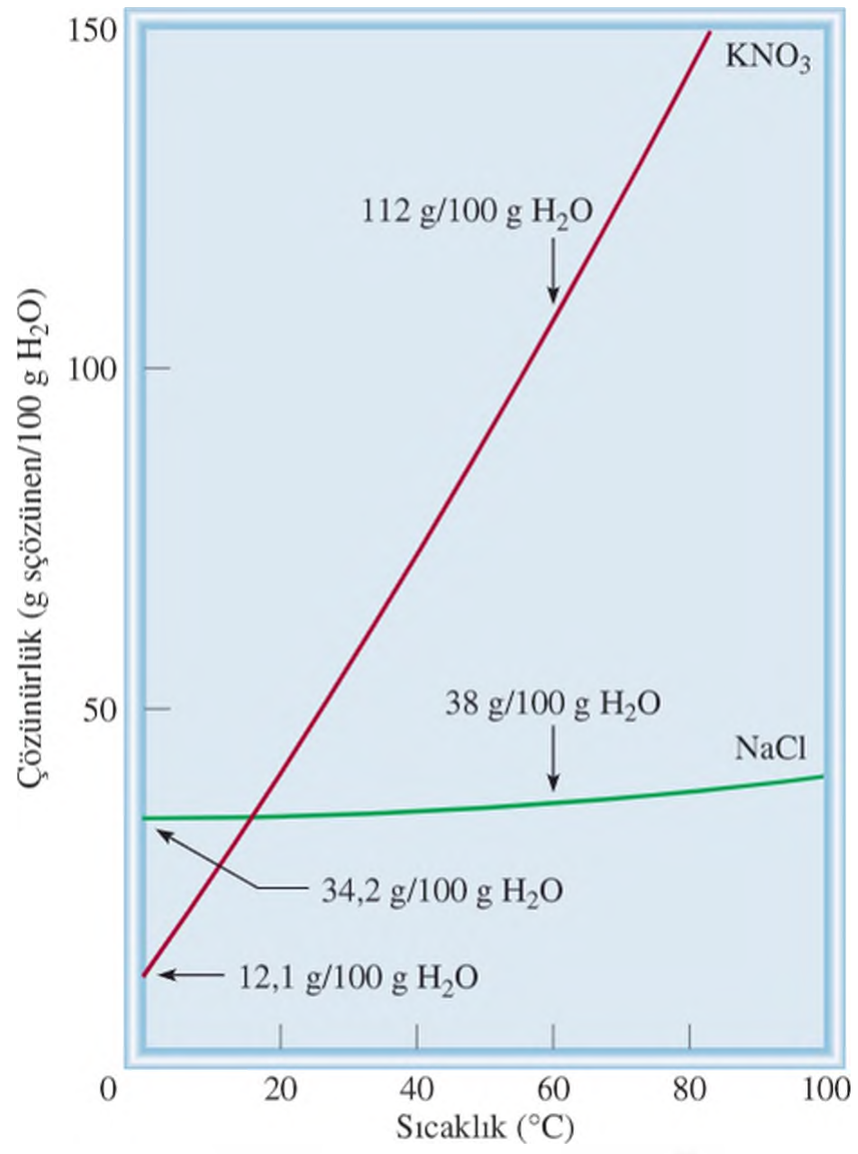
Ayrımsal Kristallenme

Bir katının çözünürlüğünün sıcaklığa bağlılığı Şekil 12.3'de gösterildiği gibi belirgin bir şekilde değişmektedir. Örneğin, $NaNO_3$'in çözünürlüğü sıcaklık ile hızlı bir şekilde artarken, NaCl'ün çözünürlüğü ise çok az değişmektedir. İki madde arasındaki bu büyük fark, karışımlardan saf maddeyi elde etmek için kullanılmaktadır. ***Ayrımsal kristallendirme,*** *maddelerin farklı çözünürlüklerine dayanarak, karışımdan saf bileşenlerine ayrılması işlemidir.*

10 g NaCl ile kirlenmiş 90 g KNO_3 numunemiz olduğunu varsayalım. KNO_3'ü saflaştırmak için bu numune 60 °C'de 100 mL suda çözülür ve sonra çözelti kademeli olarak 0 °C'ye soğutulur. Bu sıcaklıkta, KNO_3 ve NaCl'ün çözünürlükleri sırasıyla 12,1 g/100 g H_2O ve 34,2 g/100 g H_2O'dur. Böylece, (90 −12) g yani 78 g KNO_3 çözeltiden kristallenirken, NaCl çözeltide çözünmüş olarak kalacaktır (Şekil 12.4). Böylelikle, KNO_3'in başlangıçtaki miktarının % 90'ını saf halde elde etmiş olursunuz. KNO_3 kristalleri süzme ile çözeltiden ayrılabilir.



Şekil 12.3 *Bazı iyonik bileşiklerin sudaki çözünürlüğüne sıcaklığın etkisi.*

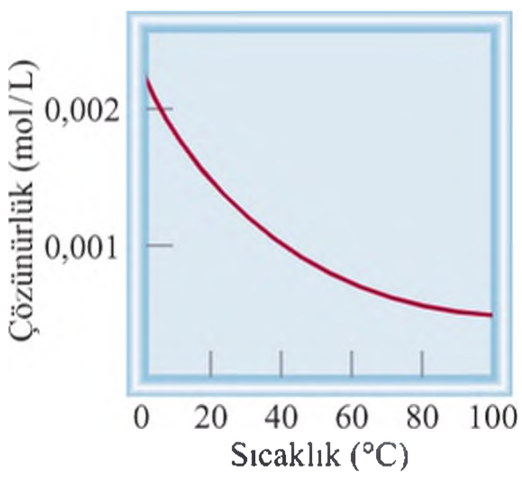


Şekil 12.4 *0°C ve 60°C'de KNO_3 ve NaCl'ün çözünürlükleri. Çözünürlüklerin sıcaklığa bağlılığındaki bu fark, her iki bileşiği içeren bir çözeltiden ayrımsal kristallenme ile birinin ayrılabilmesini sağlar.*

Laboratuvar ortamında kullanılan katı organik ve inorganik bileşiklerin çoğu, ayrımsal kristtalenme ile saflaştırılmaktadır. Saflaştırılması istenen bileşikler dik bir çözünürlük eğrisine sahipse, yani düşük sıcaklıklara göre yüksek sıcaklıklarda daha çok çözünürse, bu yöntem en iyi saflaştırma için daha verimli çalışır. Aksi halde, çözelti soğutulduğunda, kristallendirilerek ayrılması istenen çözünmüş türün çoğu yine çökmeyecek ve çözünmüş olarak kalacaktır. Eğer çözeltideki safsızlık oldukça az miktarda ise, ayrımsal kristallendirme, az önce bahsedilen koşul sağlanmasada, yine de iyi bir yöntemdir.

Kavramların Değerlendirilmesi

Şekil 12.3'ü kullanarak 40 °C'de potasyum tuzlarını çözünürlüğün artmasına göre sıralayınız.



Şekil 12.5 *O_2 gazının sudaki çözünürlüğüne sıcaklığın etkisi. Sıcaklık artarken çözünürlüğün azaldığına dikkat ediniz. Çözelti üzerindeki gazın basıncı 1 atm'dir.*

Gaz Çözünürlüğü ve Sıcaklık

Gazların sudaki çözünürlüğü genellikle sıcaklık artışı ile azalır (Şekil 12.5). Bir beher içerisindeki su ısıtıldığında kaynamadan önce camın kenarında hava kabarcıkları oluştuğunu görebilirsiniz. Çözünmüş hava molekülleri su kaynamadan çok önce çözeltiden uzaklaşır.

Moleküler oksijenin sıcak sudaki azalan çözünürlüğü *ısıl kirlenmeye* neden olur. Isıl kirlenme–canlılara zarar verecek derecede çevrenin(genellikle su yolları) ısınmasıdır. Birleşik Devletle'de her yıl 100000 milyar galon suyun, endüstriyel soğutmada, çoğunlukla elektrik ve nükleer güç üretiminde kullanıldığı tahmin edilmektedir. Bu işlem, daha sonra tekrar göllere ve nehirlere geri gönderilen suyu ısıtır. Çevre bilimcileri ısıl kirlenmenin sudaki yaşam üzerine etkileriyle ilgili yoğun çalışmalar yapmaktadır. Balıklar, diğer bütün soğukkanlı hayvanlar gibi, ani sıcaklık değişimlerinden insanlardan daha fazla etkilenirler. Su sıcaklığındaki her 10°C'luk yükselme bu canlıların metabolizma hızını genellikle 2 kat artırır. Metabolizma hızının artması, balıkların oksijen

ihtiyacını da artırır. Ancak, oksijenin ısınmış sudaki düşük çözünürlüğünden dolayı oksijen miktarı azalmıştır. Bu nedenle elektrik santrallerini soğutmak için, biyolojik çevreye en az zarar veren etkili yollar araştırılmalıdır.

Gaz çözünürlüğünün sıcaklıkla azaldığını öğrenen zeki bir balıkçı, bu bilgisini daha çok balık tutmak yönünde kullanabilir. Örneğin, sıcak bir yaz gününde tecrübeli bir balıkçı oltadaki yemi atmak için nehirde veya gölde genellikle derin yeri seçer. Çünkü en derin ve en soğuk kısımlardaki oksijen içeriği daha fazla olduğundan balıkların çoğu orada bulunacaktır.

12.5 Gazların Çözünürlüğüne Basıncın Etkisi

Pratikte, dış basınç katıların ve sıvıların çözünürlüğüne etki etmez, ancak gazların çözünürlüğünü oldukça etkiler. Gazların çözünürlüğü ile basınç arasındaki nicel ilişki ***Henry[1] yasası*** ile verilir; bu yasaya göre, *bir gazın sıvıdaki çözünürlüğü, çözelti üzerindeki gaz basıncıyla orantılıdır*:

$$c \propto P$$

$$c = kP \tag{12.3}$$

Burada c çözünen gazın molar derişimi (mol/ litre), P çözelti üzerindeki gaz basıncı (atm cinsinden) ve k belirli bir gaz için sadece sıcaklığa bağlı bir sabittir. k sabitinin birimi mol/ L·atm'dir. Eğer gaz basıncı 1 atm ise, verilen eşitlikten c'nin *sayısal olarak* k'ya eşit olduğunu görebilirsiniz. Ortamda birden fazla gaz olduğunda, eşitlikteki, P kısmi basınçtır.

Verilen sıcaklıkda her bir gaz farklı k değerine sahiptir.

Henry yasası nitel olarak kinetik molekül kuramı ile anlaşılabilir. Bir çözücü içerisinde çözünebilecek gaz miktarı, gaz fazındaki moleküllerin sıvı yüzeyi ile hangi sıklıkla çarpıştığına ve tutulduğuna bağlıdır. Çözelti ile dinamik dengede bulunan gazı düşünelim [Şekil 12.6 (a)]. Bu durumda, çözeltiye giren gaz moleküllerinin sayısı, çözeltiden gaz fazına geçen moleküllerin sayısına eşit olacaktır. Gazın kısmi basıncı artırıldığında, sıvı yüzeyine daha fazla molekül çarpacağından, sıvı içinde daha fazla

[1] William Henry (1775–1836). İngiliz kimyager. Henri'nin bilime en büyük katkısı, gazların çözünürlüğünü açıklayan ve kendi adını taşıyan yasayı keşfetmesidir.



(a) (b)

Şekil 12.6 *Henri yasası'nın moleküler gösterimi. Gazın çözelti üzerindeki kısmi basıncı (a)'dan (b)'ye arttığında, Eşitlik (12.3)'e göre çözünmüş gazın derişimi de artar.*



Meşrubatın köpürmesi. Şişe açılmadan önce çalkalanırsa CO_2 çıkışı daha da şiddetli olur.

gaz molekülü çözünecektir. Bu olay sistem dengeye gelinceye, yani birim zamanda çözeltiyi terk eden moleküllerin sayısı, çözünen moleküllerin sayısına eşit olıncaya kadar devam eder [Şekil 12.6 (b)]. Çözelti ve gaz fazının her ikisinde de moleküllerin derişimi arttığından, birim zamanda çözeltiye giren ve terk eden moleküllerin sayısı (b)'de kısmi basıncın düşük olduğu (a)'dan büyüktür.

Bir şişesinin kapağını açtığımızda gazozun köpürmesi Henry yasası'na bir kanıttır. Şişenin kapağı kapatılmadan önce, gazoz içine basınçla CO_2 gönderilir. Bu durumda, çözünen CO_2 miktarı, normal basınçta çözünenden çok fazladır. Gazozun kapağı açıldığında, yüksek basınç altında çözünmüş olan CO_2 çözeltiden uzaklaşır ve geriye kalan miktarı CO_2'nin atmosferdeki kısmi basıncından (0,0003 atm)bulunabilir. Çözünmüş fazla CO_2 çıkarken köpük oluşturur.

Örnek 12.6 Henry yasası'nın azot gazına uygulanmasını içermektedir.

Örnek 12.6

25 °C ve 1 atm basınçtaki azot gazının sudaki çözünürlüğü $6,8 \times 10^{-4}$ mol/L'dir. Normal atmosfer koşullarında suda çözünmüş azotun derişimi (molarite) nedir? Atmosferde azot gazının kısmi basıncı 0,78 atm'dir.

İzlenecek Yol Verilen çözünürlük, çözeltinin derişimini belirlemede kullanılacak olan Henry yasası sabitini (k) hesaplamamıza olanak sağlar.

Çözüm Önce, Eşitlik (12.3)'deki k değerini hesaplayalım:

$$c = kP$$
$$6,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = k\,(1 \text{ atm})$$
$$k = 6,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$$

Buna göre, azot gazının sudaki çözünürlüğü:

$$\begin{aligned} c &= (6,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm})(0,78 \text{ atm}) \\ &= 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \\ &= 5,3 \times 10^{-4}\, M \end{aligned}$$

Çözünürlükteki azalma basıncın 1 atm'den 0.78 atm'e düşmesinin sonucudur.

Kontrol Basınçların oranı (0,78 atm/1 atm = 0,78), derişimlerin oranına [$(5,3 \times 10^{-4}\ M/6,8 \times 10^{-4}\ M) = 0,78$] eşit olmalıdır.

Benzer problem: 12.37.

Alıştırma 0.22 atm kısmi basınca sahip oksijenin, 25°C'de sudaki molar derişimini hesaplayınız. Oksijenin Henry yasası sabiti $1,3 \times 10^{-3}$ mol/L· atm'dir.

Gazların çoğu Henry yasasına uyar, ancak bazı önemli istisnalar vardır. Örneğin, çözünmüş gaz su ile *tepkimeye giriyorsa*, yüksek çözünürlükler ortaya çıkabilir. Amonyağın çözünürlüğü aşağıdaki tepkimeden dolayı beklenenden daha yüksektir:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Karbon dioksit de su ile tepkimeye girer:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

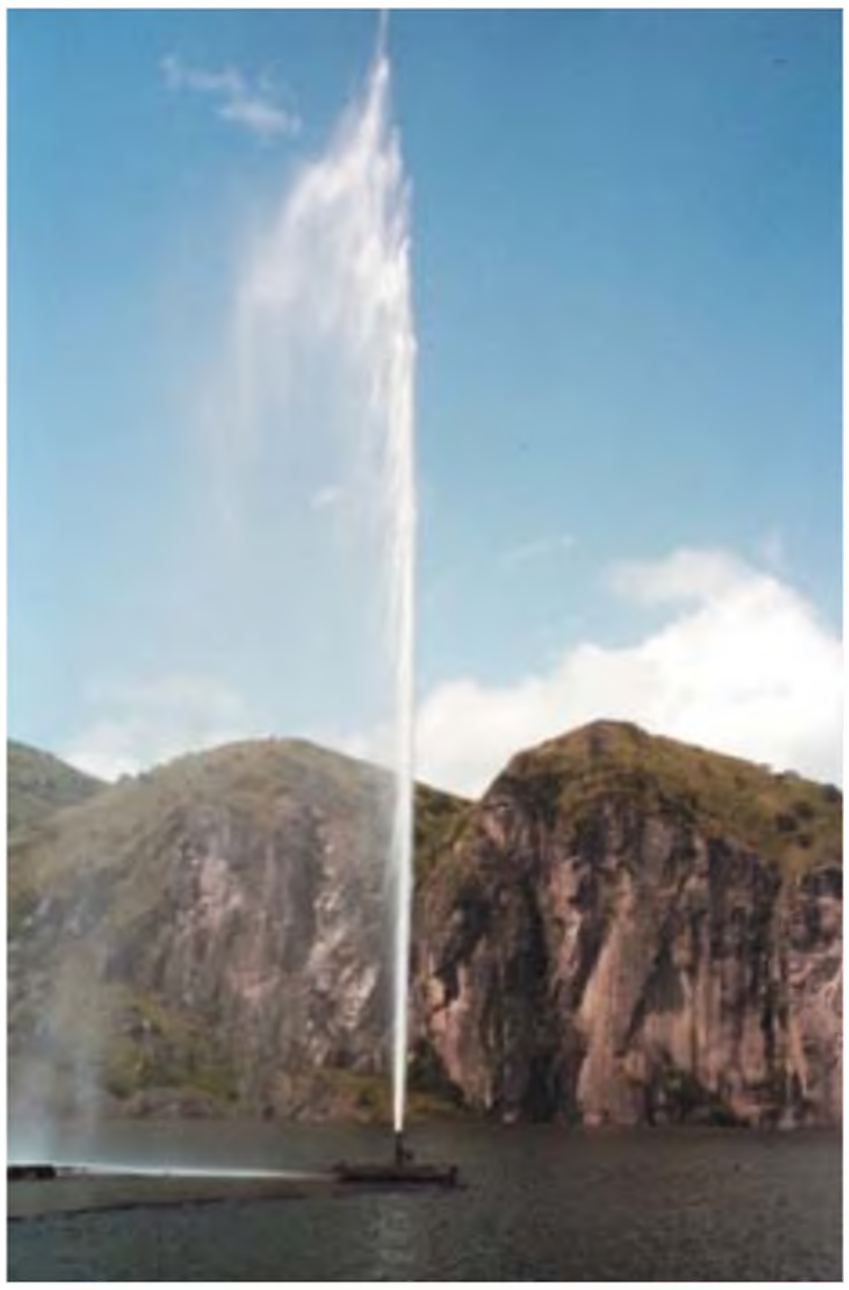
KİMYA İş Başında

Katil Göl

Felaket çok hızlı ve uyarmadan vurmuştu. 21 Ağustos 1986'da, Afrika'nın batı kıyısında küçük bir ülke olan Kamerun'daki Nyos Gölü, aniden yoğun bir karbon dioksit bulutu püskürtmüştü. Nehir vadisinden aşağıya doğru, karbon dioksit bulutu hızlanarak 1700'den fazla insanı ve çok sayıda çiftlik hayvanını boğmuştu.

Peki, bu facia nasıl olmuştur? Nyos Gölü birbirine karışmayan katmanlardan oluşmaktadır. Çözünmüş mineralleri ve CO_2 gibi gazları içeren daha derindeki yoğun çözelti, bir sınır oluşturarak yüzeydeki tatlı sudan ayrılmaktadır. CO_2 gazı, volkanik gölün tabanından yukarıya doğru sızan karbonatlı yeraltı kaynak sularından gelir. Gölün tabanındaki yüksek su basıncından dolayı, CO_2 derişimi Henry yasası'na uygun olarak tehlikeli derecede yüksek bir seviyeye çıkar. CO_2 salınımını neyin tetiklediği kesin olarak bilinmemektedir. Bir deprem, toprak kayması veya kuvvetli rüzgârların bile su katmanlarını alt üst eden dalgalar oluşturarak gölün içindeki hassas dengeyi bozmuş olabileceğine inanılmaktadır. Derin sulardan, tıpkı şişesi açıldığında meşrubatın köpürmesi gibi, çözünmüş CO_2 dışarıya fışkırmıştır. CO_2 havadan daha ağır olduğundan, yere yakın hareket etmiş ve kelimenin tam anlamıyla 15 mil uzaktaki tüm köyleri boğmuştur.

Bugün, olayın üzerinden geçen 25 yıldan sonra, bilim insanları Nyos Gölü'nün tabanındaki CO_2 derişiminin tekrar doygunluk seviyesine ulaşmasından endişelenmektedirler. Eski facianın tekrarlanmasını engellemek için, derinlerde çözünmüş CO_2'i tehlikesiz ortaya çıkarmak amacıyla, derin suyun pompalanması girişiminde bulunuldu. Bu yaklaşım, maliyetinin yüksek olmasının yanında, gölün tabanına yakın suların hareketlendirilmesiyle yüzeye doğru kontrol edilemez bir CO_2 salınımı olabileceği endişesiyle tartışılmaktadır. Ancak bu arada, doğal bir saatli bomba ilerlemektedir.



Nyos Gölü'nde çözünmüş CO_2 gazını uzaklaştırmak için dipten yüzeye doğru pompalanan derin su.

Diğer bir ilginç örnek, moleküler oksijenin kandaki çözünürlüğüdür. Normalde, oksijen gazı suda az çözünür (bak. Örnek 12.6'daki Alıştırma). Oysa hemoglobin (Hb) moleküllerinden dolayı oksijenin kandaki çözünürlüğü şaşılacak kadar yüksektir. Her hemoglobin molekülü dört oksijen molekülü bağlayabilir. Bu oksijen molekülleri metabolizmada kullanılmak üzere dokulara taşınır:

$$Hb + 4O_2 \rightleftharpoons Hb(O_2)_4$$

Bu olay, oksijen molekülünün kandaki yüksek çözünürlüğünü açıklar.

Yukarıdaki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçası, Henry yasası ile doğal bir afeti açıklamaktadır.

Kavramların Değerlendirilmesi

Suda 25 °C'de CH_4, Ne, HCl, H_2 gazlarından hangisi en yüksek Henry yasası sabitine sahiptir?

12.6 Elekrolit Olmayan Çözeltilerin Kolligatif Özellikleri

Kolligatif özellikler, *çözeltideki çözünen taneciklerin doğasına değil, sadece sayısına bağlı özelliklerdir.* Bu özelliklerin hepsi ortak bir kökene yani, ortamdaki çözünen tanecıklerinin atom, iyon ya da molekül sayısına bağlıdır. Kolligatif özellikler; buhar basıncı düşmesi, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması ve ozmotik basınçtır. Burada, elektrolitik olmayan çözeltilerin kolligatif özellikleri incelenirken, seyreltik çözeltilerinin yani derişimi $\leq 0{,}2\ M$ olan çözeltilerinin üzerinde durulacağının hatırda tutulması gerekir.

Buhar Basıncı Düşmesi

Saf sıvılara uygulandığı gibi, denge buhar basıncı kavramını gözden geçirmek için Kesim 11.8'e bakınız.

Eğer çözünen madde ***uçucu değilse*** *yani ölçülebilen bir buhar basıncı yoksa,* çözeltinin buhar basıncı daima saf çözücüsünden daha düşüktür. Bu nedenle, çözücünün buhar basıncı ile çözeltinin buhar basıncı arasındaki ilişki, çözelti içerisindeki çözünenin derişimine bağlıdır. ***Raoult***[1] ***yasası*** şöyle tanımlanabilir: *Bir çözeltideki çözücünün kısmi buhar basıncı(P_1), saf çözücünün buhar basıncı (P_1°) ile onun çözeltideki mol kesrinin (X_1)çarpımına* eşittir:

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \qquad (12.4)$$

Yalnızca tek bir çözünen içeren bir çözeltide, $X_1 = 1 - X_2$'dir. Burada X_2 çözünenin mol kesridir. Buna göre Eşitlik (12.4), X_2'ye bağlı olarak yeniden düzenlenebilir:

$$P_1 = (1 - X_2)P_1^\circ$$

veya

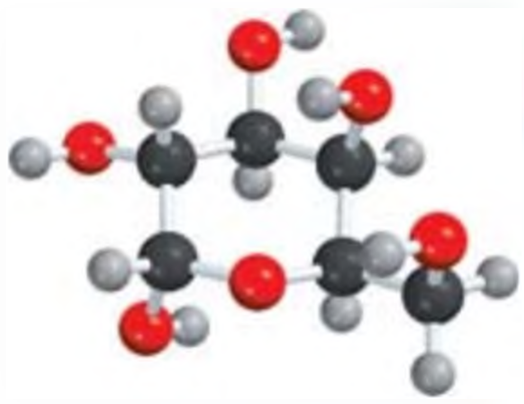
$$P_1 = P_1^\circ - X_2 P_1^\circ$$

böylece

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^\circ \qquad (12.5)$$

Çözeltideki buhar basıncı *düşmesinin* (ΔP), çözünenin türün derişimi ile (mol kesri) doğru orantılı olduğu görülmektedir.

Örnek 12.7'de Raoult yasası'nın [Eşitlik (12.5)] kullanımı verilmiştir.



$C_6H_{12}O_6$

Örnek 12.7

218 g glukozun (mol kütlesi = 180,2 g/mol) 30°C'deki 460 mL suda çözünmesiyle hazırlanan bir çözeltinin buhar basıncını hesaplayınız. Buhar basıncı düşmesi nedir? 30°C'de saf suyun buhar basıncı sayfa 199'da Çizelge 5.3'de verilmiştir. Çözeltinin yoğunluğunu 1,00 g/mL kabul ediniz.

(Devamı)

[1]François Marie Raoult (1830–1901). Fransız kimyacı. Raoult'un çalışmaları ağırlıklı olarak çözelti özellikleri ve elektrokimya üzerinedir.

İzlenecek Yol Çözeltinin buhar basıncını belirlemek için Raoult yasası [Eşitlik (12.4)] kullanılmalıdır. Glukozun uçucu olmayan bir çözünen olduğuna dikkat ediniz.

Çözüm Çözeltinin buhar basıncı (P_1) şöyle ifade edilir:

bulunması gereken

$$P_1 = X_1 P_1^\circ$$

hesaplanması istenen — verilen

Önce çözeltideki suyun ve glukozun mol sayıları hesaplanır:

$$n_1(\text{su}) = 460\ \cancel{\text{mL}} \times \frac{1{,}00\ \cancel{\text{g}}}{1\ \cancel{\text{mL}}} \times \frac{1\ \text{mol}}{18{,}02\ \cancel{\text{g}}} = 25{,}5\ \text{mol}$$

$$n_2(\text{glukoz}) = 218\ \cancel{\text{g}} \times \frac{1\ \text{mol}}{180{,}2\ \cancel{\text{g}}} = 1{,}21\ \text{mol}$$

Suyun mol kesri, X_1 şöyle bulunur:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{25{,}5\ \text{mol}}{25{,}5\ \text{mol} + 1{,}21\ \text{mol}} = 0{,}955$$

Çizelge 5.3'den 30°C'deki suyun buhar basıncı 31.82 mmHg'dır. Buna göre, glukoz çözeltisinin buhar basıncı:

$$P_1 = 0{,}955 \times 31{,}82\ \text{mmHg} = 30{,}4\ \text{mmHg}$$

Sonuçta, buhar basıncı düşmesi (31,8 − 30,4) mmHg ya da 1,4 mmHg'dır.

Kontrol Buhar basıncı düşmesini Eşitlik (12.5)'i kullanarak da hesaplayabiliriz. Glukozun mol kesri (1 − 0,955) yani 0,045'dir. Buna göre, buhar basıncı düşmesi (0,045)(31,82 mmHg) yani 1,4 mmHg'dır.

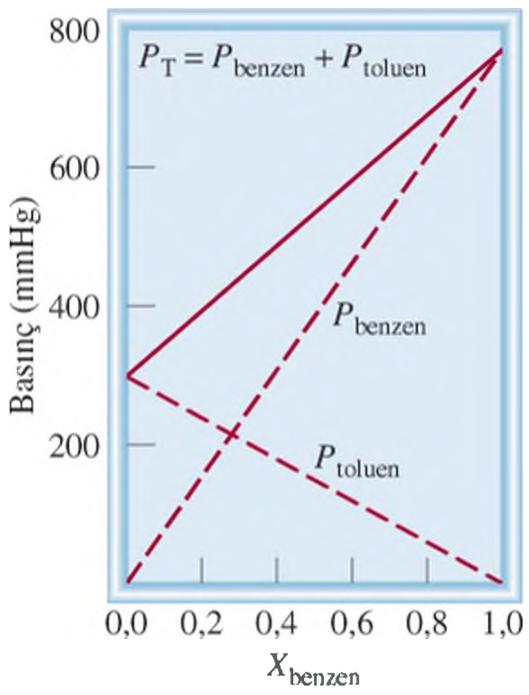
Alıştırma 35°C'de 212 mL suda 82,4 g üre (mol kütlesi = 60,06 g/mol) çözünmesiyle hazırlanan çözeltinin buhar basıncını hesaplayınız. Buhar basıncı düşmesi nedir?

Benzer problemler: 12.49, 12.50.

Çözeltinin buhar basıncı neden saf çözücüsünden daha düşüktür? Kesim 12.2'de bahsedildiği gibi, fiziksel ve kimyasal olaylardaki itici güçlerden birisi düzensizlikteki artıştır. Yani, daha büyük düzensizliğe yol açan süreç daha çok olmaya yatkındır. Buharlaşma sistemin düzensizliğini artırır. Çünkü buhar içindeki moleküller sıvı içindeki moleküllerden daha düzensizdir. Çözeltinin saf çözücüden daha düzensiz olması nedeniyle, buhar ve çözelti arasındaki düzensizlik farkı, buhar ve saf çözücü arasındakinden daha azdır. Bu nedenle, çözücü moleküllerinin bir çözeltiyi terk etme eğilimleri, saf çözücüyü terk etme eğilimlerinden daha azdır. Sonuç olarak, çözeltinin buhar basıncı çözücüsünden daha düşüktür.

Eğer bir çözeltinin her iki bileşeni de ***uçucu*** yani *ölçülebilir bir buhar basıncına sahipse* çözeltinin toplam buhar basıncı her bir bileşenin kısmi basınçlarının toplamıdır. Bu durumda Raoult yasası'na göre aşağıdaki eşitlikler yazılır:

$$P_A = X_A P_A^\circ$$
$$P_B = X_B P_B^\circ$$



Şekil 12.7 *80 °C'deki benzen-toluen çözeltisinde, benzen ve toluenin kısmi basınçlarının mol kesirlerine bağlılığı ($X_{toluen} = 1 - X_{benzen}$). Buhar basınçları Raoult yasası'na uyduğu için, bu çözelti ideal çözeltidir.*

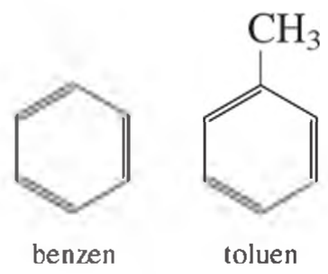
Burada P_A ve P_B, A ve B bileşenlerinin çözeltideki kısmi basınçlarını, P_A° ve P_B° saf haldeki buhar basınçlarını gösterir. X_A ve X_B ise her iki bileşenin mol kesirlerini gösterir. Toplam basınç Dalton kısmi basınçlar yasası ile verilir (bak. Kesim 5.6):

$$P_T = P_A + P_B$$

ya da

$$P_T = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

Örneğin, benzen ve toluen uçucu bileşikler olup benzer yapılardadır. Bu nedenle moleküller arası kuvvetleri benzerdir:

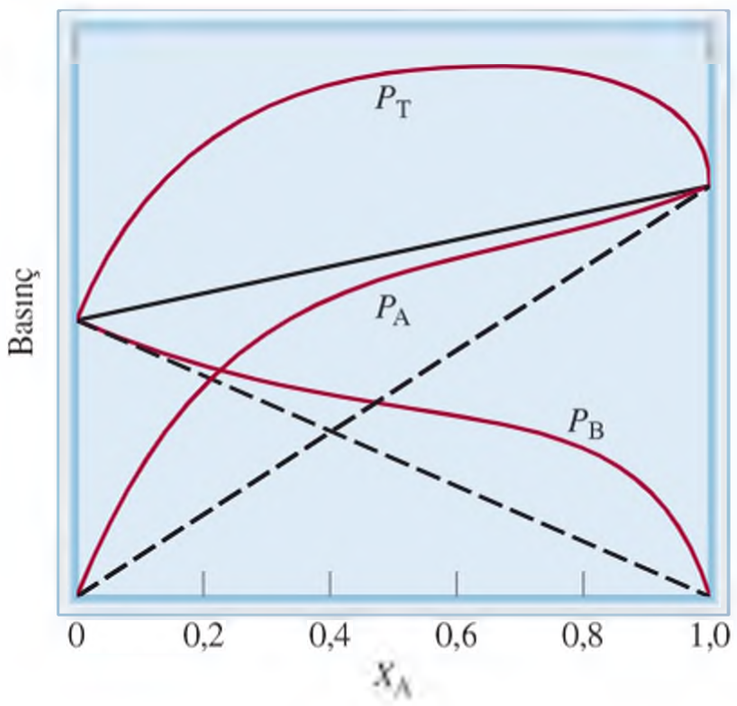


Benzen ve toluenden oluşan bir çözeltide, her bileşenin buhar basıncı Raoult yasası'na uyar. Şekil 12.7'de benzen-toluen çözeltisindeki toplam buhar basıncının çözelti bileşimine göre değişimi görülmektedir. Bu grafikte çözelti bileşimi, bileşenlerden sadece birinin (benzen) mol kesri olarak gösterilmiştir. X_{benzen} cinsinden toluenin mol kesri, $(1 - X_{benzen})$ ile verilir. *Raoult yasası'na tam olarak uyan çözeltilere* ***ideal çözeltiler*** denir. İdeal çözeltilerin en önemli özelliği çözünme ısısının, $(\Delta H_{çözelti})$ her zaman sıfır olmasıdır.

Bu açıdan çoğu çözeltiler ideal olarak davranmazlar. A ve B gibi iki uçucu madde tanımlandığında aşağıdaki iki durumu düşünebiliriz:

Durum 1: Eğer A ve B molekülleri arasındaki moleküller arası kuvvetler, A moleküllerinin kendi aralarında ve B moleküllerinin kendi arasında olan kuvvetlerden daha zayıf ise, ideal çözelti durumuna göre bu moleküllerin çözeltiden ayrılma eğilimi vardır. Bu nedenle, çözeltinin buhar basıncı Raoult yasası ile tanımlanan buhar basınçlarının toplamından daha büyüktür. Bu davranış *pozitif bir sapma* meydana getirir [Şekil 12.8(a)]. Bu durumda, çözeltinin ısısı pozitiftir (karışma, endotermik bir süreçtir).

Şekil 12.8 *İdeal olmayan çözeltiler. (a) P_T, Raoult yasası'ndan (koyu siyah çizgi) beklenenden daha büyük olduğunda pozitif sapma gözlenir (koyu kırmızı çizgi). (b) Negatif sapma. Burada P_T, Raoult yasası'ndan (koyu siyah çizgi) beklenenden daha küçüktür.*



Durum 2: Eğer A molekülleri B moleküllerini A moleküllerinin kendi aralarındaki ve B moleküllerinin kendi aralarındakinden daha çok çekerse, çözeltinin buhar basıncı Rault yasası ile tanımlanan buhar basınçlarının toplamından daha düşük olur. Bu durumda *negatif bir sapma* söz konusudur [Şekil 12.8(b)] ve çözeltinin ısısı negatiftir (karışma, ekzotermik bir süreçtir).

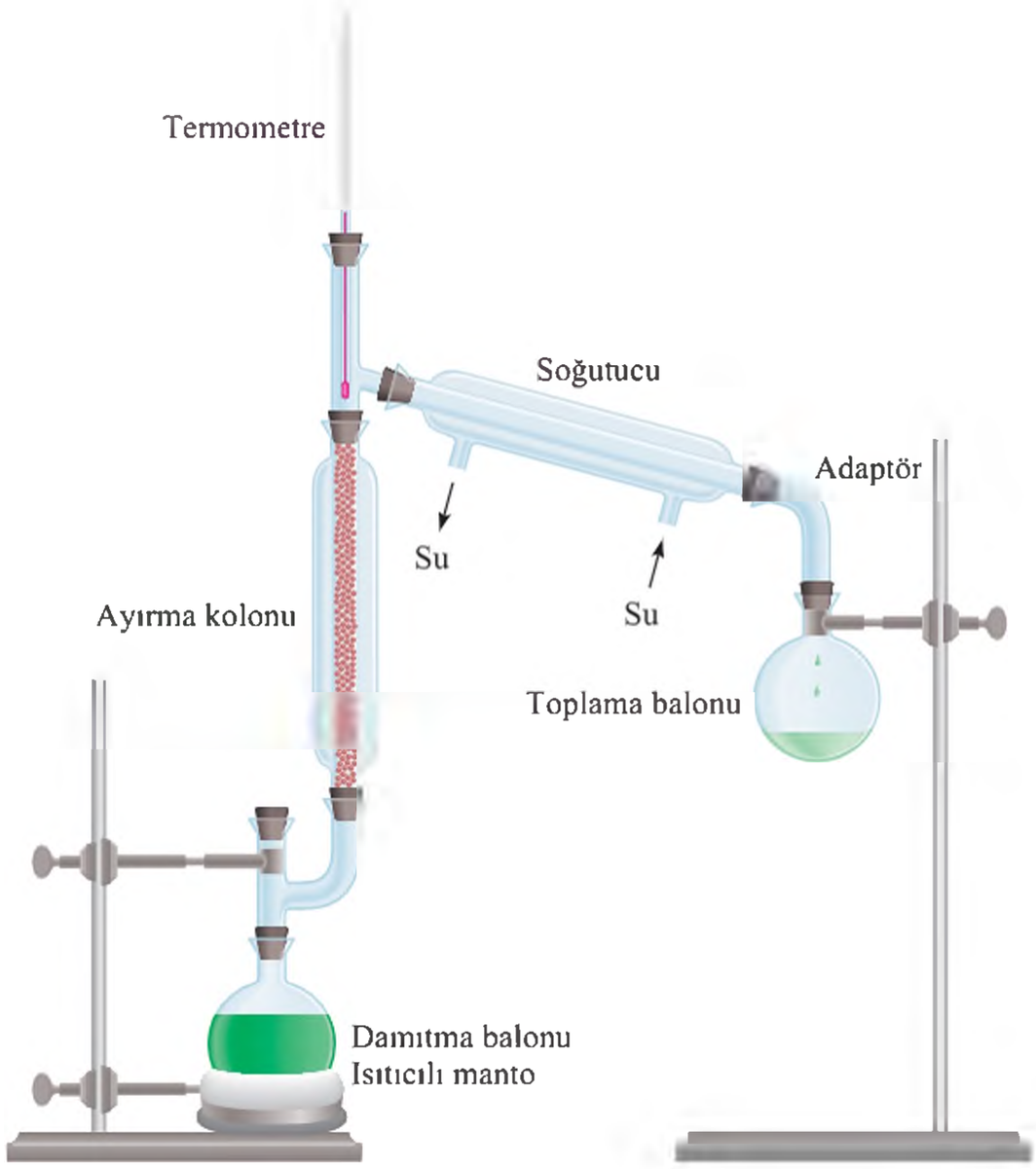
Kavramların Değerlendirilmesi

Bir çözelti, eşit mol miktarında A ve B sıvılarını içermektedir. Saf A ve B'nin belirli bir sıcaklıkta buhar basınçları sırasıyla 120 mmHg ve 180 mmHg'dır. Eğer çözeltinin buhar basıncı 164 mmHg ise, A ve B molekülleri arasındaki moleküller arası kuvvetleri, A ve B moleküllerinin kendi arasındaki moleküler arası kuvvetler ile karşılaştırdığınız zaman nasıl bir sonuç çıkarabilir siniz?

Ayrımsal Damıtma

Çözelti buhar basıncı, ayrımsal damıtma ile doğrudan ilgilidir. ***Ayrımsal damıtma***, bir *çözeltideki sıvı bileşenlerin farklı kaynama noktalarına sahip olmalarına dayanan bir ayırma işlemidir.* Ayrımsal damıtma, ayrımsal kristallenmeye biraz benzerlik göstermektedir. İki bileşenli bir sistemi, örneğin benzen-toluen karışımını ayırmak istediğinizi varsayınız. Benzen ve toluenin kaynama noktaları 80,18°C ve 110,68 °C olup aralarında oldukça fark olmasına rağmen her ikiside oldukça uçucudur. Bu iki maddeyi içeren bir çözelti kaynatıldığı zaman buhar fazı daha uçucu bileşen olan benzence daha zengindir. Eğer buhar ayrı bir kapta yoğunlaştırılırsa ve sıvı tekrar kaynatılırsa, daha yüksek derişimde benzen buhar fazında bulunacaktır. Bu işlem birçok defa tekrarlanırsa, toluenden benzenin tamamen ayrılması mümkündür.

Pratikte, kimyacılar uçucu sıvıları ayırmak için Şekil 12.9'dakine benzer bir düzeneği kullanırlar. Benzen toluen çözeltisi, küçük cam boncuklar ile doldurulmuş uzun bir kolona bağlı yuvarlak dipli balona konur. Çözelti kaynadığında buhar, kolonun alt



Şekil 12.9 *Küçük ölçekli bir ayrımsal damıtma için düzenek. Ayırma kolonu çok küçük cam bilyelerle doldurulur. Bu kolon ne kadar uzun olursa, uçucu sıvılar birbirinden o kadar tam ayrılır.*

taraflarındaki boncuklar üzerinde yoğunlaşır ve sıvı damıtma balonuna geri döner. Zamanla boncukların sıcaklığı kademeli olarak artarak, buharın yukarıya doğru yavaşça çıkmasını sağlar. Aslında bu boncuk paketleme malzemesi benzen-toluen karışımının sürekli olarak buharlaşma-yoğunlaşma adımlarına maruz kalmasına neden olur. Her bir adımda, kolondaki buharın bileşimi, daha uçucu bileşence veya düşük kaynama noktalı bileşence (bu durumda, benzen) zenginleşecektir. Kolonun tepesine doğru yükselen buhar aslen saf benzendir ve sonra bu benzen yoğunlaştırılarak ayrı bir balonda toplanır.

Ayrımsal damıtma, laboratuvarda olduğu kadar sanayide de oldukça önemlidir. Petrol sanayisi, ham petrolün bileşenlere ayrılması için büyük boyutta ayrımsal damıtma işlemleri uygulamaktadır. Bu işlem, Bölüm 24'de daha ayrıntılı olarak verilecektir.

Kaynama Noktası Yükselmesi

Bir çözeltinin kaynama noktası, buhar basıncının dış atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklıktır (bak. Kesim 11.8). Uçucu olmayan bir çözünen, çözeltinin buhar basıncını düşürdüğüne göre, kaynama noktası da bundan etkilenmelidir. Şekil 12.10, saf suyun faz diyagramını ve sulu çözeltideki değişimleri aynı grafik üzerinde göstermektedir. Sıcaklık artışı ile basıncın izlendiği bu grafikte sıcaklık ne olursa olsun bir çözeltinin buhar basıncı saf çözücüsünden daha düşük olduğundan, çözeltinin sıvı – buhar eğrisi saf çözücünün altında kalır. Sonuçta kesikli çözelti eğrisi $P = 1$ atm işaretli yatay çizgi ile saf çözücünün normal kaynama noktasından *daha yüksek* bir sıcaklıkta kesişir. Bu grafiksel analiz, çözeltinin kaynama noktasının çözücüsü olan saf sudan daha yüksek olduğunu gösterir. ***Kaynama noktası yükselmesi,*** ΔT_k, *çözeltinin kaynama noktasından* (T_k) *saf çözücünün kaynama noktasının* (T_k°) *çıkarılması ile ifade edilir:*

$$\Delta T_k = T_k - T_k^\circ$$

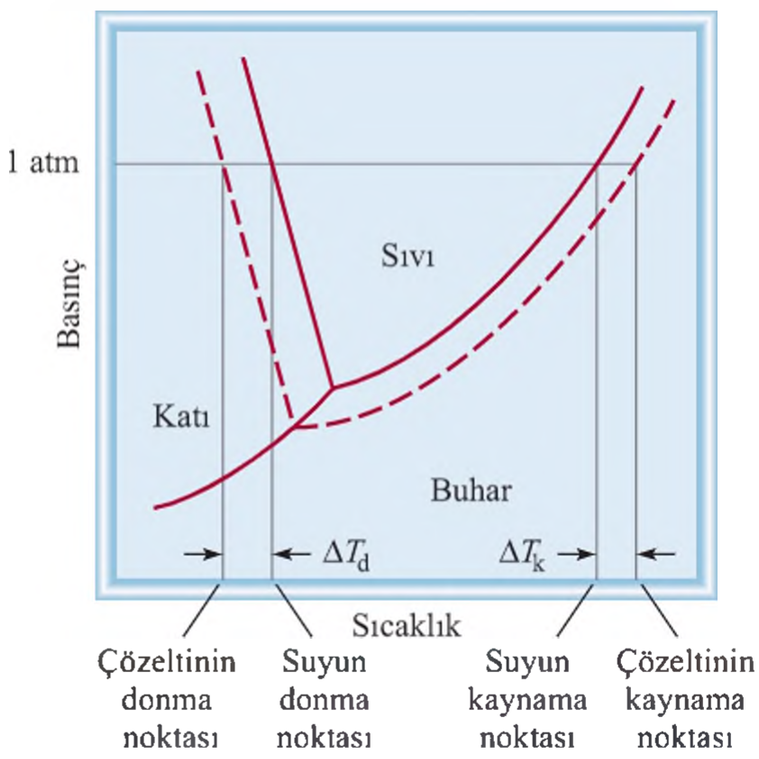
$T_k > T_k^\circ$ *olduğu için,* ΔT_k pozitif bir niceliktir.

Yeni kaynama noktasını hesaplamak için, ΔT_b'yi çözücünün normal kaynama noktası ile toplayınız.

ΔT_k, buhar basıncı düşmesi ile orantılı olduğundan, çözeltinin derişimi (molalite) ile de orantılıdır:

$$\Delta T_k \propto m$$

$$\Delta T_k = K_k m \tag{12.6}$$



Şekil 12.10 *Sulu çözeltilerin kaynama noktası yükselmesi ve donma noktası alçalmasını gösteren faz diyagramı. Kesikli eğriler çözeltiye, kesiksiz eğriler saf çözücüye aittir. Görüldüğü gibi, çözeltinin kaynama noktası saf sudan daha yüksek, donma noktası ise daha düşüktür.*

Çizelge 12.2 Bazı Çok Bilinen Sıvıların Molal Donma Noktası Alçalması ve Molal Kaynama Noktası Yükselmesi Sabitleri

Çözücü	Normal Donma Noktası (°C)*	K_d (°C/*m*)	Normal Kaynama Noktası (°C)*	K_k (°C/*m*)
Su	0	1.86	100	0,52
Benzen	5,5	5,12	80,1	2,53
Etanol	−117,3	1.99	78,4	1,22
Asetik asit	16,6	3,90	117,9	2,93
Siklohekzan	6,6	20.0	80,7	2,79

*1 atm'de ölçülmüştür.

Bu eşitlikte *m* çözeltinin molalitesi ve K_k *molal kaynama noktası yükselmesi sabitidir*. K_k'nın birimi °C/*m*'dir. Burada derişim biriminin seçimi önemlidir. Sıcaklığın sabit *tutulmadığı* bir çözeltide. molarite sıcaklık ile değiştiğinden, derişim birimi olarak molarite değil. molalite almamız gerekir.

Bazı çok bilinen çözücülerin K_k değerleri Çizelge 12.2'de verilmiştir. Molalitesi 1,00 *m* olan bir sulu çözeltinin 100,52 °C'da kaynaması gerekiğini, suyun molal kaynama noktası yükselme sabitini kullanarak Eşitlik 12.6 yardımıyla bulabilirsiniz.

Donma Noktası Alçalması

Bilim ile uğraşmayanlar kaynama noktası yükselmesi olgusundan ebediyen habersiz olabilirken. soğuk iklimde yaşayan dikkatli bir gözlemci donma noktası alçalmasına aşinadır. Örneğin, donmuş yollar ve yaya kaldırımları üzerindeki buz, NaCl ya da $CaCl_2$ gibi tuzlar serpildiğinde erir. Bu durumda suyun donma noktası düşer ve erime olayı gerçekleşir.

Şekil 12.10'da görüldüğü gibi çözeltinin buhar basıncının düşmesi katı–sıvı eğrisini sola doğru kaydırmaktadır. Sonuç olarak. çözeltiye ait kesikli çizgi yatay çizgiyi (1 atm) suyun donma noktasından daha *düşük* bir sıcaklıkta kesmektedir. ***Donma noktası alçalması yani*** ΔT_d, *saf çözücünün donma noktasından* (T_d°) *çözeltinin donma noktasının* (T_d) *çıkarılması şeklinde tanımlanır:*



Uçakların buzlanmasının önlenmesi, donma noktası alçalmasına dayanmaktadır.

$$\Delta T_d = T_d^\circ - T_d$$

Yeni donma noktasını hesaplamak için, ΔT_d'yi çözücünün normal donma noktasından çıkarınız.

$T_d^\circ > T_d$ *olduğu için,* ΔT_d pozitif bir niceliktir. ΔT_d, buhar basıncı düşmesi ile orantılı olduğundan. çözeltinin derişimi (molalite) ile de orantılıdır.

$$\Delta T_d \propto m$$

$$\Delta T_d = K_d m \qquad (12.7)$$

Burada *m* çözünenin molalite cinsinden derişimi ve K_d, molal *donma noktası alçalması sabitidir* (bak. Çizelge 12.2). K_k gibi K_d'nin birimi de °C/*m*'dir.

Donma noktası alçalmasının nitel açıklaması şöyledir: Donma, düzensiz bir durumdan düzenli bir duruma geçişi içermektedir ve bu geçişte sistemden enerji uzaklaşmaktadır. Çünkü çözelti çözücüden daha düzensiz olduğundan, düzenli hale gelmesi için saf çözücüye göre daha fazla enerji uzaklaştırılması gerekir. Bu yüzden, çözelti çözücüden daha düşük bir donma noktasına sahiptir. Bir çözelti donduğunda, ayrılan katının çözücü bileşen olduğuna dikkat ediniz.

Kaynama noktası yükselmesinin oluşması için çözünen uçucu olmamalıdır. Ancak donma noktası alçalmasına için böyle bir sınırlama yoktur. Örneğin. 65°C'de kayna-

yan ve oldukça uçucu bir sıvı olan metanol (CH_3OH), bazen otomobil radyatörlerinde antifriz olarak kullanılabilir.

Donma noktası alçalmasının pratik uygulaması Örnek 12.8'de gösterilmiştir.



Soğuk iklim bölgelerindeki, araba radyatörlerinde kışın antifriz kullanılmalıdır.

Örnek 12.8

Etilen glikol (EG) yani $CH_2(OH)CH_2(OH)$ yaygın olarak kullanılan bir otomobil antifrizidir. Bu madde suda çözünür ve uçuculuğu oldukça azdır (k.n. 197°C). 2505 g suda 651 g etilen glikol içeren bir çözeltinin donma noktasını hesaplayınız. Yazın arabanızın radyatöründe bu madde kalabilir mi? Etilen glikolün mol kütlesi 62,01 g'dır.

İzlenecek Yol Bu soruda, çözeltinin donma noktasındaki alçalmanın bulunması istenmektedir.

$$\Delta T_d = K_d m$$

(K_d: sabit; ΔT_d: hesaplanması istenen; m: bulunması gereken)

Önce, verilen bilgilerden çözeltinin molalitesini hesaplayabiliriz. Suyun K_d'sini Çizelge 12.2'den bulabiliriz.

Çözüm Çözeltinin molalitesini hesaplamak için, EG'nin mol sayısını ve çözücünün kilogram cinsinden kütlesini bilmemiz gerekir. EG'nin mol sayısını ve çözücünün kütlesini (2.505 kg) kullanarak molaliteyi aşağıdaki gibi hesaplarız:

$$651 \text{ g EG} \times \frac{1 \text{ mol EG}}{62,07 \text{ g EG}} = 10,5 \text{ mol EG}$$

$$m = \frac{\text{çözünenin molü}}{\text{çözücünün kütlesi(kg)}}$$

$$= \frac{10,5 \text{ mol EG}}{2,505 \text{ kg } H_2O} = 4,19 \text{ mol EG/kg } H_2O$$

$$= 4,19\ m$$

Eşitlik (12.7) ve Çizelge 12.2'den

$$\Delta T_d = K_d m$$
$$= (1,86°C/m)(4,19\ m)$$
$$= 7,79°C$$

Saf su 0°C'da donduğundan, çözelti 0 −7,79 °C yani −7,79 °C'da donacaktır. Kaynama noktası yükselmesini de aynı yolla aşağıdaki gibi hesaplarız:

$$\Delta T_b = K_b m$$
$$= (0,52°C/m)(4,19\ m)$$
$$= 2,2°C$$

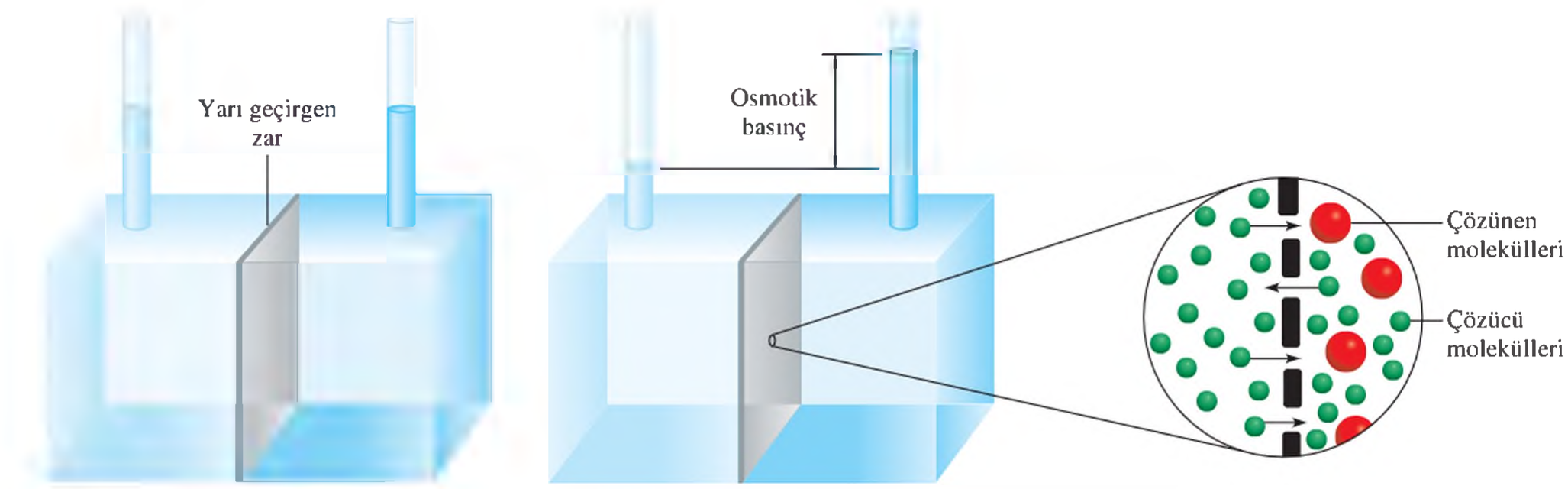
Çözelti (100 + 2,2)°C ya da 102,2°C'da kaynayacağından, yazın da araba radyatöründe bu antifrizin kalması tercih edilir.

Alıştırma 3202 g suda 478 g etilen glikol içeren bir çözeltinin donma ve kaynama noktasını hesaplayınız.

Benzer problemler: 12.56, 12.59.

Kavramların Değerlendirilmesi

Örneğin benzende çözünmüş naftalını esas alarak, sulu olmayan çözeltiler için Şekil 12.10'a benzer bir faz diyagramı çiziniz. Bu durumda donma noktası alçalması ve kaynama noktası yükselmesi hala geçerli olabilir mi?



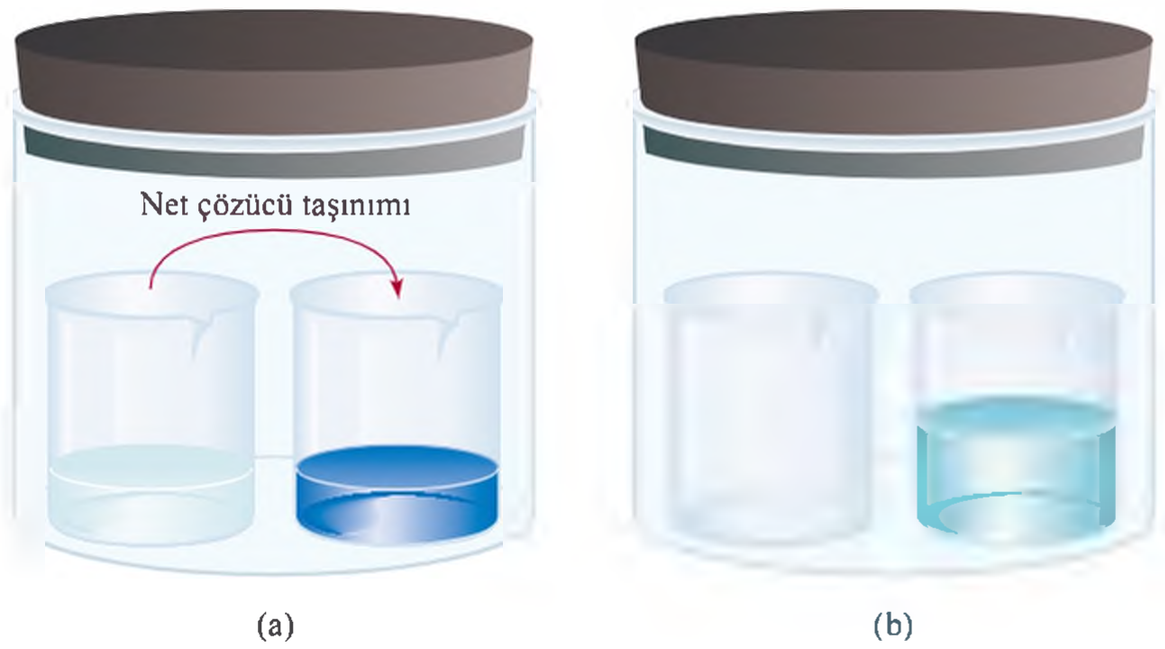
Şekil 12.11 *Ozmotik basınç. (a) Saf çözücü (sol) ve çözelti (sağ) seviyeleri başlangıçta eşittir. (b) Ozmos esnasında, çözücünün soldan sağa net akışının bir sonucu olarak, çözelti tarafındaki seviye yükselir. Ozmotik basınç, denge anında sağ tüpteki sıvı sütun tarafından uygulanan hidrostatik basınca eşittir. Saf çözücü yerine, sağdakinden daha seyreltik bir çözelti konulduğu zaman da aynı etki meydana gelir.*

Ozmotik Basınç

Animasyon
Ozmos

Birçok kimyasal ve biyolojik olay ***ozmos*** olayına, yani *çözücü moleküllerinin gözenekli bir zar boyunca seyreltik çözeltiden derişik çözeltiye doğru seçimli olarak geçişine dayanır*. Şekil 12.11 bu olayı açıklamaktadır. Düzeneğin sol bölmesi saf çözücü, sağ bölmesi ise bir çözelti içermektedir. Bu iki bölme, *çözücü moleküllerinin geçmesine izin veren ancak çözünen moleküllerinin geçişini engelleyen bir* ***yarı geçirgen zarla*** ayrılmıştır. Başlangıçta iki tüp içindeki sıvı seviyeleri eşittir [bak. Şekil 12.11 (a)]. Bir süre sonra, sağ tüpteki seviye yükselmeye başlar ve bu durum dengeye erişilinceye kadar devam eder. Bu çözeltinin ***ozmotik basıncı*** **(π),** *ozmosu durdurmak için gerekli* basınçtır. Şekil 12.11 (b)'de gösterildiği gibi bu basınç son sıvı seviyeleri arasındaki farkdan doğrudan ölçülebilir.

Bu durumda, suyun soldan sağa doğru kendiliğinden hareket etmesine sebep olan nedir? Saf suyun ve çözeltideki suyun buhar basınçlarını karşılaştıralım (bak. Şekil 12.12). Saf suyun buhar basıncı daha yüksek olduğundan, suyun soldaki beherden sağdakine net bir transferi vardır. Yeterli zaman verildiğinde bu transfer su bitene kadar devam edecektir. İşte ozmos esnasında da benzer bir güç saf suyun çözelti tarafına doğru hareketine neden olur.



Şekil 12.12 *(a) Kabın içinde eşit olmayan buhar basınçları soldaki beherden (saf su içeren) sağdakine (çözelti içeren) net bir su aktarımına yol açar. (b) Dengede, soldaki beherdeki suyun tamamı sağdaki behere aktarılmıştır. Çözücü aktarımını sağlayan bu itici güç, Şekil 12.11'de gösterilen ozmos olayına benzer.*

Bir çözeltinin ozmotik basıncı;

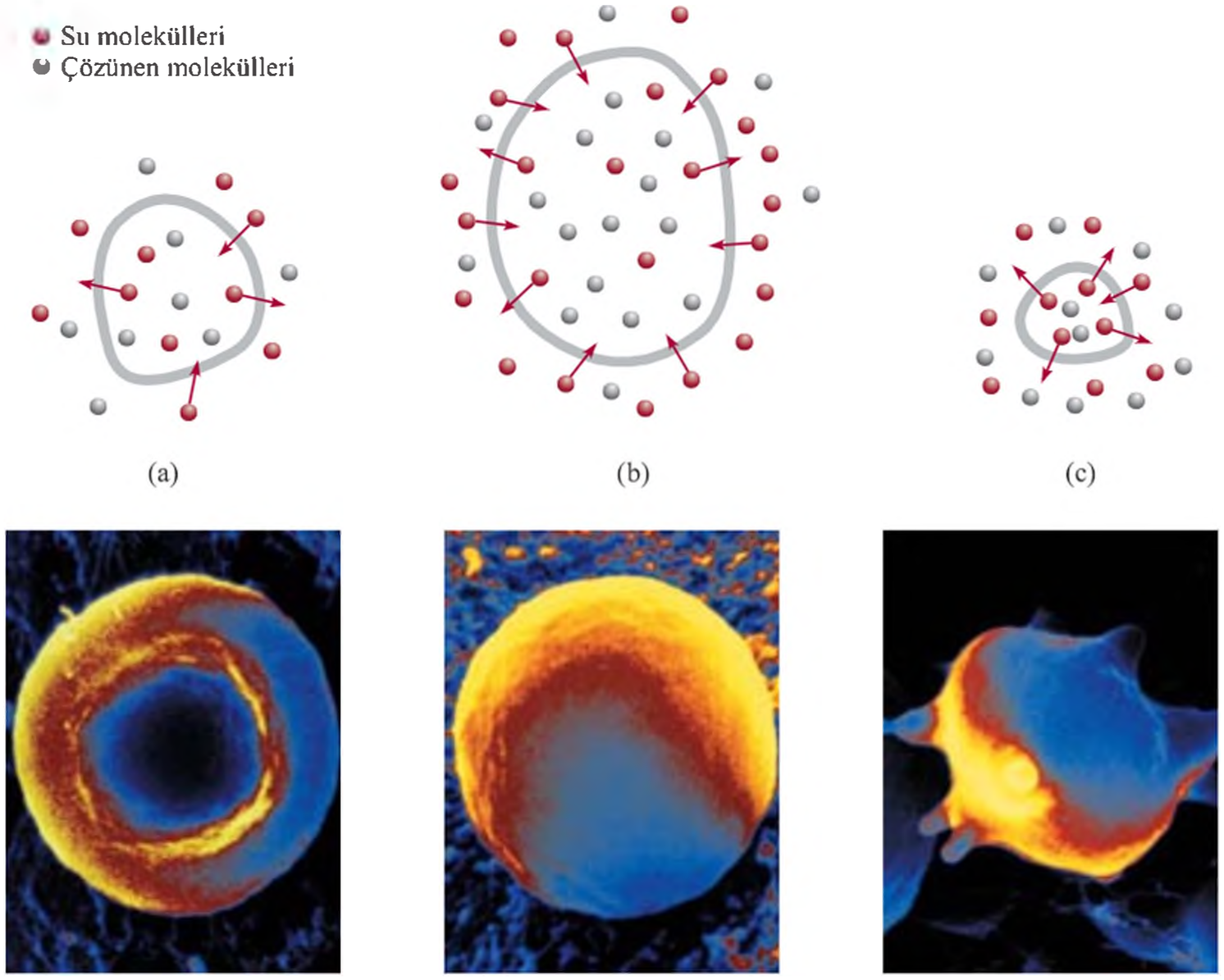
$$\pi = MRT \tag{12.8}$$

eşitliği ile verilir. Burada, M çözeltinin molaritesi, R gaz sabiti (0,0821 L · atm/K · mol) ve T mutlak sıcaklıktır. Ozmotik basınç, π, atmosfer cinsinden ifade edilir. Ozmotik basınç ölçümleri sabit sıcaklıkta yapıldığından, burada derişim molalite yerine molarite olarak alınır.

Kaynama noktası yükselmesi ve donma noktası alçalması gibi, ozmotik basınç da çözeltinin derişimiyle doğru orantılıdır. Bu durum beklediğimiz bir olaydır. Bütün koligatif özelliklerin sadece çözeltideki çözünen taneciklerinin sayısına bağlı olduğu unutulmamalıdır. Eğer iki çözelti eşit derişimde ve aynı ozmotik basınçta ise bu çözeltilerin *izotonik* olduğu söylenir. Eğer iki çözeltinin ozmotik basınçları eşit değilse, daha yüksek derişimli çözelti *hipertonik,* daha seyreltik çözelti *hipotonik* (Şekil 12.13) olarak adlandırılır.

Ozmos yaygın ve çok iyi bilinen bir olay olmakla beraber, yarı geçirgen zarın bazı molekülleri alıkoyup, diğer moleküllerin geçişine nasıl izin verdiği genellikle az bilinir. Bu çoğu kez bir tanecik boyutu olayıdır. Yarı geçirgen zar sadece çözücü moleküllerinin geçişine izin verecek kadar küçük gözeneklere sahip olabilmektedir. Bazen zarın bu seçiciliğini farklı bir mekanizma sağlayabilmektedir. Örneğin, çözücünün zar içindeki yüksek "çözünürlüğü"de yarı geçirgen zarın bu seçiciliğini sağlayabilir.

Ozmotik basınç olgusu, çok ilginç uygulamalarda kendini gösterir. Dış çevreye karşı yarı geçirgen bir zar ile korunan, alyuvar içeriğini araştırmak için, biyokimyacılar hemoliz olarak adlandırılan bir teknik kullanırlar. Bu işlemde, alyuvarlar bir hipotonik çözelti içerisine konur. Hipotonik çözelti hücrenin içinden daha düşük derişimli



Şekil 12.13 *Hücre,(a) izotonik çözeltide (b) hipotonik çözeltide ve (c) hipertonik çözeltide. Hücre (a)'da değişikliğe uğramaz, (b)'de şişer ve (c)'de büzüşür. (d) Soldan sağa doğru: izotonik çözelti, hipotonik çözelti ve hipertonik çözelti içerisinde bir alyuvar hücresi.*

olduğundan. Şekil 12.13 (d)'de gösterildiği gibi su, hücre içine doğru hareket eder. Bu yolla hücreler şişer ve sonunda patlar, hemoglobin ve diğer moleküller serbest kalır.

Ev yapımı reçel ve marmelatın korunması, ozmotik basıncın uygulamasına başka bir örnektir. Çok miktardaki şeker, gıda zehirlenmesine neden olabilecek bakterileri öldürdüğü için reçele eklenen şekerin büyük bir miktarı, gerçekte koruma işlemi amaçlıdır. Şekil 12.13 (c)'de görüldüğü gibi, bir bakteri hücresi hipertonik (yüksek derişimli) bir şeker çözeltisi içindeyken, ozmos yoluyla bakteri hücresindeki su dışarıya çıkarak yüksek derişimli çözeltiye yönelir. *Krenasyon* olarak bilinen bu işlem hücrenin büzülmesine ve sonunda işlevinin durmasına neden olur. Aynı şekilde, meyvelerin doğal asitliği de bakterilerin büyümesini önler.

Ozmotik basınç aynı zamanda bitkilerde suyun köklerden yukarıya doğru taşınması için kullanılan başlıca olaydır. *Terleme* olarak adlandırılan bir işlemde, yapraklar sürekli havaya doğru su kaybettiklerinden, yaprak sıvısındaki çözünen madde derişimi artar. Su ağacın gövdesinden, dallarından ve saplarından ozmotik basınç ile iletilir. Yaklaşık 120 m boya erişebilen Kaliforniya kızıl kereste ağaçlarının tepesindeki yapraklara kadar suyun taşınabilmesi için gereklı basınç 10–15 atm'e kadar çıkar. (Suyun sadece birkaç santimetre yukarıya yükselmesine neden olan kapiler etki. Kesim 11.3'de anlatılmıştır.)

Ozmotik basınç ölçümünün bir çözeltinin derişimini bulmak için kullanılabileceği Örnek 12.9'da gösterilmektedir.



Kaliforniya kızılağacı.

Örnek 12.9

Deniz suyunun ortalama ozmotik basıncı Şekil 12.11'de gösterilen düzenekle 25°C'de 30 atm olarak ölçülmüştür. Deniz suyu ile izotonik olan sakkarozun ($C_{12}H_{22}O_{11}$) sulu çözeltisinin molar derişimini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Sakkaroz çözeltisinin deniz suyu ile izotonik olduğunu söylediğimizde, bu iki çözeltinin ozmotik basınçları hakkında ne sonuca varabiliriz?

Çözüm Sakkaroz çözeltisi deniz suyu ile izotonik olduğuna göre, aynı ozmotik basınca, 30,0 atm'e sahip olması gerekir. Eşitlik 12.8'i kullanılarak aşağıdaki sonucu buluruz.

$$\pi = MRT$$

$$M = \frac{\pi}{RT} = \frac{30{,}0 \text{ atm}}{(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}$$

$$= 1{,}23 \text{ mol/L}$$

$$= 1{,}23\ M$$

Alıştırma 16 °C'de 0.884 *M* üre çözeltisinin ozmotik basıncı(atm) nedir?

Benzer problem: 12.63.

Kavramların Değerlendirilmesi

Belirli bir sıcaklıkta deniz suyu örneğinin ozmotik basıncının 25 atm olduğu ifade edilirse, bu ne anlama gelmektedir?

Mol Kütlesinin Belirlenmesinde Kolligatif Özelliklerin Kullanılması

Elektrolit olmayan çözeltilerin kolligatif özellikleri, çözünen maddenin mol kütlesini belirlemekte kullanılabilir. Kuramsal olarak, dört kolligatif özellikten herhangi biri bu amaç için uygundur. Ancak pratikte, donma noktası alçalması ve ozmotik basınç daha

belirgin değişmeler göstermesi nedeniyle mol kütlesi tayininde kullanılır. İşlem aşağıdaki gibi uygulanır. Deneysel olarak tayin edilen donma noktası alçalması veya ozmotik basınçtan, çözeltinin molaritesi veya molalitesi hesaplanabilir. Çözünen maddenin kütlesi bilinirse, mol kütlesi Örnek 12.10 ve 12.11'de gösterildiği gibi tayin edilebilir.

Örnek 12.10

Kaba formülü C_5H_4 olan bir bileşiğin 7,85 gramlık örneği 301 gram benzende çözülmüştür. Bu çözeltinin donma noktası, saf benzenin donma noktasından 1.05°C düşüktür. Bu bileşiğin mol kütlesi ve molekül formülü nedir?

İzlenecek Yol Bu problemin çözümü üç basamakta gerçekleştirilir. Önce, donma noktası alçalmasından çözeltinin molalitesini hesaplarız. Sonra, molaliteden 7,85 gram bileşiğin mol sayısını ve buradan da bileşiğin mol kütlesini belirleriz. Son olarak, deneysel mol kütlesi ile kaba mol kütlesini karşılaştırarak molekül formülüne ulaşırız.

Çözüm Bileşiğin mol kütlesini hesaplamak için çevrimlerin sırası şöyledir:

$$\text{donma noktası alçalması} \longrightarrow \text{molalite} \longrightarrow \text{mol sayısı} \longrightarrow \text{mol kütlesi}$$

Birinci basamak, çözeltinin molalitesinin hesaplanmasıdır. Eşitlik (12.7) ve Çizelge 12.2'den

$$\text{molalite} = \frac{\Delta T_d}{K_d} = \frac{1{,}05°\text{C}}{5{,}12°\text{C}/m} = 0{,}205\ m$$

1 kg çözücüde 0,205 mol çözünen madde olduğundan, 301 g veya 0,301 kg çözücüdeki çözünenin mol sayısı şöyle bulunur:

$$0{,}301\ \text{kg} \times \frac{0{,}205\ \text{mol}}{1\ \text{kg}} = 0{,}0617\ \text{mol}$$

Buradan çözünenin mol kütlesi aşağıdaki gibi hesaplanır:

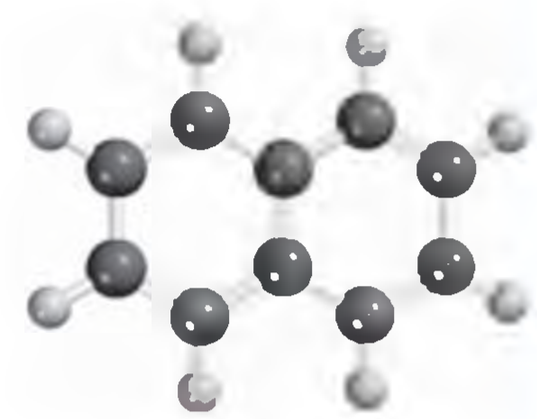
$$\text{mol kütlesi} = \frac{\text{bileşiğin gramı}}{\text{bileşiğin molü}} = \frac{7{,}85\ \text{g}}{0{,}0617\ \text{mol}} = 127\ \text{g/mol}$$

Şimdi molekül formül kütlesinin, kaba molekül formül kütlesine oranını bulabiliriz:

$$\frac{\text{mol kütlesi}}{\text{kaba mol kütlesi}} = \frac{127\ \text{g/mol}}{64\ \text{g/mol}} \approx 2$$

Buna göre, molekül formülü $(C_5H_4)_2$ yani $C_{10}H_8$'dir (naftalin).

Alıştırma 0,85 gram bir organik bileşiğin 100,0 g benzende çözünmesiyle oluşan çözelti 5,16 °C'da donmaktadır. Çözeltinin molalitesi ve çözünenin mol kütlesi nedir?



$C_{10}H_8$

Benzer problem: 12.57.

Örnek 12.11

35,0 gram hemoglobin (Hb), yeterli miktarda suda çözülerek 1 L'lik bir çözelti hazırlanmıştır. Eğer çözeltinin ozmotik basıncı 25°C'de 10,0 mmHg ise hemoglobinin mol kütlesi nedir?

İzlenecek Yol Hb'nin mol kütlesinin hesaplanması isteniyor. Çözüm basamakları Örnek 12.10'da verilen basamaklarla benzerdir. Çözeltinin ozmotik basıncından, molaritesini hesaplarız. Sonra molariteden, 35,0 g Hb'nin mol sayısını ve buradan da mol kütlesini belirleriz. π ve sıcaklık için hangi birimleri kullanmalıyız?

Çözüm Dönüşümlerin sırası aşağıdaki gibidir:

$$\text{ozmotik basınç} \longrightarrow \text{molarite} \longrightarrow \text{mol sayısı} \longrightarrow \text{mol kütlesi}$$

İlk önce Eşitlik 12.8'i kullanarak molariteyi hesaplayalım.

$$\pi = MRT$$

$$M = \frac{\pi}{RT}$$

$$= \frac{10{,}0 \text{ mmHg} \times \dfrac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}}{(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}$$

$$= 5{,}38 \times 10^{-4} M$$

Çözeltinin hacmi 1 L olduğundan $5{,}38 \times 10^{-4}$ mol Hb içermelidir. Bu miktarı mol kütlesini hesaplamak için kullanabiliriz:

$$\text{Hb'nin molü} = \frac{\text{Hb'nin kütlesi}}{\text{Hb'nin mol kütlesi}}$$

$$\text{Hb'nin mol kütlesi} = \frac{\text{Hb'nin kütlesi}}{\text{Hb'nin molü}}$$

$$= \frac{35{,}0 \text{ g}}{5{,}38 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$= 6{,}51 \times 10^{4} \text{ g/mol}$$

Alıştırma 2,47 gram bir organik polimer içeren 202 mL benzen çözeltisi 21°C'de 8,63 mmHg'lik ozmotik basınca sahiptir. Polimerin mol kütlesini hesaplayınız.

Benzer problemler: 12.64, 12.66.

Örnek 12.11'de verilen 10,0 mmHg gibi bir basınç tam ve doğru olarak ölçülebilir. Bu nedenle, proteinlerde olduğu gibi çok büyük moleküllerin mol kütleleri ozmotik basınç ölçümleri ile kolaylıkla belirlenebilir. Ozmotik basınç yönteminin, donma noktası alçalması yöntemine göre çok daha pratik ve uygunlanabilir olduğunu görmek için aynı hemoglobin çözeltisinin donma noktasındaki değişimi hesaplayalım. Bir sulu çözelti epeyce seyreltikse, molar derişim yaklaşık olarak molalıteye eşit olur. (Eğer sulu çözeltinin yoğunluğu 1 g/mL ise molarite, molaliteye eşit olacaktır.) Buna göre Eşitlik12.7'den:

Civanın yoğunluğu 13,6 g/mL' dir. Buna göre, 10 mmHg, suyun bir kolonda 13,6 cm yükselmesine karşılık gelir.

$$\Delta T_d = (1{,}86°\text{C}/m)(5{,}38 \times 10^{-4}\, m)$$

$$= 1{,}00 \times 10^{-3}°\text{C}$$

Görüldüğü gibi donma noktasında bir derecenin binde biri kadarlık alçalma, duyarlı ve doğru bir ölçüm yapmak için çok küçük bir sıcaklık değişimidir. Bu nedenle,

donma noktası alçalması yöntemi, iyi çözünen ve mol kütlesi 500 g'dan az olan küçük moleküllerin mol kütlesinin belirlenmesinde daha uygundur. Çünkü bunların çözeltilerinin donma noktası ölçülebilecek kadar alçalır.

12.7 Elektrolit Çözeltilerin Kolligatif Özellikleri

Elektrolitlerin kolligatif özellikleri, elektrolit olmayanların kolligatif özellikleri için kullanılan yöntemden biraz daha farklıdır. Bunun nedeni, bu elektrolitlerin çözelti içerisinde iyonlara ayrışmasıdır. Bir elektrolit bileşik çözündüğü zaman, bileşiğin bir birimi iki veya daha fazla iyona ayrışır (Bunun bir çözeltinin kolligatif özelliklerini belirleyen, çözünen taneciklerin toplam sayısı olduğunu hatırlayınız.). Örneğin NaCl'ün her birimi Na^+ ve Cl olmak üzere iki iyona ayrışır. Bu yüzden, 0,1 *m* NaCl çözeltisinin kolligatif özellikleri, sakkaroz gibi elektrolit olmayan bir bileşiğin 0,1 *m* çözeltisinin kolligatif özelliklerinin iki katı büyüklüğünde olmalıdır. Benzer şekilde, 0.1 *m* $CaCl_2$ çözeltisinin donma noktası alçalmasının, 0.1 *m* sakkaroz çözeltisinin 3 katı kadar olması beklenir. Çünkü her bir $CaCl_2$, 3 iyon oluşturmaktadır. Bu etkiyi hesaplamak için ***van't Hoff*[†] *faktörü*** olarak adlandırılan aşağıdaki bağıntıyı yazarız:

$$i = \frac{\text{ayrışmadan sonra çözeltideki gerçek tanecik sayısı}}{\text{başlangıçta çözeltideki çözünmüş formül birimi sayısı}} \qquad (12.9)$$

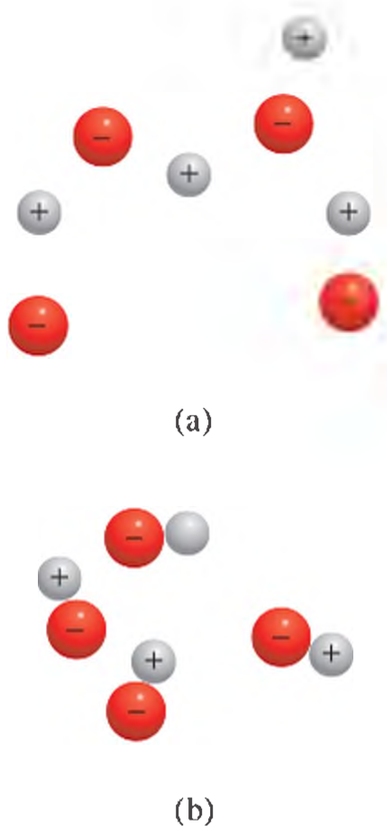
NaCl veya KNO_3'ın her birimi ayrışarak iki iyon (i = 2) verir; Na_2SO_4 veya $MgCl_2$'ün her birimi ayrışarak üç iyon (i = 3) verir.

Bu nedenle, elektrolit olmayan maddelerin hepsi için i değeri 1 olmalıdır. NaCl ve KNO_3 gibi kuvvetli elektrolitler için i = 2, Na_2SO_4 ve $MgCl_2$ gibi kuvvetli elektrolitler için ise i = 3'tür. Sonuç olarak, kolligatif özellikler için önceki eşitlikler yeniden düzenlenmelidir:

$$\Delta T_k = iK_k m \qquad (12.10)$$

$$\Delta T_d = iK_d m \qquad (12.11)$$

$$\pi = iMRT \qquad (12.12)$$



Şekil 12.14 *Çözeltideki (a) serbest iyonlar, (b) iyon çiftleri. Böyle bir iyon çifti net yük taşımaz ve dolayısıyla çözelti içinde elektriği iletemez.*

Gerçekte, çok yüksek derişimlerdeki anyon ve katyonlar arasında güçlü elektrostatik kuvvetler oluştuğundan, elektrolit çözeltilerinin kolligatif özellikleri genellikle beklenenden daha küçüktür. *Bir anyon ve bir katyonun elektrostatik kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla meydana gelen tanecik çiftine* ***iyon çifti*** *denir*. İyon çifti oluşumunun çözeltideki taneciklerin sayısını azaltması, özellikle derişik çözeltilerde kolligatif özelliklerde bir azalmaya neden olur (Şekil 12.14). Mg^{2+}, Al^{3+}, SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} gibi çok yüklü iyonlar içeren elektrolitler, NaCl ve KNO_3 gibi, tek yüklü iyonlar içeren elektrolitlerden daha fazla iyon çifti oluşturma eğilimine sahiptirler.

Çizelge 12.3'de, deneysel olarak ölçülen i değeri ve ayrışmanın tam olduğu kabul edilerek hesaplanan i değerleri verilmiştir. Görüldüğü gibi verilen derişimlerde iyon çifti oluşumu sözkonusu olduğundan bazı değerler birbirine çok yakın, ancak eşit değildir.

[†]Jacobus Hendricus van't Hoff (1852–1911). Hollandalı kimyacı. Zamanının en önde gelen kimyacılarından biridir. van't Hoff, termodinamik, molekül yapısı ve optikçe aktiflik ve çözelti kimyası üzerine önemli çalışmalar yapmıştır. 1901'de Kimyada ilk Nobel Ödülü'nü almıştır.

Çizelge 12.3 0,0500 M Elektrolit Çözeltilerin 25 °C'de van't Hoff Faktörleri

Elekrolit	*i* (Ölçülen)	*i* (Hesaplanan)
Sakkaroz*	1.0	1.0
HCl	1.9	2.0
NaCl	1.9	2.0
$MgSO_4$	1.3	2.0
$MgCl_2$	2.7	3.0
$FeCl_3$	3.4	4.0

*Sakkaroz elektrolit değildir. Burada sadece karşılaştırma için alınmıştır.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda verilen her bir şıktaki bileşiklerden hangisinin suda iyon çifti oluşturma eğilimi daha fazladır, gösteriniz: (a) NaCl veya Na_2SO_4, (b) $MgCl_2$ veya $MgSO_4$, (c) LiBr veya KBr.

Örnek 12.12

0,010 *M* potasyum iyodür (KI) çözeltisinin 25°C'deki ozmotik basıncı 0.465 atm'dir. Bu derişimde KI için van't Hoff faktörünü hesaplayınız.

İzlenecek Yol KI'nın kuvvetli elektrolit olduğuna dikkat ediniz. Bu durumda, çözeltide tamamen ayrışmasını bekleriz ($i = 2$). Eğer bu doğruysa, ozmotik basıncı şöyle olmalıydı:

$$2(0{,}010\,M)(0{,}0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K}) = 0{,}489\ \text{atm}$$

Ancak ölçülen ozmotik basınç sadece 0.465 atm'dir. Yani, hesaplanan ozmotik basınçtan daha küçüktür. Bu durum çözeltideki çözünen taneciklerinin (K^+ ve I^- iyonları) sayısını azaltan bir iyon çifti oluşumunu gösterir.

Çözüm Eşitlik (12.12)'den *i* hesaplanır:

$$i = \frac{\pi}{MRT}$$

$$= \frac{0{,}465\ \text{atm}}{(0{,}010\,M)(0{,}0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K})}$$

$$= 1{,}90$$

Benzer problem: 12.77.

Alıştırma 0.100 *m* $MgSO_4$ çözeltisinin donma noktası alçalması 0.225°C'dir. Bu derişimde $MgSO_4$'ın van't Hoff faktörünü hesaplayınız.

Kavramların Değerlendirilmesi

Kanın ozmotik basıncı 7,4 atm'dir. Bir doktorun damara enjeksiyon için kullanacağı tuzlu su çözeltisinin (NaCl çözeltisi) derişimi ne olmalıdır? Fizyolojik sıcaklık için 37 °C'yi kullanınız.

Sayfa 548'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında diyaliz açıklanmakta olup, tıbbi işlemle bir kişinin kanının toksinlerden temizlenmesi anlatılmıştır.



Diyaliz

Böbreklerin görevi üre, toksinler, fazla mineral tuzları gibi metabolik atıkları ve kandaki suyu süzmektir. İnsanlarda, iki böbrek yaklaşık olarak 310 g toplam ağırlığa sahiptir. Küçük boyutlarına rağmen, büyük miktarda kan (yaklaşık 1L/dakika) böbreklerden akar. Her bir böbrek, nefron adı verilen, böbrek atardamarından kılcal damarların çok küçük ağları olan glomerüllere kan taşıyan, birkaç milyon süzme birimine sahiptir. Glomerüllerde, normal kan basıncı suyu ve çözünmüş maddeleri kılcal damarların gözeneklerine doğru zorlar; ancak proteinleri ve kırmızı kan hücrelerini çok büyük oldukları için zorlayamaz. Süzülen sıvı, kanın büyük oranda kaybedemeyeceği pek çok maddeyi içerir: tuzlar, şekerler, amino asitler ve su. Maddelerin çoğu, etkin taşınım denilen bir işlemle (bir maddenin düşük derişim bölgesinden yüksek derişim bölgesine hareketi) kana geri emdirilir. Suyun çoğu da ozmos ile kana geri döner. Sonuç olarak, fazla su, mineral tuzları ve atık maddeler vücuttan idrar olarak boşaltılır.

Böbrek bozuklukları hayatı tehdit edebilir. Böbrekler iflas ettiğinde, atıkların vücuttan yapay yollarla uzaklaştırıldığı diyaliz işlemiyle kan temizlenmelidir. Bu işlem için gerçekleştirilen *hemodiyalizde*, kan vücuttan uzaklaştırılarak diyaliz cihazı denilen bir makineye pompalanır ve burada toksik maddeler süzülür, ardından temizlenen kan hastanın kan dolaşımına geri verilir. Bu işlemde, basit bir cerrahi girişimle, kan hastanın atardamarından diyaliz cihazına pompalanır ve ardından damara geri gönderilir. Kan, diyaliz cihazının içindeki yapay gözenekli bir membran ile diyalizat denilen bir akışkandan ayrılır. Diyalizat, kanın çoğu bileşenini benzer derişimlerde içerir ve kandan ve diyalizattan bu maddelerin membran boyunca herhangi bir net geçişi gerçekleşmez. Membran gözeneklerinin boyutu, sadece küçük atık maddelerin temizlenmek üzere diyalizata geçebileceği kadardır. Proteinler, hücreler ve diğer önemli kan bileşenlerinin tekrar membrandan geçişi boyutlarından dolayı engellenir ve bu maddeler temizlenen (diyaliz edilen) kanda kalır. Genellikle, hemodiyaliz işlemi 4-6 saat sürer. Çoğu durumda, kanı temizlemek için haftada bir yapılan tedavi yeterlidir.



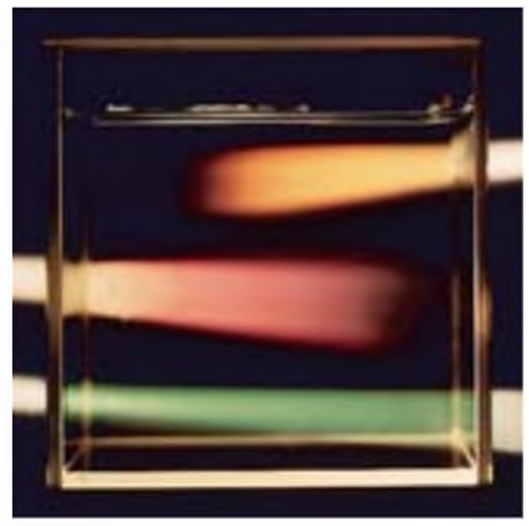
Diyalize giren bir hasta.

12.8 Kolloitler

Buraya kadar verilen çözeltiler gerçek homojen karışımlardır. Şimdi, su konulmuş bir behere son derece ince kum tanecikleri eklenerek karıştırıldığında ne olduğunu düşünelim. Başlangıçta kum tanecikleri asılı kalır ve daha sonra zamanla beherin dibine çöker. Bu heterojen karışıma bir örnektir. İşte çözelti ile süspansiyon arasındaki ara hal, kolloidal süspansiyon ya da basitçe kolloit olarak adlandırılır. ***Kolloit**, bir maddenin taneciklerinin(dağılan faz) diğer bir madde ortamında yani dağılma ortamında dağılmış halidir.* Kolloidal tanecikler, normal çözünen moleküllerden çok daha büyük olup 1×10^3 pm ile 1×10^6 pm aralığındadır. Kolloidal süspansiyon, normal çözeltının homojenliğinden de yoksundur. Dağılan faz ve dağıtıcı ortam Çizelge 12.4'de gösterildiği gibi gaz, sıvı, katı veya farklı fazların bileşimi olabilir.

Çizelge 12.4 Kolloit Türleri

Dağıtıcı Ortam	Dağılan Faz	Adı	Örnek
Gaz	Sıvı	Aerosol	Sis, pus
Gaz	Katı	Aerosol	Duman
Sıvı	Gaz	Köpük	Çırpılmış krema
Sıvı	Sıvı	Emülsiyon	Mayonez
Sıvı	Katı	Sol	Magnezya sütü
Katı	Gaz	Köpük	Plastik köpükler
Katı	Sıvı	jel	Jöle, tereyağ
Katı	Katı	Katı sol	Bazı alaşımlar (çelik), opal



Şekil 12.15 *Üç beyaz ışık demeti, su içinde kükürt parçacıkları içeren bir kolloitinden geçerken turuncu, pembe ve mavimsi yeşile dönüşür. Oluşan renkler, taneciklerin boyutuna ve ayrıca baktığımız konuma bağlıdır. Dağılmış tanecikler küçüldükçe, saçılan ışığın dalga boylu da kısalır ve daha çok mavi olur.*

Bazı kolloitler bize oldukça tanıdıktır. *Aeresol*, bir gaz içerisinde dağılmış katı tanecikler veya sıvı damlacıklar içerir. Örneğin sis ve duman. Mayonez, suda küçük damlacıklar halinde yağın dağıtılmasıyla yapılır ve emülsiyona bir örnektir. *Emülsiyon*, bu sıvı içerisinde diğer sıvı damlacıkların dağıtılması ile ortaya çıkan karışımdır. Magnezya sütü, *sol* için bir örnek olup, bir sıvı içerisinde katı parçacıkların süspansiyonudur.

Bir çözelti ile bir kolloidi ayırt etmenin bir yolu, *Tyndall*[†] *etkisi*dir. Bir ışık demeti bir kolloitten geçirildiğinde dağılan faz tarafından ışık saçılıma uğrar (Şekil 12.15). Normal çözeltilerde çözünen moleküller çok küçük olduğundan görünür ışık ile etkileşime giremezler ve bu nedenle böyle bir saçılma gözlenmez. Tyndall etkisinin diğer bir görüntüsü, duman veya toz tarafından havada güneş ışığının saçılmasıyla ortaya çıkar (Şekil 12.16).

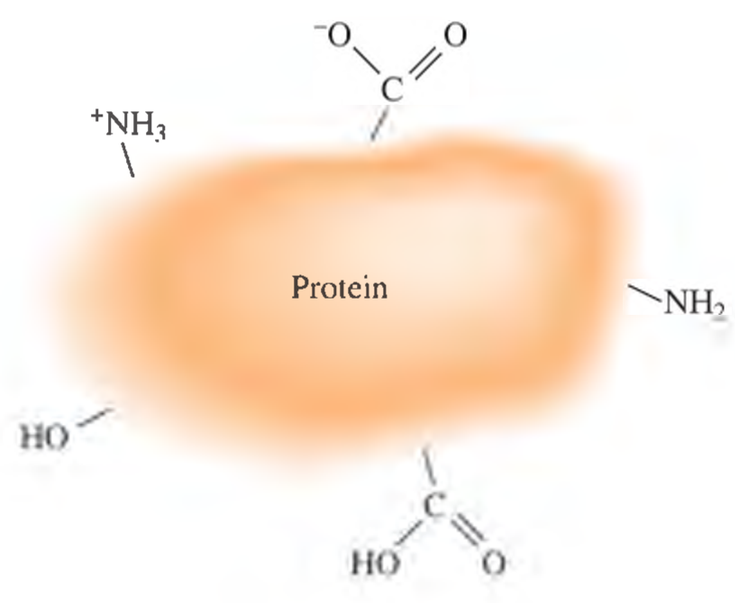


Şekil 12.16 *Güneş ışığı, havadaki toz parçacıkları tarafından saçılmıştır.*

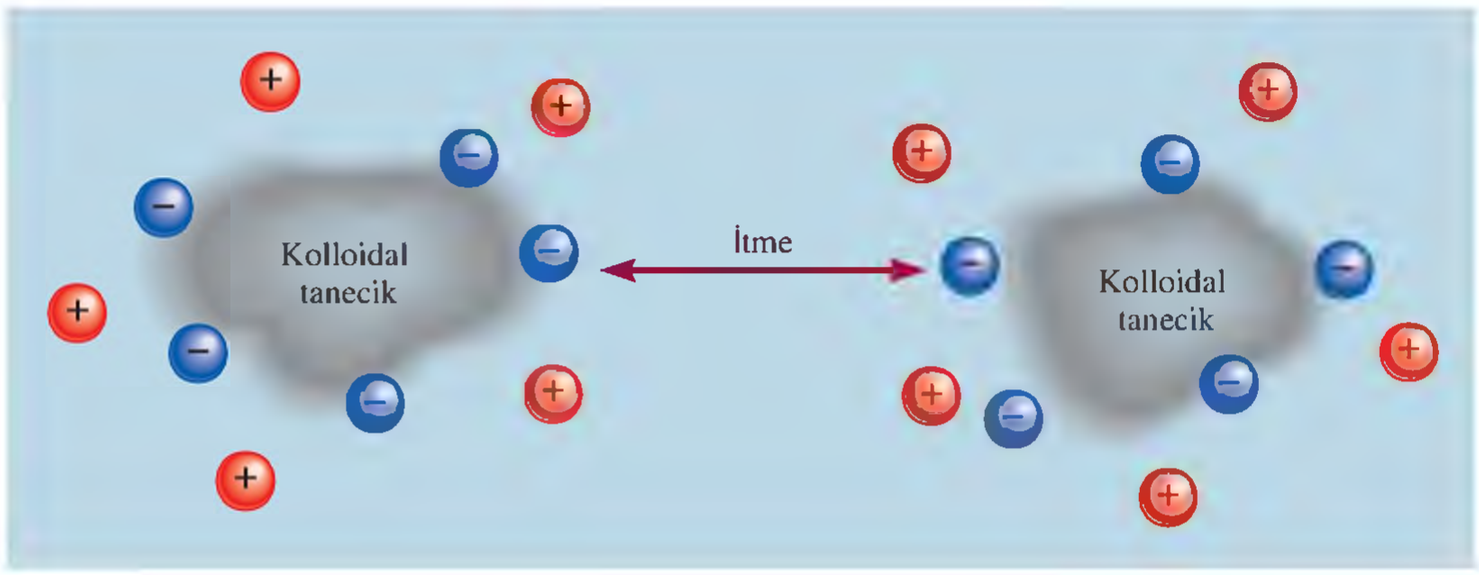
Hidrofilik ve Hidrofobik Kolloitler

Dağıtıcı ortamı su olan kolloitler, en önemli kolloitler arasında yer alırlar. Bu tür kolloitler, ***hidrofilik*** yani *su seven*, ***hidrofobik*** yani *su sevmeyen* olarak iki sınıflamada adlandırılır. Hidrofilik kolloitler, genellikle proteinler gibi oldukça büyük molekülleri içeren çözeltilerdir. Sulu fazda, hemoglobin gibi bir protein öyle bir kıvrılır ki, su molekülleri ile iyon-dipol kuvvetleriyle veya hidrojen-bağı oluşumuyla etkileşebilen molekülün hidrofilik kısımları dış yüzeyi oluşturur (Şekil 12.17).

[†]John Tyndall (1820–1893). İrlandalı Fizikçi. Tyndall, manyetizma alanında önemli bir çalışma yaptı ve buzul hareketini açıkladı.



Şekil 12.17 *Protein gibi büyük moleküllerin yüzeyindeki hidrofilik gruplar, suda molekülü kararlı hale getirir. Bütün bu grupların su ile hidrojen bağı oluşturabileceğini unutmayınız.*

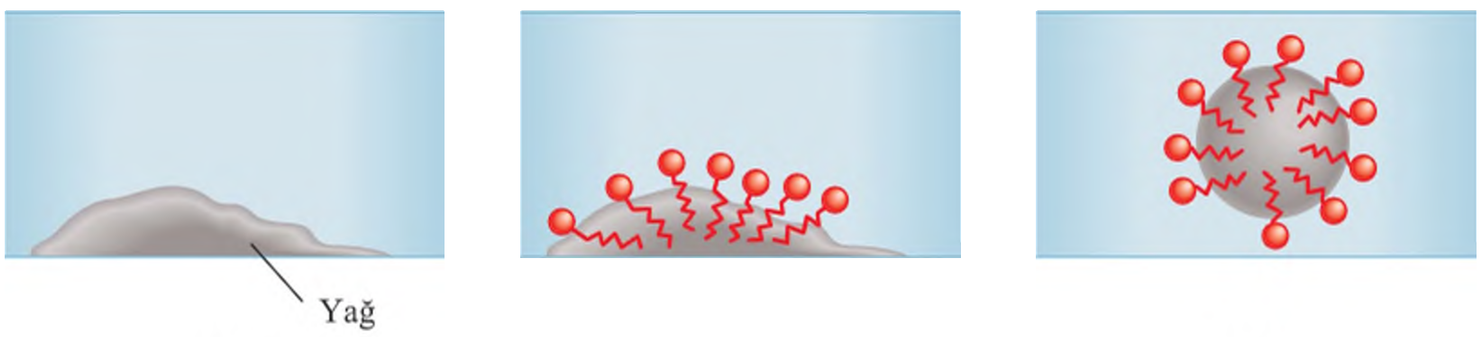


Şekil 12.18 *Hidrofobik kolloitlerin kararlılığını gösteren diyagram. Negatif iyonlar yüzeyde adsorplanır ve benzer yükler arasındaki itme, taneciklerin bir araya gelmesini engeller.*

Hidrofobık kolloit normalde suda kararlı değildir ve tanecikler, su yüzeyinde yağ damlalarının birleşerek bir film oluşturduğu gibi biraraya gelirler. Ancak, yüzeylerindekı iyonların adsorpsiyonu ile kararlı hale gelebilirler (Şekil 12.18). (Adsorpsiyon yüzeyde tutunmadır. Adsorpsiyon. absorpsiyondan farklı olup absorpsiyon içine alma yanı soğurma demektir). Adsorplanmış iyonlar su ile etkileşebilir ve böylece kolloit kararlı hale gelir. Aynı zamanda, tanecıkler arasındaki elektrostatık itme onların biraraya gelmelerini engeller. Nehır ve akarsulardakı toprak tanecıkleri bu yolla kararlı hale gelmiş hıdrofobık tanecıklerdir. Bir tatlısu denize ulaştığında tanecıkler üzerindekı yükler, yüksek tuz ortamı ile nötralize olurlar ve nehirlerin ağzında görülen alüvyonu oluşturmak üzere bır araya gelirler.

Hıdrofobık kolloitlerin diğer bır yolla kararlı hale gelmesi, yüzeylerınde başka hıdrofılık grupların bulunmasıyla mümkün olur. Sodyum steratı ele alalım. Sabun molekülü polar bır başa ve polar olamayan uzun bır hıdrokarbon kuyruğa sahıptır (Şekıl 12.19). Sabunun temizleme etkisı, hıdrofobik kuyruk ve hıdrofılık son grubunun ıkılı doğası sonucu gerçekleşir. İyonik –COO grubu yağlı yüzey dışında kalırken polar olmayan hid-

Şekil 12.19 *(a) Sodyum stearat molekülü. (b) Molekülün basitleştirilmiş hidrofilik baş ve hidrofobik kuyruk gösterimi.*



Şekil 12.20 *Sabunun temizleme etkisi. (a) Yağ suda çözünmez. (b) Suya sabun ilave edildiği zaman, sabun moleküllerinin polar olmayan kuyrukları yağ içerisinde çözünür.(c) Sonuçta, yağ bir emülsiyon şeklinde uzaklaştırılır. Her bir yağ damlasının hidrofilik olan iyonik dış kısma sahip olduğuna dikkat ediniz.*

rokarbon kuyruk, yağımsı maddelerde kolayca çözünür. Yeterli sabun molekülleri Şekil 12.20'de gösterildiği gibi yağ damlacıkları ile sarıldığında, dış kısmın fazlasıyla hidrofilik olması nedeniyle tüm sistem suda çözünebilir hale gelir. Bu olay, yağımsı maddelerin sabun ile nasıl çıkarıldığını gösterir.

Anahtar Eşitlikler

$\text{kütlece yüzde} = \dfrac{\text{çözünenin kütlesi}}{\text{çözeltinin kütlesi}} \times \%100$	(12.1)	Çözeltinin kütlece yüzdesinin hesaplanması.
$\text{molalite } (m) = \dfrac{\text{çözünenin molü}}{\text{çözünenin kütlesi (kg)}}$	(12.2)	Çözeltinin molaritesinin hesaplanması.
$c = kP$	(12.3)	Gazların çözünürlüğünün hesaplanması için Henri yasası.
$P_1 = X_1 P_1^\circ$	(12.4)	Çözeltideki bir sıvının buhar basıncını, saf haldeki buhar basıncına ilişkilendiren Raoult yasası.
$\Delta P = X_2 P_1^\circ$	(12.5)	Çözeltinin derişimine göre buhar basıncı düşmesi.
$\Delta T_k = K_k m$	(12.6)	Kaynama noktası yükselmesi.
$\Delta T_d = K_d m$	(12.7)	Donma noktası alçalması.
$\pi = MRT$	(12.8)	Çözeltinin ozmotik basıncı.
$i = \dfrac{\text{ayrışmadan sonra çözeltideki taneciklerin gerçek sayısı}}{\text{başlangıçta çözeltide çözünmüş formül birimi sayısı}}$	(12.9)	Elektrolit çözeltinin van't Hoff faktörünün hesaplanması.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Çözeltiler iki veya daha fazla maddenin homojen karışımıdır ve katı, sıvı, gaz halinde olabilirler.
2. Bir çözücü içinde çözünenin çözünme kolaylığı moleküller arası kuvvetlere bağlıdır. Çözünmeyi sağlayan güç, çözücü ve çözünen moleküllerinin karışması sonucu düzensizlikteki artış ve enerji değişimidir.
3. Bir çözeltinin derişimi kütlece yüzde, mol kesri, molarite ve molalite şeklinde ifade edilebilir. Birimlerin seçimi koşullara bağlıdır.
4. Sıcaklığın artması genellikle katı ve sıvı maddelerin çözünürlüğünü artırır ve genellikle gazların sudaki çözünürlüğünü azaltır.
5. Henry yasası'na göre bir sıvı içindeki gazın çözünürlüğü, çözelti üzerindeki gazın kısmi basıncı ile doğru orantılıdır.
6. Raoult yasası, bir çözeltideki A maddesinin kısmi basıncının, A'nın mol kesrine (X_A) ve saf A'nın buhar basıncına (P_A°) bağlı olduğunu ifade eder. İdeal bir çözelti

bütün derişimlerde Raoult yasası'na uyar. Uygulamada ise çok az çözelti ideal davranış gösterir.

7. Çözeltilerin kollıgatif özellikleri olan buhar basıncı düşmesi, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması ve ozmotik basınç, yalnızca çözünen taneciklerinin sayısına bağlı olan, tabiatına bağlı olmayan özelliklerdir.
8. Elektrolit çözeltilerde iyonlar arasındaki etkileşimler iyon çifti oluşumuna neden olur. van't Hoff faktörü, elektrolitlerin çözeltide ne kadar ayrıştığını tayin etmeye olanak sağlar.
9. Kolloit, yaklaşık 1×10^3 pm ile 1×10^6 pm arasında madde taneciklerinin diğer bir madde içerisinde dağılımıdır. Kolloit, Tyndall etkisi(kolloidal parçacıklar tarafından görünür ışığın saçılması) ile normal bir çözeltiden ayırt edilir. Sudaki kollitler, hidrofilik kolloitler ve hidrofobik kolloitler olarak sınıflandırılır.

Anahtar Kelimeler

Aşırı doymuş çözelti, s. 521
Ayrımsal damıtma, s. 537
Ayrımsal kristallenme, s. 529
Çözünme, s. 523
Donma noktası alçalması (ΔT_d), s. 539
Doymamış çözelti, s. 521
Doymuş çözelti, s. 521
Henry yasası, s. 531
Hidrofilik, s. 549
Hidrofobik, s. 549
İdeal çözelti, s. 536
İyon çifti, s. 546
Karışabilir, s. 523
Kaynama noktası yükselmesi (ΔT_k), s. 538
Kolligatif özellikler, s. 534
Kolloit, s. 548
Kristallenme, s. 521
Kütlece yüzde, s. 524
Molalite, s. 525
Ozmos, s. 541
Ozmotik basınç (π), s. 541
Raoult yasası, s. 534
Uçucu olmayan, s. 534
Uçuculuk, s. 535
van't Hoff faktörü (i), s. 546
Yarıgeçirgen zar, s. 541

Sorular ve Problemler

Çözelti Türleri

Tarama Soruları

12.1 Doymuş, doymamış ve aşırı doymuş çözelti arasındaki farklılıkları belirtiniz.

12.2 Soru 12.1'de belirtilen çözelti türlerinden hangisinde kristallenme ve çökelme meydana gelir? Bir kristallenmenin çökelmeden farkı nedir?

Çözelti Oluşumuna Moleküler Bakış

Tarama Soruları

12.3 Çözelti oluşumunu molekül düzeyinde kısaca açıklayınız. Örnek olarak bir sıvı içinde bir katının çözünmesini gözönüne alınız.

12.4 Moleküller arası kuvvetleri göz önüne alarak, "benzer benzeri çözer"in ne anlama geldiğini açıklayınız.

12.5 Çözünme nedir? Çözünmeye etki eden faktörler nelerdir? Çözünmeye, birinde iyon-dipol etkileşimi ve diğerinde dağılma kuvvetlerinin rol oynadığı iki örnek veriniz.

12.6 Bazı çözelti oluşumları endotermik, bazıları ekzotermiktir. Neden?

12.7 Çözelti oluşumlarında daima düzensizliğin artma nedenini açıklayınız.

12.8 Bir katının bir sıvı içindeki çözünürlüğüne etki eden faktörleri açıklayınız. İki sıvının karışabilir olması ne anlama gelir?

Problemler

12.9 Neden naftalin ($C_{10}H_8$) benzen içinde CsF'den daha iyi çözünür?

12.10 Etanolün (C_2H_5OH) siklohekzanda (C_6H_{12}) neden çözünmediğini açıklayınız.

12.11 Aşağıdaki bileşikleri su içindeki artan çözünürlük sırasına göre düzenleyiniz: O_2, LiCl, Br_2, CH_3OH (metanol).

12.12 Aşağıdaki çizelgede verilen alkollerin su içindeki çözünürlükleri niçin farklıdır?

Bileşik	Sudaki Çözünürlük (g/100 g) 20°C'de
CH_3OH	∞
CH_3CH_2OH	∞
$CH_3CH_2CH_2OH$	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	9
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	2.7

(*Not:* ∞ işareti, bu alkol ve su her oranda tamamen karışabilir anlamındadır.)

Derişim Birimleri

Tarama Soruları

12.13 Aşağıdaki derişim terimlerini tanımlayınız ve birimlerini yazınız: kütlece yüzde, molarite, molalite. Bu birimlerin avantaj ve dezavantajlarını belirtiniz.

12.14 Molarite, molalite ve kütlece yüzde arasındaki dönüşümler için gereken basamakları basitçe belirtiniz.

Problemler

12.15 Aşağıdaki çözeltilerin her birinde çözünenin kütlece yüzdesini hesaplayınız: (a) 78.2 g çözelti içinde 5.50 g NaBr, (b) 152 g su içinde 31.0 g KCl, (c) 29 g benzen içinde 4.5 g toluen.

12.16 Aşağıdaki kütlece yüzde olarak verilen çözeltileri hazırlamak için eklenmesi gereken su miktarını (g cinsinden) hesaplayınız: (a) 5.00 g üre [$(NH_2)_2CO$] içeren %16,2'lik çözelti, (b) 26,2 g $MgCl_2$ içeren %1,5'luk çözelti.

12.17 Aşağıdaki çözeltilerin molalitesini hesaplayınız: (a) 676 g suda 14,3 g sakkaroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$), (b) 3546 g suda 7,2 mol etilen glikol ($C_2H_6O_2$).

12.18 Aşağıdaki sulu çözeltilerin her birinin molalitesini hesaplayınız: (a) 2,50 *M* NaCl çözeltisi (çözeltinin yoğunluğu = 1,08 g/mL), (b) kütlece % 48,2'lik KBr çözeltisi.

12.19 Aşağıdaki sulu çözeltilerin molalitelerini hesaplayınız: (a) 1.22 *M* şeker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) çözeltisi (çözeltinin yoğunluğu = 1,12 g/mL), (b) 0,87 *M* NaOH çözeltisi (çözeltinin yoğunluğu = 1,04 g/mL), (c) 5.24 *M* $NaHCO_3$ çözeltisi (çözeltinin yoğunluğu = 1,19 g/mL).

12.20 Çözelti yoğunluğunun saf çözücüsünün yoğunluğuna yaklaşık olarak eşit olduğu seyreltik sulu çözeltilerde, çözeltinin molaritesi molalitesine eşittir. Bu durumun doğru olduğunu 0.010 *M* üre [$(NH_2)_2CO$] çözeltisi için gösteriniz.

12.21 Sert likörün alkol içeriği normalde, içindeki etanolün(C_2H_5OH) hacimce yüzdesinin iki katı anlamına gelen "proof" ile verilir. "75 proof" cinin (bir içki) 1 L'sinde bulunan alkolün miktarını gram cisminden hesaplayınız. Etanolün yoğunluğu 0.798 g/mL'dir.

12.22 Laboratuvarda kullandığımız derişik sülfürik asit (H_2SO_4) kütlece %98'liktir. Asit çözeltisinin molaritesini ve molalitesini hesaplayınız. Çözeltinin yoğunluğu 1,83 g/mL'dır.

12.23 70,0 g su içinde 30 g NH_3 içeren bir çözeltide NH_3 molaritesini ve molalitesini hesaplayınız. Çözeltinin yoğunluğu 0,982 g/mL'dir.

12.24 Kütlece %10 etanol (C_2H_5OH) içeren bir sulu çözeltinin yoğunluğu 0.984 g/mL'dir. (a) Bu çözeltinin molalitesini hesaplayınız. (b) Çözeltinin molaritesini hesaplayınız. (c) 0,125 mol etanol içeren çözeltinin hacmi ne olmalıdır?

Çözünürlüğe Sıcaklık ve Basıncın Etkisi

Tarama Soruları

12.25 Genel olarak iyonik bileşiklerin sudaki çözünürlükleri sıcaklık ve basınçla nasıl değişir?

12.26 Ayrımsal kristallenme işlemi ve uygulamasını açıklayınız.

Problemler

12.27 3,20 gramlık bir tuz örneği 9,10 gram suda çözüldüğünde, 25°C'da doymuş bir çözelti elde ediliyor. Bu tuzun çözünürlüğü (gram tuz/100 g su) nedir?

12.28 KNO_3'ın çözünürlüğü 75°C'da 155 g/100 g su ve 25°C'da 38,0 g/100 g sudur. Eğer KNO_3'ın 75°C'daki 100 g doymuş çözeltisi 25°C'a soğutulursa, çökecek olan KNO_3'ın kütlesi (gram cinsinden) nedir?

12.29 Saf omayan 50 g $KClO_3$ (20 °C'de sudaki çözünürlüğü = 7,1 g/100 g H_2O) %10 KCl (20 °C'de sudaki çözünürlüğü =25,5 g/100 g H_2O) içermektedir. 20 °C'de numune içerisindeki bütün KCl'i çözmek için gerekli en az su miktarını hesaplayınız. Bu işlem sonrası ne kadar $KClO_3$ kalacaktır? (Çözünürlüklerin ortamda bulunan diğer bileşiklerden etkilenmediğini kabul ediniz.)

Gaz Çözünürlüğü

Tarama Soruları

12.30 Bir gazın bir sıvı içindeki çözünürlüğüne etki eden faktörleri tartışınız.

12.31 Isıl kirlenme nedir? Isıl kirlenme sudaki yaşam için neden zararlıdır?

12.32 Henry yasası nedir? Eşitlikteki her bir terimi tanımlayınız ve birimlerini veriniz. Henry Yasası'nı gazların kinetik molekül kuramına göre açıklayınız. Henry yasası'nın geçersiz olduğu iki örnek veriniz.

12.33 Bir öğrenci iki ayrı beherde bulunan suyu inceliyor. Beherlerden birisi 30°C'a, diğeri 100°C'a ısıtılıyor. Her iki beherde de suda kabarcıklar oluşuyor. Bu kabarcıklarının kaynağı aynı mıdır? Açıklayınız.

12.34 Bir adam evcil hayvan satan bir dükkandan bir akvaryum balığı alıyor. Eve döndüğünde balığı, içinde kısa bir süre önce kaynatılmış ve çabuk soğutulmuş suyun bulunduğu bir akvaryuma koyuyor. Birkaç dakika sonra balık ölüyor. Balığın neden öldüğünü açıklayınız.

Problemler

12.35 Bir kap su başlangıçta, çözünmüş hava ile doyurulyor. Çözelti içinden uzun bir süre 1 atm'de He gazı geçirildiğinde ne olur, açıklayınız.

12.36 Deniz seviyesinden 260 m aşağıda çalışan bir maden işçisi, öğle yemeği paydosunda alkolsüz gazlı bir içecek açıyor ve içeceğin oldukça tatsız olduğu sürpriziyle karşılaşıyor. Kısa bir süre sonra maden işçisi asansörle yüzeye çıkıyor. Yukarıya çıkış esnasında durmaksızın geğiriyor. Neden?

12.37 25°C ve 1 atm'de CO_2'nin sudaki çözünürlüğü 0.034 mol/L'dir. CO_2'nin atmosfer koşulları altında çözünürlüğü nedir? (CO_2'nin hava içindeki kısmi basıncı 0.0003 atm'dir.) CO_2'nin Henry yasası'na uyduğunu kabul ediniz.

12.38 37°C ve 0,80 atm kısmi basınçta N_2'nin kandaki çözünürlüğü $5,6 \times 10^{-4}$ mol/L'dir. Bir derin deniz dalgıcı, N_2'nin kısmi basıncının 4 atm'e eşit olduğu sıkıştırılmış havayı teneffüs etmektedir. Vücuttaki kanın toplam hacminin 5,0 L olduğunu kabul ederek, dalgıç N_2'un kısmi basıncının 0,80 atm olduğu suyun yüzeyine döndüğü zaman, serbest kalan N_2 gazının miktarını (litre cinsinden) hesaplayınız.

Elektrolit Olmayan Çözeltilerin Kolligatif Özellikleri

Tarama Soruları

12.39 Kolligatif özellikler nelerdir? Bu bölümdeki "kolligatif" sözcüğünün anlamı nedir?

12.40 Rault yasası'nı temsil eden eşitliği yazınız ve bir cümle ile ifade ediniz.

12.41 Benzenin toluendeki çözeltisini kullanarak ideal çözeltisinin ne anlama geldiğini açıklayınız.

12.42 Kaynama noktası yükselmesi ve donma noktası alçalmasını çözeltinin derişimine bağlayan eşitliği yazınız. Terimleri tanımlayınız ve birimlerini veriniz.

12.43 Buhar basıncı düşmesi bir çözeltinin kaynama noktası yükselmesiyle nasıl ilişkilidir?

12.44 Saf su ve bir üre-su çözeltisi arasındaki donma noktası ve kaynama noktası farkını gösteren bir faz diyagramı çiziniz.

12.45 Ozmos nedir? Yarı geçirgen zar nedir?

12.46 Ozmotik basıncı çözelti derişimine bağlayan eşitliği yazınız. Terimlerin hepsini tanımlayınız ve birimlerini veriniz.

12.47 Kaynama noktası yükselmesi ve donma noktası alçalması hesaplamalarında molalite derişim birimi kullanılırken, ozmotik basınç hesaplamalarında molarite kullanılmasının nedenini açıklayınız.

12.48 Bir bileşiğin mol kütlesinin belirlenmesinde donma noktası alçalması ve ozmotik basınç ölçümlerinin nasıl kullanılacağını açıklayınız. Neden kaynama noktası yükselmesi ve buhar basıncı düşmesi normal olarak bu amaç için kullanılmaz?

Problemler

12.49 624 g su içinde 396 g sakkarozun çözülmesiyle ($C_{12}H_{22}O_{11}$) bir çözelti hazırlanmıştır. 30°C'da bu çözeltinin buhar basıncı nedir? (30°C'da suyun buhar basıncı 31.8 mmHg'dır.)

12.50 20°C'da, saf suyun buhar basıncından 2.0 mmHg daha düşük buhar basınçlı bir çözelti elde etmek için 552 g suya kaç gram sakkaroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) eklenmelidir? (20°C'da suyun buhar basıncı 17,5 mmHg'dır.)

12.51 26,1°C'da benzenin buhar basıncı 100.0 mmHg'dır. 98,5 g benzen içinde çözülmüş 24,6 g kafur ($C_{10}H_{16}O$) içeren çözeltinin buhar basıncını hesaplayınız. (Kafur uçuculuğu düşük bir katıdır.)

12.52 35°C'da etanolün (C_2H_5OH) ve 1-propanolün (C_3H_7OH) buhar basınçları sırasıyla 100 ve 37,6 mmHg'dır. Bu iki maddeden hazırlanan çözeltinin ideal davranış gösterdiğini ve etanolün mol kesrini 0,300 kabul ederek çözelti üzerindeki 1-propanol ve etanolün kısmi basınçlarını hesaplayınız.

12.53 20°C'da etanolün (C_2H_5OH) bahar basıncı 44 mmHg ve metanolün (CH_3OH) bahar basıncı 94 mmHg'dır. 30.0 g metanol ve 45,0 g etonolden bir karışım hazırlanmıştır (ideal bir çözelti gibi davrandığı kabul edilebilir.). (a) 20°C'da bu çözelti üzerindeki etonol ve metanolün buhar basınçlarını hesaplayınız. (b) 20°C'da bu çözelti üzerindeki buharda etanol ve metanolun mol kesirlerini hesaplayınız (c) Çözeltinin iki bileşenini ayırmak için bir yöntem öneriniz.

12.54 30°C'da saf suyun buhar basıncından 2,50 mmHg daha düşük buhar basınçlı bir çözelti elde etmek için 450 g suya kaç gram üre [$(NH_2)_2CO$] eklenmelidir? (30°C'da suyun buhar basıncı 31,8 mmHg'dır.)

12.55 Naftalinin, benzende hazırlanan 2,47 *m* çözeltisinin kaynama noktası ve donma noktası nedir? (Benzenin kaynama noktası ve donma noktası, sırasıyla 80,1°C ve 5,50°C'dır.)

12.56 Bir sulu çözelti glisin amino asidini (NH_2CH_2COOH) içermektedir. Asidin iyonlaşmadığını kabul ederek, çözelti –1,1°C'da donuyorsa çözeltinin molalitesi nedir?

12.57 Feromonlar birçok böcek türünün dişisi tarafından erkeklerini cezbetmek için salgılanan bileşiklerdir. Bu bileşiklerden biri %80.78 C, %13,56 H ve %5.66 O içermektedir. 8.50 g benzen içinde bu feromonun 1.00 gramının çözünmesiyle oluşan çözelti 3,37°C'da donmaktadır. Bileşiğin mol kütlesi ve molekül formülü nedir? (Saf benzenin normal donma noktası 5,50°C'dur.)

12.58 Sakız ağacından özütlenen organik bir katının element analizi, %40,0 C, %6,7 H ve %53,3 O içerdiğini göstermektedir. 2.78 g difenil çözücüsü içinde bu katının 0,650 gramının çözünmesiyle oluşan çözelti 1,56°C'lık bir donma noktası alçalmasına neden olmaktadır. Katının mol kütlesi ve molekül formülünü hesaplayınız. (Difenil için K_d = 8,00°C/*m*'dir.)

12.59 Yaşadığımız yerdeki en soğuk kış sıcaklığı –20°C ise, 6.50 L su içeren bir araba radyatörüne etilen glikol [$CH_2(OH)CH_2(OH)$] antifirizinden kaç litre eklemelisiniz? Bu su-etilen glikol karışımının kaynama noktasını hesaplayınız. Etilen glikolün yoğunluğu 1.11 g/mL'dir.

12.60 27°C ve 748 mmHg basınçta bir gazın hacmi 4 L'dir. Bu gazın 58.0 g benzen içinde yoğunlaştırılmasıyla bir çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltinin donma noktasını hesaplayınız.

12.61 Benzen içinde benzoik asit (C_6H_5COOH) çözülerek donma noktası alçalması yöntemiyle mol kütlesi belirlenmiş ve bulunan değer benzoik asit ($C_7H_6O_2$) molekül formülü için beklenenin iki katı çıkmıştır. Görülen bu anormal durumu açıklayınız.

12.62 Kaba formülü C_6H_5P olan bir bileşiğin 2,50 gramının 25.0 g benzen içinde oluşturduğu çözeltinin 4.3 °C'da donduğu gözlenmiştir. Çözünen maddenin mol kütlesini ve molekül formülünü bulunuz.

12.63 1.36 *M* sulu üre çözeltisinin 22.0 °C'da osmotik basıncı (atmosfer cinsinden) nedir? [$(NH_2)_2CO$]

12.64 Yapısı bilinmeyen 0,8330 g polimerin 170,0 mL organik çözücüde bir çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltinin 25°C'da 5.20 mmHg ozmotik basınca sahip olduğu bulunmuştur. Polimerin mol kütlesini hesaplayınız.

12.65 Organik bir bileşiğin 7.480 gramı suda çözelerek 300.0 mL bir çözelti elde edilmiştir. Çözeltinin 27°C'da ozmotik basıncı 1,43 atm'dir. Bu bileşiğin analizi, % 41.8 C, % 4,7 H, % 37,3 O ve % 16,3 N içerdiğini göstermektedir. Organik bileşiğin molekül formülünü bulunuz.

12.66 6.85 g karbonhidratın 100.0 g suda çözelmesiyle elde edilen bir çözeltinin yoğunluğu 20,0 °C'da 1.024 g/mL ve ozmotik basıncı 4.61 atm'dir. Karbonhidratın mol kütlesini hesaplayınız.

Elektrolit Çözeltilerin Kolligatif Özellikleri

Tarama Soruları

12.67 İyon çifti nedir? İyon çifti oluşumunun bir çözeltinin kolligatif özelliklerine etkisi nedir? İyon çifti oluşma kolaylığı; (a) iyonların yüküne, (b) iyonların büyüklüğüne, (c) çözücünün yapısına (polar veya apolar), (d) derişime nasıl bağlıdır?

12.68 van't Hoff faktörü nedir? Bu faktör nereden kaynaklanır?

Problemler

12.69 Aşağıda verilen iki sulu çözeltiden hangisi (a) daha yüksek kaynama noktasına, (b) daha yüksek donma noktasına ve (c) daha düşük buhar basıncına sahiptir: 0,35 *m* $CaCl_2$ ve 0.90 *m* üre? Açıklayınız. $CaCl_2$'ün tamamen çözündüğünü varsayınız.

12.70 Her ikisi de −1,5°C'da donan sakkaroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ve nitrik asit (HNO_3) sulu çözeltilerini dikkate alınız. Bu iki çözeltinin sahip olduğu diğer ortak özellikler nelerdir?

12.71 Aşağıdaki çözeltileri azalan donma noktalarına göre sıralayınız: (a) 0,10 *m* Na_3PO_4, (b) 0.35 *m* NaCl, (c) 0,20 *m* $MgCl_2$, (d) 0,15 *m* $C_6H_{12}O_6$, (e) 0,15 *m* CH_3COOH.

12.72 Aşağıdaki çözeltileri azalan donma noktalarına göre sıralayınız ve nedenlerinizi açıklayınız: (a) 0.50 *m* HCl, (b) 0.50 *m* glukoz, (c) 0,50 *m* asetik asit.

12.73 Aşağıdaki çözeltilerin normal donma noktaları ve kaynama noktaları nedir? (a) 135 mL suda 21.2 g NaCl, (b) 66.7 mL suda 15.4 g üre.

12.74 25°C'da saf suyun buhar basıncı 23,76 mmHg ve deniz suyunun buhar basıncı 22.98 mmHg'dir. Deniz suyunun sadece NaCl içerdiğini kabul ederek, NaCl derişimini molalite cinsinden hesaplayınız?

12.75 NaCl ve $CaCl_2$'nin her ikisi de kışın yollardaki buzu eritmek için kullanılır. Suyun donma noktasını düşürmede bu maddelerin üre veya sakkaroza göre sahip olduğu üstünlükler nelerdir?

12.76 Kütlece %0,86'lık NaCl çözeltisinin ozmotik basıncı kan hücrelerindeki çözeltinin ozmotik basıncına eşit olduğundan, bu çözelti "fizyolojik serum" olarak adlandırılır. Normal vücut sıcaklığında (37°C) bu çözeltinin ozmotik basıncını hesaplayınız. Tuzlu su çözeltisinin yoğunluğunu 1,005 g/mL olarak alınız.

12.77 $CaCl_2$ ve ürenin 0,010 *M*'lık çözeltilerinin 25°C'daki ozmotik basınçları sırasıyla: 0.605 ve 0.245 atm'dir. $CaCl_2$ çözeltisi için van't Hoff faktörünü hesaplayınız.

12.78 0.0500 *M* $MgSO_4$ çözeltisinin 22°C'daki ozmotik basıncını hesaplayınız. (*İpucu:* Bak. Çizelge 12.3)

Kolloidler

Tarama Soruları

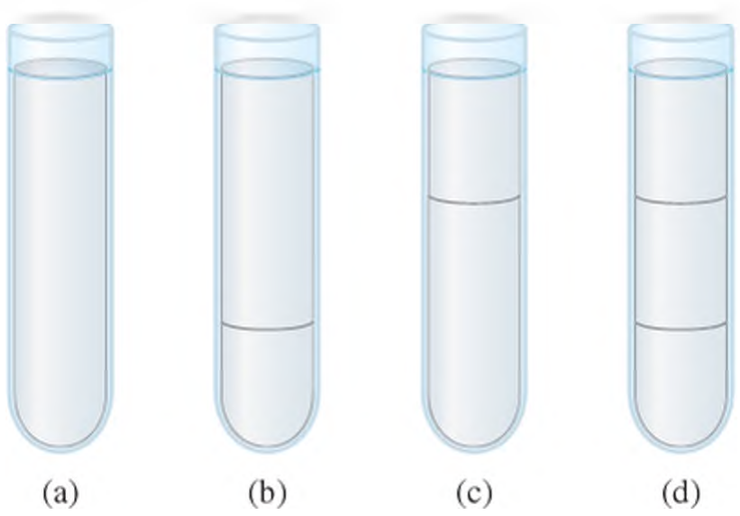
12.79 Kolloit nedir? Çizelge 12.4'den yararlanarak, dağılan faz ve dağıtıcı ortamının her ikisi de gaz olduğunda niçin kolloit yoktur?

12.80 Hidrofilik ve hidrofobik kolloitler su ortamında nasıl kararlı haldedir, açıklayınız.

Ek Problemler

12.81 A ve B çözeltilerinin ikisi de farklı derişimlerde üre içermektedir. Havaya maruz bırakıldığında, B'nin buhar basıncı kademeli olarak azalırken A'nın buhar basıncı sabit kalmaktadır. a) Hangi çözelti yüksek kaynama noktasına sahiptir? b) Sonuçta iki çözeltide aynı buhar basıncına sahip olur. Açıklayınız.

12.82 Su ve metanol birbiri içerisinde karışabilmekte, fakat oktan (C_8H_{18}) ile karışamamaktadırlar. 20 °C'de bir deney tüpü içerisinde eşit hacimlerde bu üç sıvı karıştırıldığı zaman, aşağıdaki şekillerden hangisi doğru resimdir? Hacimlerin eklenebilir olduğunu varsayınız. (Sıvıların yoğunlukları, metanol: 0,792 g/mL; oktan: 0,703 g/mL; su: 0,998 g/mL.)



12.83 Lizozim, bakteri hücre duvarını parçalayan bir enzimdir. Mol kütlesi 13930 g/mol olan bir lizozim örneği tavuk yumurtasından özetlenmiştir. Bu enzimin 0.100 gramı 25°C'da 150 g suda çözülmüştür. Bu çözeltinin buhar basıncı düşmesini, donma noktası alçalmasını, kaynama noktası yükselmesini ve osmotik basıncını hesaplayınız. (25°C'da suyun buhar basıncı = 23.76 mmHg'dır.)

12.84 A ve B çözeltilerinin belirli bir sıcaklıkta osmotik basınçları sırasıyla 2.4 ve 4,6 atm'dir. Aynı sıcaklıkta A ve B'nin eşit hacimlerinin karıştırılmasıyla hazırlanan bir çözeltinin osmotik basıncı nedir?

12.85 Salatalık, derişik tuzlu suya(salamura suyu) konulduğunda buruşur. Nedenini açıklayınız.

12.86 25°C'da A ve B sıvıları, sırasıyla 76 ve 132 mmHg buhar basıncına sahiptir. (a) 1.00 mol A ve 1.00 mol B. (b) 2.00 mol A ve 5.00 mol B ile hazırlanan ideal çözeltilerin toplam buhar basınçları nedir?

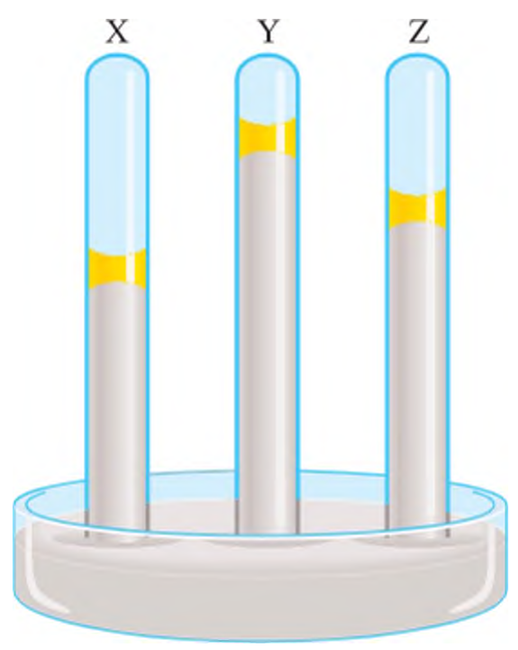
12.87 Donma noktası –2.6°C olan 0.40 *m* Na_3PO_4 sulu çözeltisinin van't Hoff faktörünü hesaplayınız.

12.88 1,22 g şeker içeren 262 mL şeker çözeltisi 35°C'de 30.3 mmHg osmotik basınca sahiptir. Şekerin mol kütlesi nedir?

12.89 0.10 *M* monoprotik asitin, HA, sulu çözeltisinin 25 °C'de osmotik basıncı 3,22 atm'dir. Bu derişimde asitin yüzde iyonlaşması nedir?

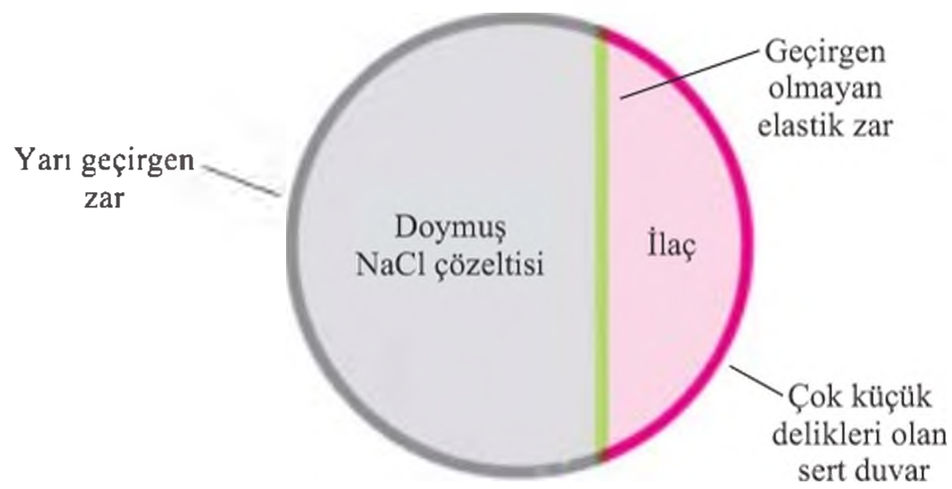
12.90 Saf benzenin donma noktasının 2,00° C altında donma noktasına sahip bir çözelti elde etmek için 250 g benzene (C_6H_6) ilave edilecek naftalinin kütlesini ($C_{10}H_8$) hesaplayınız.

12.91 Aşağıdaki üç cıva manometresini gözönüne alınız: Manometrelerden birinde cıva üzerinde 1 mL su, diğerinde 1 mL 1 *m* üre çözeltisi ve üçüncüsün de 1 mL 1 *m* NaCl çözeltisi vardır. X, Y ve Z ile gösterilen bu çözeltilerin hangileri olduğunu belirtiniz?



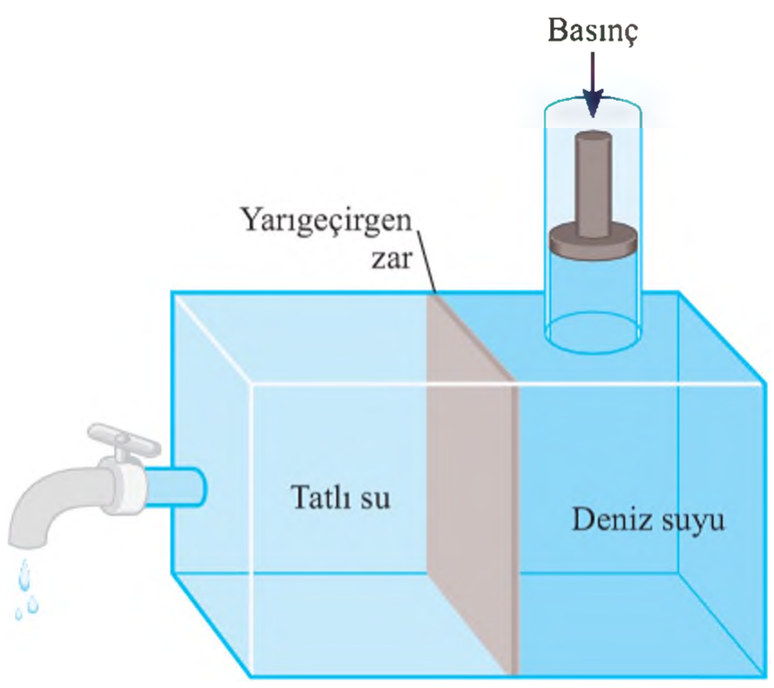
12.92 Bir kimyacıya analiz etmesi için beyaz bir toz verilmiştir. Kimyacı maddenin 0,50 gramını 8.0 g benzende çözmüştür. Çözelti 3,9 °C'da donmaktadır. Kimyacı bu bileşiğin kokain ($C_{17}H_{21}NO_4$) olduğuna karar verebilir mi? Analizde yapılan varsayımlar nelerdir?

12.93 İlaçların kontrollü salımı, hem vücuda aşırı ilaç verilmesini, hem de gereğinden az ilaç verilmesini önler. Yani bu yol ile ilaç vücuda sabit hızla gerektiği kadar verilir. Böyle çalışan bir ilacın şeması aşağıdadır. Sistemin nasıl çalıştığını açıklayınız.



12.94 50 g suda 1 g susuz aluminyum klorür($AlCl_3$) bulunduran bir çözelti –1,11 °C'de donmaktadır. Bu donma noktasından tayin edilen mol kütlesi, formülden hesaplanan mol kütlesi ile uyuşur mu? Neden?

12.95 Desalinasyon(tuzdan arındırma) deniz suyundan çözünmüş tuzları uzaklaştıran bir işlemdir. (a) Bu amaçla damıtma ve dondurma yöntemlerini nasıl uygulayabilir siniz ?(b) Desalinasyon ters *ozmos* ile de gerçekleştirilebilir. Ters ozmosda suyu, derişimi yüksek çözeltiden daha düşük derişimli çözeltiye geçirmek için yüksek basınç uygulanır. Deniz suyu numunesinin 0.50 *M* NaCl içerdiğini varsayınız ve 25° C'de ters ozmos için uygulanması gereken minimum basıncı hesaplayınız. Ters ozmosun, damıtma ve dondurma yöntemlerine göre başlıca avantajı nedir?



12.96 Balık, solungaçları sayesinde su içerisinde çözünmüş havayı teneffüs etmektedir. Havada oksijen ve azotun kısmi basınçlarının sırasıyla 0.2 atm ve 0,8 atm olduğunu kabul ederek, 298 K'de suda oksijen ve azotun mol kesirlerini hesaplayınız. Sonuçları yorumlayınız. Henry yasası sabiti için Örnek 12.6'ya bakınız.

12.97 Bir protein $Na_{20}P$ (bu gösterim, negatif yüklü protein, P^{20-}, ile 20 Na^{1} iyonlarının birarada olduğu anlamına gelir) formüllü bir tuz halinde izole edilmiştir. 0,225 g protein içeren 10,0 mL çözeltinin 25,0°C'daki osmotik basıncı 0,257 atm'dir. a) Bu verilerden proteinin mol kütlesini hesaplayınız b) proteinin gerçek mol kütlesini hesaplayınız.

12.98 Uçucu olmayan bir organik bileşik (Z) ile iki çözelti hazırlanmıştır. A çözeltisi 100 g suda çözünmüş 5.00 g Z ve B çözeltisi 100 g benzende çözülmüş 2.31 g Z içermektedir. A çözeltisi suyun normal kaynama noktasında 754,5 mmHg buhar basıncına, B çözeltisi benzenin normal kaynama noktasında aynı buhar basıncına sahiptir. A ve B çözeltilerinde Z'nin mol kütlesini hesaplayınız ve neden sonuçların farklı çıktığını açıklayınız.

12.99 Eczanelerde %3,0'lük hidrojen peroksit (çözeltinin 100 mL'si içinde 3 g H_2O_2) antiseptik olarak satılır. 10,0 mL %3,0'lük H_2O_2 çözeltisi için: (a) bileşiğin tamamı bozunmaya uğradığında, standart sıcaklık ve basınçta (STP) üretilen oksijen gazını hacmini (litre cinsinden) ve (b) toplanan oksijenin hacminin H_2O_2 çözeltisinin başlangıç hacmine oranını hesaplayınız.

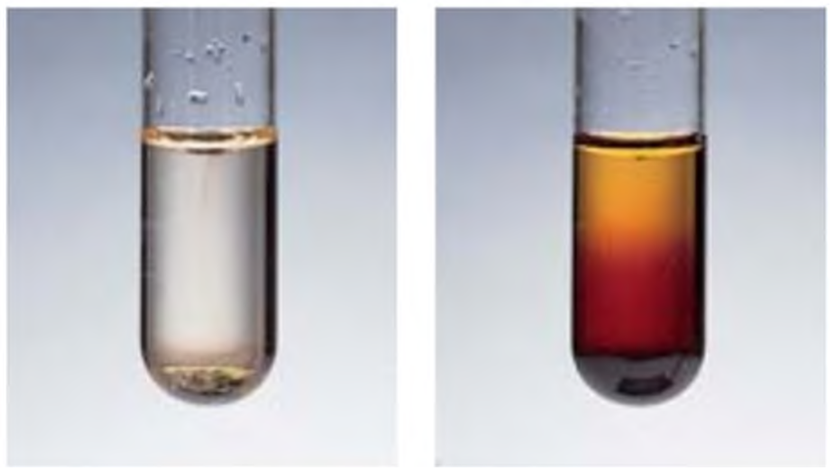
12.100 Problem 12.12'de verilen alkollerin hangisinin, aşağıda verilen a, b ve c seçeneklerindeki maddelerin hangisi için en iyi çözücü olmasını beklersiniz. Neden? Açıklayınız. (a) I_2, (b) KBr, (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$.

12.101 Gazlı içecek şişelerine kapak kapatılmadan önce, basınçlı hava ve karbon dioksit basılır. (a) Şişenin kapağı açıldığı zaman meydana gelen köpürmeyi açıklayınız. (b) Kapak açıldıktan hemen sonra şişenin ağzında duman oluşmasının sebebi nedir?

12.102 Iyot (I_2) suda belirli bir oranda çok az çözünmektedir (sol resim). Ancak bu çözeltiye iyodür iyonlarının ilavesiyle (örneğin, KI), iyot kolayca çözünebilen triiyodür iyonuna dönüşmektedir (sağ resim):

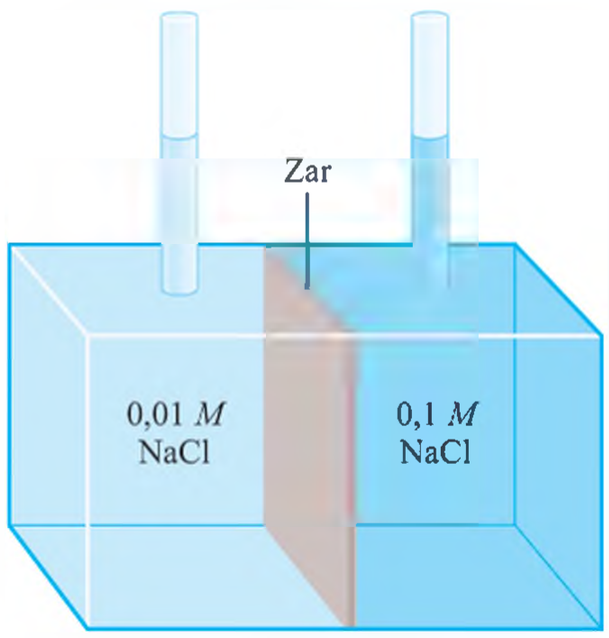
$$I_2(k) + I\ (suda) \rightleftharpoons I_3(suda)$$

Moleküler arası kuvvetlerdeki değişime göre, I_2'nin çözünürlüğündeki bu değişimi açıklayınız.



12.103 Birinde 1,0 *M* sulu glukoz çözeltisinden 50 mL ve diğerinde 2.0 *M* sulu glukoz çözeltisinden 50 mL içeren iki beher oda sıcaklığında cam bir kaba yerleştirilmiş ve kap sıkıca kapatılmıştır. Dengede bu iki beherdeki hacimler ne olur?

12.104 Aşağıda verilen düzenekte, belirtilen şu durumlara göre nasıl bir değişim gözlenir. a) eğer yarıgeçirgen zar hem su hem de Na^- ve Cl^- iyonları için geçirgen ise, b) eğer yarıgeçirgen zar su ve Na^- iyonları için geçirgen, Cl^- iyonları için geçirgen değil ise, c) eğer yarıgeçirgen zar su için geçirgen, Na^- ve Cl^- iyonları için geçirgen değil ise?



12.105 Damar içi enjeksiyonda kullanılan sıvıların, kan ile yaklaşık aynı ozmotik basınca sahip olması niçin gereklidir, açıklayınız?

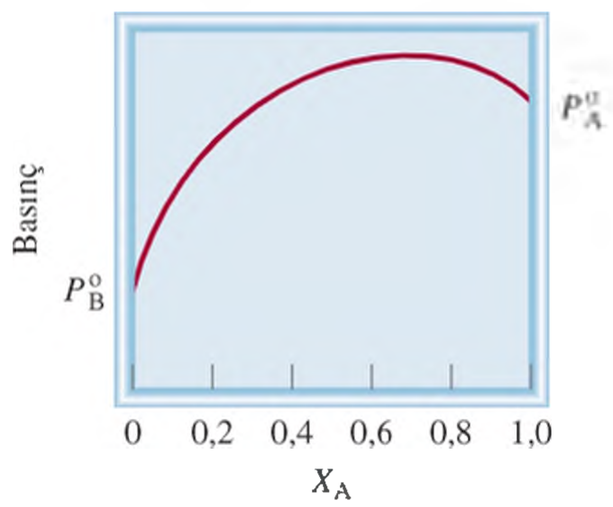
12.106 Derişik hidroklorik asit derişimi piyasada genellikle kütlece %37,7'dir. Bu çözeltinin derişimi molarite cinsinden nedir? (Çözeltinin yoğunluğu 1,19 g/mL'dir.)

12.107 Aşağıda verilen her bir durumu açıklayınız: (a) Deniz suyunun kaynama noktası saf suyunkinden daha yüksektir. (b) Bir alkolsüz gazlı içecek şişesinin kapağı açıldığında karbon dioksit çözeltiden kaçar. (c) Seyreltik sulu çözeltilerin molal ve molar derişimleri yaklaşık olarak birbirine eşittir. (d) Bir çözeltinin kolligatif özellikleri tartışılırken (ozmotik basıncın dışındakiler) derişimin molarite biriminden çok molalite biriminde ifade edilmesi tercih edilir. (e) Metanol (k.n. 65°C) araba antifrizi olarak kullanışlıdır, fakat yaz mevsiminde araba radyatöründe bırakılmamalıdır.

12.108 NaCl ve şekerden($C_{12}H_{22}O_{11}$) oluşan 12 g karışım yeterli suda çözülerek 250 mL çözelti oluşturulmuştur. Çözeltinin ozmotik basıncı 23°C'de 7,32 atm'dir. Karışımdaki NaCl'ün kütlece yüzdesini hesaplayınız.

12.109 0,050 *M* hidroflorik asit (HF) çözeltisi 25° C'de %11 iyonlaşmıştır. Çözeltinin ozmotik basıncını hesaplayınız.

12.110 Belirli bir sıcaklıkta ve farklı derişimlerdeki A ve B sıvılarının buhar basınçlarının grafiği aşağıda gösterilmiştir. Verilen durumlardan hangileri yanlıştır? (a) Çözeltiler Raoult yasası'ndan negatif sapma göstermektedir. (b) A ve B molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri, kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden daha zayıftır. (c) $\Delta H_{\text{çözelti}}$ pozitiftir. (d) X_A = 0,20'de çözelti. B sıvısından daha yüksek kaynama noktasına ve A sıvısından daha düşük kaynama noktasına sahiptir.



12.111 1,32 g siklohekzan (C_6H_{12}) ve naftalin ($C_{10}H_8$) karışımı 18,9 g benzen (C_6H_6) içinde çözünmüştür. Çözeltinin donma noktası 2,2°C'dır. Karışımın kütlece yüzdesini hesaplayınız. (Sabitler için Çizelge 12.2'ye bakınız.)

12.112 Bir iyonik bileşiğin çözünürlüğüne aşağıda verilen her bir durum nasıl etki eder? (a) Örgü enerjisi, (b) çözücü (polar veya apolar), (c) katyon ve anyonun hidratlaşma entalpileri.

12.113 Bir çözelti A ve B olmak üzere iki uçucu sıvı içermektedir. Aşağıdaki çizelgeyi tamamlayınız. ↔ simgesi moleküller arası çekim kuvvetlerini gösterir.

Çekim Kuvvetleri	**Raoult Yasası'ndan sapma**	$\Delta H_{\text{çözl.}}$
A ⟷ A, B ⟷ B > A ⟷ B		
	Negatif	
		Sıfır

12.114 Ticari sülfürik asidin derişimi kütlece %98,0 veya 18 *M*'dır. Çözeltinin molalitesi ve yoğunluğunu hesaplayınız

12.115 Ticari nitrik asidin derişimi kütlece % 70,0 veya 15,9 *M*'dır. Çözeltinin molalitesi ve yoğunluğunu hesaplayınız.

12.116 Etanol ile 1-propanol karışımı 36°C'da ideal çözelti olarak davranmaktadır ve buharlarıyla dengededir. Çözeltideki etanolün mol kesri 0,62 ise bu sıcaklıkta etanolün buhar fazındaki mol kesrini hesaplayınız. (Saf etanolün ve 1-propanolün buhar basınçları 36°C'da, sırasıyla108 ve 40,0 mmHg'dır.)

12.117 İdeal çözeltilerde hacimler toplanabilirdir. Bu durum: 5 mL A ve 5 mL B bir çözelti oluşturuyorsa, çözeltinin son hacmi 10 mL olur anlamına gelir. Bu durum için molekül düzeyinde bir yorumda bulunuz. 500 mL etanol (C_2H_5OH) ile 500 mL su karıştırıldığında son hacim 1000 mL'den daha küçüktür. Neden?

12.118 Amonyak (NH_3) suda çok iyi çözünür, fakat azot triklorürde (NCl_3) çözünmez. Açıklayınız.

12.119 Aluminyum sülfat [$Al_2(SO_4)_3$] şehir içme suyu arıtma tesislerinde istenmeyen parçacıkları uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Bu işlemin nasıl çalıştığını açıklayınız.

12.120 Asetik asit zayıf bir asit olup, çözeltide aşağıdaki gibi iyonlaşmaktadır:

$$CH_3COOH(suda) \rightleftharpoons CH_3COO\ (suda) + H^+(suda)$$

0,106 *m* CH_3COOH çözeltisinin donma noktası −0.203 °C ise, asidin iyonlaşma yüzdesini hesaplayınız.

12.121 Mayonez yapımı, yumurta sarısı varlığında suya damlalar halinde yağın karıştırılması ile gerçekleştirilir. Burada neden yumurta sarısı kullanılır? (*İpucu:* Yumurta sarısı, polar başlı ve uzun apolar hidrokarbon kuyruklu moleküller olan lesitinleri içerir.)

12.122 Asetik asit polar bir moleküldür ve su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturabilir. Bu nedenle suda yüksek çözünürlüğe sahiptir. Fakat asetik asit aynı zamanda hidrojen bağları oluşturma yeteneği bu-

lunmayan apolar benzende (C_6H_6) de çözünür. 3,8 g CH_3COOH'in 80 g C_6H_6 içindeki çözeltisi 3,5°C'de donar. Asetik asitin mol kütlesini hesaplayınız ve sonucu yorumlayınız. (*İpucu*: Asetik asit molekülleri kendi aralarında hidrojen bağları oluşturabilmektedir)

12.123 2.6 L su örneği 192 μg kurşun içermektedir. Bu derişimdeki kurşun, 1 L suda güvenlik sınırları içerisinde bulunması gereken 0,050 ppm kurşundan daha fazla mıdır? [*İpucu:* 1 $\mu g = 1 \times 10^{-6}$ g. Milyonda bir kısım (ppm) = bileşen kütlesi/çözelti kütlesi) $\times 10^6$ olarak tanımlanmaktadır.]

12.124 Antarktika Okyanusu'ndaki bazı balıklar suda yaklaşık olarak –2°C'de yüzerler. (a) Kanlarının donmasını engellemek için, kanın derişimi (molalite) ne olmalıdır? Bu mantıklı bir fizyolojik derişim midir? (b) Son yıllarda bilim adamları bu tip balıkların kanlarında özel bir protein keşfetmişlerdir. Bu protein oldukça düşük derişimde ($\leq 0{,}001$ *m*) olmasına rağmen, kanın donmasını engelleyebilmektedir. Bu durumu açıklayınız.

12.125 Bilindiği gibi, bir meşrubat (gazoz, kola, soda vb...) çalkanır ve sonra açılırsa, içecek şiddetli bir şekilde fışkırır. Ancak, kutu çalkalandıktan sonra, birkaç kere bir metal kaşık ile vurulursa, içecekte "patlama" gibi böyle bir durum meydana gelmez. Neden?

12.126 Neden, örneğin bir buzdolabı içinde dondurucu tepsilerinde bulunan buz küpleri ve içerisi dumanlıdır?

12.127 İki beher kapalı bir kutunun içine yerleştirilmiştir. Başlangıçta, A beheri 100 g benzen (C_6H_6) içinde 0,15 mol naftalin ($C_{10}H_8$), B beheri ise 100 g benzen içinde çözünmüş 31 g bilinmeyen bir bileşik içermektedir. Dengede, A beherinde 7.0 g benzenin kaybolduğu bulunmuştur. İdeal davrandığını varsayarak, bilinmeyen bileşiğin mol kütlesini hesaplayınız. Yapılan varsayımları belirtiniz.

12.128 27 °C'de, saf suyun buhar basıncı 23,76 mmHg ve bu sıcaklıktaki üre çözeltisinin buhar basıncı 22,98 mmHg'dır. Çözeltinin molalitesini hesaplayınız.

12.129 Pozitif sapma için örnek Şekil 12.8 (a)'da, aseton (CH_3COCH_3) ve karbon disülfür (CS_2)'den oluşan bir çözelti için gösterilmiştir. (a) Bu moleküllerin Lewis yapısını çiziniz. Moleküller arası etkileşimlere göre ideal davranıştan sapmayı açıklayınız. (b) 0,60 mol aseton ve 0,40 mol karbon disülfürden oluşan bir çözeltinin, 35,2°C'de buhar basıncı 615 mmHg'dır. Çözelti ideal olarak davranırsa, buhar basıncı ne olacaktır? Aynı sıcaklıkta saf çözücülerin buhar basınçları, aseton: 349 mmHg; karbon disülfür: 501 mmHg. (c) $\Delta H_{\text{çözelti}}$'nin işaretini öngörünüz.

12.130 A (mol kütlesi:100 g/mol) ve B (mol kütlesi:110 g/mol) sıvıları ideal bir çözelti oluşturmaktadır. 55 °C'de, A sıvısının buhar basıncı 95 mmHg ve B sıvısının buhar basıncı 42 mmHg'dır. Çözelti, eşit kütlede A ve B sıvıları karıştırılarak hazırlanıyor. (a) Çözeltideki herbir bileşiğin mol kesrini hesaplayınız. (b) 55°C'de çözeltinin üzerindeki A ve B'nin kısmi basınçlarını hesaplayınız. (c) (b)'de tarif edilen buharın bir kısmının ayrı bir kapta sıvıya yoğunlaştırıldığını varsayınız. Bu sıvıdaki her bir bileşenin mol kesrini ve 55 °C'de bu sıvının üzerindeki her bir bileşenin buhar basıncını hesaplayınız.

12.131 Çok uzun bir borunun bir ucuna yarıgeçirgen bir zar yerleştirilmiştir. Tatlı suyun zarın içinden geçmeye başlaması için boru denizin içine kaç metre derinlikte daldırılmalıdır? Bu suyun 20 °C'de ve 0.70 *M* NaCl çözeltisi gibi olduğunu kabul ediniz. Deniz suyunun yoğunluğu 1.03 g/cm^3 ve yerçekimi ivmesi 9.81 m/s^2'dir.

12.132 Sırasıyla, 50 mL 0,10 M üre ve 50 mL 0,20 M üre içeren 1 ve 2 numaralı iki beher 298 K'de sıkıca kapanmış kutuya yerleştirilmiştir (bak.Şekil 12.12). Dengede, çözeltilerdeki ürenin mol kesrini hesaplayınız. İdeal davrandığını varsayınız.

12.133 A ve B sıvılarının karışımı ideal davranış sergilemektedir. 84 °C'de 1.2 mol A ve 2.3 mol B içeren bir çözeltinin toplam buhar basıncı 221 mmHg'dır. Çözeltiye bir mol daha B maddesinden ilave edilmesiyle, buhar basıncı 347 mmHg'a yükselmektedir. Saf A ve B'nin 84 °C'deki buhar basınçlarını hesaplayınız.

12.134 Belirli bir miktar çözücüde *çözünen* bir gazın hacminin gazın basıncından bağımsız olduğu durumu ispatlamak için ideal gaz eşitliğini ve Henry yasası'nı kullanınız. (*İpucu*: Henry yasası $n = kP$ şeklinde değiştirilebilir, burada n çözücü içinde çözünen gazın mol sayıdır.)

12.135 (a) Bir çözeltinin molalitesinin (*m*) molaritesiyle (*M*) ilişkili olduğu aşağıdaki eşitliği türetiniz:

$$m = \frac{M}{d - \frac{MM}{1000}}$$

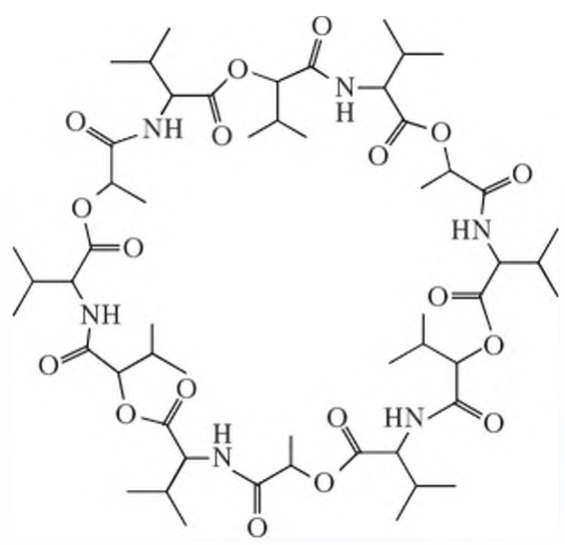
d çözeltinin yoğunluğu (g/mL) ve M çözünenin mol kütlesidir (g/mol). (*İpucu:* Çözeltinin kütlesi ve çözünenin kütlesi arasındaki farktan, çözücüyü kilogram cinsinden ifade ederek başlayınız.) (b) Seyreltik sulu çözeltiler için *m'nin yaklaşık olarak M*'ye eşit olduğunu gösteriniz.

12.136 298 K'de glukoz çözeltisinin ozmotik basıncı 10,50 atm'dir. Çözeltinin donma noktasını hesaplayınız. Çözeltinin yoğunluğu 1,16 g/mL'dir.

12.137 Bir öğrenci, bir meşrubat şişesi içindeki karbon dioksitin basıncını ölçmek için şu işlemleri gerçekleştirmiştir. İlk önce, şişenin ağırlığını (853,5 g) ölçmüştür. Sonra, şişenin kapağını CO_2 gazının çıkışına izin vermek için dikkatlice açmıştır. Daha sonra, kapakla beraber tekrar şişenin ağırlığını

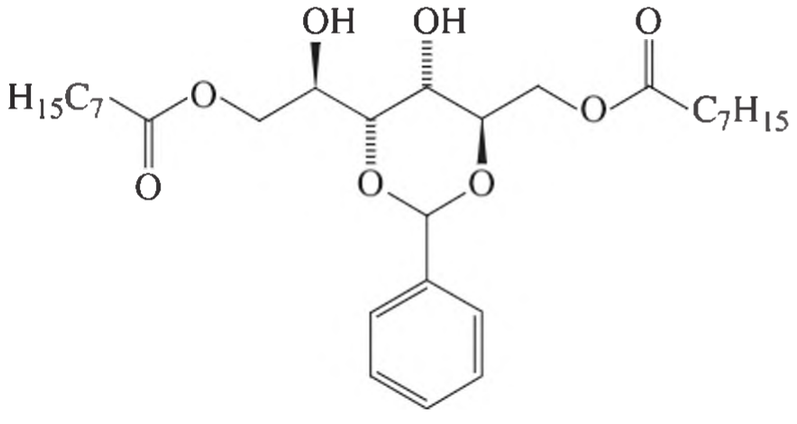
(851,3 g) ölçmüştür. Son olarak, meşrubatın hacmini (452.4 mL) ölçmüştür. Su içinde, 25 °C'de CO_2 için Henry yasası sabiti 3.4×10^{-2} mol/L·atm'dir. İlk şişedeki CO_2'in basıncını hesaplayınız. Neden bu basınç, gerçek basınca göre sadece tahmini bir değeridir?

12.138 Valinomisin bir antibiyotiktir. Bu antibiyotiğin fonksiyonu, K^+ iyonlarını bağlaması ve onları membrandan hücre içine doğru iyonik dengeyi oluşturmak için taşımasıdır. Burada molekül, her bir düz çizginin sonu, karbon atomuna karşılık gelen (çizgi sonunda N veya O atomu gösterilmediğinde) *iskelet* yapıyla gösterilmiştir. C atomunun toplam dört bağ yapması için gerekli olan H atomları, her bir C atomuna bağlıdır. "Benzer benzeri çözer" ilkesini kullanarak antibiyotiğin fonksiyonunu açıklayınız. (*İpucu:* Y şeklinin iki ucundaki $-CH_3$ grupları polar değildir.)



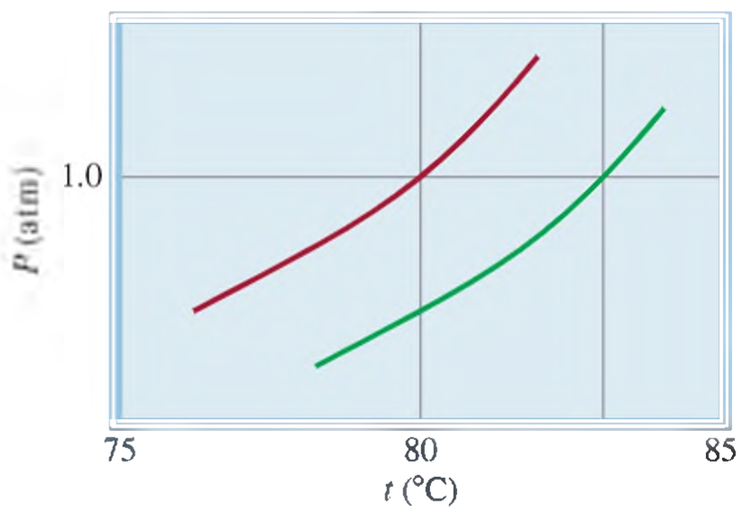
Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

12.141 Aşağıda çizilen molekül, su içinde dağılmış olan yağı temizlemek için umut vadeden bir reaktif olarak gösterilmektedir. Sabun moleküllerinin yaptığı gibi yağı suda dağıtması yerine (bak. Şekil 12.19 ve 12.20) böyle moleküller yağ damlalarına bağlanarak bir jel oluştururlar. Böylece suyun bünyesinden yağ kolayca ayrılabilir. Sudan yağın uzaklaştırılmasını sağlayan bu bileşiğin, bunu nasıl yapabildiğini açıklayınız.



12.142 Oksijenin 25 °C'de sudaki Henry yasası sabiti 1,3 $\times 10^{-3}$ mol/L·atm'dir. 1 atmosfer hava koşulunda, su içindeki oksijenin molaritesini hesaplayınız. Hemoglobin molekülleri olmadan hayatta kalabilmemiz ihtimali üzerine bir açıklama yapınız. (Önceki problemden, yetişkin bir insandaki kanın toplam hacminin yaklaşık 5 L olduğunu hatırlayınız.)

12.143 Aşağıda verilen diyagram, saf benzen ve uçucu olmayan bir çözünenin benzendeki çözeltisi için buhar basıncı eğrilerini göstermektedir. Benzen çözeltisinin molalitesini hesaplayınız.



12.139 Ozmotik basınç ölçümüyle bir bileşiğin mol kütlesini tayin ederken, genellikle daha güvenilir ortalama bir değer elde etmek için birçok kez farklı derişimlerde ölçüm yapılır. Poli(metil metakrilat)'ın 25 °C'de, toluen içindeki ozmotik basıncı için aşağıda verilen bilgileri kullanarak, grafik yöntemiyle polimerin mol kütlesini bulunuz. [*İpucu:* π'yi c'ye (gram çözünen /L çözeltı) bağlı olacak şekilde Eşitlik (12.8)'i yeniden düzenleyiniz.]

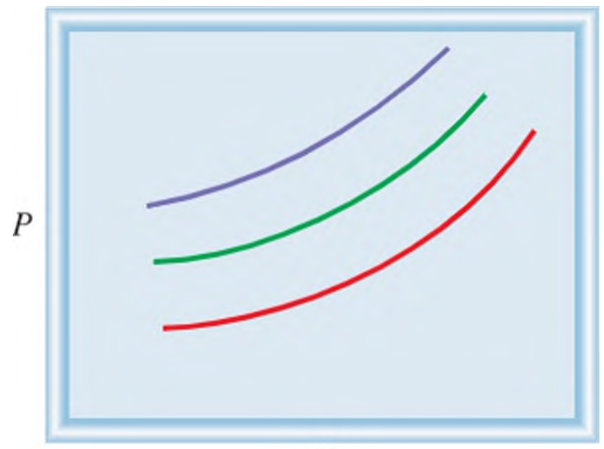
π (atm)	$8,40 \times 10^{-4}$	$1,72 \times 10^{-3}$	$2,52 \times 10^{-3}$	$3,23 \times 10^{-3}$	$7,75 \times 10^{-3}$
c (g/L)	8,10	12,31	15,00	18,17	28,05

12.140 İşte akşam yemeği sonrası bir numara! Masada hala misafirleriyle oturan ev sahibi, herbirine üzerinde yüzen buz küpü bulunan bir bardak su ve yaklaşık 5-8 cm uzunluğunda bir parça ip verdi. Daha sonra onlardan elleriyle buz küpüne dokunmadan ya da kaşık veya çatal gibi başka bir alet kullanmadan buz küpünü kaldırmanın bir yolunu bulmalarını istedi. Bu işin nasıl başarılabileceğini açıklayınız. (*İpucu:* Masa henüz temizlenmemişti, yani tuz ve karabiber hala masada durmaktaydı.)

12.144 Yaygın bir kavram hatası, spagetti yaparken suya tuz eklemenin pişirme zamanını düşüreceğidir. Çünkü bu, büyük ihtimalle suyun kaynama noktasını artırır. Spagetti pişirirken kullanılan klasik bir tuzlu suyun kaynama noktasını hesaplayınız. Sıcaklıktaki bu artışın, spagetti için pişirme zamanında büyük bir fark oluşturduğunu düşünür müsünüz?

12.145 Şekil 12.19'da gösterilen sodyum stereat bileşiği tarafından oluşturulan yağ damlasının hacmini hesaplayınız.

12.146 A ve B sıvıları ve bunların çözeltisinin buhar basıncı eğrilerini gösteren çizim aşağıdaki gibidir. A sıvısının, B sıvısından daha uçucu olduğu verilmiştir. Eğrileri saf sıvılar (A ve B) ve bunların çözeltisi için eşleştiriniz.



Alıştırmaların Cevapları

12.1 Karbon disülfür. **12.2** yüzde 7,44. **12.3** 0,638 *m*.
12.4 8,92 *m*. **12.5** 13,8 *m*. **12.6** 2.9×10^{-4} *M*.
12.7 37,8 mmHg; 4,4 mmHg. **12.8** T_b: 101,3°C; T_d: −4,48°C.
12.9 21,0 atm. **12.10** 0,066 *m* ve $1,3 \times 10^2$ g/mol.
12.11 $2,60 \times 10^4$ g. **12.12** 1,21.

Yanlış Bıçak†

Los. Angeles'lı ünlü adli tabip Dr. Thomas Noguchi, bıçaklanarak öldürülen yirmi yaşlarındaki genç bir adama otopsi yapıyordu. Los Angeles Polis Merkezi cinayet dedektifi, öldürücü silahın içinde olduğu kahverengi bir çanta ile odaya girdi. 'Şuna bir bakmak ister misiniz?' diye sordu.

Dr. Noguchi "Hayır"dedi. "*Sana* öldürücü silahın tam olarak neye benzediğini göstereceğim."

Dr. Noguchi gösteriş yapmıyordu. Otopsiyi gözlemleyen stajyer patologlara önemli bir adli yöntemi göstermek istedi. Bir bıçak derinliğini ölçmenin geleneksel yöntemi, baryum sülfat ($BaSO_4$) çözeltisini yaranın içine dökmek ve onun röntgenini çekmekti. Dr. Noguchi bundan daha iyi bir yol bulduğunu göstermek istedi.

Küçük bir Bunsen beki yaktı. Dedektif ile stajyerler izlerken biraz Odun metalini[düşük erime noktasına (71^0C) sahip bizmut, kurşun, kalay ve kadmiyum alaşımı] Bunsen beki üzerinde eritti. Ardından, kurbanın göğsünde, karaciğerin bulunduğu yerin üzerindeki bir yarayı seçti ve sıvı metali içine boşalttı. Metal yara boyunca, delinmiş karaciğerin içine ilerledi. Soğuduğunda, cinayet silahının ucunun tam bir kalıbını çıkardı. Karaciğer ile göğüs derisinin yüzeyi arasındaki mesafeye bu ucun uzunluğunu ekledi. Ardından cinayet dedektifine "Beş buçuk inç uzunluğunda, bir inç derinliğinde ve bir inç'in onaltıda biri kalınlığında bir bıçak"dedi.

Dedektif gülümsedi ve çantasına uzandı."Üzgünüm, Dr. Noguchi"dedi. Yaklaşık sadece üç inç uzunlukta olan, çok daha küçük bir çakıyı çıkardı.

Dr. Noguchi birden "Bu yanlış bıçak" dedi.

Dedektif "Yapmayın" dedi. "Onu öldüren bıçağı tam olay yerinde bulduk"

Dr. Noguchi "Cinayet silahına sahip değilsiniz" diye ısrar etti.



Dedektif ona inanmadı. Ama iki gün sonra polis, olay yerinden iki blok ötedeki bir çöp kutusunda kan lekeli bir silah buldu. O silah tam olarak beş buçuk inç uzunluğunda, bir inç derinliğinde ve bir inçin onaltıda biri kalınlıktaydı. Ayrıca, bıçağın ucundaki kan maktülün kanı ile eşleşmişti.

O silahin cinayet silahı olduğu ortaya çıktı. Olay yerinde polisin bulduğu çakı, maktül tarafından nefsi müdafaa için kullanılmıştı. İki bıçak olması, bıçaklı bir kavga olduğunu gösteriyordu. Bu bir çete savaşının parçası mıydı? Polis inceleme yaptı. Maktülün bir çeteyle savaş halinde olan, başka bir çeteye üye olduğunu öğrendi. Rakip çetenin üyelerini sorgulayarak, sonunda katilin kimliğini tespit etti.

---

†Simon & Schuster izni ile -"Coroner," by Thomas T. Noguchi, M.D., Copyright 1984 by Thomas Noguchi and Joseph DiMona- dan uyarlanmıştır.

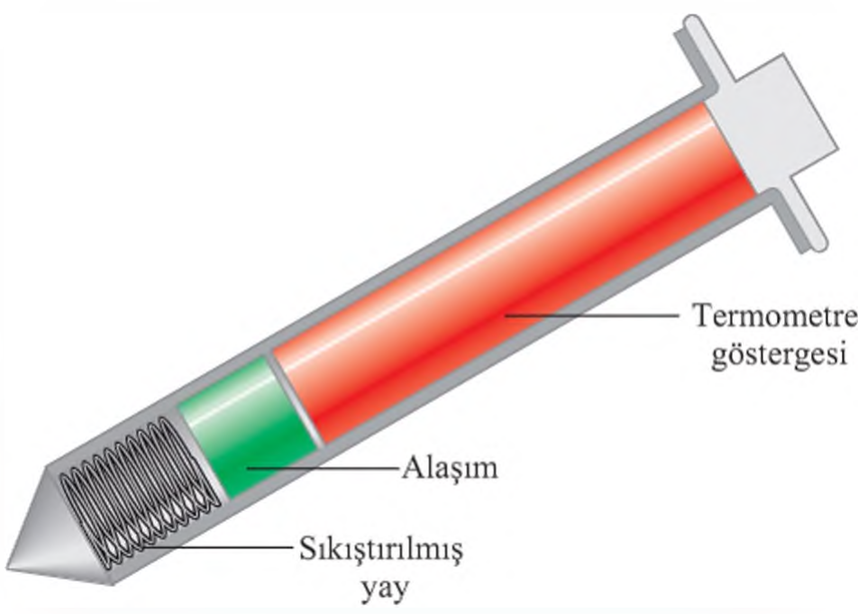
Odun Metalinin Bileşimi*

Bileşen	Erime Noktası (°C)
Bizmut (%50)	271
Kadmiyum (%12,5)	321
Kurşun (%25)	328
Kalay (%12,5)	232

*Bileşenler kütlece yüzde ve erime noktası saf metalin erime noktası olarak verilmiştir.

Kimyasal İpuçları

1. $BaSO_4$ çözeltisinin bir cinayet kurbanının vücudundaki bıçak yarasını ölçmek için, geleneksel bir yöntem olarak görevi nedir? $BaSO_4$'ün tıbbi bir uygulamasını anlatınız.
2. Çizelgede görüldüğü gibi, saf metallerin erime noktaları Odun metaliminkinden çok daha yüksektir. Hangi olgu düşük erime noktasını açıklar?
3. Odun metali otellerin ve mağazaların tavanlarındaki otomatik yangın söndürme cihazlarında kullanılır. Böyle bir yağmurlama sisteminin nasıl çalıştığını açıklayınız.
4. Bir alaşımın erime noktası, bileşimi farklılaştırılarak değiştirilebilir. Bazı organik maddeler de aynı amaç için geliştirilmiştir. Burada, hindi pişirirken kullanılan yaylı termometrenin basitleştirilmiş bir şekli gösterilmiştir. Bu termometrenin nasıl çalıştığını anlatınız.



Hindi pişirmede kullanılan yaylı termometre.

Bölüm 13

Kimyasal Kinetik



Kimyasal tepkimelerin hızları çok farklıdır. Yer kabuğundaki grafitin elmasa dönüşmesi milyonlarca yıl sürebilir. Diğer taraftan. dinamit ve TNT gibi maddelerin patlama tepkimeleri saniyeler içinde tamamlanır.

Bölüm Başlıkları

13.1 Tepkime Hızı

13.2 Hız Yasaları

13.3 Tepken Derişimleri ile Zaman Arasındaki İlişki

13.4 Eşik Enerjisi ve Hız Sabitinin Sıcaklığa Bağlılığı

13.5 Tepkime Mekanizmaları

13.6 Kataliz

Toplu Bakış

- İlk önce, tepkime hızını tepken ve ürün derişimleri ile ifade ederek bu hızın tepkime stokiyometresine nasıl bağlı olduğunu inceleyeceğiz. (13.1)
- Tepkime hız yasasının. hız sabiti ve tepkime derecesi ile nasıl tanımlandığını göreceğiz. (13.2)
- Daha sonra, üç tür tepkime için tepken derişimi ve tepkime süresi arasındaki ilişkileri ele alacağız: sıfırıncı. birinci ve ikinci dereceden tepkimeler. Farklı derecelerde yürüyen tepkimeleri ayırt etmemizi sağlayan yarılanma süresi üzerinde duracağız. Yarılanma süresi, tepken derişiminin başlangıç değerinin yarıya inmesi için geçen süre olarak tanımlanır. (13.3)
- Genellikle sıcaklık artışının tepkime hızlarını arttığını göreceğiz. Eşik enerjisi, kimyasal tepkimenin başlaması için gerekli olan minumum enerji miktarı olup aynı zamanda tepkime hızını da etkiler. (13.4)
- Tepkime mekanizmalarının basit basamaklar ile ifade edilebileceğini ve hız ifadesinin. en yavaş yürüyen hız-belirleyici basamak üzerinden tanımlanabileceğini göreceğiz. Kimyacıların, tepkime mekanizmalarını deneysel yoldan nasıl doğruladıklarını öğreneceğiz. (13.5)
- Son olarak, katalizörün tepkime hızına etkisini inceleyeceğiz. Heterojen kataliz, homojen kataliz ve enzim kataliz özelliklerini öğreneceğiz. (13.6)

Önceki bölümde, kimyadaki temel tanımlar üzerinde durarak gazlar, sıvılar, katılar ve çözeltilerin özelliklerini inceledik. Maddelerin moleküler özelliklerini tartıştık ve çeşitli tipte tepkimeleri ayrıntılı olarak ele aldık. Bu bölümde ve daha sonraki bölümlerde, kimyasal tepkimeleri yöneten temel yasaları ve ilişkileri biraz daha yakından inceleyeceğiz.

Acaba bir tepkimenin olup olmayacağını nasıl tahmin edebiliriz? Tepkime bir kez başladıktan sonra hangi hızda devam eder? Sonlanmadan önce nereye kadar devam eder? Termodinamik yasalar (Bölüm 17'de tartışılacak) birinci sorumuzun cevabını bulmamızda bize yardımcı olacaktır. Bu bölümün konusu olan kimyasal kinetik, tepkime hızları ile ilgili sorularımıza cevap verecektir. Son sorumuz ise kimyasal denge ile ilgili olup bu sorumuza denge ile ilgili konuları içeren Bölüm 14.15 ve 16'da cevap bulacaksınız.

13.1 Tepkime Hızı

Bir kimyasal tepkimenin oluşumunda, hızlarla ilgilenen kimya alanına ***kimyasal kinetik*** denir. "Kinetik" kelimesi hareket veya değişimi kapsar. Bölüm 5'de kinetik enerjiyi maddenin hareketinden kaynaklanan enerji olarak tanımlamıştık. Burada ise kinetik kelimesi, tepkime hızına işaret eder. ***Tepkime hızı*** *tepken veya ürün derişiminin zamanla değişimidir (M/s).*

Bir tepkimenin hızını incelemek için pek çok gerekçe vardır. Merak edilen ilk konu, tepkimelerin neden birbirlerinden çok farklı hızlarda yürüdükleridir. Örneğin, fotosentez ve bazı nükleer zincir tepkimeleri 10^{-12} s ile 10^{-6} s gibi çok kısa bir sürede meydana gelirken, betonun sertleşmesi veya grafitin elmasa dönüşmesi yıllarca veya milyonlarca yıl sürmektedir. Tepkime hızları hakkında bilgi sahibi olmak, ilaç tasarımı, kirlenme kontrolü ve gıda üretimi gibi pek çok alanda pratik yararlar sağlar. Endüstri kimyacıları, tepkime verimini en üst düzeye çıkarmaktan ziyade tepkime hızını artırma üzerinde yoğunlaşmaktadırlar.

Herhangi bir tepkime genel olarak

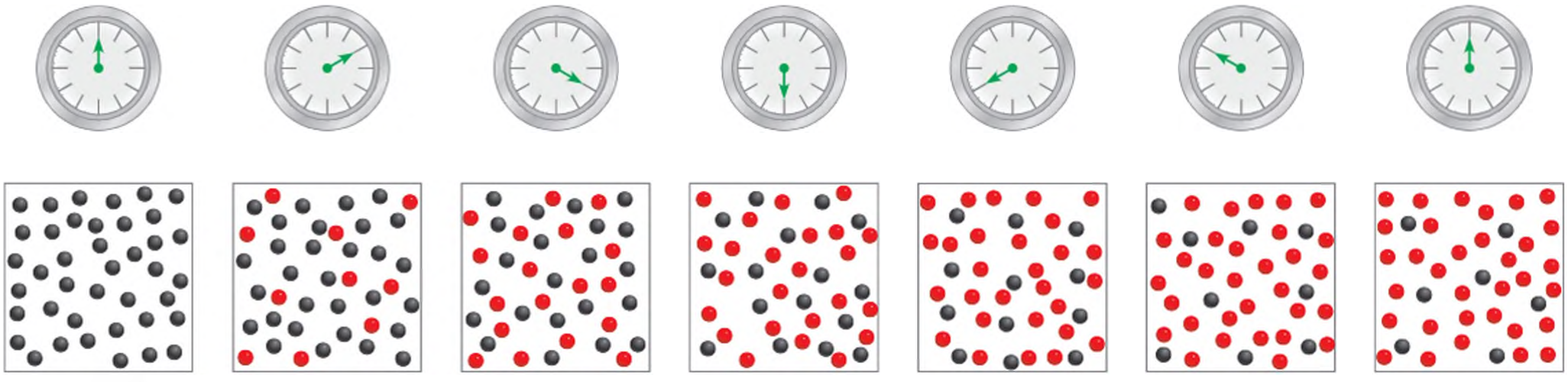
$$\text{tepkenler} \longrightarrow \text{ürünler}$$

eşitliği ile verilir. Bu tepkime bize, tepkime süresince ürünler oluşurken tepkenlerin harcandığını söyler. Sonuç olarak, bir tepkimenin ilerleyişini ya tepken derişimlerindeki azalmayı ya da ürün derişimlerindeki artmayı ölçerek takip edebiliriz.

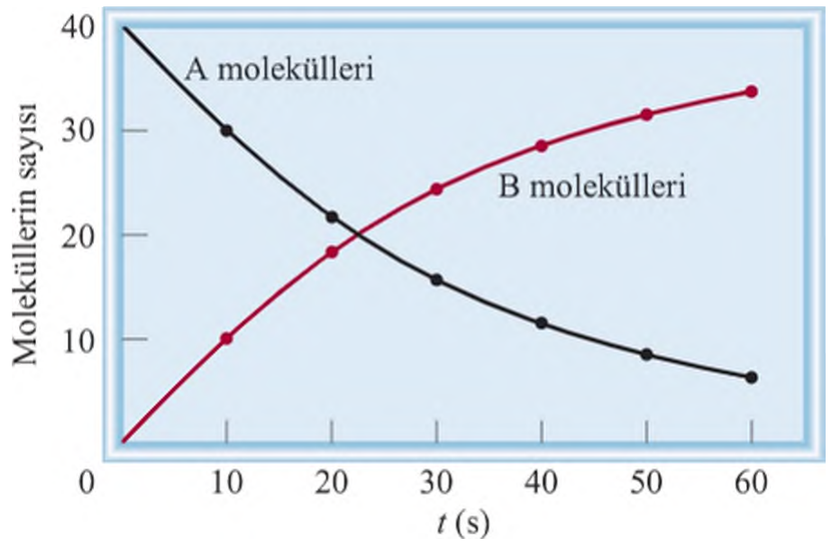
Şekil 13.1 A moleküllerinin B moleküllerine dönüştüğü basit bir tepkimenin ilerleyişini göstermektedir.

$$A \longrightarrow B$$

Zaman içinde A moleküllerinin sayısındaki azalma ve B moleküllerinin sayısındaki artma Şekil 13.2'de gösterilmektedir. Genel olarak tepkime hızını, zamanla derişim-



Şekil 13.1 $A \longrightarrow B$ *şeklindeki bir tepkimenin 60 saniyelik bir zaman diliminde, 10 saniye aralıklarla ilerleyişi. Başlangıçta yalnızca A molekülleri (gri küreler) mevcuttur. Zaman ilerledikçe B molekülleri (kırmızı küreler) oluşur.*



Şekil 13.2 *A ⟶ B şeklinde yürüyen bir tepkimenin hızı. Zamanla A molekülleri azalırken B molekülleri artmaktadır.*

deki değişim olarak ifade etmek daha uygundur. Bu nedenle A ⟶ B şeklindeki bir tepkime için hız,

$$\text{hız} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \qquad \text{veya} \qquad \text{hız} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}$$

ifadesi ile verilebilir. Burada Δ[A] ve Δ[B], belirli bir Δ*t* süresi için de derişimlerde (molarite) meydana gelen değişimlerdir. A'nın derişimi zamanla *azaldığı* için Δ[A] negatif işaretlidir. Tepkime hızı pozitif bir nicelik olduğundan, hızın değerini pozitif yapmak üzere hız ifadesinde bir eksi işaretine ihtiyaç vardır. Diğer yandan, Δ[B] zaten pozitif nicelik olduğundan (B'nin derişimi zamanla *artar*) ürün oluşma hız ifadesinde eksi bir işarete gerek yoktur. Tepkime hızı belirli bir zaman periyodu (Δ*t*) için verildiğinden, *ortalama hız* değerindedir.

Δ işaretinin son ve ilk haller arasındaki fark olduğunu hatırlayınız.

Bir sonraki aşamamız tepkime hızlarının deneysel olarak nasıl belirleneceğidir. Bir tepkimenin hızını, tepken (veya ürün) derişimini zamanın fonksiyonu şeklinde takip ederek saptayabileceğimizi biliyoruz. Çözeltide yürüyen tepkimeler için, türlerin derişimi genellikle spektroskopik olarak belirlenir. Eğer ortamda iyonlar varsa derişimler iletkenlik ölçümleri ile de tayin edilebilir. Gazların yer aldığı tepkimelerde en uygun yöntem ise basınç ölçülmesidir. Şimdi, tepkime hızlarının farklı yöntemlerle tayin edildiği iki özel tepkimeyi ele alacağız.

Brom ile Formik Asit Tepkimesi

Sulu çözeltide brom ile formik asit (HCOOH) aşağıda gösterildiği gibi tepkimeye girer:

$$\text{Br}_2(su\text{da}) + \text{HCOOH}(su\text{da}) \longrightarrow 2\text{Br}^-(su\text{da}) + 2\text{H}^-(su\text{da}) + \text{CO}_2(g)$$

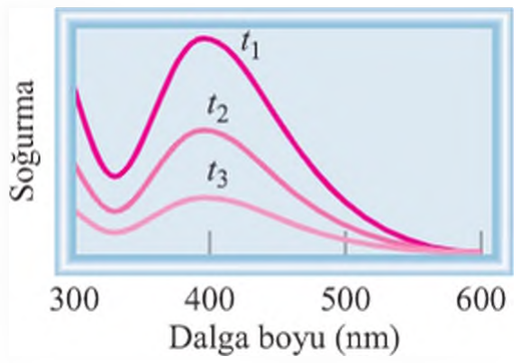
Bromun rengi kızıl-kahve olup tepkimedeki diğer bütün türler renksizdir. Tepkime ilerledikçe, Br_2'un derişimi düzenli olarak azaldığından çözeltinin rengi açılır (Şekil 13.3). Bu renk ve derişim azalması brom tarafından soğurulan görünür bölge ışık miktarının spektroskopik olarak ölçülmesi ile kolaylıkla takip edilebilir (Şekil 13.4).

Brom derişiminin başlangıç ve son değerlerindeki değişimin (azalma) ölçülmesi, belirli bir zaman aralığı için ortalama tepkime hızını bulmamızı sağlar:

$$\text{ortalama hız} = -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = -\frac{[\text{Br}_2]_{\text{son}} - [\text{Br}_2]_{\text{ilk}}}{t_{\text{son}} - t_{\text{ilk}}}$$



Şekil 13.3 *Soldan sağa: Zaman ilerledikçe brom derişimindeki azalma renk kaybına yol açar (soldan sağa).*



Şekil 13.4 *Bromun soğurma-dalga boyu grafiği. Görünür ışığın brom tarafından soğurulduğu maksimum dalga boyu 393 nm'de gözlenir. Tepkime ilerledikçe (t_1'den t_3'e doğru) $[Br_2]$ ile orantılı olarak soğurma azalır.*

Çizelge 13.1'den yararlanarak ilk 50 s'deki ortalama hızı aşağıdaki gibi hesaplayabiliriz:

$$\text{ortalama hız} = -\frac{(0{,}0101 - 0{,}0120)\ M}{50{,}0\ \text{s}} = 3{,}80 \times 10^{-5}\ M/\text{s}$$

Eğer ilk 100 s aralığını seçmiş olsaydık ortalama hız,

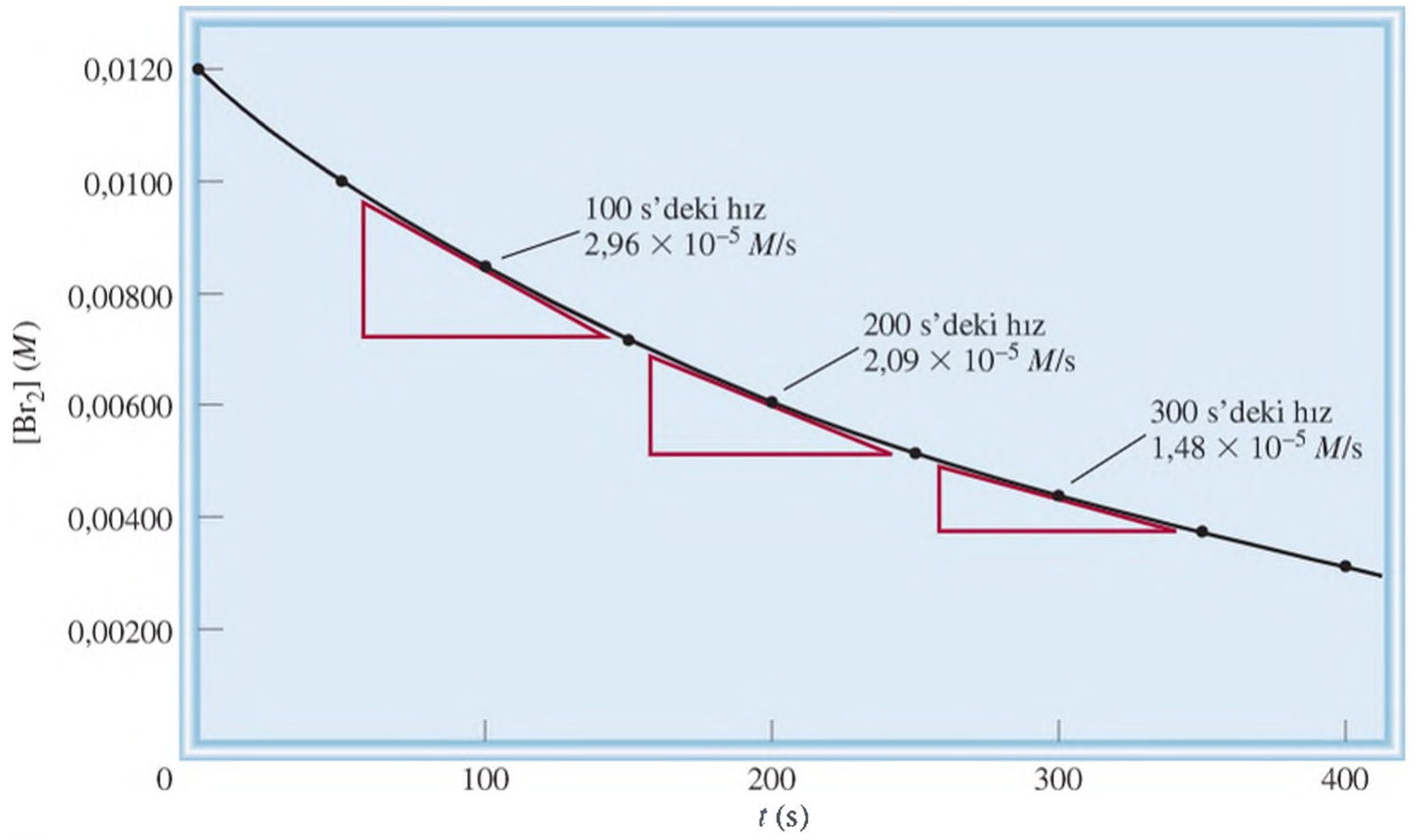
$$\text{ortalama hız} = -\frac{(0.00846 - 0{,}0120)\ M}{100{,}0\ \text{s}} = 3{,}54 \times 10^{-5}\ M/\text{s}$$

olarak verilirdi. Bu hesaplamalar bir tepkimenin ortalama hızının seçtiğimiz zaman aralığına bağlı olduğunu gösterir.

Bir tepkimenin ortalama hızını son derece küçük zaman aralıkları için hesaplayarak, o tepkimenin seçilen zamandaki *anlık hızını* bulabiliriz. Şekil 13.5, Çizelge 13.1'deki verilere dayanarak oluşturulan $[Br_2]$'un zamanla değişim grafiğidir. Grafiksel olarak tepkime başladıktan 100 s sonraki anlık hız, eğrinin o andaki eğim değeri ile

Çizelge 13.1 25°C'de Brom ile Formik Asit Arasındaki Tepkime Hızları

Zaman (s)	$[Br_2]$ (M)	Hız (M/s)	$k = \frac{\text{hız}}{[Br_2]}$ (s^{-1})
0,0	0,0120	$4{,}20 \times 10^{-5}$	$3{,}50 \times 10^{-3}$
50,0	0,0101	$3{,}52 \times 10^{-5}$	$3{,}49 \times 10^{-3}$
100,0	0,00846	$2{,}96 \times 10^{-5}$	$3{,}50 \times 10^{-3}$
150,0	0,00710	$2{,}49 \times 10^{-5}$	$3{,}51 \times 10^{-3}$
200,0	0,00596	$2{,}09 \times 10^{-5}$	$3{,}51 \times 10^{-3}$
250,0	0,00500	$1{,}75 \times 10^{-5}$	$3{,}50 \times 10^{-3}$
300,0	0,00420	$1{,}48 \times 10^{-5}$	$3{,}52 \times 10^{-3}$
350,0	0,00353	$1{,}23 \times 10^{-5}$	$3{,}48 \times 10^{-3}$
400,0	0,00296	$1{,}04 \times 10^{-5}$	$3{,}51 \times 10^{-3}$



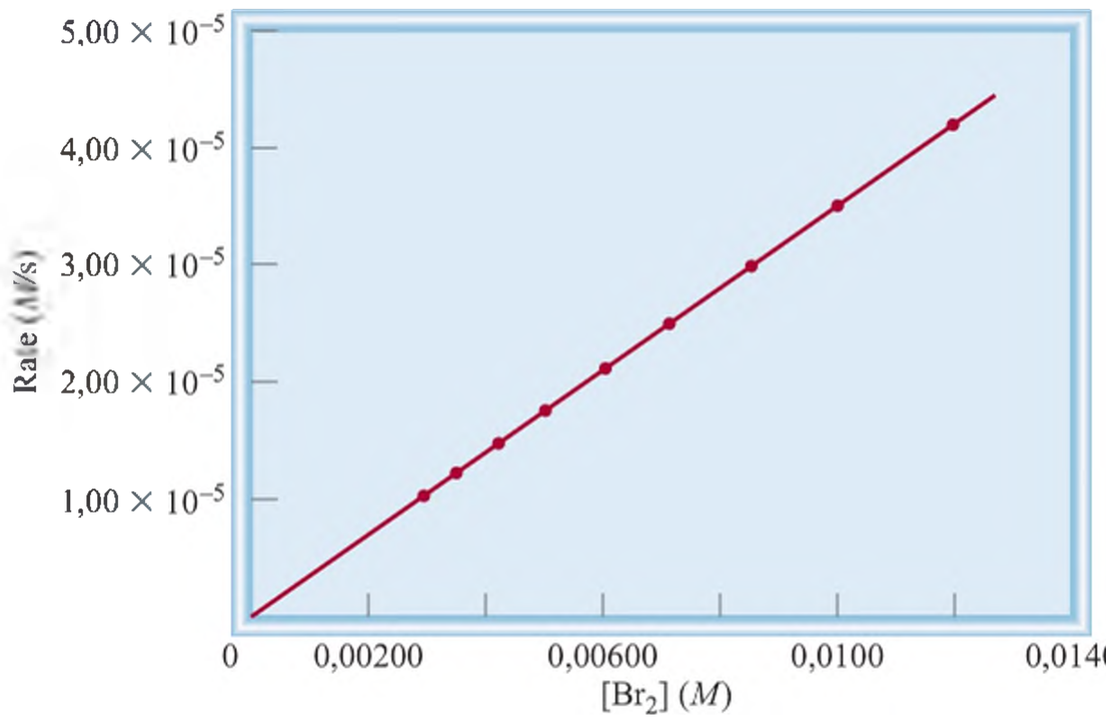
Şekil 13.5 *Brom ile formik asit arasındaki tepkimenin t =100 s, 200 s ve 300 s'de anlık hızları, o anlarda çizilen teğetlerin eğimleri ile verilir.*

verilir. Herhangi bir başka zamandaki hız, yine aynı şekilde o andaki eğrinin eğiminden bulunabilir. Bu yolla saptanan anlık hız değerinin, sıcaklık sabit tutulduğu sürece aynı tepken derişimleri için daima aynı değerde olacağına dikkat edilmelidir. Aksi belirtilmedikçe, anlık hızı belirli bir zaman için vereceğiz ve bu hızı o zamandaki "anlık hız" olarak ifade edeceğiz.

Şöyle bir yolculuk benzetmesi ortalama hız ile anlık hız arasındaki farkı anlamamıza yardımcı olur. Otomobil ile San Francisco, Los Angeles arası 824 km'dir. Bu mesafeyi bir kişi 11,4 saatte kat ederse, ortalama hız 824 km/11,4 saat yani 72,3 km/saat olarak bulunur. Ancak aracın hareket ettikten 3 saat 26 dakika sonraki hızı 89,0 km/saat ise, aracın o anlık hızı 89,0 km/saat demektir. Diğer bir deyişle, anlık hız arabanın hız ölçerinden o an için okuduğunu hızdır. Örneğimizdeki arabanın hızının yolculuk boyunca artıp azalabileceğine, ancak bir tepkimenin anlık hızının zamanla daima azalacağını dikkat ediniz.

Brom-formik asit tepkimesinin hızı formik asit derişimine de bağlıdır. Ancak, tepkime ortamına aşırı formik asit koyarak, formik asit derişiminin tepkime süresince göreceli olarak sabit kalmasını sağlayabiliriz. Bu koşullar altında formik asidin çözeltideki mevcut miktarının değişmesi ölçülen tepkime hızını etkilemez.

Şimdi brom derişiminin tepkime hızı üzerine etkisini ele alalım. Çizelge 13.1'deki verilere bakarak Br_2 derişimini ve tepkime hız değerlerini, t = 50 s ve t = 250 s için karşılaştıralım. t = 50 s'de brom derişimi 0,0101 M ve tepkime hızı 3,52 × 10^{-5} M/s iken t = 250 s'de brom derişimi 0,00500 M ve tepkime hızı 1.75 × 10^{-5} M/s'dir. t = 50 s'deki derişim t = 250 s'deki derişimin iki katı iken (0,0101 *M'a karşın* 0.00500 M), t = 50 s'deki tepkime hızı da t = 250 s'deki tepkime hızının iki katıdır (3,52 ×



Şekil 13.6 *Brom ile formik asit arasında yürüyen tepkime için brom derişimine karşı hız grafiği. Doğru çizgi tepkime hızının brom derişimi ile doğru orantılı olduğunu göstermektedir.*

10^{-5} *M*/s'e karşın $1{,}75 \times 10^{-5}$ *M*/s). Brom derişimi iki kat artırıldığında tepkime hızının da iki kat arttığını görürüz. Yani hız, Br_2 derişimi ile doğru orantılıdır:

$$\text{hız} \propto [Br_2]$$
$$= k[Br_2]$$

Bu ifadedeki *tepkime hızı ile tepken derişimleri arasındaki orantı sabiti olan k terimi* ***hız sabiti*** olarak adlandırılır. Br_2 derişimi ile hız arasındaki bu orantının doğrusal olduğu, veriler grafiğe alındığında da zaten görülür.

Hızın, Br_2 derişimini ile değişimi Şekil 13.6'daki grafikle verilmiştir. Bu grafikte elde edilen doğru, hızın derişim ile doğru orantılı olduğunu gösterir; derişim arttıkça hızda artar. Son eşitliğin yeniden düzenlenmesiyle k şöyle yazılabilir:

$$k = \frac{\text{hız}}{[Br_2]}$$

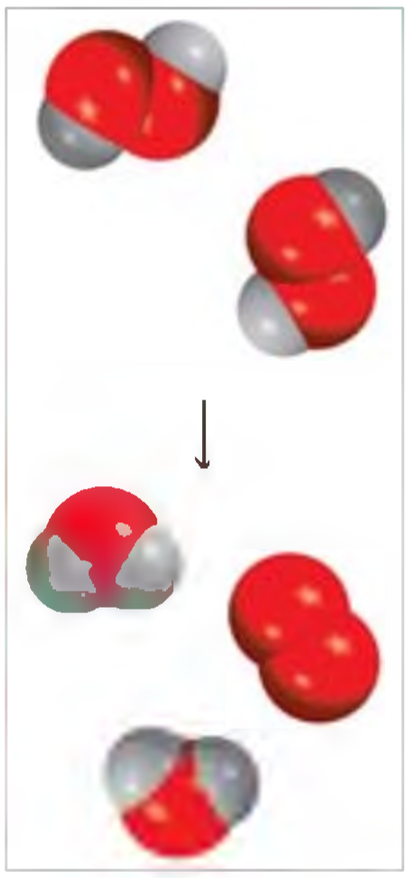
Hız birimi *M/s* ve $[Br_2]$ birimi *M* olduğundan, k'nın birimi 1/s veya s^{-1} dir. Br_2 derişiminin k'nın değerini *etkilemediğini* anlamak önemlidir. Br_2 derişimi arttıkça hız artar, azaldıkça hız azalır, ancak hız/$[Br_2]$ *oranı* sıcaklık sabit kaldığı sürece değişmez.

Daha sonra, verilen bir tepkime için k'nın sadece sıcaklık değişiminden etkileneceğini göreceğiz.

Çizelge 13.1'den tepkimenin hız sabitini hesaplayabiliriz. t = 50 s'deki verileri kullanarak,

$$k = \frac{\text{hız}}{[Br_2]}$$
$$= \frac{3{,}52 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{0{,}0101\ M} = 3{,}49 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

yazabiliriz. k'yı hesaplamak için herhangi bir t değeri kullanılabilir. k için hesaplanan değerler Çizelge 13.1'de verilmektedir. Bu değerler arasındaki küçük farklar, deneysel hız ölçümlerindeki hatalardan kaynaklanmaktadır.



$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

Hidrojen Peroksitin Bozunması

Eğer bir tepkimede, tepken veya ürünlerden birisi gaz ise, tepkimenin hızını bulmak için manometre kullanabiliriz. 20°C'de hidrojen peroksitin bozunma tepkimesini ele alalım:

$$2H_2O_2(suda) \longrightarrow 2H_2O(s) + O_2(g)$$

Burada, oksijenin oluşma hızının bir manometre ile ölçülmesi sayesinde hidrojen peroksitin bozunma hızı tayin edilebilir (Şekil 13.7). Ölçülen oksijen basıncı ideal gaz yasası kullanılarak basit bir şekilde derişime çevrilebilir:

$$PV = nRT$$

veya

$$P = \frac{n}{V}RT = [O_2]RT$$

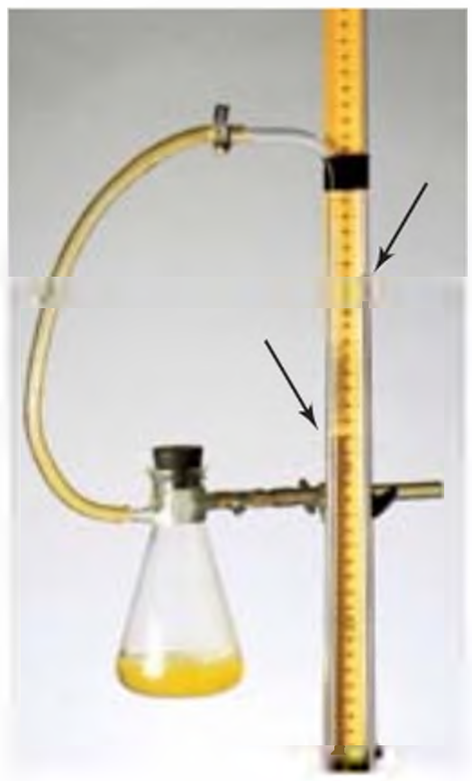
Burada n/V oksijen gazının molaritesidir(M). Eşitlik yeniden düzenlenirse,

$$[O_2] = \frac{1}{RT}P$$

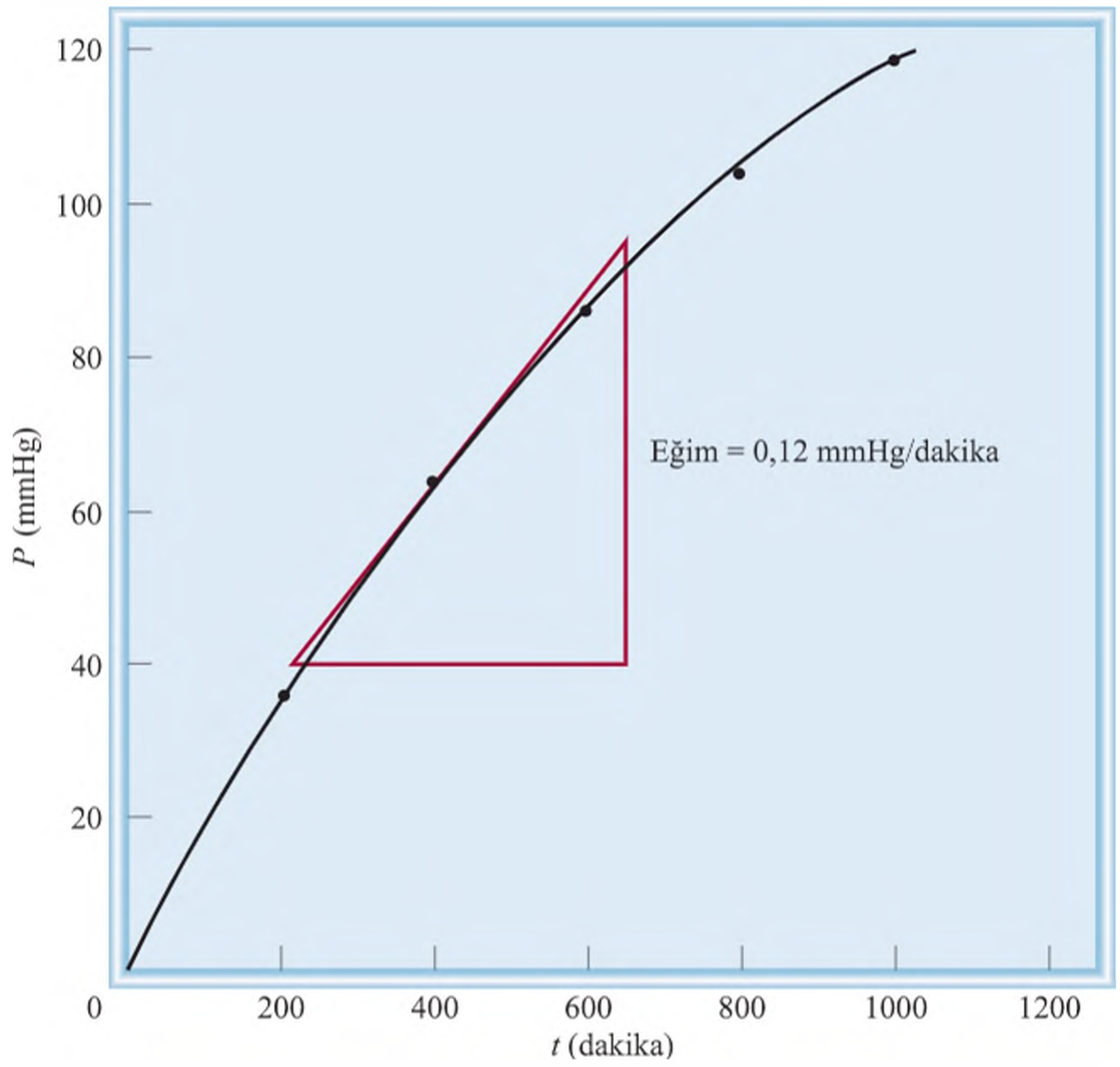
elde edilir. Oksijenin oluşma hızı şeklinde ifade edilen tepkime hızı, aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\text{hız} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT}\frac{\Delta P}{\Delta t}$$

Şekil 13.8, zamanla oksijen basıncının artışını ve 400. dakikadaki anlık hızın belirlenmesini göstermektedir. Hızı normal birimi olan M/s cinsinden ifade edebilmek için



Şekil 13.7 *Hidrojen peroksidin bozunma hızı, oksijen gaz basıncının zamanla artışını gösteren bir manometre ile ölçülebilir. Şekildeki oklar U tüpündeki cıva seviyelerini göstermektedir.*



Şekil 13.8 *Hidrojen perksidin bozunma tepkimesi için 400.dakikadaki anlık hız, teğetin eğiminin 1/RT ile çarpımından bulunur.*

mmHg/dakika birimi, atm/s birimine çevrilir ve daha sonra verilen eşitlik uyarınca, teğetin eğimi($\Delta P/\Delta t$), 1/RT ile çarpılır.

Dönüşümden sonra, hız $1{,}1 \times 10^{-7}$ *M*/s'dir.

Tepkime Hızları ve Stokiyometri

A ⟶ B, şeklinde stokiyometrik olarak basit tepkimeler için, hızın ya tepken derişimindeki azalma yani $-\Delta[A]/\Delta t$ veya ürün derişimindeki artma yani $\Delta[B]/\Delta t$ şeklinde ifade edilebileceğini görmüştük. Daha karmaşık tepkimeler için hız ifadelerini yazarken dikkatli olmalıyız. Örneğin,

$$2A \longrightarrow B$$

şeklindeki bir tepkimeyi ele alalım. Her bir mol B oluştuğunda, 2 mol A tükenir. Diğer bir deyişle, B'nin oluşma hızı A'nın kaybolma hızının yarısıdır. Buna göre hız şöyle ifade edilebilir:

$$\text{hız} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad \text{veya} \qquad \text{hız} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Genel olarak,

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

şeklinde yürüyen bir tepkime için hızlar şöyle yazılır:

$$\text{hız} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Örnek 13.1 ve 13.2. hız ifadelerinin yazılmasını, ürün oluşum ve tepken harcanma hızlarının hesaplanmasını göstermektedir.

Örnek 13.1

Aşağıdaki tepkimelerin hız ifadelerini tepkenlerin harcanma ve ürünlerin oluşma hızları cinsinden yazınız:

(a) $I^-(suda) + OCl^-(suda) \longrightarrow Cl^-(suda) + OI^-(suda)$

(b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

İzlenecek Yol Tepkime hızlarını tepken ve ürün derişimlerinin zamanla değişimi cinsinden ifade etmek için, uygun bir işaret (eksi veya artı) ve stokiyometrik katsayıların tersini kullanmalıyız.

Çözüm (a) Bütün stokiyomerik katsayılar 1 olduğu için,

$$\text{hız} = -\frac{\Delta[I^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[OCl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Cl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[OI^-]}{\Delta t}$$

(b) Burada stokiyometrik katsayılar 4, 5, 4 ve 6 olduğu için,

$$\text{hız} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

Benzer problemler: 13.5, 13.6.

Alıştırma Aşağıdaki tepkimenin hız ifadelerini yazınız:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Örnek 13.2

Aşağıdaki tepkimeyi ele alalım:

$$4NO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2N_2O_5(g)$$

Tepkime sürerken belirli bir anda O_2'nin 0,024 *M*/s hızla harcandığını kabul ederek (a) N_2O_5'in oluşma hızını ve (b) NO_2'nin harcanma hızını bulunuz.

İzlenecek Yol N_2O_5'in oluşma hızı ve NO_2'nin harcanma hızını bulabilmek için, Örnek 13.1'de olduğu gibi, tepkime hızını stokiyometrik katsayıları içerecek şekilde ifade etmemiz gerekir:

$$\text{hız} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

Soruda O_2'nin harcanma hızı,

$$\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -0{,}024\ M/s$$

olarak verilmişti. Buradaki – işareti O_2 derişiminin zamanla azaldığını göstermektedir.

Çözüm (a) Hız ifadesi

$$-\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

şeklinde verildiğinden buna göre,

$$\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = -2(-0{,}024\ M/s) = 0{,}048\ M/s$$

(b) Burada ise:

$$-\frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

Böylece,

$$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 4(-0{,}024\ M/s) = -0{,}096\ M/s$$

Benzer problemler: 13.7, 13.8.

Alıştırma Aşağıdaki tepkimeye göre,

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

tepkime sürerken belirli bir an için H_2'nin 0,078 *M*/s hızla oluştuğunu kabul ederek a) P_4'ün oluşma hızını ve b) PH_3'ün harcanma hızını bulunuz.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda gaz fazında yürüyen bir tepkimenin hızı verilmiştir. Tepkimenin denkleştirilmiş eşitliğini yazınız.

$$\text{hız} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NOCl]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t}$$

13.2 Hız Yasası

Şimdiye kadar bir tepkimenin hızının. tepkenlerin derişimleri ve hız sabiti olarak adlandırılan orantı sabiti k ile doğru orantılı olduğunu öğrendik. ***Hız yasası***, *bir tepkimenin hızının, hız sabitine ve tepkenlerin derişimlerinin kaçıncı kuvvetine bağlı olduğunu ifade eder*. Genel bir tepkime için

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

hız yasası şöyledir:

$$\text{hız} = k[A]^x[B]^y \qquad (13.1)$$

x ve y deneysel olarak belirlenmesi gereken sayılardır. Genellikle, *x ve* y'nin, stokiyometrik katsayılar olan a ve b'ye eşit *olmadığını* dikkat ediniz. x, y ve k değerlerini bilirsek verilen A, B derişimlerinden bir tepkimenin hızını Eşitlik 13.1'i kullanarak hesaplayabiliriz.

x ve y üsleri, A ve B tepkenlerinin derişimleri ile tepkime hızı arasındaki ilişkiyi belirtir. x ve y'nin toplamı. *hız yasasında yer alan tüm tepken derişimlerinin üstel toplamı şeklinde* tanımlanan ***tepkime derecesini*** verir. Eşitlik 13.1'e göre, toplam tepkime derecesi $x + y$'dir. Diğer bir deyişle, tepkimenin A'nın x'inci dereceden, B'nin y'inci dereceden ve toplam olarak $(x + y)$ dereceden olduğunu söyleyebiliriz.

Bir tepkimenin hız yasasının nasıl bulunduğunu flor ve klor dioksit arasındaki tepkimeyi ele alarak görelim:

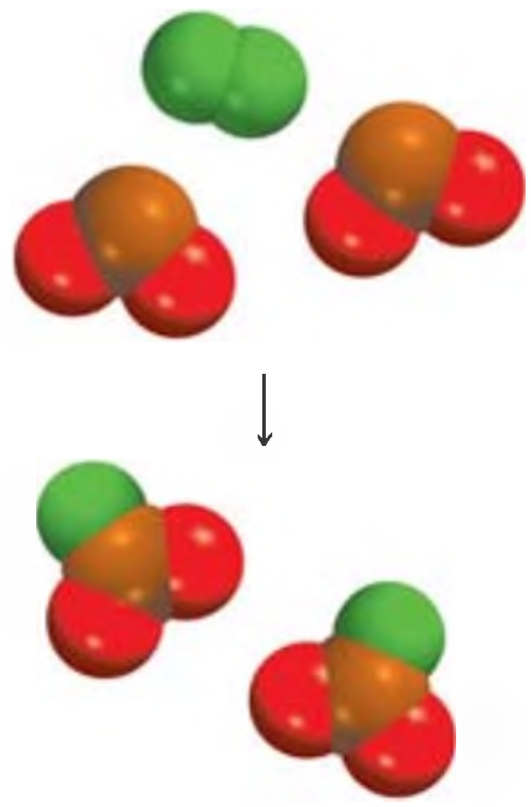
$$F_2(g) + 2ClO_2(g) \longrightarrow 2FClO_2(g)$$

Tepken derişiminin tepkime hızına etkisini incelemenin bir yolu, *başlangıç hızının*, başlangıç derişimlerine nasıl bağlı olduğunu belirlemektir. Genellikle başlangıç hızının ölçülmesi tercih edilir, çünkü tepkime ilerledikçe tepken derişimleri azalacağından, hızdaki değişmeleri doğru bir şekilde saptamak zorlaşabilir. Ayrıca,

$$\text{ürün} \longrightarrow \text{tepkenler}$$

şeklindeki yürüyebilecek olan ters tepkimeler de hız ölçümlerinde hata getirebilir. Bu iki sorun tepkimenin başlangıç aşamasında nadiren gözlenir.

$FClO_2$'nin oluşumu için ölçülen üç hız Çizelge 13.2'de gösterilmektedir. Çizelgedeki 1. ve 3. durumlara baktığımızda, $[ClO_2]$ derişimi sabit tutulup $[F_2]$ derişimi iki kat artırıldığında tepkime hızın iki kat arttığını görürüz. Yani hız $[F_2]$ ile doğru orantılıdır. Benzer şekilde 1. ve 2. durum verileri, $[F_2]$ derişimi sabit tutulup $[ClO_2]$ derişiminin dört kat artırılması ile hızın da dört kat arttığını gösterir. Yani hız, $[ClO_2]$



$F_2 + 2ClO_2 \longrightarrow 2FClO_2$

Çizelge 13.2 F_2 ve ClO_2 Arasındaki Tepkimenin Hız Verileri

$[F_2]$ (*M*)	$[ClO_2]$ (*M*)	Başlangıç Hızı (*M*/s)
1. 0,10	0,010	$1,2 \times 10^{-3}$
2. 0,10	0,040	$4,8 \times 10^{-3}$
3. 0.20	0,010	$2,4 \times 10^{-3}$

ile de doğru orantılıdır. Gözlemlerimizi, tepkimenin hız yasasını şu şekilde yazarak özetleyebiliriz:

$$\text{hız} = k[F_2][ClO_2]$$

$[F_2]$ ve $[ClO_2]$'nin her ikisinin de üsleri bir olduğundan, tepkime F_2'ye göre birinci, ClO_2'ye göre birinci ve toplamda ise (1 + 1) yani ikinci dereceden bir tepkimedir. $[ClO_2]$'nin tepkime denklemindeki stokiyometrik katsayısı 2 olmasına karşın, hız yasasındaki kuvvetinin 1 olduğuna dikkat etmeliyiz. Burada tesadüfen, F_2'nin hem tepkime denklemindeki katsayısı 1 hem de tepkime derecesi birdir.

Tepken derişimlerini ve başlangıç hızını kullanarak hız sabitini de hesaplayabiliriz. Çizelge 13.2'de birinci sırada yer alan verileri kullanarak, şöyle yazabiliriz:

$$\begin{aligned} k &= \frac{\text{hız}}{[F_2][ClO_2]} \\ &= \frac{1{,}2 \times 10^{-3}\ M/\text{s}}{(0{,}10\ M)(0{,}010\ M)} \\ &= 1{,}2/M \cdot \text{s} \end{aligned}$$

Tepkime derecesi, tepken derişimlerine tepkime hızının nasıl bağlı olduğunu anlayabilmemizi sağlar. Örneğin, $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ şeklinde yürüyen bir tepkime için $x = 1$ ve $y = 2$ olduğunu varsayalım. Buna göre, bu tepkimenin hız yasası veya hız ifadesi [bak. Eşitlik (13.1)] şöyle olacaktır:

$$\text{hız} = k[A][B]^2$$

Tepkime A'ya göre birinci dereceden, B'ye göre ikinci dereceden ve toplamda üçüncü derecedendir (1+ 1 +2 = 3). Farz edelim başlangıçta [A] = 1,0 M ve [B] = 1,0 M olsun. Tepkimenin hız ifadesi bize, eğer [B]'yi sabit tutup A'nın derişimini 1,0 M'dan 2,0 M'a çıkarırsak, tepkime hızının da iki kat artacağını söyler:

[A] = 1,0 M için

$$\begin{aligned} \text{hız}_1 &= k(1{,}0\ M)(1{,}0\ M)^2 \\ &= k(1{,}0\ M^3) \end{aligned}$$

[A] = 2,0 M için

$$\begin{aligned} \text{hız}_2 &= k(2{,}0\ M)(1{,}0\ M)^2 \\ &= k(2{,}0\ M^3) \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\text{hız}_2 = 2(\text{hız}_1)$$

Diğer yandan, [A] sabit kalırken B'nin derişimini 1,0 M'dan 2,0 M'a çıkarırsak, tepkimenin hızı üstteki 2'den dolayı dört kat artar.

[B] = 1,0 M için

$$\begin{aligned} \text{hız}_1 &= k(1{,}0\ M)(1{,}0\ M)^2 \\ &= k(1{,}0\ M^3) \end{aligned}$$

[B] = 2,0 M için

$$\begin{aligned} \text{hız}_2 &= k(1{,}0\ M)(2{,}0\ M)^2 \\ &= k(4{,}0\ M^3) \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\text{hız}_2 = 4(\text{hız}_1)$$

Eğer herhangi bir tepkime için $x = 0$, $y = 1$ ise hız yasası,

$$\begin{aligned} \text{hız} &= k[A]^0[B] \\ &= k[B]\text{'dir.} \end{aligned}$$

Bu tepkime A'ya göre sıfırıncı dereceden, B'ye göre birinci dereceden ve toplam olarak da birinci derecedendir. Sıfır üs, bize tepkime hızının A'nın derişiminden *bağımsız* olduğunu söyler. Tepkime dereceleri kesirli de olabilir.

Sıfırıncı derece demek, hız sıfırdır demek değildir. Sıfırıncı derece demek sadece, hız A'nın derişiminden bağımsızdır demektir.

Hız yasası ile ilgili değerlendirmelerimizi aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

1. Hız yasası daima deneysel yoldan belirlenir. Tepken derişimlerinden ve tepkime başlangıç hızlarından, tepkime derecesini ve sonra da tepkime hız sabitini saptayabiliriz.
2. Tepkime derecesi daima tepken (ürün değil) derişimi ile tanımlanır.
3. Hız yasasında yer alan tepken derişiminin üssü, stokiyometrik eşitlikteki katsayısı ile bağlantılı değildir.

Bir tepkimenin hız yasasının bulunması Örnek 13.3'de gösterilmektedir.

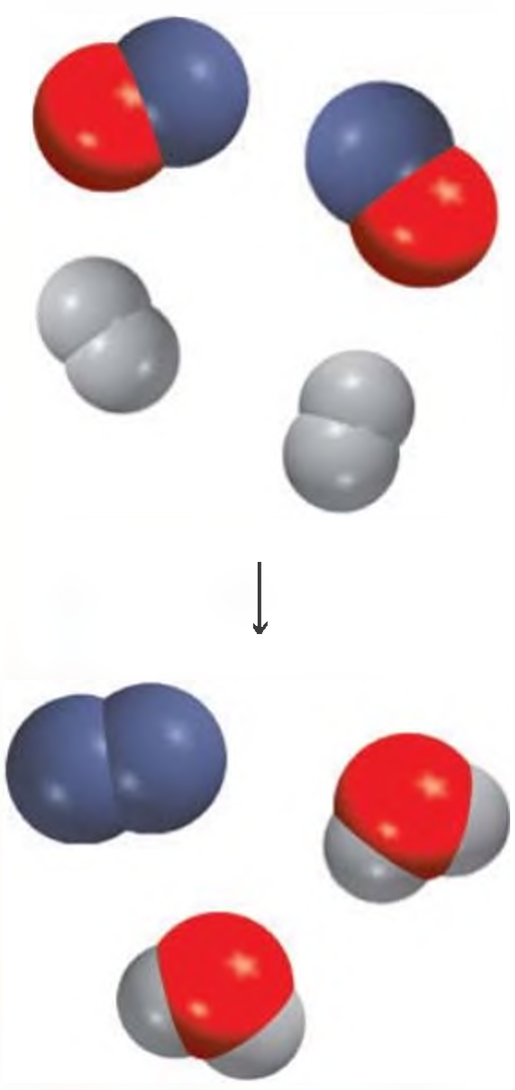
Örnek 13.3

1280°C'de azot monoksit hidrojenle tepkimeye giriyor.

$$2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

Bu sıcaklıkta aşağıda elde edilen verilere göre, (a) hız yasasını (b) hız sabitini ve c) $[NO] = 12.0 \times 10^{-3}\,M$ ve $[H_2] = 6.0 \times 10^{-3}\,M$ olduğunda tepkime hızını bulunuz.

Deney	[NO] (*M*)	[H_2] (*M*)	Başlangıç hızı (*M*/s)
1	$5{,}0 \times 10^{-3}$	$2{,}0 \times 10^{-3}$	$1{,}3 \times 10^{-5}$
2	$10{,}0 \times 10^{-3}$	$2{,}0 \times 10^{-3}$	$5{,}0 \times 10^{-5}$
3	$10{,}0 \times 10^{-3}$	$4{,}0 \times 10^{-3}$	$10{,}0 \times 10^{-5}$



İzlenecek Yol Bize bir seri derişim ve tepkime hızı verilmiş, hız yasası ile hız sabitini bulmamız istenmiştir. Hız yasasını,

$$\text{hız} = k[NO]^x[H_2]^y$$

şeklinde ifade edelim. Acaba x ve y'yi bulmak için bu verileri nasıl kullanmalıyız? Tepkenlerin derecesini bulabilirsek çizelgedeki her hangi bir hız deneyinden k'yı hesaplayabiliriz. Daha sonra hız yasası ile herhangi bir NO ve H_2 derişimindeki hızı bulabiliriz.

Çözüm (a) Deney 1 ve 2, H_2 derişimini sabit tutup NO derişimini iki kat artırdığımızda hızın yaklaşık dört kat arttığını göstermektedir. Bu iki deneyde belirlenen hızları birbirine aşağıdaki gibi oranlayabiliriz.

$$\frac{\text{hız}_2}{\text{hız}_1} = \frac{5{,}0 \times 10^{-5}\,M/\text{s}}{1{,}3 \times 10^{-5}\,M/\text{s}} \approx 4 = \frac{k(10{,}0 \times 10^{-3}\,M)^x(2{,}0 \times 10^{-3}\,M)^y}{k(5{,}0 \times 10^{-3}M)^x(2{,}0 \times 10^{-3}M)^y}$$

Böylece,

$$\frac{(10{,}0 \times 10^{-3}M)^x}{(5{,}0 \times 10^{-3}M)^x} = 2^x = 4$$

yani, $x = 2$ bulunur. Buna göre tepkime NO'ya göre ikinci derecedendir. Deney 2 ve 3; NO derişimi sabit tutulup H_2 derişimini iki kat artırdığımızda hızında iki kat arttığını göstermektedir. Aynı şekilde hız oranlarını şöyle yazarız:

$$\frac{\text{hız}_3}{\text{hız}_2} = \frac{10{,}0 \times 10^{-5}M/\text{s}}{5{,}0 \times 10^{-5}M/\text{s}} = 2 = \frac{k(10{,}0 \times 10^{-3}\,M)^x(4{,}0 \times 10^{-3}M)^y}{k(10{,}0 \times 10^{-3}M)^x(2{,}0 \times 10^{-3}\,M)^y}$$

(Devamı)

Böylece,

$$\frac{(4.0 \times 10^{-3}M)^y}{(2.0 \times 10^{-3}M)^y} = 2^y = 2$$

yani, $y = 1$ bulunur. Buna göre tepkime H_2'ye göre birinci derecedendir. Hız yasası,

$$\text{hız} = k[NO]^2[H_2]$$

şeklinde verilir. Toplam tepkime derecesinin (2 + 1), yani üçüncü dereceden olduğu görülmektedir.

(b) Hız sabiti k, herhangi bir deney serisinden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanabilir. Hız ifadesini yeniden düzenleyelim:

$$k = \frac{\text{hız}}{[NO]^2[H_2]}$$

2 numaralı deney verilerinden,

$$k = \frac{5.0 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{(10.0 \times 10^{-3}\ M)^2(2.0 \times 10^{-3}\ M)}$$
$$= 2.5 \times 10^2/M^2 \cdot \text{s}$$

(c) Hız sabitini ve verilen NO ve H_2 derişimlerini kullanarak hızı hesaplayabiliriz.

$$\text{hız} = (2.5 \times 10^2/M^2 \cdot \text{s})(12.0 \times 10^{-3}\ M)^2(6.0 \times 10^{-3}\ M)$$
$$= 2.2 \times 10^{-4}\ M/\text{s}$$

Yorum H_2'nin tepkimedeki stokiyometrik katsayısı 2 olmasına karşın, tepkimenin H_2'ye göre birinci dereceden olduğuna dikkat ediniz. Bir tepkenin derecesi, toplu denkleştirilmiş eşitlikteki tepkenin stokiyometrik katsayısından bağımsızdır.

Alıştırma Peroksidisülfat ($S_2O_8^{2-}$) iyonu ile iyodür iyonu (I^-) arasındaki verilen tepkime için,

$$S_2O_8^{2-}(suda) + 3I^-(suda) \longrightarrow 2SO_4^{2-}(suda) + I_3^-(suda)$$

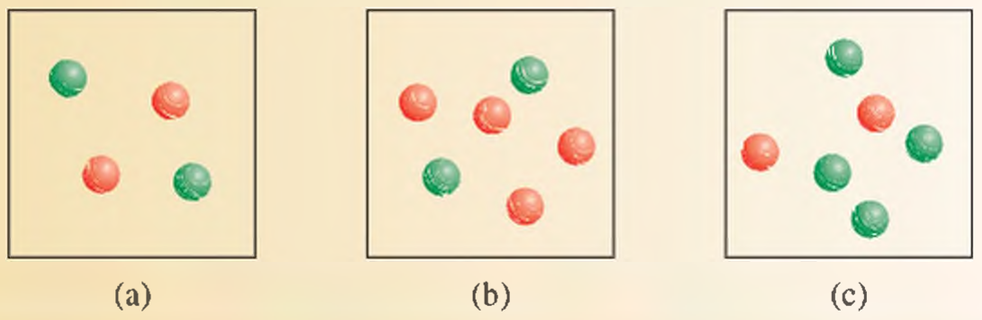
Benzer problem: 13.15.

belirli bir sıcaklıkta elde edilen aşağıdaki verilerden hız yasasını belirleyiniz ve hız sabitini hesaplayınız.

Deney	$[S_2O_8^{2-}]$ (M)	$[I^-]$ (M)	Başlangıç Hızı(M/s)
1	0,080	0,034	$2,2 \times 10^{-4}$
2	0,080	0,017	$1,1 \times 10^{-4}$
3	0,16	0,017	$2,2 \times 10^{-4}$

Kavramların Değerlendirilmesi

(a)–(c) çizimleri ile gösterilen, "2A + B ⟶ ürünler" tepkimesinin bağıl hızları 1:2:4'dür. Kırmızı küreler A moleküllerini, yeşil küreler ise B moleküllerini temsil etmektedir. Bu tepkime için hız yasasını yazınız.



13.3 Tepken Derişimleri ile Zaman Arasındaki İlişki

Hız yasası ifadeleri hız sabiti ve tepken derişimlerini kullanarak, tepkime hızını hesaplayabilmemizi sağlar. Hız yasası, tepkime devam ederken herhangi bir andaki tepken derişimini hesaplamakta da kullanılabilir. Bu uygulamanın nasıl yapıldığını en bilinen iki hız yasası üzerinden gösterelim. Bunlardan ilki birinci dereceden, diğeri ise ikinci dereceden hız tepkimeleridir.

Birinci Dereceden Tepkimeler

Birinci dereceden bir tepkimede, *hız tepken derişiminin birinci kuvvetine bağlıdır.*

$$\text{A} \longrightarrow \text{ürün}$$

tipindeki birinci dereceden bir tepkimenin hızı:

$$\text{hız} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

dir. Hız yasasına göre,

$$\text{hız} = k[\text{A}]$$

olduğunu biliyoruz. Buradan hız sabiti k'nın birimini aşağıdaki gibi bulabiliriz:

$$k = \frac{\text{hız}}{[\text{A}]} = \frac{M/\text{s}}{M} = 1/\text{s ya da } \text{s}^{-1}$$

İlk iki eşitliği bir araya getirerek birbirine eşitleyebiliriz.

$$-\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}] \tag{13.2}$$

Matematik bilgimizi kullanarak Eşitlik (13.2)'yi aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \tag{13.3}$$

Bu eşitlikte *ln* doğal logaritma, $[\text{A}]_0$ ve $[\text{A}]_t$ ise sırasıyla $t = 0$ ve $t = t$ iken A'nın derişimleridir. $t = 0$ deneyin tam başladığı an olmayabilir. A'nın derişimindeki değişimi izlemeye başladığımız herhangi bir an $t = 0$ olarak alınabilir.

Eşitlik (13.3) aşağıdaki gibi tekrar düzenlenebilir:

$$\ln [\text{A}]_t = -kt + \ln [\text{A}]_0 \tag{13.4}$$

Eşitlik (13.4), $y = mx + b$ doğru denklemine uyar. Bu eşitlikte doğrunun eğimi m'dir.

$$\begin{array}{ccccccc} \ln [\text{A}]_t & = & (-k)(t) & + & \ln [\text{A}]_0 \\ \updownarrow & & \updownarrow \ \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & m \quad x & + & b \end{array}$$

Eşitlik (13.2)'nin diferansiyeli şöyledir:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

Yukarıdaki eşitlik yeniden düzenlenirse:

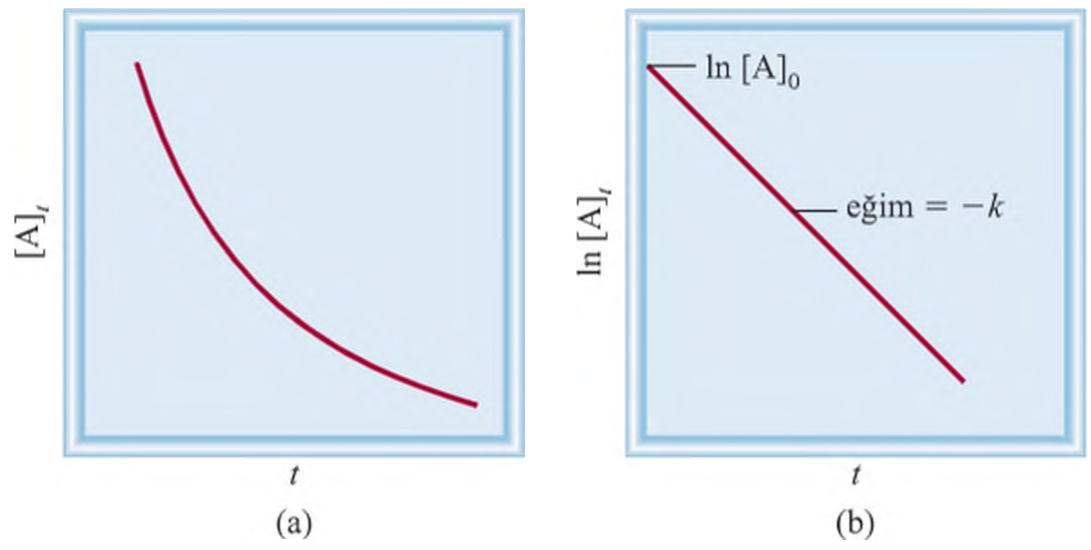
$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k\,dt$$

$t = 0$ ve $t = t$ arasında integrali alınırsa:

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln [\text{A}]_t - \ln [\text{A}]_0 = -kt$$

veya $$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt$$



Şekil 13.9 *Birinci dereceden bir tepkimenin karakteristik özellikleri: (a) tepken derişiminin zamanla üstel azalması (b) ln[A]t'ye karşı t grafiği. Doğrunun eğimi –k'dır.*

Şekil 13.9'u ele alalım. Beklendiği gibi, tepkime devam ederken tepken A'nın derişimi zamanla azalır [Şekil 13.9 (a)]. Birinci dereceden bir tepkime için, ln[A]'ya karşı t grafiğini çizersek (y'ye karşı x), eğimi $-k$'ya, kesim noktası da $\ln[A]_0$'a eşit olan bir doğru elde ederiz [Şekil 13.9 (b)]. Böylece bu doğrunun eğiminden hız sabitini hesaplayabiliriz.

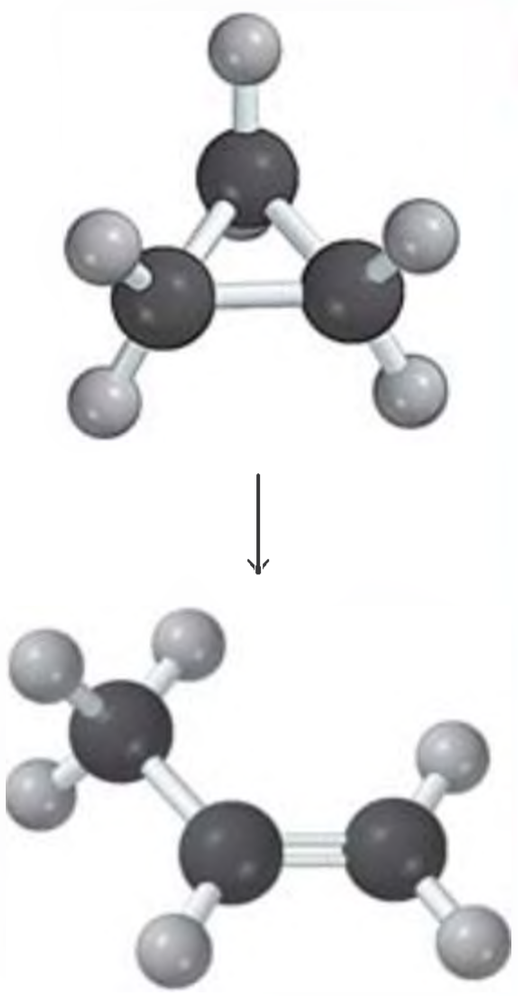
Pek çok birinci dereceden tepkime vardır. Örneğin etanın (C_2H_6), çok reaktif metil radikallerine (CH_3) bozunma tepkimesi:

$$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3$$

N_2O_5'in bozunma tepkimesi de birinci dereceden bir tepkimedir.

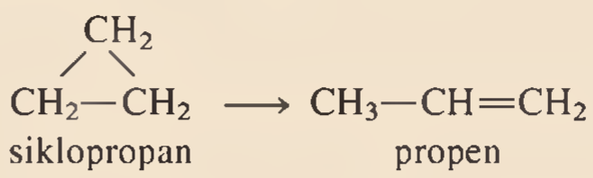
$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

Eşitlik 13.3'ün uygulamasını Örnek 13.4'deki organik tepkimede göreceğiz.



Örnek 13.4

Gaz fazında siklopropanın propene dönüşmesi birinci dereceden bir tepkimedir ve 500 °C'deki hız sabiti $6,7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ dir.



(a) Eğer siklopropanın başlangıç derişimi 0.25 M ise 8,8 dakika sonraki derişimi nedir? (b) Siklopropan derişiminin 0,25 M'dan 0,15 M'a inmesi ne kadar süre alır (dakika olarak)? (c) Başlangıçtaki maddenin %74'ünün ürüne dönüşmesi için kaç dakika gerekir?

İzlenecek Yol Birinci dereceden bir tepkimede tepken derişimi ile zaman arasındaki ilişki Eşitlik (13.3) veya (13.4)'de verilmektedir. Sorunun (a) şıkkında $[A]_0 = 0.25\ M$ verilerek 8.8 dakika sonraki $[A]_t$ sorulmaktadır. (b) şıkkında siklopropan derişiminin 0,25 M'dan 0,15 M'a inmesi için geçen süreyi hesaplamamız istenmektedir. (c) şıkkında hiçbir derişim değeri verilmemiştir. Başlangıçta % 100 olan bileşiğin eğer %74'ü tepkimeye girmişse, geriye %26'sı (%100 − %74) kalmış olmalıdır. Dolayısıyla yüzde oranları gerçek derişim oranlarına eşit alınabilir. Yani, $[A]_t/[A]_0 = \%26/\%100$ ya da 0,26/1,00'dir.

(Devamı)

Çözüm (a) Eşitlik (13.4)'ü kullanırken k'nın biriminin s^{-1} olduğuna dikkat etmemiz gerekir. Önce 8,8 dakikayı saniyeye çevirmeliyiz:

$$8{,}8 \text{ dakika} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ dakika}} = 528 \text{ s}$$

Buna göre şöyle yazarız:

$$\begin{aligned} \ln [A]_t &= -kt + \ln [A]_0 \\ &= -(6{,}7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(528 \text{ s}) + \ln (0{,}25) \\ &= -1{,}74 \end{aligned}$$

Buradan, $[A]_t = e^{-1{,}74} = 0{,}18\ M$

Birimlerin logaritmasını alamadığımızdan $ln[A]_0$ teriminde $[A]_0$ birimsiz olarak (0,25) ifade edilmiştir.

(b) Eşitlik (13.3)'ü kullanarak,

$$\ln \frac{0{,}15\ M}{0{,}25\ M} = -(6{,}7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t$$

$$t = 7{,}6 \times 10^2 \text{ s} \times \frac{1 \text{ dakika}}{60 \text{ s}}$$

$$= 13 \text{ dakika}$$

(c) Eşitlik (13.3)'den,

$$\ln \frac{0{,}26}{1{,}00} = -(6{,}7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t$$

$$t = 2{,}0 \times 10^3 \text{ s} \times \frac{1 \text{ dakika}}{60 \text{ s}} = 33 \text{ dakika}$$

Alıştırma 2A ⟶ B tepkimesi A'ya göre birinci derecedendir ve 80 °C'de hız sabiti $2{,}8 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ dir. A'nın derişiminin 0.88 M'dan 0,14 M'a düşmesi ne kadar zaman (saniye olarak) alır?

Benzer problem: 13.94.

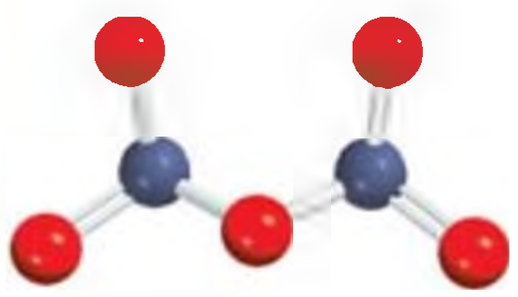
Şimdi de grafik yöntemiyle 45°C'de diazot pentaoksitin (N_2O_5) karbon tetraklorür (CCl_4) çözücüsündeki bozunma tepkimesinin tepkime derecesini ve hız sabitini bulalım:

$$2N_2O_5(CCl_4) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

Aşağıdaki çizelgede N_2O_5 derişimlerinin zamanla değişimi ve $\ln[N_2O_5]$ değerleri verilmektedir.

t (s)	$[N_2O_5]$ (M)	$\ln [N_2O_5]$
0	0,91	−0,094
300	0,75	−0,29
600	0,64	−0,45
1200	0,44	−0,82
3000	0,16	−1,83

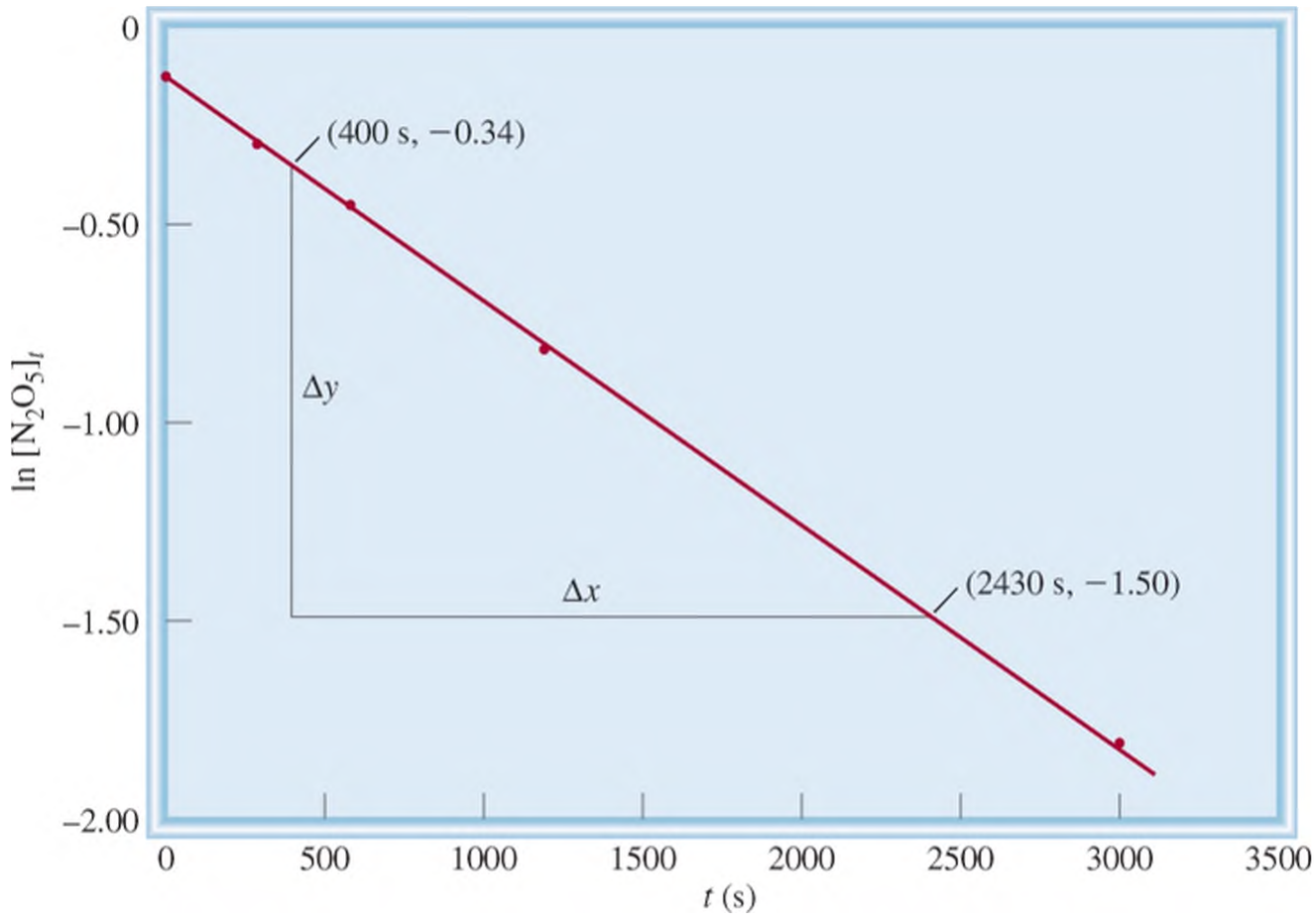
Eşitlik (13.4)'ü uygulayarak t'ye karşı $\ln[N_2O_5]$ değerlerini Şekil 13.10'da gösterildiği gibi grafiğe alırız. Noktaların bir doğru oluşturması, hız yasasının birinci derece-



N_2O_5



N_2O_5 bileşiği NO_2 (kahverengi) vererek bozunur.



Şekil 13.10 *ln $[N_2O_5]_t$'in t'ye karşı grafiği. Hız sabiti doğrunun eğiminden hesaplanabilir.*

den olduğunu gösterir. Doğrunun eğiminden hız sabitini bulabiliriz. Bunun için doğru üzerinde birbirinden uzak iki nokta seçer ve bu noktalara ait y ile x değerlerinden eğimi hesaplarız.

$$\text{eğim } (m) = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

$$= \frac{-1{,}50 - (-0{,}34)}{(2430 - 400)\ \text{s}}$$

$$= -5{,}7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$$

$m = -k$ olduğundan $k = 5{,}7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ değeri bulunur.

Gaz fazında yürüyen tepkimeler için Eşitlik 13.3'deki derişim ifadesini gaz tepkenin basıncı ile değişebiliriz. Birinci dereceden yürüyen

$$\text{A}(g) \longrightarrow \text{ürün}$$

tepkimesini ele alalım. İdeal gaz eşitliğini kullanarak,

$$PV = n_\text{A}RT$$

veya

$$\frac{n_\text{A}}{V} = [\text{A}] = \frac{P}{RT}$$

yazarız. Eşitlik (13.3)'deki [A] yerine $[\text{A}] = P/RT$ yazarsak

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = \ln \frac{P_t/RT}{P_0/RT} = \ln \frac{P_t}{P_0} = -kt$$

elde ederiz. Eşitlik (13.4)'e benzer şekilde

$$\ln P_t = -kt + \ln P_0 \tag{13.5}$$

eşitliği ortaya çıkar.

Birinci dereceden bir tepkimenin kinetiğini incelerken basınç ölçümlerini nasıl kullanacağımız Örnek 13.5'de gösterilmektedir.

Örnek 13.5

Azometanın($C_2H_6N_2$) bozunma hızı, tepken basıncının zamanla değişimi takip edilerek incelenmiştir.

$$CH_3—N{=}N—CH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + C_2H_6(g)$$

300°C'de elde edilen veriler aşağıdaki çizelgede görülmektedir.

Zaman (s)	Azometanın Kısmi Basıncı (mmHg)
0	284
100	220
150	193
200	170
250	150
300	132

Bu değerler birinci dereceden kinetiğe uyar mı? Eğer uyarsa hız sabitini bulunuz.

İzlenecek Yol Birinci dereceden kinetiğe uyup uymadığını belirlemek için, Eşitlik (13.4)'deki, birinci derece integrali alınmış hız ifadesini kullanacağız.

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Eğer tepkime birinci dereceden ise, $\ln[A]_t$'ye karşı t grafiği (y'ye karşı x), eğimin $-k$'ya eşit olduğu bir doğru verecektir. Azometanın herhangi bir andaki kısmi basıncının, mol / litre cinsinden derişimi ile doğru orantılı olduğuna dikkat ediniz. ($PV = nRT$, yani $P \propto n/V$). Bu nedenle derişim yerine kısmi basıncı koyarız [Eşitlik (13.5)]:

$$\ln P_t = -kt + \ln P_0$$

burada P_0 ve P_t azometanın $t = 0$ ve $t = t$ anlarındaki kısmi basınçlarıdır.

Çözüm Önce $\ln P_t$'ye karşı t değerlerini alarak aşağıdaki çizelgeyi oluştururuz.

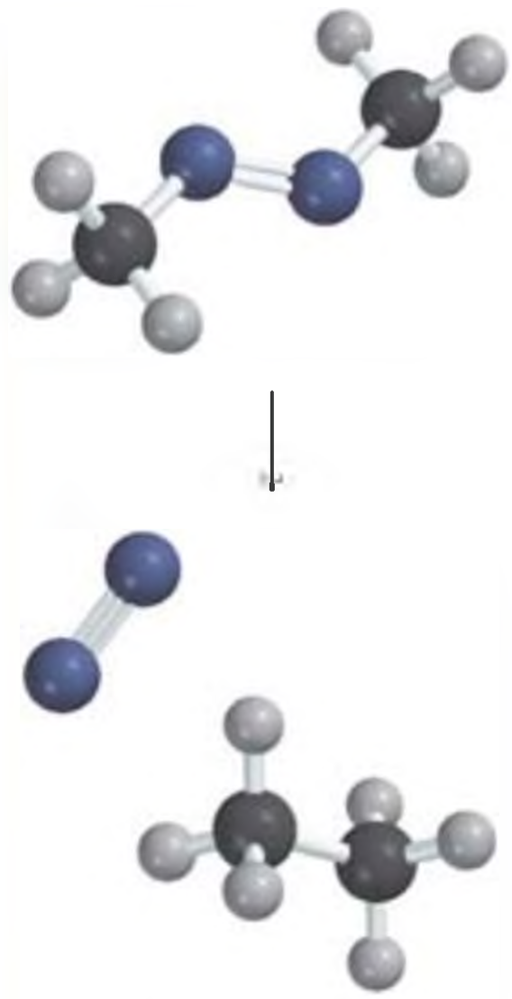
t (s)	$\ln P_t$
0	5,649
100	5,394
150	5,263
200	5,136
250	5,011
300	4,883

Çizelgedeki verilere göre Şekil 13.11 oluşturulmuş olup, t'ye karşı $\ln P_t$ grafiğinin bir doğru verdiği görülür. Yani tepkime birinci dereceden yürümektedir. Doğrunun eğimi:

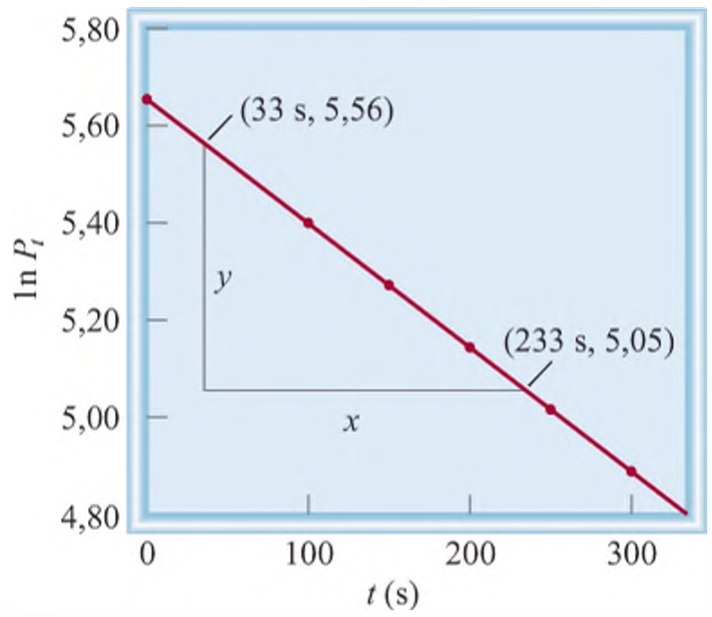
$$\text{eğim} = \frac{5,05 - 5,56}{(233 - 33)\ \text{s}} = -2,55 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

Eşitlik (13.4)'e göre eğim $-k$'ya eşittir. Yani $k = 2,55 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$'tür.

(Devamı)



Benzer problemler: 13.19, 13.20.



Şekil 13.11 *Azometanın bozunma tepkimesi için zamana karşı $\ln P_t$ grafiği*

Alıştırma Etiliyodür(C_2H_5I) gaz fazında belirli bir sıcaklıkta aşağıdaki tepkimeye göre bozunur:

$$C_2H_5I(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$$

Aşağıdaki verilerden tepkimenin derecesini ve hız sabitini bulunuz.

Zaman (dakika)	$[C_2H_5I]$ (M)
0	0,36
15	0,30
30	0,25
48	0,19
75	0,13

Tepkime Yarı-ömrü

Tepkime ilerledikçe, tepken derişimleri azalır. Bir tepkimenin hızını ölçmenin diğer bir yolu, derişimle zamanı ilişkilendirmektir. Bir tepkimenin ***yarı ömrü*** ($t_{\frac{1}{2}}$) *tepkenin başlangıç derişiminin yarıya düşmesi için gerekli süredir.* Birinci dereceden bir tepkimenin yarı ömrünü $t_{\frac{1}{2}}$, aşağıdaki gibi hesaplayabiliriz. Eşitlik (13.3), t için yeniden düzenlenirse:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

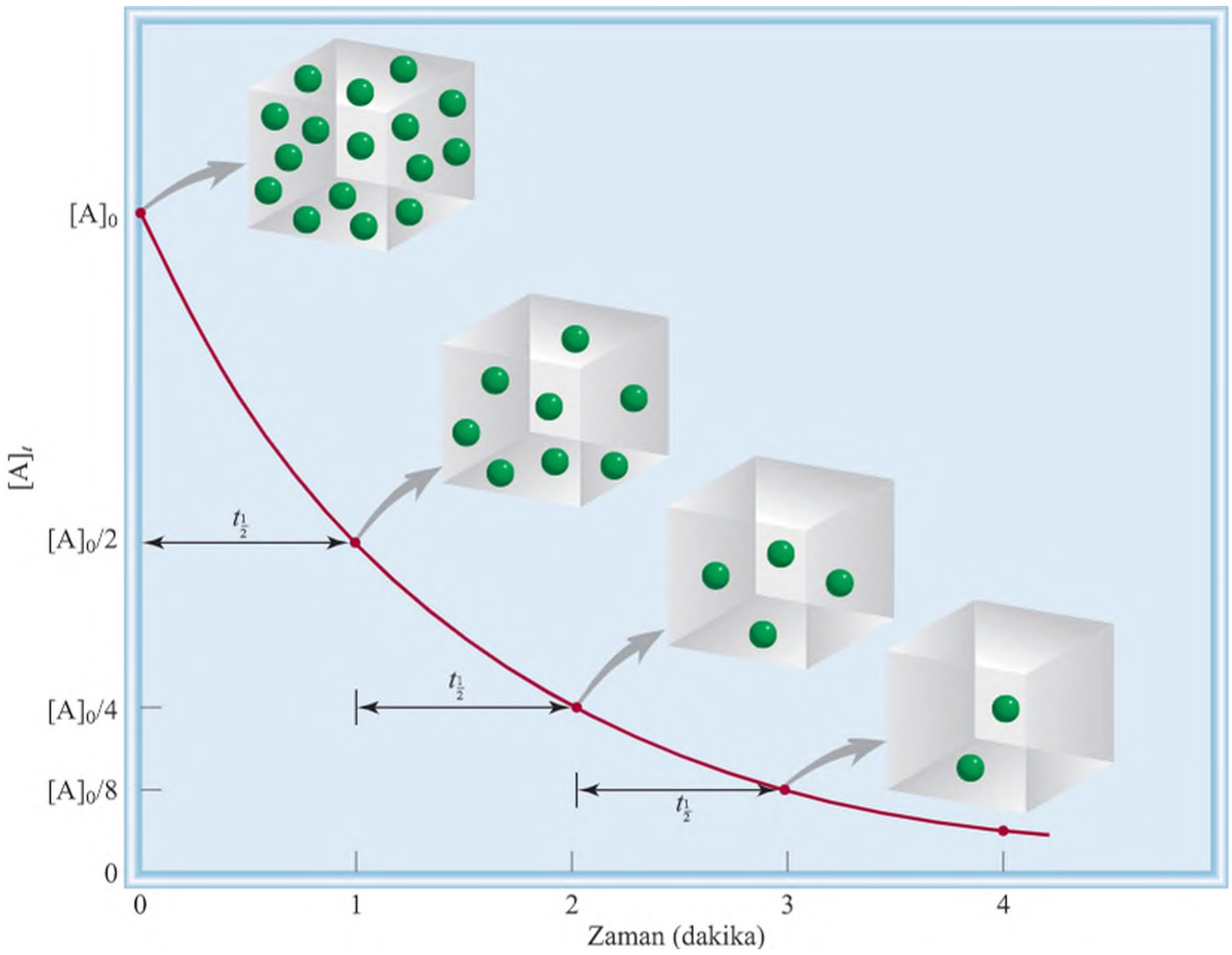
Yarı ömür tanımına göre $t = t_{\frac{1}{2}}$ olduğundan, $[A]_t = [A]_0/2$ olup yukarıdaki eşitlikte yerine konulursa,

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

veya,

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k} \qquad (13.6)$$

olur. Eşitlik (13.6), birinci dereceden bir tepkimenin yarı ömrünün, tepkenin başlangıç derişimlerinden *bağımsız* olduğunu göstermektedir. Buna göre, tepkenin *1,0 M*'dan 0,50 *M*'a inmesi için geçen süre ile 0,10 *M*'dan 0,050 *M*'a inmesi için geçen süre



Şekil 13.12 *"A ⟶ ürünler" şekildeki birinci dereceden bir tepkime. [A]t'ye karşı zaman grafiğinden de görüldüğü gibi tepkimenin yarı ömrü 1 dakikadır. Her bir yarılanma süresi sonunda A'nın değişimi yarıya iner.*

aynıdır. (Şekil 13.12). Birinci dereceden bir tepkimenin sadece yarı ömrünü ölçerek tepkime hız sabitini bulabiliriz.

Eşitlik (13.6)'yı anlamamıza şu benzetme yardımcı olabilir. Bir yüksek okulda öğrencilerin eğitim süresi dört yıl ise okuldaki yarı ömürleri iki yıl olacaktır. Bu yarı ömür öğrencilerin sayısından bağımsızdır. Benzer şekilde, birinci dereceden bir tepkimenin yarı ömrü de derişimden bağımsızdır.

$t_{\frac{1}{2}}$ kavramının kullanışlı yanı, hız sabiti değerinin büyüklüğü hakkında da bize bir fikir vermesidir (daha kısa yarı ömür, daha büyük k demektir). Örneğin, nükleer tıpta kullanılan iki radyoaktif izotopu ele alalım: ^{24}Na ($t_{\frac{1}{2}}$ = 14,7 saat) ve ^{60}Co ($t_{\frac{1}{2}}$ = 5,3 yıl). Daha kısa yarı ömre sahip olduğu için ^{24}Na izotopunun daha hızlı bozunacağı açıktır. Eğer başlangıçta her iki izotoptan da 1'er mol alırsak bir hafta içerisinde ^{60}Co'dan oldukça büyük miktar arta kalırken ^{24}Na'ın çoğu yok olacaktır.

Örnek 13.6'da birinci dereceden bir tepkimenin yarı ömrünü hesaplayacağız.

Örnek 13.6

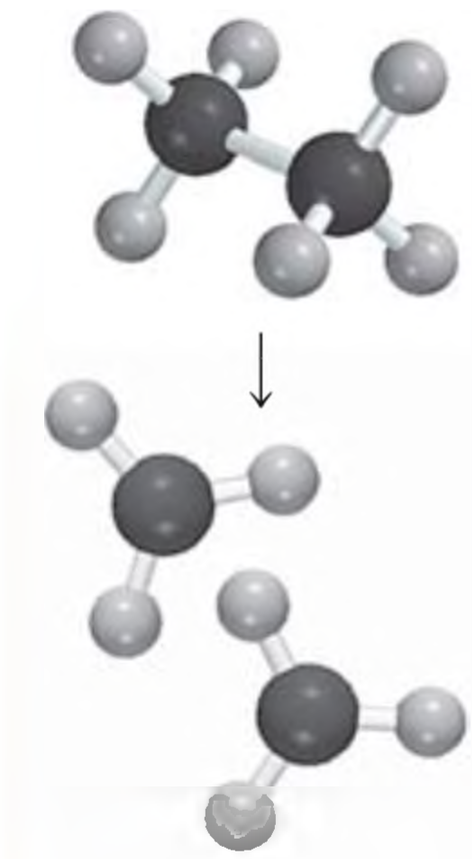
Etanın (C_2H_6), metil radikallerine parçalanması birinci dereceden bir tepkimedir ve 700 °C'de hız sabiti $5{,}36 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ dir.

$$C_2H_6(g) \longrightarrow 2CH_3(g)$$

Tepkimenin yarı ömrünü dakika olarak bulunuz.

İzlenecek Yol Birinci dereceden bir tepkimenin yarı ömrünü bulmak için Eşitlik 13.6'yı kullanırız. Yarı ömrünü dakika cinsinden ifade edebilmek için bir birim çevirmesi gerekir.

(Devamı)



Benzer problem: 13.26.

Çözüm Birinci dereceden tepkimelerde, tepkimenin yarı ömrünü hesaplamak için sadece hız sabiti yeterlidir. Eşitlik (13.6)'dan

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}693}{k}$$

$$= \frac{0{,}693}{5{,}36 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}}$$

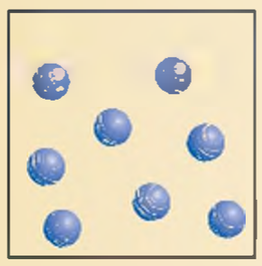
$$= 1{,}29 \times 10^{3}\ \text{s} \times \frac{1\ \text{dakika}}{60\ \text{s}}$$

$$= 21{,}5\ \text{dakika}$$

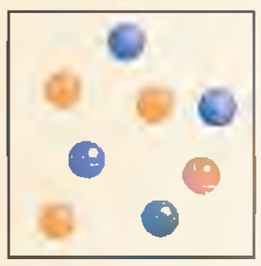
Alıştırma Sayfa 579'da incelenen N_2O_5'in parçalanma tepkimesinin yarı ömrünü hesaplayınız.

Kavramların Değerlendirilmesi

A ⟶ B şeklindeki birinci dereceden bir tepkimeyi ele alalım. A molekülleri (mavi küreler) B moleküllerine (turuncu küreler) dönüştürülüyor. (a) Tepkimenin yarı ömrü ve hız sabiti nedir? (b) $t = 20$ s ve $t = 30$ s'de kaç A ve B molekülü vardır?



$t = 0$ s



$t = 10$ s

İkinci Dereceden Tepkimeler

İkinci dereceden bir tepkimenin *hızı, bir tepkenin derişiminin ikinci kuvvetine veya iki farklı tepkenin derişimlerinin birinci kuvvetlerine bağlıdır.* Yalnızca bir çeşit tepken molekülünün katıldığı basit türdeki ikinci dereceden bir tepkimeyi ele alalım.

$$\text{A} \longrightarrow \text{ürün}$$

tepkimesi için

$$\text{hız} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

yazılır. Hız yasasından;

$$\text{hız} = k[\text{A}]^2$$

Daha önce yaptığımız gibi, k'nın birimini şöyle belirleyebiliriz:

$$k = \frac{\text{hız}}{[\text{A}]^2} = \frac{M/\text{s}}{M^2} = 1/M \cdot \text{s}$$

İkinci dereceden tepkimesinin diğer bir tipi ise

$$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{ürün}$$

şeklindedir. Burada hız yasası

$$\text{hız} = k[\text{A}][\text{B}]$$

olarak verilir. Tepkime A'ya ve B'ye göre birinci derecedendir, ancak toplam tepkime derecesi ikidir.

Birinci dereceden tepkime için yaptığımız gibi, matematik bilgimizi kullanarak "A ⟶ ürün" şeklindeki ikinci dereceden bir tepkime için aşağıdaki ifadeyi çıkarabiliriz:

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{A}]_0} \qquad (13.7)$$

Eşitlik (13.7), $\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k\int_0^t dt$ işleminin sonucu olarak ortaya çıkar.

Eşitlik (13.7) bir doğru denklemidir. Şekil 13.13'den görüleceği gibi, t'ye karşı $1/[\text{A}]_t$ grafiği, eğim = k ve y kesimi = $1/[\text{A}]_0$ olan bir doğru verir.

Yalancı (Pseudo) Birinci Dereceden Tepkimeler

İkinci dereceden tepkimelerin diğer bir türü

$$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{ürün}$$

şeklinde olup, hız yasası

$$\text{hız} = k[\text{A}][\text{B}]$$

dir. Bu tür hızlar aslında daha önce gösterilen $k[\text{A}]^2$ ikinci derece hızlardan daha yaygındır, ancak matematiksel olarak incelemek daha zordur. İntegrali alınmış hız ifadesinin çözümü mümkün olduğundan, ikinci dereceden tepkime hızlarını *yalancı-birinci dereceden kinetik* koşulları altında ölçme yaklaşımı oldukça sık kullanılır.

Eğer yukarıdaki tepkime, bir tepkenin diğerine göre çok daha fazla miktarda olduğu koşullarda yürütülürse, fazla tepkenin derişimi tepkime süresince önemli miktarda değişmeyecektir ve k içerisine alınabilecektir. Örneğin [B] ≫ [A] ise, [B] neredeyse sabit kalır ve

$$\text{hız} = k[\text{A}][\text{B}] = k_{\text{gözl.}}[\text{A}]$$

olur. Şimdi yukarıdaki hız yasasının birinci derece tepkime görünümünde olduğuna dikkat edelim. Yalancı-birinci derece hız sabiti olarak adlandırılan $k_{\text{gözl.}}$ değeri $k_{\text{gözl.}} = k[\text{B}]$ ile verilir. Burada "gözl." gözlenen demek olup, k ise ikinci derece hız sabitidir. Eğer B'nin pek çok farklı başlangıç derişimleri için $k_{\text{gözl.}}$ değerini ölçüp, [B]'ye karşı $k_{\text{gözl}}$ grafiğini çizersek, eğimi k olan bir doğru elde ederiz.

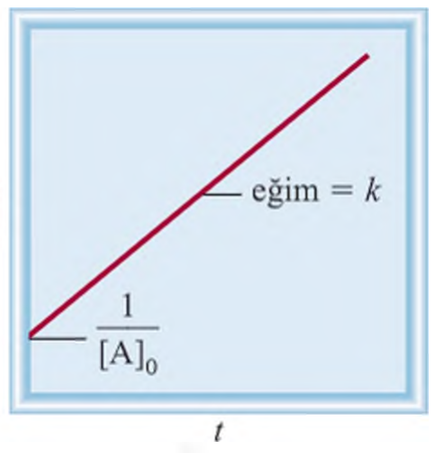
Daha önce, brom ile formik asit arasındaki tepkimenin, formik asit çok fazla alındığı için birinci derece hız tepkimesi gibi yürüdüğünü söylemiştik (bak. s. 566). Çok iyi bilinen başka bir örnek etil asetatın, asetik asit ve etanol vererek hidrolizidir (suyla tepkime demektir):

$$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

Çözücü olan suyun derişimi 55,5 M civarında olup, 1 M veya daha az derişimdeki etil asetatın yanında [H_2O] sabit kalıyormuş gibi kabul edilebilir. Böylece hız,

$$\text{hız} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] = k_{\text{gözl.}}[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

şeklinde verilir. Burada $k_{\text{gözl.}} = k[\text{H}_2\text{O}]$'dur.



Şekil 13.13 *A ⟶ ürünler şeklindeki ikinci dereceden bir tepkime için t'ye karşı 1/[A]t grafiği. Doğrunun eğimi k'ya eşittir.*

[1] 1 L seyreltik çözeltideki suyun kütlesi yaklaşık 1000 g olup içinde 1000g/(18,2 g/mol) veya 55,5 mol su vardır. Yani suyun derişimi 55,5 M'dır.

Tepkime Yarı-ömrü

"A ⟶ ürünler" şeklindeki ikinci derece bir tepkimesinin yarı ömrünü, Eşitlik (13.7)'de $[A]_t = [A]_0/2$ alarak, aşağıdaki değiştirilmiş ifadeden elde edebiliriz.

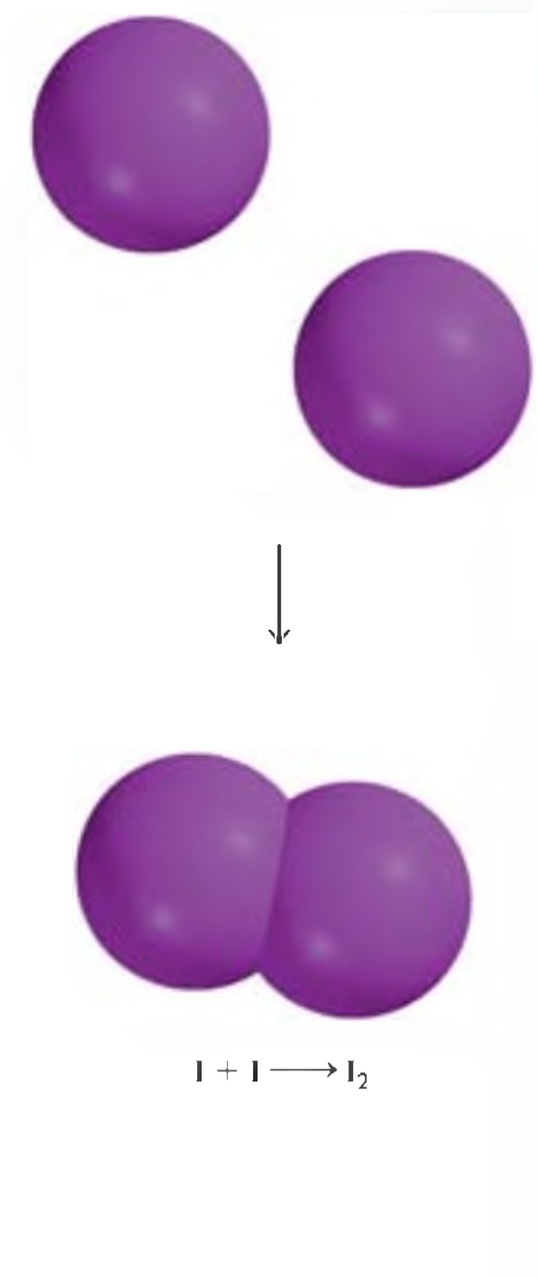
$$\frac{1}{[A]_0/2} = kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0}$$

$t_{\frac{1}{2}}$ için yukarıdaki ifadeyi çözersek,

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad (13.8)$$

elde edilir. İkinci derece tepkimelerde yarı ömrün, başlangıç derişimi ile ters orantılı olduğuna dikkat edelim. Bu demektir ki, tepken moleküllerinin fazla olduğu tepkimenin başlangıç aşamalarında, yarılanma ömrü daha kısa olmalıdır. Farklı başlangıç derişimleri için yarı ömür ölçülmesi ile birinci derece ile ikinci derece tepkimelerinin ayırt edilmesi mümkündür.

İkinci dereceden bir tepkimenin kinetik analizi Örnek 13.7'de gösterilmiştir.



Örnek 13.7

İyot atomları gaz fazında iyot molekülünü oluşturmak üzere birleşir.

$$I(g) + I(g) \longrightarrow I_2(g)$$

Bu tepkime ikinci derece kinetiğine uyar ve 23°C'de $7,0 \times 10^9/M \cdot s$ gibi yüksek bir hız sabiti değerine sahiptir. (a) I'nın başlangıç derişimi 0.086 *M* ise 2.0 dakika sonraki derişimini hesaplayınız (b) I'nın başlangıç derişimi 0.60 *M* ve 0,42 *M* olduğunda tepkimenin yarı ömrünü hesaplayınız.

İzlenecek Yol (a) Bir tepkenin farklı anlardaki derişimleri integrali alınmış hız yasasıyla bulunur. Bu tepkime ikinci dereceden bir tepkime olduğu için Eşitlik (13.7)'yi kullanırız. (b) Bizden yarı ömrünü bulmamız isteniyor. İkinci dereceden bir tepkimenin yarı ömrünün hesaplanması için, Eşitlik (13.8) verilmiştir.

Çözüm (a) İkinci dereceden bir tepkimede, tepkimenin herhangi bir anındaki derişimi hesaplamak için, başlangıç derişimi ve hız sabiti değerine gerek vardır. Eşitlik (13.7)'yi kullanarak,

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]_t} = (7,0 \times 10^9/M \cdot s)\left(2.0 \text{ dakika} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ dakika}}\right) + \frac{1}{0,086\ M}$$

Buradan bulunan $[A]_t$ derişimi, t = 2,0 dakikadaki derişimdir yani 2. dakikadaki derişimdir. Eşitliği $[A]_t$ için çözersek

$$[A]_t = 1,2 \times 10^{-12}\ M$$

buluruz. Bu derişim neredeyse belirlenemeyecek kadar küçük bir derişim değeridir. Bunun anlamı, tepkimenin hız sabitinin çok büyük olması nedeniyle *I* atomlarının neredeyse tamamı 2.0 dakika içerisinde tepkimeye girmiştir.

(Devamı)

(b) Eşitlik (13.8)'e ihtiyacımız vardır.

$[I]_0 = 0{,}60\ M$ için

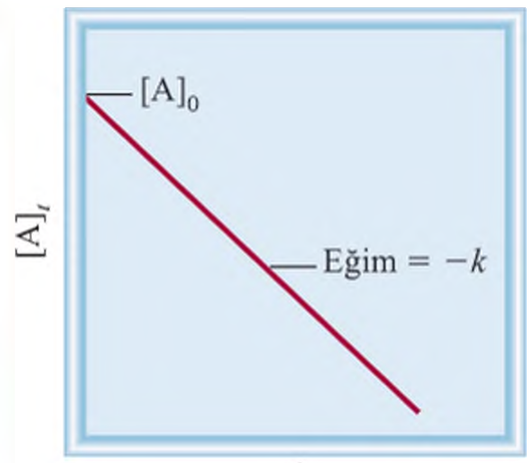
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$
$$= \frac{1}{(7{,}0 \times 10^9/M \cdot s)(0{,}60\ M)}$$
$$= 2{,}4 \times 10^{-10}\ s$$

$[I]_0 = 0{,}42\ M$ için

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(7{,}0 \times 10^9/M \cdot s)(0{,}42\ M)}$$
$$= 3{,}4 \times 10^{-10}\ s$$

Kontrol Bu sonuçlar, birinci dereceden tepkimelerin tersine, ikinci dereceden tepkimelerin yarı ömrünün sabit olmadığını ve tepken başlangıç derişimine bağlı olduğunu gösterir. Daha büyük başlangıç derişimlerinin daha kısa yarı ömürlü olması mantıklı mıdır?

Alıştırma $2A \longrightarrow B$ tepkimesi ikinci derecedendir. 24°C'deki hız sabiti $51/M \cdot$dakika'dır. (a) $[A]_0 = 0{,}0092\ M$ ile başlandığında ne kadar süre sonra $[A]_t = 3{,}7 \times 10^{-3}\ M$ olur? (b) Tepkimenin yarı ömrünü hesaplayınız



Şekil 13.14 *Sıfırıncı dereceden tepkime için t'ye karşı ln[A]t grafiği. Doğrunun eğimi – k'ya eşittir.*

Benzer problemler: 13.27, 13.28.

Kavramların Değerlendirilmesi

"A ⟶ ürünler" şeklinde bir tepkimeyi ele alalım. Tepkimenin yarı ömrü A'nın başlangıç derişimine bağlıdır. Aşağıdaki saptamalardan hangisi verilen bilgilerle uyuşmaz? (a) Başlangıç derişimi arttıkça tepkime yarı-ömrü azalır. (b) t'ye karşı ln $[A]_t$ grafiği bir doğru verir. (c) A'nın derişiminin ikiye katlanması hızı dört kat artırır.

Sıfırıncı Dereceden Tepkimeler

Birinci ve ikinci dereceden tepkimeler çok yaygın tepkime türleridir. Sıfırıncı dereceden tepkimelere ise nadir olarak rastlanır.

$$A \longrightarrow \text{ürün}$$

şeklindeki sıfırıncı dereceden bir tepkime için hız yasası,

Herhangi bir sayının sıfırıncı kuvvetinin bire eşit olduğunu hatırlayınız.

$$\text{hız} = k[A]^0$$
$$= k$$

olarak verilir. Yani, sıfırıncı dereceden tepkimenin hızı *sabit* olup tepken derişiminden bağımsızdır. Matematik bilgimizi kullanarak sıfırıncı dereceden tepkime için,

$$[A]_t = -kt + [A]_0 \qquad (13.9)$$

olduğunu görürüz. Eşitlik (13.9) bir doğru denklemidir. Şekil 13.14'de de görüldüğü gibi, t'ye karşı $\ln[A]_t$ grafiği, eğim $= -k$ ve y kesimi $= [A]_0$ olan bir doğru verir. Sıfırıncı dereceden bir tepkimenin yarı ömrünü hesaplamak için, Eşitlik (13.9)'da $[A]_t = [A]_0/2$ yazılarak

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} \qquad (13.10)$$

bulunur.

Eşitlik (13.9), aşağıdaki integralin sonucudur.

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k\int_0^t dt$$

KİMYA İş Başında

Radyokarbon Yaş Tayini

Bilim insanları, arkeolojik kazılardan elde edilen buluntuların yaşını nasıl bulurlar? Eğer birisi size, M.Ö. 1000 yıllarına ait bir belgeyi satmak istese, bu belgenin gerçek olup olmadığından nasıl emin olabilirsiniz? Mısır piramitlerinde bulunan bir mumya, *gerçekten* de 3000 yaşında mıdır? Turin kefeni olarak adlandırılan defin bezi sahiden İsa'nın kefeni midir? Bu ve benzer soruların cevabı genellikle kimyasal kinetik ve *radyokarbon yaş tayini yöntemi* uygulanarak bulunabilir.

Dünya atmosferi, olağanüstü yüksek girişim gücüne sahip kozmik ışınlar tarafından sabit ve sürekli bir şekilde bombalanmaktadır. Uzay boşluğundan gelen bu ışınlar elektron, nötron ve atom çekirdeklerinden oluşmaktadırlar. Atmosfer ile kozmik ışınlar arasındaki önemli tepkimelerden bir tanesi, atmosferdeki azotun (azot-14 izotopu) nötronlarla bombardımanından radyoaktif karbon-14 izotopu ile hidrojen oluşturmasıdır. Kararsız karbon atomları, havadaki normal karbon dioksit ($^{12}CO_2$) ile karışmış halde bulunan $^{14}CO_2$ oluştururlar. Karbon-14 izotopları bozundukça, β parçacıkları (elektronlar) yayar. Bozunma hızı (saniyede yayınlanan elektron sayısı ile ölçülür) birinci dereceden kinetikle yürür. Bilindiği gibi radyoaktif bozunma için hız yasası şöyledir:

$$\text{hız} = kN$$

burada k birinci derece hız sabiti ve N mevcut ^{14}C çekirdeklerinin sayısıdır. Bozunma yarı ömrü, $t_{1/2}$, $5{,}73 \times 10^3$ yıldır. Böylece, Eşitlik (13.6)'dan birinci derece hız sabiti :

$$k = \frac{0{,}693}{5{,}73 \times 10^3 \text{ yıl}} = 1{,}21 \times 10^{-4} \text{ yıl}^{-1}$$

olarak bulunur.



Turin Kefeni. Bu bezin bir erkek görüntüsüne sahip bir keten parçası mı yoksa gerçekten İsa'nın kefeni mi olduğu konusunda halen bir tartışma sürmektedir.

Pek çok sıfırıncı derece tepkimeleri metal yüzeylerde yürür. Bir örnek, nitröz oksidin (N_2O), platın (Pt) varlığında azot ve oksijene parçalanmasıdır:

$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

Eşitlik (13.9)'daki $[A]_0$ ve $[A]_t$, gaz fazındaki N_2O derişimine karşılık gelir.

Pt'deki tüm bağlanma uçları dolduğunda, hız gaz fazındaki N_2O miktarından bağımsız olarak sabit kalır. Kesim13.6'da göreceğimiz gibi, diğer bir çok sıfırıncı dereceden tepkimeler enzim katalizinde görülür.

Üçüncü veya daha yüksek dereceden tepkimeler oldukça karmaşık olup bu kitabın kapsamı dışındadırlar. "A ⟶ ürün" şeklindeki sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden tepkimelerin kinetiği Çizelge 13.3'de özetlenmiştir. Yukarıdaki "Kimya İşbaşında" okuma parçası nesnelerin yaş tayininde kimyasal kinetiğin kullanılmasını açıklamaktadır.

Karbon dioksit bitkilerin fotosentezinde kullanıldıkça, karbon-14 izotopları, biyosfere girer. Bu bitkileri hayvanlar yer ve hayvanlar da soluma ile CO_2'deki karbon-14'ü atmosfere salar. Netice olarak karbon-14, karbon çevriminin içinde pek çok kez yer alır. Öte yandan radyoaktif olarak bozunan ^{14}C, düzenli olarak atmosferdeki yeni izotopların üretimine katılırlar. Bu bozunma ve yeniden oluşma işleminde, yaşayan canlılarda ^{14}C'ün ^{12}C'ye oranı sabit kalacak şekilde dinamik bir denge oluşturulur. Ancak bir bitki veya hayvan öldüğünde, karbon-14 izotopu artık oluşturulamaz ve ^{14}C bozundukça bu oranı azalır. Aynı değişim, karbon atomları yerin altında kömür, petrol veya tahta olarak depolandığında ve elbette Mısır mumyalarında da görülür. Yıllar geçtikçe, mesela bir mumyada kalmış olan bir kaç ^{14}C çekirdeği ile, yaşayan bir insandaki ^{14}C arasında bir orantı kurulabilir.

1955'de, Willard F. Libby[1], seçilen bir örnekte, harcanan ancak yeniden oluşturulmayan karbon-14 izotopunun, örnek ömrünün tahmin edilmesinde kullanılabileceğini öngördü. Eşitlik (13.3) yeniden düzenlenirse,

$$\ln \frac{N_0}{N_t} = kt$$

yazabilir. Burada N_0 ve N_t, ^{14}C çekirdeğinin sırasıyla $t = 0$ ve $t = t$'deki sayısıdır. Bozunma hızı doğrudan var olan ^{14}C çekirdeğinin sayısı ile orantılı olduğundan, söz konusu eşitlik

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{k} \ln \frac{N_0}{N_t} \\ &= \frac{1}{1{,}21 \times 10^{-4}\ \text{yıl}^{-1}} \ln \frac{t = 0\text{'daki bozunma hızı}}{t = t\text{'deki bozunma hızı}} \\ &= \frac{1}{1{,}21 \times 10^{-4}\ \text{yıl}^{-1}} \ln \frac{\text{taze örneğin bozunma hızı}}{\text{eski örneğin bozunma hızı}} \end{aligned}$$

şeklinde yazılabilir. Taze ve eski örnek için k ve bozunma hızlarını bilirsek, eski örneğin yaşı olan t'yi bulabiliriz. Bu harika teknik aslında çok basit bir fikre dayanmaktadır. Başarısı ise, bizim bozunma hızını ne kadar doğru ölçtüğümüze bağlıdır. Taze örneklerde, $^{14}C/^{12}C$ oranı yaklaşık $1/10^{12}$ civarında olup, kullanılacak radyoaktif bozunma göstergesi (monitör) çok hassas olmalıdır. Çok az ^{14}C çekirdeği içermesinden ötürü eski örnekle ilgili hassas sonuç bulmak çok daha zordur. Gene de, radyokarbon yaş tayini, arkeolojik buluntular, resimler ve 1000 ile 50000 yıl kadar eski diğer nesnelerin yaşını belirlemek için olağanüstü değerli bir araçtır.

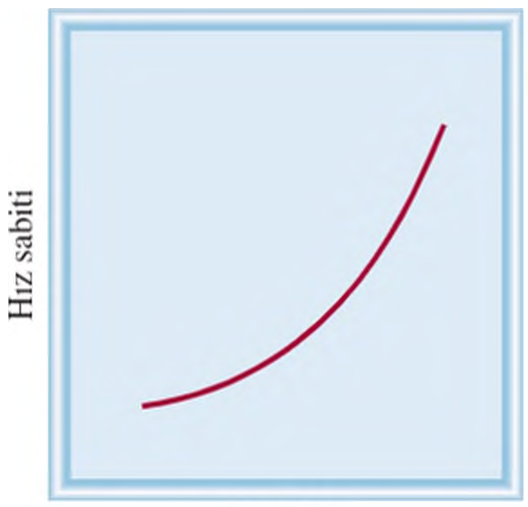
Radyokarbon yaş tayin yönteminin en çok duyulan bir uygulaması, Turin kefeninin yaşının belirlenmesidir. 1988'de, 50 mg'dan daha küçük bir miktardaki kefen bezi üzerinde çalışan Avrupa ve Birleşik Devletlerdeki üç laboratuvar, karbon-14 yaş analizi ile bu kefen'in yaşının M.S. 1260 ile 1390 yılları arasında olduğunu gösterdi. Bu bulgular, Kefen'in İsa'nın kefeni olamayacağına işaret etmekteydi. Ancak son araştırma raporları, bu bulgunun geçersiz olduğunu öngörmektedir. Çünkü yaş tayini analizleri, kefen'in sonraki yıllarda tamir görmesi sırasında içine giren kirleticilere dayandırılmıştı. Bu konudaki karşıt görüşlerin bir müddet daha süreceği ve kefen üzerinde daha başka deneylerinde yürütüleceği anlaşılmaktadır.

[1]Willard Frank Libby (1908–1980). Amerikalı kimyacı. Libby, radyokarbon yaş tayini çalışması ile 1960'da Nobel Kimya Ödülünü almıştır.

Çizelge 13.3 Sıfırıncı, Birinci ve İkinci Dereceden Tepkime Kinetiklerinin Özeti

Derece	Hız yasası	Derişim-Zaman Eşitliği	Yarı Ömür
0	Hız $= k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	Hız $= k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{0{,}693}{k}$
2[1]	Hız $= k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

[1]A ⟶ ürün.



Şekil 13.15 *Hız sabitinin sıcaklığa bağlılığı. Pek çok tepkimenin hız sabiti sıcaklıkla artar.*

13.4 Eşik Enerjisi ve Hız Sabitinin Sıcaklığa Bağlılığı

Birkaç istisna dışında, tepkime hızları genelde sıcaklıkla artar. Örneğin, yumurtayı suda 100°C'de haşlamak (yaklaşık 10 dakika) 80°C'de haşlamaktan (yaklaşık 30 dakika) daha hızlıdır. Aynı şekilde, yiyeceklerin sıfır derecenin altındaki sıcaklıklarda saklanmasının nedeni, bakterilerin gıdaları bozma hızının yavaşlatılmasıdır. Şekil 13.15, tepkime hızının ölçüsü olan tepkime hız sabitinin sıcaklıkla değişimini gösterir. Bu etkileri açıklayabilmek için, öncelikle tepkimelerin nasıl başladığını öğrenmemiz gerekir.

Kimyasal Kinetikte Çarpışma Kuramı

Gazların kinetik molekül kuramına göre (s. 202) gaz molekülleri sürekli olarak birbirleri ile çarpışırlar. Dolayısı ile kimyasal tepkimelerin, tepken moleküllerinin çarpışması sonucu gerçekleşmeleri mantıklı gözükmektedir. Kimyasal kinetikteki *çarpışma kuramına* göre, bir tepkimenin hızı, saniyede gerçekleşen moleküler çarpışma sayısı, yani moleküler çarpışmalarının frekansı ile doğru orantılıdır:

$$\text{hız} \propto = \frac{\text{çarpışma sayısı}}{\text{s}}$$

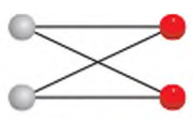
Bu basit ilişki, tepkime hızının derişime bağlı olduğunu açıklamaktadır.

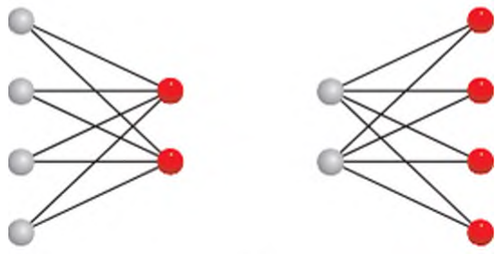
Örneğin, A moleküllerinin B molekülleri ile bir ürün verdiği tepkimeyi ele alalım. Her ürün molekülünün A ve B moleküllerinin birleşmesi ile oluştuğunu varsayalım. Eğer A'nın derişimini iki kat artırırsak, A-B çarpışma sayısı da ikiye katlanır. Çünkü bu durumda belli bir hacimde B molekülleri ile çarpışabilecek A moleküllerinin sayısı iki kat fazlalaşmıştır (Şekil 13.16). Böylece hız da 2 kat artar. Benzer şekilde, eğer B moleküllerinin sayısı ikiye katlanırsa hız yine iki kat artar. Dolayısıyla hız yasasını

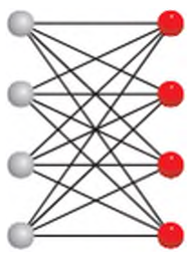
$$\text{hız} = k[\text{A}][\text{B}]$$

şeklinde yazabiliriz. Tepkime A ve B'ye göre birinci derecedendir ve toplamda ise ikinci derece kinetiği dayanır.

Tepkime oluşumu için çarpışma kuramı oldukça iyi bir yaklaşımdır. Ancak, hız ve molekül çarpışmaları arasındaki ilişki beklediğimizden daha karmaşıktır. Bu kuram ancak A ve B moleküllerinin çarpışmaları ile tepkime olacağı şeklinde yorumlansa da bütün çarpışmalar tepkime vermez. Kinetik molekül kuramına dayalı hesaplamalar, gaz fazında 1 atm ve 298 K'de, 1 mL hacimde, saniyede 1×10^{27} tane ikili çarpışma (iki molekül arasındaki çarpışmalar) olduğunu göstermektedir. Sıvılarda saniyedeki çarpışma sayısı ise çok daha fazladır. Eğer her ikili çarpışma ürün vermiş olsaydı, pek çok tepkime bir anda tamamlanırdı. Oysa tepkimelerin hızları birbirlerinden çok farklıdır. Bu da, çarpışmaların kendi başına tepkimenin gerçekleşmesini garanti etmediği anlamına gelir.

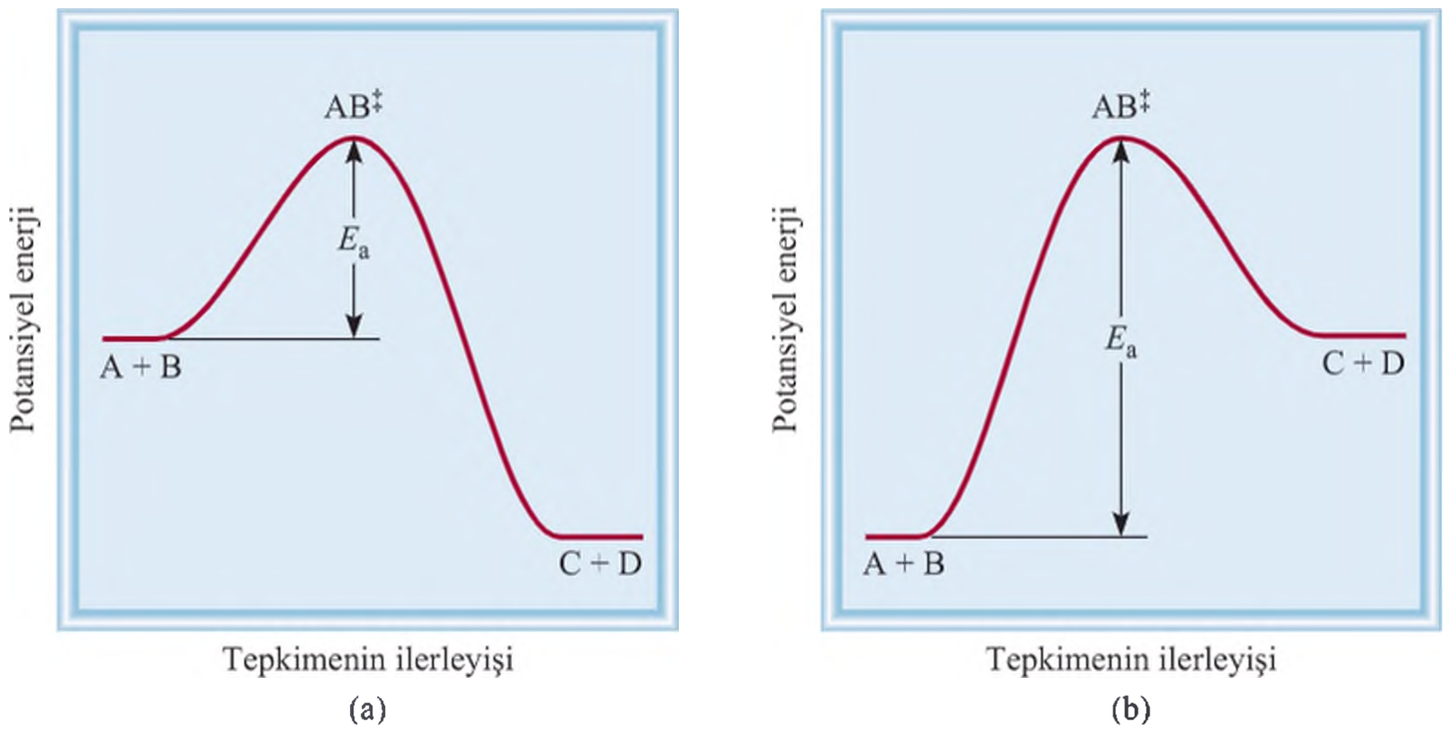

(a)


(b)


(c)

Şekil 13.16 *Çarpışma sayısının derişime bağlılığı. Burada sadece ürün oluşumuna yol açan A-B çarpışmaları göz önüne alınmıştır. (a) İki A ve iki B molekülü arasında dört çarpışma olasıdır. (b) Moleküllerden herhangi birinin(fakat ikisinin birden değil) sayısı ikiye katlanırsa çarpışma sayısı sekize çıkar. (c) Hem A hem de B moleküllerinin sayısı iki kat artırılırsa çarpışma sayısı on altı olur. Herbir durumda, kırmızı bir küre ile gri bir kürenin çarpışması yalnızca bir kez sayılabilir.*

Hareket halindeki herhangi bir molekül kinetik enerjiye sahiptir ve hızı ne kadar fazlaysa kinetik enerjisi de o kadar büyüktür. Ancak hızlı hareket eden molekül kendiliğinden parçalarına ayrılamaz. Tepkime vermesi için diğer bir moleküle çarpması gerekir. Moleküller çarpıştıklarında, kinetik enerjilerinin bir kısmı titreşim enerjisine dönüşür. Eğer başlangıç kinetik enerjileri büyükse, çarpışan moleküllerin titreşimleri o kadar kuvvetli olur ki, sonuçta kimyasal bağlarının bir kısmı kırılır. Bu bağ kırılması ürün oluşumundaki ilk basamaktır. Eğer başlangıçtaki kinetik enerji küçükse,



Şekil 13.17 *Ekzotermik (a) ve endotermik (b) tepkimelerin potansiyel enerji profilleri. Bu grafikler A ve B tepkenlerinin C ve D ürünlerine dönüşmesi sırasındaki potansiyel enerji değişimini göstermektedir. AB‡ aktifleşmiş kompleksi, yüksek potansiyel enerjili ve çok kararsız bir türdür. Eşik enerjisi hem (a) hem de (b)'de ileri yöndeki tepkime için tanımlanmıştır. Tepkenlere göre C ve D ürünlerinin, (a)'da daha kararlı, (b)'de ise daha az kararlı olduğuna dikkat ediniz.*

moleküllerin birbirleri ile etkileşmeleri çok azdır. Enerji açısından söylersek, tepkime gözlenmeyen durumlarda da bir minimum çarpışma enerjisi değeri vardır. Bu eksik enerjide moleküller aynen kalırlar ve çarpışmadan bir ürün elde edilmez.

Çarpışan moleküllerin tepkime verebilmeleri için toplam kinetik enerjileri ***eşik enerjisine*** (E_a) eşit veya ondan daha büyük olmalıdır. Eşik enerjisi, *bir kimyasal tepkimenin başlaması için gerekli en düşük enerji miktarıdır. Moleküller çarpıştıkları zaman ürün meydana gelmeden önce* ***aktifleşmiş kompleks***(*ya da geçiş hali*) *denilen kararsız bir ara ürün oluştururlar.*

Animasyon
Aktivasyon (Eşik) Enerjisi

Aşağıdaki tepkimesinin iki farklı potansiyel enerji profili Şekil 13.17'de görülmektedir.

$$A + B \longrightarrow AB^{\ddagger} \longrightarrow C + D$$

Bu tepkimede $AB^{\ddagger}$, A ve B'nin çarpışması ile ortaya çıkan aktifleşmiş kompleksi göstermektedir. Ürünler tepkelere göre daha kararlı olduğunda, tepkime dışarıya ısı salarak yürür yani ekzotermiktir [Şekil 13.17(a)]. Diğer yandan, ürünler tepkenlere göre daha az kararlı ise, tepkime çevreden ısı soğurur yani endotermiktir [Şekil 13.17 (b)]. Her iki durumda tepkimenin potansiyel enerjisini, tepkimenin ilerleyişine karşı grafiğe geçirebiliriz. Bu grafikler, tepkenler ürüne dönüşürken potansiyel enerjideki değişim miktarını gösterir.

Eşik enerjisini, düşük enerjili moleküllerin tepkime vermesine engel oluşturan bir bariyer gibi düşünebiliriz. Sıradan bir tepkimedeki tepken molekülü sayısı oldukça fazla olduğundan bu moleküllerin kinetik enerjileri ve dolayısıyla da hızları çok farklı olacaktır. Normal olarak, çarpışan moleküllerin yalnızca çok hızlı hareket eden küçük bir kesri eşik enerjisini aşacak kinetik enerjiye sahiptir ve ancak bu moleküller tepkimede yer alabilirler. Sıcaklık artışı ile tepkime hızındaki (veya hız sabitindeki) artış şöyle açıklanabilir: Moleküllerin hızları Şekil 5.17'de gösterilen Maxwell dağılımlarına uymaktadır. Hız dağılımlarını iki farklı sıcaklık için karşılaştırırsanız yüksek sıcaklıklarda, yüksek enerjiye sahip molekül sayısı daha fazla olacağından, ürün oluşumu da yüksek sıcaklıklarda daha fazla olacaktır.

Arrhenius Eşitliği

Bir tepkimeye ait hız sabitinin sıcaklıkla değişimi *Arhenius eşitliği* olarak bilinen aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad (13.11)$$

Burada E_a tepkimenin eşik enerjisi (kJ/mol), R gaz sabıtı (8,314 J/K·mol), T mutlak sıcaklık ve e doğal logarıtma eşelinin tabanıdır. (Ek 4'e bakınız). A çarpışma frekansı olup frekans faktörü diye adlandırılır. Frekans faktörü, verilen tepkime sistemi için geniş bir sıcaklık aralığında sabıt kabul edilebilir. Eşitlik (13.11), hız sabitinin A ile, dolayısı ile çarpışma frekansı ile doğru orantılı olduğunu gösterir. E_a/RT üstel terimi-nin önünde eksi işareti olduğundan, tepkime hızı eşik enerjisinin artması ile azalır, ancak sıcaklık artışı ile artar. Bu eşitlik, her ıkı tarafın doğal logaritmasının alınması ile daha da kullanışlı bir hale dönüştürülebilir:

$$\ln k = \ln Ae^{-E_a/RT}$$

veya

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{13.12}$$

Eşitlik (13.12), basit bir düzenleme yapılarak bir doğru denklemine dönüştürülebilir:

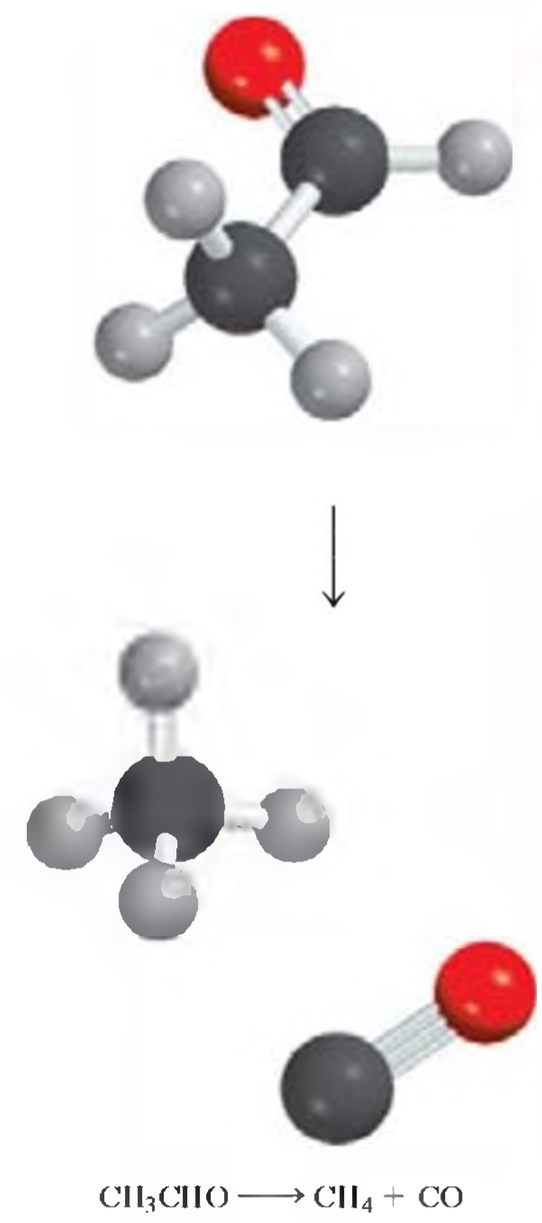
$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \tag{13.13}$$

$$\updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow$$

$$y = m \quad x + b$$

Yukarıdakı eşitlik kullanılarak elde edilen ln k'nın $1/T$'ye karşı grafiğinden elde edilen doğrunun m eğimi $-E_a/R$'ye ve y eksenindeki b kesim noktası da ln A'ya eşittir.

Örnek 13.8, bir tepkimenin eşik enerjisinin grafik yöntemı ile belirlenmesini gös-termektedir.



Örnek 13.8

Asetaldehitin parçalanma tepkimesinin hız sabiti beş farklı sıcaklıkta ölçülmüştür.

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

Deneysel veriler çizelgede verilmiştir. ln k'ya karşı $1/T$ grafiğini çizerek tepkimenin eşik enerjisini (kJ/mol) bulunuz. Tepkime CH_3CHO'ya göre "$\frac{3}{2}$"inci derecedendir ve k'nın birimin $1/M^{\frac{1}{2}} \cdot s$'dir.

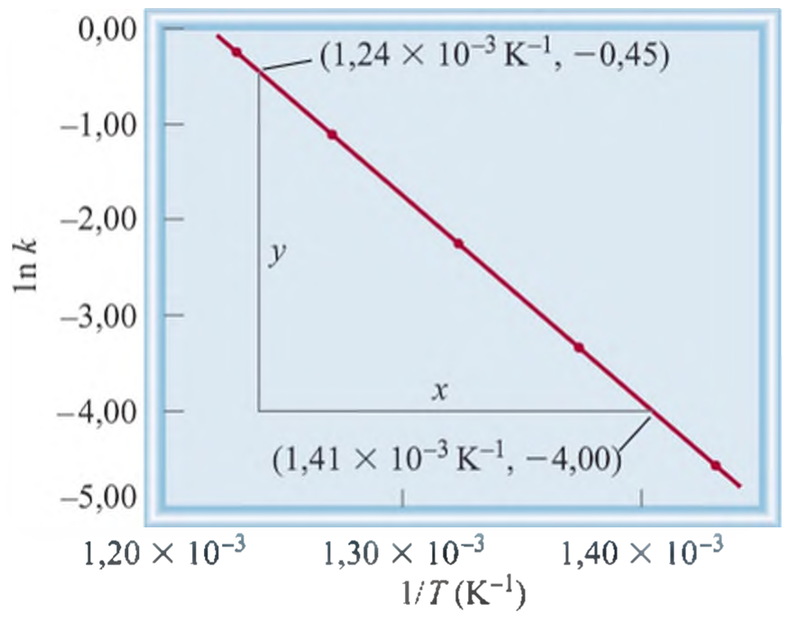
k $(1/M^{\frac{1}{2}} \cdot s)$	T (K)
0,011	700
0,035	730
0,105	760
0,343	790
0,789	810

İzlenecek Yol Bir doğru denklemi şeklinde yazılan Arrhenius eşitliğini ele alalım.

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

ln k'ya karşı $1/T$ grafiği (y'ye karşı x), eğimi $-E_a/R$ olan bir doğru verir. Eğimden eşik enerjisi hesaplanabilir.

(Devamı)



Şekil 13.18 *1/T'ye karşı ln k grafiği. Doğrunun eğimi $-E_a/R$'ye eşittir.*

Çözüm Önce, verileri aşağıdaki çizelgedeki şekle dönüştürelim:

ln *k*	**1/*T* (K^{-1})**
−4,51	$1,43 \times 10^{-3}$
−3,35	$1,37 \times 10^{-3}$
−2,254	$1,32 \times 10^{-3}$
−1,070	$1,27 \times 10^{-3}$
−0,237	$1,23 \times 10^{-3}$

Bu verilerden Şekil 13.18'deki grafik elde edilir. Doğrunun eğimi seçilen iki noktanın koordinatlarından hesaplanır:

$$\text{eğim} = \frac{-4,00 - (-0,45)}{(1,41 - 1,24) \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}} = -2,09 \times 10^{4}\ \text{K}$$

Eşitlik (13.13)'ün doğrusallığından,

$$\text{eğim} = -\frac{E_a}{R} = -2,09 \times 10^{4}\ \text{K}$$

$$E_a = (8,314\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(2,09 \times 10^{4}\ \text{K})$$

$$= 1,74 \times 10^{5}\ \text{J/mol}$$

$$= 1,74 \times 10^{2}\ \text{kJ/mol}$$

Benzer problem: 13.40.

Kontrol Hız sabiti $1/M^2 \cdot s$ biriminde olmasına karşın, ln *k*'nın birimsiz olduğuna dikkat ediniz (birimin logaritmasını alamayız).

Alıştırma Diazot oksitin (N_2O) azot ve oksijen moleküllerine parçalanma tepkimesi ikinci derecedendir. Hız sabitleri farklı sıcaklıklarda ölçülmüş ve aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

k **(1/*M*·s)**	***t*** **(°C)**
$1,87 \times 10^{-3}$	600
0,0113	650
0,0569	700
0,244	750

Tepkimenin eşik enerjisini grafik yöntemiyle bulunuz.

Eşik enerjisi T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki k_1 ve k_2 hız sabitlerini ilişkilendiren bir eşitlik kullanılarak hesaplanabilir. Eğer E_a biliniyorsa, aynı eşitlik başka bir sıcaklık-

takı hız sabitini bulmakta da kullanılabilir. Böyle bir eşitliği türetebilmek için Eşitlik (13.12)'den yola çıkarız:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$\ln k_1$'den $\ln k_2$'yi çıkarırız.

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \tag{13.14}$$

Örnek 13.9, türettiğimiz bu eşitliğin kullanımını göstermektedir.

Örnek 13.9

Birinci dereceden bir tepkimenin 298 K'deki hız sabiti $3,46 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ dir. Tepkimenin eşik enerjisi 50,2 kJ/mol ise 350 K'deki hız sabiti nedir?

İzlenecek Yol Arrhenius eşitliğinin düzenlenmiş hali, iki farklı sıcaklıktaki hız sabitlerini birbirleri ile ilişkilendirir. [Eşitlik (13.14)'e bakınız]. R ve E_a'nın birimlerinin birbirleriyle uyumlu olduğundan emin olunuz.

Çözüm Veriler şöyledir:

$$k_1 = 3,46 \times 10^{-2}\ s^{-1} \qquad k_2 = ?$$
$$T_1 = 298\ K \qquad T_2 = 350\ K$$

Bu veriler eşitlik (13.14)'de yerine konulur.

$$\ln \frac{3,46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = \frac{50,2 \times 10^3\ J/mol}{8,314\ J/K \cdot mol}\left[\frac{298\ K - 350\ K}{(298\ K)(350\ K)}\right]$$

E_a'nın biriminin R'nin birimine uyması için yukarıda J/mol'e çevirdik. Denklemin çözümünden:

$$\ln \frac{3,46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = -3,01$$

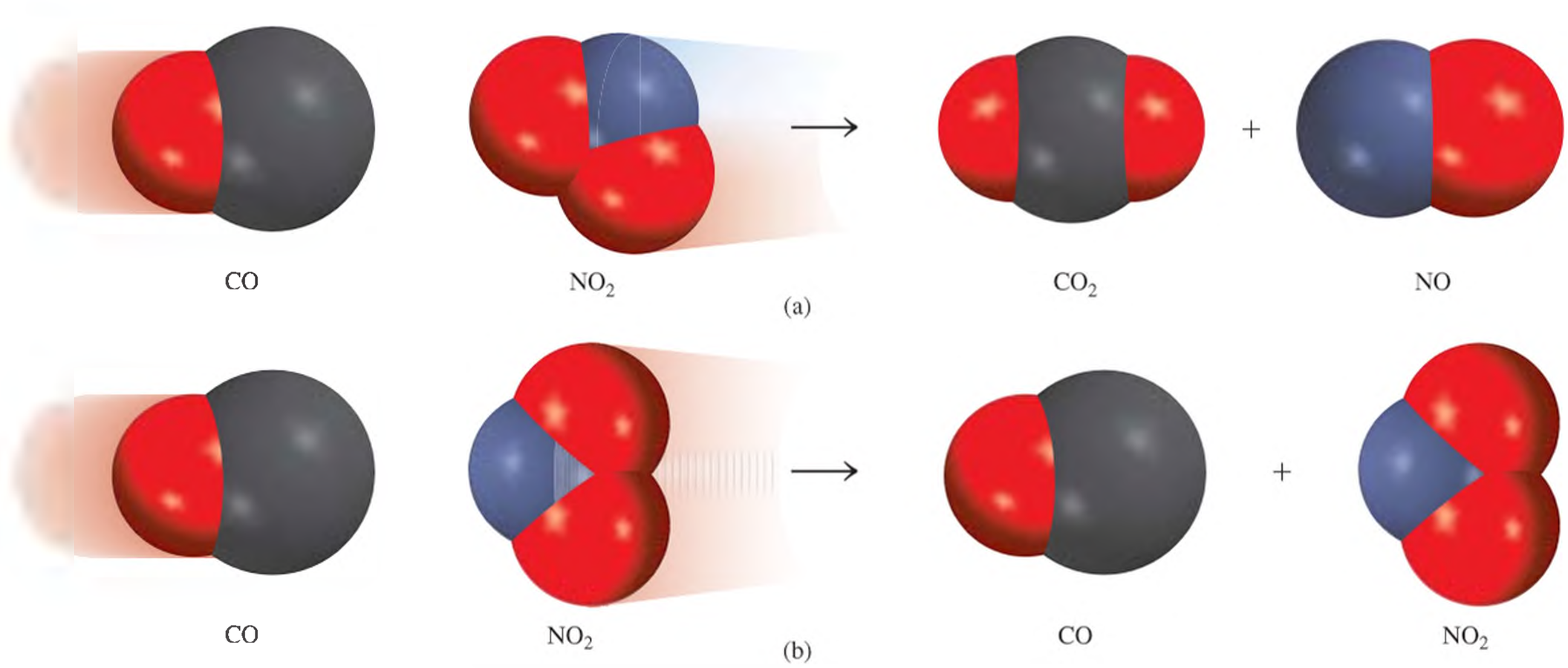
$$\frac{3,46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = e^{-3,01} = 0,0493$$

$$k_2 = 0,702\ s^{-1}$$

Benzer problem: 13.42.

Kontrol Yüksek sıcaklıktaki hız sabitinin daha büyük olması beklenen bir sonuçtur. Dolayısıyla, cevap mantıklıdır.

Alıştırma Metil klorürün (CH_3Cl) su ile tepkimesi sonucu, metanol (CH_3OH) ve hidroklorik asit (HCl) oluşur. Tepkimenin birinci dereceden hız sabiti 25 °C'de $3,32 \times 10^{-10}\ s^{-1}$ dir. Bu tepkimenin eşik enerjisi 116 kJ/mol ise 40 °C'deki hız sabitini hesaplayınız.



Şekil 13.19 *(a)'da gösterilen moleküllerin yönlenmeleri etkili olup muhtemelen ürün oluşacaktır.(b)'de gösterilen moleküllerin yönlenmeleri etkisiz olup ürün oluşmayacaktır*

Basit tepkimeler için (örneğin, atomlar arasındaki), Arrhenius eşitliğindeki frekans faktörünü (A) tepkimeye giren türler arasındaki çarpışma frekansına eşit alabiliriz. Daha karmaşık tepkimelerde, moleküllerin birbirlerine göre nasıl yöneldiklerini gösteren "yönlenme faktörünü" göz önünde bulundurmamız gerekir. Örneğin, karbon monoksit (CO) ile azot dioksit (NO_2) arasındaki, karbon dioksit (CO_2) ve azot oksit (NO) oluşturmak üzere yürüyen tepkimede bu durum gösterilebilir:

Animasyon
Çarpışmalarda Yönlenme

$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

Bu tepkime, tepken molekülleri birbirlerine Şekil 13.9(a)'da gösterildiği gibi yaklaşırlarsa daha kolay yürür. Aksi takdirde ya çok az ürün oluşur, ya da hiç ürün oluşmaz. Yönlenme faktörü ilave edilerek Eşitlik (13.11) aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir:

$$k = pAe^{-E_a/RT} \tag{13.15}$$

Burada p, birimsiz bir büyüklük olan yönlenme faktörüdür. Yönlenme faktörü, $I + I \longrightarrow I_2$ gibi atomların katıldığı tepkimeler için 1 değeri ile, moleküllerin katıldığı tepkimeler için 10^{-6} veya daha küçük değerler arasında değişir.

Kavramların Değerlendirilmesi

(a) Bir tepkimenin hız sabiti, sıcaklıktaki küçük değişmelerden önemli miktarda değişiyorsa, bu tepkimenin eşik enerjisinin büyüklüğü hakkında ne söyleyebilirsiniz?
(b) Eğer bir tepkime iki tepken molekülünün çarpışmasıyla her zaman oluşuyorsa, yönlenme faktörü ve tepkimenin eşik enerjisi hakkında ne söyleyebilirsiniz?

13.5 Tepkime Mekanizmaları

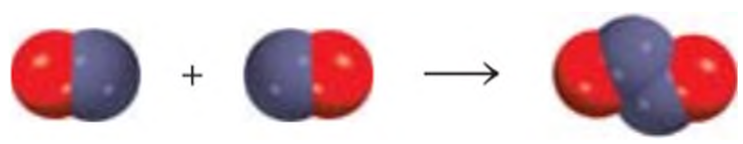
Daha önce bahsedildiği gibi, denkleştirilmiş net kimyasal eşitlik gerçekte tepkimenin nasıl gerçekleştiği hakkında bize tam fikir vermez. Çoğu kez, *denkleştirilmiş net tepkime*, bazı ***basit basamakların*** *veya basit tepkimelerin toplamıdır.* Başka bir deyişle *net tepkimenin moleküler düzeyde nasıl yürüdüğü, bir seri basit tepkime basamakları ile ifade edilir.* ***Tepkime mekanizması*** terimi *ürün oluşumuna yol açan basit basamaklar serisi için kullanılır.* Tepkime mekanizması bir seyahat boyunca takip edilen rotaya benzetilebilir. Toplam kimyasal eşitlik ise bize sadece başlangıç ve varış yerini gösterir.

Tepkime mekanizmasına örnek olarak, azot monoksit ve oksijen arasındaki tepkimeyi ele alalım:

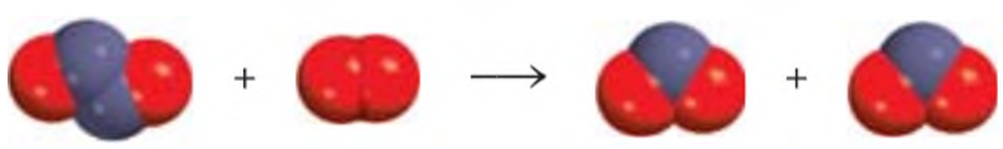
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Bu tepkime sürecinde yukarıdaki net tepkimede yer almayan N_2O_2'nin ortaya çıktığı saptandığı için, ürünün basitçe iki NO molekülü ile bir O_2 molekülünün çarpışmasından oluşmadığı bilinmektedir. Tepkimenin gerçekte aşağıdaki gibi iki basit basamak üzerinden yürüdüğünü varsayalım:

$$2NO(g) \longrightarrow N_2O_2(g)$$



$$N_2O_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$



Birinci basit basamakta, iki NO molekülü bir N_2O_2 molekülü vermek üzere çarpışır. Bu tepkimeyi N_2O_2 ve O_2 arasındaki çarpışma sonucu iki NO_2 molekülünün oluşması izler. Toplam değişimi gösteren net kimyasal eşitlik, bu basit basamakların toplamı şeklinde verilir:

Basit tepkime basamaklarının toplamı, denkleştirilmiş net eşitliği vermelidir.

Basamak 1:	$NO + NO \longrightarrow N_2O_2$
Basamak 2:	$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2$
Net tepkime:	$2NO + \cancel{N_2O_2} + O_2 \longrightarrow \cancel{N_2O_2} + 2NO_2$

N_2O_2 gibi türler ***ara ürün*** olarak adlandırılırlar. Çünkü bu maddeler *tepkime mekanizmasında (basit basamaklarda) yer alır ancak net denkleştirilmiş eşitlikte yer almazlar.* Ara ürünlerin daima başlardaki basit basamaklarda oluştuklarını ve daha sonraki basit basamaklarda harcandıklarını unutmayalım.

Bir *tepkimenin* ***moleküler liği,*** *bir basit basamakta tepkimeye giren moleküllerin sayısıdır.* Basit basamaktaki bu moleküller benzer veya farklı türde olabilirler. Yukarıdaki örnekte görüldüğü gibi, basit basamakta iki tepken molekülü varsa, bunlara ***iki moleküllü tepkime*** denir. Eğer basit basamakta sadece tek bir tepken molekülü varsa, bunlara da ***bir moleküllü tepkime*** denir. Bir moleküllü tepkimelere örnek olarak Örnek 13.4'de ele alınan siklopropanın propene dönüşme tepkimesi verilebilir. Bir basit basamakta üç molekülün yer aldığı tepkimeler ise ***üç moleküllü*** tepkimeler olarak adlandırılır. Bir basit basamakta üç molekülün birden yer aldığı üç moleküllü tepkimelere çok az rastlanır. Çünkü üç molekülün aynı anda çarpışma olasılığı çok azdır.

Hız Yasaları ve Basit Basamaklar

Bir tepkimenin basit basamaklarının bilinmesi bize o tepkimeye ait hız ifadesini yazabilme imkanı verir. Elimizde aşağıdaki gibi basit bir tepkime olsun:

$$A \longrightarrow \text{ürün}$$

Burada sadece bir tepken molekülü vardır ve bu tepkime bir moleküllü tepkimedir. A moleküllerinin sayısı ne kadar fazla ise, ürünün oluşma hızı da o kadar büyüktür. Yani bir moleküllü bir tepkimenin hızı, A'nın derişimi ile veya [A]'nın birinci kuvveti ile doğru orantılıdır.

$$\text{hız} = k[A]$$

A ve B moleküllerinin katıldığı iki moleküllü basit tepkimede,

$$A + B \longrightarrow \text{ürün}$$

ürün oluşma hızı, A ve B'nin hangi sıklıkta çarpıştığına, dolayısıyla A ve B'nin derişimlerine bağlıdır. Bu nedenle tepkime hızı

$$\text{hız} = k[A][B]$$

şeklinde yazılabilir. Benzer şekilde, aşağıda verilen iki moleküllü bir tepkime için

$$A + A \longrightarrow \text{ürün}$$

veya

$$2A \longrightarrow \text{ürün}$$

hız ifadesi şöyle yazılır:

$$\text{hız} = k[A]^2$$

Buraya kadar verilen örneklerden görüldüğü gibi basit tepkimelerde her bir tepkene göre tepkime derecesi, bu basamağa ait kimyasal eşitlikteki stokiyometrik katsayılara eşittir. Sadece toplam denkleştirilmiş eşitliğe bakarak bir tepkimenin bir seri basamak üzerinden mi yoksa yazıldığı gibi tek bir basamak üzerinden mi yürüdüğünü söyleyemeyiz. Bir tepkimenin derecesi ancak laboratuvar deney sonuçlarına göre tayin edilebilir.

Hız yasasının doğrudan doğruya basit basamaktaki katsayılardan yazılabileceğine dikkat ediniz.

Birden fazla basamak üzerinden yürüyen tepkimelerde toplam tepkimenin hız ifadesi ***hız belirleyen basamak*** ile verilir. Bu basamak, *ürün oluşması sırasında izlenen basamakların en yavaş* olanıdır.

Hız belirleyen basamak, tek araba geçebilecek kadar dar bir yoldaki trafik akışına benzetilebilir. Arabalar birbirlerini sollayamadıkları için, tüm araçların hızı en yavaş arabanın hızına bağlı olacaktır.

Tepkime mekanizması ile ilgili çalışmalar tepkimenin hız ölçümleri için deneysel verilerin elde edilmesinden sonra yürütülür. Daha sonra bu verileri hız sabiti ve tepkime derecesini belirlemekte kullanır ve hız yasasını yazarız. Son olarak da tepkimeye basit basamaklardan oluşan uygun bir mekanizma öneririz (Şekil 13.20). Bu basit basamaklar şu iki koşulu sağlamalıdır:

- Basit basamakların toplamı, net denkleştirilmiş tepkime eşitliğini vermelidir.
- Hız belirleyen basamağa göre yazılan hız ifadesi deneysel yolla bulunanla aynı olmalıdır.

Bir tepkime taslağı önerebilmek için, bir veya daha fazla basit basamakta oluşan herhangi bir ara ürünü saptamamız gerektiğini hatırlayalım.



Şekil 13.20 *Tepkime mekanizması önermek için izlenecek basamaklar.*

Hidrojen peroksidin bozunması ve hidrojen iyodürün moleküler hidrojen ve moleküler bromdan oluşması, tepkime mekanizmalarının deneysel yolla nasıl aydınlatılabileceğini gösteren örneklerdir.

Hidrojen peroksidin bozunması



Şekil 13.21 *Hidrojen peroksidin bozunması iyodür iyonu ile katalizlenir. Çözeltiye birkaç damla sıvı sabun eklenmesi, oksijen gazının çıkışını açıkça gösterir. (İyodür iyonlarının bir kısmı iyot molekülüne yükseltgenir. Bu da daha sonra iyodür iyonları ile kahverengi triiyodür, I_3^-, iyonlarını oluşturur)*

Hidrojen peroksidin bozunması iyodür iyonlarının etkisiyle daha kolay yürüyebilmektedir (Şekil 13.21). Net tepkime şöyledir.

$$2H_2O_2(suda) \longrightarrow 2H_2O(s) + O_2(g)$$

Deneysel olarak hız ifadesi şöyle bulunmuştur:

$$\text{hız} = k[H_2O_2][I^-]$$

Yani tepkime, hem H_2O_2'nin hem de I^- ye göre birinci derecedendir.

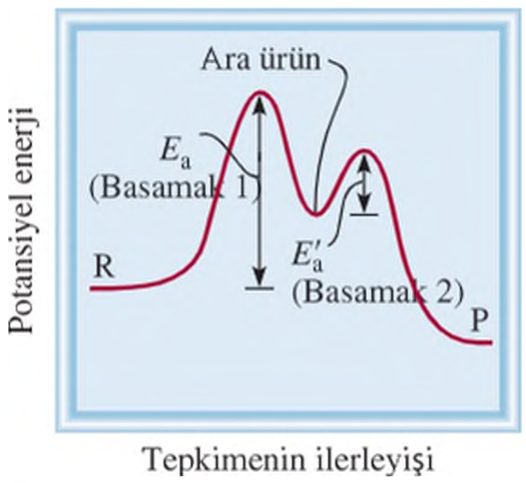
Bu durumda H_2O_2'nin bozunma tepkimesinin, net denkleştirilmiş eşitliğe karşılık gelen tek bir basit basamak üzerinden yürümediğini görebilirsiniz. Eğer öyle olsaydı, tepkime H_2O_2'ye göre ikinci dereceden olurdu (iki H_2O_2 molekülünün çarpışmasının bir sonucu olarak). Dahası hidrojen peroksitin bozunmasına ait net eşitlikte bulunmayan I^- iyonu, hız ifadesinde yer almaktadır. Bu durumu nasıl açıklayabiliriz? Öncelikle, gözlenen hız net tepkimenin iki basit basamak üzerinden yürüdüğünü düşünürüz.

$$\text{Basamak 1:} \quad H_2O_2 + I^- \xrightarrow{k_1} H_2O + IO^-$$
$$\text{Basamak 2:} \quad H_2O_2 + IO^- \xrightarrow{k_2} H_2O + O_2 + I^-$$

Birinci basamağın hız belirleyen basamak olduğunu kabul edersek, tepkime hızının sadece bu ilk basamaktan hesaplanabileceğini söyleyebiliriz:

$$\text{hız} = k_1[H_2O_2][I^-]$$

Burada $k_1 = k$'dır. Denkleştirilmiş net eşitlikte yer almadığından, IO^- iyonu bir ara üründür. I^- iyonu da net eşitlikte yer almaz, ancak IO^- dan farklı olarak, tepkimenin hem başında hem de sonunda mevcuttur. I^- iyonunun bu tepkimedeki işlevi tepkime hızını arttırmaktır. Yani *katalizör*dür. Kataliz kavramını, Kesim 13.6'da ayrıca tartışacağız. Şekil 13.22, H_2O_2 gibi bir bozunma tepkimenin enerji profilini göstermektedir. Hız belirleyen birinci basamağın, ikinci basamağa göre daha büyük eşik enerjisi değerine sahip olduğunu görüyoruz. Ara ürün gözlenebilecek kadar kararlı olmasına rağmen, hızla tepkimeye girerek ürünleri oluşturur.



Şekil 13.22 *Birinci basamağın hız belirleyen basamak olduğu iki-basamaklı bir tepkimenin potansiyel enerji profili. R ve P sırasıyla tepken ve ürünü göstermektedir.*

Hidrojen İyodür Tepkimesi

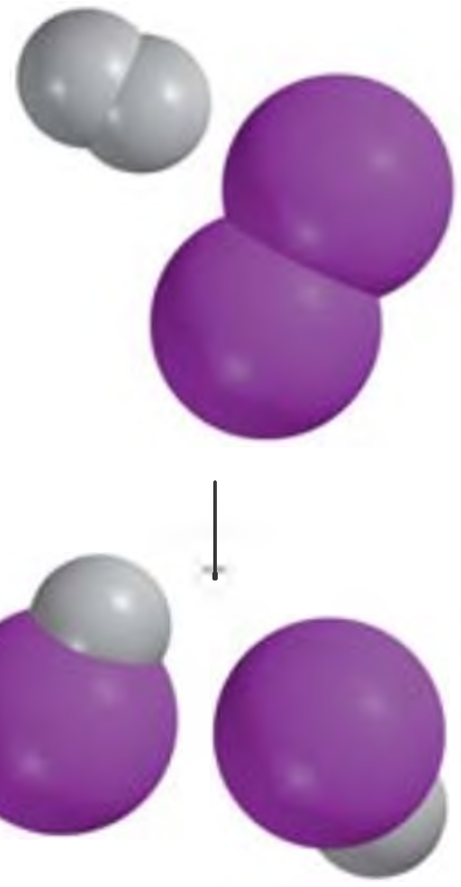
İki basit basamak üzerinden yürüyen yaygın bir tepkime mekanizması tipi, ileri ve geri yönde hızlı yürüyen birinci basamak ve birinciye göre daha yavaş yürüyen ikinci basamaktan oluşan tepkimelerdir. Bu tepkimelere bir örnek moleküler hidrojen ve moleküler iyodun hidrojen iyodür oluşturmasıdır:

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

Bu tepkime için, hız yasası deneysel olarak şöyle bulunmuştur:

$$\text{hız} = k[H_2][I_2]$$

Buna bakılarak, uzun yıllar boyunca, tepkimenin yazıldığı şekilde yürüdüğü düşünülmüştür. Başka bir deyişle, sayfa 598'de gösterildiği gibi, hidrojen ve iyodür moleküllerinin katıldığı iki-moleküllü bir tepkime olarak düşünülmüştür. Ancak kimyacılar 1960'larda, gerçek mekanizmanın çok daha karmaşık olduğunu keşfettiler ve bu tepkimeye iki basamaklı bir mekanizma önerdiler:



Kimyasal denge Bölüm 14'de tartışılacaktır.

$$\text{Basamak 1:} \quad I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2I$$

$$\text{Basamak 2:} \quad H_2 + 2I \xrightarrow{k_2} 2HI$$

Burada k_1, k_{-1} ve k_2, tepkimelerin hız sabitleridir. I atomları bu tepkimede ara üründür.

Tepkime başlangıcında sadece çok az I atomu vardır. Ancak I_2 ayrıştıkça ve I arttıkça I_2'nin derişimi düşer. Bu sebepten, 1. basamağın ileri yöndeki hızı azalırken geri yöndeki hızı artar. Sonunda iki yöndeki hızlar eşitlenir ve kimyasal bir denge kurulmuş olur. 1. basamaktaki basit tepkime, 2. basamaktakinden daha hızlı olduğundan, önemli bir miktar hidrojen tepkimeye girmeden, dengeye ulaşılmış olur ve bu durum tepkime boyunca kalıcıdır.

Birinci basamakta; denge koşullarında, ileri yöndeki hız geri yöndeki hıza eşittir:

$$k_1[I_2] = k_{-1}[I]^2$$

veya

$$[I]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}}[I_2]$$

Toplam tepkimenin hızı, yavaş gerçekleşen ve hız belirleyen basamak olan 2. basamak ile verilir:

$$\text{hız} = k_2[H_2][I]^2$$

Bu hız yasasında az önce türettiğimiz $[I]^2$ yi yerine koyarsak:

$$\text{hız} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[H_2][I_2]$$

$$= k[H_2][I_2]$$

elde ederiz. Burada $k = k_1k_2/k_{-1}$ dir. Gördüğünüz gibi, bu iki basamaklı mekanizma tepkime için doğru hız yasasını vermektedir. Ara ürün olarak I atomlarının gözlenmesi ile bu mekanizmanın doğru olduğuna dair kuvvetli bir delil elde edilmiştir.

Son olarak, tüm tepkimelerin bir tek hız belirleyen basamağa sahip olmayabileceklerini dikkat edelim. Bir tepkimede iki veya daha fazla yavaş basamak olabilir. Bu tür tepkimelerin kinetik incelemeleri genellikle çok karmaşıktır.

Örnek 13.10, nispeten basit bir tepkimenin mekanizmasının değerlendirilmesi ile ilgilidir.

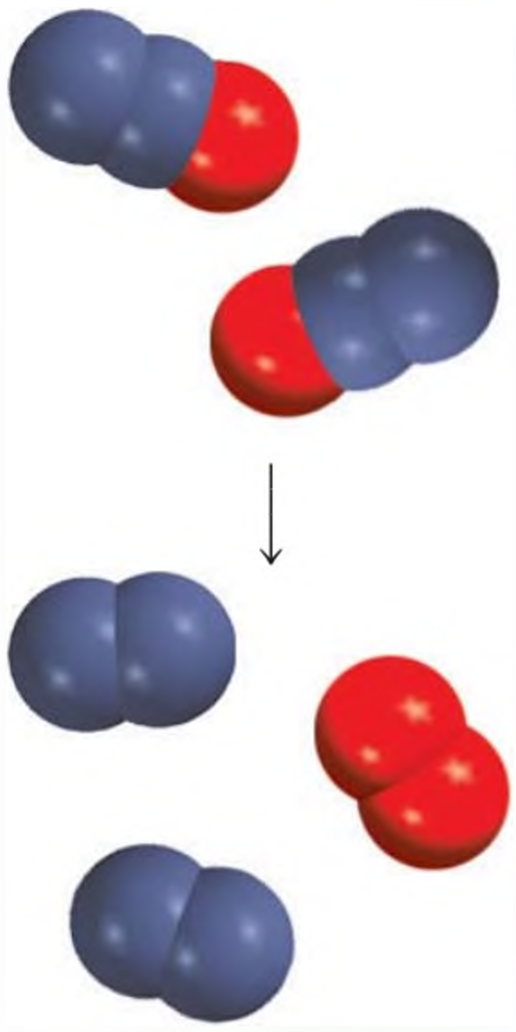
Örnek 13.10

Diazot monooksitin (N_2O) gaz fazındaki bozunma tepkimesinin iki basit basamak üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir:

$$\text{Basamak 1:} \quad N_2O \xrightarrow{k_1} N_2 + O$$

$$\text{Basamak 2:} \quad N_2O + O \xrightarrow{k_2} N_2 + O_2$$

(Devamı)



$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$

Benzer problem: 13.55.

Deneysel olarak bulunan hız ifadesi, hız = k $[N_2O]$'dir. (a) Net tepkime eşitliğini yazınız. (b) Ara ürünü belirtiniz. (c) 1. ve 2. basamak bağıl hızları hakkında ne söyleyebilirsiniz?

İzlenecek Yol (a) Net tepkime basit basamaklara bölünebildiği için, bu basit basamakların bize toplam tepkimeyi yazma olanağı sağladığını biliriz. (b) Ara ürünün özellikleri nelerdir? Net tepkimede görülür mü? (c) Hangi basit basamağın hız belirlediği nasıl saptanır? Hız belirleyen basamağın bilinmesi, tepkime hız ifadesini yazılmasına nasıl yardımcı olur?

Çözüm (a) 1. ve 2. basamakların toplamı bize net tepkimeyi verir:

$$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$$

(b) O atomu, ilk basit basamakta oluşup denkleştirilmiş net eşitlikte yer almadığı için, bir ara üründür.

(c) 1. basamağın hız belirlediğini varsayarsak, net tepkimenin hız ifadesi

$$\text{hız} = k_1[N_2O]$$

şeklinde verilir ve $k = k_1$'dir.

Kontrol Önerilen tepkime mekanizmasının mümkün olabilmesi için iki ölçüt vardır. (1) Basit basamakların toplamı, toplam tepkimeyi vermelidir. (2) Hız belirleyen basamağın (yavaş basamak) hız yasası, deneysel olarak belirlenen hız yasası ile aynı olmalıdır.

Alıştırma NO_2 ve CO'in, NO ve CO_2 verdiği tepkimenin iki basamak üzerinden yürüdüğü düşünülür:

Basamak 1: $NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$
Basamak 2: $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$

Deneysel hız ifadesi, hız = k $[NO_2]^2$ dir. (a) Net tepkimenin eşitliğini yazınız. (b) Ara ürünü belirleyiniz. (c) 1. ve 2. basamağın bağıl hızları hakkında ne söyleyebilirsiniz?

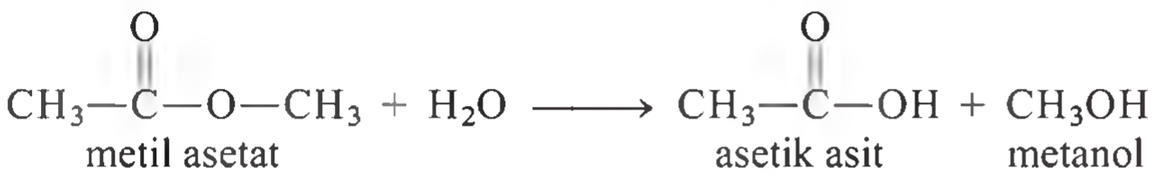
Kavramların Değerlendirilmesi

$H_2 + 2IBr \longrightarrow I_2 + 2HBr$ tepkimesinin hız yasası hız = k $[H_2][IBr]$'dir. HI'nın ara ürün olduğu verildiğine göre, tepkime için iki basamaklı bir mekanizma yazınız.

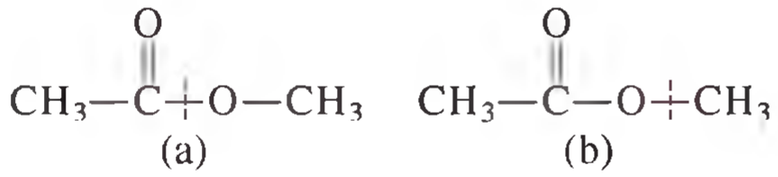
Tepkime Mekanizmalarına Deneysel Destek

Bir tepkime için önerilen mekanizmanın doğru olup olmadığını nasıl bulabiliriz? Hidrojen peroksidin parçalanması olayında, IO^- iyonlarının varlığını spektroskopik olarak belirlemeye çalışabiliriz. Bu iyonların varlığı, tepkime tasarımını destekleyecektir. Benzer şekilde, hidrojen iyodür tepkimesi için iyot atomlarının saptanması ile önerilen iki basamaklı mekanizma doğrulanmış olacaktır. Örneğin, I_2 molekülleri görünür bölge ışınlarına maruz bırakılırsa atomlarına ayrılır. Yani, H_2 ve I_2'den HI oluşumunda, ışık şiddeti arttırılırsa, I atomlarının derişimi artacağından tepkime hızı da artacaktır. Gerçekte gözlenen durumunda tamamen aynısıdır.

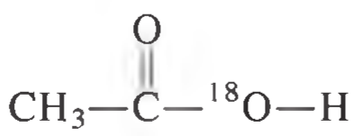
Diğer taraftan, kimyacılar tepkime mekanizmalarını daha iyi anlayabilmek için, metil asetat ile su arasındaki tepkimede hangi C–O bandının kırıldığını bilmek istemişlerdir.



C–O bağının kırılabileceği iki olası durum vardır.



Kimyacılar (a) ve (b) taslağı arasından bir seçim yapmak için normal su (oksijen-16 izotopunu içeren) yerine oksijen-18 izotopunu içeren suyu kullandılar. Oksijen-18 içeren su kullanıldığında, sadece oksijen-18 içeren asetik asit oluşur:



Bu durumda tepkime, (a) taslağındaki bağ kırılması ile ilerlemiş olmalıdır. Çünkü ürün (b) taslağı ile oluşmuş olsaydı kendi orijinal oksijen atomunu içerirdi.

Diğer bir örnek, yeşil bitkilerin karbon dioksit ve sudan glikoz ürettiği fotosentez tepkimesidir.

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Fotosentezle ilgili ilk çalışmalar yapılırken akla gelen soru, oksijen molekülü sudan mı, karbon dioksitten mi yoksa her ikisinden birden mi üretildiği sorusu idi. Oksijen-18 izotoplu su kullanılarak, oksijenin karbon dioksitten değil sudan geldiği gösterildi. Çünkü oluşan O_2 sadece ^{18}O izotopu içeriyordu. Bu sonuç, su moleküllerinin ışık ile "parçalandığı" şeklinde önerilen mekanizmayı desteklemiştir:

$$2H_2O + h\nu \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Burada $h\nu$ foton enerjisini temsil etmektedir. Proton ve elektronlar, bitki gelişimi ve işlevleri için gerekli olan tepkimelerin yürümesi için enerji desteği sağlarlar.

Bu örnekler, kimyacıların tepkime mekanizmaları üzerinde ne kadar yaratıcı çalışmalar yapmak zorunda olduklarını göstermektedir. Ancak karmaşık tepkimeler için, herhangi bir mekanizmanın alternatifsiz olduğunu söyleyebilmek imkansızdır.

13.6 Kataliz

Hidrojen peroksidin bozunma tepkimesini incelerken, net eşitlikte yer almamasına rağmen tepkime hızının I^- iyonu derişimine bağlı olduğunu görmüştük. Aynı zamanda I^- iyonunun bu tepkimede bir katalizör olarak davrandığını da belirtmiştik. ***Katalizör***, *eşik enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran bir maddedir*. Bu işlevini, alternatif tepkime yolları sağlayarak yerine getirir. Katalizör, tepkenle bir ara ürün oluşturmak üzere kullanılsa da, tepkimenin ileriki basamaklarında yeniden oluşur, yani böylece tepkime boyunca miktarı azalmamış olur.

Animasyon
Kataliz

Sıcaklık artışı da tepkime hızını arttırır. Ancak yüksek sıcaklıklarda ürünler, başka tepkimelerde harcanabilir ve böylece verimi düşürebilir.

Laboratuvarda moleküler oksijeni elde etmek için Şekil 4.13(b)'de gösterildiği gibi bir miktar potasyum klorat ısıtılır. Tepkime şöyledir:

$$2KClO_3(k) \longrightarrow 2KCl(k) + 3O_2(g)$$

Bu ısıl bozunma tepkimesi eğer katalizör yoksa çok yavaştır. Ancak tepkime ortamına çok az miktarda siyah bir toz olan mangan (IV) dioksit (MnO_2) katalizörü ilave edilirse, bozunma hızı çok artar. H_2O_2'nin bozunmasında I^- iyonun tepkime sonunda aynı miktarda ortaya çıkmasına benzer şekilde, bu tepkimede de MnO_2'nin tamamı tepkime sonunda harcanmadan geriye kalır.

Bir trafik benzetmesi yapılırsa, katalizör ilavesi, birbirine dolambaçlı bir dağ yolu ile bağlı iki kasabayı dağın içinden geçen bir tünelle bağlamayla karşılaştırılabilir.

Katalizörler, katalızör kullanılmayan duruma göre, tepkimenin daha uygun kinetikle basit basamaklar üzerinden gerçekleşmesini sağlayarak tepkime hızını artırırlar. Eşitlik (13.11)'den, tepkime hız sabıtı k'nın (ve dolayısıyla hızın) frekans faktörü A ve eşik enerjisi E_a'ya bağlı olduğunu biliyoruz. Buna göre, A ne kadar büyük ve E_a ne kadar küçükse tepkime hızı da o kadar büyük olacaktır. Pek çok durumda, katalizörler tepkimenin eşik enerjisini düşürerek, tepkime hızının artmasını sağlarlar.

Aşağıdaki tepkimenin belirli bir k hız sabiti ve E_a enerjisine sahip olduğunu varsayalım:

$$A + B \xrightarrow{k} C + D$$

Katalizör kullanıldığında tepkimenin hız sabıtı k_c (katalıtık hız sabiti) olsun.

Katalizör hem ileri hem de geri yöndeki tepkimelerin eşik enerjisini düşürür.

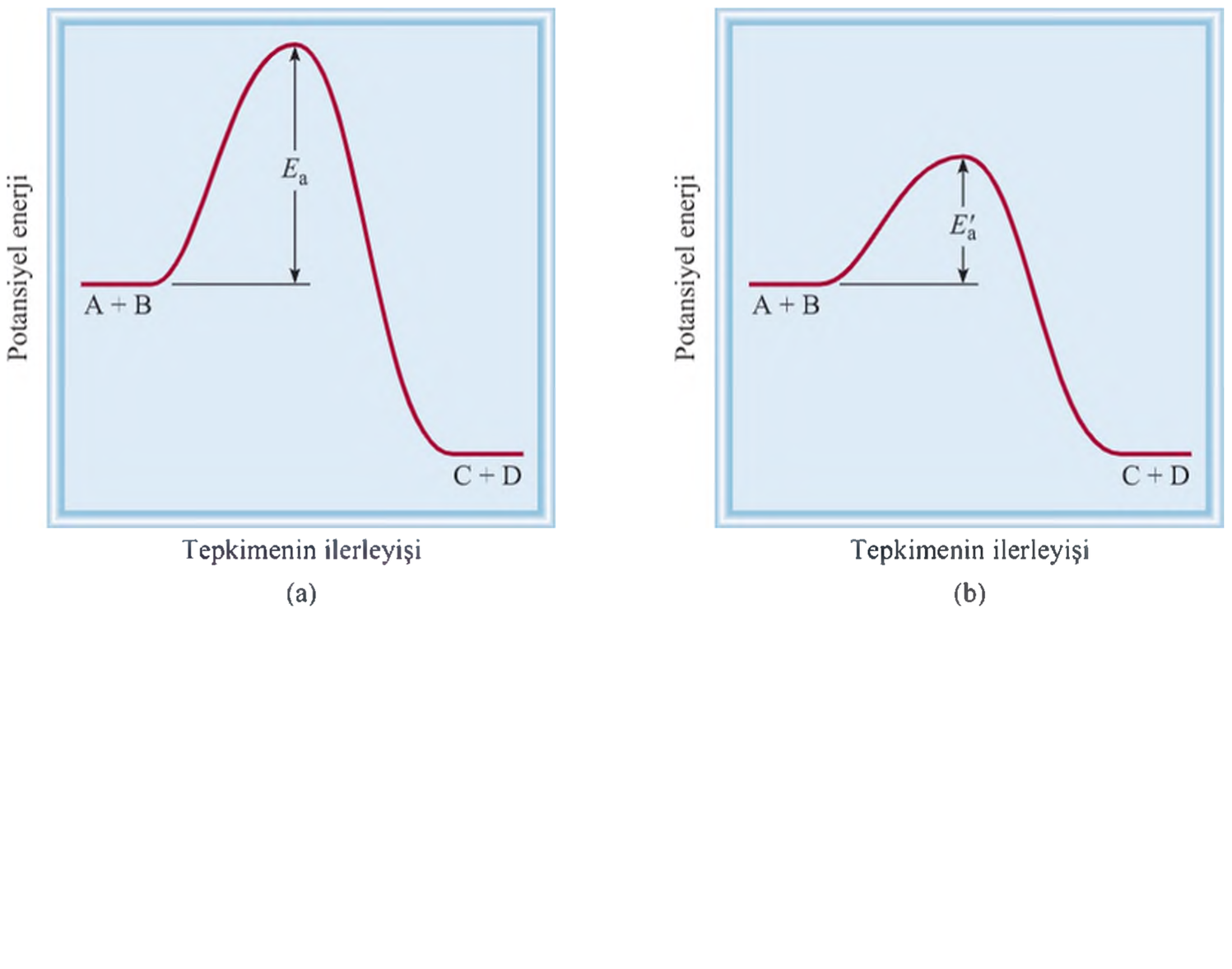
$$A + B \xrightarrow{k_c} C + D$$

Katalizörün tanımına göre,

$$\text{hız}_{\text{katalizlenmiş}} > \text{hız}_{\text{katalizlenmemiş}}$$

olacaktır. Şekıl 13.23 her iki tepkimenin potansiyel enerji profilini göstermektedir. Tepkenlerin (A ve B) ve ürünlerin (C ve D) toplam enerjilerinin katalizörden etkilenmediğine dikkat ediniz. İki durum arasındaki tek fark, eşik enerjisinin E_a dan E'_a ne düşmesidir. Ters yöndeki tepkimenin eşik enerjisi de düşeceği için, katalizör ileri ve geri yönlü tepkimelerin hızını eşit olarak arttırır.

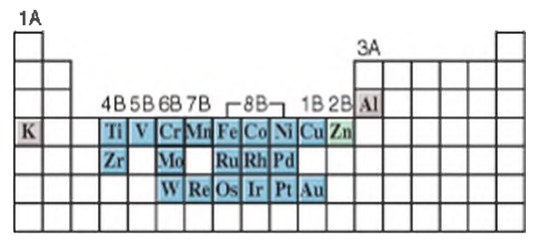
Tepkime hızlarını artıran katalizör maddesinin özelliğine bağlı olarak üç tür kataliz vardır: heterojen kataliz, homojen kataliz ve enzim katalizi.



Şekil 13.23 *Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş bir tepkimenin eşik enerjisi engellerinin karşılaştırılması. Katalizör enerji engelini düşürmekte, fakat tepken ve ürünlerin enerjilerine etki etmemektedir. Her iki durumda da tepken ve ürünler aynı olmasına karşın, (a) ve (b)'de hem tepkime mekanizmaları hem de hız ifadeleri de farklıdır.*

Heterojen Kataliz

Heterojen katalizde tepkenler ve katalizör ayrı fazlardadır. Katalizör genellikle katı bir madde; tepkenler ise gaz veya sıvıdır. Heterojen katalız endüstride kullanılan en önemli kataliz türü olup, çoğu kimyasal maddenin sentezi bu katalızle yürür. Burada heterojen katalizin yılda milyonlarca ton kimyasalın üretiminde kullanılan üç özel örneği incelenecektir.



Heterojen katalizde en çok kullanılan metaller ve bileşikleri.

Haber Yöntemi ile Amonyak Sentezi

Amonyak gübre sanayi, patlayıcı üretimi ve daha pek çok uygulama alanı olan çok değerli bir inorganik maddedir. Yirminci yüzyıl boyunca birçok kimyacı azot ve hidrojenden yola çıkarak amonyak sentezleyebilmek için çok çabalamışlardır. Bilindiği gibi atmosfer, azot için tükenmez bir kaynaktır. Hidrojen gazı ise sıcak kömür üzerinden su buharı geçirilerek kolayca elde edilebilmektedir:

$$H_2O(g) + C(k) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

Hidrojen ayrıca petrol arıtma işlemlerinde bir yan üründür.

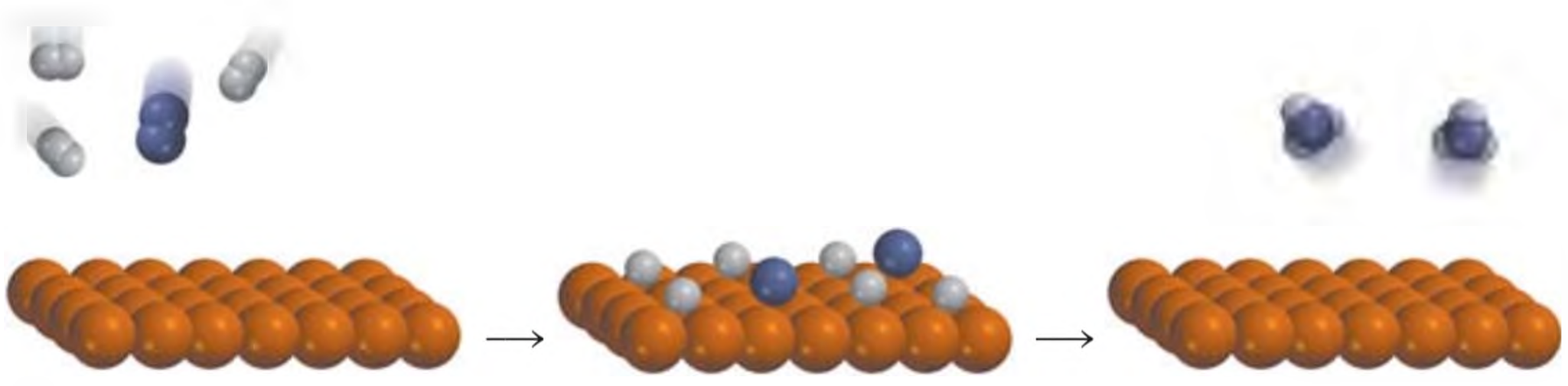
N_2 ve H_2'den NH_3 oluşumu ekzotermiktir:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Ancak tepkime oda sıcaklığında olağanüstü yavaştır. Oysa büyük miktarlarda ürün elde edebilmek için tepkime hızının artırılması gereklidir. Tepkime ortamının sıcaklığını yükseltmek yukarıdaki tepkimeyi hızlandırır. Ancak aynı zamanda NH_3 moleküllerinin N_2 ve H_2'ye bozunmasını da kolaylaştıracağından NH_3 verimi de düşer.

Çeşitli sıcaklık ve basınçlarda yüzlerce bileşik denendikten sonra, 1905 yılında Fritz Haber, çok düşük yüzdelerde potasyum oksit içeren demir ve alüminyum oksitlerin, 500 °C civarında N_2 ve H_2'den NH_3 oluşumunu katalizleyebildiğini keşfetti. Bu yöntem *Haber yöntemi* olarak bilinir.

Heterojen katalizde, tepkime genellikle katı katalizör yüzeyinde oluşur. Haber yönteminin başlangıç basamağında, N_2 ve H_2 molekülleri metal yüzeyinde atomlarına ayrışırlar (Şekil 13.24). Ancak ayrışan türler gerçekte serbest atomlar değil metal yüzeyine bağlanmış türlerdir ve bunların aktiflikleri çok yüksektir. Her iki tepken molekülü de katalizör yüzeyinde normalden oldukça farklı davranırlar. Yapılan araştırmalar H_2'nin hidrojen atomlarına −196°C (sıvı azotun kaynama noktası) gibi çok düşük bir sıcaklıkta ayrışabildiğini göstermiştir. Öte yandan azot molekülleri ise ancak



Şekil 13.24 *Amonyak sentezinde katalitik etki. Önce H_2 ve N_2 molekülleri katalizör yüzeyine bağlanırlar. Bu etkileşme moleküllerdeki kovalent bağları zayıflatarak molekülün ayrışmasına yol açar. Yüksek etkinlikteki H ve N atomları bileşerek NH_3 molekülünü oluştururlar. Daha sonra amonyak molekülleri yüzeyi terk ederler.*



Şekil 13.25 *Ostwald işleminde platin-rodyum katalizörü kullanılır.*

500°C civarında ayrışabilirler. Çok etkin olan H ve N atomları yüksek sıcaklıkta hızlıca bir araya gelerek NH_3 moleküllerini oluştururlar:

$$N + 3H \longrightarrow NH_3$$

Nitrik Asit Üretimi

Nitrik asit en önemli inorganik asitlerden biridir. Gübre, boya, ilaç ve patlayıcı üretiminde kullanılır. Nitrik asidin en önde gelen üretim yöntemi *Ostwald*[1] *işlemidir*. Bu yöntemde, başlangıç maddeleri olan amonyak ve oksijen molekülü, platin-rodyum katalizörü eşliğinde 800 °C civarında ısıtılır (Şekil 13.25):

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

Oluşan azot monoksit hemen azot dioksite yükseltgenir (katalizlenmeden):

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

NO_2 suda çözülür, nitröz asit ve nitrik asiti oluşur:

$$2NO_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow HNO_2(suda) + HNO_3(suda)$$

Nitröz asit ısıtılarak aşağıdaki gibi nitrik aside dönüştürülür:

$$3HNO_2(suda) \longrightarrow HNO_3(suda) + H_2O(s) + 2NO(g)$$

NO, ikinci basamakta NO_2 üretmek üzere tekrar kullanılabilir

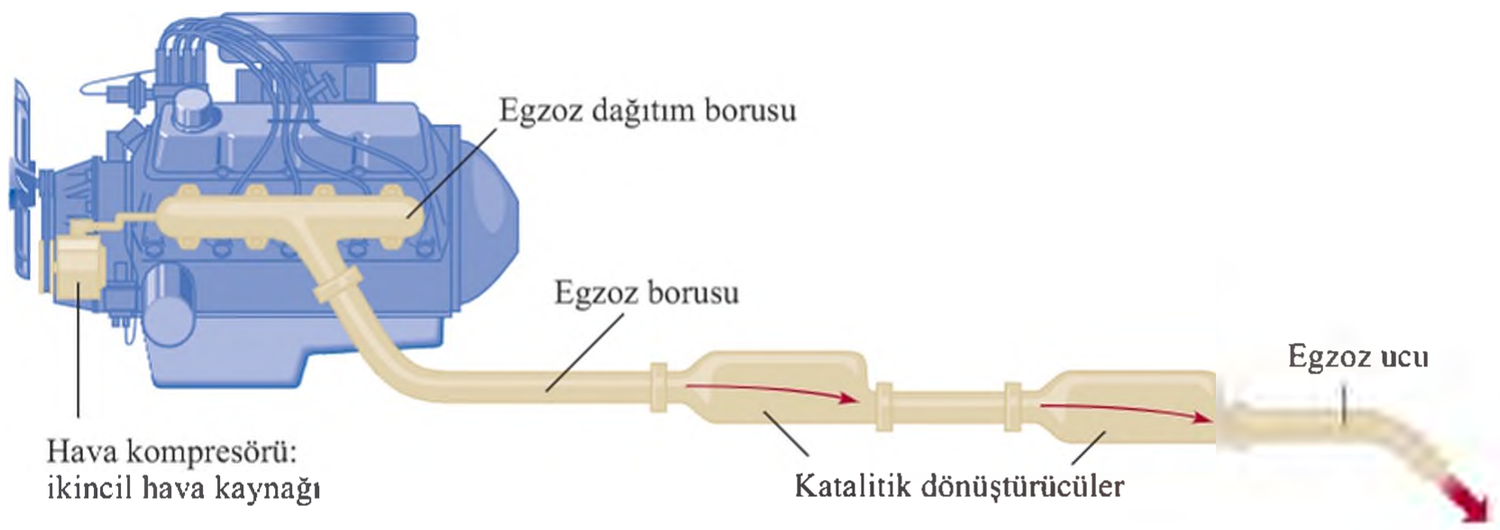
Katalitik Dönüştürücüler

Çalışan bir araba motorunun içinde yüksek sıcaklıklarda azot ve oksijen gazları tepkimeye girerek azot monoksit gazı oluştururlar:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

---

[1]Wilhelm Ostwald (1853-1932). Alman kimyacı. Ostwald kimyasal kinetik, termodinamik ve elektrokimyaya önemli katkılarda bulunmuştur. Nitrik asit üretiminde kendi adıyla anılan endüstriyel bir işlem geliştirmiştir. 1909'da Nobel Kimya ödülünü almıştır.



Şekil 13.26 *Bir otomobildeki iki basamaklı katalitik dönüştürücü.*

NO atmosfere salınır salınmaz O_2 ile birleşerek NO_2'yi verir. Azot dioksit ve arabalardan yayılan karbon monoksit (CO) ve çeşitli yanmamış hidrokarbonlar gibi diğer gazlar, arabaları hava kirliliği oluşturan temel kirleticilerden biri yapmaktadır.

Yeni üretilen pek çok araba, katalitik dönüştürücülerle donatılmıştır (Şekil 13.26). Etkin bir katalitik dönüştürücünün iki temel işlevi vardır: CO ve yanmamış hidrokarbonları CO_2 ve H_2O'ya yükseltgemek; NO ve NO_2'yi N_2 ve O_2'ye indirgemek. Bu işlemde, içine hava enjekte edilmiş sıcak egzoz gazları, dönüştürücünün ilk çemberinden geçirilerek hidrokarbonların tam yanmasını hızlandırılır ve böylece CO salımı düşürülür (bir katalitik dönüştürücünün kesiti Şekil 13.27'de gösterilmektedir). Yüksek sıcaklık NO miktarını arttırdığı için, egzoz gazı dışarı atılmadan önce, farklı bir katalizör (CuO veya Cr_2O_3 gibi bir geçiş metali veya oksidi) içeren ikinci bir çemberden geçirilir. Bu sırada NO'nun N_2 ve O_2'ye ayrışması için gereken sıcaklığa düşülür ve ardından egzoz borusu aracılığı ile dışarı atılırlar.

Homojen Kataliz

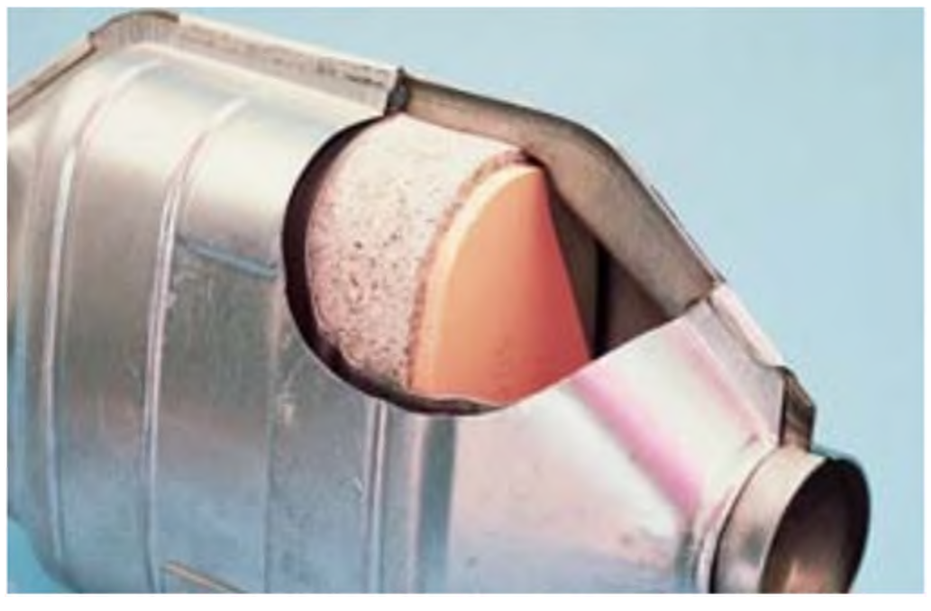
Homojen katalizde tepkenler ve katalizör genellikle sıvı olan tek bir fazda dağılmıştır. Asit ve baz katalizleri, sıvı çözeltide yürüyen homojen katalizin en önemli türüdür. Örneğin, etil asetatın, asetik asit ve etanol oluşturmak üzere su ile tepkimesi oldukça yavaş ilerler.

$$\underset{\text{etil asetat}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{asetik asit}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

Katalizör yokken hız ifadesi,

hız = $k[CH_3COOC_2H_5]$ şeklinde verilir.

Bu, daha önce bahsedilen yalancı-birinci dereceden bir tepkimedir.



Şekil 13.27 *Bir katalitik dönüştürücü kesitinin görünümü. Platin, paladyum ve rodyum içeren boncuklar CO ve hidrokarbonların, karbondioksit ve suya dönüşümünü katalizler.*

Ancak bu tepkime bir asitle katalizlenebilir. Hidroklorik asit varlığında hızlanan tepkimenin hız ifadesi

$$\text{hız} = k_c[CH_3COOC_2H_5][H^+]$$

şeklindedir. $k_c > k$ olduğundan tepkime hızını, tepkimenin katalizlenen kısmı tayin eder.

Homojen kataliz gaz fazında da yer alabilir. İyi bilinen katalizlenmiş bir gaz fazı tepkimesi, sülfürik asidin üretiminde yıllardır kullanılan kurşun odalar yöntemidir. Kükürtten başlayarak sülfürik asit üretiminde aşağıdaki basamaklar görülür:

$$S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$
$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$
$$H_2O(s) + SO_3(g) \longrightarrow H_2SO_4(suda)$$

Gerçekte, kükürt dioksit doğrudan doğruya kükürt trioksite dönüşmez. Bu yükseltgenme, daha ziyade azot dioksit katalizörü varsa verimli olarak yürüyebilir:

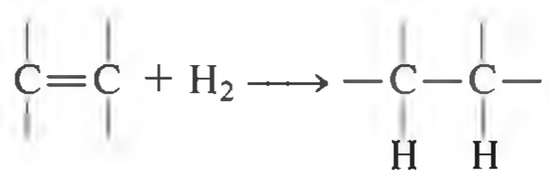
$$2SO_2(g) + 2NO_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g) + 2NO(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Toplam tepkime:
$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

Toplam tepkimede NO_2 kaybının olmadığına dikkat ediniz. Yani NO_2 katalizör olma ölçütünü karşılar.

Son yıllarda kimyacılar, geçiş metali sınıfından bileşiklerin homojen katalizde kullanılabilmesi için çok çaba harcamaktadırlar. Bu bileşikler çeşitli organik çözücülerde çözünebilmekte ve bu nedenle ancak aynı fazda çözünen tepkenlerin tepkimelerini katalizleyebilmektedirler. Bunlar pek çok organik işlemlerde katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Örneğin, rodyumun kırmızı-mor renkli bir bileşiği, $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$, karbon-karbon ikili bağının, karbon-karbon tekli bağa dönüşmesi tepkimesini aşağıdaki gibi katalizler:

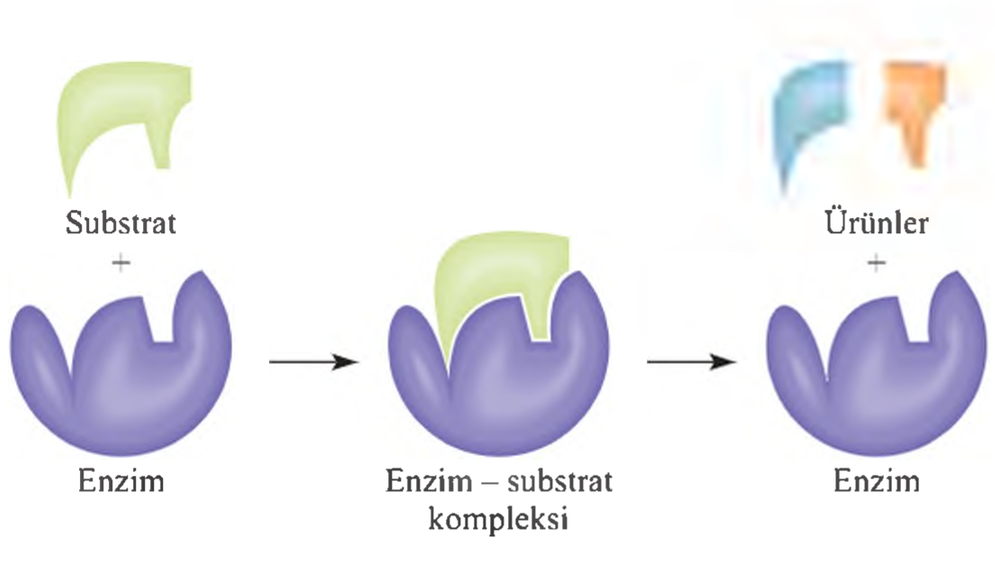
Bu tepkime, gıda endüstrisinde çok önemlidir. "Doymamış yağların" (pek çok C=C bağı içeren) "doymuş yağlara" (C=C bağı içermeyen veya çok az içeren) dönüştürülmesinde kullanılır.



Homojen katalizin, heterojen katalize çeşitli üstünlükleri vardır. Bir tanesi, tepkimelerin genellikle atmosfer koşulları altında yürümesidir. Böylece üretim maliyetleri düşmekte ve yüksek sıcaklıkta ürünün bozunması en az düzeyde kalmaktadır. İlave olarak, homojen kataliz, belli bazı tip tepkimelerde seçici türde işlev görmesi için tasarlanabilir. Son olarak, homojen katalizin maliyeti, heterojen katalizde değerli metaller (örneğin platin ve altın) kullanıldığı için daha düşüktür.

Enzim Katalizi

Canlı sistemlerde birçok karmaşık kimyasal tepkime olmasına rağmen bunların hiçbirisi enzim tepkimeleri kadar önemli ve hayati değildir. ***Enzimler*** *biyolojik katalizörlerdir*. Enzimlerin olağanüstü yanları sadece biyokimyasal tepkimelerin hızlarını 10^6–10^{18} mertebesinde arttırmaları değil aynı zamanda "tepkimeye özel" olmalarıdır. Bir enzim, *substrat* (yani bir tepken) olarak adlandırılan yalnızca tek bir moleküle karşı etkin iken, sistemin geri kalanına karşı tepkisizdir. Canlı bir *hücrede* ortalama

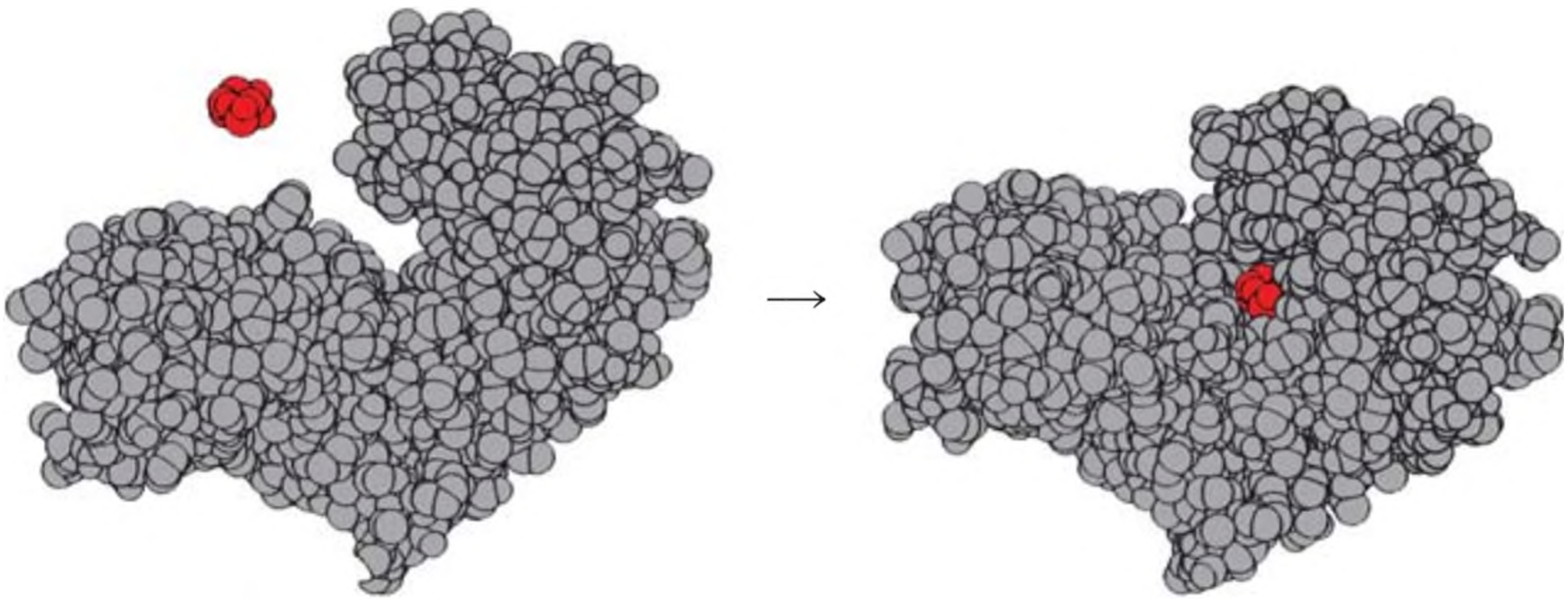


Şekil 13.28 *Substrat moleküllerine özgün bir enzimin, anahtar-kilit modeli.*

3000 farklı enzimin olduğu tahmin edilmektedir. Her bir enzim tek bir özel tepkimeyi katalizleyerek substrattan istenen ürünün oluşumunu sağlamaktadır. Substrat ve enzimler sulu çözeltide bulundukları için enzim katalizi genellikle homojendir.

Bir enzim, bir veya daha fazla *etkin uç* içeren özgün ve büyük bir protein molekülüdür. Substrat bu uçlarla etkileşir. Bu çıkıntılar yapısal olarak yalnızca özel tek bir substrat tipine uyarlar ve bu durum bir anahtarın yalnızca tek bir kilide tam olarak uymasına benzetilebilir. Anahtar-kilit kuramı olarak adlandırılan enzim katalizi ile ilgili bu ilk kuram, Alman kimyacı Emil Fischer[1] tarafından 1894'de geliştirilmiştir (Şekil 13.28). Fischer hipotezi enzimlerin özgünlüğünü açıklamakla beraber tek bir enzimin farklı büyüklük ve şekillerdeki substratlara bağlanabildiğini gösteren araştırmalarla ters düşer. Kimyacılar artık enzim moleküllerinin (ya da en azından etkin uçlarının) esnek bir yapıya sahip olduklarını ve şekillerini bir tip substrattan daha fazlasının yerleşmesine imkan vermek üzere değiştirebileceklerini biliyorlar. Şekil 13.29, hareket halindeki bir enzim molekülünün modelini göstermektedir.

[1]Emil Fischer (1852-1919). Alman kimyacı. Pek çok kişiye göre on dokuzuncu yüzyılın en büyük organik kimyacısıdır. Fischer, şekerlerin ve diğer bazı önemli moleküllerin sentezi için çok değerli katkılarda bulunmuştur. 1902'de Nobel Kimya Ödülünü almıştır.

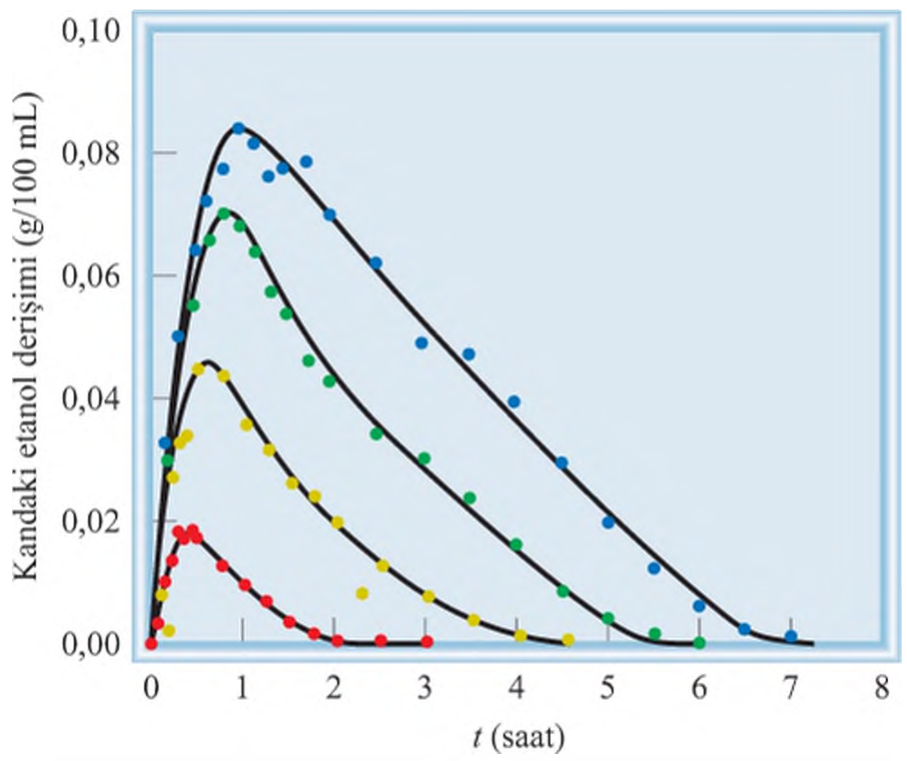


Şekil 13.29 *Soldan sağa: Glukoz molekülünün (kırmızı) hekzokinaza (metobolik yoldaki bir enzim) bağlanması. Aktif uçların olduğu bölgenin bağlanmadan sonra glikozun etrafını nasıl kapadığına dikkat ediniz. Hem substratın hem de aktif ucun geometrisi birbirlerine uyacak şekilde sık sık değişmektedir.*

Farmakokinetik

Kimyasal kinetik, vücuttaki ilaçların soğurulması, dağıtımı, metabolize olması ve atılması mekanizmalarını anlamak için çok önemli bir araçtır. Farmakokinetik bir bakıma vücudun ilaca ne yaptığını inceler. Farmakodinamik ise bunun tersi olarak ilacın vücuda ne yaptığı konusunu ele alır. Bir ilacın dozunu doğru olarak ayarlamak ve etki mekanizmasını anlayabilmek için, ilacın vücuttaki soğurum ve dağılım hızlarını bilmemiz gerekir.

İlaç derişimi genel olarak değişik zamanlarda kan plazması veya idrarda ölçülür ve zamana karşı ilaç derişimi grafiği elde edilir. İlaç kan dolaşımına girdiğinde, kan dolaşımı ile vücuttaki çeşitli doku ve organlara dağılır ve eş zamanlı olarak hem metabolize olur (biyo-dönüşüm) hem de boşaltım yoluyla atılır. Tüm bu süreçlerin hızları ilaca bağlı olarak farklılık gösterir. Bu işlemlerin toplamını ilaç salınım ve dağıtım mekanizması olarak değerlendirilir. İlaçlar farklı organlara, kan ve idrar gibi sulu sistemlerle yağ dokularına dağılmak durumundadırlar. Pek çok biyolojik işlemlere enzimlerin katılımı söz konusudur. İlaçların farmakokinetiği, homojen çözeltilerdeki tepkime kinetiğinden ziyade sıfırıncı dereceden kinetik modeline uyar. Örneğin etanolün alkol dehidrojenaz enzimi aracılığı ile bozunması etanole göre sıfırıncı derecedendir.



Çeşitli dozlarda ağızdan alınan etanolun, zaman içinde kandaki derişimi: kırmızı (14 g), sarı (28 g), yeşil (42 g), mavi (56 g)

Genellikle bir ilacın soğurulması atılmasından daha hızlıdır. Soğurma eğrisi daha kademeli bir düşüş ile gösterilen atılma eğrisi ile kıyaslandığında daha dik yükselen bir derişim ile gös-

Enzim kinetiğinin matematiksel olarak incelenmesi, tepkimenin temel basamaklar üzerinden yürüdüğünün bilinmesine rağmen çok karmaşıktır. Basitleştirilmiş bir tepkime taslağı aşağıdaki gibidir:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

Burada E, S ve P sırasıyla enzim, substrat ve ürünü, ES'de enzim substrat ara ürününü göstermektedir. Genellikle ES oluşumu ve oluşan ES'nin tekrar enzim ve substrata parçalanma tepkimesinin çok hızlı bir tepkime olduğu kabul edildiğinden, hız belirleyen basamak ürünün(P) oluşma basamağıdır (Bu durum s.599'da anlatılan HI'nın oluşumu tepkimesine benzer.)

Bu tür tepkimelerin hızları genel olarak

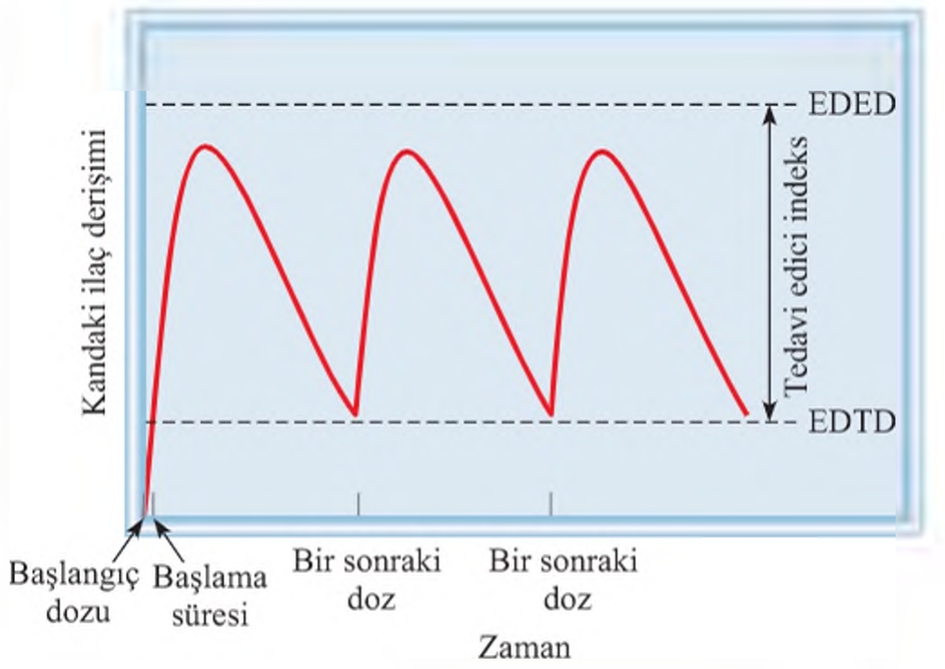
$$\text{hız} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

$$= k_2[ES]$$

eşitliği ile verilir.

terilir. *En düşük etkin derişim* (EDED), ilacın istenilen tedavi edici etkiyi verebilecek en düşük derişim değeridir. *En düşük toksik derişim* (EDTD) ise, ilacın toksik hale geldiği veya yararını ortadan kaldıran istenmeyen yan etkilerin ortaya çıktığı derişim değeridir. EDED ve EDTD birlikte değerlendirilerek *tedavi edici indeks* tanımlanır. Farmakokinetiğin önemli bir hedefi ilaç dozunu bu tedavi edici indeks içinde kalacak derişimlerde ayarlamaktır: bu da EDED üzerinde ancak EDTD altında olmak demektir. Örneğin amoksilin gibi pek çok antibiyotik oldukça geniş bir tedavi edici indekse sahipken. Coumadin® gibi antikoagülan ilaçlar (kan inceltici) çok dar bir tedavi edici indekse sahiptir. Doğru dozajın tayin edilebilmesi, parçalanmadan kaynaklanan yok olmaya, biyo-dönüşüme ve dışarı atılma hızlarına olduğu kadar ilaç salım kinetiğine de bağlıdır. Bu dozu belirlerken kişinin vücut ağırlığı da önemlidir. Çünkü kan hacmi vücut ağırlığı ile ilişkilidir ve dolaşımdaki kan hacmi ilaç derişimini belirler. Doktor ve hemşireler doz ayarlaması yaparken, farmakokinetik çalışmalara dayanarak düzenlenen *Physician's Desk Reference* (PDR) gibi dozaj kartlarını referans alırlar.

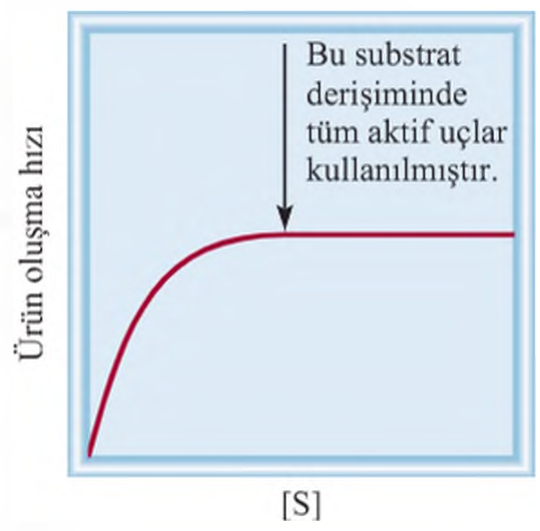
Başlama zamanı, ilaç alındıktan sonra EDED değerine ulaşarak tedavi edici aralığa girilmesi için gereken süredir. Bazen doktorlar yüksek bir dozda ilaç (*yükleme dozu*) vererek başlama süresini kısaltırlar. Bundan sonra ilaç derişimi tedavi edici indeks içinde karakteristik "testere dişi" tipinde bir görüntü vere-



Zamanın bir fonksiyonu olarak kandaki ilaç derişimi. Alındıktan sonra ilaç derişimi önce artar ve sonra da ilaç metabolize edilip atıldıkça düşer. Bu işlem her yeni bir doz alındıkça tekrarlanır ve "testere dişine" benzer karakteristik bir görüntü verir.

cek şekilde ayarlanmalıdır. İlaç ihtiyacı olduğu sürece doz ayarlaması devam eder. Ancak, ilaca fizyolojik uyum sağlayabilmek için bir uzatma da gerekebilir. Bir takım ilaçlar için (örneğin bazı steroidler) aniden kesme yerine ilaç dozu iyice azaltılarak vücudun sistemik şoka girmesi engellenir.

ES ara ürününün derişimi mevcut substratın miktarı ile orantılı olup substrat derişimine karşı hız grafiği Şekil 13.30'daki gibi bir eğri verir. Başlangıçta hız, substrat derişiminin artışı ile yükselir. Tüm etkin uçların kullanıldığı belirli bir derişime ulaşıldığında ise tepkime substrata göre sıfırıncı dereceden yürümeye başlar. Diğer bir deyişle, substrat derişimi artmaya devam etse bile hız sabit kalır. Bu andan itibaren ürünün oluşma hızı mevcut substrat moleküllerinin sayısına değil, sadece ES ara ürününün ne kadar hızla parçalandığına bağlıdır.



Şekil 13.30 *Enzim-katalizli bir tepkimede, substrat derişimine karşı ürün oluşum hızı grafiği.*

Kavramların Değerlendirilmesi

Katalizle ilgili olarak aşağıdakilerden hangisi yanlıştır: (a) Katalizlenmiş bir tepkimede E_a daha düşüktür. (b) Katalizlenmiş bir tepkime için ΔH°_{rxn} daha düşüktür. (c) Katalizlenmiş bir tepkime farklı bir mekanizmaya sahiptir.

Anahtar Eşitlikler

$\text{hız} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$	(13.1)	Hız yasası ifadesi. $(x + y)$ toplamı tepkimenin toplam derecesini verir.
$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt$	(13.3)	Birinci dereceden bir tepkime için zamanla derişim arasındaki ilişki.
$\ln [\text{A}]_t = -kt + \ln [\text{A}]_0$	(13.4)	Birinci dereceden bir tepkimede k'nın grafiksel olarak belirlenmesi eşitliği.
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}693}{k}$	(13.6)	Birinci dereceden bir tepkimenin yarı ömrü.
$\frac{1}{[\text{A}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{A}]_0}$	(13.7)	İkinci dereceden bir tepkime için zamanla derişim arasındaki ilişki.
$k = Ae^{-E_a/RT}$	(13.11)	Hız sabitini. eşik enerjisi ve sıcaklığa bağlayan Arrhenius eşitliği.
$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$	(13.13)	Eşik enerjisinin grafiksel olarak belirlenmesi eşitliği.
$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$	(13.14)	İki farklı sıcaklıktaki hız sabitleri arasındaki ilişki.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Bir kimyasal tepkimenin hızı, tepkenlerin ya da ürünlerin derişimlerinin zamanla değişimidir. Kimyasal tepkimenin hızı sabit değildir. derişimler değiştikçe hız da sürekli olarak değişir.
2. Hız yasası tepkime hızı ile hız sabiti ve tepken derişimlerinin kuvvetleri arasındaki ilişkiyi gösterir. Verilen bir tepkimenin k hız sabiti, sadece sıcaklıkla değişir.
3. Tepkime derecesi. hız ifadesinde yer alan tepken derişiminin kuvvetidir. Bir tepkimenin toplam derecesi. hız ifadesindeki tepken derişimlerinin kuvvetlerinin (üslerinin) toplamıdır. Hız yasası ve tepkime derecesi. denkleştirilmiş net eşitliğin stokiyometrisinden belirlenemez; ancak deneysel olarak saptanabilir. Sıfırıncı dereceden tepkimelerde tepkime hızı. hız sabitine eşittir.
4. Bir tepkimenin yarı ömrü (tepken derişiminin yarıya inmesi için geçen süre) birinci dereceden tepkimelerin hız sabitini belirlemede kullanılabilir.
5. Çarpışma kuramına göre, eşik enerjisi olarak tanımlanan yeterli miktarda enerjiye sahip olan moleküller çarpıştıklarında, bağlar kırılır ve tepkime başlar. Arrhenius eşitliği, hız sabiti ile eşik enerjisini ilişkilendirir.
6. Bir tepkimenin denkleştirilmiş net eşitliği. basit basamaklar olarak adlandırılan bir dizi basit tepkimenin toplamıdır. Tepkime mekanizması, tepkimenin yürüdüğü basit basamaklar dizisinin tamamıdır.
7. Tepkime mekanizmasındaki bir basamak diğer basamaklara göre çok daha yavaşsa bu basamak hızı belirleyen basamaktır.
8. Katalizör. genellikle E_a değerini düşürerek tepkime hızını artırır. Katalizör. tepkime sonunda miktarı değişmeden geri kazanılır.
9. Büyük endüstriyel öneme sahip olan heterojen katalizde, katalizör bir katı. tepkenler ise sıvı veya gazdır. Homojen katalizde. katalizör ve tepkenler aynı fazdadır. Canlı sistemlerin katalizörleri ise enzimlerdir.

Anahtar Kelimeler

Aktifleşmiş kompleks, s. 591
Ara ürün, s. 596
Basit basamak, s. 596
Bir moleküllü tepkime, s. 596
Birinci dereceden tepkime, s. 577
Enzim, s. 606
Eşik enerjisi (E_a), s. 591
Geçiş hali, s. 591
Hız belirleyen basamak, s. 597
Hız sabiti (k), s. 569
Hız yasası, s. 573
İki moleküllü tepkime, s. 596
İkinci dereceden tepkime, s. 584
Kataliz, s. 601
Kimyasal kinetik, s. 565
Tepkime derecesi, s. 573
Tepkime hızı, s. 565
Tepkime mekanizması, s. 596
Tepkime molekülerliği, s. 596
Üç moleküllü tepkime, s. 596
Yarı-ömür ($t_{1/2}$), s. 582

Sorular ve Problemler

Bir Tepkimenin Hızı

Tarama Soruları

13.1 Bir kimyasal tepkimenin hızı ne demektir? Tepkime hızının birimi nedir?

13.2 Ortalama hız ile anlık hız arasındaki fark nedir? Hangisi bir tepkimenin hızını ölçmekte açık bir bilgi verir? Neden?

13.3 Bir tepkimenin başlangıç hızını ölçmenin yararı nedir?

13.4 Çok yavaş (tamamlanması günler alan) ve çok hızlı (dakikalar hatta saniyeler içinde biten) tepkimelere ikişer örnek veriniz?

Problemler

13.5 Aşağıdaki tepkimelerin hızlarını, tepkenlerin harcanması ve ürünlerin oluşması cinsinden yazınız.

(a) $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$

(b) $5Br^-(suda) + BrO_3^-(suda) + 6H^+(suda) \longrightarrow 3Br_2(suda) + 3H_2O(s)$

13.6 Aşağıdaki tepkimeler için hız ifadelerini, tepkenin kaybolması ve ürünün ortaya çıkması cinsinden yazınız:

(a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$

(b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

13.7 Aşağıdaki tepkimeyi göz önüne alınız:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Tepkimenin belirli bir anında azot monoksidın (NO) harcanma hızı 0.066 M/s ise (a) NO_2'nin oluşma hızı nedir? (b) Oksijen hangi hızda tepkimeye girer?

13.8 Aşağıdaki tepkimeyi göz önüne alınız:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Tepkimenin belirli bir anında hidrojenin harcanma hızı 0,074 M/s ise (a) Amonyağın oluşma hızı nedir? (b) Azotun harcanma hızı nedir?

Hız Yasası

Tarama Soruları

13.9 Bir tepkimenin hız yasası ne anlama gelir?

13.10 Sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden tepkimelerin hız sabitlerinin birimi nedir?

13.11 "A $\longrightarrow$ ürünler" şeklindeki sıfırıncı dereceden bir tepkimeyi ele alınız. (a) Tepkimenin hız ifadesini yazınız. (b) Hız sabitinin birimi nedir? (c)Tepkime hızını [A]'ya karşı grafiğe geçiriniz.

13.12 Hız sabiti şu niceliklerden hangisine bağlıdır: (a) tepken derişimi, (b) tepkenin doğası, (c) sıcaklık?

Problemler

13.13 $NH_4^+(suda) + NO_2^-(suda) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(s)$

tepkimesinin hız ifadesi, hız = $k[NH_4^+][NO_2^-]$ şeklinde verilmektedir. 25° C'da hız sabiti $3,0 \times 10^{-4}/M \cdot$ s'dir. $[NH_4^+] = 0.26\ M$ ve $[NO_2^-] = 0.080\ M$ ise bu sıcaklıktaki hızı hesaplayınız.

13.14 Çizelge 13.2'deki verilerden yola çıkarak $[F_2] = 0.010\ M$ ve $[ClO_2] = 0,020\ M$ iken tepkime hızını hesaplayınız.

13.15 Aşağıdaki tepkimeyi ele alınız:

$$A + B \longrightarrow \text{ürün}$$

Belli bir sıcaklıkta elde edilen aşağıdaki verilerden tepkime derecesini ve hız sabitini hesaplayınız.

[A] (M)	[B] (M)	Hız (M/s)
1,50	1,50	$3,20 \times 10^{-1}$
1,50	2,50	$3,20 \times 10^{-1}$
3,00	1,50	$6,40 \times 10^{-1}$

13.16 Aşağıdaki tepkime için

$$X + Y \longrightarrow Z$$

360 K'de şu veriler elde edilmiştir:,

X'in Başlangıç Harcanma Hızı X (*M*/s)	[X] (*M*)	[Y] (*M*)
0,053	0,10	0,50
0,127	0,20	0,30
1,02	0,40	0,60
0,254	0,20	0,60
0,509	0,40	0,30

(a) Tepkimenin derecesini belirleyiniz. (b) X'in derişimi 0,30 *M* ve Y'nin derişimi 0,40 *M* iken X'in başlangıç harcanma hızını tayin ediniz.

13.17 Verilen hız yasalarına göre tepkimelerin toplam derecelerini bulunuz: (a) hız = $k[NO_2]^2$, (b) hız = k, (c) hız = $k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$, (d) hız = $k[NO]^2[O_2]$.

13.18 Aşağıdaki tepkimeye göre

$$A \longrightarrow B$$

A'nın derişimi 0,35 *M* iken tepkime hızı $1,6 \times 10^{-2}$ *M*/s'dir. Tepkime (a) A'ya göre birinci dereceden ve (b) A'ya göre ikinci dereceden ise hız sabitini hesaplayınız.

13.19 Siklobütan aşağıdaki tepkimeye göre etilene parçalanır.

$$C_4H_8(g) \longrightarrow 2C_2H_4(g)$$

Tepkime 430°C'de sabit hacimde yürütüldüğünde kaydedilen basınç değerlerine dayanarak tepkime derecesini ve hız sabitini bulunuz.

Zaman (s)	$P_{C_4H_8}$ (mmHg)
0	400
2,000	316
4,000	248
6,000	196
8,000	155
10,000	122

13.20 Aşağıdaki gaz fazı tepkimesi sabit hacimde 290 °C'de incelenmiş ve zamanla basınç değişimi takip edilmiştir.

$$ClCO_2CCl_3(g) \longrightarrow 2COCl_2(g)$$

Aşağıdaki verileri kullanarak tepkime derecesini ve hız sabitini bulunuz. *P* Toplam basınçtır.

Zaman (s)	*P* (mmHg)
0	15,76
181	18,88
513	22,79
1164	27,08

Tepken Derişimi ve Zaman Arasındaki İlişki

Tarama Soruları

13.21 Birinci dereceden bir tepkime için, A tepkenin t = 0'daki derişimini $t = t$'deki derişimine bağlayan bir eşitlik yazınız. Tüm terimleri tanımlayıp birimlerini veriniz. Aynı işlemi ikinci dereceden tepkime için yapınız.

13.22 Tepkime yarı ömrünü tanımlayınız. Birinci dereceden tepkimelerin yarı ömrünü hız sabitine bağlayan eşitliği yazınız.

13.23 İkinci dereceden tepkimelerin yarı ömrünü hız sabitine bağlayan eşitliği yazınız. Bu eşitliğin birinci derece tepkime eşitliğinden farkları nelerdir?

13.24 Birinci dereceden bir tepkimede, tepken derişiminin başlangıç değerinin sekizde birine düşmesi ne kadar zaman alır? Cevabınızı yarı ömür ($t_{\frac{1}{2}}$) ve k hız sabiti terimlerini içerecek şekilde veriniz.

Problemler

13.25 Bir bileşiğin yüzde 75'inin bozunması için geçen süre 60 dakika ise yarı ömrü nedir? Birinci dereceden kinetiği göz önüne alınız.

13.26 Fosfinin (PH_3), fosfor (P_4) ve hidrojene ısıl bozunma tepkimesi birinci dereceden yürür:

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

Tepkimenin yarı ömrü 680°C'de 35.0 saniyedir. (a) Birinci derece hız sabitini (b) fosfinin yüzde 95'inin bozunması için gerekli süreyi hesaplayınız.

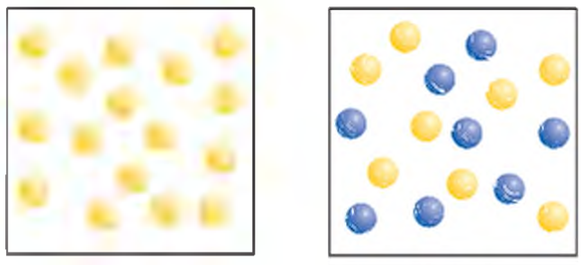
13.27 $2NOBr(g) \longrightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$

tepkimesinin ikinci dereceden hız sabiti 10 °C'de 0,80/*M*·s'dir. (a) NOBr'un başlangıç derişimi 0.086 *M* ise 22 s sonraki derişimi nedir? (b) $[NOBr]_0$ = 0.072 *M* ve $[NOBr]_0$ = 0.054 *M* durumları için yarı ömürleri hesaplayınız.

13.28 $2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$

tepkimesinin ikinci dereceden hız sabiti 300 °C'de 0,54/*M*·s'dir. NO_2'nin derişiminin 0.62 *M*'dan 0.28 *M*'a inmesi kaç saniye sürer?

13.29 A ⟶ B şeklindeki birinci dereceden tepkimeyi ele alalım. (a) Tepkimenin hız sabiti nedir? (b) $t = 20$ s ve 30 s sonra kaç tane A (sarı) ve B (mavi) molekülü vardır?



$t = 0$ s $\qquad$ $t = 10$ s

13.30 Aşağıda şekillerle gösterilen X ⟶ Y tepkimesi birinci dereceden kinetikte yürümektedir. Başlangıçta farklı miktarlarda X molekülleri aynı sıcaklıktaki eşit hacimli kaplara konulmuştur. (a) Bu üç kaptaki tepkime hızlarının birbirine oranları nasıldır? (b) Her kabın hacmi iki kat artırılırsa göreceli hızlar nasıl etkilenir? (c) (i) ve (iii)'deki tepkimelerin yarı ömürleri birbirine göre nasıldır?



(i) $\qquad$ (ii) $\qquad$ (iii)

Eşik Enerjisi

Tarama Soruları

13.31 Eşik enerjisini tanımlayınız. Eşik enerjisinin kimyasal kinetikte oynadığı rol nedir?

13.32 Arrhenius eşitliğini yazınız ve tüm terimlerini açıklayınız.

13.33 Arrhenius eşitliğini kullanarak hız sabitinin (a) eşik enerjisinin artışı ile azaldığını ve (b) sıcaklık artışı ile arttığını gösteriniz.

13.34 Bilindiği gibi, metan oksijenle oldukça ekzotermik bir tepkimeyle yanar. Yine de metan ve oksijen gazından oluşan bir karışım herhangi bir değişim olmaksızın sonsuza kadar bir arada saklanabilir. Bunun nasıl olabildiğini açıklayınız.

13.35 Aşağıdaki tepkimeler için potansiyel enerjiye karşı tepkime ilerleyişini grafiğe geçiriniz:

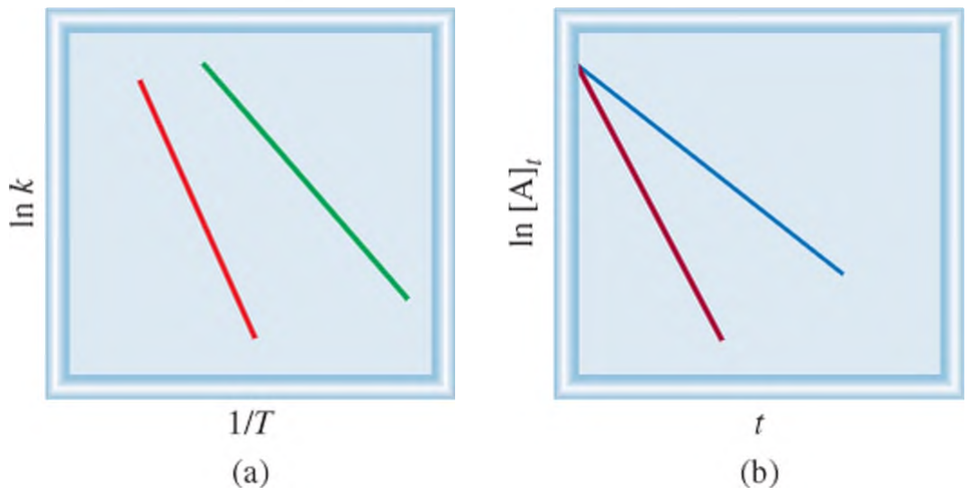
(a) $S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \quad \Delta H^\circ = -296$ kJ/mol

(b) $Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) + Cl(g) \quad \Delta H^\circ = 243$ kJ/mol

13.36 $H - H_2 \longrightarrow H_2 - H$ tepkimesi uzun yıllardır çalışılmaktadır. Bu tepkime için potansiyel enerjinin tepkimenin ilerleyişi ile nasıl değişeceğini grafikle gösteriniz.

Problemler

13.37 Aşağıdaki şekillere göre cevaplandırınız: (1) (a)'da verilen diyagram, birinci dereceden bir tepkimenin $1/T$'ye karşı $\ln k$ grafiklerini göstermektedir. Burada T mutlak sıcaklık k'da hız sabitidir. Hangi tepkime daha yüksek eşik enerjisine sahiptir? (2) (b)'de verilen diyagram, iki farklı sıcaklıkta yürüyen birinci dereceden bir tepkime grafiğini göstermektedir. Hangi doğru daha yüksek sıcaklığa aittir?



(a) $\qquad$ (b)

13.38 Aynı tepken derişimleri esas alındığında aşağıdaki tepkimenin 250 °C'deki hızı, 150 °C'dekine göre $1{,}50 \times 10^3$ kat daha hızlıdır.

$$CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$$

Bu tepkimenin eşik enerjisini hesaplayınız. Frekans faktörünün sabit olduğunu varsayınız.

13.39 Paralel tepkimeler olarak tanımlanan bazı tepkimelerde tepken, aynı anda farklı hız sabitleri ile yürüyen tepkimelerle farklı ürünler meydana getirir. Örnek olarak:

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

ve

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

Eşik enerjileri k_1 için 45,3 kJ/mol ve k_2 için 69.8 kJ/mol'dür. Eğer 320 K'de hız sabitleri eşit ise, hangi sıcaklıkta $k_1/k_2 = 2.00$ olur?

13.40 Birinci dereceden

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$$

tepkimesinde, hız sabitinin sıcaklıkla değişimi aşağıdaki çizelgede verilmiştir. Tepkimenin eşik enerjisini grafik yoluyla bulunuz.

T (K)	k (s^{-1})
298	$1{,}74 \times 10^{-5}$
308	$6{,}61 \times 10^{-5}$
318	$2{,}51 \times 10^{-4}$
328	$7{,}59 \times 10^{-4}$
338	$2{,}40 \times 10^{-3}$

13.41 $NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$

tepkimesinin A frekans faktörü $8{,}7 \times 10^{12}$ s^{-1} ve eşik enerjisi 63 kJ/mol'dür. Tepkimenin 75 °C'deki hız sabiti nedir?

13.42 Birinci dereceden bir tepkimenin 350 °C'deki hız sabiti $4.60 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ dir. Bu tepkimenin eşik enerjisi 104 kJ/mol ise hız sabitinin $8.80 \times 10^{4}\ s^{-1}$ olduğu sıcaklığı bulunuz.

13.43 Bazı tepkimelerin hız sabiti sıcaklıktaki her 10 derecelik yükselmede iki kat artmaktadır. Böyle bir tepkimenin 295 K ve 305 K'de yürüdüğünü varsayarak eşik enerjisini hesaplayınız.

13.44 Aşağıdaki birinci derece tepkimeyi ele alalım.

$$CH_3NC(g) \longrightarrow CH_3CN(g)$$

Tepkimenin frekans faktörü ve eşik enerjisi sırasıyla $3.98 \times 10^{13}\ s^{-1}$ ve 161 kJ/mol olarak verildiğine göre 600 °C'deki hız sabitini hesaplayınız.

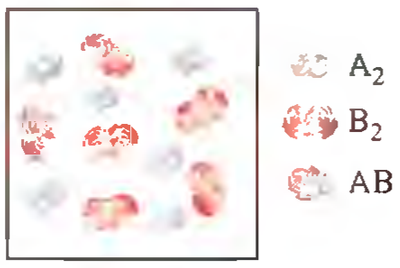
13.45 Aşağıdaki ikinci derece tepkimeyi ele alalım.

$$NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl(g) + Cl(g)$$

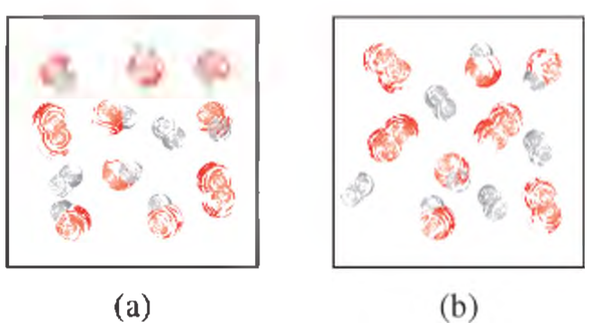
Tepkimenin frekans faktörü ve eşik enerjisi sırasıyla $4.0 \times 10^{9}\ /M{\cdot}s$ ve 85 kJ/mol olarak verildiğine göre 500 °C'deki hız sabitini hesaplayınız.

13.46 Bir cırcır böceğinin cırıldama hızı 27 °C'de 2.0×10^{2}/dakika ve 5°C'de 39.6/dakikadır. Bu verilerden, cırıldama için "eşik enerjisini" hesaplayınız. (*İpucu*: Hızların oranı hız sabitlerinin oranına eşittir.)

13.47 Aşağıda verilen şekilde "$A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$" tepkimesinin başlangıç basamağı gösterilmektedir.



İki farklı sıcaklıkta yürüdüğü varsayılan tepkime ile ilgili iki şekil aşağıda verilmiştir. Hangi şekil yüksek sıcaklığı temsil etmektedir? (Tepkime her iki sıcaklıkta da aynı miktar için yürümektedir.)



(a) (b)

Tepkime Mekanizması

Tarama Soruları

13.48 Tepkime mekanizması ne anlama gelir? Basit basamak ne demektir? Bir tepkimenin molekülerliği ne demektir?

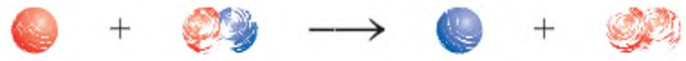
13.49 Aşağıdaki basit basamakları; bir moleküllü, iki moleküllü veya üç moleküllü olarak sınıflandırınız.



(a)



(b)



(c)

13.50 Tepkimeler bir moleküllü, iki moleküllü vs. gibi sınıflandırılır. Neden sıfır moleküllü tepkime yoktur? Üç moleküllü tepkimelerin neden nadiren olduğunu açıklayınız.

13.51 Aşağıdaki basit basamaklar için moleküllerliği belirleyip hız yasasını yazınız.

(a) $X \longrightarrow$ ürünler

(b) $X + Y \longrightarrow$ ürünler

(c) $X + Y + Z \longrightarrow$ ürünler

(d) $X + X \longrightarrow$ ürünler

(e) $X + 2Y \longrightarrow$ ürünler

13.52 Bir tepkimenin hız belirleyen basamağı ne demektir? "Hız belirleme" teriminin anlamını günlük hayattan bir örnekle açıklayınız.

13.53 Etanın (C_2H_6) yanma tepkimesi aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(s)$$

Bu eşitliğin neden basit basamak olamayacağını açıklayınız.

13.54 Şu türlerden hangisi tepkime ortamında saf olarak elde edilemez: aktifleşmiş kompleks, ürün, ara ürün?

Problemler

13.55 Aşağıdaki tepkimenin hız ifadesi, hız = $k\,[NO][Cl_2]$ şeklinde verilmektedir.

$$2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

(a) Tepkime derecesi nedir? (b) Tepkime mekanizmasının şu basamaklar üzerinden yürüdüğü öngörülmektedir:

$$NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl_2(g)$$
$$NOCl_2(g) + NO(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

Eğer bu mekanizma doğru ise bu iki basamağın birbirlerine göre hızları hakkında ne düşünürsünüz?

13.56 $X_2 + Y + Z \longrightarrow XY + XZ$ tepkimesi için, X_2 derişiminin iki kat artması tepkimeyi iki kat hızlandırmakta; Y derişiminin üç kat artırılması tepkime hızını üç kat arttırmakta, Z derişiminin iki kat arttırılması

ise tepkime hızını etkilememektedir. (a) Bu tepkimenin hız ifadesi nedir? (b) Z derişimindeki değişim tepkime hızını neden etkilemez? (c) Bu tepkime için hız yasasına uygun bir mekanizma öneriniz.

13.57 Ozonun oksijen molekülüne parçalanma tepkimesinin,

$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

hız yasası,

$$\text{hız} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]} \text{ dir.}$$

Bu tepkime için önerilen mekanizma şöyledir:

$$O_3 \rightleftharpoons O + O_2$$

$$O + O_3 \longrightarrow 2O_2$$

Bu basit basamaklardan yukarıdaki hız yasasını türetiniz. Türetmede hangi kabulleri kullandığınızı açıkça belirtiniz. Hızın O_2 derişiminin artması ile neden azalacağını açıklayınız.

13.58 $2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$ tepkimesinin hız yasası hız $= k[H_2][NO]^2$ olarak verilmektedir. Aşağıdaki mekanizmalardan hangisi gözlenen bu hız ifadesine uymaz?

Mekanizma I

$H_2 + NO \longrightarrow H_2O + N$ (yavaş)
$N + NO \longrightarrow N_2 + O$ (hızlı)
$O + H_2 \longrightarrow H_2O$ (hızlı)

Mekanizma II

$H_2 + 2NO \longrightarrow N_2O + H_2O$ (yavaş)
$N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ (fast)

Mekanizma III

$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ (hızlı denge)
$N_2O_2 + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$ (yavaş)
$N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ (hızlı)

Kataliz

Tarama Soruları

13.59 Katalizör bir tepkimenin hızını nasıl artırır?

13.60 Bir katalizörün belirgin özellikleri nelerdir?

13.61 Bir tepkimenin oda sıcaklığında yavaş ilerlediği bilinmektedir. Bu tepkimenin hızını sıcaklığı değiştirmeden arttırabilir miyiz?

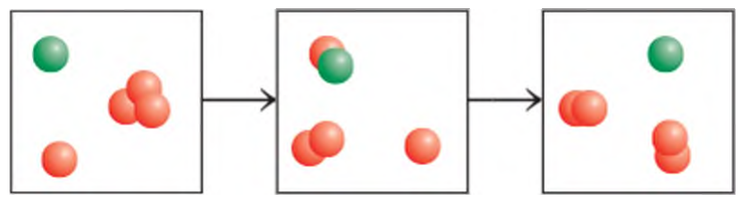
13.62 Homojen ve heterojen kataliz arasındaki farkı belirtiniz? Heterojen katalizin kullanıldığı endüstriyel işlemlere üç önemli örnek veriniz.

13.63 Enzim-katalizlenmiş tepkimeler homojen katalize mı yoksa heterojen katalize mı örnektir?

13.64 Hücrelerde bulunan enzimlerin derişimleri genellikle çok küçüktür. Bu gerçeğin biyolojik önemi nedir?

Problemler

13.65 Aşağıda verilen şekil iki basamaklı bir mekanizmayı temsil etmektedir. (a) Her basamak ve toplam tepkime için eşitlikleri yazınız. (b) Ara ürün ve katalizörü belirleyiniz. Renk kodları A = yeşil ve B = kırmızı.



13.66 Enzim katalizli bir tepkime için aşağıdaki mekanizmayı varsayınız:

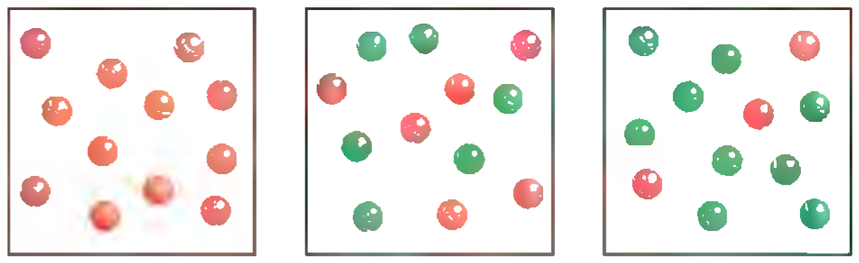
$$E + S \rightleftharpoons ES \quad \text{(hızlı denge)}$$

$$ES \longrightarrow E + P \quad \text{(yavaş)}$$

Tepkimenin hız yasası için E ve S'nin derişimleri cinsinden bir ifade türetiniz. (*İpucu*: [ES]'yi bulmak için, dengede ileri ve geri yöndeki tepkimelerin hızlarının birbirine eşit olduğu gerçeğinden yararlanınız.)

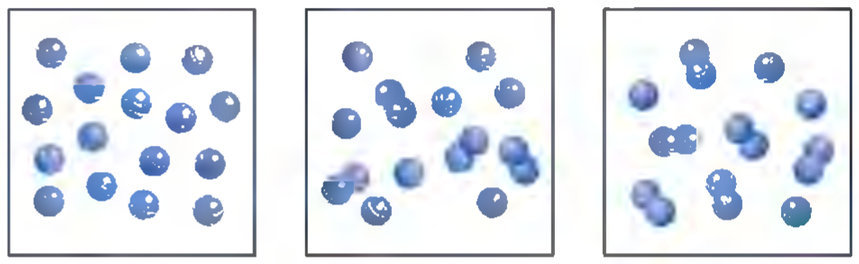
Ek Problemler

13.67 Aşağıdaki şekilde A ⟶ B tepkimesinin yürüyüşü temsil edilmektedir. Kırmızı küreler A moleküllerini yeşil küreler ise B moleküllerini göstermektedir. Tepkimenin hız sabitini hesaplayınız.



$t = 0$ s $\quad$ $t = 20$ s $\quad$ $t = 40$ s

13.68 Aşağıdaki şekilde $2A \longrightarrow A_2$ tepkimesinin yürüyüşü temsil edilmektedir. Tepkimenin birinci mi, yoksa ikinci dereceden mi olduğunu belirleyerek hız sabitini hesaplayınız.



$t = 0$ dakika $\quad$ $t = 15$ dakika $\quad$ $t = 30$ dakika

13.69 Aşağıdaki tepkimelerin hızları deneysel olarak nasıl izlenebilir?

(a) $CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$

(b) $Cl_2(g) + 2Br^-(suda) \longrightarrow Br_2(suda) + 2Cl^-(suda)$

(c) $C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$

(d) $C_2H_5I(g) + H_2O(s) \longrightarrow C_2H_5OH(suda) + H^-(suda) + I^-(suda)$

13.70 Tepkime hızını etkileyen dört etken sayınız.

13.71

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

"tepkimesinin hız sabiti $1.64 \times 10^{6}/M{\cdot}s$ dir" ifadesinde eksik olan nedir?

13.72 Heterojen katalizle yürüyen endüstriyel bir işlemde katalizör hacmi (bir küre şeklinde) 10.0 cm^3 dür. Katalizörün yüzey alanını hesaplayınız. Eğer bu küre her birisi 1.25 cm^3 hacimlerdeki sekiz küreciğe parçalanırsa, küreciklerin toplam yüzey alanı ne olur? Katalizörün bu iki geometrik biçiminden hangisi daha etkindir? (yüzey alanı büyük olan mı yoksa küçük olan mı?). (Kürenin alanı $4\pi r^2$, r kürenin yarıçapıdır.) Buradaki yorumunuza dayanarak tahıl ambarlarında çalışmanın bazen neden tehlikeli olabileceğini açıklayınız.

13.73 Örnek 13.5'deki verileri kullanarak grafik yöntemiyle tepkimenin yarı ömrünü bulunuz.

13.74 Hidrojen ile nitrik oksit arasındaki tepkimeden 700 °C'de aşağıdaki veriler elde edilmiştir

$$2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$$

Deney	$[H_2]$	[NO]	Başlangıç hızı (M/s)
1	0,010	0,025	$2,4 \times 10^{-6}$
2	0,0050	0,025	$1,2 \times 10^{-6}$
3	0,010	0,0125	$0,60 \times 10^{-6}$

(a) Tepkime derecesini bulunuz. (b) Hız sabitini hesaplayınız. (c) Hız yasasına uygun bir mekanizma öneriniz. (*İpucu:* Oksijen atomunun ara ürün olduğunu varsayınız.)

13.75 Metil fosfat, asit çözeltisinde ısıtılırsa su ile tepkimeye girer:

$$CH_3OPO_3H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + H_3PO_4$$

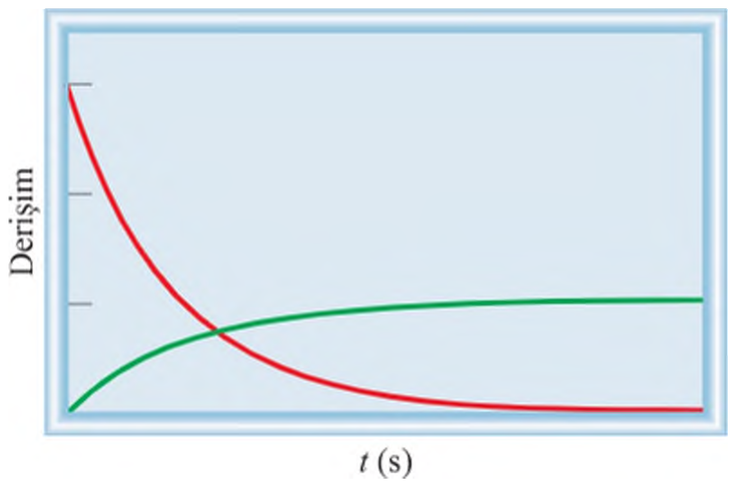
Eğer bu tepkime ^{18}O ile zenginleştirilmiş suda yürütülürse, oksijen-18 izotopu methanolde değil fosforik asit ürününde bulunur. Bu durum bize bağ kırılması hakkında ne söyler?

13.76 Aşağıdaki tepkime,

$$CH_3COOC_2H_5(suda) + H_2O(s) \longrightarrow CH_3COOH(suda) + C_2H_5OH(suda)$$

ikinci dereceden tepkime olmasına karşın {$[CH_3COOC_2H_5]$'e göre birinci dereceden ve H_2O'ya göre birinci dereceden} birinci derece özelliklerini {hız = $k[CH_3COOC_2H_5]$} göstermektedir. Açıklayınız.

13.77 Şekildeki grafiği en iyi ifade eden eşitlik aşağıdakilerden hangisidir?(a) A ⟶ B. (b) A ⟶ 3B. (c) 3A ⟶ B?



13.78 $2A + 3B \longrightarrow C$ tepkimesi A ve B'ye göre birinci derecedendir. Başlangıç derişimleri $[A] = 1,6 \times 10^{2}$ M ve $[B] = 2,4 \times 10^{-3}$ M olduğunda hız $4,1 \times 10^{4}$ M/s'dir. Tepkimenin hız sabitini hesaplayınız.

13.79 Asetonun asit-katalizlenmiş bromlanma tepkimesinde:

$$CH_3COCH_3 + Br_2 \xrightarrow[\text{katalizör}]{H^+} CH_3COCH_2Br + H^+ + Br^-$$

bromun belli bir sıcaklıktaki harcanma hızı aseton, brom ve H^+ iyonlarının farklı derişimleri için ölçülmüştür.

	$[CH_3COCH_3]$	$[Br_2]$	$[H^+]$	Br_2'nin harcanma hızı(M/s)
(1)	0,30	0,050	0,050	$5,7 \times 10^{-5}$
(2)	0,30	0,10	0,050	$5,7 \times 10^{-5}$
(3)	0,30	0,050	0,10	$1,2 \times 10^{-4}$
(4)	0,40	0,050	0,20	$3,1 \times 10^{-4}$
(5)	0,40	0,050	0,050	$7,6 \times 10^{-5}$

(a) Tepkimenin hız yasası nedir? (b) Hız sabitini bulunuz. (c) Tepkime için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3-\overset{^+OH}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2O \quad \text{(hızlı denge)}$$

$$CH_3-\overset{^+OH}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH_2 + H_3O^+ \quad \text{(yavaş)}$$

$$CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2Br + HBr \quad \text{(hızlı)}$$

Mekanizmadan çıkarılan hız yasasının (a)'daki hız yasasına uyduğunu gösteriniz.

13.80 N_2O'nun N_2 ve O_2'ye parçalanma tepkimesi birinci derecedendir. Tepkimenin 730 °C'deki yarı ömrü $3,58 \times 10^{3}$ dakikadır. N_2O'nun başlangıçtaki basıncı 730°C'de 2,10 atm ise bir yarı ömrü sonundaki toplam gaz basıncını hesaplayınız. Hacmin sabit kaldığını varsayınız.

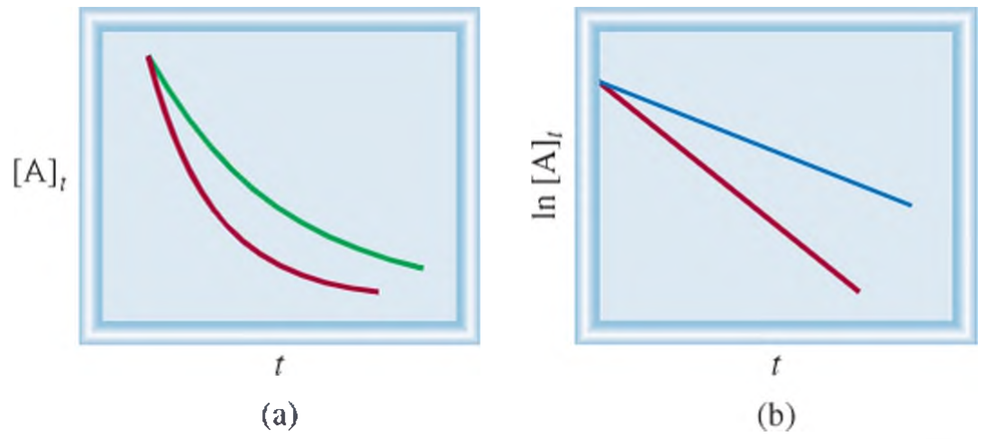
13.81 $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ tepkimesi sulu çözeltide yavaş yürür. Ancak bu tepkime Fe^{3+} iyonu ile katalizlenebilir. Fe^{3+} iyonunun I^- iyonunu yükseltgeyebildiği, Fe^{2+} iyonunun da $S_2O_8^{2-}$ i indirgeyebildiği bilindiğine göre, bu tepkime için iki basamaklı bir mekanizma yazınız. Katalizlenmemiş tepkimenin neden yavaş yürüdüğünü açıklayınız.

13.82 Üçüncü dereceden tepkimelerin hız sabiti birimi nedir?

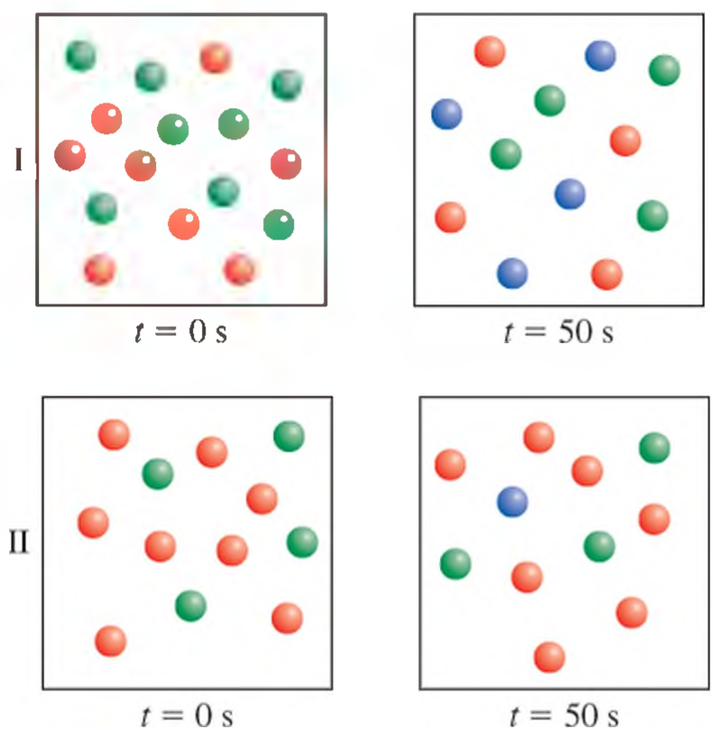
13.83 $A \longrightarrow B$ şeklide sıfırıncı dereceden bir tepkimenin integrali alınmış hız ifadesi $[A]_t = [A]_0 - kt$'dir. (a) Şu grafikleri çiziniz: (i) hıza karşı $[A]_t$ ve (ii) $[A]_t$'ya karşı t. (b) Tepkimenin yarı ömrü için bir ifade türetiniz. (c) İntegrali alınmış hız ifadesinin geçerli olmadığı $[A]_t = 0$ durumu için yarı ömrü hesaplayınız.

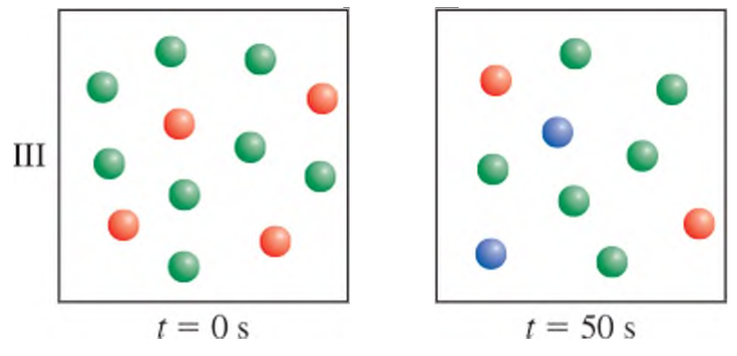
13.84 Bir şişede A ve B bileşiklerinin bir karışımı vardır. Her iki bileşik de birinci dereceden kinetikle bozunmaktadır. [A]'nın yarı ömrü 50.0 dakika, [B]'nin yarı ömrü ise 18.0 dakikadır. Eğer A ve B'nin başlangıç derişimleri birbirine eşitse, A'nın derişiminin B'nin derişiminin dört katı olması ne kadar zaman alır?

13.85 Aşağıdaki grafiklerde, aynı sıcaklıkta birinci dereceden yürüyen iki tepkimenin zamana kaşı tepken derişimleri gösterilmiştir. Her bir durumda hangi tepkime daha büyük hız sabitine sahiptir?



13.86 Aşağıda verilen diyagramlar, A'nın ve B'nin farklı başlangıç derişimleri için yürütülen "$A + B \longrightarrow C$" tepkimesini temsil etmektir. Tepkimenin hız yasasını belirleyiniz (Renk kodları A = kırmızı, B = yeşil ve C = mavidir.)





13.87 Örnek 13.5'e dayanarak, azometanın kısmi basıncının zamanla değişimini deneysel olarak nasıl ölçebileceğinizi açıklayınız.

13.88 $2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$ tepkimesinin hız ifadesi, hız $= k[NO_2]^2$ dir. Şu değişimlerden hangisi k'nın değerini değiştirir? (a) NO_2'nin basıncının iki kat artırılması. (b) Tepkimenin organik bir çözücüde yürütülmesi. (c) Kabın hacminin iki kat artırılması. (d) Sıcaklığın azaltılması (e) Kaba katalizör ilavesi.

13.89 G_2 ile E_2'nin, 2EG oluşturduğu tepkimesi ekzotermik, G_2 ile X_2'nin, 2XG oluşturduğu tepkime ise endotermiktir. Ekzotermik tepkimenin eşik enerjisi endotermik tepkimeninkine göre daha büyüktür. Bu iki tepkimenin potansiyel enerji profillerini aynı grafikte gösteriniz.

13.90 Nükleer endüstride çalışanlar şu kuralı bilirler: radyoaktif bir örnek ancak yaklaşık 10 yarı-ömür sonra nispeten zararsız hale gelir. Radyoaktif bir örneğin bu süreden sonra arta kalan kesrini hesaplayınız. (*İpucu*: Radyoaktif bozunma, birinci derece kinetiğe uyar.)

13.91 Katalizörün aşağıda verilenlere etkisini yorumlayınız: (a) eşik enerjisi (b) tepkime mekanizması, (c) tepkime entalpisi, (d) ileri yöndeki hız, (e) ters yöndeki hız.

13.92 6 g öğütülmüş Zn, oda sıcaklığında bir beherdeki 2 *M* HCl çözeltisine konulduğunda hidrojen gazı açığa çıkar. Aşağıda verilen değişiklikler için (asit hacmi sabittir) hidrojen gazı çıkışı azalır mı, artar mı, değişmez mi, belirleyiniz: (a) 6 g öğütülmüş Zn kullanıldığında; (b) 4 g öğütülmüş Zn kullanıldığında; (c) 2 *M* HCl yerine 2 *M* asetik asit kullanıldığında; (d) sıcaklık 40 °C'ye yükseltildiğinde.

13.93 Problem 13.74'deki tepkime için türetilen hız yasası, $[H_2]$'nin sadece belirli derişimlerine uygulanır. Tepkimenin genel hız yasası

$$\text{hız} = \frac{k_1[NO]^2[H_2]}{1 + k_2[H_2]}$$

şeklini alır. Burada k_1 ve k_2 sabitlerdir. Çok yüksek ve çok düşük hidrojen derişimleri için hız yasası ifadesini türetiniz. Problem 13.74'ün sonucu buradaki ifadelerden birine uyar mı?

13.94 25 °C'de yürüyen birinci dereceden bir tepkimenin 4.90 dakikada yüzde 35,5'i tamamlanmaktadır. Hız sabiti nedir?

13.95 Diazot pentaoksitin (N_2O_5) parçalanması belli bir sıcaklıkta karbon tetraklorür (CCl_4) çözücüsünde incelenmiştir

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$$

$[N_2O_5]$	Başlangıç Hızı (M/s)
0,92	$0,95 \times 10^{-5}$
1,23	$1,20 \times 10^{-5}$
1,79	$1,93 \times 10^{-5}$
2,00	$2,10 \times 10^{-5}$
2,21	$2,26 \times 10^{-5}$

Tepkimenin hız yasasını grafik yöntemiyle bulup, hız sabitini hesaplayınız.

13.96 N_2O_5'in ısıl bozunması birinci dereceden kinetiğe uyar. 45 °C'de t'ye karşı $\ln[N_2O_5]$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi $-6,18 \times 10^{-4}$ dakika^{-1} dir. Tepkimenin yarı ömrü nedir?

13.97 Metan ve brom karışımı güneş ışığında yavaşça tepkimeye girer:

$$CH_4(g) + Br_2(g) \longrightarrow CH_3Br(g) + HBr(g)$$

Bu tepkime için uygun bir mekanizma öneriniz. (*İpucu*: Brom buharı koyu kırmızıdır; metan gazı renksizdir.)

13.98 H_2 ile I_2 arasındaki tepkimenin hızı (s.598'de ele alınmıştı) görünür ışıkla hızla artar. (a) Bu gerçeğin verilen iki basamaklı mekanizmayı neden desteklediğini açıklayınız (I_2 buharının rengi s.504'de verilmişti). (b) Görünür ışığın H atomları oluşumuna neden bir etkisi olmadığını açıklayınız.

13.99 Genç bir ağaçtan alınan örnekteki karbon-14'ün bozunma hızı saniyede gram başına 0.26 bozunmadır. Arkeolojik bir kazıdan elde edilen diğer bir tahta objenin bozunma hızı ise saniyede gram başına 0.186'dır. Bu objenin yaşı kaçtır? (*İpucu*: Sayfa 588'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasına bakınız.)

13.100 Aşağıdaki basit basamağı göz önüne alarak:

$$X + 2Y \longrightarrow XY_2$$

(a) Bu tepkimenin hız ifadesini yazınız. (b) Eğer XY_2'nin başlangıç oluşma hızı $3,8 \times 10^{23}$ M/s; X ve Y'nin başlangıç derişimleri sırasıyla 0.26 M ve 0.88 M ise tepkime hız sabiti nedir?

13.101 Son yıllarda stratosferdeki ozon tabakası klorofloro-karbonlardan (CFC) dolayı hızla incelmektedir. Örneğin bir CFC bileşiği olan $CFCl_3$ önce UV ışını ile parçalanır:

$$CFCl_3 \longrightarrow CFCl_2 + Cl$$

Klor radikali daha sonra ozonla aşağıdaki gibi, tepkimeye girer:

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

O atomları O_2'nin fotokimyasal parçalanmasından gelir. (a) Son iki basamak için net tepkimeyi yazınız. (b) Cl ve ClO'nun rolleri nedir? (c) Bu mekanizmada neden flor radikali önemli değildir? (d) Klor radikalinin derişimini düşürmek üzere etan (C_2H_6) gibi bir hidrokarbonun stratosfere verilmesi önerilmektedir. Bu ne işe yarar? (e) Ozonun yok olmasının katalizsiz ve katalizli (Cl ile) tepkimelerle yürüdüğü durumlar için potansiyel enerji değişimlerini grafiğe alınız: $O_3 + O \longrightarrow 2O_2$. Tepkimenin ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğunu belirlemek için Ek 3'deki verilerden yararlanınız.

13.102 Ozonun tükenmesinde (bak. Problem 13.101) önemli rol alan klor oksit (ClO), oda sıcaklığında aşağıdaki tepkimeye göre hızla yok olur:

$$2ClO(g) \longrightarrow Cl_2(g) + O_2(g)$$

Aşağıdaki verilerden tepkime derecesini ve tepkime hız sabitini hesaplayınız.

Zaman (s)	$[ClO]$ (M)
$0,12 \times 10^{-3}$	$8,49 \times 10^{-6}$
$0,96 \times 10^{-3}$	$7,10 \times 10^{-6}$
$2,24 \times 10^{-3}$	$5,79 \times 10^{-6}$
$3,20 \times 10^{-3}$	$5,20 \times 10^{-6}$
$4,00 \times 10^{-3}$	$4,77 \times 10^{-6}$

13.103 Bir X bileşiği, birinci dereceden *iki eş zamanlı* tepkime ile şöyle harcanır: birincisi "X $\longrightarrow$ Y " olup, hız sabiti k_1 ve diğeri "X $\longrightarrow$ Z " olup, hız sabiti k_2'dir. k_1/k_2 oranı 40 °C'de 8.0'dir. 300 °C'deki bu oran nedir? Her iki tepkimenin frekans faktörlerinin aynı olduğunu varsayınız.

13.104 Katalitik dönüştürücülü bir araba düşününüz. En çok kirlilik ilk 5 dakika civarında ortaya çıkmaktadır. Neden?

13.105 Aşağıdaki taslakta verilen A'nın önce B'ye, sonra da B'nın C'ye dönüşümü ardışık tepkime olarak bilinmektedir.

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

İki basamağın da birinci dereceden olduğunu varsayarak, aynı grafikte [A], [B] ve [C]'nin zamanla değişimini gösteriniz.

13.106 Hidrojen ve iyot monoklorür şöyle tepkimeye girer:

$$H_2(g) + 2ICl(g) \longrightarrow 2HCl(g) + I_2(g)$$

Tepkimenin hız yasası hız = $k[H_2][ICl]$'dir. Tepkime için uygun bir mekanizma öneriniz.

13.107 Aşağıdaki

$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

tepkimesinin hız yasası, hız = $k[NO_2]^2$ dir. Tepkimede kararsız bir NO_3 ara ürünü oluştuğuna göre, tepkime için uygun bir mekanizma öneriniz.

13.108 Radyoaktif plutonyum-239 ($t_{1/2} = 2.44 \times 10^5$ yıl) nükleer reaktörler ve atom bombasında kullanılır. Küçük bir atom bombasında, bu izotoptan 5.0×10^2 g varsa, verimli bir bomba için çok az bir miktar olan 1.0×10^2 g'a inmesi ne kadar zaman alır?

13.109 Heterojen katalizörün katıldığı pek çok tepkime sıfırıncı derecedendir; hız = k'dır. Buna bir örnek, fosfinin (PH_3) tungsten (W) üzerinde parçalanmasıdır.

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

Yeteri kadar yüksek basınçlarda ($\geq$ 1 atm) tepkimenin hem $[PH_3]$'den hem de fosfin basıncından bağımsız olduğu bulunmuştur. Açıklayınız.

13.110 Talyum(I), seryum (IV) ile aşağıdaki gibi yükseltgenir:

$$Tl^- + 2Ce^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + 2Ce^{3+}$$

Mn(II) varlığında tepkimenin basit basamakları şöyledir:

$$Ce^{4+} + Mn^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+}$$
$$Ce^{4+} + Mn^{3+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{4+}$$
$$Tl^- + Mn^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + Mn^{2+}$$

(a) Hız ifadesi, hız = $k[Ce^{4+}][Mn^{2+}]$ şeklinde veriliyorsa katalizör, ara ürün ve hız belirleyen basamağı belirleyiniz. (b) Tepkimenin katalizörsüz neden yavaş yürüyeceğini açıklayınız. (c) Kataliz türünü belirleyiniz (homojen veya heterojen).

13.111 Yaygın biçimde çay şekeri olarak adlandırılan sakkoroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) hidroliz (su ile tepkime) yoluyla früktoz ($C_6H_{12}O_6$) ve glikoza ($C_6H_{12}O_6$) dönüşür:

$$\underset{\text{sakkoroz}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{früktoz}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{glikoz}}{C_6H_{12}O_6}$$

Bu tepkime şekerleme endüstrisi için çok önemlidir. Çünkü ilk olarak früktoz sakkaroza göre çok daha tatlıdır. İkinci olarak da *invert şeker* olarak adlandırılan früktoz ve glikoz karışımı kristalleşmez ve bu nedenle bu şekeri içeren şekerlemeler çiğnenebilirken, sakkoroz içeren şekerlemeler kırılgandır. (a) Aşağıdaki verilerden tepkime derecesini bulunuz. (b) Sakkorozun yüzde 95'inin hidroliz olması ne kadar zaman alır? (c) Su bir tepken olmasına karşın hız yasasında $[H_2O]$ neden yer almaz?

Zaman (dakika)	$[C_{12}H_{22}O_{11}]$
0	0,500
60,0	0,400
96,4	0,350
157,5	0,280

13.112 Dimetil eterin birinci dereceden bozunma tepkimesinin hız sabiti 450 °C'de 3.2×10^{-4} s^{-1} dir.

$$(CH_3)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

Tepkime sabit hacimde yürütülmektedir. Başlangıçta sadece dimetil eter varken basınç 0,350 atm'dir. 8.0 dakika sonra sistemin basıncı nedir? Gazların ideal davrandığını varsayınız.

13.113 Ozonun tükenme tepkimesinin, $O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2O_2(g)$ hız sabiti 25 °C'de 7.9×10^{-15} cm^3/molekül·s'dir. Hız sabitinin birimini $1/M \cdot s$ cinsinden ifade ediniz.

13.114 Aşağıdaki ardışık tepkimenin basit basamaklarını ele alarak

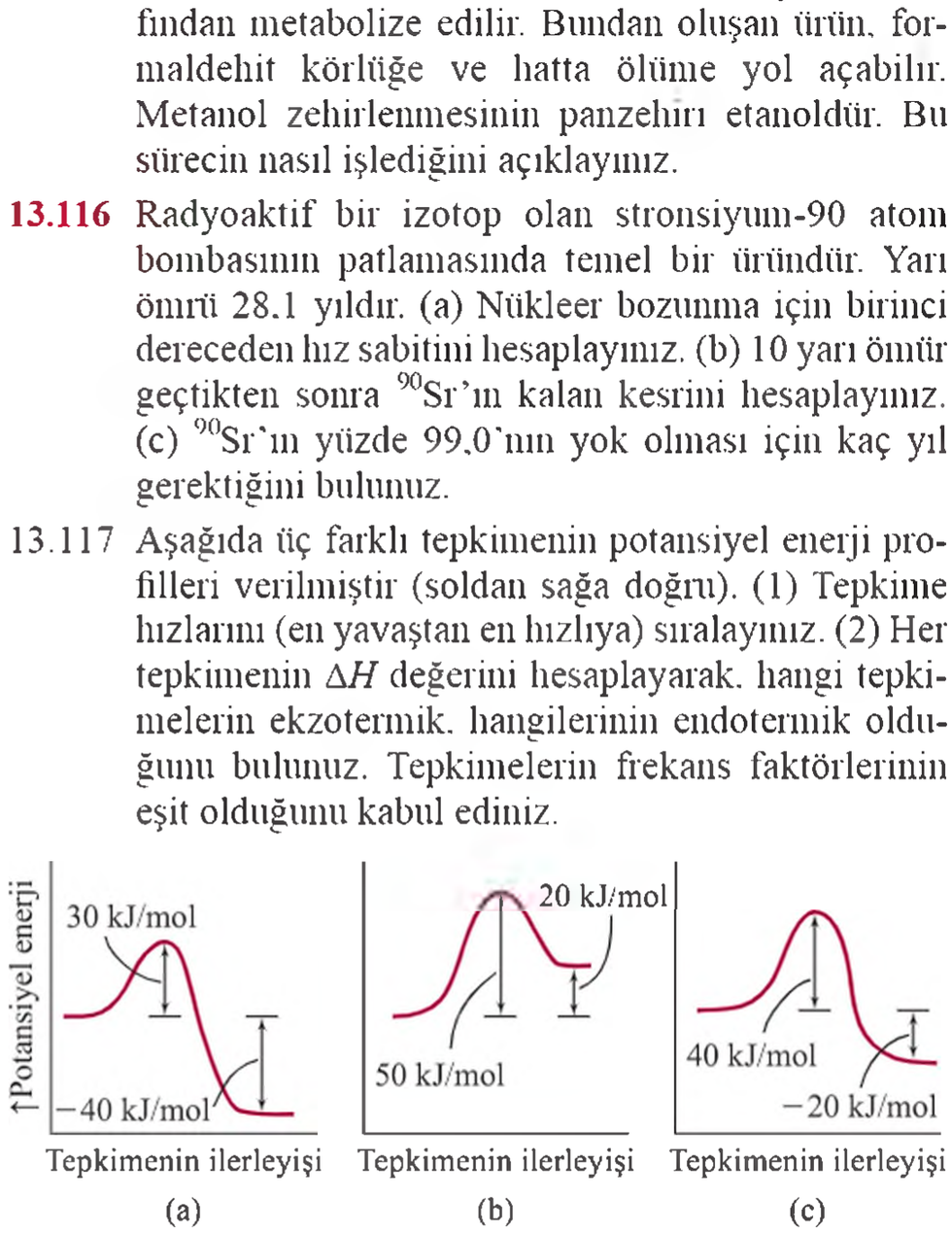
$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

(a) B'nin değişimi için hız ifadesini yazınız. (b) Kararlı hal koşullarında B'nin derişimi için bir ifade türetiniz. Bu halde, B'nin C'ye bozunma hızı ile A'dan oluşturma hızı aynıdır.

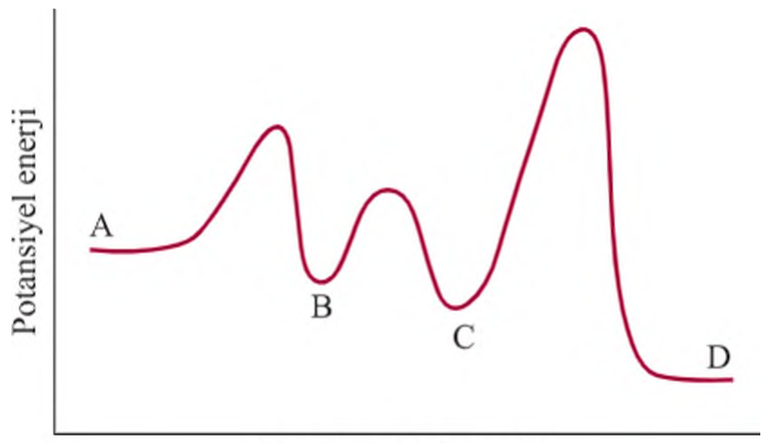
13.115 Etanol zehirli bir maddedir. Fazla miktarda alındığında sinir sistemi aracılığıyla solunum ve kalp sistemini olumsuz yönde etkiler. Etanol insan vücudunda, alkol dehidrojenaz enzimi ile metabolize edilerek "sersemlık" veren asetaldehite dönüşür. (a) Enzim kinetiği bilgilerinize dayanarak aşırı alkol alımının (çok fazla ve çok hızlı) neden öldürücü olabileceğini açıklayınız. (b) Metanol etanole göre çok daha fazla zehirlidir. O da alkol dehidrojenaz tarafından metabolize edilir. Bundan oluşan ürün, formaldehit körlüğe ve hatta ölüme yol açabilir. Metanol zehirlenmesinin panzehiri etanoldür. Bu sürecin nasıl işlediğini açıklayınız.

13.116 Radyoaktif bir izotop olan stronsiyum-90 atom bombasının patlamasında temel bir üründür. Yarı ömrü 28.1 yıldır. (a) Nükleer bozunma için birinci dereceden hız sabitini hesaplayınız. (b) 10 yarı ömür geçtikten sonra ^{90}Sr'ın kalan kesrini hesaplayınız. (c) ^{90}Sr'ın yüzde 99,0'ının yok olması için kaç yıl gerektiğini bulunuz.

13.117 Aşağıda üç farklı tepkimenin potansiyel enerji profilleri verilmiştir (soldan sağa doğru). (1) Tepkime hızlarını (en yavaştan en hızlıya) sıralayınız. (2) Her tepkimenin ΔH değerini hesaplayarak, hangi tepkimelerin ekzotermik, hangilerinin endotermik olduğunu bulunuz. Tepkimelerin frekans faktörlerinin eşit olduğunu kabul ediniz.



13.118 A ⟶ D tepkimesinin potansiyel enerji profili aşağıdaki gibidir. (a) Kaç tane basit basamak vardır? (b) Kaç tane ara ürün oluşur? (c) Hangi basamak hız belirleyicidir? (d) Toplam net tepkime ekzotermik mi yoksa endotermik midir?



13.119 Titanyum gibi geçiş elementlerini arıtan bir fabrikada yangın çıkmıştır. Uzmanlar yangına suyla müdahale edilmemesini önermişlerdir. Neden?

13.120 Hidrojen peroksidin parçalanma tepkimesinin eşik enerjisi 42 kJ/mol'dür.

$$2H_2O_2(suda) \longrightarrow 2H_2O_2(s) + O_2(g)$$

Oysa, bu tepkimede katalaz enzimi katalizör olarak kullanıldığında eşik enerjisi 7,0 kJ/mol olur. Katalizörsüz tepkimenin hızının enzim katalizli tepkimenin 20 °C'deki hızına eşit bir hızda yürüyebilmesi için, sıcaklık ne olmalıdır? Her iki durumda da *A* frekans faktörünün aynı olduğunu kabul ediniz.

13.121 Radyoaktif bir örneğin *aktifliği*, saniyedeki bozunma sayısıdır. Bu da birinci dereceden hız sabiti ile mevcut radyoaktif çekirdek sayısının çarpımına eşittir. Radyoaktivitenin temel birimi *curie* (Ci)'dir. 1 Ci, saniyede tam olarak $3,70 \times 10^{10}$ bozunmadır. Bu bozunma hızı 1 g radyum-226'ya eşdeğerdir. Radyum bozunmasının hız sabitini ve yarı ömrünü hesaplayınız. 1,0 g radyum örneği ile başlarsak 500 yıl sonraki aktiflik ne olur? Ra-226'nın mol kütlesi 226,03 g/mol'dür.

13.122 Metabolizmanın çalışabilmesi için hemoglobin (Hb) tarafından alınan oksijen, oksihemoglobine (HbO_2) aşağıdaki basitleştirilmiş eşitliğe göre dönüştürülür:

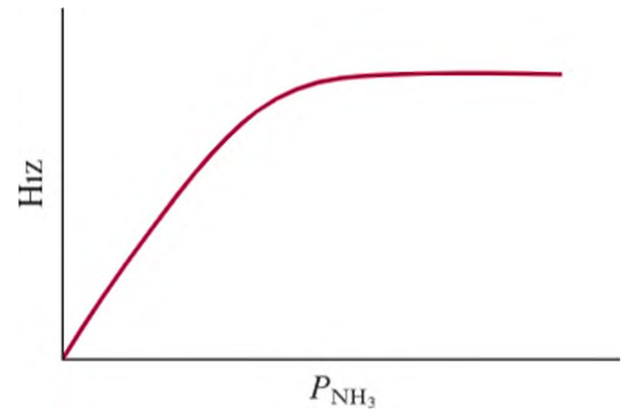
$$Hb(suda) + O_2(suda) \xrightarrow{k} HbO_2(suda)$$

Bu tepkimenin 37 °C'de ikinci dereceden hız sabiti $2,1 \times 10^6/M{\cdot}s$'dir (Bu tepkime Hb ve O_2'ye göre birinci derecedendir). Ortalama bir yetişkinin akciğerlerindeki kanda bulunan Hb ve O_2 derişimleri sırasıyla $8,0 \times 10^{-6}$ *M* ve $1,5 \times 10^{-6}$ *M*'dir. (a) HbO_2'nin oluşma hızını hesaplayınız. (b) O_2'nin harcanma hızını hesaplayınız. (c) Egzersiz sırasında metabolizmanın ihtiyacını karşılamak üzere HbO_2'nin oluşma hızı $1,4 \times 10^{-4}$ *M*/s'e yükselir. Hb derişiminin aynı kaldığını varsayarsak, HbO_2'nin bu hızda oluşmasını sağlayacak oksijen derişimi ne olmalıdır?

13.123 Sıcaklık belli bir dereceye yükseltildiğinde amonyak tungsten metal yüzeyinde aşağıdaki gibi parçalanır:

$$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$$

Aşağıdaki NH_3 basıncına karşı tepkime hızı grafiğinden tepkimenin mekanizmasını açıklayınız.



13.124 Aşağıdaki ifade bir tepkimede başlangıç tepken derişimi $[A]_0$ ile tepkime yarı ömrü arasındaki ilişkiyi vermektedir:

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

Burada *n* tepkimenin derecesidir. Sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden tepkimeler için bu ilişkiyi doğrulayınız.

13.125 Polietilen su boruları, şişe, elektrik yalıtımı, oyuncak gibi pek çok malzemenin yapımında kullanılır. Polietilen, çok sayıda etilen molekülünün birleşmesinden ortaya çıkan yüksek mol kütleli bir *polimerdir* (Polietilenin temel birimi veya monomeri etilendir). Bu tepkimenin ilk basamağı şöyledir:

$$R_2 \xrightarrow{k_1} 2R\cdot \qquad \text{başlama}$$

R · türleri (radikal olarak adlandırılır) etilen molekülü (M) ile tepkimeye girerek başka bir radikal oluşturur:

$$R\cdot + M \longrightarrow M_1\cdot$$

M_1 · radikalinin bir başka monomerle tepkimesi polimer zincirinin büyümesine yol açar:

$$M_1\cdot + M \xrightarrow{k_p} M_2\cdot \qquad \text{büyüme}$$

Bu basamak yüzlerce monomer birimiyle tekrarlanabilir. İki radikalin birleşmesiyle büyüme sonlanır.

$$M'\cdot + M''\cdot \xrightarrow{k_t} M'—M'' \qquad \text{sonlanma}$$

Etilenin polimerleşmesinde sıklıkla kullanılan başlatıcı benzoil peroksittir [$(C_6H_5COO)_2$]:

$$[(C_6H_5COO)_2] \longrightarrow 2C_6H_5COO\cdot$$

Bu tepkime birinci derecedendir. Benzoil peroksitin 100 °C'deki yarı ömrü 19,8 dakikadır. (a) Tepkimenin hız sabitini hesaplayınız (dakika^{-1} olarak). (b) Benzoil peroksitin 70 °C'deki yarı ömrü 7,30 saat veya 438 dakika ise bu parçalanma tepkimesinin eşik enerjisi

nedir? (kJ/mol olarak) (c) Yukarıda verilen polimerleşme işlemindeki basit basamakların hız yasalarını yazarak tepkenleri, ürünleri ve ara ürünleri belirleyiniz. (d) Uzun zincirli ve yüksek molekül kütleli polietilenin oluşumunu hangi koşul sağlar.

13.126 Aşağıda verilen gaz fazı tepkimesinin 400 °C'deki hız sabiti $2{,}42 \times 10^{-2}$ /M ·s'dır.

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

Başlangıçta 400 °C'deki bir kaba eş-molar H_2 ve I_2 örneği konulduğunda toplam basınç 1658 mmHg'dır. (a) HI'nın başlangıç oluşma hızı (*M*/dakika) nedir? (b) 10,0 dakika sonra HI'nın oluşma hızı ve derişimi (molarite olarak) nedir?

13.127 Mol kütlesi *M* olan bir P protein molekülü, oda sıcaklığında bir çözeltiye bırakılırsa dimerleşir. Protein molekülünün dimerleşmeden önce bozunmasına (genel yapısındaki aktifliğinin kaybolmasına yol açan değişiklikler) ait uygun bir mekanizma şöyledir:

$$P \longrightarrow P^*(\text{bozunmuş}) \quad \text{yavaş}$$
$$2P^* \longrightarrow P_2 \quad \text{hızlı}$$

Burada yıldız işareti bozunmuş protein molekülünü temsil etmektedir. P ve P_2'nin ortalama mol kütlesini($\mathcal{M}$), başlangıç protein derişimi $[P]_0$ ve t anındaki derişimi $[P]_t$ ile $\mathcal{M}$ cinsinden türetiniz. Mol kütle ölçümlerinden *k*'yı nasıl tayin edebileceğinizi açıklayınız.

13.128 25 °C'de "A ⟶ B" tepkimesinde A'nın derişimi 1,20 *M*'dan 0,60 *M* 'a değiştiğinde, yarı ömür 2,0 dakikadan 4.0 dakikaya artmaktadır. Tepkime derecesini ve hız sabitini hesaplayınız. (*İpucu*: Problem 13.124'deki eşitliği kullanınız).

13.129 Sıcaklık belli bir dereceye yükseltildiğinde amonyak tungsten metal yüzeyinde aşağıdaki gibi parçalanır:

$$NH_3 \longrightarrow \tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{3}{2}H_2$$

Kinetik veriler NH_3'ün başlangıç basıncı ile yarılanma ömründeki değişimi şöyle ifade etmiştir:

P (mmHg)	264	130	59	16
$t_{\frac{1}{2}}$ (s)	456	228	102	60

(a) Tepkimenin derecesini belirleyiniz. (b) Derece başlangıç basıncına nasıl bağlıdır? (c) Tepkime mekanizması basınçla nasıl değişir? (*İpucu:* Problem 13.124'deki eşitliği ve "log $t_{\frac{1}{2}}$ –log *P*" grafiğini kullanmanız gerekir.)

13.130 Aşağıdaki tepkimenin 600 K'deki eşik enerjisi $2{,}4 \times 10^2$ kJ/mol'dür.

$$N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + O(g)$$

Sıcaklık 600 K'den 606 K'e çıktığı zaman hızdaki yüzde artışı hesaplayınız. Sonucunuzu yorumlayınız.

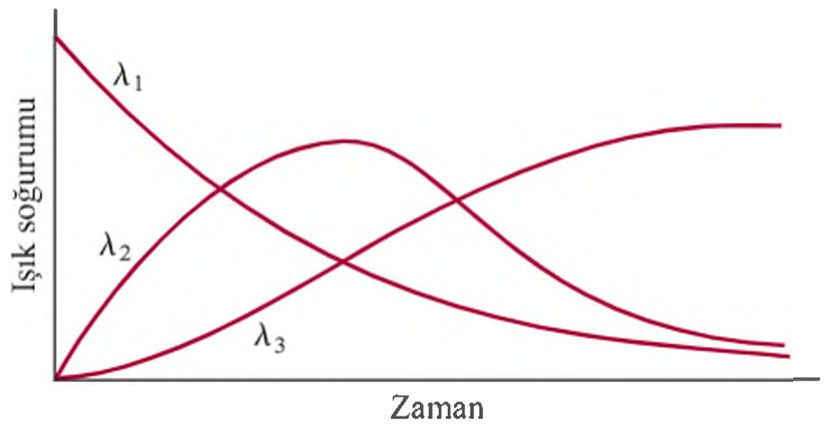
13.131 Bir tepkimenin hızı, zaman ilerledikçe, dalga boylarının (λ_1, λ_2, λ_3) bir fonksiyonu olarak tepken ve ürünlerin ışığı soğurma miktarlarına göre takip edilmiştir. Aşağıdaki mekanizmalardan hangisi deneysel verilere uymaktadır?

(a) A⟶B, A⟶C

(b) A⟶B + C

(c) A⟶B, B⟶C + D

(d) A⟶B, B⟶C



13.132 CH_3 parçaları, C_2H_6 molekülleri ve soy gaz (He) içeren bir gaz karışımı 600 K'de toplam basınç 5,42 atm olacak şekilde hazırlanmıştır. Aşağıdaki basit tepkimenin

$$CH_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5$$

ikinci dereceden hız sabiti $3{,}0 \times 10^4/M$·s'dir. CH_3 ve ve C_2H_6'n mol kesirleri sırasıyla 0.00093 ve 0.00077 olarak verildiğinde tepkimenin bu sıcaklıktaki başlangıç hızını hesaplayınız.

13.133 Kalp krizi geçiren birisinde beyin hasarını önlemek için uygulanan sert bir tıbbi müdahale vücut sıcaklığını düşürmektir. Bu tedavinin fizikokimyasal temeli nedir?

13.134 Aşağıdaki tepkimenin eşik enerjisi (E_a) 240 kJ/mol'dür.

$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H^\circ = -164 \text{ kJ/mol}$$

Ters yöndeki tepkimenin E_a değeri nedir?

13.135 Organik bir bileşiğin çözeltide birinci dereceden bozunmasına ait hız sabitleri çeşitli sıcaklıklarda ölçülmüştür:

k (s^{-1})	0.00492	0,0216	0,0950	0,326	1,15
T (K)	278	288	298	308	318

Tepkimenin eşik enerjisini ve frekans faktörünü grafik yöntemi ile bulunuz.

13.136 Azot dioksidin oluşumu için aşağıdaki basit tepkimeyi ele alınız:

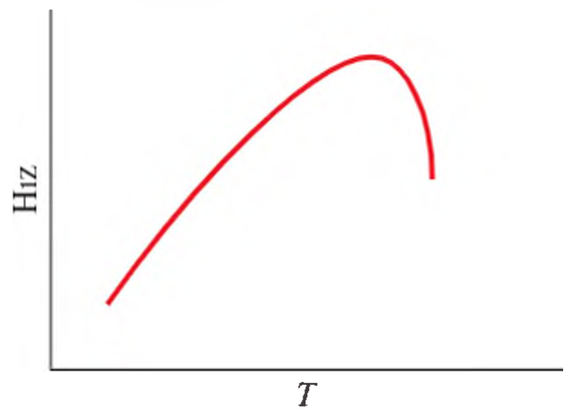
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

(a) Bu tepkime için hız yasasını yazınız. (b) Bir hava örneği, belirli bir sıcaklıkta hacimce 2,0 ppm NO ile kirlenmektedir. Bu koşullar altında hız yasası basitleşebilir mi? Eğer öyleyse basitleştirilmiş hız yasasını yazınız. (c) (b)'de tanımlanan koşullarda tepkimenin yarı ömrü 6.4×10^3 dakika olarak tahmin edilmektedir. NO'nun başlangıç derişimi 10 ppm olsaydı yarı ömür ne olurdu?

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

13.137 Bir öğretim elemanı derste termit tepkimesini (bak.s.259) göstermektedir. Alüminyum ile demir (III) oksidi bir metal kovada karıştırıp bir kalıp buzun üzerine koyar. Bu aşırı ekzotermik tepkime başladıktan hemen sonra termit tepkimesine uymayan büyük bir patlama olur. Bu beklenmedik ses etkisi için uygun kimyasal bir açıklama veriniz. Kova havaya açıktır.

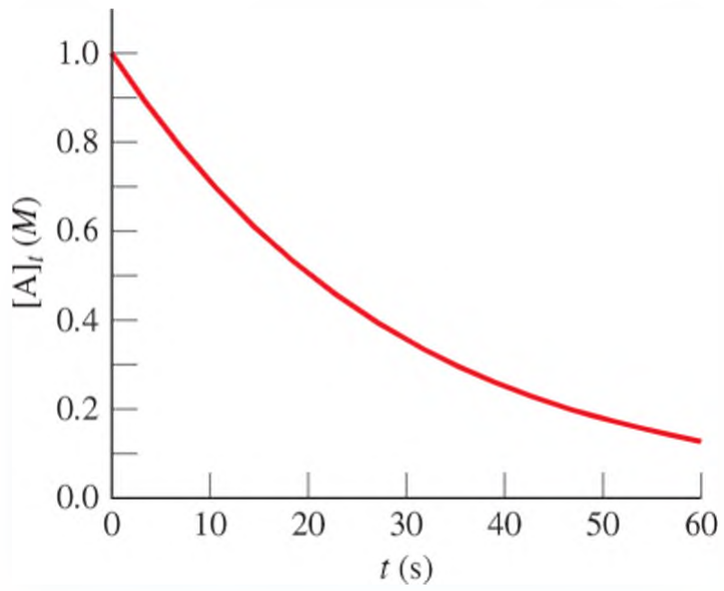
13.138 Enzim katalizli bir tepkimenin sıcaklığa karşı hız değişimi aşağıda gösterilmiştir.



İnsan vücudunda en yüksek hızı verecek sıcaklık yaklaşık kaçtır?

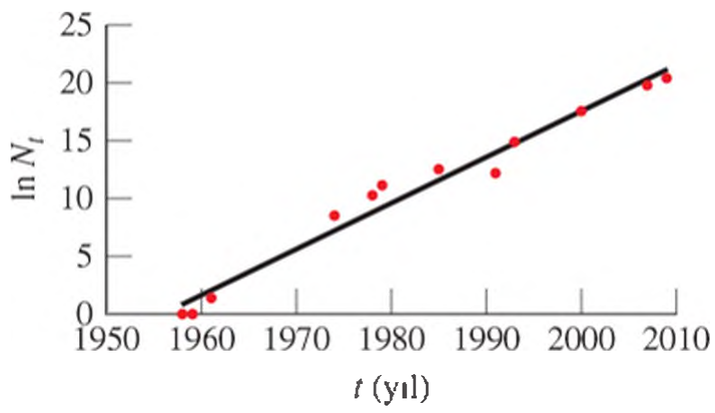
13.139 Sıcaklıktaki değişimlere karşı bir tepkimenin hız sabiti(k), E_a küçük olduğunda mı yoksa büyük olduğunda mı daha hassastır?

13.140 "A ⟶ ürünler" şeklindeki bir tepkime için t'ye karşı $[A]_t$ grafiği aşağıda verilmektedir.(a) Tepkimenin derecesini ve hız sabitini bulunuz. (b) Başlangıç hızını ve 30 s'deki hızı bulunuz.



13.141 Karbon-14 yaş tayini ile tahmin edilebilecek en kısa ve en uzun zaman ne kadardır (yıl olarak)?

13.142 Kimyasal ve biyolojik sistemlere ilave olarak kinetik işlemler, bazen teknolojinin gelişimi gibi sosyolojik olaylara da uygulanabilir. Örneğin, 1965'de Intel'in mucitlerinden Gordon Moore, entegre devrelerdeki transistor sayısının (N) her 1,5 yılda ikiye katlanarak artma eğilimini açıklamıştı. Şimdilerde *Moore yasası* olarak adlandırılan bu öngörü birkaç on yıl içinde gerçekleşti. Yıllara karşı ln N grafiği aşağıda gösterilmektedir. (a)Entegre devrelerdeki transistor sayısının artış hız sabitini belirleyiniz. (b) Hız sabitine dayanarak N'nin ikiye katlanması ne kadar zaman alır? (c) Moore yasası bu yüzyılın sonuna kadar devam ederse 2100 yılında entegre devrelerdeki transistor sayısı ne olur? Sonucunuzu yorumlayınız.



Alıştırmaların Cevapları

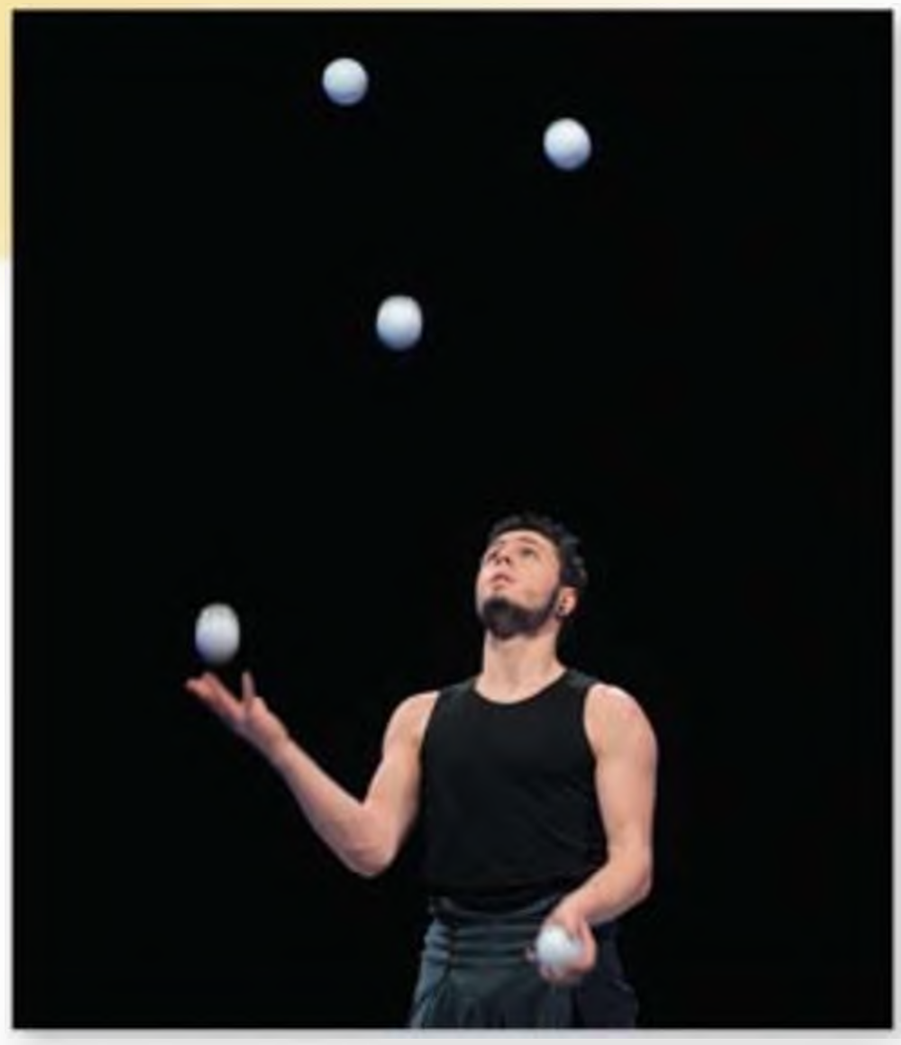
13.1

$$\text{hız} = -\frac{\Delta[CH_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

13.2 (a) 0,013 M/s. (b) −0,052 M/s. **13.3** hız = $k[S_2O_8^{2-}][I^-]$; $k = 8{,}1 \times 10^{-2}/M \cdot$ s. **13.4** 66 s. **13.5** Birinci dereceden. 1.4×10^{-2} dakika^{-1}. **13.6** 1.2×10^3 s. **13.7** (a) 3.2 dakika. (b) 2.1 dakika. **13.8** 240 kJ/mol. **13.9** 3.13×10^{-9} s^{-1}. **13.10** (a) $NO_2 + CO$ $NO + CO_2$. (b) NO_3. (c) Hız belirleyen basamak birinci basamaktır.

Bölüm 14

Kimyasal Denge



Kimyasal denge, tıpkı resimdeki akrobatın yaptığı gibi dinamik bir dengedir.

Bölüm Başlıkları

14.1 Denge Kavramı ve Denge Sabiti

14.2 Denge Sabiti İfadelerinin Yazılması

14.3 Kimyasal Denge ve Kimyasal Kinetik Arasındaki İlişki

14.4 Denge Sabiti Bize Neyi İfade Eder?

14.5 Kimyasal Dengeyi Etkileyen Faktörler

Toplu Bakış

- Bu bölüme kimyasal dengenin tabiatını ve kimyasal ile fiziksel dengeler arasındaki farkları tartışarak başlayacağız. Denge sabitini, kütle etkisi yasasına göre ifade edeceğiz. (14.1)
- Ardından, homojen ve heterojen dengeler için denge sabiti ifadelerinin nasıl yazılacağını öğreneceğiz. Daha sonra, çoklu dengeler için denge sabitlerinin nasıl ifade edileceğini göreceğiz. (14.2)
- Sonra, bir tepkimenin hız sabiti ve denge sabiti arasındaki ilişkiyi irdeleyeceğiz. Bu inceleme bize denge sabitinin neden bir sabit olduğunu ve sıcaklıkla değiştiğini gösterecektir. (14.3)
- Denge sabitini bildiğimizde, net tepkimenin yönünün tahmin edilebileceğini ve bunun denge derişimlerini hesaplayabilmemizi sağladığını göreceğiz. (14.4)
- Bölüm, denge konumunu etkileyebilen dört ana faktörün tartışılması ile son bulacaktır. Bu faktörler: derişim, hacim veya basınç, sıcaklık ve katalizördür. Dengedeki değişimleri tahmin edebilmek için Le Châtelier ilkesini kullanmayı da öğreneceğiz. (14.5)

Denge, zaman içinde herhangi bir değişimin gözlenmediği bir durumdur. Bir kimyasal tepkime dengeye ulaştığında, tepkenlerin ve ürünlerin derişimleri zaman içinde sabit kalır, sistemde gözle görülür bir değişiklik gözlenmez. Bununla birlikte, moleküler düzeyde pek çok hareketlilik olup, tepken molekülleri ürün moleküllerine dönüşürken, ürün molekülleri de tekrar tepken moleküllerini üretmek için tepkimeye girerler. Bu dinamik denge durumu, bu bölümün ana konusudur. Bu bölümde, farklı türde denge tepkimelerini, denge sabitinin anlamını, hız sabitleriyle ilişkisini ve dengedeki bir sistemin dengesini bozabilecek etkenleri tartışacağız.

14.1 Denge Kavramı ve Denge Sabiti

Çok az sayıda kimyasal tepkime sadece tek yönde gerçekleşir. Kimyasal tepkimelerin pek çoğu bir ölçüde tersinirdir. Tersinir bir tepkimenin başlangıcında tepkime, ürünleri oluşturacak yönde ilerler. Bir miktar ürün molekülleri oluşur oluşmaz, tersinir tepkime hemen başlar ve ürün moleküllerinden tekrar tepken molekülleri oluşur. *İleri ve geri yöndeki tepkime hızları birbirine eşit olduğunda ve tepkenlerin ve ürünlerin derişimleri sabitlendiğinde* ***kimyasal dengeye*** *ulaşılır.*

Animasyon
Kimyasal Denge

Kimyasal dengenin dinamik bir süreçtir. Bu durum sandalye asansörle yukarıya doğru taşınan kayakçılarla, zirveden aşağıya doğru kayan kayakçıların sayısının birbirine eşit olduğu kalabalık bir kayak merkezindeki duruma benzetilebilir. Kayak merkezinde, kayakçıların sürekli bir dinamik durumu söz konusu olmasına rağmen, zirvedeki ve kayak merkezinin dibindeki insanların sayısı pek değişmez.



Oda sıcaklığındaki kapalı bir sistemde sıvı su kendi buharı ile dengededir

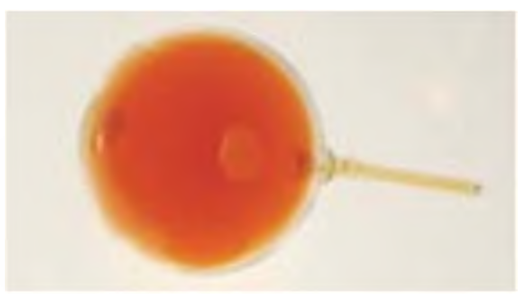
Kimyasal dengenin tepkenler ve ürünler olarak farklı bileşikleri içerdiğine dikkat ediniz. Aynı bileşiğin iki fazı arasındaki dengeye ***fiziksel denge*** denir. Çünkü *oluşan değişiklikler fiziksel süreçlerdir.* Belirli bir sıcaklıkta kapalı bir kapta suyun buharlaşması fiziksel dengeye bir örnektir. Bu örnekte, sıvı fazdan ayrılan ve sıvı faza geri dönen H_2O moleküllerinin sayısı birbirine eşittir:

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

(Bölüm 4'de anlatıldığı gibi çift ok tepkimenin tersinir olduğunu ifade eder.)

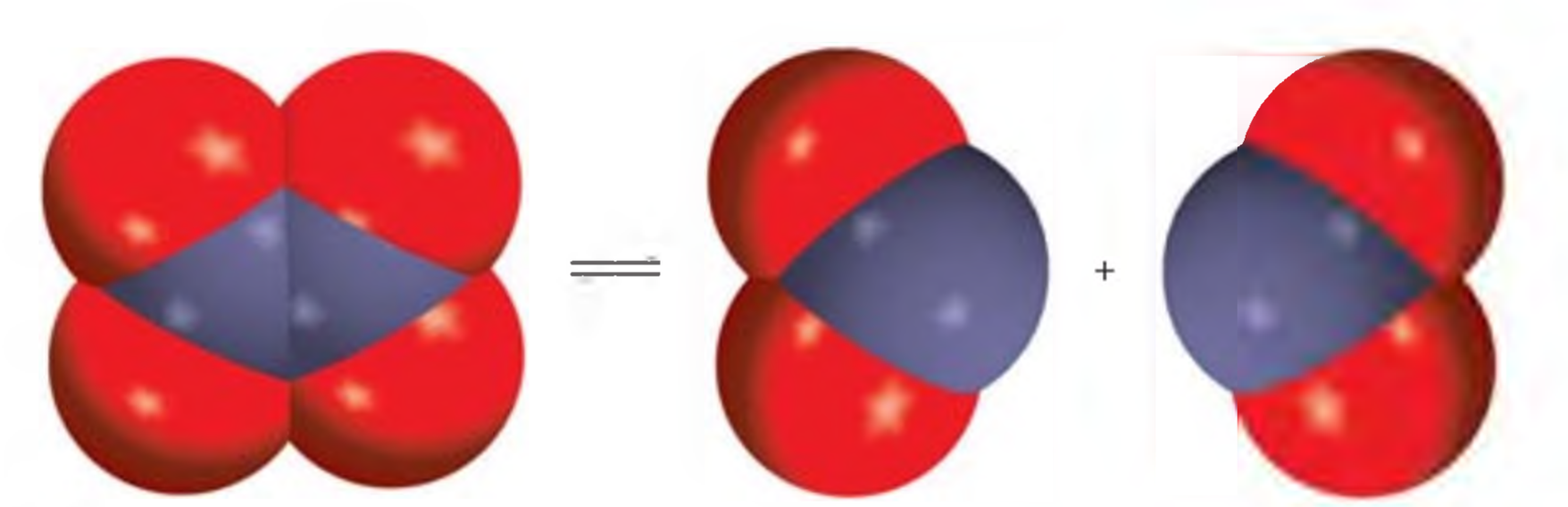
Fiziksel dengenin bilinmesi, denge buhar basıncı gibi faydalı bilgilerin kavranmasını sağlar(bak. Kesim 11.8). Ancak, kimyacılar aşağıdaki eşitlikteki azot dioksit (NO_2) ve diazot tetroksit (N_2O_4) arasındaki tersinir tepkimede olduğu gibi, belirli kimyasal dengelerle ilgilenirler (Şekil 14.1).

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$



NO_2 ve N_2O_4 gazları arasındaki denge.

Yukarıdaki denge tepkimesinin ilerlemesi kolaylıkla izlenebilir. Çünkü N_2O_4 renksiz bir gazdır ve NO_2 bazen kirli havada gördüğümüz gibi koyu kahve renkli bir gazdır. N_2O_4 gazını boş bir balona doldurduğumuzu varsayınız. Anında, NO_2 moleküllerinin oluştuğunu kanıtlayan bir miktar kahverengi renk gözlenir. N_2O_4 ayrışması devam ettikçe renkteki koyulaşma devam eder. Bu durum N_2O_4 ile NO_2 arasında denge kurulana kadar devam eder. Dengeye ulaşıldıktan sonra, N_2O_4 ve NO_2 derişimleri sabitleneceğinden renkte daha fazla bir değişim gözlenmez. Saf NO_2'den başlayarak da bir denge durumu oluşturulabilir. Bu durumda, bazı NO_2 molekülleri bir araya gelip N_2O_4 moleküllerini oluşturdukça, NO_2 gazının kahverengi rengi kaybolmaya başlar. Denge sistemini oluşturmanın bir başka yolu da, NO_2 ve N_2O_4 moleküllerini karıştırıp sistemdeki renk değişiminin durmasını beklemektir. Bu incelemeler, saf bileşenin (N_2O_4

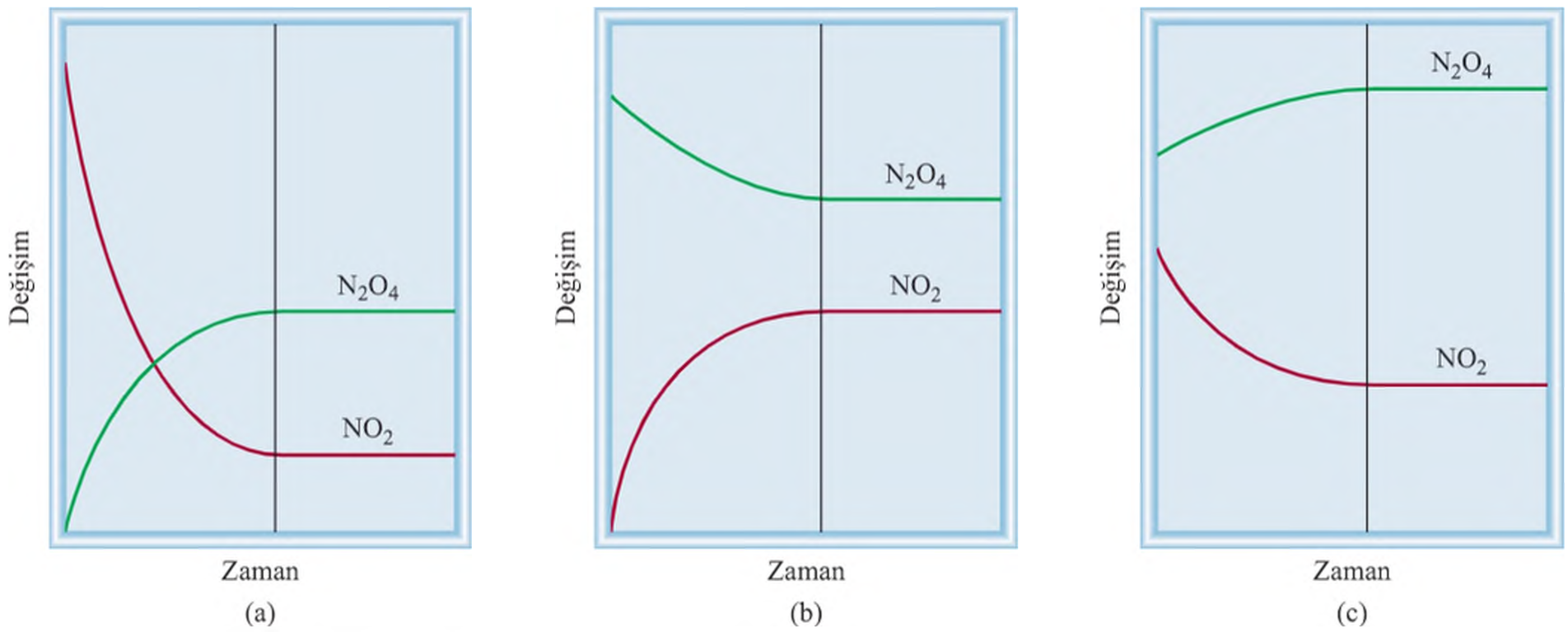


Şekil 14.1 *N_2O_4 ve NO_2 molekülleri arasındaki tersinir tepkime.*

veya NO_2) diğer gazı oluşturmak üzere tepkimeye girdiğini ve ilerleyen tepkimenin gerçekten tersinir olduğunu gösterir. Burada unutmamamız gereken husus, dengede N_2O_4 moleküllerinin NO_2 moleküllerine ve NO_2 moleküllerinin N_2O_4 moleküllerine dönüşümünün hala devam etmekte olduğudur. Dengede her iki yöndeki dönüşüm hızları eşit olduğundan, herhangi bir renk değişimi gözlenmez. Çünkü NO_2 moleküllerinin uzaklaşma hızı oluşma hızı kadar hızlı olacak. N_2O_4 molekülleri, ayrıştıkları hızda aynı zamanda oluşacaktır. Şekil 14.2'de bu üç durum özetlenmiştir.

Denge Sabiti

25°C'de N_2O_4 ile NO_2 arasındaki tepkime için bazı deneysel veriler Çizelge 14.1'de verilmiştir. Burada gaz derişimleri molarite cinsinden verilmiş olup, başlangıçtaki ve dengedeki gazların mol sayıları, balonun litre cinsinden hacmi kullanılarak hesaplanabilir. Başlangıç derişimlerine bağlı olarak NO_2 ve N_2O_4 denge derişimlerinin değişiklik gösterdiğine dikkat ediniz. Dengede var olan $[NO_2]$ ve $[N_2O_4]$ arasındaki bağıntı, derişim oranları karşılaştırılarak bulunabilir. $[NO_2]/[N_2O_4]$ şeklindeki basit oran, sabit bir değer değil farklı değerler verir. Dengede $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ şeklinde bir



Şekil 14.2 *NO_2 ve N_2O_4'ün üç farklı başlangıç durumuna göre NO_2 ve N_2O_4 derişimlerinin zamanla değişimi. (a) Başlangıçta sadece NO_2 vardır. (b) Başlangıçta sadece N_2O_4 vardır. (c) Başlangıçta NO_2 ve N_2O_4 karışımları vardır. Denge her bir durumda dikey çizginin sağında oluşmaktadır.*

Çizelge 14.1 25°C'de NO_2–N_2O_4 Sistemi

Başlangıç Derişimleri (*M*)		Denge Derişimleri (*M*)		Denge Derişimleri Oranı	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0,000	0,670	0,0547	0,643	0,0851	$4,65 \times 10^{-3}$
0,0500	0,446	0,0457	0,448	0,102	$4,66 \times 10^{-3}$
0,0300	0,500	0,0475	0,491	0,0967	$4,60 \times 10^{-3}$
0,0400	0,600	0,0523	0,594	0,0880	$4,60 \times 10^{-3}$
0,200	0,000	0,0204	0,0898	0,227	$4,63 \times 10^{-3}$

matematiksel bağıntı kullanılırsa, bu oran başlangıçtaki derişimlerden bağımsız olarak yaklaşık $4,63 \times 10^{-3}$ sabit değeri şeklinde bulunur.

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4,63 \times 10^{-3} \tag{14.1}$$

Burada K bir sabittir. Bu ifadede $[NO_2]$ derişiminin üstel sayısı olan 2, tersinir tepkimedeki NO_2'nin stokiyometrik katsayısı ile aynıdır.

Bu durumu aşağıdaki denge tepkimesi ile genelleyebiliriz:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Burada a, b, c ve d tepkimeye giren A, B, C ve D türlerinin stokiyometrik katsayılarıdır. Belirli bir sıcaklıktaki tepkime için:

Bu eşitlikte denge derişimleri kullanılmalıdır.

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \tag{14.2}$$

Burada K ***denge sabitidir***. Eşitlik 14.2, 1864 yılında iki Norveçli kimyacı, Cato Guldberg[1] ve Peter Waage[1] tarafından türetilmiştir. Bu matematiksel ifade ***kütle etkisi yasası*** olarak bilinir. *Sabit sıcaklıkta dengedeki tersinir bir tepkime için tepken ve ürün derişimlerinin oranları sabit bir değer olan K denge sabiti ifadesi*ne eşittir. Derişimler değişse dahi, sistem dengede ve sabit sıcaklıkta olduğu sürece, kütle etkisi yasası uyarınca K değerinin sabit kalacağını unutmayınız. Eşitlik 14.2 ve kütle etkisi yasasının geçerliliği pek çok tersinir tepkimeler için çalışılmış ve ispatlanmıştır.

Denge sabiti artık bir *oran* olarak tanımlanabilir. Bu oranda, denkleştirilmiş eşitlikteki stokiyometrik katsayılara göre kuvvetleri alınan *ürünlerin* denge derişimleri çarpımı paya yazılır. Paydada da *tepkenlerin* denge derişimleri için aynı işlem uygulanır. Denge sabitinin büyüklüğü, denge tepkimesinin ürünler mi yoksa tepkenler mi

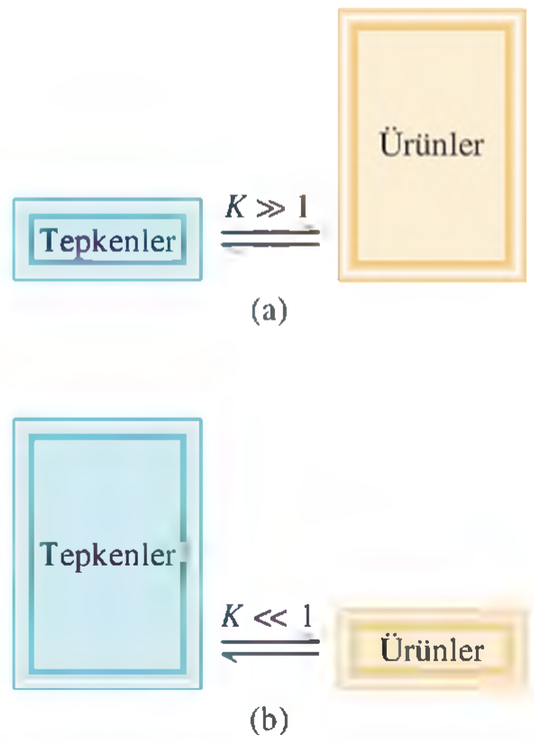
[1]Cato Maximilian Guldberg (1836-1902). Norveçli kimyacı ve matematikçi. Guldberg'in çalışması esas olarak termodinamik üzerineydi.

[1]Peter Waage (1833-1900). Norveçli kimyacı. Tıpkı çalışma arkadaşı Guldberg gibi Waage'nin çalışmaları da esas olarak termodinamik üzerineydi.

yönünde ilerleyeceği hakkında bilgi verir. Eğer denge sabitinin büyüklüğü 1'den çok fazla ise ($K \gg 1$) denge sağa kayar ve ürünleri oluşturmayı tercih eder. Aksine, eğer denge sabitinin büyüklüğü 1'den çok küçük ise ($K \ll 1$) denge sola kayar ve tepkenleri oluşturmayı tercih eder (Şekil 14.3). Bu anlamda, 10'dan büyük her sayı $\gg 1$ ve 0,1 den küçük her sayı $\ll 1$ olarak kabul edilir.

$\gg$ ve $\ll$ işaretleri, verilen değerden "çok büyük" ve "çok küçük "anlamı taşır.

İleri yöndeki tepkimede tepken olarak davranan herhangi bir madde ters yöndeki tepkimede ürün ve ürün olarak bulunan bir madde de diğer yöndeki tepkimede tepken olacağından, 'tepkenler' ve 'ürünler' kelimeleri kafa karıştırıcı gibi görünebilir. İşte bunu önlemek için, denge tepkimesinde solda bulunan maddeler için 'tepkenler', sağda bulunan maddeler için ise 'ürünler' tanımı kabul edilmiştir.



Şekil 14.3 *(a) Dengede, ürünler tepkenlerden fazladır ve denge sağa kaymıştır. (b) Ters yöndeki durumda, tepkenler ürünlerden fazladır ve denge sola kaymıştır.*

14.2 Denge Sabiti İfadelerinin Yazılması

Denge sabitleri kavramı kimyada oldukça önemlidir. İlerleyen kısımlarda görüleceği gibi, denge sabitleri denge sistemleri de dahil çeşitli stokiyometri problemlerinin çözümünde anahtar rolü oynar. Örneğin, sülfürik asit verimini en üst düzeyde tutmak isteyen bir endüstriyel kimyacı, kükürdün yükseltgenmesinden başlayıp, nihai ürün oluşumuna kadar geçen sülfürik asit üretim sürecindeki her bir basamağın denge sabitlerinin neler olduğunu çok iyi anlaması gerekir. Klinik asit baz dengesi bozukluğu vakalarında uzmanlaşmış bir hekimin, zayıf asit ve zayıf bazların denge sabitlerini iyi bilmesi gerekir. Stratosferdeki ozon hasarı sürecini de gaz fazı tepkimelerinin denge sabitleri hakkında bilgi sahibi olan bir atmosfer kimyacısı daha iyi anlayabilir.

Denge sabitlerini kullanırken, onları tepkenlerin ve ürünlerin derişimleri cinsinden ifade etmeliyiz. Eşitlik 14.2, denge derişimlerini bulmamıza yarayan genel bir formül olup kütle etkisi yasasına göre türetilmiştir. Ancak, tepken ve ürün derişimleri farklı derişim birimlerinde ifade edilebildiğinden ve tepkimedeki türler her zaman aynı fazda olmadığından, *aynı* tepkime için denge sabitini ifade etmenin birden fazla yolu vardır. Biz, tepkenlerin ve ürünlerin aynı fazda olduğu tepkimeleri inceleyerek başlayacağız.

Homojen Denge

Homojen denge ifadesi tepkimedeki *tüm türlerin aynı fazda* olduğu tepkimeler için kullanılır. Homojen gaz fazı tepkimesine bir örnek olarak N_2O_4 ayrışması verilebilir. Eşitlik 14.1'de olduğu gibi denge sabiti şöyledir:

$$K_d = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

K_d terimindeki alt indis, tepkimedeki türlerin derişimlerinin molarite veya mol/L cinsinden olduğunu gösterir. Gaz tepkimelerinde tepkenlerin ve ürünlerin derişimleri, kısmi basınçları cinsinden de verilebilir. Eşitlik 5.8'de verildiği gibi, sabit basınçta bir gazın P basıncı, gazın mol/L cinsinden derişimi ile doğrudan ilişkili olup $P = (n/V)RT$ şeklinde yazılır. Böylece aşağıda verilen denge süreci için,

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

şu ifadeyi yazabiliriz:

$$K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \tag{14.3}$$

Burada P_{NO_2} ve $P_{N_2O_4}$ sırasıyla NO_2 ve N_2O_4 için atm cinsinden denge kısmi basınçlarıdır. K_p deki alt indis denge derişimlerinin basınçlar cinsinden verildiğini gösterir.

Tepken ve ürünlerin kısmi basınçları bunların mol/L cinsinden verilen derişimlerine eşit olmadığından, genellikle, K_d ile K_p birbirine eşit değildir. K_p ile K_d arasındaki basit ilişki aşağıdaki şekilde türetilebilir. Aşağıdaki gaz fazı denge tepkimesini göz önüne alalım.

$$aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$$

Burada a ve b stokiyometrik katsayılardır. Denge sabiti K_d şöyle ifade edilir:

$$K_d = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

ve denge sabiti K_p aşağıdaki şekilde verilebilir. $K_P = \frac{P_B^b}{P_A^a}$

Burada P_A ve P_B, A ve B'nin kısmi basınçlarıdır. Gazların ideal davrandığı kabul edilirse şu ifadeler yazılır:

$$P_A V = n_A RT$$
$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

Burada V litre cinsinden kabın hacmidir. Aynı şekilde P_B aşağıdaki gibi yazılır.

$$P_B V = n_B RT$$
$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

Yukarıdaki eşitlikler K_p ifadesinde yerlerine yazılırsa,

$$K_P = \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a}(RT)^{b-a}$$

Şimdi, n_A/V ve n_B/V terimleri mol/L birimine sahip olup yerlerine [A] ve [B] yazılabilir. Buna göre:

$$K_P = \frac{[B]^b}{[A]^a}(RT)^{\Delta n}$$
$$= K_d(RT)^{\Delta n} \tag{14.4}$$

Burada Δn'in anlamı şudur:

$$\Delta n = b - a$$
= gaz ürünlerin mol sayısı – gaz tepkenlerin mol sayısı

Basınçlar genellikle atm cinsinden verildiğinden, R gaz sabiti 0,0821 L· atm/mol· K olarak alınır. Sonuç olarak, K_p ile K_c arasındaki bağıntı aşağıdaki şekilde verilir:

$$K_P = K_c(0{,}0821T)^{\Delta n} \qquad (14.5)$$

Bu eşitliği kullanabilmek için K_p'deki basınçlar atm cinsinden olmalıdır.

Genelde $K_P \neq K_c$'dir. Ancak, aşağıdaki dengedeki gibi moleküler hidrojen ve moleküler bromun hidrojen bromür ile dengede olduğu, $\Delta n = 0$ koşullarında $K_p = K_c$'dir.

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

Bu durumda, Eşitlik (14.5) aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned} K_P &= K_c(0{,}0821T)^0 \\ &= K_c \end{aligned}$$

Herhangi bir sayının sıfırıncı kuvveti 1'dir.

Homojen dengeye bir başka örnek olarak asetik asitin (CH_3COOH) sudaki iyonlaşması verilebilir:

$$CH_3COOH(sulu) + H_2O(s) \rightleftharpoons CH_3COO^-(sulu) + H_3O^+(sulu)$$

Denge sabiti ifadesi şöyledir:

$$K_c' = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

Bu eşitlikte K_c' yazılmasının nedeni, bunu aşağıda türetilecek olan denge sabitinin son halinden ayırt etmek içindir. 1 L yani 1000 g suda, 1000 g/(18,02 g/mol) yani 55,5 mol su vardır. Bu nedenle suyun "derişimi" $[H_2O]$ = 55,5 mol/L veya 55,5 M'dır (bak s. 585). Suyun bu derişimi çözeltideki diğer türlerin derişimleri olan genellikle 1 M veya daha küçük derişimlerle kıyaslandığında oldukça fazla bir miktardır. Buna göre, suyun derişiminin tepkime süresince kayda değer miktarda değişmediği kabul edilebilir. Böylece $[H_2O]$ sabit alınarak denge sabiti tekrar aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^-]}{[CH_3COOH]}$$

burada

$$K_c = K_c'[H_2O]$$

Denge Sabiti ve Birimler

Dikkat edilirse denge sabitinde birimlerin belirtilmemesi genel bir uygulamadır. Termodinamikte denge sabiti, derişimlerden ziyade aktiflikler cinsinden ifade edilir. İdeal bir sistem için bir maddenin aktifliği, derişiminin veya kısmi basıncının 1 M veya 1 atm standart değere bölünmesiyle elde edilir. Bu işlem bütün birimleri yok eder. Ancak derişim veya basıncın sayısal değerlerini değiştirmez. Sonuç olarak K birimsizdir. Bu konu Bölüm 15 ve 16'daki asit baz dengeleri ve çözünürlük dengeleri konularında daha detaylı ele alınacaktır.

İdeal olmayan sistemler için, aktiflikler sayısal anlamda derişimlere tam olarak eşit değildir. Bazen aralarında kayda değer farklılıklar olabilir. Aksi belirtilmedikçe, bütün sistemler ideal olarak kabul edilecektir.

Örnek 14.1'den 14.3'e kadar denge sabiti ifadelerinin yazılması ile denge sabitlerinin ve denge derişimlerinin hesaplanması gösterilmiştir.

Örnek 14.1

Aşağıdaki tersinir denge tepkimeleri için K_d ve uygulanabiliyorsa K_p ifadelerini yazınız:

(a) $HF(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(suda) + F^-(suda)$

(b) $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

(c) $CH_3COOH(suda) + C_2H_5OH(suda) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(suda) + H_2O(s)$

İzlenecek Yol Aşağıdaki olguları unutmayınız: (1) K_p ifadesi sadece gaz tepkimeleri için uygulanabilir ve (2) çözücünün (genellikle su) derişimi denge sabiti ifadesinde yer almaz.

Çözüm (a) Bu tepkimede hiçbir gaz bulunmadığından, K_p yazılamaz ve sadece K_d şöyle yazılabilir:

$$K_d' = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF][H_2O]}$$

HF zayıf bir asit olduğundan, asidin iyonlaşması sırasında harcanan suyun miktarı çözücü olarak bulunan toplam suyun miktarı ile kıyaslandığında ihmal edilebilir. Böylece, denge sabitini aşağıdaki şekilde yeniden yazabiliriz:

$$K_d = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

(b)
$$K_d = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]} \qquad K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{NO}^2 P_{O_2}}$$

(c) K_d' denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$K_d' = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

Tepkimede üretilen su miktarı çözücü olarak kullanılan su ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir olduğundan, suyun derişimi değişmez. Böylece, yeni denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$K_d = \frac{[CH_3COOC_2H_5]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

Benzer problemler: 14.7, 14.8.

Alıştırma Diazot pentoksitin bozunması için K_d ve K_p'yi yazınız.

$$2N_2O_5(g) \rightleftharpoons 4NO_2(g) + O_2(g)$$

Örnek 14.2

Aşağıdaki denge tepkimesi 230°C'de incelenmiştir:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Bir deneyde, tepkenlerin dengedeki derişimleri [NO] = 0,0542 *M*, $[O_2]$ = 0,127 *M* ve $[NO_2]$ = 15,5 *M* olarak bulunmuştur. Belirtilen sıcaklıkta denge sabiti K_d'yi hesaplayınız.

(Devamı)

İzlenecek Yol Verilen derişimler denge derişimleridir. Birimleri mol/L olduğundan, kütle etkisi yasası kullanılarak K_d denge sabiti hesaplanabilir [Eşitlik (14.2)].

Çözüm Denge sabiti aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$K_d = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$$

Derişimleri bu ifadede yerlerine yazarsak aşağıdaki sonucu elde ederiz.

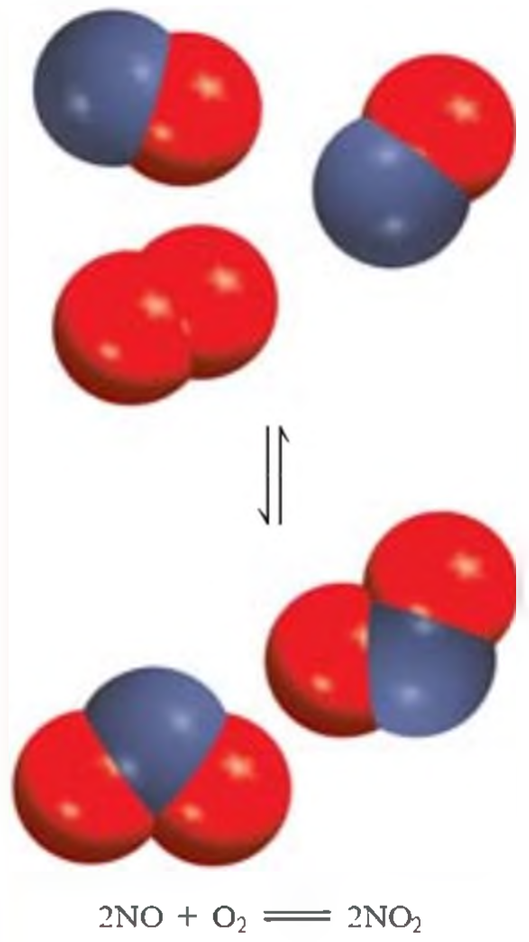
$$K_d = \frac{(15,5)^2}{(0,0542)^2(0,127)} = 6,44 \times 10^5$$

Kontrol K_d'nin birimsiz olduğuna dikkat ediniz. Ayrıca, K_d değerinin yüksek olması, dengedeki ürün derişiminin (NO_2) daha yüksek, tepken derişimlerinin (NO ve O_2) ise daha az olmasıyla uyumludur.

Alıştırma Fosgen olarak da bilinen karbonil klorür ($COCl_2$), I. Dünya savaşında zehirli gaz olarak kullanılmıştı. Karbon monoksit ve moleküler klordan karbonil klorürün oluştuğu tepkimede,

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

74°C'deki denge derişimleri $[CO] = 1.2 \times 10^{22}$ *M*, $[Cl_2] = 0,054$ *M*, ve $[COCl_2] = 0,14$ *M* olduğuna göre, K_d denge sabiti değerini hesaplayınız.



Benzer problem: 14.16.

Örnek 14.3

Fosfor pentaklörürün, fosfor triklörür ve moleküler klora bozunması tepkimesi şöyledir:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

250°C'de denge sabiti K_p değeri 1,05 olarak bulunmuştur. PCl_5 ve PCl_3 için denge kısmi basınçları sırasıyla 0.875 atm ve 0,463 atm olarak verildiğine göre, Cl_2'nin denge kısmi basıncı nedir?

İzlenecek Yol Tepkimeye giren gazların derişimleri atm cinsinden verildiğine göre, denge sabiti K_p cinsinden yazılabilir. Bilinen K_p değeri ve PC_3 ve PCl_5'in denge basınçları kullanılarak P_{Cl_2} hesaplanabilir.

Çözüm Önce K_p ifadesi tepkimedeki türlerin kısmi basınçları cinsinden yazılır.

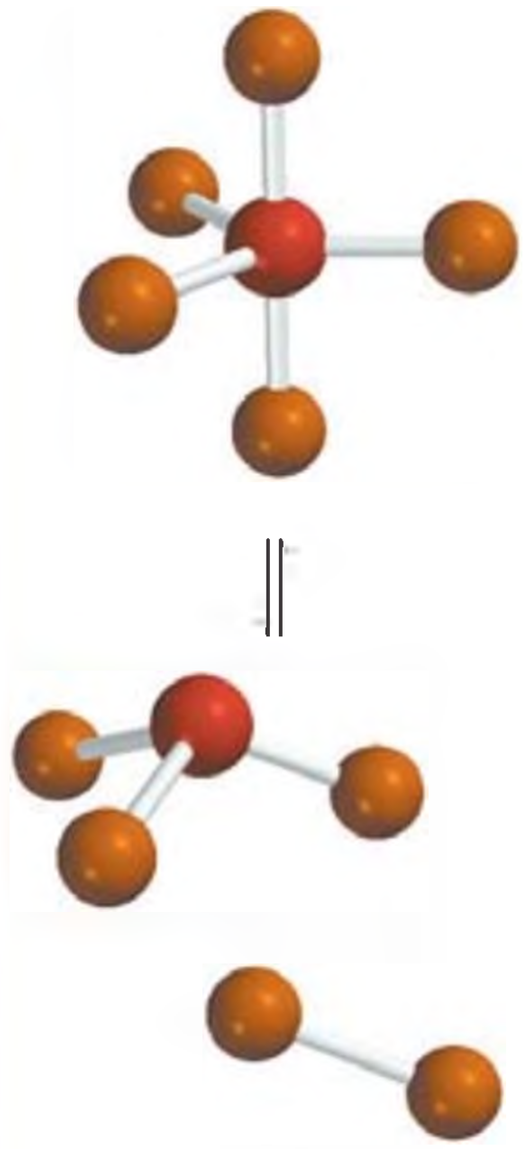
$$K_P = \frac{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

Kısmi basınçlar bilindiğine göre aşağıdaki şekilde çözüm yapılabilir.

$$1,05 = \frac{(0,463)(P_{Cl_2})}{(0,875)}$$

veya

$$P_{Cl_2} = \frac{(1,05)(0,875)}{(0,463)} = 1,98 \text{ atm}$$



(Devamı)

Benzer problem: 14.19.

Kontrol Sonuç verilirken P_{Cl_2}'nin biriminin atm olarak eklendiğine dikkat ediniz.

Alıştırma Aşağıda verilen tepkimenin 1000 K'de K_p denge sabiti.

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$

158'dir. $P_{NO_2} = 0.400$ atm ve $P_{NO} = 0.270$ atm ise P_{O_2} değeri nedir?



Örnek 14.4

Metanol (CH_3OH) endüstride aşağıdaki tepkime uyarınca üretilmektedir.

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

Bu tepkime için 220°C'de K_c denge sabiti 10,5 ise bu sıcaklıktaki K_p değeri nedir?

İzlenecek Yol K_c ve K_p arasındaki ilişki Eşitlik 14.5'de verilmiştir. Tepkenler ürünlere dönüşürken gazların mol sayılarında gerçekleşen değişiklik aşağıdaki bağıntıdan hesaplanabilir:

$$\Delta n = \text{gaz ürünlerin mol sayısı} - \text{gaz tepkenlerin mol sayısı}$$

Sıcaklık için hangi birim kullanılmalıdır?

Çözüm K_c ile K_p arasındaki bağıntı şöyledir:

$$K_p = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

$T = 273 + 220 = 493$ K ve $\Delta n = 1 - 3 = -2$ olduğundan,

$$K_p = (10,5)(0,0821 \times 493)^{-2}$$
$$= 6,41 \times 10^{-3}$$

Kontrol K_p'nin'de K_c gibi birimsiz bir nicelik olduğuna dikkat ediniz. Bu örnekte de görüldüğü gibi, aynı tepkimenin denge sabiti değerleri, derişimlerin mol/L veya atm cinsinden alınmasına bağlı olarak oldukça farklı olabilir.

Benzer problemler: 14.17, 14.18.

Alıştırma 375°C'de gerçekleşen aşağıdaki tepkime için $K_p = 4.3 \times 10^{-4}$ olduğuna göre, K_c değerini hesaplayınız.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$



Kalsit minerali, tebeşir ve mermer gibi kalsiyum karbonattan oluşmuştur.

Heterojen Dengeler

Tahmin edebileceğiniz gibi, ***heterojen denge*** farklı fazlardaki tepkenler ve ürünlerin oluşturduğu tersinir tepkimeler neticesinde oluşur. Örneğin, kalsiyum karbonat kapalı bir kapta ısıtıldığında, aşağıdaki dengeye ulaşılır:

$$CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$$

Tepkimedeki iki katı ve bir gaz, üç ayrı faz oluşturur. Dengedeki tepkime için, denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$K'_d = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]} \tag{14.6}$$

Yine burada türetilecek olan denge sabitinin son halinden ayırt etmek için K'nin üzerine işaret konmuştur. Diğer yandan, bir katının "derişimi" yoğunluğu gibi bir şiddet özelliği olduğundan, miktarına bağlı değildir. Örneğin, bakırın 20°C'deki "molar derişimi" (yoğunluğu: 8,96 g/cm^3), bakır 1 gram veya 1 ton da olsa aynıdır:

$$[Cu] = \frac{8.96\ g}{1\ cm^3} \times \frac{1\ mol}{63{,}55\ g} = 0.141\ mol/cm^3 = 141\ mol/L$$

Bu nedenle, $[CaCO_3]$ ve $[CaO]$ derişimleri sabit olup, denge sabitinin içine dahil edilir. Buna göre, Eşitlik (14.6) aşağıdaki şekilde basitleştirilebilir:

$$\frac{[CaCO_3]}{[CaO]} K'_d = K_d = [CO_2] \tag{14.7}$$

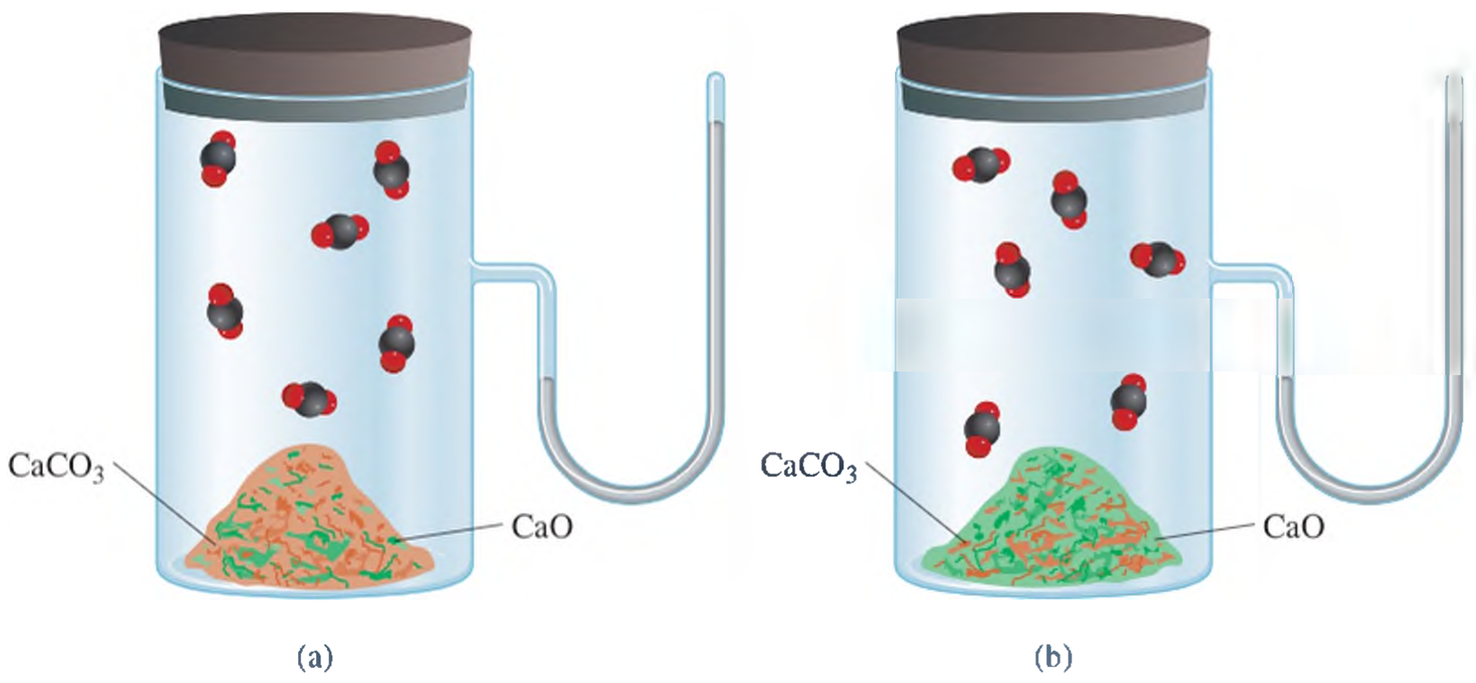
Burada K_d "yeni" denge sabiti olup sadece CO_2 derişimi cinsinden rahatlıkla ifade edilebilir. Dikkat edilirse, $CaCO_3$ ve CaO'in her birinden dengede bir miktar bulunduğu sürece K_d değeri bunların miktarlarından bağımsızdır (Şekil 14.4).

Eğer derişimler aktiflikler ile yer değişilirse, durum daha basitleşir. Termodinamikte saf bir katının aktiflığı 1'dir. Böylece, $CaCO_3$ ve CaO'nun derişimleri birimdir ve denge eşitliği $K_d = [CO_2]$ şeklinde yazılabilir. Benzer şekilde, saf sıvının aktifliği de 1'dir. Böylece, bir tepken veya ürün sıvı ise, bunları denge sabiti ifadesinden çıkartabiliriz.

Alternatif olarak, denge sabitini aşağıdaki şekilde de yazabiliriz

$$K_P = P_{CO_2} \tag{14.8}$$

Bu durumda denge sabiti kolaylıkla ölçülebilecek olan CO_2 gazının basıncına sayısal olarak eşit olur.



Şekil 14.4 *(a) ve (b) şekillerinde farklı miktarlarda $CaCO_3$ ve CaO bulunmasına karşın, aynı sıcaklıktaki CO_2 denge basıncı her iki durumda da aynıdır.*

Örnek 14.5

Aşağıda verilen her bir heterojen sistem için K_d ve mümkün ise K_p denge sabiti ifadelerini yazınız.

(a) $(NH_4)_2Se(k) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + H_2Se(g)$

(b) $AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + Cl^-(suda)$

(c) $P_4(k) + 6Cl_2(g) \rightleftharpoons 4PCl_3(s)$

İzlenecek Yol Aktiflikleri bire eşit olduğundan denge sabiti ifadesinde saf katılar ve saf sıvılar yazılmaz.

Çözüm (a) $(NH_4)_2Se$ bir katı olduğundan, K_d denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılır:

$$K_d = [NH_3]^2[H_2Se]$$

Alternatif olarak, K_p denge sabiti ifadesini NH_3 ve H_2Se'nin kısmi basınçları cinsinden de yazabiliriz.

$$K_P = P^2_{NH_3}P_{H_2Se}$$

(b) Burada AgCl katı olduğundan denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$K_d = [Ag^-][Cl^-]$$

Tepkimede gaz olmadığından K_p ifadesi yazılamaz.

(c) Dikkat edilirse, P_4 bir katı ve PCl_3 ise bir sıvı olduğundan denge sabiti ifadesinde yer almazlar. Böylece K_d aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$K_d = \frac{1}{[Cl_2]^6}$$

Alternatif olarak, denge sabitini Cl_2'nin basıncı cinsinden de yazabiliriz:

$$K_P = \frac{1}{P^6_{Cl_2}}$$

Benzer problem: 14.8.

Alıştırma Nikeli diğer safsızlıklarından ayırmak için kullanılan nikel tetrakarbonil oluşumu tepkimesi için K_d ve K_p denge sabiti ifadelerini yazınız.

$$Ni(k) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Örnek 14.6

Aşağıdaki heterojen dengede CO_2'nin 800°C'deki basıncı 0,236 atm olduğuna göre,

$$CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$$

(a) K_p ve (b) K_d değerlerini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Saf katıların denge sabiti ifadesinde yer almayacağını hatırlayınız. K_p ve K_d arasındaki ilişki Eşitlik 14.5'de verilmiştir.

(Devamı)

Çözüm (a) Eşitlik 14.8 kullanılarak

$$K_P = P_{CO_2}$$
$$= 0.236$$

(b) Eşitlik 14.5'den

$$K_P = K_d(0.0821\,T)^{\Delta n}$$

olduğu bilinmektedir.

Bu durumda T = 800 + 273 = 1073 K ve $\Delta n = 1$ değerlerini eşitlikte yerine yazarsak

$$0.236 = K_d(0.0821 \times 1073)$$
$$K_d = 2.68 \times 10^{-3}$$

Benzer problem: 14.22.

Alıştırma 395 K'de gerçekleşen aşağıdaki denge tepkimesinde her bir gazın kısmi basıncı 0.265 atm olduğuna göre K_p ve K_d değerlerini hesaplayınız.

$$NH_4HS(k) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdakı tepkımelerden hangısinde K_d değeri K_p'ye eşittir?

(a) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$

(b) $2H_2O_2(suda) \rightleftharpoons 2H_2O(s) + O_2(g)$

(c) $PCl_3(g) + 3NH_3(g) \rightleftharpoons 3HCl(g) + P(NH_2)_3(g)$

Çoklu Dengeler

Şimdiye kadar incelenen tepkimeler nispeten basit idi. Daha karmaşık bir durumu ise, denge sistemindeki bir ürünün ikinci bir denge sürecinde tepkimeye girdiği durumdur:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$
$$C + D \rightleftharpoons E + F$$

İlk tepkimede oluşan C ve D ürünleri, tekrar tepkimeye girerek E ve F ürünlerini oluşturular. Böyle bir dengede iki ayrı denge sabiti ifadesi yazılabilir:

$$K'_d = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

ve

$$K''_d = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

Net tepkime, yukarıdaki iki tepkimenin toplamından elde edilir.

	$A + B \rightleftharpoons C + D$	K'_d
	$C + D \rightleftharpoons E + F$	K''_d
Toplam tepkime:	$A + B \rightleftharpoons E + F$	K_d

Toplam tepkime için K_d ifadesi

$$K_d = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Aynı ifade K'_d ve K''_d ifadelerini çarparak da bulunabilir:

$$K'_d K''_d = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Buna göre,

$$K_d = K'_d K''_d \qquad (14.9)$$

Şimdi çoklu dengeler hakkında daha önemli bir tanımlama yapabiliriz: Bir tepkime iki veya daha fazla tepkimenin toplamı şeklinde verilebiliyorsa, toplam tepkimenin denge sabiti her bir tep*kimenin denge sabitlerinin çarpımı ile verilebilir*.

Çoklu dengelere en yaygın örnek olarak diprotik asitlerin sulu çözeltideki iyonlaşmaları verilebilir. Karbonik asit (H_2CO_3) için 25°C'de aşağıdaki denge sabitleri tespit edilmiştir:

$$H_2CO_3(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + HCO_3^-(suda) \quad K'_d = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4{,}2 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^-(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + CO_3^{2-}(suda) \quad K''_d = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}8 \times 10^{-11}$$

Net tepkime bu iki tepkimenin toplamıdır.

$$H_2CO_3(suda) \rightleftharpoons 2H^+(suda) + CO_3^{2-}(suda)$$

Bu tepkimenin K_d denge sabiti şöyle yazılabilir:

$$K_d = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

Eşitlik 14.9 kullanılarak aşağıdaki sonuca ulaşılabilir:

$$\begin{aligned} K_d &= K'_d K''_d \\ &= (4{,}2 \times 10^{-7})(4{,}8 \times 10^{-11}) \\ &= 2{,}0 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki tepkime için size denge sabiti değeri verilmektedir.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Buna göre sizden aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplamanız istenmektedir.

$$N_2(g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Buna göre, başka hangi denge sabiti değerinin (bir başka tepkime için) bilinmesine ihtiyaç vardır? Bütün dengelerin aynı sıcaklıkta gerçekleştiğini farz ediniz.

K İfadesi ve Denge Eşitliği

Bu kesimi sonuçlandırmadan önce, denge sabitlerini yazmada kullanılan iki önemli kuralı hatırlamak gerekir:

1. Tersinir bir tepkimenin eşitliği zıt yönde yazılırsa, denge sabiti orijinal denge sabitinin tersi olur. Buna göre, NO_2–N_2O_4 dengesini aşağıdaki şekilde yazarsak,

x' in tersi 1/x'dir

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

25°C'de denge ifadesi şöyledir.

$$K_d = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4{,}63 \times 10^{-3}$$

Ancak bu denge aşağıdaki gibi de verilebilir:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

Bu durumda denge sabiti şöyle yazılır:

$$K'_d = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{K_d} = \frac{1}{4{,}63 \times 10^{-3}} = 216$$

Görüldüğü gibi $K_d = 1/K'_d$ veya $K_d K'_d = 1{,}00$'dır. Hem K_d hem de K'_d geçerli denge sabıtıdır. Ancak NO_2-N_2O_4 sistemi için denge eşitliğinin nasıl yazıldığını belirtmeden. denge sabıtının $4{,}63 \times 10^{-3}$ veya 216 olduğunu söylemek anlamsızdır.

2. K denge sabıtının değeri, denge eşitliğinin nasıl denkleştirildiğine de bağlıdır. Aynı tepkimenin aşağıdaki gibi farklı şekildeki denkleştirilmesi göz önüne alınırsa:

$$\tfrac{1}{2}N_2O_4(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad K'_d = \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]^{\frac{1}{2}}}$$

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad K_d = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Üslere bakıldığında $K'_d = \sqrt{K_d}$, olduğu görülür. Çizelge 14.1'de $K_d = 4{,}63 \times 10^{-3}$ olarak verildiğinden, $K'_d = 0{,}0680$ olur.

Kütle etkisi yasası uyarınca, denge sabıtı ifadesindeki her bir derişimin üssü onun tepkimedeki stokiyometrik katsayısına eşit alınır. Buna göre, bir kimyasal tepkimenin stokiyometrik katsayıları iki katına çıkartılırsa, buna karşılık gelen denge sabıtı orijinal değerin karesine, eşıtlık katsayıları üç katına çıkartılırsa, buna karşılık gelen denge sabıtı de orijinal değerin küpüne eşit vb. olur. NO_2 -N_2O_4 örneğinde bir kez daha görüldüğü gibi. denge sabıtının sayısal değerini verebılmek için kımyasal eşıtlığın yazılması gerekmektedir.

Örnek 14.7'de aynı tepkimenin farklı şekılde denkleştirılmesiyle elde edılen durumları için denge sabitlerinin yazılması irdelenmiştir.

Örnek 14.7

Amonyak üretim tepkimesi aşağıda görüldüğü gibi farklı şekillerde yazılabilir:

(a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

(b) $\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

(c) $\tfrac{1}{3}N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons \tfrac{2}{3}NH_3(g)$

(Devamı)

Her bir tepkime için denge sabiti ifadesini yazınız. (Tepkime türlerinin derişimlerini mol/L alınız.)

(d) Denge sabitleri birbiri ile nasıl ilişkilendirilebilir?

İzlenecek Yol Aynı tepkime sistemi için, üç farklı ifade verilmiştir. Denge sabiti ifadesinin, tepkimenin stokiyometrik olarak nasıl denkleştirildiğine bağlı olduğunu unutmamak gerekir.

Çözüm

(a) $$K_a = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

(b) $$K_b = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{\frac{1}{2}}[H_2]^{\frac{3}{2}}}$$

(c) $$K_c = \frac{[NH_3]^3}{[N_2]^3[H_2]}$$

(d) $$K_a = K_b^2$$
$$K_a = K_c^3$$
$$K_b^2 = K_c^3 \quad \text{veya} \quad K_b = K_c^{\frac{3}{2}}$$

Benzer problem: 14.20.

Alıştırma Aşağıdaki her bir tepkime için K_d denge sabiti ifadesini yazınız ve bunların birbiriyle bağıntısını gösteriniz: (a) $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$ (b) $O_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}O_3(g)$.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki denge sabiti ifadesini kullanarak, gaz fazı tepkimesi için denkleştirilmiş bir kimyasal eşitlik yazınız.

$$K_d = \frac{[NH_3]^2[H_2O]^4}{[NO_2]^2[H_2]^7}$$

Denge Sabiti İfadelerinin Yazılması ile İlgili Kuralların Özeti

1. Tepkimedeki türlerin derişimleri yoğun fazda mol/L, gaz fazında ise mol/L veya atm cinsinden verilir. K_d ile K_p arasındaki basit ilişki Eşitlik 14.5'de verilmiştir.
2. Denge sabiti ifadelerinde saf katıların, saf sıvıların (heterojen dengelerde) ve çözücülerin (homojen dengelerde) derişimleri yer almaz.
3. Denge sabiti (K_d veya K_p) birimsiz bir niceliktir.
4. Denge sabitinin sayısal değeri verilirken, denkleştirilmiş eşitlik ve sıcaklık belirtilmelidir.
5. Bir tepkime iki veya daha fazla tepkimenin toplamı şeklinde ifade ediliyorsa, toplam tepkime için denge sabiti, her bir tepkimenin denge sabitlerinin çarpımı şeklinde verilir.

14.3 Kimyasal Kinetik ve Kimyasal Denge Arasındaki İlişki

Eşitlik 14.2'de tanımlandığı gibi, K denge sabiti, verilen sıcaklıkta bileşenlerin denge derişimlerindeki değişimlere bağlı olmaksızın sabittir. Kimyasal tepkimelerin kinetiği incelenerek bunun neden böyle olduğu ve daha fazlası öğrenilebilir.

Aşağıdaki tersinir tepkimenin gerçekleşme mekanizmasının her iki yönde de tek bir *basit basamakta* olduğunu farz edelim:

Tepkime mekanizmalarını gözden geçirmek için Kesim 13.5'e bakınız.

$$A + 2B \underset{k_g}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} AB_2$$

İleri yöndeki hız,

$$\text{hız}_i = k_i[A][B]^2$$

ve geri yöndeki hız.

$$\text{hız}_i = k_i[AB_2]$$

ifadeleri ile verilir. Eşitliklerdeki k_i ve k_g, ileri ve geri yöndeki tepkimelerin hız sabitleridir. Dengede net bir değişim olmayacağından, bu iki hız birbirine eşit olmalıdır:

$$\text{hız}_g = \text{hız}_g$$

veya,

$$k_i[A][B]^2 = k_g[AB_2]$$

$$\frac{k_i}{k_g} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Verilen bir sıcaklıkta k_i ve k_g sabit olduğundan, oranları da sabit olup bu oran denge sabiti K_d'ye eşittir.

$$\frac{k_i}{k_g} = K_d = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Buna göre, bu oranı oluşturan niceliklerin kendileri de verilen sıcaklıkta sabit olduğundan, K_c değeri denge derişimlerine bakılmaksızın her zaman k_i/k_g'ye eşittir. Hız sabitleri sıcaklığa bağlı olduğundan [bak. Eşitlik (13.11)] denge sabiti de sıcaklığa bağlıdır.

Şimdi ise aynı tepkimenin birden fazla basit basamağı içeren bir mekanizma ile gerçekleştiğini farz edelim. Örneğin bu tepkime aşağıda olduğu gibi iki basamaklı bir mekanizma ile gerçekleşsin:

$$\textit{Basamak 1:} \quad 2B \underset{k_g'}{\overset{k_i'}{\rightleftharpoons}} B_2$$

$$\textit{Basamak 2:} \quad A + B_2 \underset{k_g''}{\overset{k_i''}{\rightleftharpoons}} AB_2$$

$$\textit{Net tepkime:} \quad A + 2B \rightleftharpoons AB_2$$

Bu örnek , Kesim 14.2'de tartışılan çoklu dengelere bir örnektir. Denge sabitleri için aşağıdaki ifadeler yazılır:

$$K' = \frac{k_i'}{k_g'} = \frac{[B_2]}{[B]^2} \tag{14.10}$$

$$K'' = \frac{k_i''}{k_g''} = \frac{[AB_2]}{[A][B_2]} \tag{14.11}$$

Eşitlik 14.10 ile Eşitlik 14.11 çarpılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$K'K'' = \frac{[B_2][AB_2]}{[B]^2[A][B_2]} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Net tepkime için aşağıdaki ifade yazılabilir:

$$K_d = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} = K'K''$$

K' ve K'' sabit olduğundan. K_d'de sabittir. Tepkime genelleştirilirse:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Bu tepkimenin tek basamak ve çok basamaklı mekanizma üzerinden yürümesinden bağımsız olarak, denge sabıtı ifadesi Eşitlik 14.2'de verilen kütle etkisi yasasına göre şöyle yazılabilir:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

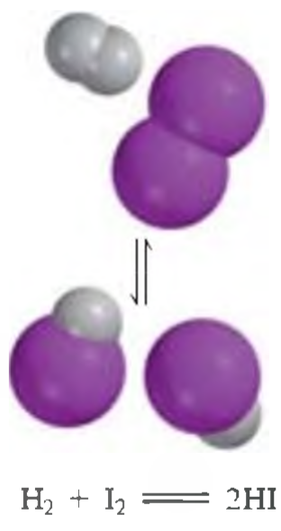
Özet olarak. kimyasal kinetik açısından bir kimyasal tepkimenin denge sabiti, ileri ve geri yöndeki tepkimelerin hız sabitleri oranı cinsinden yazılabilir. Bu analiz, denge sabitinin neden bir sabit olduğunu ve değerinin neden sıcaklıkla değiştiğini açıklamaktadır.

Kavramların Değerlendirilmesi

$A \rightleftharpoons B + C$ tepkimesi için 80°C'deki K_d denge sabiti $4{,}8 \times 10^{-2}$ dir. Bu tepkime için ileri yöndeki hız sabıtı $3{,}2 \times 10^{2}\ s^{-1}$ ise, geri yöndeki hız sabitini hesaplayınız.

14.4 Denge Sabiti Bize Neyi İfade Eder?

Belirli bir tepkime için. bilinen denge derişimleri kullanılarak denge sabitinin hesaplanabileceğini gördük. Denge sabıtının değeri bilindikten sonra, Eşitlik 14.2 kullanılarak bilinmeyen denge derişimleri hesaplanabilir. Bunu yaparken sıcaklık değişmediği sürece, denge sabıtının sabit olduğunu akılda tutmak gerekir. Genel olarak, denge sabitinin büyüklüğü tepkimenin dengeye ulaşmak için hangi yönde ilerleyeceği hakkında fikir verir. Ayrıca denge sabıtı ifadesi, tepkimede dengeye ulaşıldıktan sonra denge derişimlerinin hesaplanmasını da mümkün kılar. Denge sabitinin bu amaçlarla kullanımı bu kesimde açıklanacaktır.



$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

Tepkime Yönünün Belirlenmesi

Moleküler hidrojen ve moleküler iyottan hidrojen, iyodürün gaz fazında oluşumu tepkimesinin 430°C'de K_d denge sabıtı 54,3'dür.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Belirli bir deneyde 1,00 L'lik bir kaba, 430°C'de 0.243 mol H_2, 0,146 mol I_2 ve 1,98 mol HI doldurulıyor. Net tepkime ürünler mi, yoksa tepkenler mi yönünde olacaktır?



Şekil 14.5 *Tersinir bir tepkimenin dengeye ulaşma yönü, Q_d ve K_d'nin bağıl büyüklüklerine bağlıdır. K_d verilen bir sıcaklık için sabit olmasına rağmen, Q_d'nin değeri tepkenler ve ürünlerin miktarına bağlı olarak değişir.*

Denge sabıtı ıfadesinde başlangıç derişimlerini yerine yazalım.

$$\frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(1{,}98)^2}{(0{,}243)(0{,}146)} = 111$$

Burada 0 alt indisi başlangıç derişimini (dengeye ulaşılmadan önceki) gösterir. $[HI]_0^2/[H_2]_0[I_2]_0$ oranı K_c'den büyük olduğundan, sistem dengede değildir.

Dengedeki derişim haricinde değerler kullanılarak Q aynen K gibi hesaplanır, unutmayınız.

Yukarıdaki HI oluşum tepkimesinde olduğu gibi, dengeye ulaşmamış tepkimeler için denge sabıtı yerine başlangıç derişimleri denge sabıtı ifadesinde yazılarak ***tepkime oranı (Q_d)*** elde edilir. Dengeye ulaşmak için net tepkimenin hangi yöne ilerleyeceğini belirleyebilmek için Q_d ve K_d değerleri birbiriyle kıyaslanır. Olası üç durum aşağıda verilmiştir:

- $Q_d < K_d$ Ürünlerin başlangıç derişimlerinin tepkenlere oranı çok küçüktür. Dengeye ulaşmak için tepkenler ürünlere dönüşmelidir. Sistem dengeye ulaşmak için soldan sağa doğru ilerler (tepkenler harcanır, ürünler oluşur).
- $Q_d = K_d$ Başlangıç derişimleri denge derişimleridir. Sistem dengededir.
- $Q_d > K_d$ Ürünlerin başlangıç derişimlerinin tepkenlere oranı çok büyüktür. Dengeye ulaşmak için, ürünler tepkenlere dönüşmelidir. Sistem dengeye ulaşmak için sağdan sola doğru ilerler (ürünler harcanır tepkenler oluşur).

Şekil 14.5, K_d ile Q_d'nin bir kıyaslamasını göstermektedir.

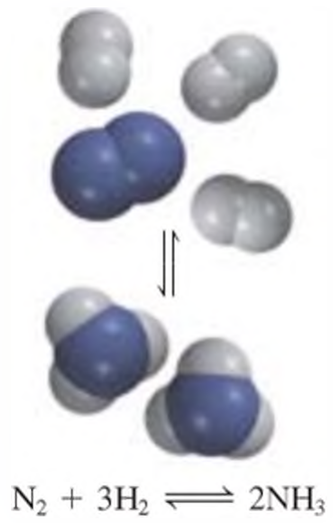
Örnek 14.8'de, dengeye ulaşmak için net tepkimenin yönünün belirlenmesinde, Q_d değerinin nasıl yardımcı olduğu anlatılmaktadır.

Örnek 14.8

Bir tepkimenin başlangıcında 3,5 L'lik bir kaba 375°C'de 0,249 mol N_2, $3{,}21 \times 10^{-2}$ mol H_2 ve $6{,}42 \times 10^{-4}$ mol NH_3 konuluyor. Bu sıcaklıktaki K_c denge sabitinin değeri 1,2 ise, sistemin dengede olup olmadığına karar veriniz. Dengede değil ise, net tepkimenin hangi yönde ilerleyeceğini belirleyiniz.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

(Devamı)



İzlenecek Yol Bilinen hacimdeki(litre) bir kapta, gazların başlangıç miktarları(mol) verildiğine göre, bunların molar derişimleri ve tepkime oranı Q_d hesaplanabilir. Q_d ile K_d'nin büyüklüklerinin kıyaslanması sistemin dengede olup olmadığı ve değil ise net tepkimenin hangi yöne doğru ilerleyeceği hakkında bilgi verir.

Çözüm Tepkimeye giren türlerin başlangıç derişimleri aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$[N_2]_0 = \frac{0{,}249 \text{ mol}}{3{,}50 \text{ L}} = 0{,}0711\ M$$

$$[H_2]_0 = \frac{3{,}21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3{,}50 \text{ L}} = 9{,}17 \times 10^{-3}\ M$$

$$[NH_3]_0 = \frac{6{,}42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3{,}50 \text{ L}} = 1{,}83 \times 10^{-4}\ M$$

Daha sonra Q_d için şöyle yazabiliriz:

$$Q_d = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} = \frac{(1{,}83 \times 10^{-4})^2}{(0{,}0711)(9{,}17 \times 10^{-3})^3} = 0{,}611$$

$Q_d(0{,}611) < K_d(1{,}2)$ olduğundan, sistem dengede değildir. Net tepkime NH_3 derişimini artıracak, N_2 ve H_2 derişimlerini azaltacak yönde ilerleyecektir. Bu durum net tepkimenin dengeye ulaşıncaya kadar soldan sağa doğru ilerleyeceğini gösterir.

Alıştırma Sarımsı-portakal rengi nitrozil klorürün nitrik oksit ve moleküler klordan oluşumu tepkimesi için

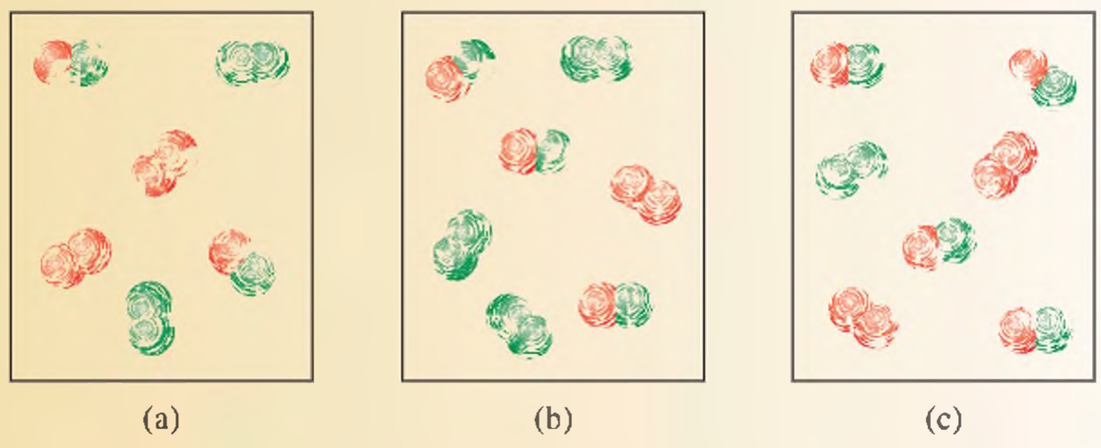
$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$$

35°C'de K_d denge sabiti $6{,}5 \times 10^4$ tür. Bir deneyde, $2{,}0 \times 10^{-2}$ mol NO, $8{,}3 \times 10^{-3}$ mol Cl_2 ve 6,8 mol NOCl 2.0 L cam balonda karıştırılıyor. Sistem dengeye ulaşmak için hangi yönde ilerler?

Benzer problemler: 14.39, 14.40.

Kavramların Değerlendirilmesi

$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ tepkimesi için belirli bir sıcaklıkta K_d denge sabitinin değeri 3'tür. Aşağıdaki çizimlerden hangisi dengedeki tepkime durumunu gösterir? Dengede olmayan karışımların dengeye ulaşması için net tepkime hangi yönde ilerler?



(a) (b) (c)

Denge Derişimlerinin Hesaplanması

Belirli bir tepkimenin denge sabiti bilindiğinde başlangıç derişimlerinden faydalanarak denge karışımındaki derişimler hesaplanabilir. Genellikle, tepkenlerin başlangıç derişimleri verilir. Polar olmayan bir hidrokarbon çözücüdeki, *cis*-stilben ve *trans*-stilben gibi iki organik bileşikten oluşan aşağıdaki sistemi düşünelim (Şekil 14.6):

$$\textit{cis}\text{-stilben} \rightleftharpoons \textit{trans}\text{-stilben}$$

200°C'de bu sistemin denge sabiti(K_d) değeri 24,0'dür. Tepkimenin başlangıcında sadece 0,850 mol/L stilben bulunsun. Dengedeki *cis*-stilben ve *trans*-stilben derişimleri nasıl hesaplanır? Tepkime stokiyometrisinden görüleceği gibi harcanan *cis*-stilben'in her bir molüne karşılık 1 mol *trans*-stilben oluşur. *Trans*-stilben'in denge derişimini x olarak (mol/L) aldığımızda, *cis*-stilben'in dengedeki derişimi (0,850 − x) mol/L olur. Derişimlerdeki değişimleri aşağıdaki şekilde özetlemek daha öğreticidir:

	cis-stilben	⇌	*trans*-stilben
Başlangıç (*M*):	0,850		0
Değişim (*M*):	$-x$		$+x$
Denge (*M*):	$(0{,}850 - x)$		x

Bu yöntemle denge derişimlerinin bulunması, bazen Başlangıç, Değişim ve Denge sözcüklerinin baş harfleri alınarak BDD yöntemi olarak da isimlendirilir.

Dengede (+) işaret derişimde artmaya, (−) işaret ise azalmaya karşılık gelir. Ardından aşağıdaki şekilde denge sabiti ifadesi oluşturulur:

$$K_c = \frac{[\textit{trans}\text{-stilben}]}{[\textit{cis}\text{-stilben}]}$$

$$24{,}0 = \frac{x}{0{,}850 - x}$$

$$x = 0{,}816\ M$$

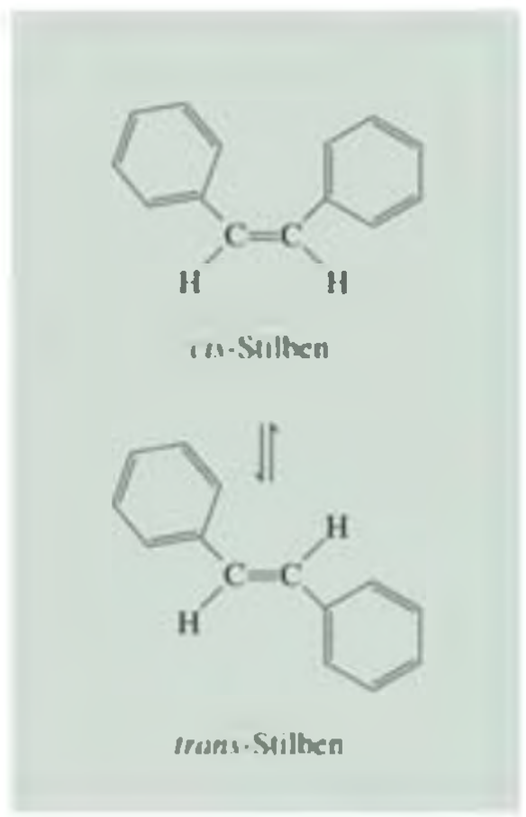
x değerini bulduktan sonra yukarıda yerlerine yazılarak, *cis*-stilben ve *trans*-stilben için denge derişimleri hesaplanır:

$$[\textit{cis}\text{-stilben}] = (0{,}850 - 0{,}816)\ M = 0{,}034\ M$$
$$[\textit{trans}\text{-stilben}] = 0{,}816\ M$$

Sonuçların doğruluğunu kontrol etmek için denge derişimleri kullanılarak K_d hesaplanabilir.

Denge sabiti problemlerinin çözümü aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Bütün türlerin denge derişimleri başlangıç derişimlerine ve tek bilinmeyen olan x ile verilir. x derişimdeki değişimi gösterir.
2. Denge sabiti ifadesi denge derişimlerine göre yazılır. Denge sabitinin değeri bilinirse, x *değeri* de hesaplanabilir.
3. x değerini hesapladıktan sonra, dengedeki bütün türlerin derişimleri hesaplanabilir. Örnekl 14.9 ve 14.10'da bu üç basamağın uygulanışı anlatılmaktadır.



Şekil 14.6 *cis-stilben ve trans-stilben arasındaki denge. Her iki molekülün de aynı molekül formülüne ($C_{14}H_{12}$) ve aynı tür bağlara sahip olduğuna dikkat ediniz. Ancak cis-stilbende benzen halkaları C=C ikili bağının aynı tarafında, H-atomları ise diğer aynı tarafında yer alırlar. Trans-stilbende, benzen halkaları C=C ikili bağına çapraz, H-atomları da bir diğer yönde çapraz yer alılar. Bu bileşikler farklı erime noktalarına ve dipol momentlere sahiptir.*

Örnek 14.9

0,500 mol H_2 ve 0,500 mol I_2 karışımı 430°C'de 1 L'lik çelik bir kabın içine konuluyor. Tepkimenin bu sıcaklıktaki denge sabiti $K_d = 54{,}3$ olduğuna göre $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ tepkimesi için dengedeki H_2, I_2 ve HI derişimlerini hesaplayınız.

(Devamı)

İzlenecek Yol Hacmi (L) bilinen bir kabın içindeki miktarlar mol cinsinden verildiğine göre, gazların başlangıç derişimleri hesaplanabilir. Başlangıçta hiç HI bulunmadığından sistem dengede değildir. Bu nedenle bir miktar H_2 ile eşit miktarda I_2 (neden eşit verildi?) tepkimeye girerek denge kurulmcaya kadar HI oluşturacaklardır.

Çözüm Denge derişimleri yukarıda anlatılan yöntem takip edilerek bulunabilir.

Adım 1. Tepkime stokiyometrisine göre 1 mol H_2, 1 mol I_2 ile tepkimeye girerek 2 mol HI oluşturur. Dengede H_2 ve I_2'den azalan miktarlar x (mol/L) ile gösterilirse, HI derişimi $2x$ olmalıdır. Derişimlerdeki değişiklikler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

	H_2	+	I_2	⟶	2HI
Başlangıç (M):	0,500		0,500		0,000
Değişim (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Denge (M):	$(0{,}500 - x)$		$(0{,}500 - x)$		$2x$

Adım 2: Denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılır:

$$K_d = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Değerler yerlerine konulduğunda aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$54{,}3 = \frac{(2x)^2}{(0{,}500 - x)(0{,}500 - x)}$$

Her iki tarafın karekökü alınarak x hesaplanır:

$$7{,}37 = \frac{2x}{0{,}500 - x}$$

$$x = 0{,}393\ M$$

Adım 3: Denge derişimleri şöyle bulunur:

$$[H_2] = (0{,}500 - 0{,}393)\ M = 0{,}107\ M$$
$$[I_2] = (0{,}500 - 0{,}393)\ M = 0{,}107\ M$$
$$[HI] = 2 \times 0{,}393\ M = 0{,}786\ M$$

Benzer problem: 14.48.

Kontrol Denge derişimleri kullanılarak K_d hesaplanıp cevabın doğruluğu kontrol edilebilir. Belirli bir sıcaklık için K_d değerinin sabit olduğunu hatırlayınız.

Alıştırma Örnek 14.9'daki tepkimeyi dikkate alarak ve 0,040 M HI başlangıç derişiminden başlayarak HI, H_2 ve I_2 için denge derişimlerini hesaplayınız.

Örnek 14.10

Örnek 14.9'da verilen aynı sıcaklıktaki aynı tepkime için, H_2, I_2 ve HI başlangıç derişimlerini sırasıyla 0,00623 M, 0.00414 M ve 0.0224 M alarak, dengeye ulaşan sistemdeki bu türlerin dengedeki derişimlerini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Başlangıç derişimleri ile tepkime oranını (Q_d) hesaplayarak, tepkimenin verilen koşullarda dengede olup olmadığı, değilse dengeye ulaşmak için hangi yöne doğru ilerleyeceğine karar verilir. Q_d ile K_d'nin kıyaslanmasıyla, sistem dengeye ulaşırken tepkenlerin (H_2 ve I_2) derişiminde mi yoksa ürünün (HI) derişiminde mi bir azalmanın olacağına karar verilebilir.

(Devamı)

Çözüm Önce Q_d hesaplanır:

$$Q_d = \frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(0,0224)^2}{(0,00623)(0,00414)} = 19,5$$

Q_d değeri (19,5) < K_d değeri (54,3) olduğundan, dengeye ulaşmak için tepkime soldan sağa doğru ilerlemeli ve H_2 ve I_2 derişimlerinde azalma, HI derişiminde ise artma olmalıdır (bak. Şekil 14.4).

Adım 1: Dengedeki H_2 ve I_2 derişimlerindeki azalma x olursa (mol/L), tepkime stokiyometrisine göre, HI derişimindeki artma da $2x$ olur. Daha sonra şöyle yazılır:

	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2HI
Başlangıç (M):	0,00623		0,00414		0,0224
Değişim (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Denge (M):	$(0,00623 - x)$		$(0,00414 - x)$		$(0,0224 + 2x)$

Adım 2: Denge sabiti ifadesi yazılır:

$$K_d = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Değerler yerlerine konulur:

$$54,3 = \frac{(0,0224 + 2x)^2}{(0,00623 - x)(0,00414 - x)}$$

H_2 ve I_2'nin başlangıç derişimleri eşit olmadığından, üstteki örnekte olduğu gibi karekök alınarak bu ifade çözülemez. Bunun yerine önce çarpma işlemi yapılır,

$$54,3(2,58 \times 10^{-5} - 0,0104x + x^2) = 5,02 \times 10^{-4} + 0,0896x + 4x^2$$

daha sonra Eşitlik düzenlenir:

$$50,3x^2 - 0,654x + 8,98 \times 10^{-4} = 0$$

Bu eşitlik, ikinci dereceden bir eşitliktir ve $ax^2 + bx + c = 0$ çözümü Ek 4'de verildiği şekilde yapılır:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Burada $a = 50,3$, $b = -0.654$ ve $c = 8,98 \times 10^{-4}$ alınarak x için iki sonuç bulunur.

$$x = \frac{0,654 \pm \sqrt{(-0,654)^2 - 4(50,3)(8,98 \times 10^{-4})}}{2 \times 50,3}$$

$$x = 0,0114\ M \quad \text{veya} \quad x = 0,00156\ M$$

Bulunan ilk x değeri H_2 ve I_2 başlangıç derişimlerinden fazla olduğundan fiziksel olarak mümkün değildir. Bu nedenle ikinci x değeri ($x = 0,00156$ M) doğru cevabı verir. Dikkat edilirse, ikinci dereceden denklem çözümlerinde bulunan değerlerden bir tanesi her zaman için fiziksel olarak anlamsız olacağından doğru cevabı bulmak kolaydır.

(Devamı)

Adım 3: Sonuç olarak. denge derişimleri aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$[H_2] = (0{,}00623 - 0{,}00156)\ M = 0{,}00467\ M$$
$$[I_2] = (0{,}00414 - 0{,}00156)\ M = 0{,}00258\ M$$
$$[HI] = (0{,}0224 + 2 \times 0{,}00156)\ M = 0{,}0255\ M$$

Kontrol Denge derişimleri kullanılarak K_d değeri hesaplanıp yanıtın doğruluğu kontrol edilebilir. K_d değerinin belirli bir tepkime için belirli bir sıcaklıkta sabit olduğunu unutmayınız.

Benzer problem: 14.90.

Alıştırma 1280°C'de

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$$

tepkimesi için K_d denge sabitinin değeri $1{,}1 \times 10^{-3}$ dür. Başlangıç derişimleri $[Br_2] = 6{,}3 \times 10^{-2}$ M ve $[Br] = 1{,}2 \times 10^{-2}$ M alındığında, dengedeki türlerin derişimlerini hesaplayınız.

Örnek 14.9 ve 14.10'dan anlaşıldığı gibi denge sabiti ve başlangıç derişimleri bilindiğinde bir tepkimedeki tepkimeye giren türlerin tamamının denge derişimleri hesaplanabilir. Bu bilgi bir tepkimede verim hesaplanacak ise önemlidir. Örneğin, eğer Örnek 14.9'da H_2 ve I_2 tepkimesinden HI oluşumu tamamlansaydı, oluşacak HI'nın mol sayısı $2 \times 0{,}500$ mol yani 1,00 mol olacaktı. Ancak, tepkime bir denge tepkimesidir ve oluşacak HI'nın gerçek miktarı $2 \times 0{,}393$ mol = 0,786 mol'den fazla olamayacaktır. Bu da %78,6 verime karşılık gelir.

14.5 Kimyasal Dengeyi Etkileyen Faktörler

Kimyasal denge, ileri ve geri yöndeki tepkimeler arasındaki dengeyi gösterir. Pek çok durumda bu denge oldukça duyarlıdır. Deney koşullarındaki değişiklikler dengeyi bozabilir ve dengenin yönünün istenilen üründen daha fazla veya daha az oluşacak yönde değişmesine sebep olabilir. Örneğin denge konumu sağa kayar denildiğinde, net tepkimenin soldan sağa doğru ilerleyeceği anlaşılır. Deneysel olarak kontrol edilebilen değişkenler derişim. basınç, hacim ve sıcaklıktır. Bu bölümde bu faktörlerden her birinin dengedeki bir tepkime sistemini nasıl etkileyeceği tartışılacaktır. Ayrıca katalizörün dengedeki etkisi üzerinde de durulacaktır.

Le Châtelier İlkesi

Dengedeki bir sistemin derişim, basınç, hacım veya sıcaklığında bir değişim olduğunda hangi yöne ilerleyeceğini belirlemekte yararlanılan bir kural vardır. Bu kural ***Le Chatelier[1] ilkesi*** olarak bilinir. Bu ilkeye göre, *dengedeki bir sisteme dışarıdan bir etki yapılırsa, sistem bu etkiyi kısmen bertaraf edecek şekilde hareket eder ve yeni bir denge konumuna erişir.* Buradaki "etki" kelimesi, sistemin dengeden uzaklaşmasına yol açacak olan derişim. basınç, hacim veya sıcaklıktaki değişimdir. Le Chatelier ilkesi bu değişimlerin etkilerini değerlendirmede kullanılır.

Animasyon
Le Châtelier's İlkesi

[1]Henri Louis Le Chatelier (1850-1936) yılları arasında yaşamış Fransız kimyacı. Le Chatelier metalürji, çimento, cam, yakıtlar ve patlayıcılar üzerine çalışmakla kalmayıp, yeteneklerini endüstriyel yönetim alanında da göstermiştir.



(a) (b) (c) (d)

Şekil 14.7 *Dengenin yönüne derişim değişiminin etkisi. (a) $Fe(SCN)_3$ sulu çözeltisi. Çözelti kırmızı $FeSCN^{2+}$ ve sarı Fe^{3+} iyonlarının renginden dolayı bu renktedir. (b) (a)'daki çözeltiye bir miktar NaSCN eklendiğinde denge sola kayar. (c) (a) daki çözeltiye bir miktar $Fe(NO_3)_3$ eklendiğinde denge sola kayar. (d) (a)'daki çözeltiye bir miktar $H_2C_2O_4$ eklendiğinde denge sağa kayar. Burada oluşan sarı rengin nedeni $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ iyonlarıdır.*

Derişimdeki Değişimler

Demir(III) tiyosiyanat [$Fe(SCN)_3$] suda kırmızı bir renk oluşturarak kolaylıkla çözünür. Kırmızı rengin nedeni hidratlaşmış $FeSCN^{2+}$ iyonunun varlığıdır. Ayrışmamış $FeSCN^{2+}$ ile Fe^{3+} ve SCN iyonları arasında bir denge vardır:

$$\underset{\text{kırmızı}}{FeSCN^{2+}(suda)} \rightleftharpoons \underset{\text{açık sarı}}{Fe^{3+}(suda)} + \underset{\text{renksiz}}{SCN^{-}(suda)}$$

Bu çözeltiye bir miktar sodyum tiyosiyanat (NaSCN) eklenirse ne olur? Bu durumda sisteme etki eden etken, NaSCN'nin ayrışmasından gelen SCN^- iyonlarının derişimindeki artıştır. Bu etkiyi ortadan kaldırmak için bir miktar Fe^{3+} iyonları, sisteme ilave edilmiş olan SCN^- iyonları ile tepkimeye girer ve denge sola doğru kayar:

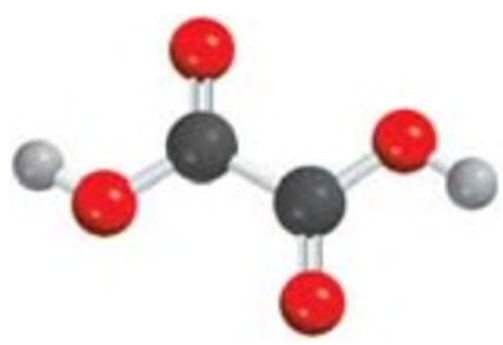
$$FeSCN^{2+}(suda) \longleftarrow Fe^{3+}(suda) + SCN^{-}(suda)$$

Na^+ ve NO_3^- iyonları renksiz izleyici iyonlardır.

Sonuç olarak, çözeltinin kırmızı rengi daha da koyulaşır (Şekil 14.7). Benzer şekilde, ilk çözeltiye demir (III) nitrat [$Fe(NO_3)_3$] ilave edilecek olursa, buradan gelecek olan Fe^{3+} iyonları dengeyi sola doğru kaydıracağından çözeltinin rengi bu durumda da daha koyulaşır.

Şimdi ilk çözeltiye bir miktar okzalik asit ($H_2C_2O_4$) ilave ettiğimizi varsayalım. Oksalik asit suda iyonlaşır ve Fe^{3+} iyonlarıyla kuvvetli bir bağ yapan okzalat iyonu $C_2O_4^{2-}$ oluşturur. Kararlı sarı renkli $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ oluşumu çözeltiden Fe^{3+} iyonlarını uzaklaştırır. Sonuç olarak, daha fazla $FeSCN^{2+}$ iyonları ayrışır ve denge sağa doğru kayar:

$$FeSCN^{2+}(suda) \longrightarrow Fe^{3+}(suda) + SCN^{-}(suda)$$



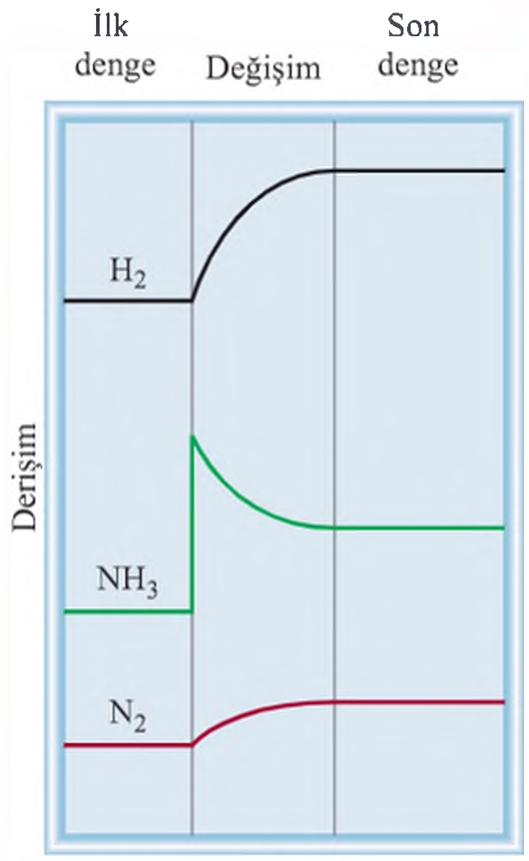
Okzalik asit bazen küvet contalarında oluşan pas veya Fe_2O_3'ü uzaklaştırmak için kullanılır.

$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ oluşumu nedeniyle kırmızı çözeltinin rengi sarıya dönecektir.

Bu deney, bütün tepken ve ürünlerin dengede bir arada bulunduğunu gösterir. İkinci olarak, ürünlerin (Fe^{3+} veya SCN^-) derişimindeki artma dengeyi sola doğru kaydırır. Ürünlerden Fe^{3+} derişimindeki azalma ise dengeyi sağa doğru kaydırır. Bu sonuçlar tıpkı Le Châtelier ilkesinin tahmin ettiği gibidir.

Le Châtelier ilkesi basitçe denge sisteminde gözlenen davranışı özetler; bu nedenle, dengedeki değişimin Le Chatelier ilkesi nedeniyle oluştuğunu söylemek yanlıştır.

Örnek 14.11'de derişim değişikliğinin denge üzerine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 14.8 *Denge karışımına NH_3 ilavesinden sonra H_2, N_2 ve NH_3 derişimlerindeki değişim. Yeni denge kurulduğunda bütün derişimler değişir, fakat sıcaklık sabit ise K_d aynı kalır.*

Örnek 14.11

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Yukarıdaki tepkimenin 720°C'de K_d denge sabitinin değeri $2{,}37 \times 10^{-3}$ dür. Bir deneydeki denge derişimleri $[N_2] = 0{,}683$ M, $[H_2] = 8{,}80$ M ve $[NH_3] = 1{,}05$ M olarak belirleniyor. Dengedeki bu karışıma bir miktar daha NH_3 ilave edilerek, derişimi 3,65 M'a çıkarıldığında (a) Le Chatelier ilkesini kullanarak, sistemin yeni bir dengeye ulaşmak için hangi yöne kayacağını tahmin ediniz. (b) Tahmininizi doğrulamak için tepkime oranını (Q_d) hesaplayarak K_d değeri ile karşılaştırınız.

İzlenecek Yol (a) Sisteme etki eden etken nedir? Sistem bu etkiyi yok etmek için nasıl davranır? (b) Bir miktar daha NH_3 ilave edildiği anda sistem artık dengede değildir. Bu noktada tepkime için Q_d nasıl hesaplanır? Q_d ile K_d büyüklüklerinin kıyaslanması net tepkimenin yönü hakkında nasıl bir bilgi verir?

Çözüm (a) Sistemin dengesini bozmak için etki eden etken NH_3 eklenmesidir. Bu etkiyi yok etmek için bir miktar NH_3 tepkimeye girerek yeni bir denge kuruluncaya kadar N_2 ve H_2 oluşturur. Bu nedenle net tepkime sağdan sola doğrudur:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longleftarrow 2NH_3(g)$$

(b) Sisteme bir miktar NH_3 ilave edildiğinde sistem artık dengede değildir. Tepkime oranı aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$Q_d = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3}$$

$$= \frac{(3{,}65)^2}{(0{,}683)(8{,}80)^3}$$

$$= 2{,}86 \times 10^{-2}$$

Q_d $(2{,}86 \times 10^{-2}) > K_d$ $(2{,}37 \times 10^{-3})$ olduğundan $Q_d = K_d$ oluncaya kadar net tepkime sağdan sola doğru ilerler.

Şekil 14.8'de tepkimeye giren türlerin derişimlerindeki değişim nitel olarak gösterilmiştir.

Alıştırma

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Yukarıdaki tepkimenin 430°C'deki denge sabiti $K_p = 1{,}5 \times 10^5$ dir. Bir deneyde, NO, O_2 ve NO_2'nin başlangıç basınçları sırasıyla $2{,}1 \times 10^{-3}$ atm, $1{,}1 \times 10^{-2}$ atm ve 0,14 atm'dir. Tepkimenin Q_p değerini hesaplayarak dengeye ulaşmak için net tepkimenin hangi yöne doğru ilerleyeceğini belirleyiniz.

Hacim ve Basınç Değişimleri

Benzer problem: 14.46.

Sıvı ve katılar sıkıştırılamadığından, yoğun fazda tepkimeye giren türlerin(sulu çözeltiler gibi) derişimi basınç değişiminden neredeyse etkilenmez. Bununla beraber, gazların derişimi basınç değişiminden oldukça fazla etkilenir. Eşitlik (5.8)'i tekrar ele alırsak:

$$PV = nRT$$

$$P = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

P ve V'nin birbiriyle ters orantılı olduğuna dikkat ediniz: Basınç arttıkça hacım ve hacim arttıkça basınç azalır. Ayrıca (n/V) terimi gazın mol/L cinsinden derişimi olup bu da basınç ile değişir.

Aşağıdakı denge sisteminin,

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

hareketli bir pistona sahip bir silindir içerisinde olduğunu farz ediniz. Sabit sıcaklıkta pistonu aşağı iterek gazların üzerindeki basınç artırılırsa ne olur? Hacim azalacağından, NO_2 ve N_2O_4 derişimleri (n/V) artar. Denge ifadesinde NO_2 derişiminin karesi alındığından, basınçtaki artış eşitliğin paymı paydadan daha fazla artırır. Bu durumda sistem artık dengede değildir. Tepkime oranı Q_d şöyle yazılır:

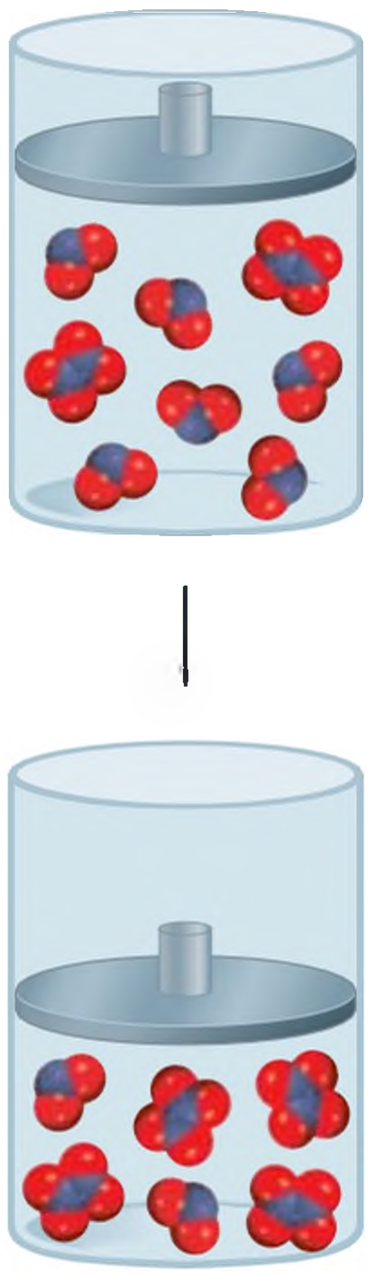
$$Q_d = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0}$$

Buna göre, $Q_d > K_d$ olur ve $Q_d = K_d$ olıncaya kadar net tepkime sola doğru kayar (Şekil 14.9). Tersine, basınçtaki azalma (hacimde artış) $Q_d < K_d$ sonucuna yol açar ve $Q_d = K_d$ olıncaya kadar net tepkime sağa doğru kayar. (Bu sonuç Le Chatelier ilkesine de uygundur).

Genelleştirirsek, basınçtakı bir artış (hacimde azalma) net tepkimeyi toplam molü azaltarak daha az mol sayısına sahip gazların olduğu yöne doğru kaydırır (yukarıdakı örnekte ters yöne kaydırır). Basınçtakı azalma (hacimde artma), net tepkimeyi toplam molü artırarak daha fazla mol sayısına sahip gazların olduğu yöne doğru kaydırır (yukarıdaki örnekte, ileri yönde kaydırır). Gazların mol sayısının değişmediği denge tepkimelerinde ise, basınç (veya hacim) değişimi dengenin konumunu etkilemez.

Bir sistemin basıncını, hacmini değiştirmeden değiştirmek mümkündür. NO_2–N_2O_4 sisteminin sabit hacimli paslanmaz çelik bir kap içinde bulunduğunu varsayınız. Kabın içindeki basınç dengedeki sisteme helyum gibi bir soy gaz ilave edilerek artırılabilir. Sabit hacimde dengedeki karışıma helyum ilavesi toplam gaz basıncını artırır ve NO_2 ve N_2O_4'nin mol kesirlerini azaltır. Ancak, her bir gazın mol kesri ile toplam basıncın çarpımından oluşan kısmi basıncı değişmez. Böyle bir durumda, soy bir gazın varlığı dengeyi etkilemez.

Örnek 14.12'de denge konumuna hacim değişiminin etkisi gösterilmiştir.



Şekil 14.9 *$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ dengesi üzerine basınç artışının etkisi.*

Örnek 14.12

Aşağıdaki denge sistemlerini göz önüne alınız:

(a) $2PbS(k) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2PbO(k) + 2SO_2(g)$

(b) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

(c) $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$

Her bir şık için, sabit sıcaklıkta basınç artışı (hacim azalması) sonucunda net tepkimenin yönünü tahmin ediniz.

İzlenecek Yol Basınçtaki değişim sadece gazların hacmini etkiler, sıkıştırılabilirlikleri az olduğundan katıları (ve sıvıları) pek etkilemez. Dengeyi bozmak için etki eden etken basınçtır. Le Chatelier ilkesine göre, sistem bu etkiyi bertaraf etmek için kendisini

(Devamı)

yeniden düzenleyecektir. Diğer bir deyişle, sistem basınç artışını azaltacak yönde hareket edecektir ve bu durum ancak mol sayısının az olduğu tarafa dengenin kayması ile gerçekleşebilir. Basıncın, gazların mol sayısı ile doğru orantılı olduğunu hatırlayınız: $PV = nRT$ olduğundan, $P \propto n$'dir.

Çözüm (a) Sadece gaz moleküllerini dikkate alınız. Dengelenmiş eşitlikte, 3 mol gaz tepken ve 2 mol gaz ürün vardır. Bu nedenle, basınç artırıldığında net tepkime ürünler yönüne (sağa) kayacaktır.

(b) Ürünlerin mol sayısı 2 ve tepkenlerin mol sayısı 1 olduğundan, net tepkime sola, tepkenler yönüne kayacaktır.

(c) Tepkenlerin mol sayısı ürünlerin mol sayısına eşittir ve basınç değişiminin denge üzerine herhangi bir etkisi olmaz.

Kontrol Bütün durumlarda öngürülenler Châtelier's ilkesi ile uyumludur.

Alıştırma Nitrozil klorür, azot oksit ve moleküler klor içeren denge tepkimesini göz önüne alınız.

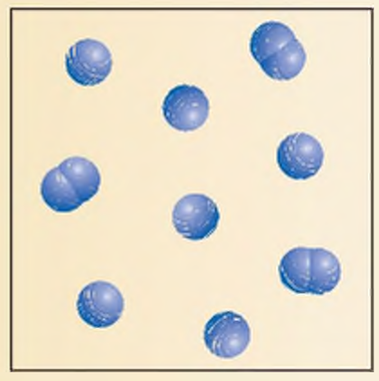
Benzer problem: 14.56.

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

Sabit sıcaklıktaki sistemde, basınç azaltılmasının (hacim artışının) net tepkimenin yönünü ne tarafa değiştireceğini belirleyiniz.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki diyagram dengedeki $2A \rightleftharpoons A_2$ gazlarının tepkimesini göstermektedir. Sabit sıcaklıkta hacim artırılarak basınç azaltıldığında, yeni dengedeki A ve A_2 derişimleri nasıl değişecektir?



Sıcaklık Değişimleri

Derişim, basınç veya hacimdeki bir değişim, tepken ve ürünlerin bağıl miktarlarını ve denge konumunu değiştirebilir, ancak denge sabitinin değerini değiştirmez. Sadece sıcaklıktaki bir değişim denge sabitini değiştirir. Bunun neden böyle olduğunu anlamak için aşağıdaki tepkimeyi göz önüne alınız:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

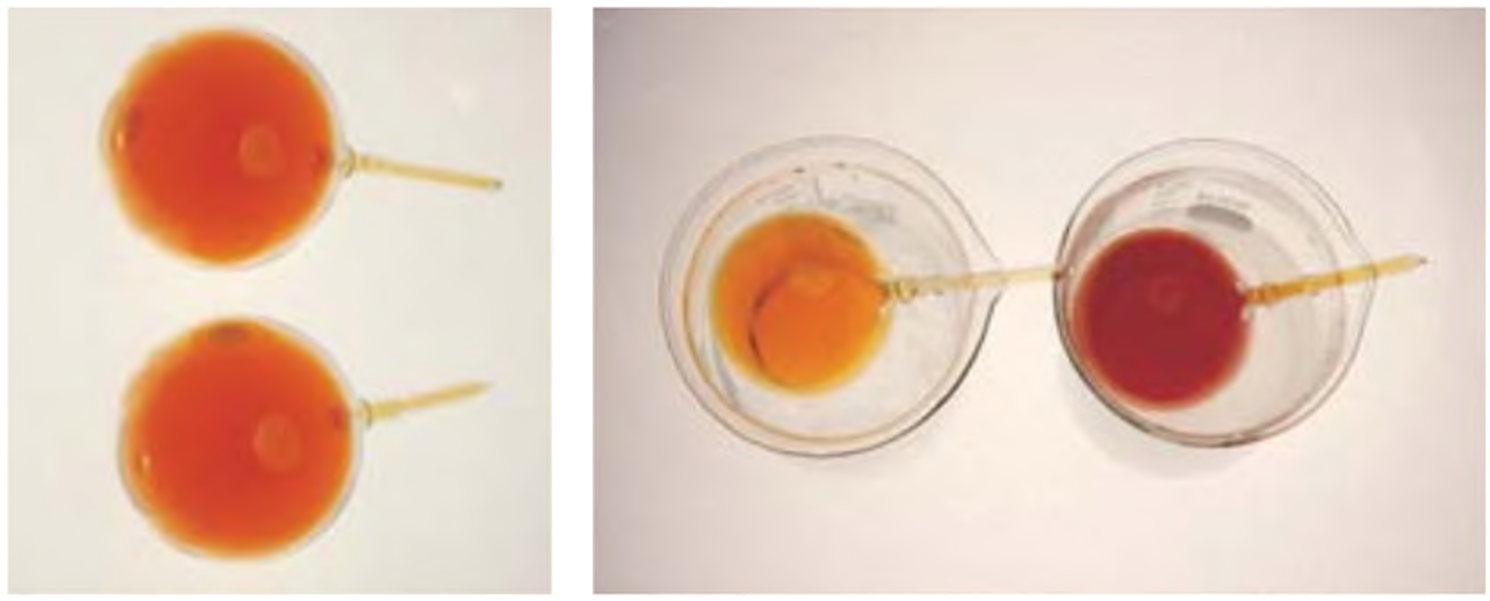
İleri yöndeki tepkime endotermiktir (ısı alan, $\Delta H^\circ > 0$):

$$\text{ısı} + N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 58{,}0 \text{ kJ/mol}$$

Buna göre, tersi yöndeki tepkime ise ekzotermiktir (ısı salan, $\Delta H^\circ > 0$):

$$2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g) + \text{ısı} \qquad \Delta H^\circ = -58{,}0 \text{ kJ/mol}$$

Belirli bir sıcaklıkta denge konumundaki bir sistemde net tepkime olmadığı için ısı etkisi sıfırdır. Isı bir kimyasal reaktif gibi düşünürse, bu durumda sıcaklıktaki bir artış ısıyı sis-



(a) (b)

Şekil 14.10 *(a) Dengede NO_2 ve N_2O_4 gazlarını içeren iki balon. (b) Balonlardan biri buzlu suya daldırılırsa N_2O_4 renksiz gazının oluşumundan dolayı (soldaki) rengi açılır. Diğer balon sıcak suya daldırılırsa, NO_2 artışından dolayı rengi koyulaşır.*

teme "ilave eder" ve sıcaklıktaki düşüş ise ısıyı sistemden"uzaklaştırır". Diğer parametrelerdeki değişikliklere benzer şekilde (derişim, basınç veya hacim), sistem ısı etkisini azaltacak yönde hareket eder. Bu nedenle sıcaklıktaki bir artış dengenin endotermik yönde ilerlemesine (denge eşitliğinde soldan sağa doğru) ve dolayısıyla $[N_2O_4]$ derişiminde azalmaya, $[NO_2]$ derişiminde artmaya neden olur. Sıcaklıktaki bir azalma ise tepkimenin ekzotermik yönde ilerlemesine (denge eşitliğinde sağdan sola doğru) ve buna göre $[NO_2]$ derişiminde azalmaya, $[N_2O_4]$ derişiminde artmaya neden olur. Sonuç olarak,

$$K_d = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

ile verilen denge sabiti sistem ısıtıldığında artar, soğutulduğunda ise azalır (Şekil 14.10).

Bir başka örnek olarak aşağıdaki tepkime verilebilir:

$$\underset{\text{mavi}}{CoCl_4^{2-}} + 6H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{pembe}}{Co(H_2O)_6^{2+}} + 4Cl^-$$

$CoCl_4^{2-}$ oluşumu endotermiktir. Buna göre, bu deneyi içeren çözelti ısıtıldığında, denge sola doğru kayar ve çözelti maviye döner. Soğutulduğunda ise ekzotermik tepkime yönü yani $Co(H_2O)_6^{2+}$ oluşumu tercih edilir, çözelti rengi pembeye döner (Şekil 14.11).

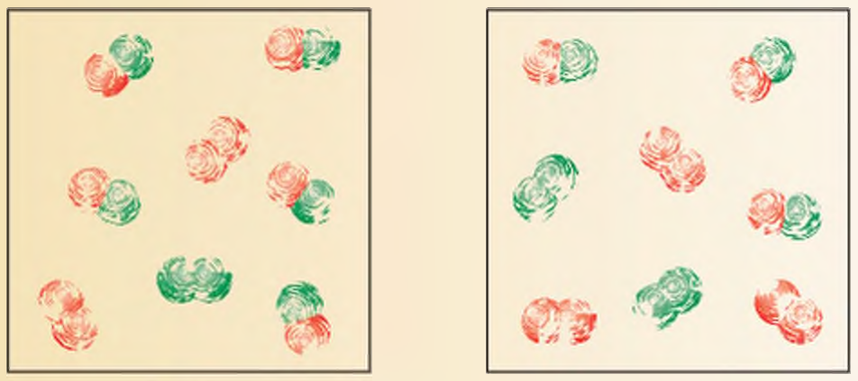
Özet olarak, ısı artışı *endotermik tepkimeyi, ısı azalışı ise ekzotermik tepkimeyi daha ileriye doğru yürütür.*



Şekil 14.11 *(Sol) Isıtma, mavi renkli $CoCl_4^{2-}$ iyonunun oluşumunu artırır. (Sağ) Soğutma, pembe renkli $Co(H_2O)_6^{2+}$ iyonunun oluşumunu artırır.*

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki diyagram iki farklı sıcaklıkta ($T_2 > T_1$) dengede olan $X_2 + Y_2 \rightleftharpoons 2XY$ tepkimesini göstermektedir. Tepkime endotermik mi yoksa ekzotermik midir?



T_1 T_2

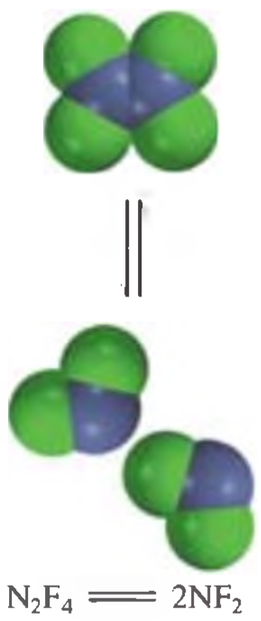
Katalizör Etkisi

Katalizörün tepkimeyi daha düşük aktifleşme enerjili bir yoldan ilerleterek tepkime hızını artırdığı bilinmektedir (Kesim 13.6). Bununla birlikte, Şekil 13.23'de gösterildiği gibi, katalizör hem ileri yöndeki hem de geri yöndeki tepkimenin aktifleşme enerjisini aynı ölçüde azaltır. Bu nedenle, bir katalizörün varlığı denge sabitinin değerini değiştirmez. Yani, katalizör bir denge sisteminin konumunu değiştirmez. Henüz dengede olmayan bir tepkime karışımına katalizör ilavesi, sistemin daha kısa sürede dengeye ulaşmasına yol açar. Aynı denge karışımı katalizör olmadan da elde edilebilirdi, fakat bunun oluşması çok daha uzun zaman alırdı.

Denge Yönünü Etkileyen Faktörlerin Özeti

Dengedeki bir kimyasal tepkimeyi etkileyen dört değişik yolu inceledik. Ancak, bu dört etkenden denge sabiti değerini sadece sıcaklığın değiştirdiğini unutmamak oldukça önemlidir. Derişim, basınç ve hacimdeki değişimler tepkime karışımının denge derişimlerini değiştirebilir, ancak sıcaklık sabit olduğu müddetçe denge sabitinin değerini değiştiremez. Katalizör tepkime sürecini hızlandırır, fakat denge sabiti ve tepkimeye giren türlerin denge derişimlerini değiştiremez. Denge süreçleri üzerine değiştirilen koşulların etkileri iki süreç esas alınarak s. 653 ve 654'teki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçalarında tartışılmıştır.

Sıcaklık, derişim, basınç ve soy gaz ilavesinin dengedeki bir sistem üzerine etkileri Örnek 14.13'te incelenmiştir.



$N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$

Örnek 14.13

Diazot tetraflorür (N_2F_4) ve azot diflorür (NF_2) arasında aşağıda verilen denge tepkimesini ele alınız:

$$N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2NF_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 38{,}5 \text{ kJ/mol}$$

(a) Tepkime karışımı sabit hacimde ısıtıldığında, (b) sabit sıcaklık ve hacimde bir miktar N_2F_4 gazı tepkime karışımından uzaklaştırıldığında, (c) sabit sıcaklıkta tepkime karışımının üzerindeki basınç azaltıldığında ve (d) tepkime karışımına bir katalizör ilave edildiğinde dengede olabilecek değişiklikleri belirleyiniz.

(Devamı)

KİMYA
İş Başında

Yüksek İrtifalarda Yaşam ve Hemoglobin Üretimi

İnsan vücudunda, fizyolojik sağlığın gerçekleşebilmesi için sayısız kimyasal dengenin korunması gerekir. Çevre koşulları değiştiğinde, vücudun düzgün çalışabilmesi ve fonksiyonlarını yerine getirebilmesi için değişen koşullara uyum sağlaması gerekir. Ani yükseklik değişikliklerinde vücudumuzun yaşadıkları buna bir örnek olarak verilebilir. Deniz seviyesindeki San Francisco'dan rakımı 2.3 km olan Mexico City'ye uçmak veya 3 km yükseklikteki bir dağa iki günde tırmanmak baş ağrısı, mide bulantısı, aşırı yorgunluk ve başka rahatsızlıklara yol açabilir. Bütün bu belirtiler hipoksi adı verilen, vücut dokularına yetersiz oksijen gelmesinin bir sonucudur. Ciddi durumlarda, hasta koma durumuna girebilir ve acil müdahale edilmezse ölebilir. Ancak, bir kişi haftalar veya aylar boyunca yüksek rakımlı yerlerde yaşarsa, atmosferdeki düşük oksijen miktarına vücudu alışır, yükseklik rahatsızlığından kurtulur. Böylece, vücut fonksiyonları da normal olarak çalışmaya devam eder.

Kanda oksijen taşıyan hemoglobin molekülü (Hb) ile oksijen arasındaki tepkime karmaşık bir tepkimedir. Ancak aşağıdaki gibi basitleştirilerek verilebilir:

$$Hb(suda) + O_2(suda) \rightleftharpoons HbO_2(suda)$$

Burada HbO_2 oksihemoglobin olup, dokulara oksijen taşıyan hemoglobin-oksijen kompleksidir. Denge sabiti şöyle yazılabilir:

$$K_c = \frac{[HbO_2]}{[Hb][O_2]}$$

Deniz seviyesindeki 0,2 atm kısmi basıncı ile karşılaştırıldığında, 3 km rakımda oksijenin kısmi basıncı sadece 0,14 atm civarındadır. Le Chatelier ilkesine göre, oksijen derişimindeki azalma, yukarıda verilen denge tepkimesinin yönünü sağdan sola doğru kaydırır. Bu değişim oksihemoglobin kaynağını azaltır ve hipoksiye neden olur. Yeterli zaman verildiğinde, vücut daha fazla hemoglobin molekülü üreterek bu etkiyi bertaraf eder. Denge yavaş yavaş tekrar oksihemoglobin oluşumu yönüne kayar. Vücudun temel ihtiyacını yeteri derecede karşılayabilecek hemoglobin üretimi için iki ya da üç haftaya ihtiyaç vardır. Tam kapasiteye erişim bir kaç yılı bulabilir. Araştırmalara göre, yüksek irtifalarda uzun süreli yaşayanların kanlarında, deniz seviyesinde yaşayanlara kıyasla yüzde 50 daha fazla hemoglobin bulunur!



Dağcıların Everest Dağı gibi yüksek yerlere tırmanmadan önce buranın koşullarına haftalar veya aylar boyunca hazırlık yapmaları gerekir.

İzlenecek Yol (a) İleri yöndeki tepkimenin ısı değişimi (endotermik veya ekzotermik) için ΔH° işareti ne ifade eder? (b) Bir miktar N_2F_4 uzaklaştırılması tepkime oranını (Q_c) azaltır mı yoksa artırır mı? (c) Basınç azalması sistemin hacmini nasıl değiştirir? (d) Katalizörün işlevi nedir? Dengede olmayan ve dengede olan bir sistemi nasıl etkiler?

(Devamı)



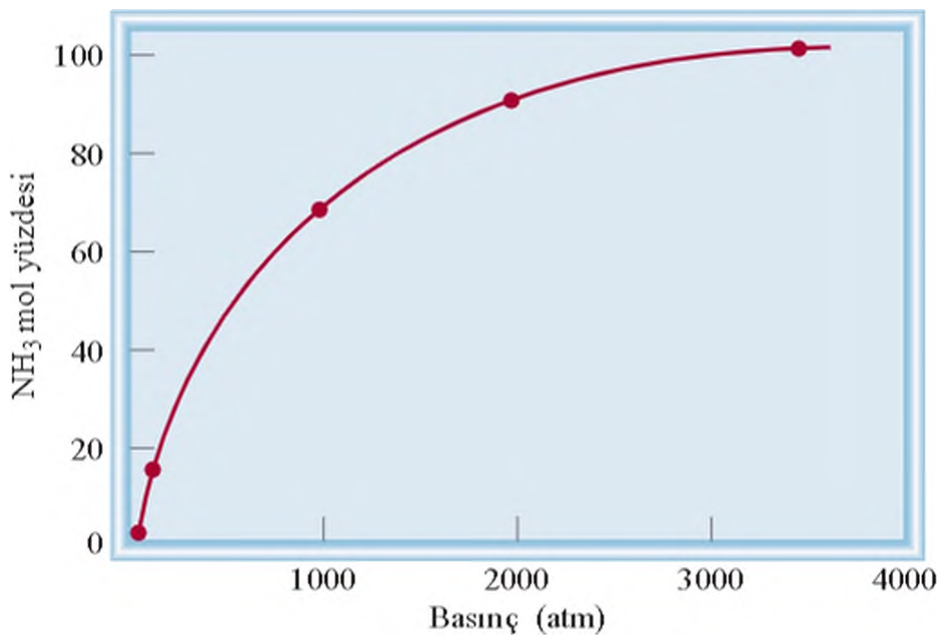
Haber Süreci

Tıpkı amonyak sentezinde olduğu gibi. endüstriyel uygulamalarda kimyasal dengeyi etkileyen faktörlerin bilinmesinin büyük bir avantajı vardır. Haber süreciyle moleküler hidrojen ve moleküler azottan amonyak sentezinde, tepkimeyi hızlandırmak için heterojen katalizör kullanılır (bak. s.603). Amonyak sentezinde verimi artırabilmek için, denge tepkimesine uygulanabilecek etkenlerin olup olmadığına bakalım.

Varsayalım, yirminci yüzyılın başlarında, sanayide çalışan bir kimyagerden hidrojen ve azottan amonyak üretimi için uygun bir süreç önermesi istenilmiş olsun. Burada kimyagerin hedefi, bir taraftan üretimin maliyetini düşük tutmak diğer taraftan da tepkime verimini yükseltmektir. İlk yapılacak iş, amonyak üretimini sağlayan denge tepkimesini yakından incelemektir:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \quad \Delta H^\circ = -92{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Hedefe ulaşmak için öne çıkan iki fikir olacaktır: İlki, 1 mol N_2 ile 3 mol H_2 tepkimeye girerek 2 mol NH_3 oluşturduğundan, tepkimenin yüksek basınçlarda yürütülmesi yüksek verime yol açabilir. Gerçekte de durum böyle olup, yanda verilen grafikte görüldüğü gibi, tepkime ortamının basıncı arttıkça NH_3 mol sayısı artar. İkincisi, ileri yöndeki tepkimenin ekzotermik olmasından dolayı sıcaklık artışının denge sabitini küçülteceği gerçeğidir. Bu nedenle, maksimum NH_3 verimi için, tepkime



Gazların toplam basıncının artırılmasıyla NH_3 mol yüzdesinin değişimi (425°C'de)

mümkün olan en düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmelidir. Sayfa 655'deki grafik, azaltılan sıcaklık ile amonyak veriminin arttığını göstermektedir. Düşük sıcaklıkta (220 K veya −53°C) gerçekleştirilen işlemler başka açılardan da tercih edilir. NH_3'ün kaynama noktası −33,5°C olup, oluşur oluşmaz sıvı faza yoğunlaşır ve tepkime ortamından güvenli bir şekilde uzaklaştırılabilir. (bu sıcaklıkta N_2 ve H_2 her ikisi de gazdır).

Çözüm (a) Uygulanan etki sisteme verilen ısıdır. $N_2F_4 \longrightarrow 2NF_2$ tepkimesinin endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) bir süreç olduğu ve çevreden ısı aldığına dikkat ediniz. Bu nedenle, ısı bir tepken olarak düşünülebilir:

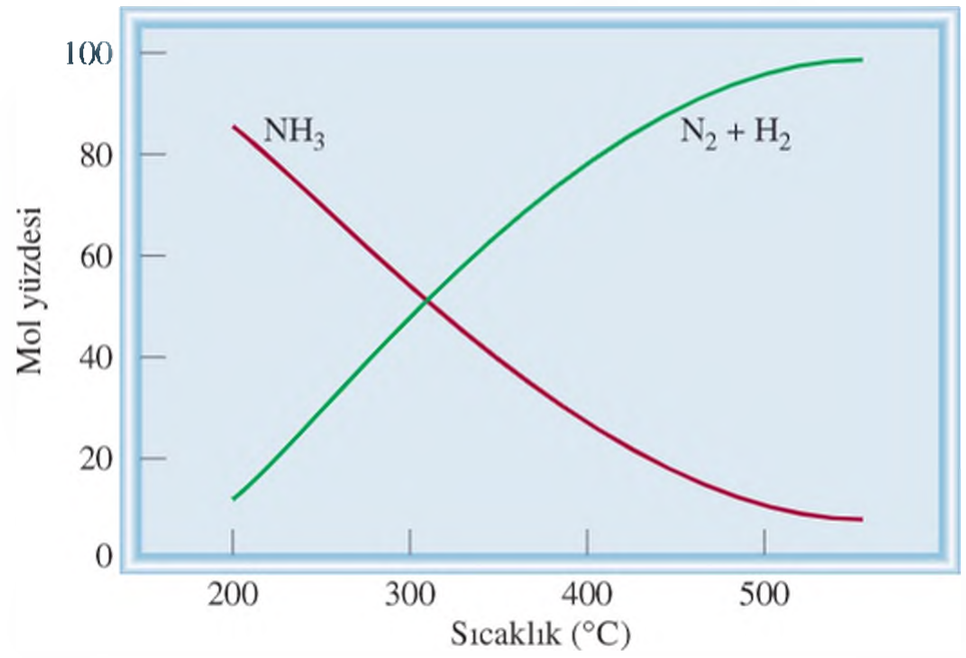
$$\text{ısı} + N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2NF_2(g)$$

Sistem kendisine verilen ısının bir kısmını uzaklaştırmak için bozunma tepkimesi yönünde (soldan sağa) ilerleyecektir. İlave edilen sıcaklık, NF_2 derişimi artıp N_2F_4 derişimi azaldığından denge sabiti de artacaktır.

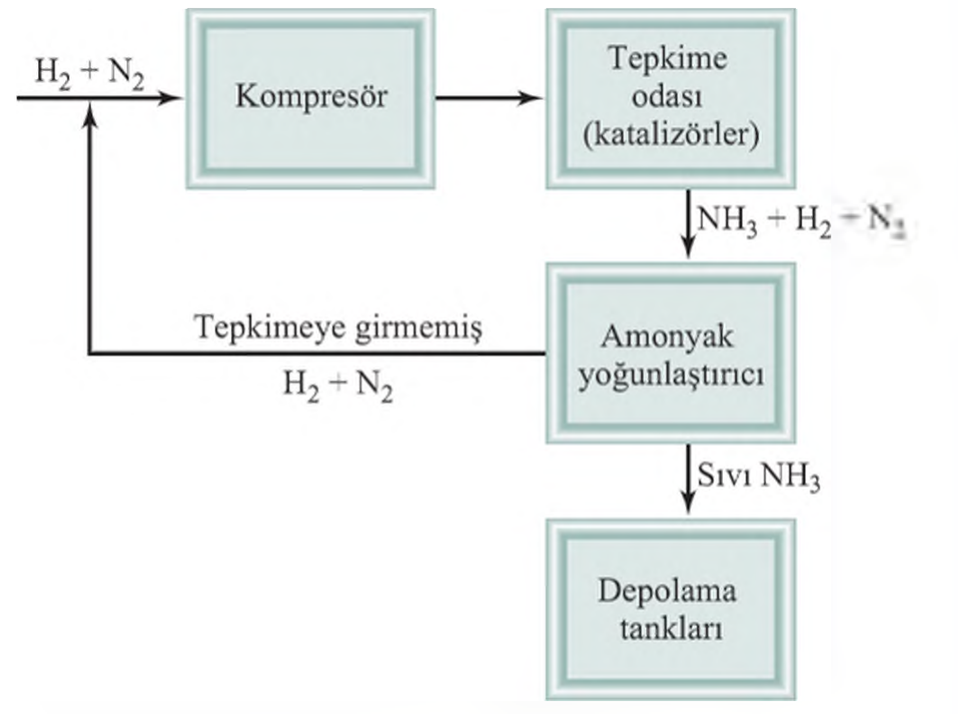
$$K_d = \frac{[NF_2]^2}{[N_2F_4]}$$

Denge sabitinin sabit sıcaklıkta değişmediğini hatırlayınız. Sıcaklık değiştiğinde, denge sabiti de değişecektir.

(Devamı)



Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dengedeki (belirli bir başlangıç karışımı için) $H_2 + N_2$ ve NH_3 bileşimi (mol yüzdesi).



Haber süreci ile amonyak sentezi akış diyagramı. Tepkimede üretilen ısı, tepkime ortamına giren gazları ısıtmakta kullanılır.

Sonuçta, arzu edildiği gibi net tepkime soldan sağa doğru kaymaktadır.

Bunlar, sanayi kimyacının kağıt üzerindeki sonuçlarıdır. Bu önerileri birde fabrikadaki gerçek durumlar ile kıyaslayalım. Sanayi üretim sürecinde çalışma basınçları 500 ile 1000 atm arasında olup, sanayi kimyacısının yüksek basınç önerisi ile uyuşmaktadır. Ayrıca. endüstriyel süreçte NH_3 hiçbir zaman denge değerine ulaşmaz. Çünkü sürekli olarak tepkime ortamından NH_3 uzaklaştırılır. Bu tasarım kimyacının önerdiği gibi çok mantıklıdır. Tek çelişki bu üretim sürecinin sanayide yaklaşık 500°C'de gerçekleştiriliyor olmasıdır. Yüksek sıcaklıktaki bu tepkimenin maliyeti fazla olup, NH_3 verimini de düşürür. Ancak yinede artan sıcaklık ile birlikte NH_3 üretim hızının artırılabildiği doğrulanmıştır. Ticari olarak, düşük verimde ve pahalı olmasına rağmen, yüksek hızda NH_3 üretimi tercih edilir. Bu nedenle, büyük ölçekte amonyak üretimi için yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve katalizör kullanımının birlikte uygulanması en uygun seçimdir.

(b) Burada uygulanan etki N_2F_4 gazının uzaklaştırılmasıdır. Sistem uzaklaştırılan N_2F_4'ün bir kısmını yeniden üretmek için dengenin yönünü kaydıracaktır. Bu nedenle, denge yeniden kurulana kadar sistem sağdan sola doğru kayar. Sonuçta bir miktar NF_2 birleşerek N_2F_4 oluşturur.

Yorum Bir miktar NF_2 birleşerek N_2F_4 oluşturduğundan, K_c değişmesi gerekir gibi görünse de, sıcaklık sabit kaldığından denge sabitinin değeri değişmez. Ancak, hatırlanacak olursa başlangıçta da bir miktar N_2F_4 uzaklaştırılmıştı. Sistem bu uzaklaştırılmış olan N_2F_4'ü yeniden üretmek için kendisini ayarlar, böylece toplamda N_2F_4 miktarı azalmış olur. Gerçekte ise, zaman içinde denge yeniden kurulduğunda, NF_2 ve N_2F_4'ün her ikisinin de miktarları azalmış olacaktır. Denge sabiti ifadesine bakıldığında, değeri azalan payın değeri, azalan paydaya bölünürse aynı K_d değeri elde edilir.

(Devamı)

(c) Dengeye etki eden etken basınç azalmasıdır (buna gaz hacminde artış eşlik eder). Sistem basıncı artırarak, uygulanan etkiyi ortadan kaldırma yönünde yeniden düzenlenecektir. Basıncın gazların mol sayıları ile doğru orantılı olduğunu hatırlayınız. Denkleştirilmiş eşitlikte N_2F_4'den NF_2 oluşumu gazların toplam mol sayılarını ve basıncı artıracaktır. Bu nedenle sistem soldan sağa doğru kayarak dengeyi yeniden kuracaktır. Sıcaklık sabit tutulduğundan, denge sabiti değişmeden kalacaktır.

(d) Katalizörün görevi tepkimenin hızını artırmaktır. Dengede olmayan bir sisteme katalizör ilave edildiğinde, sistem daha hızlı dengeye ulaşacaktır. Bu örnekte olduğu gibi sistem zaten dengede olduğundan, katalizör ilavesi NF_2, N_2F_4 ve denge sabitinin değerini değiştirmeyecektir.

Alıştırma Moleküler oksijen ve ozon arasındaki aşağıdaki dengeyi düşününüz:

$$3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g) \qquad \Delta H^\circ = 284 \text{ kJ/mol}$$

(a) Sistemin hacmi düşürülerek basıncı artırıldığında, (b) sisteme sabit hacimde O_2 ilave edildiğinde, (c) sıcaklık düşürüldüğünde ve (d) katalizör ilave edildiğinde ne tür değişiklikler gözlenir?

Anahtar Eşitlikler

$K = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$	(14.2)	Kütle etkisi yasası. Denge sabitinin genel ifadesi.
$K_P = K_d(0{,}0821\,T)^{\Delta n}$	(14.5)	K_P ve K_d arasındaki ilişki.
$K_d = K'_d K''_d$	(14.9)	Toplam tepkimenin denge sabiti, ayrı yarı tepkimelerin denge sabitlerinin çarpımı ile verilir.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Fazlar arasındaki dinamik denge, fiziksel denge olarak adlandırılır. Kimyasal denge tersinir bir süreç olup, ileri ve geri yöndeki tepkime hızları birbirine eşittir. tepkenler ve ürünlerin derişimleri zamanla değişmez.
2. Aşağıdaki gibi bir genel tepkime için:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

tepken ve ürünlerin denge derişimleri (mol/L) arasındaki ilişki, Eşitlik (14.2)'de açıklanan denge sabiti ifadesi ile verilir.

3. Gazlar için K_p denge sabiti, tepken ve ürünlerin denge kısmi basınçları (atm) arasındaki ilişkiyi verir.
4. Bütün tepken ve ürünlerin aynı fazda olduğu bir kimyasal denge süreci homojendir. Tepkenler ve ürünlerin hepsi aynı fazda değilse, denge heterojendir. Bir tepkimedeki saf katılar, saf sıvılar ve çözücülerin derişimleri sabit olup, tepkimenin denge sabiti ifadesinde yer almazlar.
5. Bir tepkime iki veya daha fazla tepkimenin toplamı olarak ifade edilebiliyorsa, toplam tepkime için denge sabiti her bir tepkimenin denge sabitlerinin çarpımı ile verilir.
6. K denge sabitinin değeri, kimyasal eşitliğin nasıl denkleştirildiğine bağlı olup, ters yönde yazılmış bir tepkimenin denge sabiti ileri yöndekinin tersine($1/K$) eşittir.
7. Denge sabiti, ileri yöndeki tepkime hız sabitinin geri yöndeki tepkime hız sabitine oranıdır.
8. Q tepkime oranı denge sabitine benzer yazılır, ancak dengede olmayan tepkimelere uygulanır. Eğer $Q > K$ ise tepkime dengeye ulaşmak için sağdan sola doğru ilerleyecektir. Eğer $Q < K$ ise tepkime dengeye ulaşmak için soldan sağa doğru ilerleyecektir.

9. Le Chatelier ilkesine göre, dengedeki bir sisteme herhangi bir dış etki olursa, sistem bu etkiyi kısmen yok edecek şekilde yeniden düzenlenir.
10. Belirli bir tepkime için, yalnızca sıcaklık değişikliği denge sabitinin değerini değiştirebilir. Derişim, basınç veya hacimdeki değişiklikler tepken ve ürünlerin denge derişimlerini değiştirebilir. Tepkime ortamına katalizör ilavesi dengeye ulaşmayı hızlandırır, fakat tepken ve ürünlerin denge derişimlerini etkilemez.

Anahtar Kelimeler

Denge sabiti (K), s. 626
Fiziksel denge, s. 624
Heterojen denge s. 632
Homojen denge, s. 627
Kimyasal denge. s. 624
Kütle etkisi yasası, s. 626
Le Chatelier ilkesi, s. 646
Tepkime oranı (Q_c), s. 641

Sorular ve Problemler

Denge Kavramı ve Denge Sabiti

Tarama Soruları

14.1 Dengeyi tanımlayınız. Dinamik dengeye iki örnek veriniz.

14.2 Fiziksel denge ve kimyasal denge arasındaki farkı açıklayınız. Her birine ikişer örnek veriniz.

14.3 Kütle etkisi yasası nedir? Açıklayınız.

14.4 Kimyasal tepkimelerin incelenmesinde dengenin önemini kısaca açıklayınız.

Denge Sabiti İfadeleri

Tarama Soruları

14.5 Homojen ve heterojen dengeyi tanımlayınız. Her birine ikişer örnek veriniz.

14.6 K_d ve K_p neyi simgeler? Açıklayınız.

14.7 Aşağıda verilen ısıl bozunma tepkimeleri için K_p denge sabiti ifadelerini yazınız:

(a) $2NaHCO_3(k) \rightleftharpoons Na_2CO_3(k) + CO_2(g) + H_2O(g)$

(b) $2CaSO_4(k) \rightleftharpoons 2CaO(k) + 2SO_2(g) + O_2(g)$

14.8 Aşağıdaki süreçler için K_d ve mümkün ise K_p denge sabiti ifadelerini yazınız:

(a) $2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$

(b) $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$

(c) $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$

(d) $H_2O(g) + C(k) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

(e) $HCOOH(suda) \rightleftharpoons H^-(suda) + HCOO^-(suda)$

(f) $2HgO(k) \rightleftharpoons 2Hg(k) + O_2(g)$

14.9 Aşağıdaki tepkimeler için K_d ve mümkün ise K_p denge sabiti ifadelerini yazınız:

(a) $2NO_2(g) + 7H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + 4H_2O(s)$

(b) $2ZnS(k) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2ZnO(k) + 2SO_2(g)$

(c) $C(k) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$

(d) $C_6H_5COOH(suda) \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(suda) + H^+(suda)$

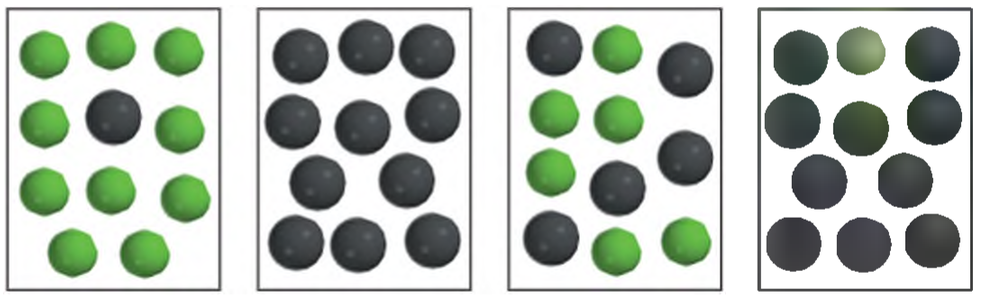
14.10 K_d ile K_p'yi ilişkilendiren bağıntıyı yazınız ve her bir terimi açıklayınız.

14.11 İki veya daha fazla tepkimeden oluşan net bir tepkimenin denge sabitini yazarken kural nedir?

14.12 Çoklu dengeler tepkimesine bir örnek veriniz.

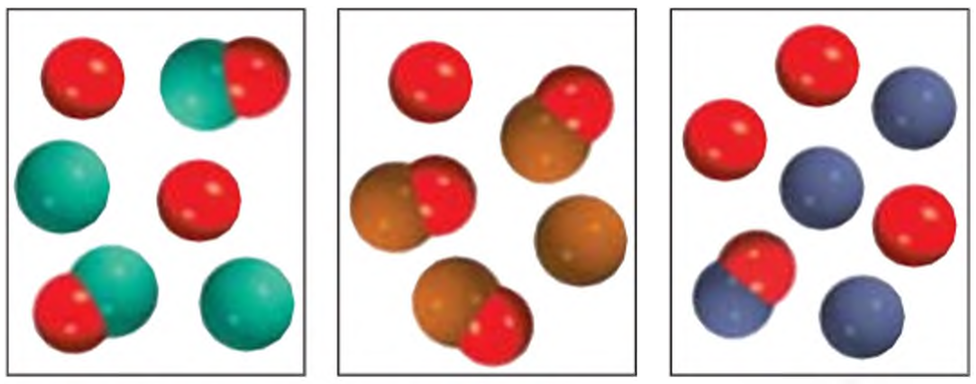
Problemler

14.13 Belirli bir sıcaklıkta A $\rightleftharpoons$ B tepkimesi için denge sabiti $K_d = 10$'dur. (1) Sadece A tepkeni ile başlandığında, aşağıda verilen diyagramlardan hangisi dengedeki sistemi en iyi belirtir? (2) $K_d = 0.10$ olduğunda diyagramlardan hangisi dengedeki sistemi en iyi ifade eder? Her bir durumda tepkime kabının hacmi bilinmemesine rağmen, K_d'nin nasıl hesaplanabildiğini açıklayınız. Gri küreler A moleküllerini, yeşil küreler ise B moleküllerini gösterir.



(a) (b) (c) (d)

14.14 Aşağıdaki diyagramlar A + X ⟷ AX (X = B, C veya D) türünde üç farklı tepkime için denge hallerini gösterir:



A + B ⇌ AB A + C ⇌ AC A + D ⇌ AD

(a) Hangi tepkimenin denge sabiti en büyüktür? (b) Hangi tepkimenin denge sabiti en küçüktür?

14.15 $2HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$

tepkimesi için K_d denge sabitinin değeri 25°C'de $4{,}17 \times 10^{34}$ tür.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g)$$

tepkimesi için aynı sıcaklıktaki denge sabitinin değeri nedir?

14.16 700°C'de gerçekleşen aşağıdaki denge tepkimesini dikkate alınız:

$$2H_2(g) + S_2(g) \rightleftharpoons 2H_2S(g)$$

Yapılan analizlerden 12.0 L'lik bir balonda 2,50 mol H_2; $1{,}35 \times 10^{5}$ mol S_2 ve 8.70 mol H_2S olduğu belirleniyor. Bu tepkime için denge sabiti K_d değerini hesaplayınız.

14.17 1273°C'deki K_d değeri $2{,}24 \times 10^{22}$ olan aşağıdaki tepkime için aynı sıcaklıkta K_p değerini hesaplayınız.

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

14.18 350°C'deki K_p değeri $1{,}8 \times 10^{5}$ olan aşağıdaki tepkime için K_d değerini hesaplayınız.

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

14.19 Aşağıdaki tepkime için 2200°C'deki N_2, O_2 ve NO'nun kısmi basınçları sırasıyla 0,15 atm, 0,33 atm ve 0.050 atm olduğuna göre K_p değerini hesaplayınız.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

14.20 Bir tepkime kabında belirli bir sıcaklıkta NH_3, N_2 ve H_2 dengededir. Denge derişimleri: $[NH_3] = 0.25$ M, $[N_2] = 0.11$ M ve $[H_2] = 1.91$ M olduğuna göre, aşağıdaki her bir tepkime için K_d denge sabiti değerini hesaplayınız.

(a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

(b) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

14.21 $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$

tepkimesi için 727°C'deki denge sabiti $K_d = 3{,}8 \times 10^{5}$ olduğuna göre,

$$2I(g) \rightleftharpoons I_2(g)$$

tepkimesi için aynı sıcaklıkta K_d ve K_p değerlerini hesaplayınız.

14.22 Aşağıdaki tepkime için dengede tepkimeye giren türlerin 350°C'deki basıncı 0.105 atm olduğuna göre, K_p ve K_d değerlerini hesaplayınız.

$$CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$$

14.23 Aşağıdaki tepkime için 250°C'de K_p denge sabiti = 1,05'dir. Tepkime 250°C'de 0,177 atm PCl_5, 0.223 atm PCl_3 ve 0,111 atm Cl_2 basınçlarıyla başlatılıyor. Bu sıcaklıkta tepkime dengeye eriştiğinde, hangi bileşiğin basıncı artar hangisininki azalır? Neden?

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

14.24 Amonyum karbamat, $NH_4CO_2NH_2$, aşağıdaki şekilde bozunur. Sadece katı ile başlandığında 40°C'de gazların (NH_3 ve CO_2) toplam basıncı 0,363 atm olduğuna göre, denge sabiti K_p'nin değerini hesaplayınız.

$$NH_4CO_2NH_2(k) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

14.25 1600°C'de gerçekleşen aşağıdaki tepkimeyi dikkate alınız.

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$$

1,05 mol Br_2 0,980 L'lik bir balona konulduğunda, Br_2'un % 1.20'si ayrıştığına göre, K_d değerini hesaplayınız.

14.26 $3{,}00 \times 10^{2}$ mol saf fosgen gazı ($COCl_2$) 1,5 L'lik balona konulup 800 K'e ısıtıldığında dengedeki CO basıncı 0,497 atm olarak bulunuyor. Bu tepkime için K_p değerini hesaplayınız.

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

14.27 Aşağıdaki tepkimeyi dikkate alınız:

$$2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$$

Nitrozil bromür, NOBr, 25°C'de %34 oranında ayrıştığında toplam basınç 0.25 atm olduğuna göre, K_p ve K_d değerlerini bu sıcaklık için hesaplayınız.

14.28 2,50 mol NOCl 400C'de 1,5 L'lık bir kaba konuluyor. Dengeye ulaşıldığında, NOCl'nin %28'inin ayrıştığı belirleniyor. K_d denge sabitini hesaplayınız

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

14.29 Hidrosülfürik asit için 25°C'deki denge sabitleri aşağıda verildiğine göre.

$$H_2S(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + HS^-(suda) \qquad K_d' = 9.5 \times 10^{-8}$$

$$HS^-(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + S^{2-}(suda) \qquad K_d'' = 1.0 \times 10^{-19}$$

Aynı sıcaklıkta aşağıdaki tepkime için denge sabitini hesaplayınız.

$$H_2S(suda) \rightleftharpoons 2H^+(suda) + S^{2-}(suda)$$

14.30 Okzalık asit için 25°C'deki denge sabitleri aşağıda verildiğine göre.

$$H_2C_2O_4(suda) \rightleftharpoons H^-(suda) + HC_2O_4^-(suda) \qquad K_d' = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$HC_2O_4^-(suda) \rightleftharpoons H^-(suda) + C_2O_4^{2-}(suda) \qquad K_d'' = 6.1 \times 10^{-5}$$

Aynı sıcaklıkta aşağıdaki tepkime için denge sabitini hesaplayınız.

$$H_2C_2O_4(suda) \rightleftharpoons 2H^+(suda) + C_2O_4^{2-}(suda)$$

14.31 Aşağıdaki tepkime için 1123 K'deki denge sabitleri verilmiştir.

$$C(k) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \qquad K_P' = 1.3 \times 10^{14}$$

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g) \qquad K_P'' = 6.0 \times 10^{-3}$$

Aynı sıcaklıkta aşağıdaki tepkime için K_p denge sabiti ifadesini yazınız ve denge sabitini hesaplayınız.

$$C(k) + CO_2(g) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons 2COCl_2(g)$$

14.32 Belirli bir sıcaklık için aşağıdaki tepkimelerin denge sabitleri verilmiştir.

$$S(k) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) \qquad K_d' = 4.2 \times 10^{52}$$

$$2S(k) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad K_d'' = 9.8 \times 10^{128}$$

Aynı sıcaklıkta aşağıdaki tepkime için K_d denge sabiti ifadesini hesaplayınız.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Kimyasal Kinetik ve Kimyasal Denge Arasındaki İlişki

Tarama Soruları

14.33 Hız sabiti kavramını dikkate alarak, denge sabitinin neden sıcaklığa bağlı olduğunu açıklayınız.

14.34 Pas (Fe_2O_3) oluşumu gibi denge sabiti büyük olan tepkimelerin hızlarının neden çok düşük olduğunu açıklayınız.

Problemler

14.35 Su çok zayıf bir elektrolit olup, aşağıdaki şekilde iyonlaşır (kendi kendine iyonlaşma):

$$H_2O(k) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H^-(suda) + OH^-(suda)$$

(a) $k_1 = 2.4 \times 10^{-5}\ s^{-1}$, $k_{-1} = 1.3 \times 10^{11}/M \cdot s$ olduğunda, $K = [H^+][OH^-]/[H_2O]$ için K denge sabitini hesaplayınız. (b) $[H^+][OH^-]$ çarpımını ve $[H^+]$ ve $[OH^-]$ derişimlerini hesaplayınız.

14.36 Tek basamakta gerçekleşen aşağıdaki basit tepkimeyi dikkate alınız:

$$2A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2B$$

Belirli bir sıcaklıkta $K_d = 12.6$ ve $k_{geri} = 5.1 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ ise, k_{ileri} değerini hesaplayınız.

Denge Sabiti Bize Ne İfade Eder?

Tarama Soruları

14.37 Tepkime oranını tanımlayınız. Denge sabiti ile arasındaki farkı açıklayınız.

14.38 Bir denge tepkimesinde tepkimeye giren türlerin derişimlerinin nasıl hesaplanacağını maddeler halinde açıklayınız.

Problemler

14.39 Aşağıdaki tepkime için 350°C'deki K_p denge sabiti 5.6×10^4 tür.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Karışımdaki SO_2 ve O_2'nın aynı sıcaklıktaki başlangıç basınçları sırasıyla 0.350 atm ve 0.762 atm'dir. Karışım dengeye ulaştığında, toplam basınç başlangıç basınçları toplamından (1.112 atm) daha mı büyük yoksa daha mı küçüktür?

14.40 Aşağıda verilen amonyak sentezi tepkimesinde 375°C'deki $K_d = 1.2$'dir.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Tepkimeye $[H_2]_0 = 0.76$ M, $[N_2]_0 = 0.60$ M ve $[NH_3]_0 = 0.48$ M başlangıç derişimleri ile başlanılıyor. Karışım dengeye eriştiğinde hangi gazın derişimi artar, hangi gazın derişimi azalır? Hesaplayınız.

14.41 Aşağıda verilen tepkime için

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

700°C'de $K_d = 0.534$'dür. 0.300 mol CO ve 0.300 mol H_2O 700°C'de 10.0 L'lik bir kapta tepkimeye girdiğinde dengede oluşacak H_2 mol sayısını hesaplayınız.

14.42 Saf NO_2 gazının 1000 K'deki denge sabiti $K_p = 158$ olup, aşağıdaki tepkime uyarınca bozunur:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$

Dengedeki O_2'nin kısmi basıncı 0.25 atm olarak analiz edildiğine göre, karışımdaki NO ve NO_2'nin basınçlarını hesaplayınız.

14.43 Aşağıdaki tepkime için 730°C'de $K_d = 2.18 \times 10^6$ dır.

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

12,0 L'lik bir balonda 3,20 mol HBr ile tepkime başlatıldığına göre, H_2, Br_2 ve HBr'nin dengedeki derişimlerini hesaplayınız.

14.44 Moleküler iyotun iyot atomlarına ayrışması aşağıda verilmiştir:

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

1000 K'de denge sabiti $K_d = 3.80 \times 10^{-5}$ dir. 1000 K'de 2.30 L'lik bir kaba 0,0456 mol I_2 konulduğunda, dengedeki gazların derişimleri nedir?

14.45 Fosgen ($COCl_2$) gazının 527°C'deki bozunma tepkimesinin denge sabiti $K_d = 4,63 \times 10^{3}$ dür. 0.760 atm basınçta saf fosgen ile tepkime başladığında bütün bileşenlerin denge kısmi basınçlarını hesaplayınız.

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

14.46 Aşağıdaki denge tepkimesi 686°C'de gerçekleşmektedir:

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

Tepkimeye giren türlerin denge derişimleri: [CO] = 0.050 *M*, $[H_2]$ = 0.045 *M*, $[CO_2]$ = 0.086 *M* ve $[H_2O]$ = 0,040 *M* dır. (a) Tepkime için 686°C'de K_d değerini hesaplayınız. (b) CO_2 derişimi 0,50 mol/L'ye çıkartıldıktan ve denge yeniden kurulduktan sonra tüm türlerin denge derişimlerini hesaplayınız.

14.47 Aşağıda verilen heterojen denge tepkimesinin 700°C'deki toplam basıncı 4,50 atm, denge sabiti K_p = 1.52 olduğuna göre, CO_2 ve CO'nun denge kısmi basınçlarını hesaplayınız.

$$C(k) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

14.48 Aşağıdaki tepkimenin 1650°C'deki denge sabiti K_d = 4,2'dir.

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

Başlangıçta 1,5 L'lık bir kaba 0.80 mol H_2 ve 0.80 mol CO_2 konuluyor. Dengedeki her bir türün derişimini hesaplayınız.

Kimyasal Dengeyi Etkileyen Faktörler

Tarama Soruları

14.49 Le Chatelier ilkesini açıklayınız. Bu ilke tepkimelerin verimlerini artırmaya nasıl yardımcı olur?

14.50 Le Chatelier ilkesini kullanarak bir sıvının denge buhar basıncının artan sıcaklık ile neden arttığını açıklayınız.

14.51 Denge konumunu değiştiren etkenlerden dört tanesini yazınız. Bu etkenlerden sadece bir tanesi denge sabitinin değerini değiştirebilir. Bu hangisidir?

14.52 Katalizör ilavesinin denge konumu üzerine bir etkisi var mıdır?

Problemler

14.53 Aşağıdaki denge tepkimesini dikkate alarak, verilen şu durumların her birinde denge konumunun sabit sıcaklıkta nasıl değişeceğini belirtiniz: (a) Sisteme Cl_2 gazı ilave edildiğinde, (b) sistemden SO_2Cl_2 (sülfüril diklorür) uzaklaştırıldığında, (c) sistemden SO_2 uzaklaştırıldığında.

$$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2Cl_2(g)$$

14.54 Kapalı bir kapta katı sodyum bikarbonat ısıtıldığında aşağıdaki denge gerçekleşir:

$$2NaHCO_3(k) \rightleftharpoons Na_2CO_3(k) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

sabit sıcaklıkta, (a) sistemden bir miktar CO_2 uzaklaştırıldığında, (b)sisteme bir miktar katı $NaCO_3$ ilave edildiğinde, (c)sistemden bir miktar katı $NaHCO_3$ uzaklaştırıldığında, denge konumunda ne tür değişiklik olur?

14.55 Aşağıdaki denge sistemlerini dikkate alınız:

(a) $A \rightleftharpoons 2B$ $\quad \Delta H^\circ = 20,0$ kJ/mol

(b) $A + B \rightleftharpoons C$ $\quad \Delta H^\circ = -5,4$ kJ/mol

(c) $A \rightleftharpoons B$ $\quad \Delta H^\circ = 0,0$ kJ/mol

Tepkime sisteminin sıcaklığı artırıldığında, denge sabiti K_d'de ne tür değişiklik olacağını belirtiniz.

14.56 Aşağıda verilen dengedeki sistemlerin her biri üzerinde basınç artırıldığında ne tür etki gözlenir? Her bir durumda sıcaklık sabit olup, tepkenler hareketli bir pistonu bulunan bir silindir içindedir.

(a) $A(k) \rightleftharpoons 2B(k)$

(b) $2A(s) \rightleftharpoons B(s)$

(c) $A(k) \rightleftharpoons B(g)$

(d) $A(g) \rightleftharpoons B(g)$

(e) $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$

14.57 Aşağıda verilen denge tepkimesini dikkate alınız.

$$2I(g) \rightleftharpoons I_2(g)$$

Verilen şu etkilerin her birinin denge konumu üzerine ne tür etkisi olur? (a) hacmi düştürerek sistem üzerindeki toplam basıncın artırılması, (b) tepkime karışımına I_2 gazı ilavesi ve (c) sabit hacimde sıcaklık azaltılması.

14.58 Aşağıda verilen denge tepkimesini dikkate alınız:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \quad \Delta H^\circ = 92,5 \text{ kJ/mol}$$

Verilen şu etkilerin her birinde dengenin konumunun kayacağı yönü belirleyiniz. (a) sıcaklık artışı, (b) tepkime ortamına daha fazla klor gazı ilavesi, (c) tepkime karışımından bir miktar PCl_3 uzaklaştırılması, (d) gazların üzerindeki basınç artırılması, (e) tepkime karışımına katalizör ilavesi.

14.59 Aşağıda verilen tepkimeyi dikkate alınız:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -198.2 \text{ kJ/mol}$$

SO_2, O_2 ve SO_3 denge derişimlerinde, verilen şu etkilerle olabilecek değişiklikleri belirleyiniz. (a) sıcaklık artışı, (b) basınç artışı, (c) SO_2 artışı, (d) katalizör ilavesi, (e) sabit hacimde helyum ilavesi.

14.60 Aşağıdaki katalizlör ilave edilmemiş denge tepkimesinde.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

100°C'de gazların dengedeki basınçları, $P_{N_2O_4}$ = 0.377 atm ve P_{NO_2} = 1.56 atm'dir. Tepkime ortamına katalizör ilave edildiğinde bu basınç değerlerine ne olur?

14.61 Aşağıdaki gaz fazı tepkimesini dikkate alınız:

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

Denge karışımına helyum gazı (a) sabit basınçta ve (b) sabit hacimde ilave edildiğinde, denge konumundaki kaymayı belirleyiniz.

14.62 Kapalı bir kapta aşağıdaki denge tepkimesini dikkate alınız:

$$CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$$

Verilen şu durumların her birinde olabilecek değişiklikler nelerdir? (a) hacim artırıldığında, (b) karışıma bir miktar CaO ilave edildiğinde, (c) bir miktar $CaCO_3$ uzaklaştırıldığında.(d) karışıma bir miktar CO_2 ilave edildiğinde, (e) tepkime ortamına birkaç damla NaOH çözeltisi ilave edildiğinde, (f) tepkime ortamına birkaç damla HCl çözeltisi ilave edildiğinde (CO_2 ve H_2O arasındaki tepkimeyi ihmal ediniz), (g) sıcaklık artırıldığında.

Ek Problemler

14.63 Verilen şu açıklamayı düşününüz: "katı NH_4Cl ve gaz halinde NH_3 ve HCl tepkime karışımının denge sabiti 0,316'dır". Bu açıklamada eksik olan üç önemli bilgiyi belirtiniz.

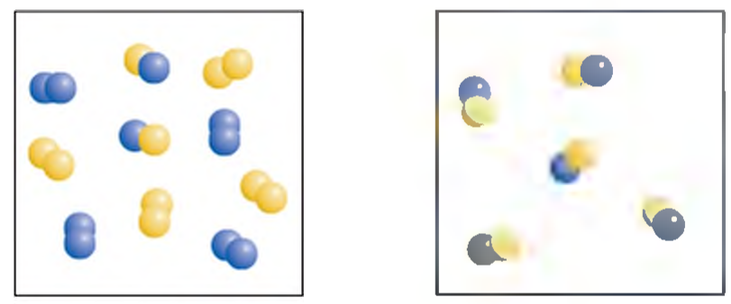
14.64 Saf nitrozil klörür (NOCl) gazı 1.00 L'lik bir kapta 240°C'a kadar ısıtılıyor. Dengede toplam basınç 1,00 atm ve NOCl basıncı 0.64 atm'dir.

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

(a) Sistemdeki NO ve Cl_2'nin kısmi basınçlarını hesaplayınız. (b) Denge sabiti K_p'yi hesaplayınız.

14.65 430°C'de H_2 ve I_2'nin her ikisi için başlangıç derişimleri 0,16 M ve denge derişimleri 0,072 *M* olduğuna göre. HI'nın başlangıç ve denge derişimini hesaplayınız. Bu sıcaklıkta $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ tepkimesinin denge sabiti K_c = 54,2'dir.

14.66 (a) çiziminde belirli bir sıcaklıkta $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$ denge tepkimesi şematik olarak gösterilmiş olup, mavi küreler A'yı sarı küreler ise B'yi temsil etmektedir. Her bir küre 0.020 molü ifade ederse ve kabın hacmi de 1.0 L ise, tepkime dengeye ulaştığında (b'de verilmiştir) her bir türün derişimini hesaplayınız.



(a) (b)

14.67 Otomobil motorunda, hava kirletici olan azot monoksitin (NO) 530°C'de oluşmasına ait denge sabiti $K_p = 2.9 \times 10^{-11}$ dir.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

(a) Bu koşullarda, azot ve oksijenin kısmi basınçları sırasıyla 3.0 atm ve 0,012 atm olduğuna göre, NO'nun kısmi basıncını hesaplayınız. (b) Aynı hesaplamaları sıcaklığın 25°C, azot ve oksijen kısmi basınçlarının sırasıyla 0,78 atm ve 0.21 atm olduğu atmosfer koşulları için de yapınız (bu sıcaklıkta $K_p = 4.0 \times 10^{-31}$dir). (c) NO oluşumu endotermik mi, yoksa ekzotermik midir? Hangi doğal olay NO oluşumunu artırır? Neden?

14.68 Kabartma tozu (sodyum bikarbonat) aşağıdaki şekilde bozunmaya uğrar:

$$2NaHCO_3(k) \rightleftharpoons Na_2CO_3(k) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

(a) kapalı bir kapta mı, yoksa (b) açık bir kapta mı, ilave kabartma tozu ilave edildiğinde daha fazla CO_2 ve H_2O elde edilir?

14.69 Aşağıdaki denge tepkimesini dikkate alınız:

$$A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$$

Aşağıdaki verileri kullanarak, verilen her bir sıcaklıkta K_p ve K_d denge sabitlerini hesaplayınız. Tepkime endotermik mi yoksa ekzotermik midir?

Sıcaklık (°C)	[A] (*M*)	[B] (*M*)
200	0.0125	0.843
300	0,171	0,764
400	0,250	0,724

14.70 Aşağıda verilen tepkimenin 25°C'deki denge sabiti $K_p = 2 \times 10^{-42}$ dir.

$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

(a) Aynı sıcaklıkta K_d değeri nedir? (b) K_p ve K_d'nin çok küçük değerleri tepkimenin su oluşumu yönünde olduğunu göstermektedir. Bu gerçeğe rağ-

men, hidrojen ve oksijen gazlarından oluşan bir karışım, oda sıcaklığında hiçbir değişiklik olmadan muhafaza edilebilir. Neden?

14.71 Aşağıdaki sistemi dikkate alınız:

$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$$

Hangi sıcaklık ve basınç birlikteliği (yüksek veya düşük diye cevap veriniz) nitrozil klorür verimini maksimum yapar? [İp*ucu*: ΔH°_{tl} (NOCl) = 51,7 kJ/mol. Ek 3'e de. bakmanız gerekecektir.]

14.72 Belirli bir sıcaklıkta ve 1.2 atm toplam basınçta aşağıda verilen denge karışımının kısmi basınçları P_A = 0.60 atm ve P_B = 0.60 atm'dir.

$$2A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

(a) Bu sıcaklıkta K_p değerini hesaplayınız. (b) Toplam basınç 1,5 atm'e çıkartıldığında dengedeki A ve B'nin kısmi basınçları ne olur?

14.73 Amonyum hidrojen sülfürün bozunması endotermik bir süreçtir.

$$NH_4HS(k) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

6.1589 g katı bir numune 24°C'de 4.000 L'lik havası alınmış bir kabın içine yerleştiriliyor. Denge kurulduktan sonra, içerideki toplam basınç 0,709 atm'dir ve kabın içinde bir miktar katı NH_4HS bulunmaktadır. (a) Tepkime için K_p nedir? (b) Katının yüzde kaçı bozunmuştur? (c) Sabit sıcaklıkta kabın hacmi iki katına çıkartılırsa, kabın içindeki katı miktarı ne olur?

14.74 Aşağıdaki denge tepkimesi 430°C'de gerçekleşmekte ve dengede 0.020 mol O_2, 0.040 mol NO ve 0.96 mol NO_2 içermektedir. Toplam basınç 0,20 atm ise, K_p değerini hesaplayınız.

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

14.75 Amonyum karbamat ısıtıldığında aşağıdaki şekilde bozunur:

$$NH_4CO_2NH_2(k) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

Belirli bir sıcaklıktaki sistemin denge basıncı 0,318 atm'dir. Tepkime için K_p değerini hesaplayınız.

14.76 0.47 mol H_2 ve 3,59 mol HCl karışımı 2800°C'ye kadar ısıtılıyor. Toplam basınç 2,00 atm ve K_p = 193 olduğuna göre, H_2, Cl_2 ve HCl için denge kısmi basınçlarını hesaplayınız.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$$

14.77 Yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, iyot buharı aşağıdaki şekilde ayrışmaktadır:

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

Belirli bir deneyde bir kimyager 587 K'de 0,054 mol I_2'yi 0.48 L'lık bir kaba koyuyor, ayrışma derecesini (ayrışan I_2'nin kesri) 0,0252 olarak buluyor. Bu sıcaklıkta tepkime için K_d ve K_p değerlerini hesaplayınız.

14.78 378°C'de 1 mol N_2 ve 3 mol H_2 bir balona konuluyor. NH_3 mol kesrinin 0.21 olduğu bir durumda dengedeki sistemin toplam basıncını hesaplayınız. Tepkime için $K_p = 4{,}31 \times 10^{-4}$dür.

14.79 Aşağıda verilen tepkime için 1130°C'de denge sabiti $K_d = 2.25 \times 10^{-4}$ dür.

$$2H_2S(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + S_2(g)$$

$[H_2S] = 4.84 \times 10^{-3}\ M$ ve $[H_2] = 1{,}50 \times 10^{-3}\ M$ ise $[S_2]$ derişimi nedir?

14.80 2,00 L'lik bir kaba 6,75 g SO_2Cl_2 konuluyor. 648 K'de. 0,0345 mol SO_2 gözleniyor. Buna göre aşağıdaki tepkime için K_d değerini hesaplayınız.

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

14.81 Sülfürik asıt üretiminde SO_2 ve O_2'den SO_3 oluşumu bir ara basamak olup, aynı zamanda asit yağmurundan da sorumludur. Bu tepkime için 830°C'de K_p = 0,13'dür. Tepkimenin başlangıcında 2.00 mol SO_2 ve 2,00 mol O_2 bir balona konuluyor. %80 verimle SO_3 elde edebilmek için, dengede toplam basınç ne olmalıdır?

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

14.82 İyodun ayrışmasını dikkate alınız:

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

1.00 g I_2 numunesi 1200°C'de 500 mL'lik bir balonda ısıtılıyor. Dengede toplam basınç 1.51 atm olduğuna göre K_p değeri nedir? [İp*ucu*: 14.117(a)'daki cevabı kullanınız. Önce ayrışma derecesi, gözlenen basıncın hesaplanan basınca (ayrışmanın olmadığı kabul edilerek) bölünmesiyle elde edilir.]

14.83 Yumurta kabukları büyük oranda aşağıdaki tepkimeye göre oluşan kalsiyum karbonattır ($CaCO_3$).

$$Ca^{2-}(suda) + CO_3^{2-}(suda) \rightleftharpoons CaCO_3(k)$$

Karbonat iyonları metabolizmanın ürettiği karbondioksit tarafından sağlanır. Tavukların daha çok soluduğu yaz aylarında yumurta kabuklarının neden daha ince olduğunu açıklayınız. Bu durum için bir çözüm öneriniz.

14.84 Aşağıda verilen tepkime için 375°C'de denge sabiti $K_p = 4{,}31 \times 10^{-4}$ dür.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Bir deneyde bir öğrenci, 375°C'de sabit hacimli bir kapta, 0.862 atm N_2 ve 0,373 atm H_2 ile tepkimeye başlıyor. Dengeye erişildiğinde tüm türlerin kısmi basınçlarını hesaplayınız.

14.85 Aşağıda verilen denge tepkimesi gerçekleşinceye kadar 0.20 mol karbon dioksit belirli bir sıcaklıkta aşırı miktarda grafit ile kapalı bir kapta ısıtılıyor:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

Bu koşullar altında, gazların ortalama mol kütlesi 35 g/mol olduğuna göre: (a)CO ve CO_2'nin mol kesirlerini hesaplayınız.(b)Toplam basınç 11 atm ise K_p nedir ? (İp*ucu*: Ortalama mol kütlesi her gazın mol kesrinin kendi mol kütlesi ile çarpımlarının toplamına eşittir.)

14.86 Suda çözündüğünde glukoz (mısır şekeri) ve früktoz (meyve şekeri) aşağıdaki şekilde bir denge oluştururlar:

$$\text{früktoz} \rightleftharpoons \text{glukoz}$$

Bir kimyager 25°C'de 0.244 *M* früktoz çözeltisi hazırlıyor. Dengede bu derişim 0.113 *M*'a düşüyor.(a) Tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.(b)Dengede früktozun glukoza dönüşme yüzdesi nedir?

14.87 Oda sıcaklığında, katı iyot kendi buharıyla süblimleşme ve yoğunlaşma tepkimeleri ile dengededir (bak.s.504). Bu iki faz arasında bir dinamik denge olduğunu kanıtlamak için katı veya buhar şeklindeki radyoaktif iyodu nasıl kullanabileceğinizi açıklayınız.

14.88 1024° C'de bakır(II) oksitin (CuO) bozunmasından oluşan oksijenin basıncı 0.49 atm'dir.

$$4CuO(k) \rightleftharpoons 2Cu_2O(k) + O_2(g)$$

(a) Tepkime için K_p nedir? (b) 1024°C'de 0.16 mol CuO 2.0 L'lik bir kaba konulduğunda ne kadarı ayrışır? (c) 1.0 mol CuO kullanılmış olsaydı ayrışan kesir ne olurdu? (d)Tepkimenin dengeye gelmesini sağlayacak en az CuO miktarı (mol) nedir?

14.89 Aşağıdaki tepkime uyarınca 3.9 mol NO ve 0.88 mol CO_2 karışımı belirli bir sıcaklıkta bir balonda tepkimeye sokuluyor.

$$NO(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + CO(g)$$

Dengede, 0.11 mol CO_2 bulunmaktadır. Tepkime için K_d değerini hesaplayınız.

14.90 Aşağıdaki tepkime için 430°C'de denge sabiti $K_d = 54.3$'dür. Tepkimenin başlangıcında 2.40 L'lik bir kapta 0.714 mol H_2, 0.984 mol I_2 ve 0.886 mol HI tepkimeye sokuluyor. Dengedeki gazların derişimlerini hesaplayınız.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

14.91 Bir gaz olan A maddesi ısıtıldığında aşağıdaki şekilde ayrışır:

$$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$$

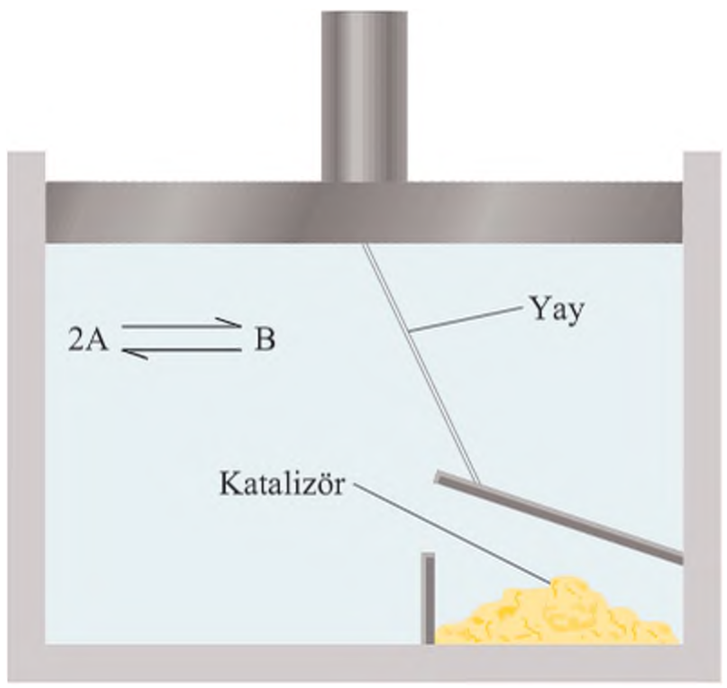
Bir deneyde, denge basıncı $0.14P$ *oluncaya dek A ısıtılıyor* (P = toplam basınç). Bu tepkime için K_p denge sabitini hesaplayınız.

14.92 Bir gaz, atmosfer koşullarında ısıtıldığında rengi koyulaşıyor. 150°C'nin üzerine ısıtıldığında rengi soluyor ve 550°C'de rengi zor seçilebiliyor. Ancak, 550°C'de sistemin basıncı artırıldığında renk kısmen geri geliyor. Bu tanımlamaya aşağıdakilerden hangisi en iyi uyar? Seçiminizin nedenini açıklayınız. (a) hidrojen ve brom karışımı, (b) saf brom, (c) azot dioksit ve diazot tetraoksit karışımı.(*İpucu:* brom kırmızı renkte ve azot dioksit kahverengi bir gazdır. Diğer gazlar renksizdir).

14.93 Bu bölümde, katalizörün ileri ve geri yöndeki tepkimelerin hızlarını bir dereceye kadar artırdığı ve dengenin konumu üzerinde bir etkisinin olmadığı anlatıldı. Bunu test etmek için,

$$2A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

tepkimesi ağırlıksız bir piston ile bir silindir içinde gerçekleştiriliyor. Piston, katalizörü içeren bir kutunun kapağına bir yay ile tutturuluyor. Piston yukarı doğru hareket ettiğinde (atmosfer basıncına karşı genleşme), kapak kalkıyor ve katalizör gaz ile temas ediyor. Piston aşağı doğru hareket ettiğinde, kutu kapanıyor. Katalizörün ileri yöndeki tepkimeyi ($2A \longrightarrow B$) hızlandırdığını fakat geri yöndeki tepkimeye ($B \longrightarrow 2A$) bir etkisi olmadığını kabul ediniz. Aşağıda gösterildiği gibi katalizörün aniden dengedeki sistem ile temas ettiğini varsayınız. Bu temasın hemen ardından ne olur? Bu hayali deney böyle bir katalizörün olamayacağı konusunda sizi tatmin etti mi?



14.94 Aşağıda verilen tepkime için 375°C'de denge sabiti $K_d = 1.2$'dir.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

(a) Bu tepkime için K_p değeri nedir?

(b) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ tepkimesi için K_d değeri nedir?

(c) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$ tepkimesi için K_d nedir?

(d) (b) ve (c) şıklarında verilen tepkimeler için K_p nedir?

14.95 Kapalı bir balon NO_2 ve N_2O_4 gazları karışımını içermektedir. Balon 20°C'den 40°C'ye hacmi değişmeden ısıtıldığında, aşağıdaki özelliklerde ne tür değişiklikler olur? (a)renk, (b)basınç, (c) ortalama mol kütlesi,(d) N_2O_4'ün NO_2'ye ayrışma derecesi,(e) yoğunluk. (İpucu: NO_2 kahverengi, N_2O_4 renksiz bir gazdır)

14.96 Suyun 20°C'deki buhar basıncı 0,0231 atm'dir. Aşağıdaki tepkime için K_p ve K_d değerlerini hesaplayınız.

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

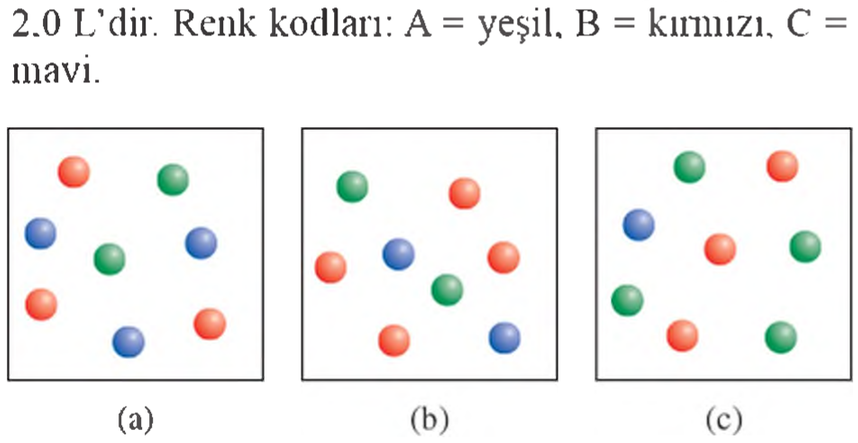
14.97 Endüstriyel olarak sodyum metali erimiş sodyum klorürden elektroliz yöntemiyle elde edilir. Katot tepkimesi $Na^1 + e^- \longrightarrow Na$. Aynı şekilde potasyum klorür eriyiğinden de elektroliz ile potasyum metalinin elde edilmesini bekleriz. Ancak, potasyum metali erimiş potasyum klorür içinde çözündüğünden, geriye kazanımı zordur. Ayrıca, potasyum üretim sıcaklığında kolaylıkla buharlaşır ve zehirli bir ortam oluşturur. Bunun yerine, potasyum eldesi, erimiş potasyum klorürün sodyum buharı varlığında 892°C'de damıtılması ile gerçekleştirilir:

$$Na(g) + KCl(s) \rightleftharpoons NaCl(s) + K(g)$$

Potasyumun sodyumdan daha güçlü bir indirgen olduğu gerçeğini de göz önünde bulundurarak, bu sürecin nasıl işlediğini açıklayınız. (sodyum ve potasyumun kaynama noktaları sırasıyla 892 ve 770°C'dir).

14.98 Gaz fazında azot dioksit aslında azot dioksit ve diazot tetraoksitin bir karışımıdır. Böyle bir karışımın 74°C ve 1,3 atm'deki yoğunluğu 2,3 g/L ise, N_2O_4'ün ayrışması tepkimesi için gazların kısmi basınçlarını ve K_p değerini hesaplayınız.

14.99 $A + 2B \rightleftharpoons 3C$ tepkimesinin belirli bir sıcaklıktaki denge sabiti 0.25'dir. Aşağıda verilen diyagramlardan hangisi dengeye karşılık gelir. Sistem dengede değil ise, dengeye ulaşmak için net tepkime hangi yöne ilerler? Her molekül 0.40 mol olup, kap hacmi 2.0 L'dir. Renk kodları: A = yeşil, B = kırmızı, C = mavi.



(a) (b) (c)

14.100 $4X + Y \rightleftharpoons 3Z$ tepkimesinin belirli bir sıcaklıktaki denge sabiti 33,3'dür. Aşağıdaki çizimlerden hangisi denge durumuna karşılık gelir. Sistem dengede değil ise, dengeye ulaşmak için net tepkime hangi yöne ilerler? Her molekül 0.20 mol olup, kap hacmi 1.0 L'dir. Renk kodları: X = mavi, Y = yeşil, Z = kırmızı



(a) (b) (c)

14.101 Endüstriyel kullanım amaçlı hidrojenin yaklaşık %75'i *ters buhar* yöntemi ile üretilir. Bu yöntem birincil ve ikincil tekrar oluşum olarak iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, buhar ve metan karışımı 30 atm ve 800C'de nikel katalizör varlığında ısıtılarak hidrojen ve karbon monoksit oluşturulur:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g) \qquad \Delta H° = 260 \text{ kJ/mol}$$

İkinci aşama hava varlığında yaklaşık 1000°C'de gerçekleşir. Tepkimeye girmemiş olan metan hava varlığında hidrojene dönüştürülür:

$$CH_4(g) + {}_2O_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + 2H_2(g) \qquad \Delta H° = 35,7 \text{ kJ/mol}$$

(a) Birinci ve ikinci aşamalarda hangi basınç ve sıcaklık(yüksek veya düşük diye belirtiniz) ürünlerin oluşumu yönünde tepkimeleri ilerletir? (b) Birinci aşamada 800°C'de $K_d = 18$ olduğuna göre (i) tepkime için K_p değerini hesaplayınız?, (ii) başlangıçtaki metan ve buharın kısmi basınçları her ikisi için de 15 atm ise, bütün gazların dengedeki basınçları nedir?

14.102 Fotosentez olayı aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$6CO_2(g) + 6H_2O(s) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(k) + 6O_2(g) \qquad \Delta H° = 2801 \text{ kJ/mol}$$

Aşağıdaki değişikliklerin dengeyi nasıl etkileyeceğini açıklayınız: (a) CO_2 kısmi basıncı artırıldığında, (b) karışımdan O_2 uzaklaştırıldığında,(c) karışımdan $C_6H_{12}O_6$ (glukoz) uzaklaştırıldığında,(d) daha fazla su ilave edildiğinde,(e) katalizör ilave edildiğinde,(f) sıcaklık düşürüldüğünde.

14.103 Amonyum klorürün belirli bir sıcaklıktaki bozunmasını düşününüz:

$$NH_4Cl(k) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

Bu sıcaklıktaki toplam basınç 2.2 atm ise, denge sabiti K_p değerini hesaplayınız.

14.104 NO_2 ve N_2O_4'ün 25°C'de kısmi basınçları sırasıyla 0,15 atm ve 0,20 atm dir. Sabit sıcaklıkta hacim iki katına çıkartılırsa, denge yeniden kurulduğunda gazların kısmi basınçlarını hesaplayınız.

14.105 1899 yılında Alman kimyager Ludwig Mond, nikelin saflaştırılması için bir yöntem geliştirerek nikeli kolay buharlaşabilen bir bileşiği olan nikel tetrakorbonile [$Ni(CO)_4$] dönüştürdü (k.n. = 42,2°C)]:

$$Ni(k) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

(a) Nikel ve onun katı safsızlıklarının birbirinden nasıl ayrılabileceğini açıklayınız.(b)Nikel nasıl geri kazanılabilir? [$Ni(CO)_4$ için ΔH°_{ol} = − 602.9 kJ/mol.]

14.106 Problem 14.23'deki denge tepkimesini dikkate alınız. 0,500 L'lik boş bir balona 2,50 g PCl_5 yerleştirilip 250°C'ye ısıtılıyor. (a) Ayrışmadığını farz ederek PCl_5'in basıncını hesaplayınız. (b) Dengedeki PCl_5'in kısmi basıncını hesaplayınız. (c) Dengedeki toplam basınç nedir? (d) PCl_5'in ayrışma derecesi nedir? (PCl_5'in ayrışma derecesi, PCl_5'in ayrışan kesridir.)

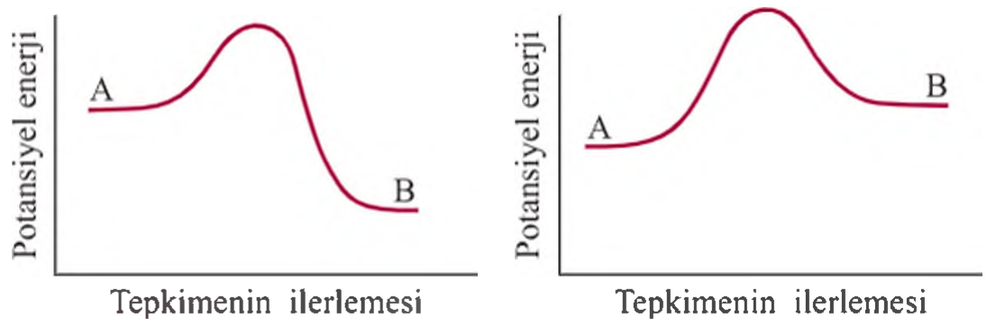
14.107 $3A \rightleftharpoons B$ dengesini dikkate alınız. Aşağıda verilen koşullarda, A ve B'nin derişimlerinde oluşan değişiklikleri irdeleyiniz: (a) başlangıçta sadece A vardır; (b) başlangıçta sadece B vardır; (c) başlangıçta hem A hem B vardır (A'nın derişimi daha fazla). Her bir durumda, dengedeki B'nin derişiminin A'nın derişiminden daha fazla olduğunu kabul ediniz.

14.108 Civanın 26°C'deki buhar basıncı 0,0020 mmHg'dır. (a) $Hg(s) \rightleftharpoons Hg(g)$ dengesi için K_p ve K_d değerlerini hesaplayınız. (b) Bir kimyager, uzunluğu 6,1 m, genişliği 5,3 m ve yüksekliği 3,1 m olan laboratuvarda bir termometreyi kırdığında yerde civa serpintisi oluşuyor. Dengede buharlaşan civanın kütlesini (gram) ve derişimini (mg/m^3) hesaplayınız. Bu derişim güvenlik sınırı olan 0,05 mg/m^3 değerini aşar mı? (Laboratuvardaki eşya ve diğer malzemelerin hacimlerini ihmal ediniz.)

14.109 NO_2 ve N_2O_4 gazları 25°C'de hareketli pistonu olan bir silindirin içinde dengededir. Derişimler: $[NO_2]$ = 0,0475 *M*, $[N_2O_4]$ = 0.487 *M* dır. Gaz karışımının hacmi piston aşağıya bastırılarak sabit sıcaklıkta yarıya düşürülüyor. Denge yeniden kurulduğunda gazların derişimlerini hesaplayınız. Değişim gerçekleştikten sonra renk daha fazla koyulaşır mı yoksa açılır mı? [İp*ucu*: N_2O_4'ün NO_2'ye ayrışması için $K_d = 4.63 \times 10^{-3}$ tür. N_2O_4 (*g*) renksiz ve $NO_2(g)$ kahverengidir.]

14.110 Bir öğrenci, içme suyu bulunduran bir bardağın içine birkaç buz küpü parçası koyuyor. Bir kaç dakika sonra buzların birbirine kaynaştığını fark ediyor. Ne olduğunu açıklayınız.

14.111 $A \rightleftharpoons B$ şeklinde verilen iki farklı türde tepkime için aşağıda verilen potansiyel enerji diyagramlarını dikkate alınız. Dengedeki sistem için her bir durumda aşağıdaki soruları cevaplayınız. (a) Katalizör ileri ve geri yöndeki tepkime hızlarını nasıl etkiler? (b) Katalizör tepken ve ürün enerjilerini nasıl etkiler? (c) Sıcaklıktaki bir artış denge sabitini nasıl etkiler? (d) Eğer katalizörün tek etkisi ileri ve geri yöndeki tepkimelerin aktifleşme enerjilerini düşürmekse, tepkime karışımına katalizör ilave edildiğinde denge sabitinin değişmeden kalacağını gösteriniz.



14.112 $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ tepkimesi için 375°C'de K_d = 0,83'dür. 14.6 g NH_3 4,00 L'lik bir kaba konulup 375°C'ye ısıtılıyor. Dengeye ulaşıldığında, her üç gazın derişimini hesaplayınız.

14.113 1.0 mol N_2O_4 havası boşaltılmış bir kaba konulup sabit sıcaklıkta dengeye gelmesi bekleniyor.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Tepkime karışımın ortalama mol kütlesi 70.6 g/mol'dür.(a) Gazların mol kesirlerini hesaplayınız. (b) Toplam basınç 1.2 atm olduğunda tepkime için K_p nedir? (c) Aynı sıcaklıkta hacmi azaltarak basınç 4.0 atm'e çıkarıldığında mol kesirlerini hesaplayınız.

14.114 Aşağıda verilen tepkime için 727°C'de K_p = 1.9'dur.

$$C(k) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

0.012 mol CO_2 ve 0.025 mol CO elde edebilmek için tepkime sistemine ne kadar basınç uygulanmalıdır?

14.115 $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ tepkimesi için ileri ve geri yöndeki hız sabitleri 323 K'de sırasıyla 3.6×10^{3}/M s ve $8.7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ dir. P_A = 1.6 atm ve P_B = 0,44 atm basınçlar ile başlandığında bütün türlerin dengedeki basınçlarını hesaplayınız.

14.116 $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ için 127°C'de K_p = 2,93'dür. Başlangıçta 2.00 mol PCl_3 ve 1,00 mol Cl_2 vardır. Toplam basınç 2.00 atm olduğunda dengedeki gazların kısmi basınçlarını hesaplayınız.

14.117 Kapalı bir kapta gerçekleşen NO_2 ve N_2O_4 arasındaki aşağıda verilen tepkimeyi dikkate alınız:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Başlangıçta 1 mol N_2O_4 vardır. Dengede α mol N_2O_4 ayrışıp NO_2 oluşturuyor. (a) K_p için α ve P cinsinden bir ifade türetiniz. (b) P'deki artıştan dolayı dengedeki kaymayı belirlemenizde (a) şıkkında elde ettiğiniz ifade size nasıl yardımcı olabilir? Açıklamanız Le Châtelier ilkesi ile uyuşmakta mıdır?

14.118 Bir tepkimenin denge sabitinin sıcaklığa bağlılığı van't Hoff eşitliği ile verilir:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

Burada C bir sabittir. Aşağıdaki tepkimenin K_p denge sabitinin farklı sıcaklıklardaki değerleri çizelgede verilmiştir.

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

K_P	138	5.12	0.436	0.0626	0.0130
T(K)	600	700	800	900	1000

Tepkimenin ΔH° değerini grafiksel olarak belirleyiniz.

14.119 (a) Problem 14.118'deki van't Hoff eşitliğini kullanarak iki farklı sıcaklık için denge sabitlerini veren aşağıdaki ifadeyi türetiniz.

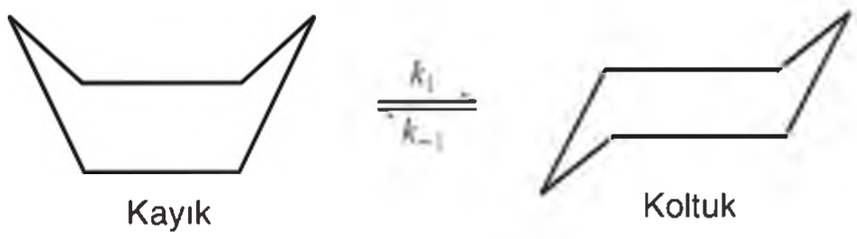
$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Bu eşitlik Le Châtelier ilkesi tarafından belirtilen sıcaklık ile dengedeki kaymayı nasıl destekler? (b) Suyun 30°C'de buhar basıncı 31.82 mmHg ve 50°C'de buhar basıncı 92.51 mmHg olduğuna göre, suyun molar buharlaşma ısısını hesaplayınız.

14.120 Aşağıda verilen tepkime için 648 K'de $K_p = 2.05$'dir. 9.00 atm sabit basınçta bir SO_2Cl_2 numunesi bir kaba konulup 648 K'e ısıtılıyor. Dengedeki gazların kısmi basınçlarını hesaplayınız.

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

14.121 Siklohekzan (C_6H_{12}) için kayık ve koltuk konformasyonları aşağıdaki şekilde birbirine dönüşür:



Bu gösterimde H atomları gösterilmez ve her çizginin kesim noktasında bir C atomu olduğu kabul edilir. Dönüşüm her iki yönde de birinci derecedendir. Koltuk → kayık dönüşümü için aktifleşme enerjisi 41 kJ/mol frekans faktörü $1.0 \times 10^{12}\ s^{-1}$ ise, 298 K'de k_1 değeri nedir? 298 K'de tepkimenin denge sabiti $K_d = 9.83 \times 10^{-3}$ tür.

14.122 Sabit sıcaklıkta gerçekleşen aşağıdaki tepkimeyi dikkate alınız.

$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$$

1 mol A_2 ve 3 mol B_2'nin karıştırılması dengede x mol AB oluşturur. 2 mol daha A_2 ilavesi bir başka x mol daha AB oluşturur. Tepkime için denge sabitini hesaplayınız.

14.123 İyot karbon tetraklorürde (CCl_4) suda olduğundan daha iyi çözünür. I_2'nin iki faz arasındaki dağılımı için denge sabiti 20°C'de 83'tür.

$$I_2(suda) \rightleftharpoons I_2(CCl_4)$$

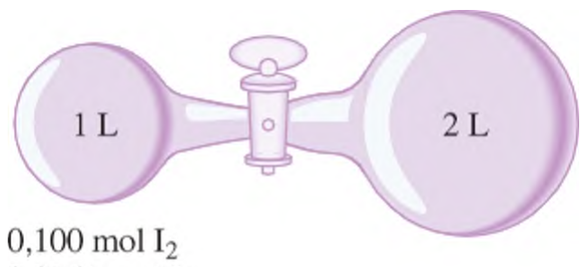
(a) Bir öğrenci 0.032 g I_2 içeren 0.200 L sulu çözeltiye 0.030 L CCl_4 ilave ediyor. Karışım çalkalanıyor ve iki fazın ayrılmasına izin veriliyor. Sulu fazda kalan I_2'nin kesrini hesaplayınız. (b) Öğrenci I_2 ekstraksiyonunu bir başka 0.030 L CCl_4 ile tekrar ediyor. Orijinal çözeltiden sulu fazda kalan I_2 kesrini hesaplayınız. (c) 0.060 L CCl_4 ile tek seferde yapılacak ekstraksiyondan elde edilecek sonuç ile (b) şıkkında elde edilen sonucu kıyaslayınız. Aradaki farkı yorumlayınız.

14.124 Aşağıda verilen denge sistemini dikkate alınız:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \quad \Delta H^\circ = 58{,}0\ kJ/mol$$

(a) Sabit sıcaklıkta tepkimeye giren sistemin hacmi değiştirilse, P'ye karşı 1/V grafiği nasıl olur? *(İpucu:* bak. Şekil 5.7.) (b) Sabit basınçta tepkimeye giren sistemin sıcaklığı değiştirilse, V'ye karşı T grafiği nasıl olur? *(İpucu:* bak. Şekil 5.9.)

14.125 $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$ tepkimesi için 1200°C'de denge sabiti $K_d = 2.59 \times 10^{-3}$ tür. Aynı sıcaklıkta musluk açıldıktan ve sistem yeniden dengeye eriştikten sonra I_2 ve I için yeni derişimleri hesaplayınız.



Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

14.126 Suyun 60°C'de buhar basıncını hesaplayınız (bak. Problem 14.119).

14.127 Aşağıdaki kimyasal eşitlik uyarınca bir $XY_2(k)$ bileşiği bozunarak $X(g)$ ve $Y(g)$ oluşturur:

$$XY_2(k) \longrightarrow X(g) + 2Y(g)$$

0,01 mol $XY_2(k)$ *bileşiği 1 L'lik bir kaba konulup, ağzı kapatılıyor ve 500*°C'ye ısıtılıyor. Tepkime dengeye ulaştığında bir miktar $XY_2(k)$ kabın içinde kalıyor. Deney bu sefer 2 L'lik bir kap ile tekrarlanıyor ve denge kurulduktan sonra yine bir miktar $XY_2(k)$ *kapta kalıyor. Bu süreç her seferinde kabın hacmi iki katına çıkartılarak kap hacmi 16 L olmaya dek tekrarlanıyor. Bu noktada, kap ve* içindekiler 500°C'ye ısıtıldığında $XY_2(k)$'nin 0.01 molünün tamamı üstte verilen tepkime uyarınca bozunuyor. Tepkime için 500°C'deki K_d ve K_p değerlerini hesaplayınız.

14.128 Sayfa 653'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında verilen basit kimyasal dengeyi kullanarak şu sorunun cevabını tahmin ediniz: bir kişi deniz seviyesinden 2 km yukarıya çıktığında kanındaki hemoglobin, Hb, miktarı ne kadar artmalı ki vücudundaki HbO_2 derişimi deniz seviyesindeki miktarı ile aynı olsun?

14.129 Aşağıdaki tepkime için denge sabiti 872 K'de $K_p = 1.8 \times 10^{-4}$ ve 1173 K'de $K_p = 0.048$'dir.

$$I_2(g) \longrightarrow 2I(g)$$

Bu verileri kullanarak I_2 için bağlanma entalpisini hesaplayınız. (İp*ucu*: Problem 14.119'daki van't Hoff eşitliğine bakınız.)

Alıştırmaların Cevapları

14.1 $K_d = \dfrac{[NO_2]^4[O_2]}{[N_2O_5]^2}$; $K_p = \dfrac{P_{NO_2}^4 P_{O_2}}{P_{N_2O_5}^2}$ **14.2** $2,2 \times 10^2$ **14.3** 347 atm **14.4** 1,2

14.5 $K_d = \dfrac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$; $K_p = \dfrac{P_{Ni(CO)_4}}{P_{CO}^4}$

14.6 $K_p = 0,0702$; $K_d = 6,68 \times 10^{-5}$

14.7 (a) $K_a = \dfrac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$, (b) $K_b = \dfrac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$; $K_a = K_b^3$

14.8 Sağdan sola. **14.9** $[HI] = 0.031\ M$, $[H_2] = 4.3 \times 10^{-3}\ M$, $[I_2] = 4,3 \times 10^{-3}\ M$ **14.10** $[Br_2] = 0.065\ M$, $[Br] = 8.4 \times 10^{-3}\ M$ **14.11** $Q_p = 4.0 \times 10^5$; net tepkime sağdan sola kayar. **14.12** Soldan sağa.

14.13 Denge (a) soldan sağa kayar. (b) soldan sağa kayar ve (c) sağdan sola kayar. (d) katalizörün denge üzerine bir etkisi yoktur.

Bölüm 15

Asitler ve Bazlar



Birçok organik asit bitki aleminde oluşur. Limon, portakal ve domates, vitamin C ($C_6H_8O_6$) diye bilinen askorbik asit ve sitrik asit ($C_6H_8O_7$) içerir. Işkın ve ıspanak okzalik asit ($H_2C_2O_4$) içerir.

Bölüm Başlıkları

15.1 Brønsted Asitleri ve Bazları

15.2 Suyun Asit–Baz Özellikleri

15.3 pH— Asitliğin Ölçüsü

15.4 Asitlerin ve Bazların Kuvveti

15.5 Zayıf Asitler ve İyonlaşma Sabitleri

15.6 Zayıf Bazlar ve İyonlaşma Sabitleri

15.7 Asit ve Eşlenik Bazların İyonlaşma Sabitleri Arasındaki İlişki

15.8 Diprotik ve Poliprotik Asitler

15.9 Molekül Yapısı ve Asitlerin Kuvveti

15.10 Tuzların Asit–Baz Özellikleri

15.11 Oksitlerin ve Hidroksitlerin Asit–Baz Özellikleri

15.12 Lewis Asitler ve Bazlar

Toplu Bakış

- Bölüm 4'de verilen Brønsted asit ve baz tanımlarını, asit–baz eşlenik çiftleri açısından genişleterek başlayalım. (15.1)
- Sonra, suyun asit–baz özelliklerini inceleyelim ve suyun kendi kendine iyonlaşması ile oluşan H^+ ve OH^- iyonlar çarpımı sabitini tanımlayalım. (15.2)
- Asitlik ölçüsü olarak pH'yı tanımlayalım ve pOH ölçeğine giriş yapalım. Bir çözeltinin asitliğinin H^+ ve OH^- iyonlarının bağıl derişimlerine bağlı olduğunu kavrayalım. (15.3)
- Asitl ve bazlar, çözeltide iyonlaşma derecelerine bağlı olarak, kuvvetli veya zayıf olarak sınıflandırılabilirler. (15.4)
- Bir zayıf asit çözeltisinin derişimi ve iyonlaşma sabitinden pH hesaplamasını öğrenelim. Zayıf bazlar için de benzer hesaplamaları yapamayı öğrenelim. (15.5 ve 15.6)
- Bir eşlenik asit baz çiftinin, asit ve baz iyonlaşma sabitlerinden önemli bir bağıntı türetelim. (15.7)
- Daha sonra iki protonlu ve çok protonlu asitleri öğrenelim. (15.8)
- Asit kuvveti ve molekül yapısı arasındaki ilişkiyi inceleyerek devam edelim. (15.9)
- Bir tuzu oluşturan anyon ve katyonların su ile tepkimelerini, asit ve baz iyonlaşmaları açısından inceleyelim. (15.10)
- Oksit ve hidroksitler asidik, bazik ve amfoterik olarak sınıflandırılırılabilirler. (15.11)
- Bu bölüm, Lewis asit ve Lewis bazlarının incelenmesi ile sona erer. Bir Lewis asiti, elektron alıcısı ve Lewis bazı elektron vericidir. (15.12)

Sulu Çözeltilerde asit–baz tepkimeleri, kimyasal ve biyolojik sistemlerde yer alan en önemli süreçlerdendir. Asit ve bazların özelliklerinin incelendiği iki bölümden birincisi olan bu bölümde, asit ve bazların tanımları, pH ölçümü, zayıf asitler ve zayıf bazların iyonlaşması, asit kuvveti ve molekül yapısı arasındaki ilişki incelenecektir. Aynı zamanda, asit ve baz gibi davranabilen oksitler de bu bölümde yer alacaktır.

15.1 Brønsted Asit ve Bazlar

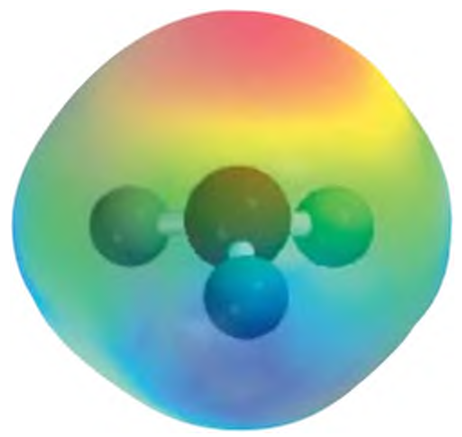
Bölüm 4'de Brønsted asidini proton verebilen bir madde ve Brønsted bazını ise proton alabilen bir madde olarak tanımlamıştık. Bu tanımlar, genel olarak asit ve bazların özelliklerinin ve tepkimelerinin öğrenilmesi için yararlıdır.

Asit ve bazların Brønsted tanımının bir uzantısı ise ***eşlenik asit–baz çifti*** kavramıdır. Bu kavram, *bir asit ve onun eşlenik bazı veya bir baz ve onun eşlenik asidi* olarak tanımlanabilir. Bir Brønsted asidinin eşlenik bazı, asitten bir proton uzaklaştırıldığı zaman geride kalan türdür. Tersine, eşlenik asit bir Brønsted bazına bir proton ilave edilmesi ile oluşur.

Her Brønsted asidi bir eşlenik baza, her Brønsted bazı da bir eşlenik asidine sahiptir. Örneğin, Cl^- iyonu HCl asidinden oluşan eşlenik baz ve H_3O^+ (hydronyum iyonu) H_2O bazının eşlenik asididir.

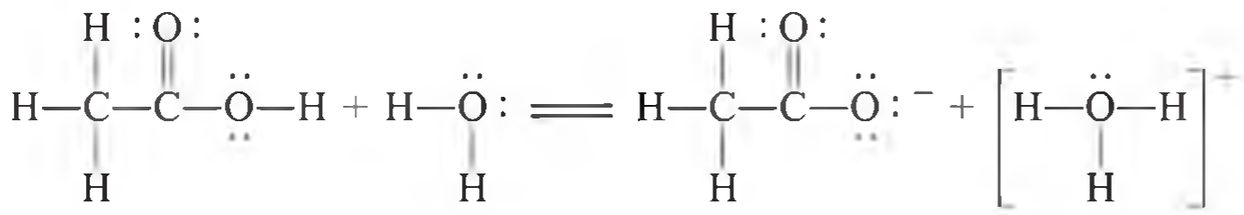
$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Eşlenik "bir araya gelmek" demektir.



Proton sulu çözeltide daima su molekulleri ile sarılır. H_3O^+ iyonu, hidratize bir protonun en basit formülüdür.

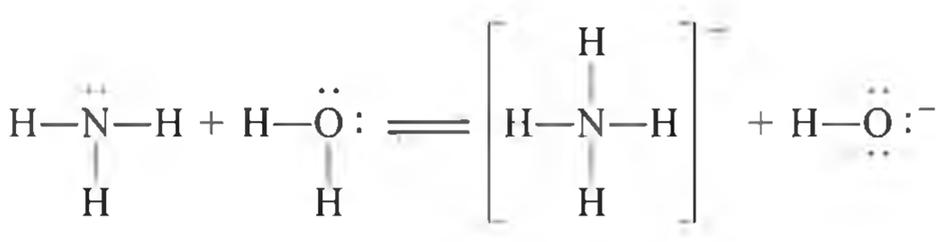
Benzer şekilde, asetik asidin iyonlaşması aşağıdaki gibi gösterilebilir.



$$\underset{\text{asit}_1}{CH_3COOH(suda)} + \underset{\text{baz}_2}{H_2O(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{baz}_1}{CH_3COO^-(suda)} + \underset{\text{asit}_2}{H_3O^+(suda)}$$

Alt indisler 1 ve 2, iki eşlenik asit–baz çiftini tanımlar. Yani, asetat iyonu (CH_3COO^-), CH_3COOH'in eşlenik bazıdır. HCl'nin iyonlaşması (bakınız Bölüm 4.3) ve CH_3COOH'in iyonlaşması, herikiside Brønsted asit–baz tepkimelerine verilebilecek örneklerdir.

Amonyak proton alma yeteneğine sahip olduğundan, Brønsted bazı olarak sınıflandırılır.



$$\underset{\text{baz}_1}{NH_3(suda)} + \underset{\text{asit}_2}{H_2O(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{asit}_1}{NH_4^+(suda)} + \underset{\text{baz}_2}{OH^-(suda)}$$

Buna göre, NH_4^+ iyonu NH_3 bazının eşlenik asitı ve OH^- iyonu H_2O asidinin eşlenik bazıdır. Brønsted bazındaki H^+ iyonunu alabilecek olan atomun yalın elektron çiftine sahip olması gerektiği unutulmamalıdır.

Bir asit–baz tepkimesinde eşlenik asit–baz çiftlerinin nasıl belirlendiği Örnek 15.1'de verilmektedir.

Örnek 15.1

Amonyak ve hidroflorik asidin sudaki tepkimesinde eşlenik asit–baz çiftlerini belirleyiniz.

$$NH_3(suda) + HF(suda) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + F^-(suda)$$

İzlenecek Yol Eşlenik bazın, karşılık geldiği asidin formülüne göre bir eksik H atomu ve bir fazla negatif yük (ya da bir birim daha az pozitif yük) içerdiğini hatırlayınız.

Çözüm NH_3 molekülü NH_4^+ dan bir eksik H atomuna ve bir eksik pozitif yüke sahiptir. F^- iyonu HF'den bir eksik H atomuna ve bir fazla negatif yüke sahiptir. Bu nedenle, eşlenik asit–baz çiftleri: (1) NH_4^+ ve NH_3 ile (2) HF ve F^- dir.

Alıştırma Aşağıdaki tepkime için eşlenik asit–baz çiftlerini belirleyiniz.

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

Benzer problem: 15.5.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdakilerden hangisi eşlenik asit–baz çiftini oluşturmaz?
(a) HNO_2–NO_2^-. (b) H_2CO_3–CO_3^{2-}. (c) $CH_3NH_3^+$–CH_3NH_2.

Sulu çözeltide proton ya H^+ ya da H_3O^+ olarak gösterilir. H_3O^+ gösterimi Brønsted asit–baz özelliklerinin incelenmesinde daha çok kullanılırken, H^+ formülü, hidrojen iyonu derişimlerini ve denge sabitlerini içeren hesaplamalarda daha kullanışlıdır.

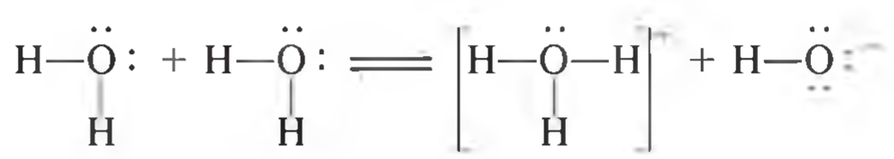
15.2 Suyun Asit–Baz Özellikleri

Su, bildiğimiz gibi eşsiz bir çözücüdür. Suyun önemli özelliklerinden biri onun asit veya baz olarak davranabilme yeteneğidir. Su, HCl ve CH_3COOH gibi asitlerle tepkimelerinde baz olarak davranırken, NH_3 gibi bazlarla tepkimelerinde ise asit olarak davranır. Su çok zayıf bir elektrolittir ve bu nedenle elektrik iletkenliği zayıftır, ancak az da olsa iyonlaşır.

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H^+(suda) + OH^-(suda)$$

Çeşme suyu ve yeraltı suyu kaynakları, birçok çözünmüş iyon içerdiklerinden, elektriği iletirler.

Bu tepkime bazen suyun *kendi kendine iyonlaşması* olarak adlandırılır. Brønsted tanımı gereğince, suyun asit–baz özelliklerini tanımlamak için, iyonlaşmasını aşağıdaki gibi gösteririz (Şekil 15.1'e de bakınız):



veya

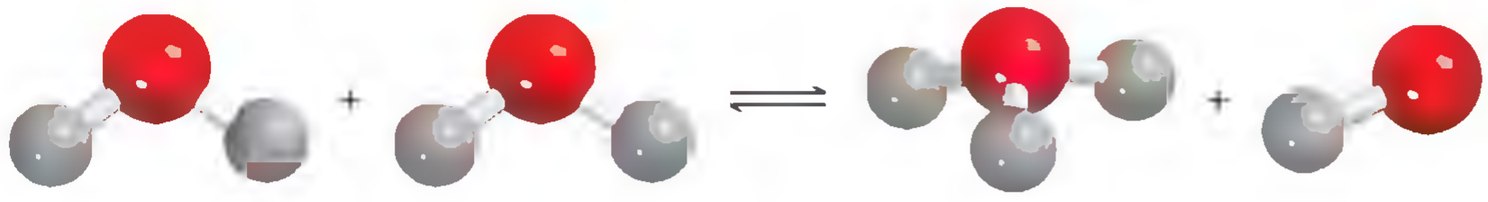
$$\underset{\text{asit}_1}{H_2O} + \underset{\text{baz}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{asit}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{baz}_1}{OH^-} \qquad (15.1)$$

Eşlenik asit–baz çiftleri: (1) H_2O (asit) ve OH^- (baz) ve (2) H_3O^+ (asit) ve H_2O (baz)'dır.

Suyun İyon Çarpımı

Saf suda, $[H_2O] = 55{,}5\ M$ olduğunu hatırlayınız (bakınız s.585).

Asit–baz tepkimelerinin incelenmesinde hidrojen iyonu derişimi anahtar bir rol oynar ve sahip olduğu değer çözeltinin asitliğini ya da bazlığını gösterir. Su moleküllerinin



Şekil 15.1 *Hidronyum ve hidroksil iyonlarının oluşması için iki su molekülü arasındaki tepkime.*

sadece çok küçük bir kesri iyonlaştığından, suyun derişimi $[H_2O]$ hemen hemen değişmeden kalır. Bu nedenle, Eşitlik 5.1'e göre suyun iyonlaşması için denge sabiti şöyle yazılır:

$$K_d = [H_3O^+][OH^-]$$

Hidratize protonu göstermek için $H^+(suda)$ ve $H_3O^+(suda)$ birbirlerinin yerine kullanılabildiğinden, suyun iyonlaşma denge sabiti aşağıdaki gibide ifade edilebilir:

$$K_d = [H^+][OH^-]$$

Yukarıdaki denge sabitinin suyun kendi kendine iyonlaşmasını ifade ettiğini göstermek için, K_d yerine K_{su} yazabiliriz.

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \qquad (15.2)$$

K_{su}, *suyun* ***iyon çarpımı sabiti*** olup, *belirli bir sıcaklıkta H^+ ve OH^- iyonlarının molar derişimlerinin çarpımıdır.*

25°C'de saf suda H^+ ve OH^- iyonlarının derişimleri eşit olup $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M ve $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M olarak bulunur. Böylece, Eşitlik 15.2'den, 25°C'de

$$K_{su} = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

olur. Saf suda veya çözülmüş türleri içeren sulu bir çözeltisinde aşağıdaki bağıntı 25°C'de daima sabittir:

$$K_{su} = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad (15.3)$$

$[H^+] = [OH^-]$ olduğunda, sulu çözelti nötürdür. Asidik bir çözeltide H^+ iyonlarının aşırısı vardır ve $[H^+] > [OH^-]$'dir. Bazik bir çözeltide ise hidroksit iyonlarının aşırısı vardır ve buna göre $[H^+] < [OH^-]$ dir. Pratikte, bir çözeltideki H^+ veya OH^- iyonlarının derişimlerini değiştirebiliriz. Ancak, H^+ veya OH^- iyonlarının derişimlerini birbirinden bağımsız olarak değiştiremeyiz. Örneğin çözeltiyi $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-6}$ M olacak şekilde ayarlarsak, buna göre OH^- derişimi şöyle değişecektir:

$$[OH^-] = \frac{K_{su}}{[H^+]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}0 \times 10^{-6}} = 1{,}0 \times 10^{-8}\,M$$

Örnek 15.2'de Eşitlik15.3'ün uygulaması verilmektedir.

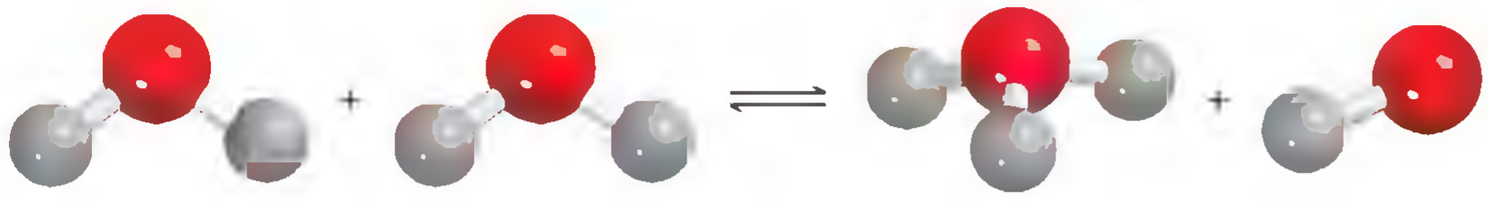
Eğer bir litre sudan saniyede rastgele 10 tanecik (H_2O, H^+ veya OH^-) alıp inceleyecek olsaydınız, bir H^+ iyonunu bulmak için hiç durmadan iki yıl çalışmanız gerekecekti.

Örnek 15.2

Evlerde kullanılan bir amonyak temizleme çözeltisinde, OH^- iyonlarının derişimi 0,0025 M'dır. Bu çözeltideki H^+ iyonlarının derişimini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Bize OH^- iyonlarının derişimi veriliyor ve $[H^+]$ miktarını hesaplamamız isteniyor. Su veya bir sulu çözeltide $[H^+]$ ve $[OH^-]$ arasındaki bağıntı, suyun iyon çarpımı yani K_{su} ile verilir [Eşitlik (15.3)].

(Devamı)



Şekil 15.1 *Hidronyum ve hidroksil iyonlarının oluşması için iki su molekülü arasındaki tepkime.*

sadece çok küçük bir kesri iyonlaştığından, suyun derişimi $[H_2O]$ hemen hemen değişmeden kalır. Bu nedenle, Eşitlik 5.1'e göre suyun iyonlaşması için denge sabiti şöyle yazılır:

$$K_d = [H_3O^+][OH^-]$$

Hidratize protonu göstermek için $H^+(suda)$ ve $H_3O^+(suda)$ birbirlerinin yerine kullanılabildiğinden, suyun iyonlaşma denge sabiti aşağıdaki gibide ifade edilebilir:

$$K_d = [H^+][OH^-]$$

Yukarıdaki denge sabitinin suyun kendi kendine iyonlaşmasını ifade ettiğini göstermek için, K_d yerine K_{su} yazabiliriz.

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \qquad (15.2)$$

K_{su}, *suyun* ***iyon çarpımı sabiti*** olup, *belirli bir sıcaklıkta H^+ ve OH^- iyonlarının molar derişimlerinin çarpımıdır.*

25°C'de saf suda H^+ ve OH^- iyonlarının derişimleri eşit olup $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M ve $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M olarak bulunur. Böylece, Eşitlik 15.2'den, 25°C'de

$$K_{su} = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

olur. Saf suda veya çözülmüş türleri içeren sulu bir çözeltisinde aşağıdaki bağıntı 25°C'de daima sabittir:

$$K_{su} = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad (15.3)$$

$[H^+] = [OH^-]$ olduğunda, sulu çözelti nötürdür. Asidik bir çözeltide H^+ iyonlarının aşırısı vardır ve $[H^+] > [OH^-]$'dir. Bazik bir çözeltide ise hidroksit iyonlarının aşırısı vardır ve buna göre $[H^+] < [OH^-]$ dir. Pratikte, bir çözeltideki H^+ veya OH^- iyonlarının derişimlerini değiştirebiliriz. Ancak, H^+ veya OH^- iyonlarının derişimlerini birbirinden bağımsız olarak değiştiremeyiz. Örneğin çözeltiyi $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-6}$ M olacak şekilde ayarlarsak, buna göre OH^- derişimi şöyle değişecektir:

$$[OH^-] = \frac{K_{su}}{[H^+]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}0 \times 10^{-6}} = 1{,}0 \times 10^{-8}\,M$$

Örnek 15.2'de Eşitlik15.3'ün uygulaması verilmektedir.

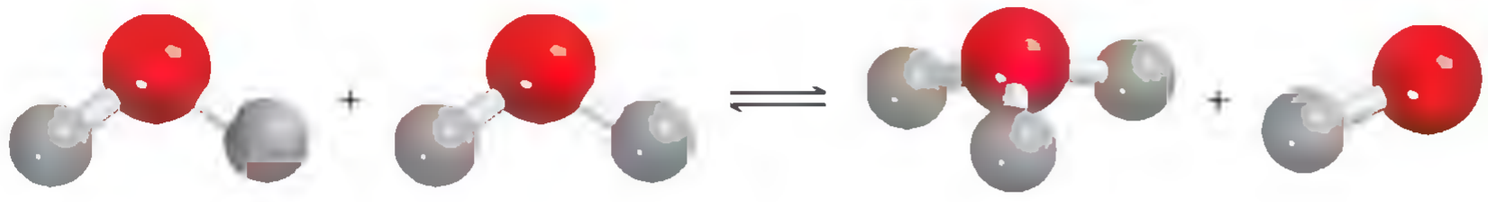
Eğer bir litre sudan saniyede rastgele 10 tanecik (H_2O, H^+ veya OH^-) alıp inceleyecek olsaydınız, bir H^+ iyonunu bulmak için hiç durmadan iki yıl çalışmanız gerekecekti.

Örnek 15.2

Evlerde kullanılan bir amonyak temizleme çözeltisinde, OH^- iyonlarının derişimi 0,0025 M'dır. Bu çözeltideki H^+ iyonlarının derişimini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Bize OH^- iyonlarının derişimi veriliyor ve $[H^+]$ miktarını hesaplamamız isteniyor. Su veya bir sulu çözeltide $[H^+]$ ve $[OH^-]$ arasındaki bağıntı, suyun iyon çarpımı yani K_{su} ile verilir [Eşitlik (15.3)].

(Devamı)



Şekil 15.1 *Hidronyum ve hidroksil iyonlarının oluşması için iki su molekülü arasındaki tepkime.*

sadece çok küçük bir kesri iyonlaştığından, suyun derişimi $[H_2O]$ hemen hemen değişmeden kalır. Bu nedenle, Eşitlik 5.1'e göre suyun iyonlaşması için denge sabiti şöyle yazılır:

$$K_d = [H_3O^+][OH^-]$$

Hidratize protonu göstermek için $H^+(suda)$ ve $H_3O^+(suda)$ birbirlerinin yerine kullanılabildiğinden, suyun iyonlaşma denge sabiti aşağıdaki gibide ifade edilebilir:

$$K_d = [H^+][OH^-]$$

Yukarıdaki denge sabitinin suyun kendi kendine iyonlaşmasını ifade ettiğini göstermek için, K_d yerine K_{su} yazabiliriz.

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \qquad (15.2)$$

K_{su}, *suyun* ***iyon çarpımı sabiti*** olup, *belirli bir sıcaklıkta H^+ ve OH^- iyonlarının molar derişimlerinin çarpımıdır.*

25°C'de saf suda H^+ ve OH^- iyonlarının derişimleri eşit olup $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M ve $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M olarak bulunur. Böylece, Eşitlik 15.2'den, 25°C'de

$$K_{su} = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

olur. Saf suda veya çözülmüş türleri içeren sulu bir çözeltisinde aşağıdaki bağıntı 25°C'de daima sabittir:

$$K_{su} = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad (15.3)$$

$[H^+] = [OH^-]$ olduğunda, sulu çözelti nötürdür. Asidik bir çözeltide H^+ iyonlarının aşırısı vardır ve $[H^+] > [OH^-]$'dir. Bazik bir çözeltide ise hidroksit iyonlarının aşırısı vardır ve buna göre $[H^+] < [OH^-]$ dir. Pratikte, bir çözeltideki H^+ veya OH^- iyonlarının derişimlerini değiştirebiliriz. Ancak, H^+ veya OH^- iyonlarının derişimlerini birbirinden bağımsız olarak değiştiremeyiz. Örneğin çözeltiyi $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-6}$ M olacak şekilde ayarlarsak, buna göre OH^- derişimi şöyle değişecektir:

$$[OH^-] = \frac{K_{su}}{[H^+]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}0 \times 10^{-6}} = 1{,}0 \times 10^{-8}\,M$$

Örnek 15.2'de Eşitlik15.3'ün uygulaması verilmektedir.

Eğer bir litre sudan saniyede rastgele 10 tanecik (H_2O, H^+ veya OH^-) alıp inceleyecek olsaydınız, bir H^+ iyonunu bulmak için hiç durmadan iki yıl çalışmanız gerekecekti.

Örnek 15.2

Evlerde kullanılan bir amonyak temizleme çözeltisinde, OH^- iyonlarının derişimi 0,0025 M'dır. Bu çözeltideki H^+ iyonlarının derişimini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Bize OH^- iyonlarının derişimi veriliyor ve $[H^+]$ miktarını hesaplamamız isteniyor. Su veya bir sulu çözeltide $[H^+]$ ve $[OH^-]$ arasındaki bağıntı, suyun iyon çarpımı yani K_{su} ile verilir [Eşitlik (15.3)].

(Devamı)

Çözüm Eşitlik 15.3'ü yeniden düzenlersek;

$$[H^+] = \frac{K_{su}}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,0025} = 4,0 \times 10^{-12}\,M$$

Kontrol Amonyağın su ile tepkimesi sonunda $[H^+] < [OH^-]$ olduğundan, daha önceki bilgilerimizden de tahmin edeceğimiz gibi amonyak çözeltisi baziktir.

Alıştırma Hidrojen iyonu derişimi 1.3 *M* olan bir HCl çözeltisindeki OH^- iyonlarının derişimini hesaplayınız.

Benzer problemler: 15.15, 15.16.

15.3 pH—Asitliğin Ölçümü

Sulu çözeltilerde H^+ ve OH^- iyonlarının derişimleri genellikle çok küçük sayılardır ve bunlarla işlem yapılması oldukça güçtür. Bu nedenle 1909'da Danimarkalı biyokimyacı Soren Sorensen[1] pH olarak adlandırılan daha pratik bir ölçümü önermiştir. Buna göre, bir çözeltinin ***pH***'sı *hidrojen iyonu derişiminin (mol/L olarak) negatif logaritması* olarak tanımlanır:

Derişik asit çözeltilerinin pH'sı negatif olabilir. Örneğin 2,0 *M* HCl çözeltisinin pH'sı yaklaşık –0,30'dur.

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{ya da} \quad pH = -\log [H^+] \tag{15.4}$$

Eşitlik 15.4, ortam asitliğini kolay ve uygun sayılarla vermek için tasarlanmış basit bir ifadedir. Negatif logaritma bize pH için pozitif bir sayı bulmamızı sağlar. Aksi takdirde pH, oldukça sık kullanılan $[H^+]$'nin küçük değerlerinde negatif olacaktır. Ayrıca, Eşitlik 15.4'deki $[H^+]$ terimi, birimlerin logaritmasını alamayacağımız için, hidrojen iyonu derişimini sadece *sayısal olarak* içermektedir. Yani, denge sabitinde olduğu gibi, bir çözeltinin pH'sı birimsiz bir niceliktir.

pH, hidrojen iyonu derişimini ifade etmenin basit bir yolu olduğundan, asidik ve bazik çözeltiler 25°C'de pH değerlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

Asidik çözeltiler: $[H^+] > 1,0 \times 10^{-7}\,M$, $pH < 7,00$
Bazik çözeltiler: $[H^+] < 1,0 \times 10^{-7}\,M$, $pH > 7,00$
Nötral çözeltiler: $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7}\,M$, $pH = 7,00$

$[H^+]$ azaldıkça pH'nın arttığına dikkat ediniz.

Bazen bize bir çözeltinin pH değeri verilebilir ve H^+ iyon derişimini hesaplamamız istenebilir. Bu durumda, aşağıda verildiği gibi Eşitlik 15.4'ün antilogaritmasını almamız gerekir.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \text{ya da} \quad [H^+] = 10^{-pH} \tag{15.5}$$

Aslında, yukarıda gösterilen pH tanımı veya daha önceki bölümlerde tartışılan çözelti derişimleri (molarite veya molalite), tüm çözeltilerin ideal oldukları varsayımına dayandıklarından, gerçek çözeltilerde tam anlamıyla geçerli olmayabilir. Gerçek çözeltilerde, iyon çifti oluşumu ve diğer moleküllerarası etkileşimler, çözeltideki türlerin gerçek derişimlerini etkileyebilir. Bu durum, Bölüm 5'de tartışılan ideal gaz ve

[1]Soren Peer Lauritz Sorensen (1868–1939). Danimarkalı Biyokimyacı. Sorensen başlangıçta p_H sembolünü kullandı ve bunu p diye "hidrojen iyonu kuvveti" (Wasserstoffi onexponent) adlandırdı; p sembolü Almanca "*Potenz*", Fransızca "*puissance*" ve İngilizce "power" yani kuvvet, anlamındadır. Şimdi *pH* sembolü olarak yazmak yaygın bir durumdur.



Şekil 15.2 *pH metre bir çözeltinin pH'sını ölçmek için laboratuvarda yaygın olarak kullanılır. Çoğu pH metreler 1'den 14'e kadar değişen eşele sahip olmalarına karşın, pH değerleri gerçekte 1'den az ve 14'den fazla olabilir.*

gerçek gazların davranışı arasındaki ilişkiye benzetilebilir. Ölçülen gaz basıncı, mevcut gazın türü, miktarı, sıcaklık ve hacmine bağlı olarak, ideal gaz eşitliği kullanarak hesaplanandan farklıdır. Benzer şekilde, bir çözünenin gerçek ya da "etkin" derişimi, çözeltide gerçekte bilinen miktarından farklı olabilir. İdeal gaz ve ideal olmayan gaz davranışı arasındaki farklılıkları gidermek için van der Waals ya da diğer eşitliklerin kullanılması gibi, gerçek çözeltilerde *derişim* yerine *etkinlik* terimi alınmalıdır.

Derişim yerine *etkinlik(aktivite)*, yani etkin derişimi koyarsak, pH tanımı kesin anlamda aşağıdaki gibi yazılmalıdır.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \tag{15.6}$$

Burada a_{H^+}, H^+ iyonunun etkinliğidir. Bölüm 14'de belirtildiği gibi (bakınız s. 629), ideal çözelti için etkinlik sayısal olarak derişime eşittir. Gerçek çözeltiler için, etkinlik bazen kayda değer şekilde derişimden farklıdır. Çözünenin derişimi bilindiğinde, etkinliğini hesaplamak için termodinamiğe dayalı güvenilir yöntemler mevcuttur. Ancak bunun ayrıntıları, bu kitabın amacının dışındadır. Seyreltik çözeltiler hariç, ölçülen pH Eşitlik 15.4'den hesaplanan ile tamamen aynı değildir. Çünkü, H^+ iyonunun molar derişimi etkinliğine tam olarak eşit değildir. Biz pH hesaplamalarında pratik olarak derişim kullanmaya devam edeceğiz, ancak bunu yaparken gerçekte bu pH değerlerinin sadece yaklaşık olduğunu, tam ve kesin bir değeri ifade etmediğini de bilmemiz gerekir.

Laboratuvarda, bir çözeltinin pH'sı pH metre ile ölçülür (Şekil 15.2). Çizelge 15.1'de yaygın olan çok sayıda sıvının pH değerleri vermektedir. Görüldüğü gibi, vücut sıvılarının pH'sı kullanıldığı yere ve işlevine bağlı olarak büyük oranda değişir. Mide suyunun düşük pH'sı (yüksek asitlik) sindirimi kolaylaştırırken, buna göre daha yüksek olan kanın pH değeri, oksijen taşınması için gereklidir. Bu pH'ya bağlı işlevler, bu bölümde ve Bölüm 16'da "Kimya İşbaşında" isimli okuma parçalarında yer alacaktır.

Bir çözeltinin hidroksit iyonu derişiminin negatif logaritması kullanılarak, pH eşeline benzer bir pOH eşeli oluşturulabilir. Buna göre pOH,

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \tag{15.7}$$

olarak yazılabilir. Eğer bir çözeltinin pOH değeri verilir ve buna bağlı olarak OH iyon derişiminin hesaplanması istenirse, Eşitlik 15.7'nin antilogaritması alınır.

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \tag{15.8}$$

Çizelge 15.1

Bazı yaygın akışkanların pH'ları

Örnek	pH Değeri
Midedeki gastrik sıvı	1,0–2,0
Limon suyu	2,4
Sirke	3,0
Greyfurt suyu	3,2
Portakal suyu	3,5
İdrar	4,8–7,5
Hava ile temas eden su*	5,5
Tükürük	6,4–6,9
Süt	6,5
Saf su	7,0
Kan	7,35–7,45
Gözyaşı	7,4
Magnezya sütü	10,6
Evde kullanılan amonyak	11,5

*Su uzun süre havaya maruz kaldığında, CO_2 soğurur ve karbonik asit (H_2CO_3) oluşur.

25°C'de suyun iyon–çarpımı sabitini tekrar gözden geçirelim:

$$[H^+][OH^-] = K_{su} = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Eşitliğin her iki tarafının negatif logaritması alındığında,

$$-(\log [H^+] + \log [OH^-]) = -\log (1{,}0 \times 10^{-14})$$
$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14{,}00$$

elde ederiz. pH ve pOH tanımlarından

$$pH + pOH = 14{,}00 \qquad (15.9)$$

elde ederiz. Eşitlik 15.9 bize H^+ iyonu derişimi ve OH^- iyonu derişimi arasındaki bağıntıyı ifade eden bir diğer eşitliği vermiş olur.

Bundan sonraki Örnek15.3, Örnek 15.4 ve Örnek 15.5'deki işlemler pH gerektiren hesaplamaları içermektedirler.

Örnek 15.3

Bir şarap şişesindeki H^+ iyonlarının derişimi şişenin mantarı açıldıktan sonra $3{,}2 \times 10^{-4}$ *M* bulunmuştur. Sadece yarısı tüketidikten sonra diğer yarısı bir ay boyunca açık havada bekletilmiş ve hidrojen iyonu derişiminin $1{,}0 \times 10^{-3}$ *M* olduğu bulunmuştur. Bu iki durum için pH'ları hesaplayınız.

İzlenecek Yol Bize H^+ iyonu derişimi veriliyor ve çözeltinin pH'sının hesaplanması isteniyor. Peki, pH'nın tanımı nedir?

Çözüm Eşitlik 15.4'e göre, $pH = -\log [H^+]$'dır. Şişe ilk açıldığı anda $[H^+] = 3{,}2 \times 10^{-4}$ *M* olup bu değer Eşitlik 15.4'de yerine konulduğunda,

$$pH = -\log [H^+]$$
$$= -\log (3{,}2 \times 10^{-4}) = 3{,}49$$

İkinci durumda ise, $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-3}$ *M*

$$pH = -\log (1{,}0 \times 10^{-3}) = 3{,}00$$

pH sadece iki anlamlı rakam ile verir. 3,49'da ondalığın sağındaki iki rakam, orijinal sayıda da iki anlamlı rakamın olduğunu gösterir (Bakınız Ek 4).

Yorum Hidrojen iyonu derişimindeki artış (veya pH'daki azalma), büyük olasılıkla oksijen molekülü varlığında bir miktar alkolün (etanol) asetik aside dönüşme tepkimesinin bir sonucudur.

Benzer problemler: 15.17, 15.18.

Alıştırma Nitrik asit (HNO_3), gübre, boya, ilaç ve patlayıcıların üretiminde kullanılır. 0,76 *M* hidrojen iyonu derişimine sahip olan bir HNO_3 çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

Örnek 15.4

Birleşik Devletlerin kuzeydoğusundaki bir bölgeden toplanan yağmur suyunun pH'sı 4,82 olarak ölçülmüştür. Yağmur suyunun H^+ iyonu derişimini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Burada bir çözeltinin pH'sı verilmekte ve onun $[H^+]$ derişiminin hesaplanması istenmektedir. $pH = -\log [H^+]$ olarak tanımlandığından, $[H^+]$ derişimini pH'nın antilogaritması alınarak yani Eşitlik 15.5'de gösterildiği gibi $[H^+] = 10^{-pH}$ eşitliği ile bulunabilir.

(Devamı)

Çözüm Eşitlik 15.4'den

$$pH = -\log [H^+] = 4,82$$

Böylece,

$$\log [H^+] = -4,82$$

$[H^+]$ deişimini hesaplamak için $-4,82$'nin antilogaritmasını almamız gerekir.

$$[H^+] = 10^{-4,82} = 1,5 \times 10^{-5}\, M$$

bulunur.

Kontrol pH 4 ve 5 arasında olduğu için, H^+ derişiminin $1 \times 10^{-4}\, M$ ve $1 \times 10^{-5}\, M$ arasında olacağını tahmin edebiliriz. Bu nedenle, cevap mantıklıdır.

Alıştırma Bir portakal suyunun pH'sı 3,33'dür. H^+ iyon derişimini hesaplayınız.

Hesap makinaları INV log veya 10^x olarak gösterilen antilog fonksiyonuna sahiptir.

Benzer problem: 15.19.

Örnek 15.5

Bir NaOH çözeltisinde $[OH^-] = 2,9 \times 10^{-4}\, M$'dır. Çözeltinin pH'sını hesaplayınız.

İzlenecek Yol Bu problemin çözümü iki basamak içerir. Önce, Eşitlik 15.7'yi kullanarak pOH değerini hesaplamamız gerekir. Daha sonra, çözeltinin pH'sını hesaplamak için Eşitlik 15.9' u kullanırız.

Çözüm Eşitlik 15.7' yi kullanırız:

$$\begin{aligned} pOH &= -\log [OH^-] \\ &= -\log (2,9 \times 10^{-4}) \\ &= 3,54 \end{aligned}$$

Şimdi Eşitlik 15.9'u kullanırız:

$$\begin{aligned} pH + pOH &= 14,00 \\ pH &= 14,00 - pOH \\ &= 14,00 - 3,54 = 10,46 \end{aligned}$$

Bir diğer çözüm yolunda ise, $[H^+]$ derişimini hesaplamak için suyun iyon çarpımı sabitini, $K_{su} = [H^+][OH^-]$ eşitliğini kullanabiliriz. Sonra $[H^+]$'den pH'yı hesaplayabiliriz. Soruyu bu yöntemle de çözünüz.

Kontrol Sorunun cevabı çözeltinin bazik olduğunu gösterir (pH > 7). Bu sonuç, bir baz olan NaOH çözeltisi için mantıklıdır.

Alıştırma Bir kan örneğinin OH^- iyonu derişimi $2,5 \times 10^{-7}\, M$'dır. Kanın pH'sı nedir?

Benzer problem: 15.18.

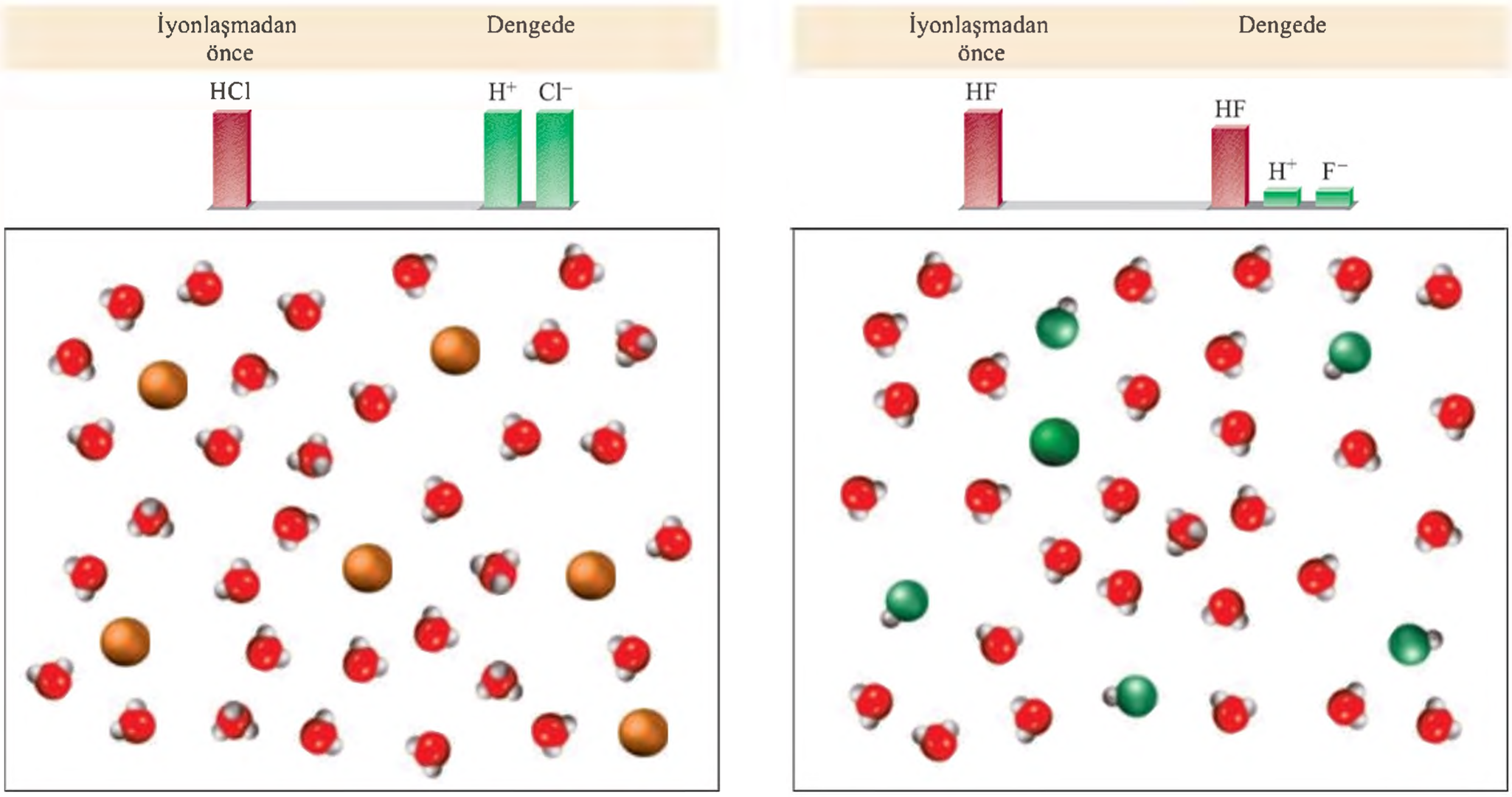
15.4 Asit ve Bazların Kuvveti

Kuvvetli asitler, *suda tam olarak iyonlaştığı* kabul edilen *kuvvetli elektrolitlerdir* (Şekil 15.3). Kuvvetli asitlerin çoğu morganik asitlerdir: hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3), perklorik asit ($HClO_4$) ve sülfürik asit (H_2SO_4):

$$\begin{aligned} HCl(suda) + H_2O(s) &\longrightarrow H_3O^+(suda) + Cl^-(suda) \\ HNO_3(suda) + H_2O(s) &\longrightarrow H_3O^+(suda) + NO_3^-(suda) \\ HClO_4(suda) + H_2O(s) &\longrightarrow H_3O^+(suda) + ClO_4^-(suda) \\ H_2SO_4(suda) + H_2O(s) &\longrightarrow H_3O^+(suda) + HSO_4^-(suda) \end{aligned}$$

Gerçekte, hiçbir asidin suda tam olarak iyonlaşmadığı bilinir.

Animasyon
Kuvvetli ve Zayıf Asitlerin Ayrışması



Şekil 15.3 *HCl gibi kuvvetli bir asit (solda) ile HF gibi zayıf bir asidin (sağda) iyonlaşma dereceleri. Başlangıçta, 6 HCl ve 6 HF molekülü vardı. Kuvvetli asidin çözeltide tam olarak iyonlaştığı kabul edilir. Proton, çözeltide hidronyum iyonu (H_3O^+) olarak bulunur.*

H_2SO_4 iki protonlu bir asit olup, burada iyonlaşmanın sadece birinci basamağını göstereceğiz. Kuvvetli asit çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit molekülü içermezler.

Asitlerin çoğu *suda kısmen iyonlaşabilen* ***zayıf asitlerdir***. Zayıf asitlerin sulu çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit moleküllerini, H_3O^+ iyonlarını ve eşlenik bazı içerirler. Hidroflorik asit (HF), asetik asit (CH_3COOH) ve amonyum iyonu (NH_4^+), zayıf asitlere örnek olarak gösterilebilirler. Zayıf asitlerin kısmen iyonlaşması iyonlaşma denge sabitleri ile ilgili olup, bir sonraki Kesimde incelenecektir.

Kuvvetli asitler gibi. ***kuvvetli bazlar*** *da suda tam olarak iyonlaşan kuvvetli elektrolitlerdir*. Alkali metallerin ve bazı toprak alkali metallerin hidroksitleri kuvvetli bazlardır. Alkalı metal hidroksitlerinin tamamı suda çok çözünür. Toprak alkalı hidroksitlerinden $Be(OH)_2$ ve $Mg(OH)_2$ suda çok az çözünürken, $Ca(OH)_2$ ve $Sr(OH)_2$ az çözünür, $Ba(OH)_2$ ise çok çözünür. Kuvvetli bazlara verilebilecek olan bazı örnekler aşağıdadır:

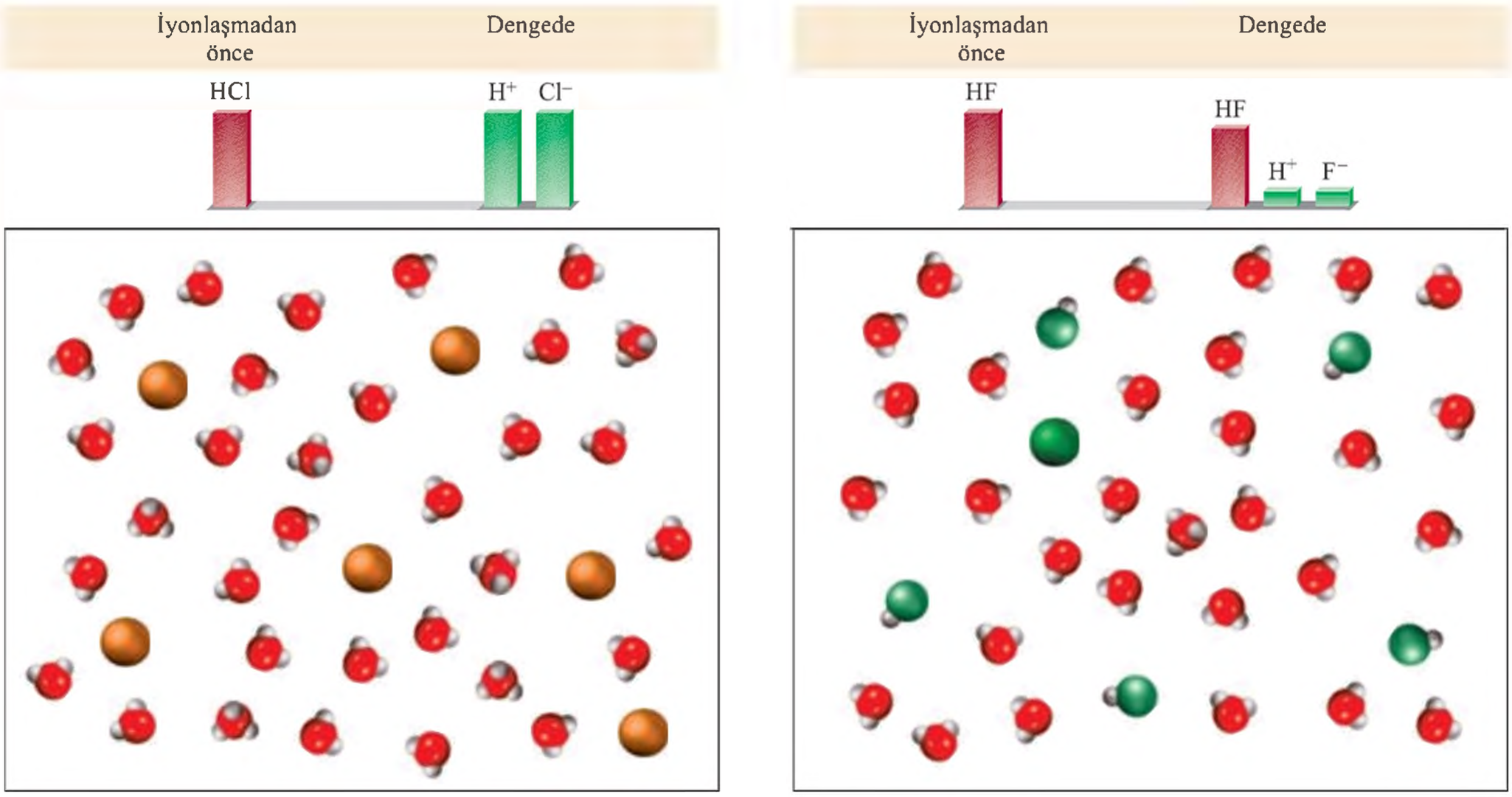
$$NaOH(k) \xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + OH^-(suda)$$
$$KOH(k) \xrightarrow{H_2O} K^+(suda) + OH^-(suda)$$
$$Ba(OH)_2(k) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(suda) + 2OH^-(suda)$$



Zn metali HCl ile (kuvvetli asit, solda) şiddetli bir tepkime verirken, aynı derişimdeki CH_3COOH ile (zayıf asit, sağda) zayıf bir tepkime verir. Çünkü HCl çözeltisinde daha fazla H^+ iyonları vardır.

Yukarıda tepkimeleri verilen metal hidroksitleri proton alamadıkları için Brønsted bazı değildir. Ancak, iyonlaştıklarında oluşan hidroksit iyonu (OH^-) proton alabildiğinden Brønsted bazıdır:

$$H_3O^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow 2H_2O(s)$$



Şekil 15.3 *HCl gibi kuvvetli bir asit (solda) ile HF gibi zayıf bir asidin (sağda) iyonlaşma dereceleri. Başlangıçta, 6 HCl ve 6 HF molekülü vardı. Kuvvetli asidin çözeltide tam olarak iyonlaştığı kabul edilir. Proton, çözeltide hidronyum iyonu (H_3O^+) olarak bulunur.*

H_2SO_4 iki protonlu bir asit olup, burada iyonlaşmanın sadece birinci basamağını göstereceğiz. Kuvvetli asit çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit molekülü içermezler.

Asitlerin çoğu *suda kısmen iyonlaşabilen* ***zayıf asitlerdir***. Zayıf asitlerin sulu çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit moleküllerini, H_3O^+ iyonlarını ve eşlenik bazı içerirler. Hidroflorik asit (HF), asetik asit (CH_3COOH) ve amonyum iyonu (NH_4^+), zayıf asitlere örnek olarak gösterilebilirler. Zayıf asitlerin kısmen iyonlaşması iyonlaşma denge sabitleri ile ilgili olup, bir sonraki Kesimde incelenecektir.

Kuvvetli asitler gibi. ***kuvvetli bazlar*** *da suda tam olarak iyonlaşan kuvvetli elektrolitlerdir*. Alkali metallerin ve bazı toprak alkali metallerin hidroksitleri kuvvetli bazlardır. Alkalı metal hidroksitlerinin tamamı suda çok çözünür. Toprak alkalı hidroksitlerinden $Be(OH)_2$ ve $Mg(OH)_2$ suda çok az çözünürken, $Ca(OH)_2$ ve $Sr(OH)_2$ az çözünür, $Ba(OH)_2$ ise çok çözünür. Kuvvetli bazlara verilebilecek olan bazı örnekler aşağıdadır:

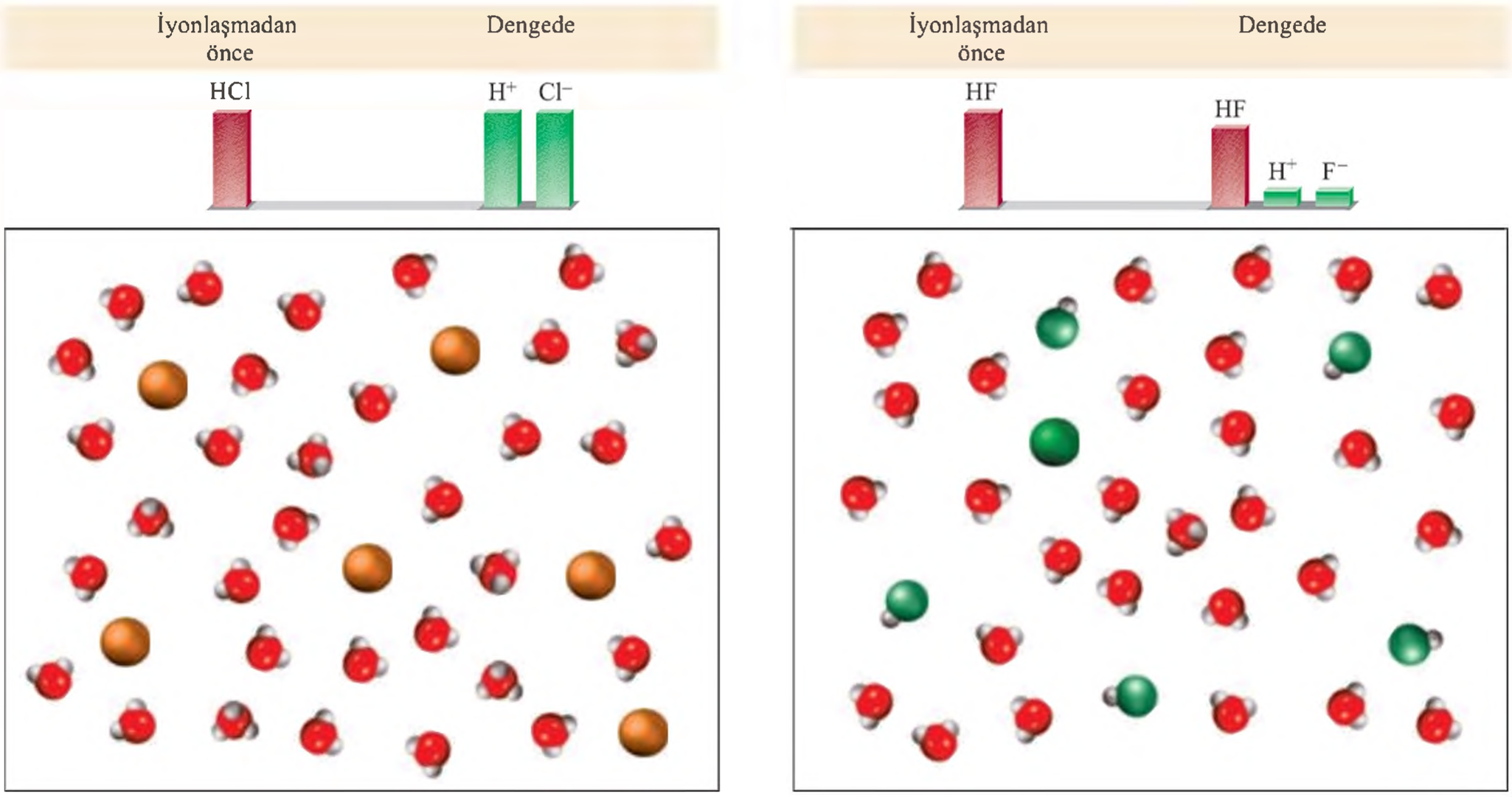
$$NaOH(k) \xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + OH^-(suda)$$
$$KOH(k) \xrightarrow{H_2O} K^+(suda) + OH^-(suda)$$
$$Ba(OH)_2(k) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(suda) + 2OH^-(suda)$$



Zn metali HCl ile (kuvvetli asit, solda) şiddetli bir tepkime verirken, aynı derişimdeki CH_3COOH ile (zayıf asit, sağda) zayıf bir tepkime verir. Çünkü HCl çözeltisinde daha fazla H^+ iyonları vardır.

Yukarıda tepkimeleri verilen metal hidroksitleri proton alamadıkları için Brønsted bazı değildir. Ancak, iyonlaştıklarında oluşan hidroksit iyonu (OH^-) proton alabildiğinden Brønsted bazıdır:

$$H_3O^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow 2H_2O(s)$$



Şekil 15.3 *HCl gibi kuvvetli bir asit (solda) ile HF gibi zayıf bir asidin (sağda) iyonlaşma dereceleri. Başlangıçta, 6 HCl ve 6 HF molekülü vardı. Kuvvetli asidin çözeltide tam olarak iyonlaştığı kabul edilir. Proton, çözeltide hidronyum iyonu (H_3O^+) olarak bulunur.*

H_2SO_4 iki protonlu bir asit olup, burada iyonlaşmanın sadece birinci basamağını göstereceğiz. Kuvvetli asit çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit molekülü içermezler.

Asitlerin çoğu *suda kısmen iyonlaşabilen* ***zayıf asitlerdir***. Zayıf asitlerin sulu çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit moleküllerini, H_3O^+ iyonlarını ve eşlenik bazı içerirler. Hidroflorik asit (HF), asetik asit (CH_3COOH) ve amonyum iyonu (NH_4^+), zayıf asitlere örnek olarak gösterilebilirler. Zayıf asitlerin kısmen iyonlaşması iyonlaşma denge sabitleri ile ilgili olup, bir sonraki Kesimde incelenecektir.

Kuvvetli asitler gibi. ***kuvvetli bazlar*** *da suda tam olarak iyonlaşan kuvvetli elektrolitlerdir*. Alkali metallerin ve bazı toprak alkali metallerin hidroksitleri kuvvetli bazlardır. Alkalı metal hidroksitlerinin tamamı suda çok çözünür. Toprak alkalı hidroksitlerinden $Be(OH)_2$ ve $Mg(OH)_2$ suda çok az çözünürken, $Ca(OH)_2$ ve $Sr(OH)_2$ az çözünür, $Ba(OH)_2$ ise çok çözünür. Kuvvetli bazlara verilebilecek olan bazı örnekler aşağıdadır:

$$NaOH(k) \xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + OH^-(suda)$$
$$KOH(k) \xrightarrow{H_2O} K^+(suda) + OH^-(suda)$$
$$Ba(OH)_2(k) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(suda) + 2OH^-(suda)$$



Zn metali HCl ile (kuvvetli asit, solda) şiddetli bir tepkime verirken, aynı derişimdeki CH_3COOH ile (zayıf asit, sağda) zayıf bir tepkime verir. Çünkü HCl çözeltisinde daha fazla H^+ iyonları vardır.

Yukarıda tepkimeleri verilen metal hidroksitleri proton alamadıkları için Brønsted bazı değildir. Ancak, iyonlaştıklarında oluşan hidroksit iyonu (OH^-) proton alabildiğinden Brønsted bazıdır:

$$H_3O^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow 2H_2O(s)$$

Çizelge 15.2 Eşlenik Asit– Baz Çiftlerinin Bağıl Kuvvetleri

	Asit	Eşlenik Baz	
Asit kuvveti artar →	Kuvvetli asitler: $HClO_4$ (perklorik asit)	ClO_4^- (perklorat iyonu)	← Baz kuvveti artar
	HI (hidroiyodik asit)	I^- (iyodür iyonu)	
	HBr (hidrobromik asit)	Br^- (bromür iyonu)	
	HCl (hidroklorik asit)	Cl^- (klorür iyonu)	
	H_2SO_4 (sülfürik asit)	HSO_4^- (hidrojen sülfat iyonu)	
	HNO_3 (nitrik asit)	NO_3^- (nitrat iyonu)	
	H_3O^+ (hidronyum iyonu)	H_2O (su)	
	Zayıf asitler: HSO_4^- (hidrojen sülfat iyonu)	SO_4^{2-} (sülfat iyonu)	
	HF (hidroflorik asit)	F^- (flörür iyonu)	
	HNO_2 (nitröz asit)	NO_2^- (nitrit iyonu)	
	HCOOH (formik asit)	$HCOO^-$ (format iyonu)	
	CH_3COOH (asetik asit)	CH_3COO^- (asetat iyonu)	
	NH_4^+ (amonyum iyonu)	NH_3 (amonyak)	
	HCN (hidrosiyanik asit)	CN^- (siyanür iyonu)	
	H_2O (su)	OH^- (hidroksit iyonu)	
	NH_3 (amonyak)	NH_2^- (amit iyonu)	

Buna göre, NaOH veya herhangi bir metal hidroksidi baz olarak tanımladığımızda, gerçekte metal hidroksitten oluşan OH^- türlerini kastederiz.

Zayıf bazlarda tıpkı zayıf asitler gibi *zayıf elektrolitlerdir*. Örneğin amonyak zayıf bir bazdır ve suda çok az miktarda iyonlaşır:

$$NH_3(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + OH^-(suda)$$

Asitlerden farklı olarak NH_3 suya proton vermez. Tam tersine, NH_3 sudan proton alıp NH_4^+ ve OH^- iyonlarını oluşturur ve böylece baz olarak davranır.

Çizelge 15.2'de, bazı önemli eşlenik asit–baz çiftleri bağıl kuvvetlerine göre sıralanmıştır. Eşlenik asit–baz çiftleri aşağıdaki özelliklere sahiptir:

1. Bir asit kuvvetli ise, onun eşlenik bazı ölçülebilir bir kuvvete sahip değildir. Örneğin, kuvvetli bir asit olan HCl'nin eşlenik bazı Cl^- iyonu, son derece zayıf bir bazdır.
2. Sulu çözeltide var olabilen en kuvvetli asit H_3O^+ iyonudur. H_3O^+ iyonundan daha kuvvetli asitler su ile tepkimeye girerek H_3O^+ ve onun eşlenik bazını oluştururlar. Örneğin, H_3O^+ iyonundan daha kuvvetli bir asit olan HCl bileşiği su ile tam olarak tepkimeye girerek H_3O^+ ve Cl^- oluşturur.

$$HCl(suda) + H_2O(s) \longrightarrow H_3O^+(suda) + Cl^-(suda)$$

H_3O^+ dan daha zayıf olan asitler, asidin eşlenik bazını ve H_3O^+ oluşturmak üzere su ile çok daha az oranda tepkimeye girerler. Örneğin, aşağıdaki denge büyük oranda sola doğrudur:

$$HF(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(suda) + F^-(suda)$$

3. OH^- iyonu sulu çözeltide var olabilen en kuvvetli bazdır. OH^- den daha kuvvetli olan bazlar, bazın eşlenik asitini ve OH^- oluşturmak üzere su ile tepkimeye girer-

Çizelge 15.2 Eşlenik Asit– Baz Çiftlerinin Bağıl Kuvvetleri

	Asit	Eşlenik Baz	
Asit kuvveti artar →	Kuvvetli asitler: $HClO_4$ (perklorik asit)	ClO_4^- (perklorat iyonu)	← Baz kuvveti artar
	HI (hidroiyodik asit)	I^- (iyodür iyonu)	
	HBr (hidrobromik asit)	Br^- (bromür iyonu)	
	HCl (hidroklorik asit)	Cl^- (klorür iyonu)	
	H_2SO_4 (sülfürik asit)	HSO_4^- (hidrojen sülfat iyonu)	
	HNO_3 (nitrik asit)	NO_3^- (nitrat iyonu)	
	H_3O^+ (hidronyum iyonu)	H_2O (su)	
	Zayıf asitler: HSO_4^- (hidrojen sülfat iyonu)	SO_4^{2-} (sülfat iyonu)	
	HF (hidroflorik asit)	F^- (flörür iyonu)	
	HNO_2 (nitröz asit)	NO_2^- (nitrit iyonu)	
	HCOOH (formik asit)	$HCOO^-$ (format iyonu)	
	CH_3COOH (asetik asit)	CH_3COO^- (asetat iyonu)	
	NH_4^+ (amonyum iyonu)	NH_3 (amonyak)	
	HCN (hidrosiyanik asit)	CN^- (siyanür iyonu)	
	H_2O (su)	OH^- (hidroksit iyonu)	
	NH_3 (amonyak)	NH_2^- (amit iyonu)	

Buna göre, NaOH veya herhangi bir metal hidroksidi baz olarak tanımladığımızda, gerçekte metal hidroksitten oluşan OH^- türlerini kastederiz.

Zayıf bazlarda tıpkı zayıf asitler gibi *zayıf elektrolitlerdir*. Örneğin amonyak zayıf bir bazdır ve suda çok az miktarda iyonlaşır:

$$NH_3(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + OH^-(suda)$$

Asitlerden farklı olarak NH_3 suya proton vermez. Tam tersine, NH_3 sudan proton alıp NH_4^+ ve OH^- iyonlarını oluşturur ve böylece baz olarak davranır.

Çizelge 15.2'de, bazı önemli eşlenik asit–baz çiftleri bağıl kuvvetlerine göre sıralanmıştır. Eşlenik asit–baz çiftleri aşağıdaki özelliklere sahiptir:

1. Bir asit kuvvetli ise, onun eşlenik bazı ölçülebilir bir kuvvete sahip değildir. Örneğin, kuvvetli bir asit olan HCl'nin eşlenik bazı Cl^- iyonu, son derece zayıf bir bazdır.
2. Sulu çözeltide var olabilen en kuvvetli asit H_3O^+ iyonudur. H_3O^+ iyonundan daha kuvvetli asitler su ile tepkimeye girerek H_3O^+ ve onun eşlenik bazını oluştururlar. Örneğin, H_3O^+ iyonundan daha kuvvetli bir asit olan HCl bileşiği su ile tam olarak tepkimeye girerek H_3O^+ ve Cl^- oluşturur.

$$HCl(suda) + H_2O(s) \longrightarrow H_3O^+(suda) + Cl^-(suda)$$

H_3O^+ dan daha zayıf olan asitler, asidin eşlenik bazını ve H_3O^+ oluşturmak üzere su ile çok daha az oranda tepkimeye girerler. Örneğin, aşağıdaki denge büyük oranda sola doğrudur:

$$HF(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(suda) + F^-(suda)$$

3. OH^- iyonu sulu çözeltide var olabilen en kuvvetli bazdır. OH^- den daha kuvvetli olan bazlar, bazın eşlenik asitini ve OH^- oluşturmak üzere su ile tepkimeye girer-

ler. Örneğin, O^{2-} yani oksit iyonu OH^- den daha kuvvetli bir bazdır. Bu nedenle aşağıda görüldüğü gibi su ile tam olarak tepkimeye girer:

$$O^{2-}(suda) + H_2O(s) \longrightarrow 2OH^-(suda)$$

Bu nedenle sulu çözeltilerde oksit iyonu bulunmaz.

Örnek 15.6, bir kuvvetli asit çözeltisinin ve bir kuvvetli baz çözeltisinin pH hesaplamalarını gösterir.

Örnek 15.6

(a) $1,0 \times 10^{-3}$ *M* HCl çözeltisinin ve (b) 0,020 *M* $Ba(OH)_2$ çözeltisinin pH'larını hesaplayınız.

İzlenecek Yol HCl'nin kuvvetli bir asit, $Ba(OH)_2$'inde kuvvetli bir baz olduğunu hatırlayalım. Yani, bu türler tamamen iyonlaşır ve çözeltide HCl'ya da $Ba(OH)_2$ kalmaz.

Çözüm (a) HCl'nin iyonlaşması

$H^+(suda)$ ve $H_3O^+(suda)$'un aynı gösterim olduğunu hatırlayınız.

$$HCl(suda) \longrightarrow H^+(suda) + Cl^-(suda)$$

İyonlaşmadan önce ve sonra, tüm türlerin (HCl, H^+ ve Cl^-) derişimleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:

Bölüm 14.4'de s. 643'de gösterildiği gibi denge derişimlerini çözmek için BDD (Başlangıç, Değişim, Denge) yöntemi kullanılır.

	$HCl(suda)$	$\longrightarrow$	$H^+(suda)$	+	$Cl^-(suda)$
Başlangıç (*M*):	$1,0 \times 10^{-3}$		0,0		0,0
Değişme (*M*):	$-1,0 \times 10^{-3}$		$+1,0 \times 10^{-3}$		$+1,0 \times 10^{-3}$
Son (*M*):	0,0		$1,0 \times 10^{-3}$		$1,0 \times 10^{-3}$

Pozitif (+) değişme, derişimdeki artışı ve negatif (−) değişme, derişimdeki azalmayı gösterir. Buna göre,

$$[H^+] = 1,0 \times 10^{-3}\ M$$
$$pH = -\log(1,0 \times 10^{-3})$$
$$= 3,00$$

(b) $Ba(OH)_2$ kuvvetli bir bazdır ve bir birim $Ba(OH)_2$ iki OH^- iyonu oluşturur:

$$Ba(OH)_2(suda) \rightleftharpoons Ba^{2+}(suda) + 2OH^-(suda)$$

Tüm türlerin derişimlerindeki değişmeler aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

	$Ba(OH)_2(suda)$	$\longrightarrow$	$Ba^{2+}(suda)$ +	$2OH^-(suda)$
Başlangıç (*M*):	0,020		0,00	0,00
Değişme (*M*):	−0,020		+0,020	+2(0,020)
Son (*M*):	0,00		0,020	0,040

Böylece,

$$[OH^-] = 0,040\ M$$
$$pOH = -\log 0,040 = 1,40$$

Eşitlik 15.8'den,

$$pH = 14,00 - pOH$$
$$= 14,00 - 1,40$$
$$= 12,60$$

(Devamı)

Kontrol Hem (a) hem de (b)'de suyun iyonlaşmasından gelen $[H^+]$ ve $[OH^-]$ katkısını ihmal ettik. Çünkü bu iyonlaşmadan gelebilecek $1,0 \times 10^{-7}$ M değeri $1,0 \times 10^{-1}$ M ve 0,040 M değerleri ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür.

Alıştırma $1,8 \times 10^{-2}$ M $Ba(OH)_2$ çözeltisinin pH ını hesaplayınız.

Benzer problem: 15.18.

Eğer iki asidin birbirine göre kuvvetlerini bilirsek, Örnek 15.7'de gösterildiği gibi bu iki asitten biri ile diğerinin eşlenik bazı arasındaki tepkimeye ait dengenin yönünü tahmin edebiliriz.

Örnek 15.7

Sulu çözeltide aşağıdaki tepkimenin yönünü belirleyiniz:

$$HNO_2(suda) + CN^-(suda) \rightleftharpoons HCN(suda) + NO_2^-(suda)$$

İzlenecek Yol Problemde sorulan dengedeki tepkimenin, HCN ve NO_2^- oluşturmak üzere sağa doğru mu, yoksa HNO_2 ve CN^- oluşturmak üzere sola doğru mu ilerleyeceğinin belirlenmesidir. Bu karara varmak için şu sorulara cevap aramak gerekir: HNO_2 ya da HCN den hangisi daha kuvvetli bir asittir, yani daha kuvvetli bir proton vericisidir? CN^- ya da NO_2^- nin hangisi daha kuvvetli bir bazdır, yani daha kuvvetli proton alıcısıdır? Asit ne kadar kuvvetli ise, eşlenik bazının o kadar zayıf olduğunu hatırlayınız.

Çözüm Çizelge 15.2'den, HNO_2'in HCN'den daha kuvvetli bir asit olduğunu görürüz. Yani, CN^- iyonu NO_2^- den daha kuvvetli bir bazdır. Bu durumda net tepkime yazıldığı gibi soldan sağa doğru ilerleyecektir. Çünkü HNO_2 asiti HCN'den daha iyi bir proton vericisidir (ve CN^- iyonu NO_2^- den daha iyi bir proton alıcısıdır).

Benzer problem: 15.37.

Alıştırma Aşağıdaki tepkimenin denge sabitinin 1'den daha büyük veya 1'den daha küçük olup olmadığını tahmin edeniz:

$$CH_3COOH(suda) + HCOO^-(suda) \rightleftharpoons CH_3COO^-(suda) + HCOOH(suda)$$

Kavramların Değerlendirilmesi

(a) Aşağıdaki asit çözeltilerinde, var olabilecek tüm iyonik veya moleküler türleri azalan derişime doğru sıralayınız: (i) HNO_3 ve (ii) HF.
(b) Aşağıdaki baz çözeltilerinde, var olabilecek tüm iyonik ve moleküler türleri azalan derişime doğru sıralayınız: (i) NH_3 ve (ii) KOH.

15.5 Zayıf Asitler ve Asit İyonlaşma Sabitleri

Gördüğümüz gibi, oldukça az sayıda kuvvetli asit vardır. Asitlerin büyük çoğunluğu zayıf asitlerdir. Tek protonlu bir HA zayıf asidini ele alalım. Bu asitin sudaki iyonlaşması aşağıdaki gibidir.

$$HA(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(suda) + A^-(suda)$$

Ya da, bu eşitliği basitçe aşağıdaki gibi de yazabiliriz.

$$HA(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + A^-(suda)$$

Böyle bir iyonlaşma için denge ifadesi şöyle yazılabilir:

Bu eşitlikteki tüm derişimler denge derişimleridir.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{ya da} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{15.10}$$

Animasyon
Asit iyonlaşması

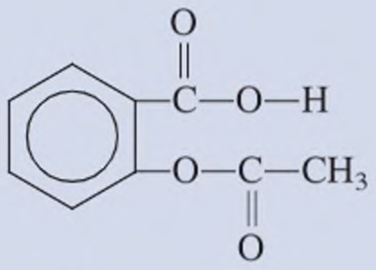
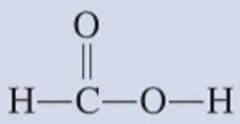
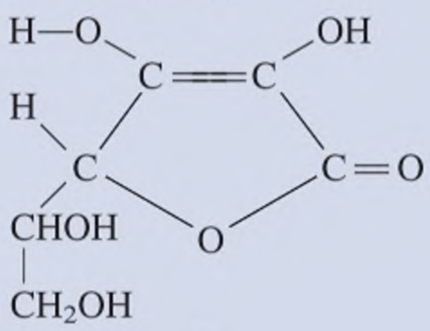
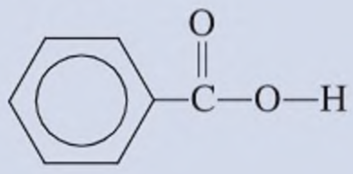
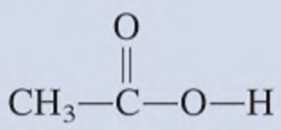
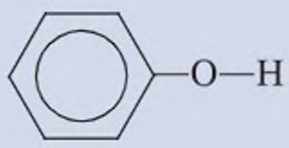
Burada K_a, ***asit iyonlaşma sabiti*** *yani bir asidin iyonlaşma denge sabitidir*. Verilen bir sıcaklıkta, bir HA asidinin kuvveti K_a'nın büyüklüğü ile ölçülür. K_a büyüdükçe asidin kuvvetide artar, dolayısı ile iyonlaşmadan dolayı dengedeki H^+ iyonlarının derişimide artar. K_a değerlerinden sadece zayıf asitler için bahsedıldığini unutmayalım.

Çizelge 15.3 çok sayıda zayıf asidı ve 25°C'dekı K_a değerlerini, azalan asit kuvvetine göre göstermektedır. Bu asitlerin tümü zayıf olmasına karşın, kuvvetleri arasında büyük farklılıklar vardır. Örneğin, HF için K_a (7.1×10^{-4}), HCN için olan K_a ($4{,}9 \times 10^{-10}$) değerinin yaklaşık 1,5 milyon katıdır.

Kitabın en arka sayfasında, önemli şekil ve çizelgelerin dizini verilmektedir.

Bir asit çözeltisinin başlangıç derişimi ve K_a değeri verildiğinde, genel olarak bu çözeltisinin dengedeki hidrojen iyonu derişimini veya pH'sını hesaplayabiliriz. Eğer

Çizelge 15.3 25°C'de Bazı Zayıf Asitlerin ve Eşlenik Bazlarının İyonlaşma Sabitleri

Asidin Adı	Formül	Yapı	K_a	Eşlenik Bazı	K_b†
Hidroflorik asit	HF		$7{,}1 \times 10^{-4}$	F^-	$1{,}4 \times 10^{-11}$
Nitröz asit	HNO_2		$4{,}5 \times 10^{-4}$		$2{,}2 \times 10^{-11}$
Asetilsalisilik asit (aspirin)	$C_9H_8O_4$		$3{,}0 \times 10^{-4}$		$3{,}3 \times 10^{-11}$
Formik asit	HCOOH		$1{,}7 \times 10^{-4}$	$HCOO^-$	$5{,}9 \times 10^{-11}$
Askorbik asit*	$C_6H_8O_6$		$8{,}0 \times 10^{-5}$		$1{,}3 \times 10^{-10}$
Benzoik asit	C_6H_5COOH		$6{,}5 \times 10^{-5}$	$C_6H_5COO^-$	$1{,}5 \times 10^{-10}$
Asetik asit	CH_3COOH		$1{,}8 \times 10^{-5}$	CH_3COO^-	$5{,}6 \times 10^{-10}$
Hidrosiyanik asit	HCN		$4{,}9 \times 10^{-10}$	CN^-	$2{,}0 \times 10^{-5}$
Fenol	C_6H_5OH		$1{,}3 \times 10^{-10}$	$C_6H_5O^-$	$7{,}7 \times 10^{-5}$

*Askorbik asit için, iyonlaşma sabiti ile ilişkili olan grup formüldeki üst sol hidroksil grubudur.
†Baz iyonlaşma sabiti K_b, Kesim 15.6'da tartışılacaktır.

bir zayıf asit çözeltisinin pH'sını ve başlangıç derişimini biliyorsak, o asite ait K_a değerini hesaplayabiliriz. Denge derişimleri ile ilgili bu tür problemleri çözmek için temel yaklaşım, Bölüm 14'de anlatılanlar ile aynıdır. Bununla birlikte, sulu çözeltilerdeki kimyasal dengelerin önemli bir bölümünü asit iyonlaşması oluşturduğu için, bu tür problemleri çözmede yardımcı olacak sistematik bir yöntem geliştireceğiz.

Farz edelimki bize 0,50 *M* HF çözeltisinin 25°C'deki pH'sının nasıl hesaplanacağı soruldu. HF'ün iyonlaşması şöyle yazılabilir:

$$HF(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + F^-(suda)$$

Çizelge 15.3'den.

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7{,}1 \times 10^{-4}$$

yazabiliriz.

Birinci adım, çözeltideki zayıf asidin pH'sını etkileyebilecek tüm türleri belirlemektir. Zayıf asitler az miktarda iyonlaştığından, dengede bulunan başlıca türler, iyonlaşmamış HF ve bir miktar H^+ ve F^- iyonlarıdır. Diğer bir tür ise H_2O'dur. Ancak suyun ayrışma sabiti, $K_{su} = 1{,}0 \times 10^{-14}$, çok küçük bir değere sahip olduğundan, H^+ iyonu derişimine önemli bir katkı sağlamaz. Bu nedenle aksi belirtilmedikçe, suyun iyonlaşması ile açığa çıkan H^+ iyonlarını ihmal edeceğiz. Asidik çözeltide bulunan OH^- iyonları ile ilgilenmemize gerek olmadığını da unutmayalım. Asidik çözeltide ihmal edilebilecek olan OH^- derişimini, zayıf asitten gelen $[H^+]$ hesaplandıktan sonra Eşitlik 15.3' yardımı ile ayrıca hesaplayabiliriz.

S.643'de gösterilen adımlara göre HF, H^+ ve F^- derişimlerindeki değişmeleri aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

	$HF(suda) \rightleftharpoons$	$H^+(suda)$ +	$F^-(suda)$
Başlangıç (*M*):	0,50	0,00	0,00
Değişme (*M*):	$-x$	$+x$	$+x$
Denge (*M*):	$0{,}50 - x$	x	x

x'e göre tanımlanan HF, H^+ ve F^- nin denge derişimleri, iyonlaşma sabiti ifadesinde yerine konulursa aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0{,}50 - x} = 7{,}1 \times 10^{-4}$$

Bu eşitlik yeniden düzenlenirse,

$$x^2 + 7{,}1 \times 10^{-4}x - 3{,}6 \times 10^{-4} = 0$$

Elde edilen yukarıdaki ikinci dereceden eşitlik, Ek–4'deki ikinci dereceden formül kullanılarak çözülebilir ya da x'i çözmek için bir kısa yol deneyebiliriz. HF zayıf bir asit olduğundan çok az iyonlaşır ve 0,50 ile karşılaştırıldığında ayrışan x çok küçük olmak zorundadır. Buna göre,

$$0{,}50 - x \approx 0{,}50$$

yaklaşımını yapabiliriz. Bu durumda iyonlaşma sabiti ifadesi,

$$\frac{x^2}{0{,}50 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}50} = 7{,}1 \times 10^{-4}$$

≈ simgesinin anlamı "yaklaşık eşit"tir. Bir benzetme yapılacak olursa; kömür yüklü bir kamyondan bir kaç kömür parçasının düşmesi toplam ağırlıkta önemli bir değişime neden olmaz.

şeklini alır. Bu eşitlik yeniden düzenlenirse,

$$x^2 = (0{,}50)(7{,}1 \times 10^{-4}) = 3{,}55 \times 10^{-4}$$
$$x = \sqrt{3{,}55 \times 10^{-4}} = 0{,}019\ M$$

olur. Böylece x'i, ikinci dereceden bir eşitlik kullanmadan çözmüş oluruz. Buna göre, tüm türlerin denge derişimleri şöyle olur:

$$[HF] = (0{,}50 - 0{,}019)\ M = 0{,}48\ M$$
$$[H^+] = 0{,}019\ M$$
$$[F^-] = 0{,}019\ M$$

Çözeltinin pH'sı,

$$pH = -\log(0{,}019) = 1{,}72$$

olarak hesaplanır.

Bu yaklaşım ne kadar doğrudur? Zayıf asitlerin K_a değerleri genellikle % ±5'lik bir doğrulukla bilindiğinden, 0,50'den çıkarılan x'in 0.50'nin %5'inden daha az olması kabul edilebilir bir yaklaşımdır. Diğer bir deyişle, eğer aşağıdaki ifadenin sonucu %5'e eşit ya da daha küçükse bu yaklaşım geçerlidir:

$$\frac{0{,}019\ M}{0.50\ M} \times \%100 = \%3{,}8$$

Buna göre, yaptığımız yaklaşım kabul edilebilir.

Şimdi aynı örnek için farklı bir durumu inceleyelim. HF'nin başlangıç derişimi 0.050 M olsaydı ve x'i çözmek için yukarıdaki işlemi kullansaydık, x'in değerini 6.0 x 10^{-3} M bulacaktık. Fakat aşağıdaki deneme, bu cevabın geçerli yaklaşım olmadığını gösterir. Çünkü bunun bu değer 0,050 M'ın yüzde 5'inden daha büyüktür:

$$\frac{6{,}0 \times 10^{-3}\ M}{0{,}050\ M} \times \%100 = \%12$$

Bu durumda, ikinci dereceden bir eşitliği kullanarak x için doğru değeri bulmamız gerekir.

İkinci Derece Eşitlik

İyonlaşma ifadesini bilinmeyen x'e göre yazarak çözüme başlayalım:

$$\frac{x^2}{0.050 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$
$$x^2 + 7{,}1 \times 10^{-4}x - 3{,}6 \times 10^{-5} = 0$$

Bu ifade $ax^2 + bx + c = 0$, ikinci derecen eşitliğe uyar. İkinci dereceden formülü kullanarak:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$
$$= \frac{-7{,}1 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(7{,}1 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-3{,}6 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$
$$= \frac{-7{,}1 \times 10^{-4} \pm 0{,}012}{2}$$

$= 5{,}6 \times 10^{-3}\ M$ ya da $-6{,}4 \times 10^{-3}\ M$ buluruz.

Yukarıdakilerden $x = -6{,}4 \times 10^{-3}\ M$ çözümü, iyonlaşmanın sonucu olarak açığa çıkan iyonların derişimleri negatif olamayacağından fiziksel olarak mümkün değildir. Bu durumda pozitif değeri yani $x = 5{,}6 \times 10^{-3} M$ değerini [HF], [H^+] ve [F^-] için yerine koyarsak aşağıdaki sonuçları buluruz.

$$[HF] = (0.050 - 5.6 \times 10^{-3})\ M = 0.044\ M$$
$$[H^+] = 5.6 \times 10^{-3}\ M$$
$$[F^-] = 5.6 \times 10^{-3}\ M$$

Bu sonuca göre çözeltinin pH'sı,

$$pH = -\log (5.6 \times 10^{-3}) = 2.25$$

bulunur.

Özetle, zayıf asitlerin iyonlaşma problemlerini çözmek için kullanılacak başlıca adımlar şunlardır:

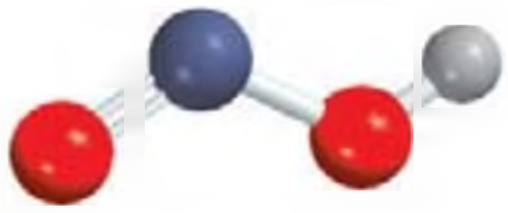
1. Çözeltinin pH'sını etkileyebilecek başlıca türler belirlenir. Çoğu durumda suyun iyonlaşmasını ihmal edebiliriz. Hidroksit iyonunun derişimi H^+ iyonuna bağlı olarak belirlendiği için, hidroksit dikkate alınmaz.
2. Tüm türlerin denge derişimleri, asidin başlangıç derişimi ve derişimdeki değişmeyi gösteren x'e göre belirlenir.
3. Zayıf asit iyonlaşması yazılır. Dengedeki H^+ derişimi, eşlenik baz ve iyonlaşmamış asite göre iyonlaşma sabiti K_a yazılır. İlk olarak yaklaşık yöntem ile x bulunur. Eğer yaklaşım geçersiz ise, x'i çözmek için ikinci dereceden eşitlik kullanılır.
4. x değeri bulunduktan sonra, tüm türlerin denge derişimleri ve/veya çözeltinin pH'sı hesaplanır.

Aşağıdaki Örnek 15.8 bu işleme bir diğer uygulama oluşturmaktadır.

Örnek 15.8

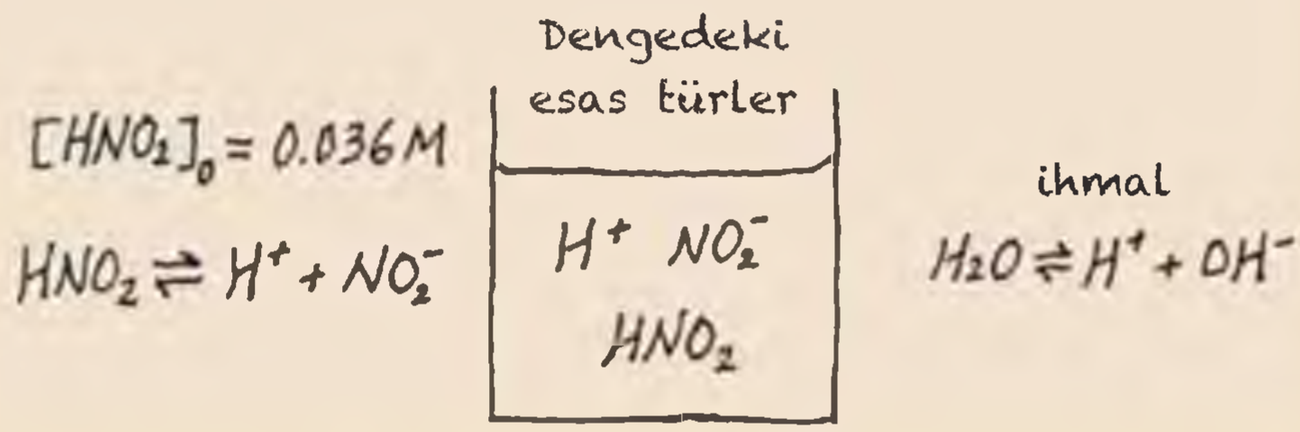
0,036 M nitröz asit (HNO_2) çözeltisinin pH'sını hesaplayınız:

$$HNO_2(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + NO_2^-(suda)$$



HNO_2

İzlenecek Yol Zayıf bir asit suda kısmen iyonlaşır. Bize, zayıf asidin başlangıç derişimi verilmekte ve dengedeki çözeltisinin pH'sı istenmektedir. Dengedeki türleri takip etmek için bir şema çizilmesi, problemi kavrama açısından faydalı olacaktır.



Örnek 15.6'da olduğu gibi, H^+ iyonlarının başlıca kaynağı HNO_2 olduğundan suyun iyonlaşmasından gelen H^+ yı ihmal ederiz. Ortam asidik olduğundan, tahmin edeceğimiz gibi OH^- iyonlarının derişimi oldukça küçüktür ve bu nedenle önemsiz bir tür olarak kabul edilir.

(Devamı)

Çözüm Yukarıda belirtilen basamakları izleriz.

Adım 1. Çözeltinin pH'sını etkileyebilecek türler HNO_2, H^+ ve eşlenik baz olan NO_2^- dir. Suyun $[H^+]$ derişimine katkısını ihmal ederiz.

Adım 2. H^+ ve NO_2^- iyonlarının denge derişimi mol/L olarak x olsun. Buna göre denge durumunu şöyle özetleriz:

	$HNO_2(suda)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(suda)$	+	$NO_2^-(suda)$
Başlangıç (M):	0,036		0,00		0,00
Değişme (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Denge (M):	$0,036 - x$		x		x

Adım 3: Çizelge 15.3'den şöyle yazarız:

$$K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

$$4,5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,036 - x}$$

$0,036 - x \approx 0,036$ yaklaşımını uygularsak,

$$4,5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,036 - x} \approx \frac{x^2}{0,036}$$

$$x^2 = 1,62 \times 10^{-5}$$

$$x = 4,0 \times 10^{-3}\,M$$

elde ederiz. Yaklaşımın doğruluğunun sağlanmasını yaparsak,

$$\frac{4,0 \times 10^{-3}\,M}{0,036\,M} \times \%100 = \%11$$

Elde edilen %11 değeri %5'den daha büyük olduğundan yaklaşım geçerli değildir. Bu nedenle aşağıdaki gibi ikinci dereceden eşitliği çözmemiz gerekir:

$$x^2 + 4,5 \times 10^{-4}x - 1,62 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4,5 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4,5 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-1,62 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= 3,8 \times 10^{-3}\,M \text{ ya da } -4,3 \times 10^{-3}\,M$$

İkinci değer fiziksel olarak imkansızdır. Çünkü iyonlaşma sonucu açığa çıkan iyonların derişimi negatif olamaz. Bu nedenle pozitif değer, $x = 3,8 \times 10^{-3}\,M$ doğru cevaptır.

Adım 4: Dengede,

$$[H^+] = 3,8 \times 10^{-3}\,M$$

$$pH = -\log(3,8 \times 10^{-3})$$

$$= 2,42$$

Kontrol Hesaplanan pH, zayıf asit çözeltisinden beklendiği gibi, çözeltinin asidik olduğunu göstermektedir. Kuvvetli asit ile zayıf asit arasındaki farkı görmek için, hesaplanan pH'yı, 0,036 M'lık HCl gibi kuvvetli bir asit çözeltisinin pH'sı ile karşılaştırınız.

Alıştırma K_a değeri $5,7 \times 10^{-4}$ olan 0,122 M'lık tekprotonlu bir asidin pH'sı nedir?

Benzer problem: 15.43.

Bir asidin K_a'sını belirlemenin bir yolu, dengede bilinen derişimdeki bir asit çözeltisinin pH'sını ölçmektir. Örnek 15.9 bu yaklaşımı gösterir.

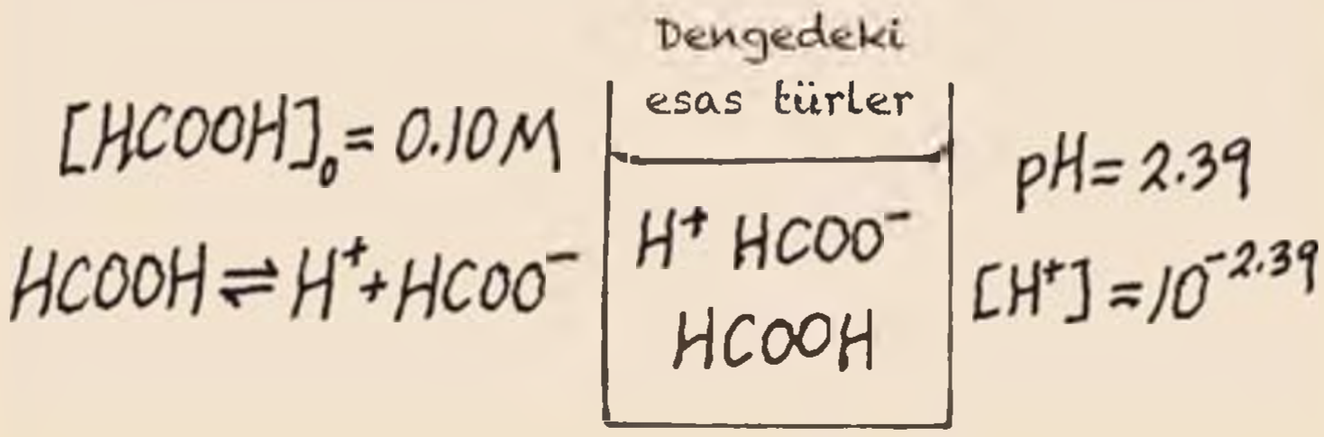
Örnek 15.9

0,10 M formik asit (HCOOH) çözeltisinin pH'sı 2,39'dur. Asidin K_a değeri nedir?

İzlenecek Yol Formik asit zayıf bir asittir. Suda kısmen iyonlaşır. Soruda verilen formik asidin derişimi iyonlaşmaya başlamadan önceki başlangıç derişimidir. Halbuki, verilen çözelti pH'sı dengedeki durumu ifade eder. K_a değerini hesaplamak için dengedeki $[H^+]$, $[HCOO^-]$ ve [HCOOH] derişimlerini bilmemiz gerekir. Her zamanki gibi, suyun iyonlaşmasını ihmal ederiz. Bu durumu aşağıdaki taslakta olduğu gibi özetleyebiliriz.



HCOOH



Çözüm Aşağıdaki yolu izleriz.

Adım 1: Çözeltideki başlıca türler HCOOH, H^+ ve eşlenik baz olan $HCOO^-$ dır.

Adım 2: Önce pH değerinden hidrojen iyonu derişimini hesaplamamız gerekir.

$$pH = -\log [H^+]$$
$$2,39 = -\log [H^+]$$

Her iki tarafın antilogaritması alınırsa,

$$[H^+] = 10^{-2,39} = 4,1 \times 10^{-3}\,M$$

Sonra başlangıçtan dengeye kadar oluşan değişiklikleri özetleriz:

	$HCOOH(suda)$		$H^+(suda)$	+	$HCOO^-(suda)$
Başlangıç (M):	0,10		0,00		0,00
Değişme (M):	$-4,1 \times 10^{-3}$		$+4,1 \times 10^{-3}$		$+4,1 \times 10^{-3}$
Denge (M):	$(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})$		$4,1 \times 10^{-3}$		$4,1 \times 10^{-3}$

pH ve dolayısı ile H^+ iyonu derişimi bilindiğinden, dengedeki HCOOH ve $HCOO^-$ derişimlerini de kolayca bulunabiliriz.

Adım 3. Formik asidin iyonlaşma sabiti aşağıdaki gibi bulunur:

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$
$$= \frac{(4,1 \times 10^{-3})(4,1 \times 10^{-3})}{(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})}$$
$$= 1,8 \times 10^{-4}$$

(Devamı)

Bir asidin K_a'sını belirlemenin bir yolu, dengede bilinen derişimdeki bir asit çözeltisinin pH'sını ölçmektir. Örnek 15.9 bu yaklaşımı gösterir.

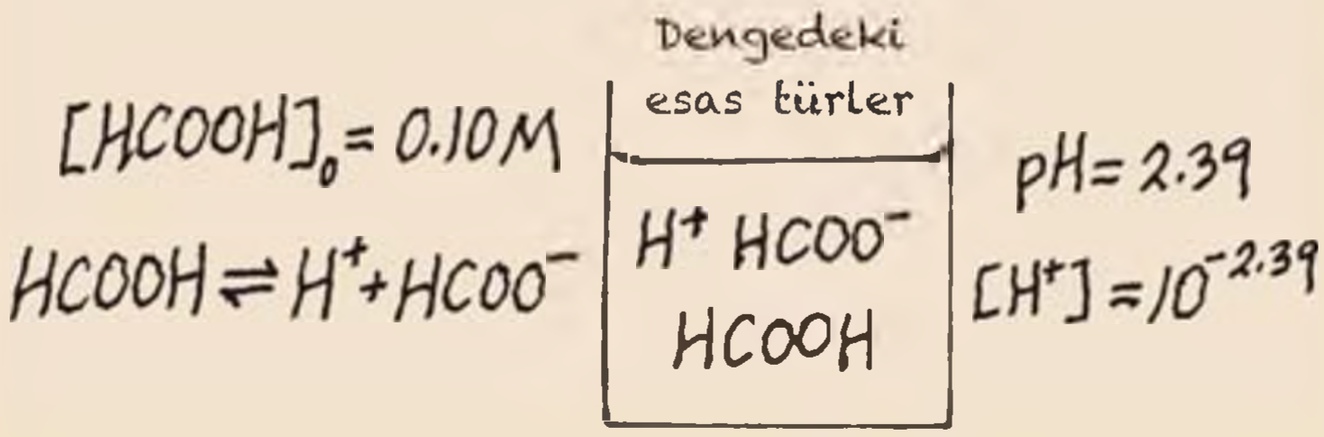
Örnek 15.9

0,10 M formik asit (HCOOH) çözeltisinin pH'sı 2,39'dur. Asidin K_a değeri nedir?

İzlenecek Yol Formik asit zayıf bir asittir. Suda kısmen iyonlaşır. Soruda verilen formik asidin derişimi iyonlaşmaya başlamadan önceki başlangıç derişimidir. Halbuki, verilen çözelti pH'sı dengedeki durumu ifade eder. K_a değerini hesaplamak için dengedeki $[H^+]$, $[HCOO^-]$ ve [HCOOH] derişimlerini bilmemiz gerekir. Her zamanki gibi, suyun iyonlaşmasını ihmal ederiz. Bu durumu aşağıdaki taslakta olduğu gibi özetleyebiliriz.



HCOOH



Çözüm Aşağıdaki yolu izleriz.

Adım 1: Çözeltideki başlıca türler HCOOH, H^+ ve eşlenik baz olan $HCOO^-$ dır.

Adım 2: Önce pH değerinden hidrojen iyonu derişimini hesaplamamız gerekir.

$$pH = -\log [H^+]$$
$$2,39 = -\log [H^+]$$

Her iki tarafın antilogaritması alınırsa,

$$[H^+] = 10^{-2,39} = 4,1 \times 10^{-3}\,M$$

Sonra başlangıçtan dengeye kadar oluşan değişiklikleri özetleriz:

	$HCOOH(suda)$		$H^+(suda)$	+	$HCOO^-(suda)$
Başlangıç (M):	0,10		0,00		0,00
Değişme (M):	$-4,1 \times 10^{-3}$		$+4,1 \times 10^{-3}$		$+4,1 \times 10^{-3}$
Denge (M):	$(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})$		$4,1 \times 10^{-3}$		$4,1 \times 10^{-3}$

pH ve dolayısı ile H^+ iyonu derişimi bilindiğinden, dengedeki HCOOH ve $HCOO^-$ derişimlerini de kolayca bulunabiliriz.

Adım 3. Formik asidin iyonlaşma sabiti aşağıdaki gibi bulunur:

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$
$$= \frac{(4,1 \times 10^{-3})(4,1 \times 10^{-3})}{(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})}$$
$$= 1,8 \times 10^{-4}$$

(Devamı)

Bir asidin K_a'sını belirlemenin bir yolu, dengede bilinen derişimdeki bir asit çözeltisinin pH'sını ölçmektir. Örnek 15.9 bu yaklaşımı gösterir.

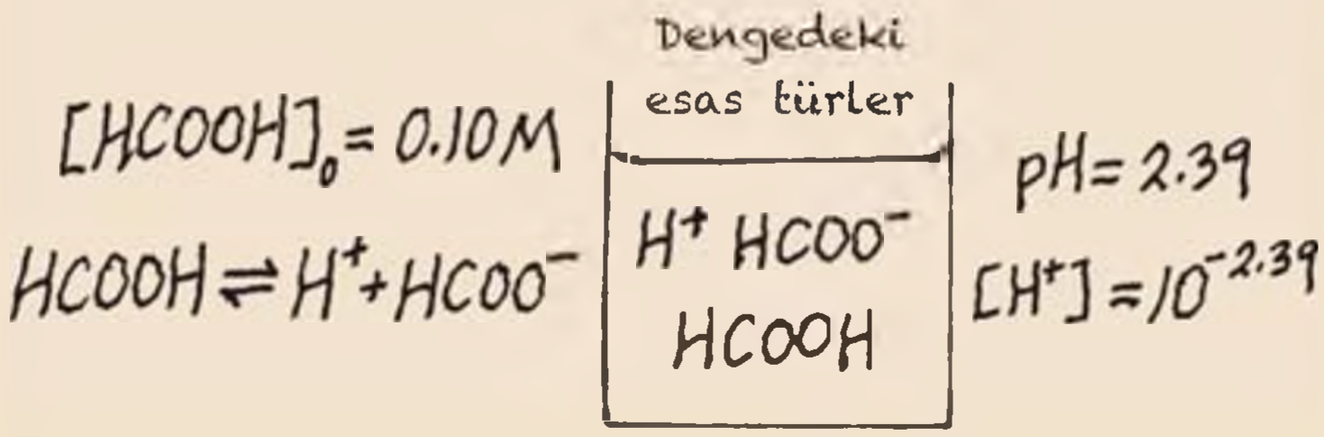
Örnek 15.9

0,10 M formik asit (HCOOH) çözeltisinin pH'sı 2,39'dur. Asidin K_a değeri nedir?

İzlenecek Yol Formik asit zayıf bir asittir. Suda kısmen iyonlaşır. Soruda verilen formik asidin derişimi iyonlaşmaya başlamadan önceki başlangıç derişimidir. Halbuki, verilen çözelti pH'sı dengedeki durumu ifade eder. K_a değerini hesaplamak için dengedeki $[H^+]$, $[HCOO^-]$ ve [HCOOH] derişimlerini bilmemiz gerekir. Her zamanki gibi, suyun iyonlaşmasını ihmal ederiz. Bu durumu aşağıdaki taslakta olduğu gibi özetleyebiliriz.



HCOOH



Çözüm Aşağıdaki yolu izleriz.

Adım 1: Çözeltideki başlıca türler HCOOH, H^+ ve eşlenik baz olan $HCOO^-$ dır.

Adım 2: Önce pH değerinden hidrojen iyonu derişimini hesaplamamız gerekir.

$$pH = -\log [H^+]$$
$$2,39 = -\log [H^+]$$

Her iki tarafın antilogaritması alınırsa,

$$[H^+] = 10^{-2,39} = 4,1 \times 10^{-3}\,M$$

Sonra başlangıçtan dengeye kadar oluşan değişiklikleri özetleriz:

	$HCOOH(suda)$		$H^+(suda)$	+	$HCOO^-(suda)$
Başlangıç (M):	0,10		0,00		0,00
Değişme (M):	$-4,1 \times 10^{-3}$		$+4,1 \times 10^{-3}$		$+4,1 \times 10^{-3}$
Denge (M):	$(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})$		$4,1 \times 10^{-3}$		$4,1 \times 10^{-3}$

pH ve dolayısı ile H^+ iyonu derişimi bilindiğinden, dengedeki HCOOH ve $HCOO^-$ derişimlerini de kolayca bulunabiliriz.

Adım 3. Formik asidin iyonlaşma sabiti aşağıdaki gibi bulunur:

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$
$$= \frac{(4,1 \times 10^{-3})(4,1 \times 10^{-3})}{(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})}$$
$$= 1,8 \times 10^{-4}$$

(Devamı)

Benzer problem: 15.45.

Kontrol Hesaplamada kullandığımız yuvarlama işleminden dolayı K_a değeri Çizelge 15.3'de verilenden biraz farklıdır.

Alıştırma 0,060 M tek protonlu zayıf bir asidin pH'sı 3,44'dür. Asidin K_a değerini hesaplayınız.

Yüzde iyonlaşma

K_a değerinin büyüklüğünün bir asidin kuvveti hakkında bilgi verdiğini görmüştük. Asidin kuvvetinin diğer bir ölçüsü, ***yüzde iyonlaşmadır*** ve şöyle tanımlanır:

Asit derişimleri aynı olduğu sürece, asitlerin kuvvetlerini iyonlaşma yüzdelerine göre karşılaştırabiliriz.

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{\text{dengede iyonlaşan asit derişimi}}{\text{asidin başlangıç derişimi}} \times 100 \qquad (15.11)$$

Asidin kuvveti arttıkça iyonlaşma yüzdesi de artar. Tek protonlu bir HA asidinin iyonlaşan asit derişimi, dengedeki H^+ iyonlarının derişimine veya dengedeki A^- iyonlarının derişimine eşittir. Buna göre yüzde iyonlaşmayı aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{[H^+]}{[HA]} \times \%100$$

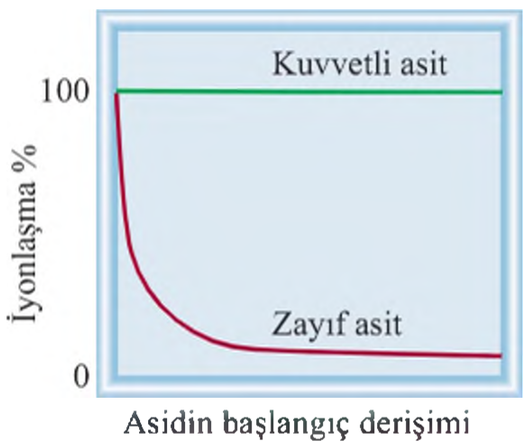
Burada $[H^+]$ dengedeki derişim, $[HA]_0$ ise başlangıçtaki derişimidir.

Örnek 15.8'e göre, 0,036 *M*'lık bir HNO_2 çözeltisinin iyonlaşma yüzdesi şöyledir:

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{3{,}8 \times 10^{-3}\ M}{0{,}036\ M} \times \%100 = \%11$$

Buna göre, yaklaşık her dokuz HNO_2 molekülünden bir tanesi iyonlaşmıştır. Bu durum HNO_2 asitinin zayıf bir asit olduğu gerçeği ile tutarlılık göstermektedir.

Zayıf bir asidin iyonlaşma derecesi, o asidin başlangıç derişimine bağlıdır. Çözelti seyreldikçe iyonlaşma yüzdeside artar (Şekil 15.4). Bir asit seyreltildiğinde, çözeltideki "taneciklerin" derişimide azalır. Le Châtelier ilkesine göre (bak. Kesim 14.5), tanecik derişimdeki bu azalma, dengenin bu azalmayı karşılayacak yönde kayması ile karşılanır. Başka bir deyişle, denge iyonlaşmamış HA asitinden (tek tanecik) daha çok tanecik (burada iki tanecik) olan yöne doğru kayar. Yani, H^+ iyonları ve eşlenik baz A^- içeren yöne kayar: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$. Sonuç olarak seyrelme ile çözeltide "taneciklerin" derişimi artar.



Şekil 15.4 *İyonlaşma yüzdesinin asidin başlangıç derişimine bağlılığı. Çok düşük derişimlerde ele alındığında, tüm asitler (zayıf ve kuvvetli) neredeyse tamamen iyonlaşırlar.*

İyonlaşma yüzdesinin başlangıç derişimine bağlılığı, sayfa 682'de tartışılan HF asiti üzerinden gösterilebilir:

0.50 *M* HF

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{0{,}019\ M}{0{,}50\ M} \times \%100 = \%3{,}8$$

0.050 *M* HF

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{5{,}6 \times 10^{-3}\ M}{0{,}050\ M} \times \%100 = \%11$$

Beklendiği gibi, daha seyreltik HF çözeltisi daha büyük iyonlaşma yüzdesine sahiptir.

Benzer problem: 15.45.

Kontrol Hesaplamada kullandığımız yuvarlama işleminden dolayı K_a değeri Çizelge 15.3'de verilenden biraz farklıdır.

Alıştırma 0,060 M tek protonlu zayıf bir asidin pH'sı 3,44'dür. Asidin K_a değerini hesaplayınız.

Yüzde iyonlaşma

K_a değerinin büyüklüğünün bir asidin kuvveti hakkında bilgi verdiğini görmüştük. Asidin kuvvetinin diğer bir ölçüsü, ***yüzde iyonlaşmadır*** ve şöyle tanımlanır:

Asit derişimleri aynı olduğu sürece, asitlerin kuvvetlerini iyonlaşma yüzdelerine göre karşılaştırabiliriz.

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{\text{dengede iyonlaşan asit derişimi}}{\text{asidin başlangıç derişimi}} \times 100 \qquad (15.11)$$

Asidin kuvveti arttıkça iyonlaşma yüzdesi de artar. Tek protonlu bir HA asidinin iyonlaşan asit derişimi, dengedeki H^+ iyonlarının derişimine veya dengedeki A^- iyonlarının derişimine eşittir. Buna göre yüzde iyonlaşmayı aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{[H^+]}{[HA]} \times \%100$$

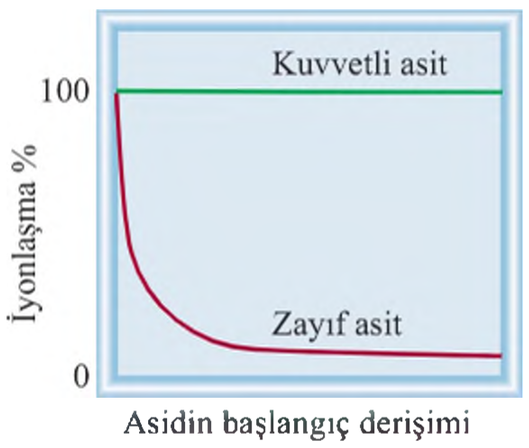
Burada $[H^+]$ dengedeki derişim, $[HA]_0$ ise başlangıçtaki derişimidir.

Örnek 15.8'e göre, 0,036 *M*'lık bir HNO_2 çözeltisinin iyonlaşma yüzdesi şöyledir:

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{3{,}8 \times 10^{-3}\ M}{0{,}036\ M} \times \%100 = \%11$$

Buna göre, yaklaşık her dokuz HNO_2 molekülünden bir tanesi iyonlaşmıştır. Bu durum HNO_2 asitinin zayıf bir asit olduğu gerçeği ile tutarlılık göstermektedir.

Zayıf bir asidin iyonlaşma derecesi, o asidin başlangıç derişimine bağlıdır. Çözelti seyreldikçe iyonlaşma yüzdeside artar (Şekil 15.4). Bir asit seyreltildiğinde, çözeltideki "taneciklerin" derişimide azalır. Le Châtelier ilkesine göre (bak. Kesim 14.5), tanecik derişimdeki bu azalma, dengenin bu azalmayı karşılayacak yönde kayması ile karşılanır. Başka bir deyişle, denge iyonlaşmamış HA asitinden (tek tanecik) daha çok tanecik (burada iki tanecik) olan yöne doğru kayar. Yani, H^+ iyonları ve eşlenik baz A^- içeren yöne kayar: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$. Sonuç olarak seyrelme ile çözeltide "taneciklerin" derişimi artar.



Şekil 15.4 *İyonlaşma yüzdesinin asidin başlangıç derişimine bağlılığı. Çok düşük derişimlerde ele alındığında, tüm asitler (zayıf ve kuvvetli) neredeyse tamamen iyonlaşırlar.*

İyonlaşma yüzdesinin başlangıç derişimine bağlılığı, sayfa 682'de tartışılan HF asiti üzerinden gösterilebilir:

0.50 *M* HF

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{0{,}019\ M}{0{,}50\ M} \times \%100 = \%3{,}8$$

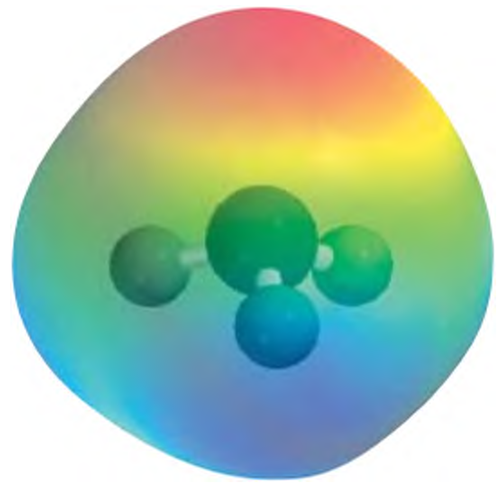
0.050 *M* HF

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{5{,}6 \times 10^{-3}\ M}{0{,}050\ M} \times \%100 = \%11$$

Beklendiği gibi, daha seyreltik HF çözeltisi daha büyük iyonlaşma yüzdesine sahiptir.

Kavramların Değerlendirilmesi

Suyun "derişimi" 55,5 M'dır. Suyun yüzde iyonlaşmasını hesaplayınız.



Amonyağın bazlığını, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti (kırmızı renk) sağlar.

15.6 Zayıf Bazlar ve Baz İyonlaşma Sabitleri

Zayıf bazların iyonlaşmasıda, zayıf asitlerin iyonlaşmasına benzer şekilde gerçekleşir. Amonyak suda çözündüğünde aşağıdaki tepkime gerçekleşir,

$$NH_3(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + OH^-(suda)$$

ve bu tepkimenin denge sabiti şöyle yazılır:

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

Bu tepkimede, suyun toplam derişimi ile kıyaslandığında çok az su molekülü harcanır. Bu nedenle, $[H_2O]$ sabit kabul edilir. Böylece, amonyağın *iyonlaşma tepkimesi için denge sabiti ifadesi* olan ***baz iyonlaşma sabitini*** (K_b) aşağıdaki gibi yazabilir.

Animasyon
Baz iyonlaşması

$$K_b = K[H_2O] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$
$$= 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Çizelge 15.4'de bazı yaygın zayıf bazılar ve bunların iyonlaşma sabitleri verilmektedir. Bu bileşiklerin hepsinin bazlığı, azot atomu üzerindeki yalın elektron çiftine bağlıdır. Azot atomu üzerindeki yalın elektron çiftinin bir H^+ iyonu alma yeteneği, bu bileşikleri Brønsted bazı yapar.

Zayıf bazları içeren problemlerin çözümünde, daha önce zayıf asitler için kullandığımız yolun aynısını takip ederiz. İkisi arasındaki temel fark, burada $[H^+]$'dan ziyade $[OH^-]$ derişimini hesaplayarak işlem yaparız. Böyle bir yaklaşım Örnek 15.10'da verilmektedir.

Örnek 15.10

0,40 *M* amonyak çözeltisinin pH'sı nedir?

İzlenecek Yol Buradaki işlem zayıf asitler için kullanılan işleme benzemektedir (bakınız Örnek 15.8). Amonyağın iyonlaşmasından sonra, dengedeki çözeltide başlıca türlerin NH_3, NH_4^+ ve OH^- olduğunu görürüz. Hidrojen iyonu derişimi ise, bazik çözeltiden beklenildiği gibi oldukça küçüktür. Bu nedenle, çözeltideki H^+ önemsiz bir tür olarak bulunur. Daha önce olduğu gibi, suyun iyonlaşması ihmal edilir. Kavramayı kolaylaştırması açısından, ilgili türleri içeren bir taslağın çizilmesinde yarar vardır:

$[NH_3]_0 = 0.40\,M$

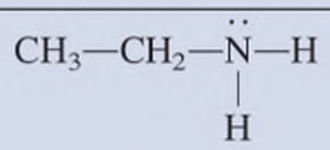
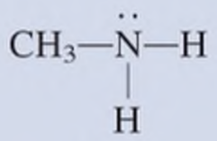
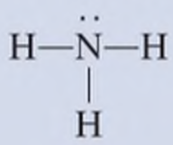
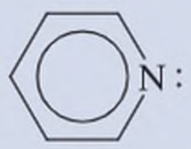
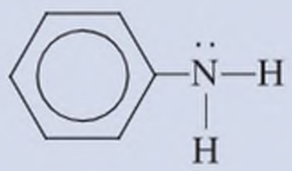
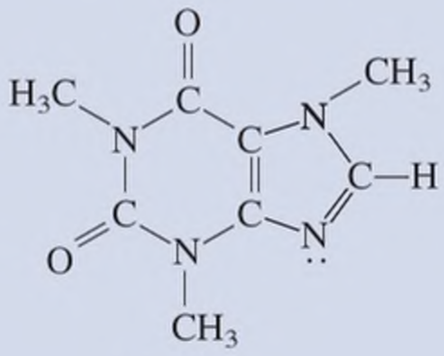
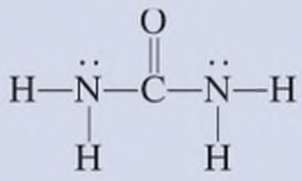
$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

Dengedeki esas türler: NH_4^+ OH^- NH_3

ihmal: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

(Devamı)

Çizelge 15.4 25 °C'de Bazı Zayıf Bazların ve Eşlenik Asitlerinin İyonlaşma Sabitleri

Bazın Adı	Formül	Yapı	K_b*	Eşlenik Asidi	K_a
Etilamin	$C_2H_5NH_2$		$5,6 \times 10^{-4}$	$C_2H_5\overset{+}{N}H_3$	$1,8 \times 10^{-11}$
Metilamin	CH_3NH_2		$4,4 \times 10^{-4}$	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	$2,3 \times 10^{-11}$
Amonyak	NH_3		$1,8 \times 10^{-5}$	NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$
Piridin	C_5H_5N		$1,7 \times 10^{-9}$	$C_5H_5\overset{+}{N}H$	$5,9 \times 10^{-6}$
Anilin	$C_6H_5NH_2$		$3,8 \times 10^{-10}$	$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$	$2,6 \times 10^{-5}$
Kafein	$C_8H_{10}N_4O_2$		$5,3 \times 10^{-14}$	$C_8H_{11}\overset{+}{N}_4O_2$	0,19
Üre	$(NH_2)_2CO$		$1,5 \times 10^{-14}$	$H_2NCO\overset{+}{N}H_3$	0,67

*Her bir bileşikteki N atomunun bağ yapmamış elektron çifti, bileşiğin bazikliğini sağlar. Üre'de ise baziklik veya K_b değeri, her iki N atomunun katkısı ile açıklanabilir.

Çözüm Aşağıdaki basamakları izleyerek ilerleyelim.

Adım 1. Amonyak çözeltisindeki başlıca türler NH_3, NH_4^+ ve OH^- dir. Suyun iyonlaşmasını, OH^- derişimine katkısı çok küçük olduğu için ihmal edebiliriz.

Adım 2. NH_4^+ ve OH^- iyonlarının mol/L olarak denge derişimlerine x diyerek özetleyelim:

$$NH_3(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + OH^-(suda)$$

Başlangıç (M):	0,40	0,00	0,00
Değişim (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Denge (M):	$0,40 - x$	x	x

Adım 3. Çizelge 15.4'de, K_b değeri verilmiştir.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,40 - x}$$

(Devamı)

$0{,}40 - x \approx 0{,}40$ yaklaşımını uygulayarak,

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}40 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}40}$$
$$x^2 = 7{,}2 \times 10^{-6}$$
$$x = 2{,}7 \times 10^{-3}\ M$$

elde ederiz. Yaptığımız yaklaşımın doğruluğunu denemek için aşağıdaki ayrışma yüzdesini yazarız.

$$\frac{2{,}7 \times 10^{-3}\ M}{0{,}40\ M} \times \%100 = \%0{,}68$$

Yüzde 5'lik kural (s. 682) bazlara da uygulanabilir.

Buna göre, yaklaşım geçerlidir.

Adım 4: Dengede, $[OH^-] = 2{,}7 \times 10^{-3}\ M$'dır. Yani,

$$pOH = -\log (2{,}7 \times 10^{-3})$$
$$= 2{,}57$$
$$pH = 14{,}00 - 2{,}57$$
$$= 11{,}43$$

Kontrol Zayıf bir baz çözeltisinden beklediğimiz gibi, hesaplanan pH baziktir. Zayıf ve kuvvetli bir baz arasındaki farkı görmek için 0.40 *M* KOH (kuvvetli baz) çözeltisi için pH hesabını yaparak sonuçları karşılaştırınız.

Benzer problem: 15.55.

Alıştırma 0,26 M'lık metilamin çözeltisinin pH'sını hesaplayınız (Çizelge 15.4'e bakınız).

15.7 Asit ve Eşlenik Bazların İyonlaşma Sabitleri Arasındaki İlişki

Bir asit ve onun eşlenik bazının iyonlaşma sabitleri arasındaki ilişki, asetik asit örnek alınarak aşağıdaki gibi türetilebilir:

$$CH_3COOH(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + CH_3COO^-(suda)$$
$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Sodyum asetat (CH_3COONa) çözeltisinden sağlanan eşlenik baz CH_3COO^- aşağıdaki eşitliğe göre su ile tepkimeye girer.

$$CH_3COO^-(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons CH_3COOH(suda) + OH^-(suda)$$

Yukarıdaki eşlenik bazın iyonlaşma sabitini aşağıdaki şekilde yazarız.

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Eşlenik asit ve eşlenik baz iyonlaşma sabitinin çarpımı K_{su} sabitini verir.

$$K_aK_b = \frac{[H^+][\cancel{CH_3COO^-}]}{[\cancel{CH_3COOH}]} \times \frac{[\cancel{CH_3COOH}][OH^-]}{[\cancel{CH_3COO^-}]}$$
$$= [H^+][OH^-]$$
$$= K_{su}$$

Bu sonuç başlangıçta tuhaf gelebilir. Ancak, iki eşitliğin toplamının suyun iyonlaşmasını vermesiyle durum daha iyi anlaşılabilir.

$$\begin{array}{lrcll} (1) & CH_3COOH(suda) & \rightleftharpoons & H^+(suda) + CH_3COO^-(suda) & K_a \\ (2) & CH_3COO^-(suda) + H_2O(s) & \rightleftharpoons & CH_3COOH(suda) + OH^-(suda) & K_b \\ \hline (3) & H_2O(s) & \rightleftharpoons & H^+(suda) + OH^-(suda) & K_{su} \end{array}$$

Bu örnek, kimyasal dengelerin kurallarından birini gösterir: İki tepkime üçüncü bir tepkimeyi vermek üzere toplandığı zaman, üçüncü tepkimenin denge sabiti, toplanan iki tepkimenin denge sabitlerinin çarpımıdır (bakınız Bölüm 14.2). Yani, herhangi bir eşlenik asit–baz çifti için aşağıdaki ifade daima doğrudur.

$$K_a K_b = K_{su} \qquad (15.12)$$

Eşitlik 15.12 aşağıdaki gibi tekrar düzenlenirse;

$$K_a = \frac{K_{su}}{K_b} \qquad K_b = \frac{K_{su}}{K_a}$$

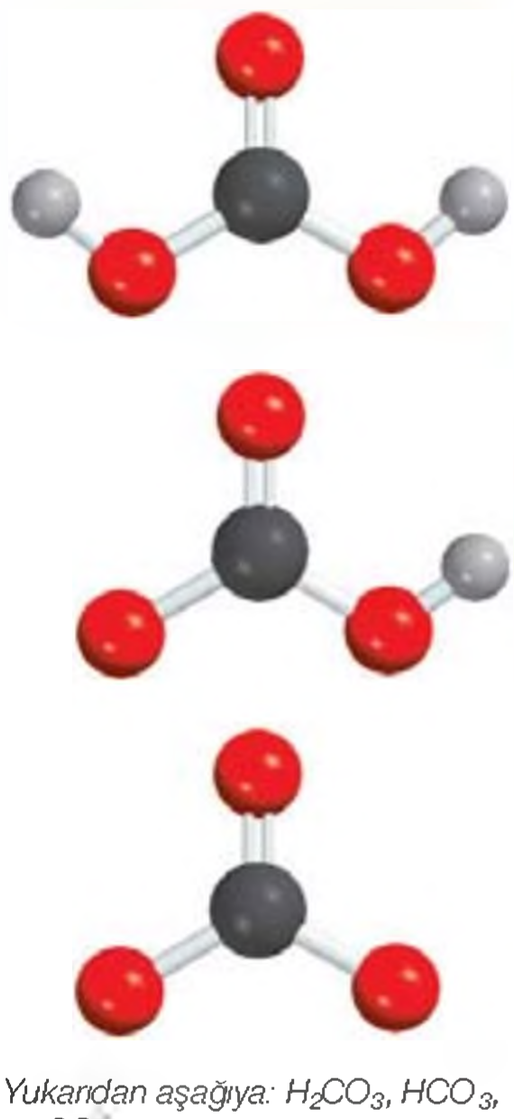
Bu bizi şu önemli yoruma götürür: asit ne kadar kuvvetli ise (K_a değeri büyük), eşlenik bazı o kadar zayıftır (K_b değeri küçük). Tabiki bu cümlenin tam terside geçerlidir (Çizelgeler 15.3 ve 15.4'e bakınız).

Asetik asitin(CH_3COOH) eşlenik bazının (CH_3COO^-) K_b değerini hesaplamak için Eşitlik 15.12'yi kullanabiliriz. Bunun için önce Çizelge 15.3'den CH_3COOH için K_a değerini bulur ve yukarıdaki eşitlikte yerine koyarız.

$$K_b = \frac{K_{su}}{K_a}$$

$$= \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}}$$

$$= 5{,}6 \times 10^{-10}$$



Yukarıdan aşağıya: H_2CO_3, HCO_3^-, ve CO_3^{2-}.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki iki asiti ve onların iyonlaşma sabitlerini göz önüne alınız.

$$\begin{array}{rl} HCOOH & K_a = 1{,}7 \times 10^{-4} \\ HCN & K_a = 4{,}9 \times 10^{-10} \end{array}$$

Hangi eşlenik baz ($HCOO^-$ veya CN^-) daha kuvvetlidir?

15.8 İki Protonlu ve Çok Protonlu Asitler

İki ve çok protonlu asitler, molekül başına birden çok hidrojen iyonu verdiklerinden tek protonlu asitlere göre daha karmaşıktır. Bu asitler basamaklı olarak iyonlaşırlar ve her basamakta bir proton kaybederler. İyonlaşma sabiti ifadesi her bir iyonlaşma basamağı için ayrı ayrı yazılabilir. Sonuç olarak böyle bir asit çözeltisindeki türlerin derişimlerini hesaplamak için, iki ya da daha çok denge sabiti ifadesi kullanılmalıdır. Örneğin, karbonik asit(H_2CO_3) için:

$$H_2CO_3(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + HCO_3^-(suda) \qquad K_{a_1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$HCO_3^-(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + CO_3^{2-}(suda) \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$ yazabiliriz.

Birinci iyonlaşma basamağındaki eşlenik bazın ikinci iyonlaşma basamağında asit olduğuna dikkat ediniz.

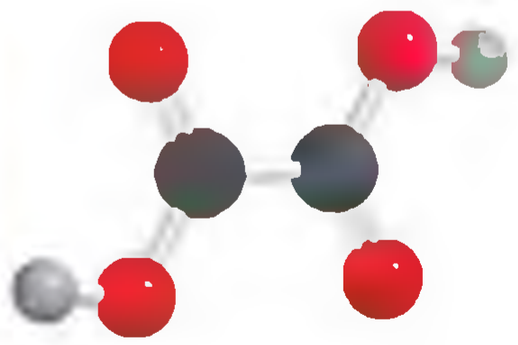
Çizelge 15.5'de (s.692) bazı iki protonlu asitlerin ve çok protonlu bir asit olan H_3PO_4'ün iyonlaşma sabitleri vermektedir. Herhangi bir asitin birinci iyonlaşma sabiti, ikinci iyonlaşma sabitinden, buda üçüncü iyonlaşma sabitinden daha büyüktür vs. Nötral bir molekülden bir H^+ iyonunu uzaklaştırmak, oluşan negatif yüklü iyondan bir diğer H^+ iyonunu uzaklaştırmaktan daha kolay olduğundan, birinci iyonlaşma sabitinin ikincisinden büyük olması beklenen bir durumdur.

Örnek 15.11'de, sulu çözeltide iki protonlu bir asidin tüm türlerinin denge derişimlerinin hesaplanması gösterilmektedir.

Örnek 15.11

Okzalik asit ($C_2H_2O_4$) başlıca ağartma ve temizleme maddesi olarak (örneğin küvetteki kirleri temizlemek için) kullanılan zehirli bir maddedir. 0.10 M $C_2H_2O_4$ çözeltisinde dengedeki tüm türlerin derişimlerini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Sulu çözeltide iki protonlu asidin türlerinin denge derişimlerinin tayini tek protonlu asitlere göre çok daha karmaşıktır. Örnek 15.8'de tek protonlu bir asit için kullanılan işlemi her bir basamak için tekrarlarız. İyonlaşmanın birinci basamağında açığa çıkan eşlenik bazın, ikinci basamaktaki iyonlaşmada asit olduğuna dikkat ediniz.



$H_2C_2O_4$

Çözüm Aşağıdaki basamakları takip edelim.

Adım 1. Bu basamakta çözeltideki başlıca türler iyonlaşmamış asit olan $H_2C_2O_4$ ile H^+ iyonları ve eşlenik baz olan $HC_2O_4^-$dir.

Adım 2. H^+ ve $HC_2O_4^-$ iyonlarının denge derişimlerini (mol/L), x olarak gösterelim. Bu durumda:

	$H_2C_2O_4(suda) \rightleftharpoons$	$H^+(suda) +$	$HC_2O_4^-(suda)$
Başlangıç (M):	0.10	0.00	0.00
Değişme (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Denge (M):	$0,10 - x$	x	x

Adım 3: Çizelge 15.5'den

$$K_a = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

$0,10 - x \approx 0,10$ yaklaşımı uygulanarak aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 6,5 \times 10^{-3}$$

$$x = 8,1 \times 10^{-2}\ M$$

Yaklaşım ile yapılan ihmali kontrol edelim.

$$\frac{8,1 \times 10^{-2}\ M}{0,10\ M} \times \%100 = \%81$$

(Devamı)

Birinci iyonlaşma basamağındaki eşlenik bazın ikinci iyonlaşma basamağında asit olduğuna dikkat ediniz.

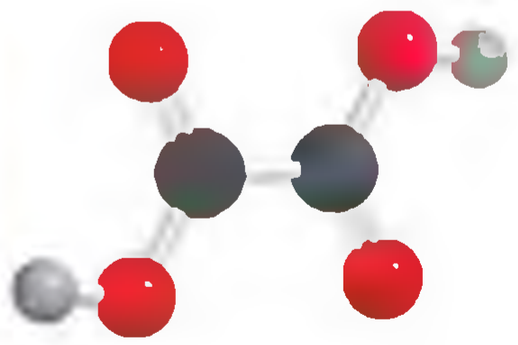
Çizelge 15.5'de (s.692) bazı iki protonlu asitlerin ve çok protonlu bir asit olan H_3PO_4'ün iyonlaşma sabitleri vermektedir. Herhangi bir asitin birinci iyonlaşma sabiti, ikinci iyonlaşma sabitinden, buda üçüncü iyonlaşma sabitinden daha büyüktür vs. Nötral bir molekülden bir H^+ iyonunu uzaklaştırmak, oluşan negatif yüklü iyondan bir diğer H^+ iyonunu uzaklaştırmaktan daha kolay olduğundan, birinci iyonlaşma sabitinin ikincisinden büyük olması beklenen bir durumdur.

Örnek 15.11'de, sulu çözeltide iki protonlu bir asidin tüm türlerinin denge derişimlerinin hesaplanması gösterilmektedir.

Örnek 15.11

Okzalik asit ($C_2H_2O_4$) başlıca ağartma ve temizleme maddesi olarak (örneğin küvetteki kirleri temizlemek için) kullanılan zehirli bir maddedir. 0.10 M $C_2H_2O_4$ çözeltisinde dengedeki tüm türlerin derişimlerini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Sulu çözeltide iki protonlu asidin türlerinin denge derişimlerinin tayini tek protonlu asitlere göre çok daha karmaşıktır. Örnek 15.8'de tek protonlu bir asit için kullanılan işlemi her bir basamak için tekrarlarız. İyonlaşmanın birinci basamağında açığa çıkan eşlenik bazın, ikinci basamaktaki iyonlaşmada asit olduğuna dikkat ediniz.



$H_2C_2O_4$

Çözüm Aşağıdaki basamakları takip edelim.

Adım 1. Bu basamakta çözeltideki başlıca türler iyonlaşmamış asit olan $H_2C_2O_4$ ile H^+ iyonları ve eşlenik baz olan $HC_2O_4^-$dir.

Adım 2. H^+ ve $HC_2O_4^-$ iyonlarının denge derişimlerini (mol/L), x olarak gösterelim. Bu durumda:

	$H_2C_2O_4(suda) \rightleftharpoons$	$H^+(suda) +$	$HC_2O_4^-(suda)$
Başlangıç (M):	0.10	0.00	0.00
Değişme (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Denge (M):	$0,10 - x$	x	x

Adım 3: Çizelge 15.5'den

$$K_a = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

$0,10 - x \approx 0,10$ yaklaşımı uygulanarak aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 6,5 \times 10^{-3}$$

$$x = 8,1 \times 10^{-2}\ M$$

Yaklaşım ile yapılan ihmali kontrol edelim.

$$\frac{8,1 \times 10^{-2}\ M}{0,10\ M} \times \%100 = \%81$$

(Devamı)

Birinci iyonlaşma basamağındaki eşlenik bazın ikinci iyonlaşma basamağında asit olduğuna dikkat ediniz.

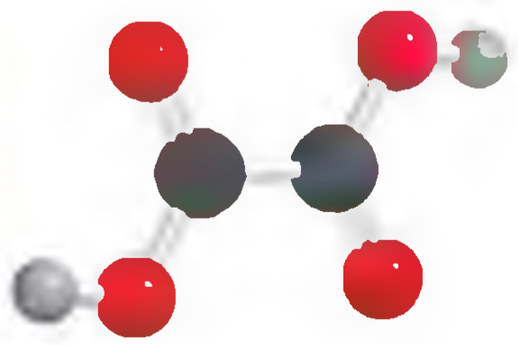
Çizelge 15.5'de (s.692) bazı iki protonlu asitlerin ve çok protonlu bir asit olan H_3PO_4'ün iyonlaşma sabitleri vermektedir. Herhangi bir asitin birinci iyonlaşma sabiti, ikinci iyonlaşma sabitinden, buda üçüncü iyonlaşma sabitinden daha büyüktür vs. Nötral bir molekülden bir H^+ iyonunu uzaklaştırmak, oluşan negatif yüklü iyondan bir diğer H^+ iyonunu uzaklaştırmaktan daha kolay olduğundan, birinci iyonlaşma sabitinin ikincisinden büyük olması beklenen bir durumdur.

Örnek 15.11'de, sulu çözeltide iki protonlu bir asidin tüm türlerinin denge derişimlerinin hesaplanması gösterilmektedir.

Örnek 15.11

Okzalik asit ($C_2H_2O_4$) başlıca ağartma ve temizleme maddesi olarak (örneğin küvetteki kirleri temizlemek için) kullanılan zehirli bir maddedir. 0.10 M $C_2H_2O_4$ çözeltisinde dengedeki tüm türlerin derişimlerini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Sulu çözeltide iki protonlu asidin türlerinin denge derişimlerinin tayini tek protonlu asitlere göre çok daha karmaşıktır. Örnek 15.8'de tek protonlu bir asit için kullanılan işlemi her bir basamak için tekrarlarız. İyonlaşmanın birinci basamağında açığa çıkan eşlenik bazın, ikinci basamaktaki iyonlaşmada asit olduğuna dikkat ediniz.



$H_2C_2O_4$

Çözüm Aşağıdaki basamakları takip edelim.

Adım 1. Bu basamakta çözeltideki başlıca türler iyonlaşmamış asit olan $H_2C_2O_4$ ile H^+ iyonları ve eşlenik baz olan $HC_2O_4^-$dir.

Adım 2. H^+ ve $HC_2O_4^-$ iyonlarının denge derişimlerini (mol/L), x olarak gösterelim. Bu durumda:

	$H_2C_2O_4(suda) \rightleftharpoons$	$H^+(suda) +$	$HC_2O_4^-(suda)$
Başlangıç (M):	0.10	0.00	0.00
Değişme (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Denge (M):	$0,10 - x$	x	x

Adım 3: Çizelge 15.5'den

$$K_a = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

$0,10 - x \approx 0,10$ yaklaşımı uygulanarak aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 6,5 \times 10^{-3}$$

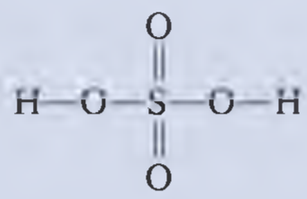
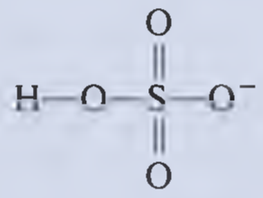
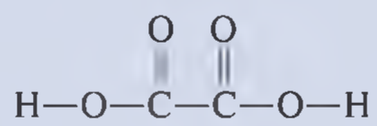
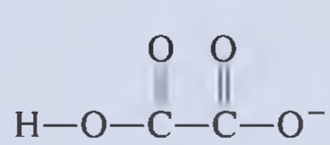
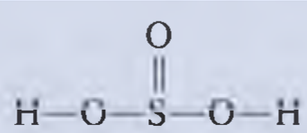
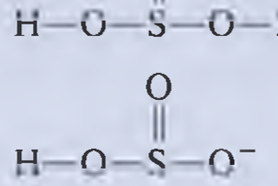
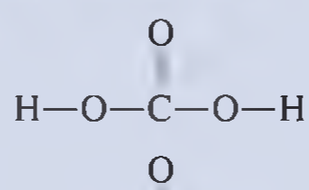
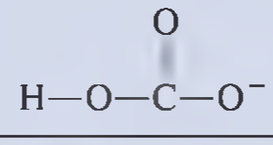
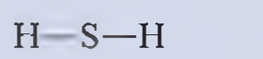
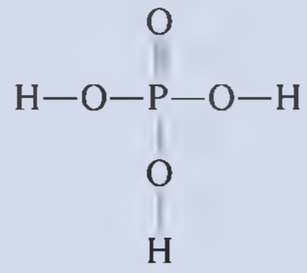
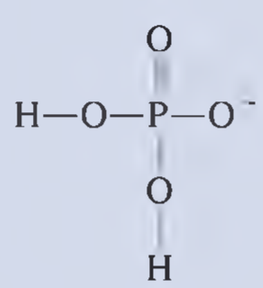
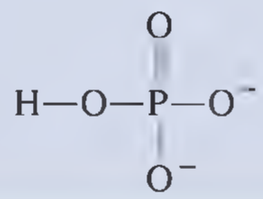
$$x = 8,1 \times 10^{-2}\ M$$

Yaklaşım ile yapılan ihmali kontrol edelim.

$$\frac{8,1 \times 10^{-2}\ M}{0,10\ M} \times \%100 = \%81$$

(Devamı)

Çizelge 15.5 25°C'de Bazı İki Protonlu Asitlerin ve Çok Protonlu Asitin ve Onların Eşlenik Bazlarının İyonlaşma Sabitleri

Asidin Adı	Formülü	Yapısı	K_a	Eşlenik Bazı	K_b
Sülfürik asit	H_2SO_4		çok büyük	HSO_4^-	çok küçük
Hidrojen sülfat iyonu	HSO_4^-		1.3×10^{-2}	SO_4^{2-}	7.7×10^{-13}
Okzalik asit	$H_2C_2O_4$		6.5×10^{-2}	$HC_2O_4^-$	1.5×10^{-13}
Hidrojen okzalat iyonu	$HC_2O_4^-$		6.1×10^{-5}	$C_2O_4^{2-}$	1.6×10^{-10}
Sülfüröz asit*	H_2SO_3		1.3×10^{-2}	HSO_3^-	7.7×10^{-13}
Hidrojen sülfit iyonu	HSO_3^-		6.3×10^{-8}	SO_3^{2-}	1.6×10^{-7}
Karbonik asit	H_2CO_3		4.2×10^{-7}	HCO_3^-	2.4×10^{-8}
Hidrojen karbonat iyonu	HCO_3^-		4.8×10^{-11}	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}
Hidrosülfürik asit	H_2S		9.5×10^{-8}	HS^-	1.1×10^{-7}
Hidrojen sülfür iyonu [1]	HS^-		1×10^{-19}	S^{2-}	1×10^{5}
Fosforik asit	H_3PO_4		7.5×10^{-3}	$H_2PO_4^-$	1.3×10^{-12}
Dihidrojen fosfat iyonu	$H_2PO_4^-$		6.2×10^{-8}	HPO_4^{2-}	1.6×10^{-7}
Hidrojen fosfat iyonu	HPO_4^{2-}		4.8×10^{-13}	PO_4^{3-}	2.1×10^{-2}

*H_2SO_3 hiçbir zaman izole olmaz ve SO_2 sulu çözeltisinde sadece az derişimde oluşur. Burada K_a şu tepkimeye aittir: $SO_2(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons H^+(suda) + HSO_3^-(suda)$.
[1] HS^-'nin iyonlaşma sabiti çok düşük ve ölçülmesi zordur. Burada verilen değer sadece bir tahmindir.

Açıkça görüldüğü gibi, yaptığımız yaklaşım yani ihmal geçerli değildir. Bu nedenle, ikinci dereceden eşitliğin çözülmesi gerekir.

$$x^2 + 6{,}5 \times 10^{-2}x - 6{,}5 \times 10^{-3} = 0$$

çözüm yapıldığında $x = 0{,}054\ M$ bulunur.

Adım 4: İyonlaşmanın birinci basamağı için dengeye ulaşıldığında derişimler aşağıdaki gibidir.

$$[H^+] = 0{,}054\ M$$
$$[HC_2O_4^-] = 0{,}054\ M$$
$$[H_2C_2O_4] = (0{,}10 - 0{,}054)\ M = 0{,}046\ M$$

Bir sonraki aşamada, ikinci iyonlaşma basamağını düşünürüz.

Adım 1: Bu basamakta başlıca türler, ikinci iyonlaşma basamağında asit olarak davranan $HC_2O_4^-$ ile H^+ ve eşlenik baz olan $C_2O_4^{2-}$ dir.

Adım 2: H^+ ve $C_2O_4^{2-}$ iyonlarının denge derişimlerini (mol/L) y diyerek özetlersek:

	$HC_2O_4^-(suda)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(suda)$	+	$C_2O_4^{2-}(suda)$
Başlangıç (M):	0,054		0,054		0,00
Değişme (M):	$-y$		$+y$		$+y$
Denge (M):	$0{,}054 - y$		$0{,}054 + y$		y

Adım 3: Çizelge 15.5'den

$$K_a = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$$
$$6{,}1 \times 10^{-5} = \frac{(0{,}054 + y)(y)}{(0{,}054 - y)}$$

Yaklaşım uygulayıp ihmalleri yaparsak: $0{,}054 + y \approx 0{,}054$ ve $0{,}054 - y \approx 0{,}054$.

$$\frac{(0{,}054)(y)}{(0{,}054)} = y = 6{,}1 \times 10^{-5}\ M$$

İhmallerin sağlamasını yapalım:

$$\frac{6{,}1 \times 10^{-5}\ M}{0{,}054\ M} \times \%100 = \%0{,}11$$

Görüldüğü gibi yaklaşım yani ihmal geçerlidir.

Adım 4: Dengede bütün türlerin derişimleri:

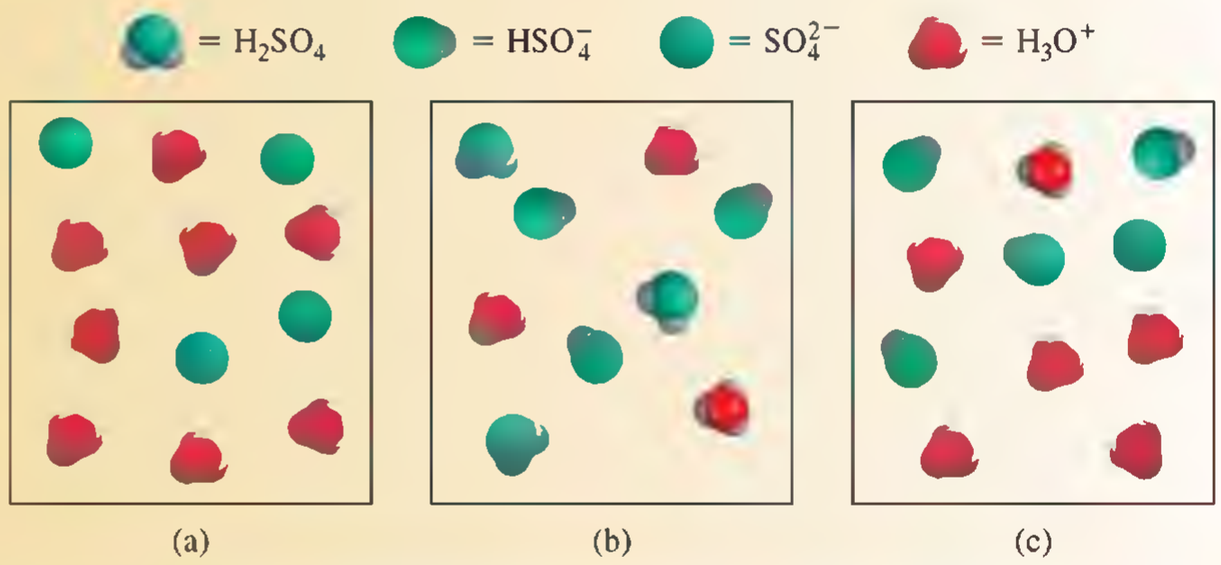
$$[H_2C_2O_4] = 0{,}046\ M$$
$$[HC_2O_4^-] = (0{,}054 - 6{,}1 \times 10^{-5})\ M = 0{,}054\ M$$
$$[H^+] = (0{,}054 + 6{,}1 \times 10^{-5})\ M = 0{,}054\ M$$
$$[C_2O_4^{2-}] = 6{,}1 \times 10^{-5}\ M$$
$$[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}/0{,}054 = 1{,}9 \times 10^{-13}\ M$$

Benzer problem: 15.66.

Alıştırma 0.20 M okzalik asit çözeltisinde $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$, $C_2O_4^{2-}$ ve H^+ derişimlerini hesaplayınız.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda gösterilen çizimlerden hangisi bir sülfürik asit çözeltisini temsil eder? Basitleştirmak için su molekülleri gösterilmemiştir.



Örnek 15.11'den görüldüğü gibi $K_{a1} \gg K_{a2}$ olduğunda, iki protonlu asitlerin H^+ iyonu derişimini sadece birinci iyonlaşma basamağınca belirlenir. Ayrıca, ikinci iyonlaşma basamağındaki eşlenik bazın derişimi *sayısal olarak* K_{a2} değerine eşittir.

Fosforik asit (H_3PO_4), iyonlaşabilen üç hidrojen atomuna sahip çok protonlu bir asittir:

$$H_3PO_4(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + H_2PO_4^-(suda) \quad K_{a_1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}5 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^-(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + HPO_4^{2-}(suda) \quad K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}2 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-}(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + PO_4^{3-}(suda) \quad K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}8 \times 10^{-13}$$



H_3PO_4

Fosforik asit çok protonlu bir zayıf asit olup, iyonlaşma sabitleri ikinci ve üçüncü basamaklara doğru belirgin bir şekilde azalır. Yani, fosforik asit içeren bir çözeltide en fazla olan tür iyonlaşmamış H_3PO_4'dir. Diğer yandan, H^+ ve $H_2PO_4^-$ iyonları başlıca türler olup diğer türler çok az miktardadırlar.

15.9 Molekül Yapısı ve Asitlerin Kuvveti

Bir asidin kuvveti, çözücünün özellikleri ve sıcaklık gibi etmenlere ve en önemlisi de asidin molekül yapısına bağlıdır. İki asidin molekül yapısına bağlı olan kuvvetlerini aynı çözücü, aynı sıcaklık ve aynı derişimdeki durumlarını dikkate alarak karşılaştırabiliriz.

Bir HX asidini ele alalım. Asidin kuvveti onun iyonlaşma eğilimi ile ölçülür.

$$HX \longrightarrow H^+ + X^-$$

Çizelge 15.6 Hidrojen Halojenürler İçin Bağ Entalpileri ve Hidrohalik Asitler İçin Asit Kuvvetleri

Bağ	Bağ Entalpisi (kJ/mol)	Asit Kuvveti
H—F	568,2	zayıf
H—Cl	431,9	kuvvetli
H—Br	366,1	kuvvetli
H—I	298,3	kuvvetli

Bir asidin iyonlaşma miktarını iki faktör etkiler. Bunlardan birincisi H—X bağının kuvvetidir ve bağ kuvveti arttıkça HX molekülündeki bağı koparmak güçleşeceğinden asit *daha zayıf* olur. Diğer faktör ise H—X bağının polarlığıdır. Polar bir bağda H ve X'in elektronegatiflikleri arasındaki farktan dolayı yük dağılımı şöyle olur:

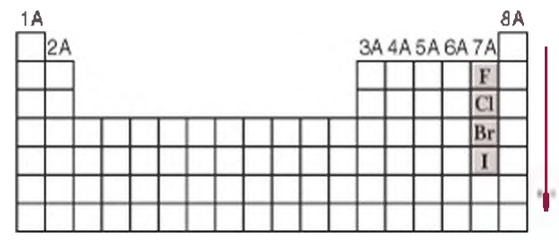
$$\overset{\delta+}{\mathrm{H}}—\overset{\delta-}{\mathrm{X}}$$

Eğer bağ büyük oranda polarlaşmışsa, yani H ve X atomları üzerinde büyük bir pozitif ve negatif yük birikimi varsa, HX zayıf asitinin H^+ ve X^- iyonlarına ayrışma eğilimi artacaktır. Bu nedenle HX bağının yüksek polarlığa sahip olması, *daha kuvvetli* bir asidi tanımlar. Aşağıda inceleyeceğimiz bazı örneklerde olduğu gibi, bağ kuvveti ya da bağ polarlık derecesi asidin kuvvetini belirlemede önemli rol oynamaktadır.

Hidrohalik Asitleri

Halojenler, halojenür asitleri (HF, HCl, HBr ve HI) olarak adlandırılan bir seri ikili asitleri oluştururlar. Peki, hangi faktör (bağ kuvveti ya da bağ polarlığı) bu ikili asitlerin kuvvetini belirlemede baskındır? İlk olarak, bu asitlerin her birinde H — X bağının kuvvetini inceleyelim. Çizelge 15.6'den dört hidrojen halojenür içinde HF'nin en yüksek bağ enerjisine, HI'ün ise en düşük bağ enerjisine sahip olduğu görülmektedir. H—F bağını koparmak için 568,2 kJ/mol enerji gerekli iken, H—I bağını koparmak için gereken enerji sadece 298,3 kJ/mol'dür. Bağ enerjilerini dikkate aldığımızda, HI en kuvvetli asit olmalıdır. Çünkü bağı koparmak ve H^+ ile I^- iyonlarını oluşturmak en kolaydır. İkinci dikkate alınması gereken H—X bağının polarlığıdır. Asitlerin bu serisinde, HF'den HI'e doğru bağın polarlığı azalır. Çünkü, F atomu halojenler içerisine en elektronegatif olanıdır (Şekil 9.5'e bakınız). Bağın polarlığını dikkate aldığımızda, HF en kuvvetli asit olmalıdır. Çünkü H ve F atomları üzerinde büyük bir pozitif ve negatif yük birikimi vardır. Bu nedenle ikili asitlerin kuvvetini belirlemede birbiriyle yarışan iki faktörü dikkate almamız gerekir. Gerçekte, HI'ün kuvvetli bir asit ve HF'ün zayıf bir asit olması, bağ enerjisinin ikili asitlerin asitlik kuvvetini belirlemede baskın faktör olduğunu gösterir. İkili asitlerin bu serisinde, daha zayıf bağ daha kuvvetli asit demektir. Bu asitlerin kuvveti aşağıdaki sırada artar:

$$\mathrm{HF} \ll \mathrm{HCl} < \mathrm{HBr} < \mathrm{HI}$$



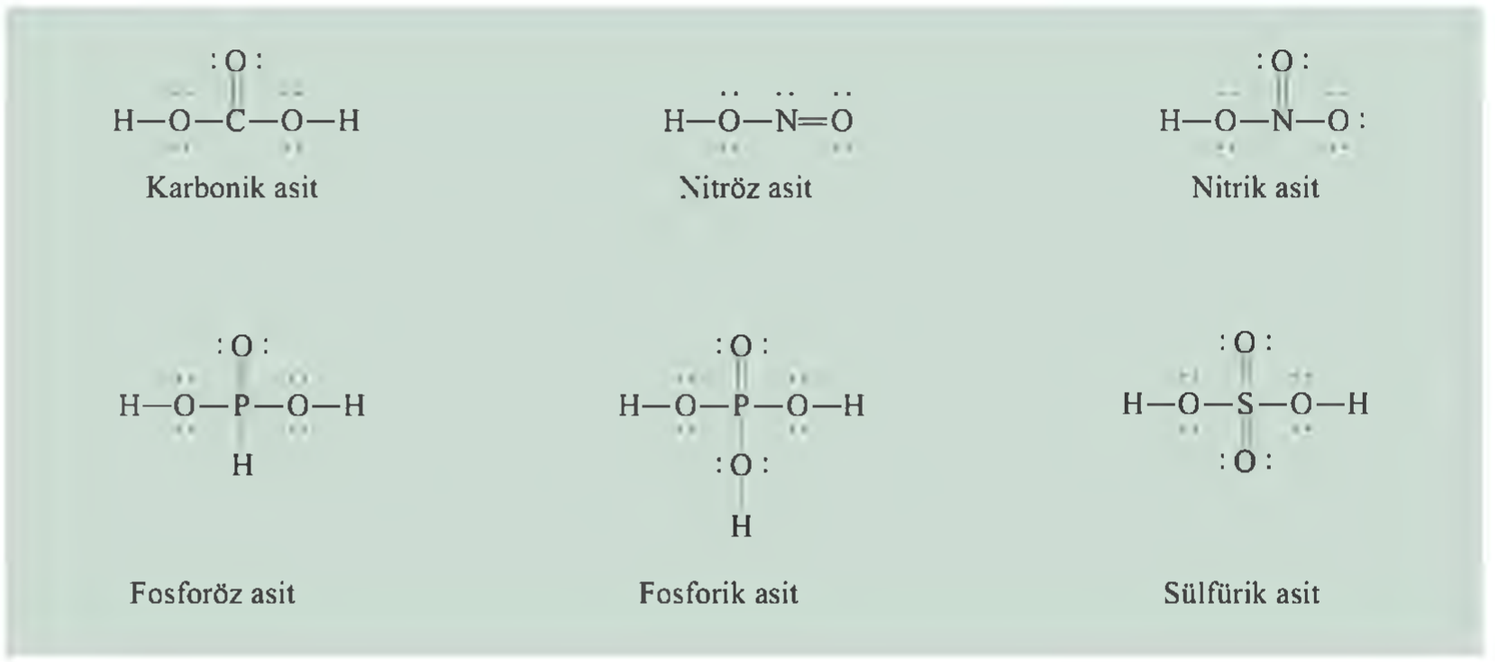
Hidrohalik asitlerin kuvveti HF'den HI'ya artar.

Oksiasitler

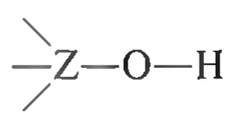
Şimdi oksiasitleri inceleyelim. Bölüm 2'de öğrendiğimiz gibi, oksiasitler; hidrojen, oksijen ve merkezde bulunan bir başka elementi (Z) içerir. Şekil 15.5 bazı yaygın oksoasitlerin Lewis yapılarını gösterir. Görüldüğü gibi, bu asitler yapılarında bulunan

İnorganik asitlerin adlandırılmasını gözden geçirmek için, Bölüm 2.8'e bakınız (s. 62).

Şekil 15.5 *Bazı yaygın oksiasitlerin Lewis yapıları. Basitleştirmek için formal yükler alınmamıştır.*

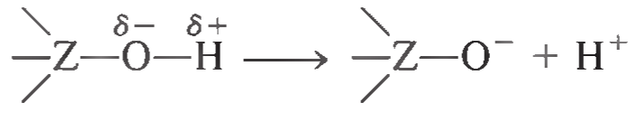


bir ya da daha fazla O—H bağları ile tanınırlar. Z merkez atomuna başka gruplar da bağlanabilir:



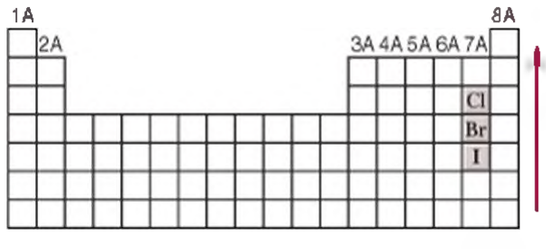
Eğer merkez atomu olan Z elektronegatif bir element ise veya yükseltgenme basamağı büyükse elektronları üzerine doğru çeker. Böylece Z—O bağı daha kovalent ve O—H bağı daha polar olur. Bunun sonucu olarak hidrojenin H^+ iyonu olarak ayrılma eğilimi artar:

Bir atomun yükseltgenme basamağı arttığında, bağ elektronlarını kendisine doğru çekme yeteneği artar.

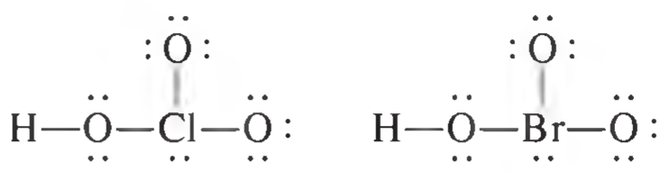


Oksiasitlerin kuvvetlerini karşılaştırmak için bunları iki gruba ayırmak uygundur.

1. *Aynı yükseltgenme basamağına sahip ve periyodik çizelgenin aynı grubunda bulunan merkez atomlarına sahip olan oksiasitler.* Bu grupta asidin kuvveti merkez atomun elektronegatifliğinin artması ile artar. Örneğin, $HClO_3$ ve $HBrO_3$:



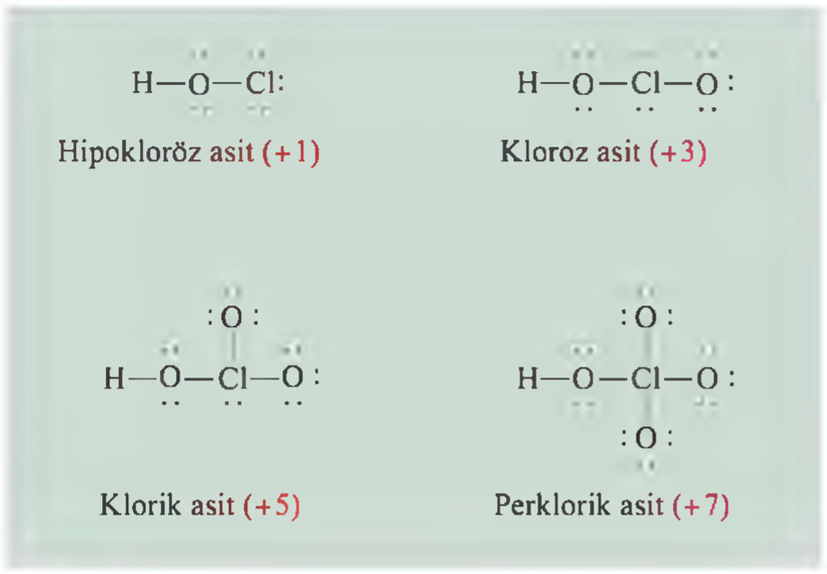
Aynı sayıda oksijen atomuna sahip halojen içeren oksiasitlerin kuvveti, aşağıdan yukarıya doğru artar.



Cl ve Br aynı yükseltgenme basamağına (+5) sahiptirler. Ancak Cl atomu Br'dan daha elektronegatiftir ve Cl atomu Br atomuna göre oksijen ile paylaştığı elektron çiftini (Cl—O—H grubundaki) daha fazla kendine çeker. Sonuç olarak, klorik asitteki O—H bağı, bromik asittekinden daha polardır ve çok daha kolay iyonlaşır. Bu nedenle, bağıl asit kuvvetleri:

$$HClO_3 > HBrO_3$$

2. *Aynı merkez atomuna sahip, fakat farklı sayıda grupların bağlı olduğu oksiasitler.* Bu grup içerisinde, asidin kuvveti merkez atomun yükseltgenme basamağı arttıkça artar. Şekil 15.6' da gösterilen klorun oksiasitlerini inceleyelim. Bu seride, klorun OH grubundan elektronları çekme kabiliyeti (böylece O—H bağı daha polar olur) Cl atomuna bağlı elektronegatif O atomlarının sayısı ile artar. Yani,



Şekil 15.6 *Klorun oksiasitlerinin Lewis yapıları. Klor atomunun yükseltgenme basamağı parentez içinde gösterilmiştir. Basitleştirmek için, formal yükler gösterilmemiştir. Hipokloröz asit, HClO olarak yazılmasına rağmen H atomu, O atomuna bağlıdır.*

$HClO_4$ en kuvvetli asittir. Çünkü Cl atomuna bağlanan O atomlarının sayısı en fazladır. Bu asitlerin kuvveti aşağıdaki gibi azalır:

$$HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$$

Örnek 15.12'de asitlerin moleküler yapılarına bağlı olarak kuvvetleri karşılaştırılmaktadır.

Örnek 15.12

Verilen şu oksiasitlerin bağıl kuvvetlerini tahmin ediniz: (a) HClO, HBrO ve HIO; (b) HNO_3 ve HNO_2.

İzlenecek Yol Öncelikle molekül yapılarını inceleyelim. (a)'da üç asit benzer yapıya sahiptirler, ancak merkez atomları (Cl, Br ve I) farklıdır. Hangi merkez atomu en elektronegatiftir? (b)'de asitler aynı merkez atomuna (N) sahiptirler, ancak O atomlarının sayısında farklılık vardır. Bu iki asidin her birinde N'un yükseltgenme basamağı nedir?

Çözüm (a) Bu asitlerin hepsi aynı yapıda ve halojenler aynı yükseltgenme basamağına (+1) sahiptir. Elektronegatiflik ise Cl'dan I'a doğru azaldığından, Cl atomu O atomu ile bağ yaptığı elektron çiftini kendine en büyük kuvvetle çeker. Sonuç olarak O—H bağı HClO da en çok polar ve HIO'da en az polardır. Yani, asitlerin kuvveti aşağıdaki gibi sıralanır:

$$HClO > HBrO > HIO$$

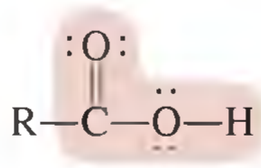
(b) HNO_3 ve HNO_2'nin yapıları Şekil 15.5'de gösterilmiştir. N'un yükseltgenme basamağı HNO_3 de +5 ve HNO_2 de +3'dür. HNO_3, HNO_2'den daha güçlü bir asittir.

Benzer problem: 15.70.

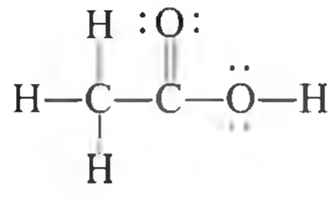
Alıştırma $HClO_2$ veya $HClO_3$'den hangisi daha zayıf asittir?

Karboksilik Asitler

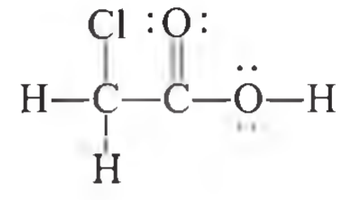
Şimdiye kadar olan tartışmalarımızda inorganik asitler üzerinde durduk. Burada incelenecek olan organik asitler, Lewis yapıları aşağıdaki şekilde gösterilebilen karboksilik asitlerdir.



Burada R asit molekülünün bir kısmını, gölgeli kısım ise *karboksil* grubunu,—COOH, göstermektedir. Karboksilik asitlerin kuvveti R grubunun yapısına bağlıdır. Örneğin, asetik asit ve kloroasetik asiti düşününüz:



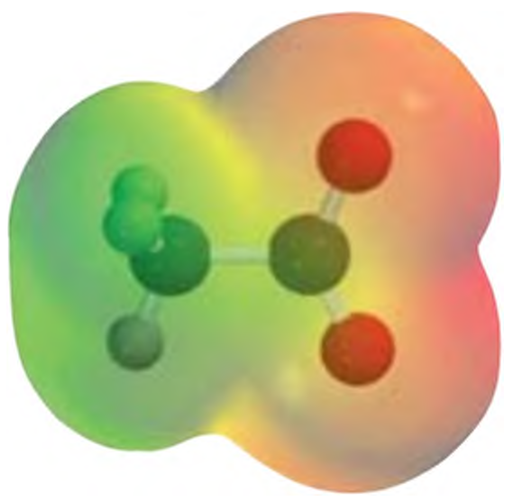
asetik asit ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$)



kloroasetik asit ($K_a = 1{,}4 \times 10^{-3}$)

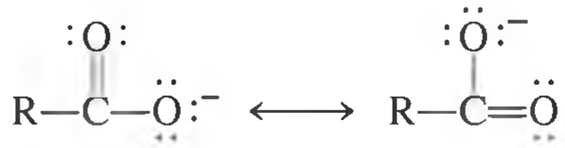
Kloroasetik asitteki elektronegatif Cl atomunun varlığı elektron yoğunluğunu R grubuna doğru kaydırır. Böylece O—H bağı daha polar olur ve sonuç olarak asitin iyonlaşma eğilimi artar:

$$CH_2ClCOOH(suda) \rightleftharpoons CH_2ClCOO^-(suda) + H^+(suda)$$



Asetat iyonunun elektrostatik potansiyel haritası. Elektron yoğunluğu eşit iki O atomu arasında dağıtılmıştır.

Karboksilat anyonu ($RCOO^-$) olarak adlandırılan karboksilik asitin eşlenik bazı, rezonans özellik gösterebilmektedir.



Molekül orbital kuramına göre, bir anyonun kararlılığı elektron yoğunluğunun diğer atomlar üzerine dağılması ya da delokalize olmasıyla artar. Elektron delokalizasyonu ne kadar büyük ölçüde olursa, anyon o derece kararlı olur ve asit ise o derece iyonlaşma eğilimi gösterir. Örneğin, benzen halkası elektron delokalizasyonunu kolaylaştırdığından (bakınız s. 455), benzoik asit (C_6H_5COOH, $K_a = 6{,}5 \times 10^{-5}$), asetik asitten($CH_3COOH$) daha kuvvetli bir zayıf asittir. Çünkü, elektron delokalizasyonundan dolayı benzoat anyonu ($C_6H_5COO^-$) asetat anyonundan (CH_3COO^-) daha kararlı olur.

15.10 Tuzların Asit–Baz Özellikleri

Bölüm 4.3'de belirtildiği gibi, tuz bir asit ile bir bazın tepkimesinden oluşan iyonik bir bileşiktir. Tuzlar suda tamamen iyonlaşan kuvvetli elektrolitlerdir. ***Tuz hidrolizi*** terimi, *bir tuzun katyonu, anyonu veya her ikisinin su ile tepkimesini* belirtir. Tuz hidrolizi genellikle bir çözeltinin pH'sını etkiler.

"*Hidroliz*" kelimesi, Yunanca "su" anlamındaki *hidro* ve "birbirinden ayırma" anlamındaki liz kelimelerinden türetilmiştir.

Nötral Çözeltileri Oluşturan Tuzlar

Gerçekte, tüm pozitif iyonlar suda asidik çözelti oluşturur.

Bir alkali metal iyonu ya da toprak alkali metal iyonu (Be^{2+} hariç) ile kuvvetli bir asidin eşlenik bazını (örneğin Cl^-, Br^- ve NO_3^-) içeren tuzlar önemli ölçüde hidroliz olmazlar ve çözeltilerinin nötür olduğu söylenebilir. Örneğin HNO_3 ile NaOH ın tepkimesinden oluşan tuz, $NaNO_3$, suda çözündüğünde tamamen iyonlaşır ve nötürdür:

$$NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + NO_3^-(suda)$$

Tuzun çözünmesiyle oluşan hidratize Na^+ iyonu, çözeltiye ne H^+ sağlar ne de H^+ alır. NO_3^- iyonu, kuvvetli bir asit olan HNO_3'in eşlenik bazıdır ve H^+ iyonlarına karşı bir ilgiye sahip değildir. Sonuç olarak Na^+ ve NO_3^- iyonlarını içeren bir çözeltinin pH'sı 7 olup, nötürdür.

Bazik Çözelti Oluşturan Tuzlar

Bir kuvvetli baz ve bir zayıf asitten oluşan tuzun çözeltisi ise baziktir. Örneğin, sodyum asetat (CH_3COONa) tuzunun suda ayrışması aşağıdaki gibidir:

$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + CH_3COO^-(suda)$$

Hidratize Na^+ iyonu, asidik ya da bazik özelliğe sahip değildir. Ancak asetat iyonu, CH_3COO^-, zayıf bir asit olan CH_3COOH'in eşlenik bazıdır. Bu nedenle H^+ iyonlarına karşı ilgiye sahiptir. Asetat iyonunun hidroliz tepkimesi şöyledir:

Metal iyonlarının asidik çözelti oluşturma mekanizması, s. 701'de verilmiştir.

$$CH_3COO^-(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons CH_3COOH(suda) + OH^-(suda)$$

Bu tepkime OH^- iyonları oluşturduğu için sodyum asetat çözeltisi bazik olacaktır. Bu hidroliz tepkimesinin denge sabiti aynı zamanda CH_3COO^- için baz iyonlaşma sabitidir. Bu denge ifadesini şöyle yazarız (s.689'a bakınız):

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Hidroliz olan her CH_3COO^- bir OH^- oluşturduğundan, dengedeki OH^- derişimi hidroliz olan CH_3COO^- derişim ile aynı olacaktır. *Yüzde hidrolizi* şöyle tanımlayabiliriz:

$$\%\ \text{hidroliz} = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{hidroliz}}}{[CH_3COO^-]_{\text{başlangıç}}} \times \%100$$

$$= \frac{[OH^-]_{\text{denge}}}{[CH_3COO^-]_{\text{başlangıç}}} \times \%100$$

CH_3COONa tuzunun hidrolizini içeren bir hesaplama Örnek 15.13'de gösterilmektedir. Tuzların hidrolizini içeren problemlerin çözümünde, daha önce zayıf asit ya da bazlar için izlediğimiz yolu takip ederiz.

Örnek 15.13

0,15 *M* sodyum asetat (CH_3COONa) çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. Yüzde kaç hidroliz olur?

İzlenecek Yol Tuz nedir? Çözeltide CH_3COONa tuzu Na^+ ve CH_3COO^- iyonlarına tamamen ayrışır. Daha önce gördüğümüz gibi, Na^+ iyonu su ile tepkimeye girmez ve çözeltinin pH'sını etkilemez. CH_3COO^- iyonu, zayıf asit olan CH_3COOH'in eşlenik bazıdır. Bu nedenle, CH_3COOH ve OH^- oluşturmak üzere su ile tepkimeye girer ve çözelti bazik olur.

Çözüm

Adım 1: 0,15 M sodyum asetat çözeltisi ile başladığımız için, iyonlaşmadan sonra iyonların derişimleri de 0,15 M'a eşit olur:

	$CH_3COONa(suda)$	$\longrightarrow$	$Na^+(suda)$	+	$CH_3COO^-(suda)$
Başlangıç (*M*):	0,15		0		0
Değişme (*M*):	−0,15		+0,15		+0,15
Son derişim (*M*):	0		0,15		0,15

Bu iyonlardan sadece asetat iyonu su ile tepkimeye girecektir.

$$CH_3COO^-(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons CH_3COOH(suda) + OH^-(suda)$$

Dengede, çözeltideki başlıca türler, CH_3COOH, CH_3COO^- ve OH^- dir. H^+ iyonunun derişimi bazik bir çözeltiden beklediği gibi çok düşüktür. Bu yüzden H^+ iyonu önemsiz tür olarak işlem görür. Suyun iyonlaşmasını ise ihmal ederiz.

(Devamı)

Adım 2. CH_3COOH ve OH^- iyonlarının derişimlerini(mol/L), x olarak gösterelim.

	$CH_3COO^-(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons$	$CH_3COOH(suda)$	$+ OH^-(suda)$
Başlangıç (M):	0,15	0,00	0,00
Değişme (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Denge (M):	$0,15 - x$	x	x

Adım 3: Yukarıdakilerden ve Çizelge 15.3'den, hidrolizin denge sabiti ya da baz iyonlaşma sabitini şöyle yazarız:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,15 - x}$$

K_b çok küçük ve bazın başlangıç derişimi büyük olduğundan , $0,15 - x \approx 0,15$ yaklaşımını uygulayabiliriz:

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,15 - x} \approx \frac{x^2}{0,15}$$

$$x = 9,2 \times 10^{-6}\, M$$

Adım 4: Dengede:

$$[OH^-] = 9,2 \times 10^{-6}\, M$$

$$pOH = -\log (9,2 \times 10^{-6})$$

$$= 5,04$$

$$pH = 14,00 - 5,04$$

$$= 8,96$$

Beklenildiği gibi, çözelti baziktir. Hidroliz yüzdesi:

$$\% \text{ hidroliz} = \frac{9,2 \times 10^{-6}\, M}{0,15\, M} \times \%100$$

$$= \%0,0061$$

Kontrol Elde edilen sonuç, anyonun sadece çok küçük bir miktarının hidroliz olduğunu gösterir. Hidroliz yüzdesinin hesabı, yaklaşımın geçerliliğini sınama imkanı da verir. Bu problemde yapılan yaklaşımın geçerli olduğuna dikkat ediniz.

Alıştırma 0,24 M sodyum format (HCOONa) çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

Asidik Çözeltileri Oluşturan Tuzlar

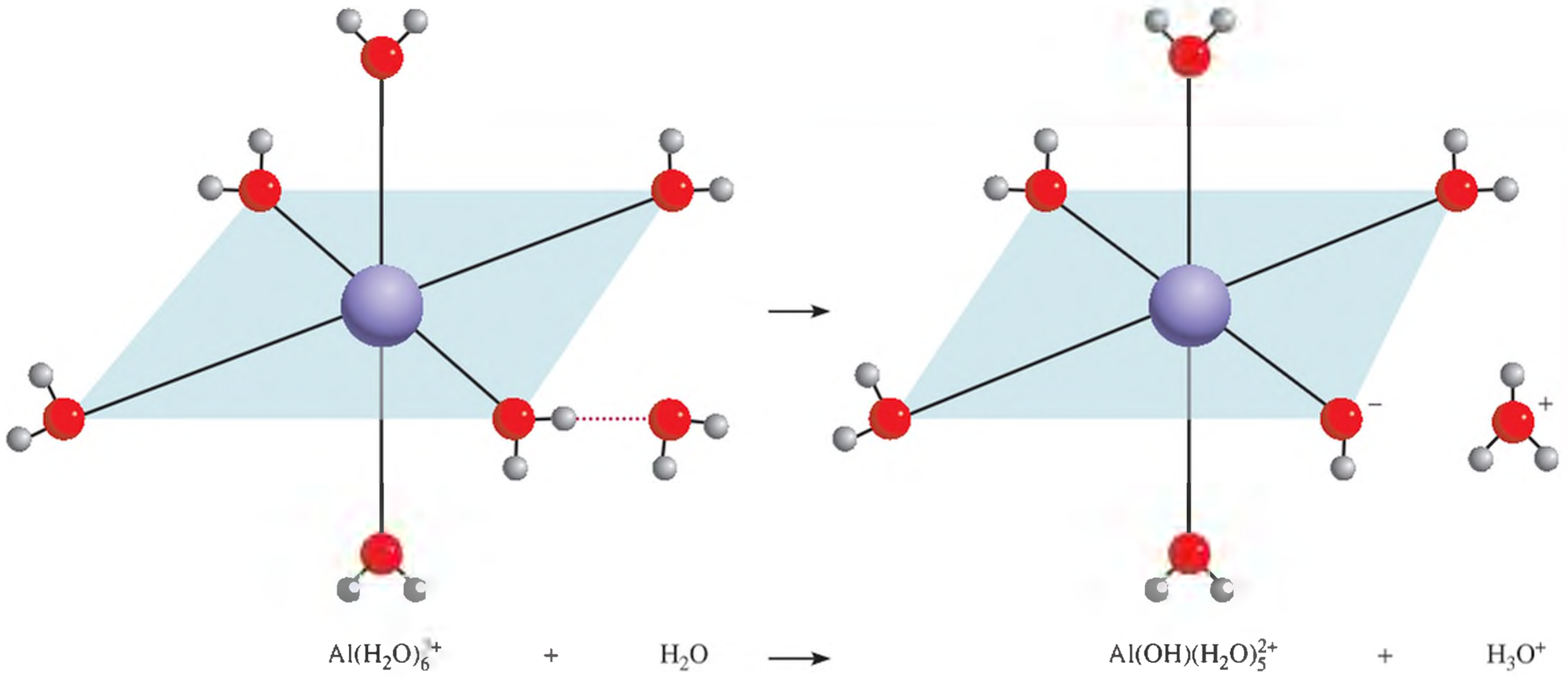
Benzer problem: 15.81.

HCl gibi kuvvetli bir asit ile NH_3 gibi zayıf bir bazdan oluşan bir tuz suda çözündüğünde, çözelti asidik olur. Örneğin, aşağıdaki tepkimeyi ele alalım:

$$NH_4Cl(k) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(suda) + Cl^-(suda)$$

Cl^- iyonu bir kuvvetli asitin (HCl gibi) anyonu olduğundan H^+ iyonlarına karşı ilgi göstermez ve hidroliz olma eğilimine sahip değildir. Amonyum iyonu(NH_4^+), zayıf bir baz olan NH_3 bileşiğinin eşlenik zayıf asıdidir ve aşağıdaki gibi iyonlaşır:

$$NH_4^+(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_3(suda) + H_3O^+(suda)$$



Şekil 15.7 *Altı H_2O molekülü, sekizyüzlü olarak Al^{3+} iyonunu sarar. Oldukça küçük boyutlu Al^{3+} iyonunun sudaki oksijen atomu üzerindeki yalın elektron çiftini çekimi o kadar büyüktür ki, bu nedenle metal katyonuna bağlı su molekülündeki O—H bağları zayıflar ve serbest H_2O molekülüne bir protonun (H^+) aktarımı kolayca gerçekleşir. Metal katyonunun hidrolizi çözeltiyi asidik yapar.*

Yukarıdaki hidroliz tepkimesi basitçe şöyle de yazılabilir:

$$NH_4^+(suda) \rightleftharpoons NH_3(suda) + H^+(suda)$$

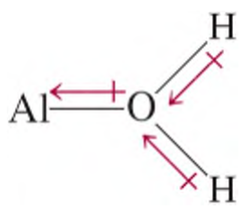
Bu tepkime ayrıca NH_4^+ iyonunun hidrolizini göstermektedir. Tepkimede H^+ iyonları oluştuğundan, çözeltinin pH değeri azalır yani çözelti asidik olur. Bu işlem için denge sabiti (ya da iyonlaşma sabiti) şöyledir:

Tesadüfen, NH_4^+ için K_a değeri ve CH_3COO^- için K_b değeri aynı sayısal büyüklüğe sahiptirler.

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Amonyum klorür çözeltisinin pH'sını Örnek 15.13'deki yolun aynısını takip ederek hesaplayabiliriz.

İlke olarak *bütün* metal iyonları asidik bir çözelti oluşturmak üzere su ile tepkimeye girerler. Ancak, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+} ve Be^{2+} gibi çapı küçük ve yükü büyük olan metal katyonlarının hidroliz derecesi çok fazla olduğundan, genellikle alkali metal iyonları ve toprak alkali metal iyonlarının çok küçük katkılarını ihmal ederiz. Alüminyum klorür ($AlCl_3$) suda çözündüğünde, Al^{3+} iyonları $Al(H_2O)_6^{3+}$ hidratize şeklini alır (Şekil 15.7). $Al(H_2O)_6^{3+}$ deki altı su molekülünden birine ait oksijen atomu ile metal iyonu arasındaki bağı inceleyelim:



Pozitif yüklü Al^{3+} iyonu, elektron yoğunluğunu kendisine doğru çekerek O—H bağının polaritesini artırır. Sonuçta H atomları, hidratlaşmada yer alamayan su moleküllerinden daha büyük iyonlaşma eğilimi gösterir. İyonlaşma tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

Hidratize Al^{3+}, proton vericisi olarak davranır. Bu nedenle bu tepkimede bir Bronsted asididir.

$$Al(H_2O)_6^{3+}(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(suda) + H_3O^+(suda)$$

ya da basitçe

$$Al(H_2O)_6^{3+}(suda) \rightleftharpoons Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(suda) + H^+(suda)$$

$Al(OH)_6^{3+}$ yaklaşık olarak CH_3COOH kuvvetinde bir asittir.

Metal katyonunun hidrolizinin denge sabiti aşağıdaki gibi yazılır:

$$K_a = \frac{[Al(OH)(H_2O)_5^{2+}][H^+]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]} = 1{,}3 \times 10^{-5}$$

Birinci basamakta oluşan $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$ aşağıdaki gibi bir kez daha iyonlaşabilir:

$$Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(suda) \rightleftharpoons Al(OH)_2(H_2O)_4^{+}(suda) + H^+(suda)$$

İyonlaşma bu şekilde devam eder. Ancak, hidrolizin sadece birinci basamağını dikkate almak yeterlidir.

İyon ne kadar küçük ve yükü ne kadar büyükse hidrolizin derecesi o kadar büyüktür. Çünkü böyle bir "sıkıştırılmış" iyon O—H bağını polarize etmede ve iyonlaşmayı kolaylaştırmada daha etkilidir. Bu durum, Na^+ ve K^+ gibi küçük yüklü ve nispeten büyük çaplı iyonların neden kayda değer bir hidroliz göstermediğini de açıklar.

Hem Katyonu hem de Anyonu Hidroliz olan Tuzlar

Şu ana kadar sadece bir iyonu hidroliz olan tuzları inceledik. Halbuki, zayıf bir asit ile zayıf bir bazdan oluşan tuzların, hem katyonu hem de anyonu hidroliz olur. Böyle bir tuzu içeren çözeltinin asidik, bazık ya da nötür olup olmayacağı, zayıf asit ya da zayıf bazın bağıl kuvvetine bağlıdır. Bu tür sistemlerin matematiksel çözümü oldukça karmaşıktır, ancak böyle çözeltiler hakkında nitel tahminler yapmak için aşağıdaki kurallar izlenebilir:

- $K_b > K_a$. Eğer anyon için K_b değeri katyon için K_a değerinden daha büyükse, anyon, katyondan daha büyük oranda hidroliz olacağı için, çözelti bazık olmalıdır. Dengede, OH^- iyonları, H^+ iyonlarından daha çok olacaktır.
- $K_b < K_a$. Tersine, eğer anyonun K_b değeri katyonun K_a değerinden daha küçük ise, katyon hidrolizi anyon hidrolizinden daha büyük olacağı için çözelti asidik olacaktır.
- $K_b \approx K_a$. Eğer K_a değeri yaklaşık olarak K_b değerine eşitse, çözelti hemen hemen nötral olacaktır.

Çizelge 15.7'de bu bölümde incelenen tuzların sulu çözeltideki davranışları özetlemektedir.

Tuz çözeltilerinin asit–baz özelliklerinin nasıl tahmin edilebileceği Örnek 15.14'de incelenmektedir.

Çizelge 15.7 Tuzların Asit–Baz Özellikleri

Tuzun Türü	Örnekler	Hidroliz olan iyonlar	Çözeltinin pH'sı
Kuvvetli bazın katyonu; kuvvetli asidin anyonu	NaCl, KI, KNO_3, RbBr, $BaCl_2$	Hiçbiri	≈ 7
Kuvvetli bazın katyonu; zayıf asidin anyonu	CH_3COONa, KNO_2	Anyon	> 7
Zayıf bazın katyonu; kuvvetli asidin anyonu	NH_4Cl, NH_4NO_3	Katyon	< 7
Zayıf bazın katyonu; zayıf asidin anyonu	NH_4NO_2, CH_3COONH_4, NH_4CN	Anyon ve katyon	< 7 ise $K_b < K_a$ ≈ 7 ise $K_b \approx K_a$ > 7 ise $K_b > K_a$
Boyutu küçük ve yükü büyük olan katyon; kuvvetli asidin anyonu	$AlCl_3$, $Fe(NO_3)_3$	Hidratize katyon	< 7

Örnek 15.14

Aşağıdaki çözeltilerin asidik, bazik ya da nötür olup olmadığını tahmin ediniz: (a) NH_4I, (b) $NaNO_2$, (c) $FeCl_3$, (d) NH_4F.

İzlenecek Yol Bir tuzun hidroliz olup olmayacağına karar vermeden önce kendinize aşağıdaki soruları sormalısınız: Tuzun katyonu, yükü büyük olan bir metal iyonu mu veya bir amonyum iyonu mudur? Tuzun anyonu zayıf bir asidin eşlenik bazı mıdır? Eğer her iki soruya cevap evet ise, tuz hidroliz olacaktır. Bu durumda hem katyon, hem de anyon su ile tepkimeye girer ve çözeltinin pH'sı, katyonun K_a ve anyonun K_b değerinin bağıl büyüklüklerine bağlı olacaktır (Çizelge 15.7'ye bakınız.).

Çözüm Önce tuzu katyon ve anyon bileşenlerine ayırırız. Sonra her bir iyonun su ile tepkimesini inceleriz.

(a) NH_4^+ katyonu, NH_3 ve H^+ oluşturmak üzere hidroliz olacaktır. I^- anyonu, kuvvetli bir asit olan HI'nın eşlenik bazıdır. Bu nedenle, I^- hidroliz olmaz ve çözelti NH_4^+ hidrolizinden dolayı asidik olacaktır.

(b) Na^+ katyonu hidroliz olmaz. NO_2^-, bir zayıf asit olan HNO_2'nin eşlenik bazıdır ve HNO_2 ile OH^- oluşturmak üzere hidroliz olur. Çözelti bazik olacaktır.

(c) Fe^{3+}, yüksek yüklü küçük boyutlu bir metal iyonudur. Bu nedenle, H^+ iyonlarını oluşturmak üzere hidroliz olur. Cl^- ise hidroliz olmaz. Sonuç olarak çözelti asidik olacaktır.

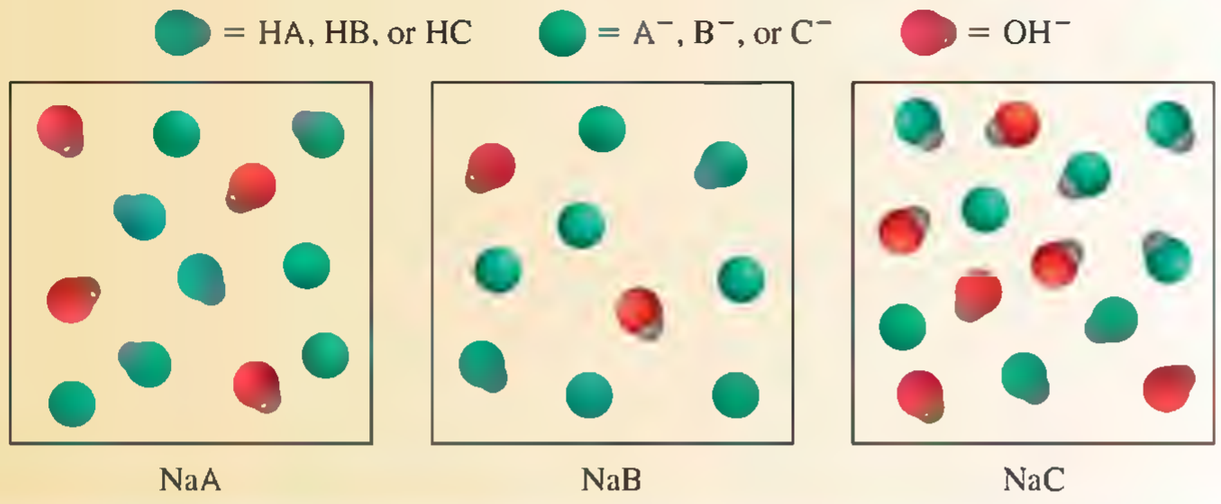
(d) Hem NH_4^+, hem de F^- iyonları hidroliz olacaktır. Çizelge 15.3 ve 15.4'den, NH_4^+ için K_a değerinin ($5,6 \times 10^{-10}$), F^- için K_b değerinden ($1,4 \times 10^{-11}$) daha büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle, çözelti asidik olacaktır.

Alıştırma Aşağıdaki çözeltilerin asidik, bazik ya da nötüre yakın olup olmadığını tahmin ediniz: (a) $LiClO_4$, (b) Na_3PO_4, (c) $Bi(NO_3)_2$, (d) NH_4CN.

Benzer problemler: 15.77, 15.78.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda gösterilen çizimler üç tuz çözeltisini temsil ederler. Bu tuzları NaX ile gösterirsek, X = A, B veya C'dir. (a) Hangi X^- en zayıf eşlenik asittir? (b) Bu üç X^- anyonlarını artan baz kuvvetine göre sıralayınız. Şekillerde Na^+ iyonu ve su molekülleri basitleştirmek için gösterilmemiştir.



Son olarak, bazı anyonlar hem asit hemde baz olarak davranabilirler. Örneğin, bikarbonat iyonu (HCO_3^-) aşağıdaki gibi iyonlaşabilir veya hidroliz olabilir (Çizelge 15.5'e bakınız.):

$$HCO_3^-(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(suda) + CO_3^{2-}(suda) \qquad K_a = 4,8 \times 10^{-11}$$
$$HCO_3^-(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2CO_3(suda) + OH^-(suda) \qquad K_b = 2,4 \times 10^{-8}$$

$K_b > K_a$ olduğu için, ikinci hidroliz tepkimesinin daha baskın olduğunu tahmin ederiz. Buna göre, sodyum bikarbonatın ($NaHCO_3$) çözeltisi bazik olacaktır.

15.11 Oksitlerin ve Hidroksitlerin Asit–Baz Özellikleri

Bölüm 8'de gördüğümüz gibi oksitler asidik, bazik ya da amfoterik olarak sınıflandırılabilirler. Bu bileşiklerin özelliklerini bilmezsek asit–baz tepkimelerinin kavranması tam olmayacaktır.

Şekil 15.8'de bazı baş grup elementlerin en yüksek yükseltgenme basamağındaki oksitlerinin formülleri görülmektedir. BeO hariç tüm alkali metal oksitleri ve toprak alkali metal oksitleri baziktir. Berilyum oksit ile 3A ve 4A grubundaki bir kaç metal oksidi, amfoteriktir. Yapısındaki baş grup elementinin yükseltgenme basamağı büyük olan ametal oksitler asidik özellliktedirler (örneğin, N_2O_5, SO_3 ve Cl_2O_7). Ancak, yükseltgenme basamağı küçükse (örneğin CO ve NO), neredeyse hiç asıdık özellik göstermezler. Bazik özelliğe sahip olan ametalik oksıt bilinmemektedir.

Bazik metalık oksitler su ile tepkimeye girerek metal hıdroksıtleri oluştururlar:

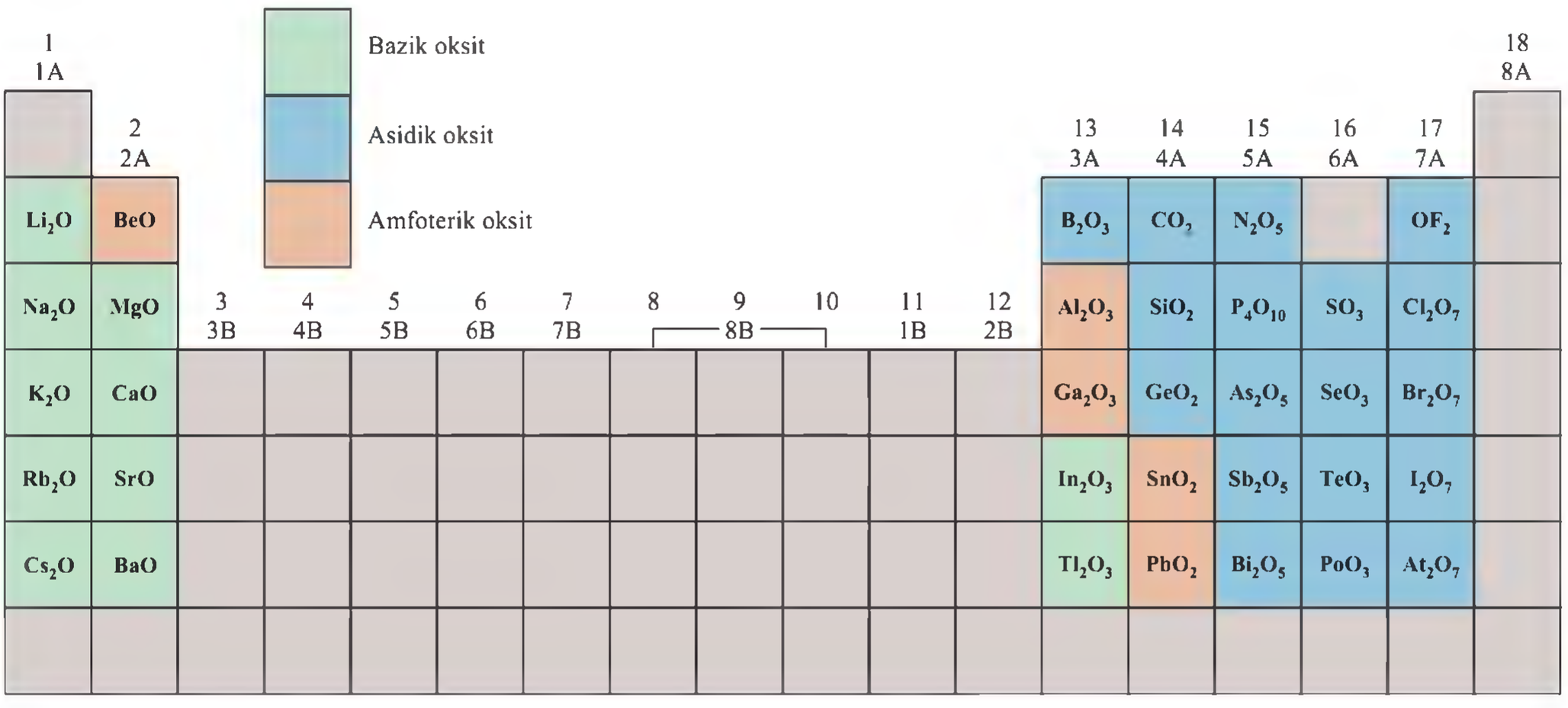
$$Na_2O(k) \xrightarrow{H_2O} 2NaOH(suda)$$
$$BaO(k) \xrightarrow{H_2O} Ba(OH)_2(suda)$$

Asidik oksitler ile su arasındaki tepkimeler şöyledir:

$$CO_2(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2CO_3(suda)$$
$$SO_3(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2SO_4(suda)$$
$$N_2O_5(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons 2HNO_3(suda)$$
$$P_4O_{10}(k) + 6H_2O(s) \rightleftharpoons 4H_3PO_4(suda)$$
$$Cl_2O_7(s) + H_2O(s) \rightleftharpoons 2HClO_4(suda)$$

Bölüm 20'de asit yağmurlarının sebeplerine ve etkilerine bakacağız.

Havaya (CO_2 içerir) maruz bırakılan saf suyun pH'sının neden kademeli olarak 5,5 civarına düştüğü, CO_2 ile H_2O arasındaki tepkime ile açıklanabilir(Şekil 15.9). Diğer bir örnek ise SO_3 ve H_2O arasındaki tepkimenin asit yağmurlarına neden olmasıdır (Şekil 15.10).



Şekil 15.8 *Bazı baş grup elementlerinin en yüksek yükseltgenme basamaklarındaki oksitleri.*



Şekil 15.9 *(Solda) Bir beher içindeki suya birkaç damla bromtimol mavisi indikatörü ilave edilmiştir. (Sağda) Soldaki bu suya kuru buz ilave edildiği anda, CO_2 gazı karbonik asit oluşturmak üzere tepkimeye girer, çözelti asidik olur ve indikatörün rengi maviden sarıya değişir.*



Şekil 15.10 *Asit yağmurlarında zarar görmüş bir orman.*

Asidik oksitler ile bazlar arasındaki ve bazik oksitler ile asitler arasındaki tepkimeler, ürünleri tuz ve su olan normal asit–baz tepkimelerine benzerler:

$$\underset{\text{asidik oksit}}{CO_2(g)} + \underset{\text{baz}}{2NaOH(suda)} \longrightarrow \underset{\text{tuz}}{Na_2CO_3(suda)} + \underset{\text{su}}{H_2O(s)}$$

$$\underset{\text{bazik oksit}}{BaO(k)} + \underset{\text{asit}}{2HNO_3(suda)} \longrightarrow \underset{\text{tuz}}{Ba(NO_3)_2(suda)} + \underset{\text{su}}{H_2O(s)}$$

Şekil 15.8'den görüldüğü gibi, alüminyum oksit (Al_2O_3) amfoterikdir. Tepkime koşullarına bağlı olarak Al_2O_3, asidik oksit ya da bazik oksit olarak davranabilir. Örneğin, Al_2O_3 hidroklorik aside karşı baz olarak davranır ve ürün olarak $AlCl_3$ tuzu ile su oluşturur:

$$Al_2O_3(k) + 6HCl(suda) \longrightarrow 2AlCl_3(suda) + 3H_2O(s)$$

Al_2O_3, NaOH'e karşı ise asit olarak davranır:

$$Al_2O_3(k) + 2NaOH(suda) \longrightarrow 2NaAlO_2(suda) + H_2O(s)$$

Büyük yükseltgenme basamağı içeren bazı geçiş metal oksitleri, asidik oksit olarak davranırlar. Örneğin mangan (VII) oksit (Mn_2O_7) ve krom (VI) oksit (CrO_3), su ile tepkimeye girerek asit oluştururlar.

Metalin yükseltgenme basamağı arttıkça, bileşik daha kovalent; azaldıkça, daha iyonik olur.

$$Mn_2O_7(s) + H_2O(s) \longrightarrow \underset{\text{permanganik asit}}{2HMnO_4(suda)}$$

$$CrO_3(k) + H_2O(s) \longrightarrow \underset{\text{kromik asit}}{H_2CrO_4(suda)}$$

Bazik ve Amfoterik Hidroksitler

Alkali ve toprak alkali metal hidroksitlerinin $Be(OH)_2$ hariç bazik özellikte olduklarını gördük. Aşağıdaki hidroksitler amfoteriktir: $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$,

$Cr(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ ve $Cd(OH)_2$. Örneğin, alüminyum hidroksit hem asit hem de bazlarla tepkimeye girer.

$$Al(OH)_3(k) + 3H^-(suda) \longrightarrow Al^{3+}(suda) + 3H_2O(s)$$
$$Al(OH)_3(k) + OH^-(suda) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(suda)$$

Amfoterik hidroksitlerin tümü az çözünür.

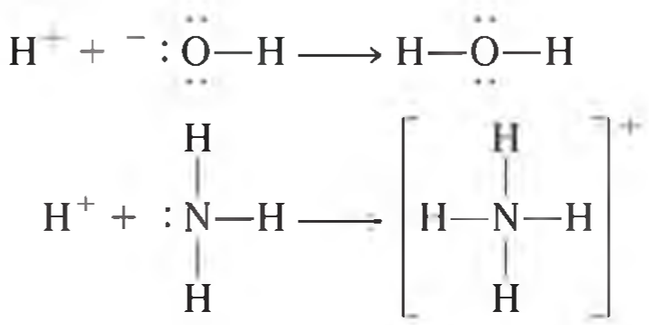
Berilyum hidroksitin, tıpkı alüminyum hidroksit gibi, amfoter özellik sergilemesi ilginçtir:

$$Be(OH)_2(k) + 2H^-(suda) \longrightarrow Be^{2+}(suda) + 2H_2O(s)$$
$$Be(OH)_2(k) + 2OH^-(suda) \rightleftharpoons Be(OH)_4^{2-}(suda)$$

Bu berilyum ve alüminyum arasındaki çapraz ilişkinin bir başka örneğidir (bakınız s. 350).

15.12 Lewis Asitleri ve Bazları

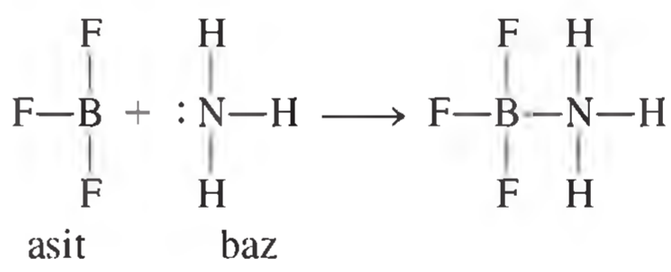
Şimdiye kadar, asit–baz özelliklerini Brønsted asit–baz kuramına göre inceledik. Örneğin bir maddenin Brønsted bazı olarak davranması için proton alabilmesi gerekir. Bu tanıma göre, hem hidroksit iyonu hem de amonyak bazdır:



Her iki tepkimede de, protonun bağlandığı atom en az bir yalın elektron çiftine sahiptir. OH^- iyonu, NH_3 ve diğer Brønsted bazlarının bu karakteristik özellikleri, asit ve bazlar için daha genel bir tanımın önerilmesini sağlamıştır.

Böyle bir tanımı 1932'de Amerikalı kimyacı G.N. Lewis yapmıştır. Lewis tanımına göre, baz *elektron çifti verebilen madde* ve asit *elektron çifti alabilen maddedir*. Örneğin, NH_3'ın protonlanmasında NH_3 bir ***Lewis bazı*** olarak davranır. Çünkü protona yani H^+ ya bir çift elektron verir. Proton, elektron çiftini kabul ettiği için ***Lewis asidi*** olarak davranır. Bu nedenle, bir Lewis asit–baz tepkimesi, bir elektron çiftinin bir türden diğerine aktarımını içerir. Böyle bir tepkimede tuz ve su oluşmaz.

Lewis tanımının önemi, diğer tanımlardan çok daha genel olmasıdır. Bu tanım Brønsted asitlerini içermeyen birçok tepkimeyi asit–baz tepkimesi olarak tanımlar. Örneğin, bor triflorür (BF_3) ve amonyak arasındaki tepkimeyi göz önüne alalım (Şekil 15.11):



Lewis asitlerinin ya elektron eksikliği (katyon) vardır veya merkez atomu boş değerlik orbitaline sahiptir.



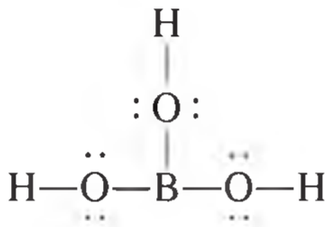
Şekil 15.11 *BF_3 ve NH_3 arasındaki Lewis asit–baz tepkimesi.*

Koordine kovalent bağ (bakınız s. 395), her zaman bir Lewis asit–baz tepkimesinde oluşturur.

Bölüm 10.4'de BF_3'deki B atomunun sp^2 melezleşmesi yaptığını görmüştük. Yukarıdaki tepkimede boş, melezleşmemiş $2p_z$ orbitali NH_3'dan gelen bir çift elektronu alır. Bu nedenle BF_3, iyonlaşabilir bir proton içermese bile Lewis tanımına göre asit olarak dav-

ranır. Bütün Lewis asit–baz tepkimelerinde olduğu gibi. B ve N atomları arasında bir koordine kovalent bağın oluştuğuna dikkat ediniz.

Bor içeren bir diğer Lewis asidi. borik asittir (H_3BO_3). Borik asit (göz yıkamada kullanılan zayıf bir asittir) aşağıdaki yapıya sahip bir oksiasittir:



H_3BO_3

Borik asit bir H^+ iyonu oluşturmak için suda iyonlaşamaz. Su ile tepkimesi aşağıdaki gibidir:

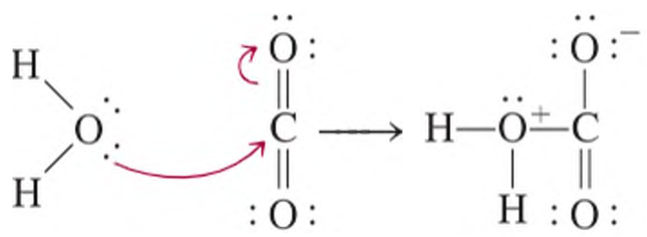
$$B(OH)_3(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons B(OH)_4^-(suda) + H^+(suda)$$

Bu Lewis asit–baz tepkimesinde, borik asit H_2O molekülündeki hidroksit iyonundan bir elektron çifti alır.

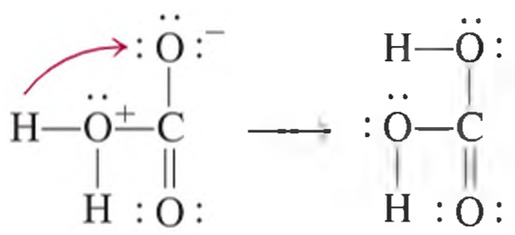
Karbondioksidin karbonik asit oluşturmak üzere hidratlaşması,

$$CO_2(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2CO_3(suda)$$

Lewis tanımı çerçevesinde şöyle açıklanabilir: İlk adım H_2O'da bulunan oksijen atomu üzerindeki yalın elektron çiftinin CO_2'deki C atomuna verilmesidir. C atomundaki bir orbitalin yalın elektron çiftini alabilmesi için. C—O pi bağındaki elektron çifti uzaklaştırılır. Elektronların bu hareketi eğri oklarla gösterilmiştir.



Bu nedenle, elektron çifti veren H_2O bir Lewis bazı, elektron çifti kabul eden CO_2 ise bir Lewis asididir. İkinci adımda, negatif yük taşıyan O atomuna proton verilir ve H_2CO_3 oluşur.



Lewis asit–baz tepkimelerinin diğer örnekleri şöyledir:

$$\underset{\text{asit}}{Ag^+(suda)} + 2\underset{\text{baz}}{NH_3(suda)} \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(suda)$$

$$Cd^{2+}(suda) + 4I^-(suda) \rightleftharpoons CdI_4^{2-}(suda)$$

$$\underset{\text{asit}}{Ni(k)} + 4\underset{\text{baz}}{CO(g)} \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Çözelti içinde metal iyonlarının hidratlaşmasının kendi içinde bir Lewis asit–baz tepkimesi (Şekil 15.7'e bakınız) olduğuna dikkat ediniz. Buna göre, bakır (II) sülfat ($CuSO_4$) suda çözünür, her bir Cu^{2+} iyonu $Cu(H_2O)_6^{2+}$ olarak altı su molekülü ile birleşir. Sonuçta, Cu^{2+} iyonu asit olarak H_2O moleküllerinde baz olarak etkinlik gösterirler.



Antasitler ve Midenizin pH dengesi

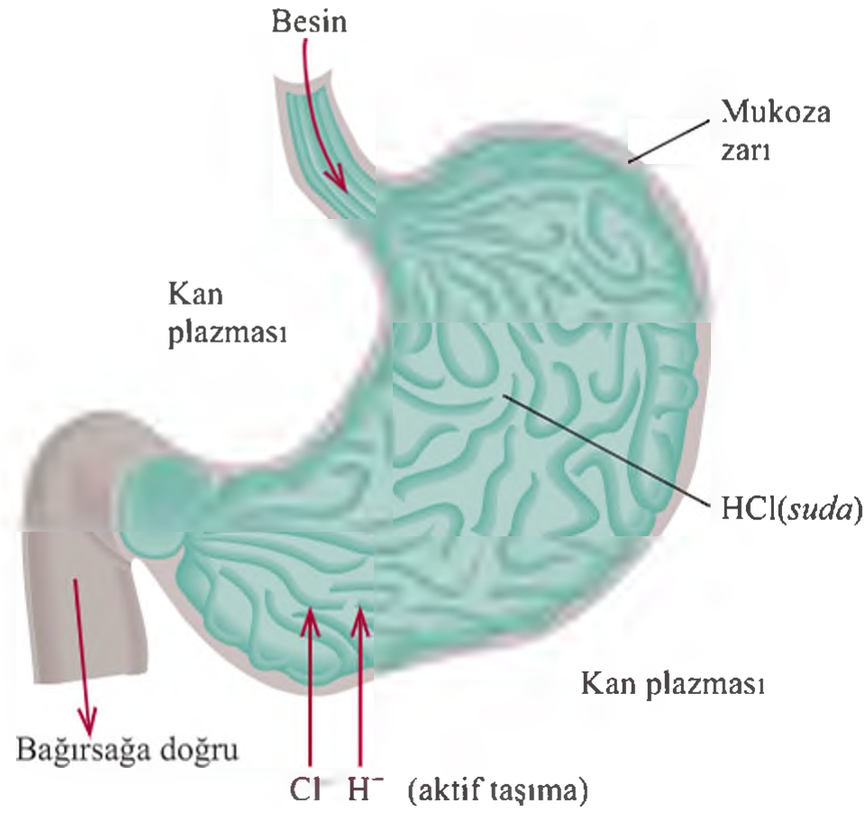
Yetişkin bir insan ortalama olarak günde 2 ve 3 L arasında mide suyu (gastrik sıvı) üretir. Mide suyu, mideye örten ince mukoza zarında mide bezleri tarafından salgılanan, asidik bir sindirim sıvısıdır. Sindirim sıvısı diğer maddeler yanında hidroklorik asit de içerir. Mide suyunun pH'sı yaklaşık olarak 1,5'dur ve bu pH çinko metalini çözmek için yeterli olan 0.03 *M* hidroklorik asitin derişimine karşılık gelir! Bu son derece asidik ortamın amacı nedir? H^+ iyonları nereden gelir? Mide de H^+ iyonlarının aşırısı mevcut olduğunda ne olur?

Burada midenin basitleştirilmiş bir çizimi gösterilmiştir. İç astar, sıkı bağlantılar oluşturmak için birbirine kaynamış dairesel hücrelerden oluşur. Hücrelerin iç kısımları hücre zarları ile çevreden korunur. Bu membranlar, su ve nötral moleküllerin mideye girişine ve mideden çıkışına izin verirler, ancak genellikle H^+, Na^+, K^+ ve Cl^- gibi iyonların hareketini bloke ederler. H^+ iyonları, metabolizmanın son ürünü olan CO_2'in $H_2O(s)$ ile hidrasyonu sonucunda oluşan karbonik asitten (H_2CO_3) gelir:

$$CO_2(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2CO_3(suda)$$
$$H_2CO_2(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + HCO_3^-(suda)$$

Bu tepkimeler mukozada hücrelerini yıkayan kan plazmasında gerçekleşirler. *Aktif taşıma* olarak bilinen bir işlem ile H^+ iyonları membrandan geçerek midenin iç kısımlarına doğru hareket ederler. (Aktif taşıma, enzimler yardımıyla gerçekleşir.) Elektriksel dengeyi korumak için eşit sayıda Cl^- iyonlarıda kan plazmasından mideye hareket eder. Bu iyonlar bir kez mideye girince tekrar kan plazmasına geri difüzlenmeleri hücre zarlarınca engellenir.

Mide içindeki yüksek asitli ortamın amacı, besin maddelerini sindirmek ve belirli sindirim enzimlerini aktif hale getirmektir. Yemek yeme işlemi, H^+ iyonu salınımını uyarır. Bu iyonların küçük bir kısmı normalde çok küçük kanamalara neden olan mukoza tarafından tekrar emilir. İç astarda her dakikada yaklaşık yarım milyon hücre dökülür ve sağlıklı bir mide her üç günde bir tamamen yeniden astarlanır. Ancak, asit içeriği aşırı derecede yüksek ise, H^+ iyonlarının zardan kan plazmasına doğru sürekli geri akımı kas kasılmasına, ağrıya, şişmeye, iltihab ve kanamaya neden olabilir.



İnsan midesinin basitleştirilmiş bir gösterimi.

Geçici olarak midede H^+ iyon derişimini azaltmanın bir yolu, antiasit almaktır. Antasitlerin en önemli işlevi, mide suyundaki aşırı HCl'i nötürleştirmektir. Sayfa 709'daki Çizelgede, bazı yaygın antasitlerin aktif maddeleri sıralanmaktadır. Bu antiasitlerin mide asidini nötürleştirdiği tepkimeler aşağıdaki gibidir:

$$NaHCO_3(suda) + HCl(suda) \longrightarrow NaCl(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$$
$$CaCO_3(k) + 2HCl(suda) \longrightarrow CaCl_2(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$$
$$MgCO_3(k) + 2HCl(suda) \longrightarrow MgCl_2(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$$
$$Mg(OH)_2(k) + 2HCl(suda) \longrightarrow MgCl_2(suda) + 2H_2O(s)$$
$$Al(OH)_2NaCO_3(k) + 4HCl(suda) \longrightarrow AlCl_3(suda) + NaCl(suda) + 3H_2O(s) + CO_2(g)$$



Bir Alka–Seltzer tablet suda eridiğinde, içindeki bikarbonat iyonları karbon dioksit gazı üretmek üzere tablet içindeki asit bileşeni ile tepkimeye girer.

Bu tepkimelerin çoğu tarafından salınan CO_2 gazı, midede gaz basıncını arttırır ve kişinin geğirmesine neden olur. Alka–Seltzer tablet suda çözündüğünde oluşan köpüğe, sitrik asit ve sodyum bikarbonat arasındaki tepkimeden açığa çıkan karbon dioksit neden olur:

$$C_4H_7O_5(COOH)(suda) + NaHCO_3(suda) \longrightarrow$$

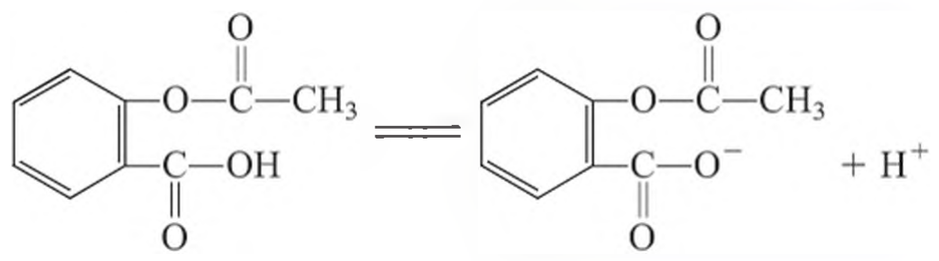
sitrik asit

$$C_4H_7O_5COONa(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$$

sodyum sitrat

Bu etki, bileşenlerin dağıtılmasına ve hatta çözelti tatının zenginleşmesine yardımcı olur.

Mide mukozası, kimyasal adı asetil salisilik asit olan aspirinin etkisiylede zarar görebilmektedir. Aspirinin kendisi orta derecede zayıf asittir:



asetilsalisilik asit — asetilsalisilat iyonu

Midede yüksek derişimde bulunan H^+ iyonlarının varlığında, asetilsalisilik asit büyük ölçüde iyonlaşmamış olarak kalır. Nispeten polar olmayan bu asetilsalisilik asit molekülleri, aynı şekilde polar olmayan moleküllerden oluşan membran bariyerinden nüfuz etme yeteneğine sahiptirler. Ancak, membran içinde birçok küçük su cepleri vardır ve bir asetilsalisilik asit molekülü böyle bir cebe girdiğinde, H^+ ve asetilsalisilat iyonlarına ayrışır. Böylece bu iyonik türler membranın iç bölgelerinde tuzaklanmış olurlar. Bu şekildeki iyonlarının artmaya devam etmesi membranın yapısını zayıflatır ve sonunda kanamaya neden olur. Alınan her bir aspirin tableti için yaklaşık olarak 2 mL kan kaybedilir, ancak bu miktar genellikle zararlı olarak kabul edilmez. Bununla birlikte, aspirinin etkisi bazı bireylerde ciddi kanamaya neden olabilir. Şu ilginç olaya dikkat çekmek gerekirse, alkol alındığında, alkol membrandaki asetilsalisilik asiti daha fazla çözmekte ve bu nedenle daha fazla kanamaya neden olmaktadır.

Bazı Yaygın Ticari Antiasit Ürünleri

Ticari Adı	Etken Maddeleri
Alka–2	Kalsiyum karbonat
Alka–Seltzer	Aspirin, sodyum bikarbonat, sitrik asit
Bufferin	Aspirin, magnezyum karbonat, alüminyum glisinat
Buffered aspirin	Aspirin, magnezyum karbonat, alüminyum hidroksit–glisin
Mağnezyum sütü	Magnezyum hidroksit
Rolaids	Dihidroksi alüminyum sodyum karbonat
Tums	Kalsiyum karbonat

Lewis tanımı asit ve bazlar için daha genel bir tanım olduğundan daha büyük öneme sahip olmasına rağmen, "bir asit" ve "bir baz"dan bahsederken genelde Brønsted tanımı açısından konuşuruz. "Lewis asit" terimi, genellikle elektron çiftini kabul edebilen maddeler için kullanılmakta ve iyonlaşabilen hidrojen atomu içermemektedirler.

Örnek 15.15'de Lewis asitleri ve Lewis bazları sınıflandırılmaktadır.

Örnek 15.15

Aşağıdaki tepkimelerin her birinde Lewis asiti ve Lewis bazını tanımlayınız:

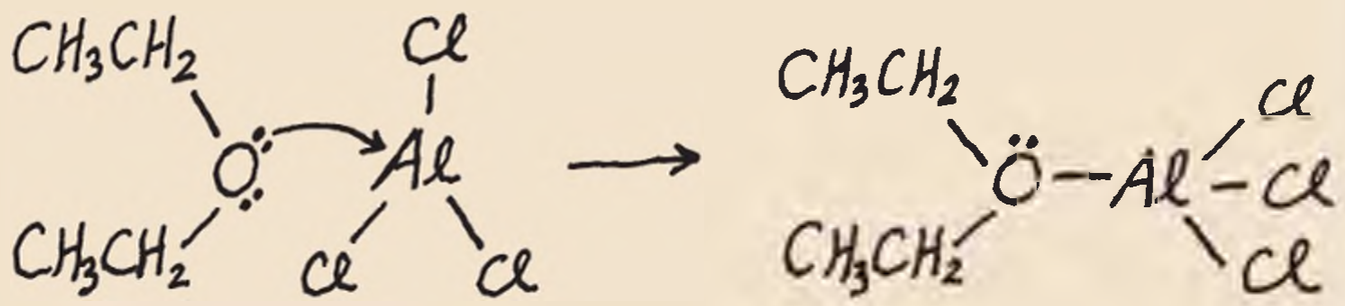
(a) $C_2H_5OC_2H_5 + AlCl_3 \rightleftharpoons (C_2H_5)_2OAlCl_3$

(b) $Hg^{2+}(suda) + 4CN^-(suda) \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}(suda)$

İzlenecek Yol Lewis asit–baz tepkimelerinde, asit genellikle bir katyon veya elektronları eksik bir moleküldür. Baz ise, bir anyon ya da bağ yapmamış elektron çiftine sahip atom içeren bir moleküldür. (a) $C_2H_5OC_2H_5$ için molekül yapısını çiziniz. $AlCl_3$'deki Al'un hibritleşme durumu nedir? (b) Hangi iyonun bir elektron alıcısı olması muhtemeldir? Hangi iyon bir elektron vericidir?

Çözüm (a) Boş $2p_z$ orbitali olan $AlCl_3$'de Al sp^2–hibritleşmesi yapar. Elektron eksikliği vardır ve sadece altı elektron paylaşımı yapar. Bu nedenle, Al atomu kendi oktetini tamamlamak için iki elektron kazanma eğilimine sahiptir. Bu özellik, $AlCl_3$'ü bir Lewis asidi yapar. Öte yandan, $C_2H_5OC_2H_5$'deki oksijen atomu üzerindeki bağ yapmayan elektron çiftleride bu bileşiği Lewis bazı yapar:

Oluşan üründeki Al ve O üzerindeki formal yükler ne nedir?



(b) Burada Hg^{2+} iyonu, CN^- iyonlarından dört elektron çiftini kabul eder. Bu yüzden, Hg^{2+} Lewis asidi ve CN^- ise Lewis bazıdır.

Benzer problem: 15.94.

Alıştırma Tepkimedeki, Lewis asit ve Lewis bazını tanımlayınız.

$$Co^{3+}(suda) + 6NH_3(suda) \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+}(suda)$$

Anahtar Eşitlikler

$K_{su} = [H^+][OH^-]$	(15.3)	Suyun iyonlaşma çarpımı sabiti.
$pH = -\log [H^+]$	(15.4)	Bir çözeltinin pH tanımı.
$[H^+] = 10^{-pH}$	(15.5)	pH'dan H^+ iyon derişiminin hesaplanması.
$pOH = -\log [OH^-]$	(15.7)	Bir çözeltinin pOH tanımı.
$[OH^-] = 10^{-pOH}$	(15.8)	pOH'dan OH^- iyon derişiminin hesaplanması.
$pH + pOH = 14.00$	(15.9)	Eşitlik 15.3'ün diğer bir şekli.
$\text{İyonlaşma yüzdesi} = \frac{\text{dengede iyonlaşan asit derişimi}}{\text{asidin başlangıç derişimi}} \times \%100$	(15.11)	
$K_aK_b = K_{su}$	(15.12)	Bir eşlenik asit–baz çiftinin, asit ve baz iyonlaşma sabitleri arasındaki ilişki.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Brønsted asitleri proton verir, Brønsted bazları ise proton alır. Bu tanımlar normal olarak asit" ve "baz" terimlerinin tanımlanmasında altı çizen tanımlardır.
2. Bir sulu çözeltinin asitliği. hidrojen iyonu derişiminin (mol/L olarak) negatif logaritması alınarak tanımlanan pH ile ifade edilir.
3. 25°C'de, asidik bir çözelti için pH < 7, bazik bir çözelti için pH > 7 ve nötür bir çözelti için pH = 7'dir.
4. Sulu çözeltide, verilen şu asitler kuvvetli asitler olarak sınıflandırılırlar: $HClO_4$, HI. HBr. HCl. H_2SO_4 (birinci iyonlaşma basamağı kuvvetli) ve HNO_3. Sulu çözeltideki kuvvetli bazlar ise şunlardır: alkali metal ve toprak alkali metal hidroksitleri (berilyum hariç).
5. Asidin kuvveti ile asit iyonlaşma sabiti K_a artar. Benzer şekilde K_b'de bazın kuvveti ile artar.
6. İyonlaşma yüzdesi asitlerin kuvvetinin diğer bir ölçüsüdür. Zayıf asidin çözeltisi seyreltildikçe, asidin iyonlaşma yüzdesi artar.
7. Bir asit ve onun eşlenik bazına ait iyonlaşma sabitlerinin çarpımı, suyun iyon çarpımı sabitine eşittir.
8. Asitlerin bağıl kuvvetleri molekül yapılarına göre kabaca karşılaştırılabilir.
9. Çoğu tuzlar çözeltide tamamen iyonlarına ayrışabilen kuvvetli elektrolitlerdir. Bu ıyonların asidik ya da bazik çözeltiler oluşturmak üzere su ile tepkimesi tuz hidrolizi olarak adlandırılır. Tuz hidrolizinde, zayıf asitlerin eşlenik bazları bazik çözelti oluştururken, zayıf bazların eşlenik asitleri asidik çözelti oluşturur.
10. Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi boyutları küçük ve yükü büyük olan metal iyonları hidroliz olduklarında asidik çözelti oluştururlar.
11. Çoğu oksitler asidik, bazik ya da amfoterik olarak sınıflandırılabilir. Metal hidroksitleri ya bazik ya da amfoteriktir.
12. Lewis asitleri elektron çifti alır, Lewis bazları ise elektron çifti verir. "Lewis asidi" terimi genel olarak elektron çifti kabul edebilen fakat iyonlaşabilir hidrojen atomu içermeyen maddeler için kullanılır.

Anahtar Kelimeler

Asit iyonlaşma sabiti (K_a), s. 680
Baz iyonlaşma sabiti (K_b), s. 687
Eşlenik asit–baz çifti, s. 669
İyon–çarpımı sabiti, s. 671
Lewis asidi. s 706
Lewis bazı, s. 706
Yüzde iyonlaşma, p. 686
pH, s. 672
Tuz hidrolizi, s. 698
Kuvvetli asit, s. 675
Kuvvetli baz, s. 676
Zayıf asit, s. 676
Zayıf baz, s. 677

Sorular ve Problemler†

Brønsted Asit ve Bazları

Tarama Soruları

15.1 Brønsted asit ve bazlarını tanımlayınız. Asit–baz tepkimesinde eşlenik çiftin bir örneğini veriniz.

15.2 Bir türün Brønsted bazı olarak davranması için, bu türdeki bir atom serbest elektron çiftine sahip olmak zorundadır. Bunun neden böyle olduğunu açıklayınız.

Problemler

15.3 Aşağıdaki türlerin her birini Brønsted asidi, bazı ya da her ikisi olarak sınıflandırınız: (a) H_2O, (b) OH^-, (c) H_3O^+, (d) NH_3, (e) NH_4^-, (f) NH_2^-, (g) NO_3^-, (h) CO_3^{2-}, (i) HBr, (j) HCN.

15.4 Aşağıdaki asitlerin eşlenik bazlarının formüllerini yazınız: (a) HNO_2, (b) H_2SO_4, (c) H_2S, (d) HCN, (e) HCOOH (formik asit).

15.5 Aşağıdaki tepkimelerin her birinde eşlenik asit–baz çiftini belirtiniz:

(a) $CH_3COO^- + HCN \rightleftharpoons CH_3COOH + CN^-$

(b) $HCO_3^- + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$

(c) $H_2PO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + NH_4^+$

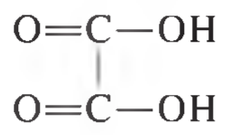
(d) $HClO + CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + ClO^-$

(e) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

15.6 Aşağıdaki bazların her birinin eşlenik asidi için formül yazınız: (a) HS^-, (b) HCO_3^-, (c) CO^{2-}, (d) $H_2PO_4^-$, (e) HPO_4^{2-}, (f) PO_4^{3-}, (g) HSO_4^-, (h) SO_4^{2-}, (i) SO_3^{2-}.

†Aksi belirtilmedikçe, sıcaklık 25°C olarak kabul edilecektir.

15.7 Okzalik asit ($C_2H_2O_4$) aşağıdaki yapıya sahiptir:



Bir okzalik asit çözeltisi değişik derişimlerde şu türleri içerir: $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$, $C_2O_4^{2-}$ ve H^+. (a) $C_2O_4^{2-}$ ve $C_2O_4^{2-}$ için Lewis yapılarını çiziniz. (b) Yukarıda verilen dört türden hangisi sadece asit olarak, hangisi sadece baz olarak, ve hangisi hem asit hem de baz olarak davranabilir?

15.8 Aşağıdaki asitlerin her birinin eşlenik bazı için formüllerini yazınız: (a) $CH_2ClCOOH$, (b) HIO_4, (c) H_3PO_4, (d) $H_2PO_4^-$, (e) HPO_4^{2-}, (f) H_2SO_4, (g) HSO_4^-, (h) HIO_3, (i) HSO_4^-, (j) NO_4^-, (k) H_2S, (l) HS^-, (m) HClO.

Suyun Asit – Baz Özellikleri

Tarama Soruları

15.9 Suyun iyon çarpımı sabiti nedir?

15.10 25°C'de çözeltideki $[H^+]$ ve $[OH^-]$ terimlerini ilişkilendiren bir eşitlik yazınız.

15.11 Suyun iyon çarpımı sabiti 25°C'de $1,0 \times 10^{-14}$ ve 40°C'de $3,8 \times 10^{-14}$ dür. Buna göre

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H^+(suda) + OH^-(suda)$$

endotermik mi yoksa ekzotermik midir?

pH—Asitliğin bir Ölçütü

Tarama Soruları

15.12 pH'yı tanımlayınız. Kimyacılar normal olarak bir çözeltinin asitliğini anlatmak için hidrojen iyonu derişimi, $[H^+]$, yerine neden pH terimini tercih ederler?

15.13 Bir çözeltinin pH'sı 6,7'dir. Sadece bu bilgiden çözeltinin asidik olduğu sonucunu çıkarabilir misiniz? Eğer çakaramazsanız hangi ılave bilgiye ihtiyaç duyarsınız? Çözelti pH'sı sıfır veya negatif olabilir mi? Eğer olursa, bu pH değerlerini gösteren örnekler veriniz.

15.14 pOH'ı tanımlayınız. pH ve pOH terimlerini ilişkilendiren eşitliği yazınız.

Problemler

15.15 $1,4 \times 10^{-3}$ *M* HCl çözeltisinde bulunan OH^- iyonlarının derişimini hesaplayınız.

15.16 0,62 *M* NaOH çözeltisinde bulunan H^+ iyonlarının derişimini hesaplayınız.

15.17 Aşağıdaki çözeltilerin her birinin pH'sını hesaplayınız: (a) 0,0010 *M* HCl, (b) 0,76 *M* KOH.

15.18 Aşağıdaki çözeltilerin her birinin pH'sını hesaplayınız: (a) $2,8 \times 10^{-4}$ *M* $Ba(OH)_2$, (b) $5,2 \times 10^{-4}$ *M* HNO_3.

15.19 Aşağıdaki pH değerlerine sahip çözeltilerin her biri için hidrojen iyonu derişimini mol/L cinsinden hesaplayınız: (a) 2,42, (b) 11,21, (c) 6,96, (d) 15,00.

15.20 Aşağıdaki çözeltilerin her biri için mol/L cinsinden hidrojen iyonu derişimini hesaplayınız: (a) pH değeri 5,20 olan bir çözelti, (b) pH değeri 16,00 olan bir çözelti, (c) hidroksit derişimi $3,7 \times 10^{-9}$ *M* olan bir çözelti.

15.21 Bir çözelti için hazırlanmış olan aşağıdaki çizelgede boş olan yerleri tamamlayınız:

pH	$[H^+]$	Çözeltinin durumu:
<7		
	$<1,0 \times 10^{-7}$ *M*	
		Nötür

15.22 Aşağıda verilen çözeltilerde boşlukları "asidik", "bazik"veya "nötür" diye doldurunuz:

(a) pOH > 7; çözelti .....'dır.

(b) pOH = 7; çözelti .....'dir.

(c) pOH < 7; çözelti .....'dir.

15.23 25°C'de bir kuvvetli bazın pOH'ı 1,88'dir. (a) Eğer baz KOH ise bu bazın derişimini hesaplayınız (b) Eğer baz $Ba(OH)_2$ ise bu bazın derişimini hesaplayınız.

15.24 0,360 *M* KOH çözeltisinin 5,50 mL'sindeki KOH mol sayısını hesaplayınız. Çözeltinin pOH değeri nedir?

15.25 pH değeri 10,00 olan 546 mL'lik bir çözelti hazırlamak için kaç g NaOH gereklidir?

15.26 18,4 g HCl'in 662 mL suda çözülmesi ile elde edilen çözeltinin pH'sını hesaplayınız.(Çözelti hacminin sabit olduğunu kabul ediniz).

Asit ve Bazların Kuvvetleri

Tarama Soruları

15.27 Bir asidin kuvveti ifadesinden ne anladığımızı açıklayınız.

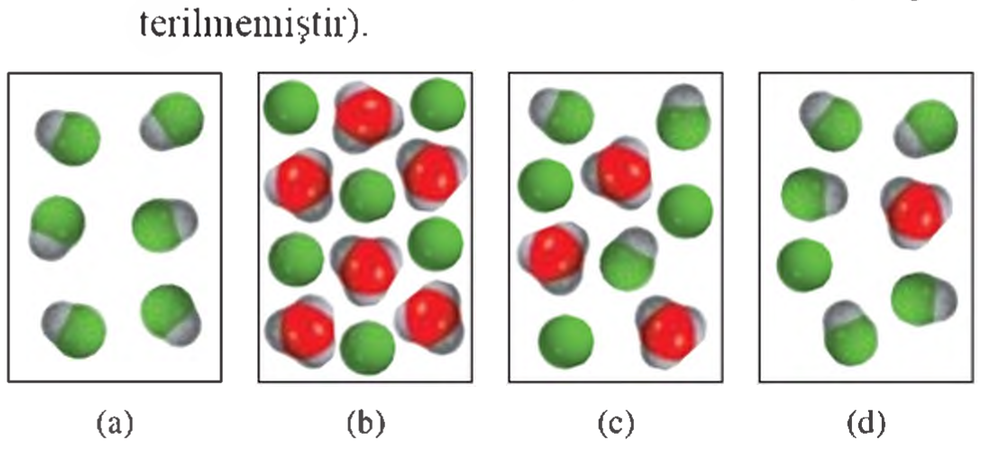
15.28 Kitaba bakmaksızın dört kuvvetli ve dört zayıf asidin formüllerini yazınız.

15.29 Suda bulunan en kuvvetli asit ve en kuvvetli baz nedir?

15.30 H_2SO_4 kuvvetli bir asittir, ancak HSO_4^- zayıf bir asittir. Bu ilgili iki türün kuvvetleri arasındaki farkı açıklayınız.

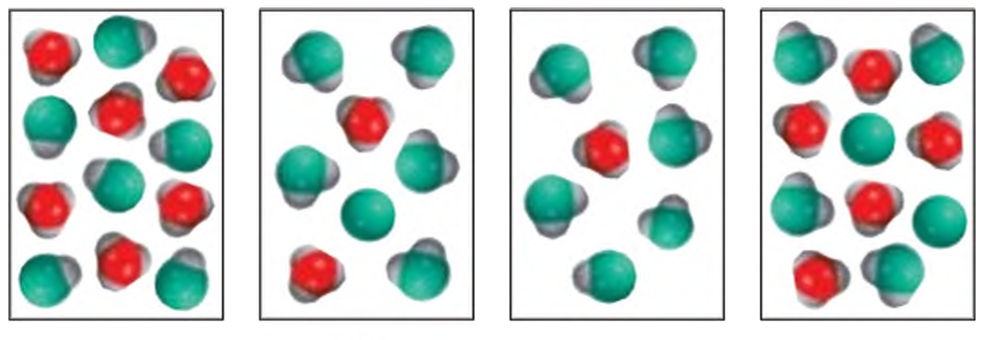
Problemler

15.31 Aşağıdaki şekillerden hangisi HCl gibi, suda çözünen kuvvetli bir asidi gösterir? Hangisi zayıf bir asidi gösterir? Hangisi çok zayıf bir asidi gösterir? (Hidratize proton hidronyum iyonu olarak gösterilmiştir. Su molekülleri karışıklık olmaması için gösterilmemiştir).



(a) (b) (c) (d)

15.32 (1) Aşağıdaki şekillerden hangisi zayıf iki protonlu bir asidin çözeltisini gösterir? (2) Hangi şekil kimyasal olarak mümkün olmayan durumları gösterir? (Hidratize proton bir hidronyum iyonu olarak gösterilmiştir. Su molekülleri gösterilmemiştir).



15.33 Aşağıdaki türlerin her birini zayıf ya da kuvvetli asit olarak sınıflandırınız: (a) HNO_3, (b) HF, (c) H_2SO_4, (d) HSO_4^-, (e) H_2CO2_3, (f) HCO_3^-, (g) HCl, (h) HCN, (i) HNO_2.

15.34 Aşağıdaki her bir türü zayıf ya da kuvvetli baz olarak sınıflandırınız: (a) LiOH, (b) CN^-, (c) H_2O, (d) ClO_4^-, (e) NH_2^-.

15.35 0,10 *M* zayıf bir HA asidinin çözeltisine ilişkin aşağıdaki ifade ya da ifadelerden hangisi doğrudur?

(a) pH 1,00 dir.

(b) $[H^-] \gg [A^-]$

(c) $[H^+] = [A^-]$

(d) pH 1'den küçüktür.

15.36 1,0 M kuvvetli bir HA asidi çözeltisine ilişkin aşağıdaki ifadelerden hangisi ya da hangileri doğrudur?

(a) $[A^-] > [H^-]$

(b) pH = 0'dır.

(c) $[H^+] = 1{,}0\ M$

(d) $[HA] = 1.0\ M$

15.37 Aşağıdaki tepkimede baskın olan yönü belirleyiniz:

$$F^-(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons HF(suda) + OH^-(suda)$$

15.38 Aşağıdaki tepkimenin soldan sağa doğru önemli ölçüde ilerleyip ilerlemeyeceğini öngörünüz:

$$CH_3COOH(suda) + Cl^-(suda) \longrightarrow$$

Zayıf Asitler ve Asit İyonlaşma Sabitleri

Tarama Soruları

15.39 İyonlaşma sabiti bir asidin kuvveti hakkında bize neyi ifade eder?

15.40 Zayıf bir asidin K_a değerine etki eden faktörleri sıralayınız.

15.41 HCl ve HNO_3 gibi kuvvetli asitler için K_a değerlerini niçin kullanmayız? K_a değerleri verildiğinde neden sıcaklık belirtilir?

15.42 Aşağıdaki çözeltilerden hangisinin pH değeri en yüksektir? (a) 0,40 *M* HCOOH, (b) 0,40 *M* $HClO_4$, (c) 0,40 *M* CH_3COOH.

Problemler

15.43 Benzoik asit için $K_a = 6{,}5 \times 10^{-5}$ dir. 0,1 *M* benzoik asit çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

15.44 Asetik asidın 0.0560 gramı yeterli miktar suda çözülerek 50.0 mL'ye tamamlanıyor. Dengedeki H^+, CH_3COO^- ve CH_3COOH derişimlerini hesaplayınız (asetik asit için $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$).

15.45 Bir asit çözeltisinin pH'sı 6.20'dır. Asit için K_a değerini hesaplayınız. Başlangıç derişimi 0.010 *M*'dır.

15.46 Dengede pH'sı 3.26 olan formik asit (HCOOH) çözeltisinin başlangıç molaritesi nedir?

15.47 Aşağıdaki derişimlere sahip olan benzoik asidin iyonlaşma yüzdesini hesaplayınız: (a) 0,20 *M*, (b) 0.00020 *M*.

15.48 Aşağıdaki derişimlerde verilen hidroflorik asidin yüzde iyonlaşmasını hesaplayınız: (a) 0,60 *M*, (b) 0.080 *M*, (c) 0,0046 *M*, (d) 0,00028 *M*. Sonuçları yorumlayınız.

15.49 0.040 *M* tek protonlu bir asit çözeltisi % 14 iyonlaşıyor. Asidin iyonlaşma sabitini hesaplayınız.

15.50 (a) 0,20 M tek protonlu asetilsalisilik asit (aspirin) çözeltisinin % iyonlaşmasını hesaplayınız ($K_a = 3.0 \times 10^{-4}$). (b) Mide suyunun pH'sı 1,00'dir. Birkaç aspirin tableti içildikten sonra midedeki asetilsalisilik asidın derişimi 0,20 M'dır. Bu şartlarda asidin % iyonlaşmasını hesaplayınız. İyonlaşmamış asidin mide astar membranları üzerine etkisi nedir? (*İpucu:* Kimya İşbaşında s. 708'e bakınız.)

Zayıf Bazlar ve Baz İyonlaşma Sabitleri

Tarama Soruları

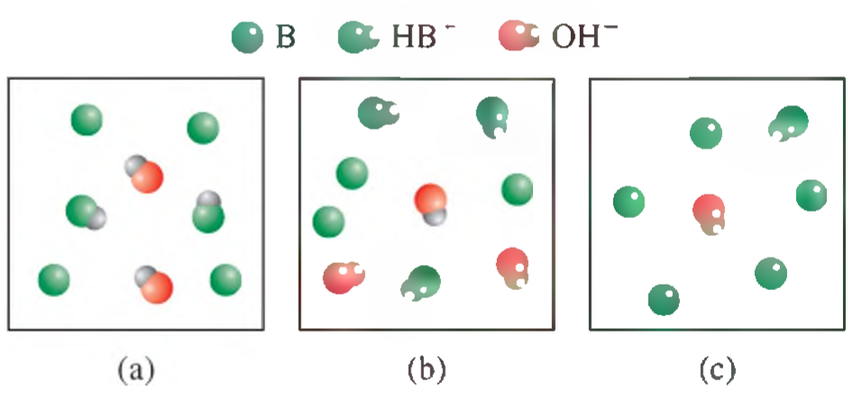
15.51 Bir bazın kuvvetinin ne anlama geldiğini NH_3 bazını kullanarak açıklayınız.

15.52 Aşağıdakilerden hangisi daha yüksek pH'ya sahiptir? (a) 0.20 *M* NH_3, (b) 0.20 *M* NaOH

Problemler

15.53 $K_b = 3{,}5 \times 10^{-6}$ olan bir zayıf bazın 0,24 *M* çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

15.54 Aşağıdaki çizimler eşit derişimdeki üç farklı zayıf baz çözeltilerini temsil etmektedir. Zayıf bazları K_b değerlerinin artışına göre sıralayınız. (Basitleştirmek için için su molekülleri ihmal edilmiştir.)



15.55 Aşağıdaki çözeltilerin her biri için pH'larını hesaplayınız: (a) 0.10 *M* NH_3. (b) 0.050 *M* C_5H_5N (piridin).

15.56 0.30 *M*'lık zayıf bir baz çözeltisinin pH'sı 10.66'dır. Bu bazın K_b değeri nedir?

15.57 pH'sı 11.22 olan bir amonyak çözeltisinin başlangıç molaritesi nedir?

15.58 0.080 *M* NH_3 çözeltisinde NH_3'ın % kaçı NH_4^+ olarak bulunur?

Asitlerin ve Eşlenik Bazlarının İyonlaşma Sabitleri Arasındaki İlişki

Tarama Soruları

15.59 Bir zayıf asit için K_a ve eşlenik bazı için K_b'yi ilişkilendiren eşitliği yazınız. K_a ve K_b arasındaki ilişkiyi türetmek için NH_3 ve eşlenik asidi NH_4^+ u kullanınız.

15.60 $K_aK_b = K_{su}$ ilişkisinden, bir zayıf asit ve eşlenik bazının bağıl kuvvetleri hakkında ne çıkarabilirsiniz?

İki Protonlu ve Çok Protonlu Asitler

Tarama Soruları

15.61 Karbonik asit iki protonlu bir asittir. Bunun anlamını açıklayınız.

15.62 Bir fosforik asit çözeltisinde bulunan tüm türleri (su hariç) yazınız. Brønsted asidi, Brønsted bazı ve hem Brønsted asidi hem de Brønsted bazı gibi davranabilen türleri gösteriniz.

Problemler

15.63 Belirli bir sıcaklıkta iki protonlu asit H_2A'nın birinci ve ikinci iyonlaşma sabitleri K_{a1} ve K_{a2}'dir. Hangi şartlarda $[A^{2-}] = K_{a2}$ olacaktır?

15.64 0.040 *M* HCl çözeltisinin pH'sını 0.040 *M* H_2SO_4 çözeltisinin pH'sı ile karşılaştırınız. (*İpucu*: H_2SO_4 kuvvetli asittir; HSO_4^- için $K_a = 1.3 \times 10^{-2}$ dir.)

15.65 0.20 *M* $KHSO_4$ çözeltisinde, HSO_4^-, SO_4^{2-} ve H^+ derişimleri nedir?

15.66 0.025 *M* H_2CO_3 çözeltisindeki H^+, HCO_3^- ve CO_3^{2-} derişimlerini hesaplayınız.

Molekül Yapısı ve Asitlerin Kuvveti

Tarama Soruları

15.67 Bir asidin kuvvetini etkileyen dört faktörü sıralayınız.

15.68 Bir oksiasidin kuvveti, merkez atomun yükseltgenme basamağı ve elektronegatifliğine nasıl bağlıdır?

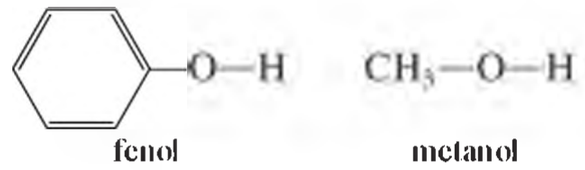
Problemler

15.69 Aşağıdaki bileşiklerin asitlik kuvvetlerini belirtiniz: H_2O, H_2S ve H_2Se.

15.70 Aşağıdaki asit çiftlerinin kuvvetlerini karşılaştırınız. (a) H_2SO_4 ve H_2SeO_4, (b) H_3PO_4 ve H_3AsO_4.

15.71 Aşağıdaki asitlerden hangisi daha kuvvetlidir? Seçiminizi açıklayınız. $CH_2ClCOOH$ ya da $CHCl_2COOH$?

15.72 Aşağıdaki bileşikleri inceleyiniz:



fenol metanol

Deneysel olarak, fenol metanolden daha kuvvetli bir asit olarak bulunmuştur. Eşlenik bazların yapılarına göre bu farklılığı açıklayınız. (*İpucu*: Daha kararlı eşlenik baz iyonlaşmayı tercih eder. Bu eşlenik bazlardan sadece biri rezonans ile kararlı olabilir.)

Tuz Çözeltilerinin Asit–Baz Özellikleri

Tarama Soruları

15.73 Tuz hidrolizini tanımlayınız. Tuzları bir çözeltinin pH'sını etkilemesine göre sınıflandırınız.

15.74 Boyutu küçük ve yükü büyük olan metal iyonlarının neden hidroliz olabildiklerini açıklayınız.

15.75 Al^{3+} bir Brønsted asıdı değildir, fakat $Al(H_2O)_6^{3+}$ bir Brønsted asididir. Açıklayınız.

15.76 Aşağıdaki tuzlardan hangilerinin hidroliz olabileceğini belirtiniz: KF, $NaNO_3$, NH_4NO_2, $MgSO_4$, KCN, C_6H_5COONa, RbI, Na_2CO_3, $CaCl_2$, HCOOK.

Problemler

15.77 Aşağıdaki tuzları içeren sulu çözeltilerin pH'sını, pH > 7, pH < 7 veya pH ≈ 7 şeklinde tahmin ediniz: (a) KBr, (b) $Al(NO_3)_3$, (c) $BaCl_2$, (d) $Bi(NO_3)_3$.

15.78 Aşağıdaki çözeltilerin asidik, bazik, ya da yaklaşık nötür olup olmadıklarını tahmin ediniz: (a) NaBr, (b) K_2SO_3, (c) NH_4NO_2, (d) $Cr(NO_3)_3$.

15.79 Belirli bir MX tuzu (M^+ ve X^- iyonlarını içeren), suda çözülüyor. Elde edilen çözeltinin pH'sı 7.0'dir. Tuzu oluşturan asit ve bazın kuvveti hakkında ne söyleyebilirsiniz?

15.80 Bir öğrenci yaptığı belirli bir deneyde, 0.1 *M*'lık üç potasyum tuzu çözeltilerinin (KX, KY ve KZ) pH değerlerini sırası ile 7.0; 9.0 ve 11.0 olarak buluyor. HX, HY ve HZ asitlerini artan asit kuvvetlerine göre sıralayınız.

15.81 0.36 *M* CH_3COONa çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

15.82 0.42 *M* NH_4Cl çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

15.83 $NaHCO_3$ çözeltisinin pH'sını (> 7, < 7, ≈ 7 şeklinde) tahmin ediniz.

15.84 K_2HPO_4 tuzu içeren bir çözeltinin asidik, nötür ya da bazik olup olmayacağını belirtiniz.

Asidik ve Bazik Oksitler ve Hidroksiter

Tarama Soruları

15.85 Aşağıdaki oksitleri asidik, bazik, amfoterik veya nötral olarak sınıflandırınız. (a) CO_2, (b) K_2O, (c) CaO, (d) N_2O_5, (e) CO, (f) NO, (g) SnO_2, (h) SO_3, (i) Al_2O_3, (j) BaO.

15.86 Aşağıda verilen türler arasındaki tepkimeler için eşitlikleri yazınız: (a) CO_2 ve NaOH(*suda*), (b) Na_2O ve HNO_3(*suda*).

Problemler

15.87 Metal oksitlerin neden metalin yükseltgenme basamağı düşük ise bazik ve yüksek ise asidik olma eğiliminde olduklarını açıklayınız. (*İpucu:* Metallerinin yükseltgenme basamağı düşük olan metalik bileşikler, büyük olanlardan daha çok iyoniktirler.)

15.88 Aşağıdaki gruplarda verilen oksitleri bazikliğin artışına göre sıralayınız: (a) K_2O, Al_2O_3, BaO, (b) CrO_3, CrO, Cr_2O_3.

15.89 $Zn(OH)_2$ amfoterik bir hidroksittir. Bu hidroksitin (a) HCl, (b) NaOH [ürün $Zn(OH)_4^{2-}$ dır] ile tepkimesini göstermek için iyonik denge eşitliklerini yazınız.

15.90 $Al(OH)_3$ az çözünen bir bileşiktir ve aşırı NaOH içeren çözeltide çözünür. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir iyonik eşitlik yazınız. Bu tepkime ne türdür?

Lewis Asitleri ve Bazları

Tarama Soruları

15.91 Lewis asit ve baz tanımları nedir? Hangi bakımdan Brønsted tanımlarından daha geneldirler?

15.92 Orbital ve elektron düzenlerine göre, bir molekül ya da bir iyonun Lewis asidi olarak davranması için (örnek olarak H^+ ve BF_3 kullanınız) ve Lewis bazı olarak davranması için (örnek olarak OH^- ve NH_3 kullanınız) hangi özelliklere sahip olması gerekir?

Problemler

15.93 Aşağıdaki türlerin her birini Lewis asidi ya da Lewis bazı olarak sınıflandırınız: (a) CO_2, (b) H_2O, (c) I_2, (d) SO_2, (e) NH_3, (f) OH^-, (g) H^+, (h) BCl_3.

15.94 Aşağıdaki tepkimeyi Lewis asit ve baz kuramına göre açıklayınız:

$$AlCl_3(k) + Cl^-(suda) \longrightarrow AlCl_4^-(suda)$$

15.95 Aşağıdaki çiftlerden hangisi daha kuvvetli Lewis asididir? Açıklayınız. (a) BF_3 veya BCl_3, (b) Fe^{2+} veya Fe^{3+}?

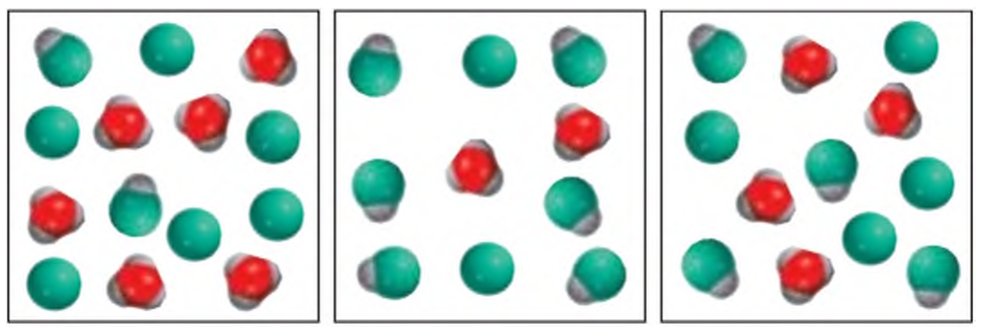
15.96 Tüm Brønsted asitleri Lewis asididir. Fakat tersi doğru değildir. Brønsted asidi olmayan Lewis asitleri için iki örnek veriniz.

Ek Problemler

15.97 pH'sı 8.22 olan $NaNO_2$ çözeltisinin derişimini belirleyiniz.

15.98 pH'sı 5.64 olan NH_4Cl çözeltisinin derişimini belirleyiniz.

15.99 Aşağıdaki çizimler çözeltide üç zayıf asidi, HA (A = X, Y, ya da Z) gösterir. (a) Artan K_a sıralamasına göre asitleri düzenleyiniz. (b) Artan K_b sıralamasına göre eşlenik bazlarını düzenleyiniz. (c) Her asidin yüzde iyonlaşmasını hesaplayınız. (d) 0,1 *M* sodyum tuzu çözeltilerinin (NaX, NaY, ya da NaZ) hangisi en düşük pH'ya sahiptir? (Hidratize proton bir hidronyum iyonu olarak göstermiştir. Basitleştirmek için su molekülleri gösterilmemiştir.)



HX HY HZ

15.100 Mide suyundaki hidroklorik asit ile bir antiasit arasındaki tepkime aşağıdaki gibidir.

$$NaHCO_3(k) + HCl(suda) \rightleftharpoons NaCl(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$$

0,350 g $NaHCO_3$ ve aşırı mide suyu arasındaki tepkime sonucu 1 atm ve 37.0 °C'de oluşan CO_2'in hacmini (litre olarak) hesaplayınız.

15.101 Aşağıdakilerden hangisine eşit hacimde 0,60 *M* NaOH ilave edilirse, daha düşük pH değerine sahip bir çözelti elde edilir? (a) su, (b) 0,30 *M* HCl, (c) 0,70 *M* KOH, (d) 0.40 *M* $NaNO_3$.

15.102 0.0642 *M* tek protonlu bir asit çözeltisinin pH'sı 3.86'dır. Bu asit kuvvetli midir?

15.103 Suda olduğu gibi, sıvı amonyak da kendi kendine iyonlaşmaya uğrar:

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

(a) Bu tepkimedeki Brønsted asit ve Brønsted bazlarını belirleyiniz. (b) Hangi türler sudaki H^+ ve OH^- iyonlarına karşılık gelirler? Nötür bir çözelti oluşması için koşul nedir?

15.104 HB asidi daha kuvvetli olmak üzere, HA ve HB'nin her ikisi de zayıf asitlerdir. 50,0 mL 0.1 *M* HB'yi nötürleştirmek için gereken 0,10 *M* NaOH çözeltisinin hacmi: 50.0 mL, 0.1 *M* HA'yı nötürleştirmek için gereken hacimden daha mı fazla olur?

15.105 Bir çözelti, 0,1 *M* derişimde tek protonlu bir zayıf HA asidini ve 0.1 *M* onun eşlenik bazı olan sodyum tuzunu NaA içermektedir. $[OH^-] = K_{su}/K_a$ olduğunu gösteriniz.

15.106 Yaygın olan üç krom oksit: CrO, Cr_2O_3 ve CrO_3'dir. Eğer Cr_2O_3 amfoterik ise, CrO ve CrO_3'nin asit–baz özellikleri hakkında ne söyleyebilirsiniz?

15.107 Aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplamak için Çizelge 15.3'deki verileri kullanınız.

$$HCOOH(suda) + OH^-(suda) \rightleftharpoons HCOO^-(suda) + H_2O(s)$$

15.108 Aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplamak için Çizelge 15.3'deki verileri kullanınız.

$$CH_3COOH(suda) + NO_2^-(suda) \rightleftharpoons CH_3COO^-(suda) + HNO_2(suda)$$

15.109 Grup 1 A ve Grup 2 A metal hidrürlerinin çoğu iyoniktir (BeH_2 ve MgH_2 hariç, bunlar kovalent bileşiklerdir). (a) Brønsted asit–baz tepkimesine göre, hidrür iyonu (H^-) ve su arasındaki tepkimeyi açıklayınız. (b) Aynı tepkime bir redoks tepkimesi olarak da sınıflandırılabilir. Yükseltgen ve indirgen reaktifleri gösteriniz.

15.110 0,20 *M* amonyum asetat (CH_3COONH_4) çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

15.111 Novokain zayıf bir baz olup ($K_b = 8,91 \times 10^{-6}$), diş hekimleri tarafından lokal anestezi amacıyla kullanılır. Bir hastanın kan plazmasındaki (pH = 7,40) baz derişiminin asit derişimine oranı nedir?

15.112 NF_3 veya NH_3'den hangisi daha güçlü bir bazdır? (*İpucu*: F, H'den daha elektronegatiftir.)

15.113 NH_3 ya da PH_3'den hangisi daha güçlü bir bazdır? (*İpucu*: N—H bağı, P—H bağından daha kuvvetlidir).

15.114 25°C de D_2O'nun iyon çarpımı = $1,35 \times 10^{-15}$ dir. (a) pD = −log [D^+] olduğuna göre, pD'yi hesaplayınız. (b) pD'nin hangi değerlerinde D_2O'daki çözelti asidik olacaktır? (c) pD ve pOD arasındaki ilişkiyi türetiniz.

15.115 Şu verilenler için bir örnek veriniz: (a) oksijen atomları içeren bir zayıf asit, (b) oksijen atomları içermeyen bir zayıf asit, (c) bir Lewis asit olarak davranan nötür bir molekül, (d) bir Lewis bazı olarak davranan nötür bir molekül, (e) iki tane iyonlaşabilen H atomları içeren bir zayıf baz, (f) her ikiside HCl ile karbon dioksit gazı vermek üzere tepkimeye giren bir eşlenik asit–baz çifti.

15.116 250,00 mL'de 0,616 g kuvvetli asit trifloremetan sulfonik asit (CF_3SO_3H) içeren bir sulu çözeltinin pH'sı nedir?

15.117 (a) Hidronyum iyonunun [H_3O^+] geometrisini öngörmek için VSEPR kuramını kullanınız. (b) H_2O'daki O atomu iki adet bağ yapmayan elektron çiftine sahip olup prensip olarak iki adet H^+ iyonu kabul edebilir. Neden H_4O^{2+} türleri oluşmaz, açıklayınız. Eğer oluşsaydı, geometrisi nasıl olurdu?

15.118 HF bir zayıf asittir, ancak kuvveti derişim ile artar. Bu durumu açıklayınız. (*İpucu:* F iyonu HF ile HF_2^- oluşturmak üzere tepkimeye girer. 25°C'de bu tekimenin denge sabiti 5,2'dir.)

15.119 Klor, su ile tepkimeye girdiğinde, elde edilen çözelti hafif asidiktir ve $AgNO_3$ ile tepkimeye girerek beyaz bir çökelek oluşturur. Bu tepkimeleri gösteren denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız. Evde kullanılan ağartıcıların etkinliğini artırmak için, içerisine neden NaOH gibi bazların ilave edildiğini açıklayınız.

15.120 Eğer bir kuvvetli asidin derişimi $1,0 \times 10^{-7}$ *M*'dan daha yüksek değilse, böyle bir çözeltinin pH'sının hesaplanmasında suyun iyonlaşması mutlaka dikkate alınmalıdır. (a) Kuvvetli bir asitin pH hesaplamasına ilişkin H_2O'dan gelen [H^+] iyonunun da katkısını içeren, bir ifade türetiniz. (b) $1,0 \times 10^{-7}$ *M* HCl çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

15.121 2,00 *M* NH_4CN çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

15.122 0,100 *M* H_3PO_4 çözeltisindeki tüm türlerin derişimlerini hesaplayınız.

15.123 Aşağıdaki türlerin oluşumuna neden olan Lewis asit ve Lewis bazlarını belirleyiniz: (a) $AlCl_4^-$, (b) $Cd(CN)_4^{2-}$, (c) HCO_2^-, (d) H_2SO_4.

15.124 Çok derişik NaOH çözeltileri Payreks camlarda saklanmamalıdır. Neden? (*İpucu:* Kesim 11.7'ye bakınız.)

15.125 Buhar fazında, asetik asit molekülleri belirli bir oranda dimerleşmek birleşir.

$$2CH_3COOH(g) \rightleftharpoons (CH_3COOH)_2(g)$$

360 mL'lik bir ölçülü balondaki asetik asit buhar sisteminin basıncı 51°C'de 0,0342 atm'dir. Bu buhar yoğunlaştırılır ve 13,8 mL 0,0568 *M* NaOH ile nötürleştirilir. (a) Bu koşullarda dimerin ayrışma derecesini (α) hesaplayınız.

$$(CH_3COOH)_2 \rightleftharpoons 2CH_3COOH$$

(*İpucu*: Genel bir işlem için Problem 14.117'ye bakınız.) (b) (a) şıkkındaki tepkimenin K_p denge sabitini hesaplayınız.

15.126 0,100 *M* Na_2CO_3 çözeltisindeki tüm türlerin derişimlerini hesaplayınız.

15.127 CO_2 için Henry yasası sabiti 38°C'de $2,28 \times 10^{-3}$ mol/L atm'dir. Kısmi basıncı 38°C'de 3,20 atm olan gaz ile dengede bulunan CO_2 çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

15.128 Hidrosiyanik asit (HCN) zayıf bir asittir ve gaz halinde (hidrojen siyanür) gaz odalarında kullanılan ölümcül bir zehirli bileşiktir. Uygun havalandırma şartları olmadan, sodyum siyanürü asitlerle (HCl gibi) tepkimeye sokmak niçin tehlikelidir?

15.129 pH'sı tam 10,00 olan 250 mL'lik bir çözeltı hazırlamak için yeterince suda kaç gram NaCN çözmeniz gerekir.

15.130 Bir formik asit (HCOOH) çözeltisinin pH'sı 2,53'dür. Buna göre, çözeltinin 100,0 mL'sinde kaç g formik asit bulunur?

15.131 0,150 mol CH_3COOH ve 0,100 mol HCl içeren 1 L çözeltinin pH'sını hesaplayınız.

15.132 1,87 g'lık Mg örneği pH'sı −0,544 olan 80,0 mL HCl çözeltisi ile tepkimeye giriyor. Tüm Mg tepkimeye girdikten sonra çözeltinin pH'sı nedir? Çözelti hacminin sabit olduğunu kabul ediniz.

15.133 Size aynı derişimlerde kuvvetlı bir asidin (HA) sulu çözeltisini içeren bir beher ve zayıf bir asidin (HB) sulu çözeltisini içeren ayrı bir beher verilmektedir (a) pH ölçümü, (b) elektriksel iletkenlik ölçümü, (c) bu çözeltilere Mg veya Zn etkin metalleri atıp hidrojen gazının çıkması; işlemlerini kullanarak, bu iki asidin kuvvetlerini nasıl karşılaştırırsınız?

15.134 Le Châtelier ilkesini kullanarak, sodyum nitrit ($NaNO_2$) çözeltisinin hidroliz derecesine aşağıdaki değişimlerin etkisini inceleyiniz: (a) HCl ilavesi, (b) NaOH ilavesi, (c) NaCl ilavesi, (d) çözelti seyreltmesi.

15.135 Lewis asit–baz kuramına göre SO_2'nin su ile tepkimesini açıklayınız. (*İpucu:* s.707'de CO_2'in su ile tepkimesini örnek alınız)

15.136 Balığın hoş olmayan kokusu amino grubu($—NH_2$) içeren organik bileşiklerden (RNH_2) kaynaklanır. Burada R, molekülün geri kalan kısmıdır. Aminler tıpkı amonyak gibi bazdırlar. Balık üzerine biraz limon suyu eklendiğinde kokunun büyük oranda azalmasının nedenini açıklayınız.

15.137 Bir metilamin(CH_3NH_2) çözeltisinin pH'sı 10,64'dür. Bu çözeltinin 100.0 mL'sinde kaç gram metilamın vardır?

15.138 0,400 *M* formik asit (HCOOH) çözeltisi −0,758°C'de donar. Bu sıcaklıkta asidin K_a değerini hesaplayınız. (*İpucu*: Molaritenin molaliteye eşit olduğunu kabul ediniz. Hesaplarınızı üç anlamlı rakam ile yapınız ve K_a değerini iki anlamlı rakama yuvarlayınız.)

15.139 Hem amit iyonu (NH_2^-) hem de nitrür iyonu (N^{3-}) hidroksit iyonundan daha kuvvetli bazlardır. Bu nedenle sulu çözeltilerde bulunmazlar. (a) Bu iyonların su ile tepkimelerini gösteren eşitlikleri yazınız ve her bir durumda Brønsted asit ve bazını gösteriniz. (b) Bu iki iyondan hangisi daha güçlü bazdır?

15.140 Atmosferdeki kükürt dioksit (SO_2) derişimi belirli bir bölgede hacimce 0,12 ppm olarak ölçülmüştür. Bu kirlenmenin sonucunda yağmur suyunun pH'sını hesaplayınız. SO_2'ün çözünmesinin SO_2 basıncını etkilemediğini kabul ediniz.

15.141 Kalsiyum hipoklorit [$Ca(OCl)_2$] yüzme havuzları için bir dezenfektan olarak kullanılır ve suda çözündüğü zaman hipokloröz asit üretir.

$$Ca(OCl)_2(k) + 2H_2O(s) \rightleftharpoons 2HClO(suda) + Ca(OH)_2(k)$$

Bu asit ise aşağıdaki gibi iyonlaşır:

$$HClO(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + ClO^-(suda) \qquad K_a = 3{,}0 \times 10^{-8}$$

Kuvvetli yükseltgen madde olarak, HClO ve ClO^- nın her ikisi de hücredeki bileşenleri yok ederek bakterileri öldürür. Bununla birlikte, çok yüksek derişimdeki HClO yüzücülerin gözlerini tahriş eder ve ClO^- in çok yüksek derişimi güneş ışığı altında iyonların bozunmasına neden olur. Havuz suyu için tavsiye edilen pH 7,8'dir. Bu pH'da mevcut olan bu türlerin(HClO ve ClO^-) yüzdesini hesaplayınız.

15.142 Kokulu bir tuz olan amonyum karbonatın [$(NH_4)_2CO_3$] hangi etki ile koku verdiğini açıklayınız. (*İpucu:* burun yolunda oluşan ince film halindeki çözeltisi hafif bazik olan bileşik.)

15.143 Birleşik Devletlerde, yıllık üretilen hidroklorik asidin yaklaşık yarısı (1,5 milyar kg) metal temizleme işleminde kullanılır. Bu işlem, kaplamacılıkta kullanılacak metalin yüzeyindeki metal oksidı temizlemek amacı ile yapılır. (a) Demir üzerindeki pas tabakasını gösteren demir (III) oksit ve HCl arasındaki tepkimenin toplam ve net iyonik eşitliklerini yazınız. Brønsted asit ve bazını belirtiniz. (b) Hidroklorik asit, su borularından (bakınız s.126) tortuyu (tortu çoğunlukla $CaCO_3$'dır) uzaklaştırmak için de kullanılır. Hidroklorik asit, kalsiyum karbonat ile iki basamaklı tepkimeye girer; Birinci basamakta bikarbonat iyonu oluşturur. Daha sonra ikinci basamakta bikarbonat iyonundan CO_2 oluşturur. Bu iki basamak ve tüm tepkime için eşitlikleri yazınız. (c) Hidroklorik asit yeraltından petrol çıkarmak için de kullanılır. HCl kayaları çözer (genellikle $CaCO_3$), böylece petrol çok daha kolay yüzeye akıtılabilir. Bu işlemde, kayaları çözmek için kütlece yüzde 15'lik HCl çözeltisi petrol kuyusuna akıtılmaktadır. Asit çözeltisinin yoğunluğu 1.073 g/mL ise, kayaları çözmek için kullanılan çözeltinin pH'sı nedir?

15.144 Aşağıdakilerden hangisi Lewis asit–baz tepkimesini göstermez?

(a) $H_2O + H^- \longrightarrow H_3O^-$

(b) $NH_3 + BF_3 \longrightarrow H_3NBF_3$

(c) $PF_3 + F_2 \longrightarrow PF_5$

(d) $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$

15.145 Aşağıdaki ifadeler doğru mu, yanlış mı? Yanlış ise, neden yanlıştır açıklayınız. (a) Tüm Lewis asitleri Brønsted asitleridirler. (b) bir asidin eşlenik bazı, daima bir negatif yük taşır, (c) bir bazın yüzde iyonlaşması çözeltideki derişimi ile artar. (d) baryum florür çözeltisi asidiktir.

15.146 pH'sı 5,76 olan 528 mL'lik tek protonlu kuvvetli bir asit çözeltisinin pH'sını 5,34'e getirmek için, pH'sı 4.12 olan aynı asit çözeltisinden kaç mililitre eklenmelidir? Hacimlerin toplanabilir olduğunu kabul ediniz.

15.147 0.80 *M* HNO_2 çözeltisinin pH'sını ve iyonlaşma yüzdesini hesaplayınız.

15.148 İki zayıf asit HX (Molekül kütlesi = 180 g/mol) ve HY (Molekül kütlesi = 78,0 g/mol) düşününüz. HX'in 16,9 g/L'lik çözeltisi ile HY'nin 9,05 g/L'lik çözeltisi aynı pH'ya sahiptirler. Bu derişimlerde hangisi daha kuvvetli asittir?

15.149 Hemoglobin (Hb) oksijeni taşımakla görevli bir kan proteinidir. Protonlanmış hali, HbH^+ şeklinde bulunabilir. Oksijenin bağlanması, basitleştirilmiş bir eşitlikle aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$HbH^+ + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 + H^+$$

(a) Oksijen derişiminin en yüksek olduğu akciğerlerde hemoglobin hangi halde bulunur? (b) Metabolizma tarafından üretilen CO_2'in açığa çıktığı vücut dokularında, karbonik asit oluşumundan

dolayı ortam daha çok asidiktir. Bu şartlar altında hemoglobin hangi halde bulunur? (c) Bir kişi hızlı nefes alıp verdiği zaman, kanındaki CO_2 derişimi azalır. Bu durum, yukarıdaki dengeyi nasıl etkiler? Genellikle, hızlı nefes alıp veren kişiye bir kâğıt torbasına nefes alıp vermesi önerilir. Bu davranış, kişiye nasıl yardımcı olur?

15.150 1,294 g metal karbonat (MCO_3) örneği, 0,100 *M* HCl çözeltisinin 500 mL'si ile tepkimeye giriyor. Fazla HCl, 32,80 mL 0,588 *M* NaOH ile nötürleştiriliyor. Bu metal ne olabilir?

15.151 HA zayıf asidinin derişimi 10 kat düşürüldüğünde, yüzde iyonlaşması $\sqrt{10}$ kat artar ifadesini ispatlayınız. Herhangi bir varsayımı belirtiniz.

15.152 1,00 *M* HCN ve 1,00 *M* HF içeren bir çözeltinin pH'sını hesalayınız. Bu çözeltideki CN^- iyonu derişimini (molarite olarak) 1,00 *M* HCN çözeltisindeki ile karşılaştırınız. Farkı yorumlayınız.

15.153 Diş minesi hidroksiapatit[$Ca_5(PO_4)_3OH$]'dir. Hidroksiapatit suda çözündüğünde (*demineralizasyon* adı verilen bir işlem) aşağıdaki gibi ayrışır:

$$Ca_5(PO_4)_3OH \longrightarrow 5Ca^{2-} + 3PO_4^{3-} + OH^-$$

Remineralizasyon olarak adlandırılan ters işlem ise diş çürümesine karşı vücudun doğal savunmadır. Besinlerden üretilen asitler OH^- iyonlarını uzaklaştırırlar ve böylece mine tabakasını zayıflatırlar. Çoğu diş macunları NaF veya SnF_2 gibi bir florür bileşiği içerir. Diş çürümesini önlemede bu bileşiklerin işlevi nedir?

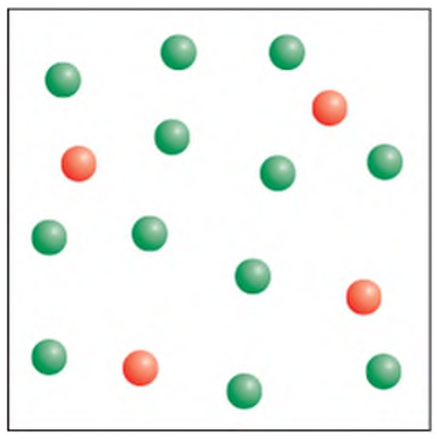
15.154 Normal kaynama noktasında suyun pH'sını hesaplamak için van't Hoff eşitliğini (Problem 14.119'a bakınız) ve Ek 3'deki verileri kullanınız.

15.155 HA gaz bileşiği 28°C'de ve 0,982 atm'de 1,16 g/L yoğunluğa sahiptir. Bu bileşiğin 2,03 g'ı suda çözülüyor ve tam olarak 1 L'ye seyreltiliyor. 25°C'de, HA iyonlaşması sonucunda bu çözeltinin pH'sı 5,22 ölçüldüğüne göre, HA asitinin K_a'sını hesaplayınız.

15.156 10,0 g beyaz fosfor örneği oksijenin fazlasında yakılmıştır. Oluşan ürün 25°C'de, 500 mL'lik çözelti elde etmek için yeterince suda çözündüğünde çözeltinin pH'sını hesaplayınız.

15.157 0,20 *M* $NaHCO_3$ çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. (*İpucu:* Bir yaklaşım olarak, önce hidroliz ve iyonlaşmayı ayrı ayrı hesaplayınız, daha sonra kısmi nötürleştirmeyi)

15.158 (a) Burada hidroksit iyonları ve hidronyum iyonlarını içeren bir çözelti gösteriliyor. Çözeltinin pH değeri nedir? (b) Çözeltinin pH'sı 5,0 ise her OH^- iyonunu çekmek için kaç tane H_3O^+ iyonuna ihtiyaç duyarsınız? Renk kodları H_3O^+ (kırmızı) ve OH^- (yeşil)'dir. Açıklık amacıyla su molekülleri ve karşı iyonlar çıkarılmıştır.



15.159 Bu bölümde, HCl, HBr, ve HI kuvvetli asitler olarak sıralanmıştır, çünkü suda tamamen iyonlaşabilecekleri varsayılır. Bununla birlikte, sudan daha zayıf bir Brønsted bazı olan asetik asit gibi bir çözücü seçersek, HCl < HBr < HI şeklinde artan kuvvette asitleri sıralamak mümkündür. (a) Asitler ve CH_3COOH arasındaki proton transferini gösteren eşitlikleri yazınız. Bu çözücüde deneysel olarak asitlerin kuvvetini nasıl karşılaştırdığımızı açıklayınız. (b) Eşlenik asit olan $CH_3COOH_2^+$ nın Lewis yapısını çiziniz.

15.160 Aşağıdaki tepkimeler için $\Delta H°_{tep}$ değerini hesaplamak için Ek 3'deki verileri kullanınız: (a) $NaOH(suda) + HCl(suda) \rightarrow NaCl(suda) + H_2O(s)$ ve (b) $KOH(suda) + HNO_3(suda) \rightarrow KNO_3(suda) + H_2O(s)$. Sonuçlarınızı yorumlayınız.

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

15.161 Malonik asit [$CH_2(COOH)_2$] iki protonlu bir asittir. Bu asitin iki K_a değerini asetik asitin(CH_3COOH) K_a değeri ile karşılaştırınız ve sonra üç K_a değerlerindeki farklılıkları açıklayınız.

15.162 Tums tablet(antiasit) içeriğine bakınız. Kişinin mide özsuyu pH'sını 1,2'den 1,5 değerine artırmak için kaç tane tablete ihtiyaç vardır.

15.163 Fosforik asit. H_3PO_3(*suda*), iki protonlu bir asit olup K_{a_1} değeri 3×10^{-2} dir. (a) Çizelge 15.5'deki K_a değerlerine baktıktan sonra H_3PO_3(*suda*)'in K_{a2} değerini tahmin ediniz ve 0,10 *M* Na_2HPO_3(*suda*) çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. (b) H_3PO_3'ün yapısı Çizelge 15.5'de verilmektedir. H_3PO_4(*suda*) üç protonlu bir asit olduğunu halde, neden H_3PO_3(*suda*) sadece iki protonlu bir asittir, açıklayınız.

15.164 Tavuk yumurta kabukları başlıca kalsiyum karbonat($CaCO_3$)tan oluşmaktadır. Kimya ve biyoloji derslerinde yapılan klasik bir gösteride, sirke, çiğ yumurta kabuğunu uzaklaştırmak ve yumurtayı çevreleyip sağlam tutan yarı geçirgen zarı çıkarmak için kullanılır. Bir tavuk yumurtasını şematik olarak görmek için s.776'daki "Kimyanın Gizemi" bölümüne bakınız. Yumurtadan tüm kabukları uzaklaştırmak için gerekli olan en az sirke miktarını tahmin ediniz.

Alıştırmaların Cevapları

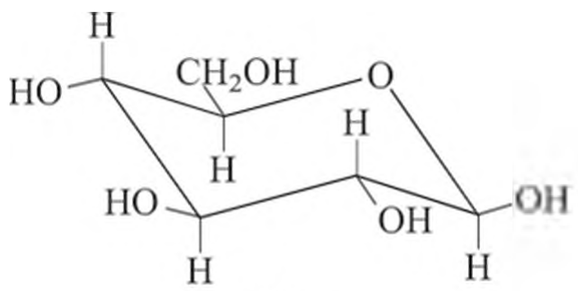
15.1 (1) H_2O (asit) ve OH^- (baz); (2) HCN (asit) ve CN^- (baz). **15.2** $7{,}7 \times 10^{-15}$ *M*. **15.3** 0,12. **15.4** $4{,}7 \times 10^{-4}$ *M*. **15.5** 7.40. **15.6** 12.56. **15.7** 1'den daha küçük. **15.8** 2,09. **15.9** $2{,}2 \times 10^{-6}$. **15.10** 12.03. **15.11** $[H_2C_2O_4] = 0{,}11$ *M*. $[HC_2O_4^-] = 0.086$ *M*. $[C_2O_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}$ *M*, $[H^+] = 0.086$ *M*. **15.12** $HClO_2$. **15.13** 8,58. **15.14** (a) pH $\approx$ 7, (b) pH $>$ 7, (c) pH $<$ 7, (d) pH $>$ 7. **15.15** Lewis asit: Co^{3+}; Lewis baz: NH_3.

KİMYANIN Gizemi

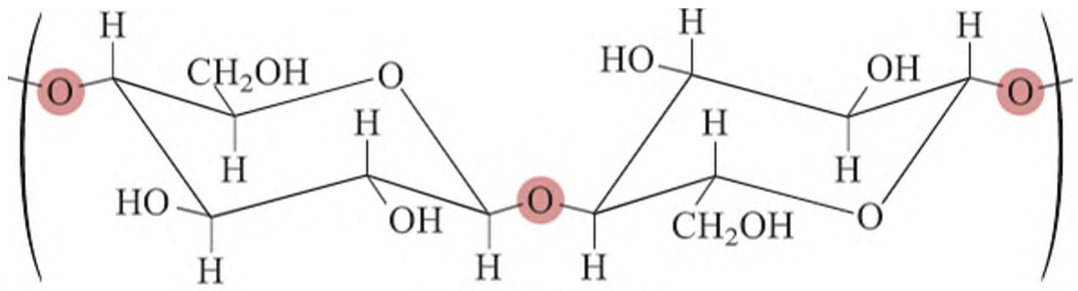
Çürüyen Kağıtlar

Koleksiyonlarında bulunan eski kitapların çoğu bozunuma uğradığından, kütüphaneciler kitapları için hep endişe ederler. Bu durum aslında oldukça üzücüdür. Çünkü sayfaları gevrekleşen kitaplar Amerikan Kongre Kütüphanesi'ndeki kitapların yaklaşık üçte birinin okuyucular arasındaki dolaşımına izin vermemektedir. Peki, kitaplar neden bozunuma uğramaktadır?

On sekizinci yüzyılın ikinci yarısına kadar, batı yarımkürede üretilen kâğıtların neredeyse tamamı, daha çok selülozdan oluşan keten veya pamuk bezden yapılırdı. Selüloz, belirli bir biçimde bir araya gelen glukoz ($C_6H_{12}O_6$) birimlerinden oluşan bir polimerdir:



Glukoz



Selülozdan bir kesit

Zamanla kağıt talebi arttıkça, ağaç hamuru selüloz kaynağı olan bu bezlerin yerine kullanılmıştır. Ağaç hamuru, lignin adı verilen ve kağıda sağlamlık kazandıran bir organik polimer içerir. Ancak, lignin çok kolay yükseltgenir ve kağıdın renginin kaybolmasına neden olur. Uzun ömürlü olması önemli olmayan kitap ya da gazetlerde lignini uzaklaştırılmamış olan ağaç hamuru kullanılmaktadır.

Ağaç hamurundan yapılmış kağıt ile ilgili bir başka sorun, bu kağıtların gözenekli olmasıdır. Kağıdın yüzeyindeki bu küçük delikler baskı esnasında mürekkebi sünger gibi çeker ve mürekkep istenilenden daha geniş bir alan üzerine yayılır. Bu gözenekler, mürekkebin dağılmasını önlemek için alüminyum sülfat [$Al_2(SO_4)_3$] ve reçine uygulanarak kapatılır. *Haşıllama* olarak adlandırılan bu işlem sonucunda kağıda pürüzsüz bir yüzey kazandırılır. Sizde bir gazete sayfası ile bu sayfanın yüzeyini inceleyerek *haşıllama* yapılmış olan kağıtla yapılmamış olan kağıdı kolayca anlayabilirsiniz(ya da keçeli bir kalem ile her iki kağıda yazarak deneyiniz). Alüminyum sülfat renksiz ve ucuz olduğundan bu işlem için tercih edilmektedir. Haşıllama yapılmayan kağıt parçalanmadığından, alüminyum sülfat bu yavaş çürümeden sorumlu olmalıdır. Peki nasıl?

Kimyasal İpuçları

1. "Haşıllama" yapılmış kağıt içeren kitaplar, yüksek nemli bir ortamda saklandığı zaman, $Al_2(SO_4)_3$ bu nemi absorblar ve H^+ iyonu üretir. H^+ iyonları, yukarıdaki selülozda koyu renkle gösterilen O atomlarına bağlanarak selülozun hidrolizini katalizler. Bunun sonucunda, uzun zincirli glukoz birimleri ayrılır ve kağıt dağılmaya başlar. $Al_2(SO_4)_3$'den H^+ iyonlarının üretimi için eşitlikleri yazınız.
2. Kağıtların bozunmasını önlemek için yapılabilecek en iyi işlem, bir baz ile muamele etmektir. Ancak, bu işlem için NaOH (kuvvetli bir baz) veya NH_3 (zayıf bir baz) kullanmak, her ikiside tatmin edilici tercihler değildirler. Kağıttaki asidi nötürleştirmek için bu maddelerin nasıl kullanılabileceğini ve dezavantajlarını açıklayınız.



Asitten zarar görmüş bir kağıt

3. Pek çok denemeden sonra, kimyacılar kağıdı koruyan bir bileşik geliştirdiler: Dietilçinko $[Zn(C_2H_5)_2]$. Dietilçinko uçucu bir maddedir ve buna göre korunacak olan kitapların üzerine püskürtülebilir. Dietilçinko su ile, çinko oksit (ZnO) ve etan (C_2H_6) gazı oluşturmak üzere tepkimeye girer. (a) Bu tepkime için bir eşitlik yazınız. (b) ZnO amfoterik bir oksittir. ZnO'in H^+ iyonları ile tepkimesi nedir?
4. Dietilçinkonun bir dezavantajı, havada son derece yanıcı olmasıdır. Bu nedenle, bu bileşik uygulandığı zaman, oksijen olmamalıdır. Buna göre, bir kütüphanede, kitap yığınlarının üzerine dietilçinko püskürtmeden önce odadan oksijeni nasıl uzaklaştırırsınız?
5. Günümüzde haşıllama titanyum dioksit (TiO_2) ile yapılır. Titanyum dioksit, tıpkı ZnO gibi, selülozun hidrolizini önleyen beyaz ve zehirsiz bir maddedir. TiO_2'in ZnO'e göre ne avantajı vardır?

Bölüm 16

Asit-Baz ve Çözünürlük Dengeleri



Aşağıya doğru büyüyen ve buz saçağına benzeyen kısımlar sarkıt, yukarıya doğru büyüyenler ise dikittir. Esas olarak kalsiyum karbonat olan bu yapıların oluşumu binlerce yıl alabilir.

Bölüm Başlıkları

16.1 Heterojen ve Homojen Çözelti Dengelerinin Karşılaştırılması

16.2 Ortak İyon Etkisi

16.3 Tampon Çözeltiler

16.4 Asit-Baz Titrasyonları

16.5 Asit-Baz İndikatörleri

16.6 Çözünürlük Dengeleri

16.7 Ayırımsal Çöktürme ile İyonların Ayrılması

16.8 Ortak İyon Etkisi ve Çözünürlük

16.9 pH ve Çözünürlük

16.10 Kompleks İyon Dengeleri ve Çözünürlük

16.11 Çözünürlük Çarpımı İlkesinin Nitel Analize Uygulanması

Toplu Bakış

- Bölüm 15'deki asit-baz özelliklerini ve tepkimelerini, ortak iyonun asitlerin iyonlaşma derecesine ve dolayısıyla çözelti pH'sına etkisini de dikkate alarak öğrenmeye devam ediyoruz. (16.2)
- Daha sonra, tartışmamızı küçük miktarlardaki asit ve baz ilaveleri ile pH'sı önemli ölçüde değiştirmeyen tampon çözeltilere yayacağız. (16.3)
- Asit-baz kimyası üzerine olan tartışmamızı, asit-baz titrasyonlarını daha detaylı inceleyerek sonuçlandıracağız. Kuvvetli ve zayıf asit veya kuvvetli ve zayıf bazları içeren titrasyonların her basamağında, pH hesaplamayı öğreneceğiz. Ayrıca, bir titrasyonun dönüm noktasını belirlemede hangi asit-baz indikatörlerinin kullanılabileceğini göreceğiz. (16.4 ve 16.5)
- Sonra, az çözünen tuzların çözünürlüğüyle ilgili heterojen dengeyi inceleyeceğiz. Bu maddelerin çözünürlüğünü çözünürlük çarpımı yardımıyla ifade etmeyi öğreneceğiz. Ayrıca, çözünürlük çarpımlarındaki farklılığa bağlı olarak, metal iyonlarının birbirinden etkili bir şekilde nasıl ayrılabileceğini göreceğiz. (16.6 ve 16.7)
- Daha sonra, çözünürlük üzerine pH ve ortak iyon etkisinin Le Châtelier prensibiyle nasıl açıklanabildiğini göreceğiz. (16.8 ve 16.9)
- Az çözünen bir bileşiğin çözünürlüğünü, bir tür Lewis asit-baz tepkimesi olan kompleks iyon oluşumunun nasıl artırdığını öğreneceğiz. (16.10)
- Son olarak çözünürlük çarpımı ilkesini, iyonları tanımamızı sağlayan, çözeltideki iyonların nitel analizine uygulayacağız.

Bu bölümde, asit-baz tepkimelerini tampon etkisi ve titrasyonlar tartışmasıyla incelemeye devam edeceğiz. Daha sonra, sulu çözelti dengelerinin diğer bir türü olan az çözünen tuzlar ve iyonları arasında oluşan dengeleri göreceğiz.

16.1 Heterojen ve Homojen Çözelti Dengelerinin Karşılaştırılması

15. Bölümde zayıf asit ve zayıf bazların suda tam olarak iyonlaşamadığını gördük. Örneğin, zayıf bir asidin çözeltideki dengesi; H^+ iyonlarını, eşlenik bazını ve iyonlaşmamış asitini de içerir. Bununla birlikte, bu türlerin tümü çözeltide çözünmüş olup, sistem homojen bir denge oluşturmuştur (Bakınız Bölüm 14).

Bu bölümün ikinci yarısında göreceğimiz gibi, diğer bir denge türü de az çözünen maddelerin çözünme ve çökelmelerini içerir. Bu, heterojen bir dengeye örnektir. Başka bir ifadeyle, çözünürlük dengeleri birden çok fiziksel faz içerirler.

16.2 Ortak İyon Etkisi

Bölüm 15'deki asit-baz iyonlaşması ve tuz hidrolizi örneklerimiz tekli bir çözünen içeren çözeltilerle sınırlıydı. Bu kısımda, aynı iyona (katyon veya anyon) sahip iki çözünen maddenin, *ortak iyon etkisi* olarak adlandırılan asit-baz özelliklerini inceleyeceğiz.

Ortak iyon etkisi basitçe Le Châtelier ilkesinin bir uygulamasıdır.

Ortak iyonun varlığı bir zayıf asit veya bir zayıf bazın iyonlaşmasını bastırır. Örneğin, sodyum asetat ve asetik asit aynı çözeltide çözünürse, onların her ikisi de CH_3COO^- iyonlarını vermek üzere ayrışır ve iyonlaşır:

$$CH_3COONa(k) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-(suda) + Na^+(suda)$$
$$CH_3COOH(suda) \rightleftharpoons CH_3COO^-(suda) + H^+(suda)$$

CH_3COONa kuvvetli bir elektrolittir ve bu nedenle çözeltide tamamen ayrışır. Ancak, zayıf bir asit olan CH_3COOH çok az iyonlaşır. Le Châtelier ilkesine göre, ilave edilen CH_3COONa'dan gelen CH_3COO^- iyonları, CH_3COOH çözeltisindeki CH_3COOH'ın iyonlaşmasını azaltacak (yani, denge sağdan sola kayar), hidrojen iyonu derişimi ise buna bağlı olarak düşecektir. Örneğin, CH_3COOH ve CH_3COONa'ın her ikisini de içeren bir çözeltideki asit miktarı, aynı derişimdeki sadece CH_3COOH içeren bir çözeltideki asit miktarından daha az olacaktır. CH_3COO^- ilavesiyle asetik asidin iyonlaşma dengesindeki kayma, tuzdan gelen asetat iyonları sebebiyledir. CH_3COO^- iyonu, hem CH_3COOH hemde CH_3COONa tarafından sağlandığı için ortak iyondur.

***Ortak iyon etkisi**, çözünen madde ile ortak bir iyona sahip bir bileşiğin ilavesinin sebep olduğu denge kaymasıdır.* Ortak iyon etkisi, bir çözeltinin pH'sının ve az çözünen bir tuzun çözünürlüğünün (bu bölümde daha sonra tartışılacaktır) belirlenmesinde önemli rol oynar. Burada ortak iyon etkisinin bir çözeltinin pH'sı ile ilgisini inceleyeceğiz. Kendisine özgü bir adı olmasına rağmen, ortak iyon etkisinin Le Châtelier ilkesinin özel bir hali olduğu unutulmamalıdır.

Zayıf bir asit ve bu zayıf asidin NaA gibi çözünen bir tuzunu içeren bir çözeltinin pH'sını düşünelim. Aşağıdaki eşitliği yazarak başlayalım:

$$HA(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(suda) + A^-(suda)$$

veya basit olarak, $$HA(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + A^-(suda)$$

İyonlaşma sabiti K_a

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{16.1}$$

ile verilir. Denklem (16.1) yeniden düzenlenirse,

$$[H^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]}$$

eşitliğini verir. Her iki tarafın eksi logaritması alınarak,

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

ve buradanda şöyle yazılabilir: $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ (16.2)

Yukarıdaki eşitlikte: $pK_a = -\log K_a$ (16.3)

pH değeri $[H^+]$ ya bağlı olduğu gibi pK_a değerde K_a ya bağlıdır. Daha kuvvetli asitlerde (yani, K_a değeri daha büyük) pK_a daha küçüktür.

Eşitlik (16.2) *Henderson-Hasselbalch* eşitliği olarak adlandırılır. Bu ifadenin daha genel bir şeklini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} \tag{16.4}$$

pK_a'nın bir sabit olduğu, ancak eşitlik 16.4'deki iki derişim oranının çözeltiye bağlı olduğu, unutulmamalıdır.

Bizim örneğimizde, HA asit A^- ise eşlenik bazdır. Böylece eğer K_a ile asit ve asidin tuzunun derişimlerini bilirsek çözeltinin pH'sını hesaplayabiliriz.

Henderson-Hasselbalch eşitliğinin denge sabiti ifadesinden türetildiğini hatırlamak önemlidir. Eşlenik bazın kaynağı ne olursa olsun, yani ister sadece asitten gelsin isterse asit ve tuzundan sağlansın. Henderson-Hasselbalch eşitliği geçerlidir.

Ortak iyon etkisini içeren problemlerde, HA gibi zayıf bir asidin ve onun NaA gibi tuzunun başlangıç derişimleri genellikle verilir. Bu türlerin derişimleri oldukça yüksek ($\geq$ 0,1 M) olduğu sürece, asidin iyonlaşmasını ve tuzun hidrolizini ihmal edebiliriz. HA zayıf bir asit olduğunda ve A^- iyonunun hidroliz derecesi küçük olduğunda(genellikle böyledir), bu geçerli bir yaklaşımdır. Ayrıca, NaA'dan gelen A^- nin varlığı HA'nın iyonlaşmasını, HA'nın varlığı ise A^- nin hidrolizini bastırır. Böylece, eşitlik 16.1 veya eşitlik 16.4'deki denge derişimleri yerine başlangıç derişimleri kullanılabilir.

Örnek 16.1'de ortak iyon içeren bir çözeltinin pH'sını hesaplayacağız.

Örnek 16.1

(a) 0,20 M CH_3COOH çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. (b) 0,20 M CH_3COOH ve 0,30 M CH_3COONa içeren bir çözeltinin pH'sı nedir? CH_3COOH için $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

(Devamı)

İzlenecek Yol (a) Önce $[H^+]$ derişimini ve buna göre Örnek 15.8 (s. 683)'deki işlemi izleyerek çözeltinin pH'sını hesaplarız. (b) CH_3COOH zayıf bir asittir: $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ ve CH_3COONa çözeltide tamamen ayrışarak çözünen bir tuzdur ($CH_3COONa \longrightarrow Na^+ + CH_3COO^-$). Burada ortak iyon asetat, CH_3COO^-, iyonudur. Dengede, çözeltideki başlıca türler CH_3COOH, CH_3COO^-, Na^+, H^+ ve H_2O'dur. Na^+ iyonu asit veya baz özelliğine sahip değildir ve ayrıca suyun iyonlaşmasını ihmal ederiz. K_a bir denge sabiti olduğu için, sadece asit olsun veya çözeltide asit ve onun tuzunun karışımı olsun onun değeri aynıdır. Buna göre, dengedeki $[CH_3COOH]$ ve $[CH_3COO^-]$ derişimlerini, bildiğimizde, dengedeki $[H^+]$ derişimini ve buna göre pH değerini hesaplayabiliriz.

Çözüm Bu durumda, derişimdeki değişimleri aşağıdaki gibi yazabiliriz;

	$CH_3COOH(suda)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(suda)$	+	$CH_3COO^-(suda)$
Başlangıç (M):	0,20		0		0
Değişim (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Denge (M):	$0.20 - x$		x		x

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.20 - x}$$

$0,20 - x \approx 0,20$ olduğunu varsayarsak.

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,20 - x} \approx \frac{x^2}{0,20}$$

buluruz. $x = [H^+] = 1,9 \times 10^{-3}\ M$

Buradan, $pH = -\log (1,9 \times 10^{-3}) = 2,72$

(b) Sodyum asetat kuvvetli bir elektrolittir ve çözeltide tamamen ayrışır:

$$\underset{}{CH_3COONa(suda)} \longrightarrow \underset{0,30\ M}{Na^+(suda)} + \underset{0,30\ M}{CH_3COO^-(suda)}$$

Dengedeki türlerin başlangıç derişimlerini, değişimleri ve dengedeki son derişimleri aşağıdaki gibi yazabiliriz:

	$CH_3COOH(suda)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(suda)$	+	$CH_3COO^-(suda)$
Başlangıç (M):	0,20		0		0,30
Değişim (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Denge (M):	$0.20 - x$		x		$0,30 + x$

Eşitlik (16.1)'den,

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,30 + x)}{0,20 - x}$$

(Devamı)

0,30 + $x \approx 0,30$ ve $0.20 - x \approx 0,20$ yaklaşımının geçerli olduğunu varsayarak:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,30 + x)}{0,20 - x} \approx \frac{(x)(0,30)}{0,20}$$

ve.

$$x = [H^+] = 1,2 \times 10^{-5} M$$

Buradan.

$$pH = -\log [H^+]$$
$$= -\log (1,2 \times 10^{-5}) = 4,92$$

Kontrol (a) ve (b)'deki sonuçları karşılaştırırsak, ortak iyon (CH_3COO^-) mevcut olduğu zaman Le Châtelier ilkesine göre dengenin sağdan sola doğru kaydığını görürüz. Bu olay zayıf asidin iyonlaşma derecesini düşürür. Sonuç olarak, (b)'de daha az H^+ iyonu oluşur ve çözeltinin pH'sı (a)'dakinden daha yüksek olur. Her zaman olduğu gibi varsayımların geçerliğini kontrol etmelisiniz.

Benzer problem: 16.5.

Alıştırma 0.30 M HCOOH ve 0,52 M HCOOK içeren bir çözeltinin pH'sı nedir? Sonucunuzu 0,30 M HCOOH çözeltisinin pH'sıyla karşılaştırınız.

Ortak iyon etkisi, NH_3 gibi bir zayıf baz ve bu bazın NH_4Cl gibi bir tuzunu içeren çözeltilerde de etkilidir. Böyle bir çözeltide dengede:

$$NH_4^+(suda) \rightleftharpoons NH_3(suda) + H^+(suda)$$

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

Bu sistem için Henderson-Hasselbalch eşitliğini aşağıdaki gibi türetebiliriz. Yukarıdaki eşitliği yeniden düzenlersek,

$$[H^+] = \frac{K_a[NH_4^+]}{[NH_3]}$$





Damar içine enjekte edilen sıvılar kan pH'sını muhafaza edebilecek tampon sistemlerini içermelidirler.

eşitliğini buluruz. Her iki tarafın eksi logaritmasını alırsak,

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

veya

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

NH_3 ve onun NH_4Cl tuzunu içeren bir çözelti, aynı derişimde sadece NH_3 içeren bir çözeltiden *daha az* baziktir. Çünkü hem bazın hemde onun tuzunun aynı çözeltide bulunduğu durumda, ortak iyon olan NH_4^+ iyonu NH_3'ün iyonlaşmasını bastırır.

16.3 Tampon Çözeltiler

Tampon çözelti *(1) zayıf bir asit ya da zayıf bir bazın ve (2) bunların tuzlarının bir çözeltisidir; her iki bileşen de ortamda mevcut olmalıdır. Tampon çözelti, küçük miktarlarda asit ya da bazın ilavesi ile pH'daki değişime direnç gösterme yeteneğine*

sahip olmalıdır. Kimyasal ve biyolojik olaylarda tampon çözeltiler çok önemli yer tutarlar. İnsan vücudundaki pH, bir akışkandan diğerine büyük ölçüde değişiklik gösterir. Örneğin, midemizdeki mide özsuyunun pH'sı yaklaşık 1,5 iken kanın pH'sı yaklaşık 7,4'dür. Enzimlerin tam işleyebilmesi ve ozmotik basıncın dengelenmesi için hayati öneme sahip olan pH değeri çoğu kez tamponlarla sağlanır.

Animasyon
Tampon Çözeltiler

Bir tampon çözelti, dışarıdan ilave edilen OH^- iyonları ile tepkimeye girecek kadar büyük derişimde asit bileşenini; yine dışarıdan ilave edilen, H^+ iyonları ile tepkimeye girecek kadar yüksek derişimli bir baz bileşenini içermelidir. Ayrıca, tamponun asit ve baz bileşenleri nötürleşme tepkimelerinde tamamen tüketilmemelidir. Bu koşullar, tampon çözeltinin eşlenik asit-baz çifti yani bir zayıf asit ve onun eşlenik bazı veya bir zayıf baz ve onun eşlenik asidi ile sağlanır.

Animasyon
Tampon Çözeltilerin Özellikleri

Basit bir tampon çözelti, asetik asit (CH_3COOH) ve sodyum asetatın (CH_3COONa) uygun miktarlarının suda çözülmesiyle hazırlanabilir. Asit ve eşlenik bazın denge derişimlerinin, başlangıçta suya eklenen CH_3COOH ve CH_3COONa derişimleri ile aynı olduğu düşünülebilir (bak s.724). Bu iki maddeyi (eşlenik asit ve baz) taşıyan çözelti, ilave edilen asidi ya da bazı nötürleştirebilme yeteneğine sahiptir. Sodyum asetat, kuvvetli bir elektrolittir ve tamamen ayrışır:

$$CH_3COONa(k) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-(suda) + Na^+(suda)$$

Eğer yukarıdaki çözeltiye asıt eklenirse, H^+ iyonları tampondaki eşlenik baz olan CH_3COO^- tarafından aşağıdaki eşitliğe göre tüketilecektir.

$$CH_3COO^-(suda) + H^+(suda) \longrightarrow CH_3COOH(suda)$$

Eğer tampon sistemine baz eklenirse, OH^- iyonları tampondaki asit tarafından nötürleştirilecektir.

$$CH_3COOH(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow CH_3COO^-(suda) + H_2O(s)$$

Gördüğünüz gibi, bu tampon sistemini gösteren tepkimeler, Örnek 16.1'de tanımlanan ortak iyon etkisi için söylenenlerle aynıdır. *Tampon kapasitesi*, yani, tampon çözeltisinin etkinliği, tamponu oluşturan asıt ve onun eşlenik bazının miktarlarına bağlıdır. Miktarın fazlalığı tamponlama kapasitesini arttırır.

Genel olarak, bir tampon sistemi "tuz/asit" yani "eşlenik baz/asit" şeklinde ifade edilir. Böylece sodyum asetat-asetik asıt tampon sistemi CH_3COONa/CH_3COOH yani CH_3COO^-/CH_3COOH şeklinde yazılabilir. Şekil 16.1 bu tampon sisteminin etkisini göstermektedir.

Örnek 16.2, tampon etkisi göstermeyen asit-tuz sistemleriyle bu etkiyi gösterenlerin ayırt edilmesine ilişkindir.



(a) (b) (c) (d)

Şekil 16.1 *Bir asit-baz indikatörü olan bromfenol mavisi (şekilde görülen tüm çözeltilere eklenmiştir.) tampon etkisini göstermede kullanılabilir. İndikatörün rengi pH 4,6'nın yukarısında mavi-mor, pH 3,0'ın aşağısında sarıdır. (a) 50 mL 0,1 M CH_3COOH ve 50 mL 0,1 M CH_3COONa kullanılarak bir tampon hazırlanmıştır. Bu çözeltinin pH'sı 4,7 olup, indikatör mavi-mor renge dönüşür. (b) (a)'daki çözeltiye 40 mL 0,1 M HCl çözeltisinin ilavesinden sonra bile mavi-mor renk korunur. (c) pH'sı 4,7 olan 100 mL CH_3COOH çözeltisi. (d) c'deki çözeltiye 6 damla (yaklaşık 0,3 mL) 0,1 M HCl çözeltisinin katılmasından sonra, renk sarıya döner. Tampon etkisi olmadığından çözeltinin pH'sı HCl ilavesiyle hızla 3,0'den daha aşağıya düşer.*

Örnek 16.2

Aşağıdaki çözeltilerden hangisi tampon sistemi olarak sınıflandırılabilir? (a) KH_2PO_4/H_3PO_4, (b) $NaClO_4/HClO_4$, (c) C_5H_5N/C_5H_5NHCl (C_5H_5N yani piridinin K_b sabiti Çizelge 15.4'de verilmektedir). Yanıtınızı açıklayınız.

İzlenecek Yol Tampon sisteminin bileşenleri nelerdir? Çözeltilerde yer alan zayıf asit ve zayıf asidin tuzu nelerdir? Çözeltilerde yer alan zayıf baz ve zayıf bazın tuzu nelerdir? Kuvvetli asidin eşlenik bazı neden eklenen asidi nötürleştiremez?

Çözüm Bir tampon sistemi için ölçüt; bir zayıf asit ve onun tuzunun (zayıf eşlenik baz) veya bir zayıf baz ve onun tuzunun (zayıf eşlenik asit) olması gerekir.

(a) H_3PO_4 zayıf bir asittir ve onun eşlenik bazı $H_2PO_4^-$ zayıf bir bazdır (Cizelge 15.5'e bakınız). Bu nedenle bu bir tampon sistemidir.

(b) $HClO_4$ kuvvetli bir asit olduğundan, onun eşlenik bazı ClO_4^- aşırı derecede zayıf bir bazdır. Bunun anlamı, çözelti içinde ClO_4^- iyonunun ve H^+ iyonunun $HClO_4$ oluşturmak üzere bir araya gelemeyeceğidir. Bu nedenle, böyle bir sistem tampon sistemi olarak davranamaz.

(c) Çizelge 15.4'de görüldüğü gibi, C_5H_5N zayıf bir bazdır ve onun eşlenik asidi $C_5H_5N^+H$ (C_5H_5NHCl tuzunun katyonu) zayıf bir asittir. Bu nedenle bu bir tampon sistemidir.

Alıştırma Aşağıdakilerden hangileri tampon sistemidir? (a) KF/HF, (b) KBr/HBr, (c) $Na_2CO_3/NaHCO_3$.

Benzer problemler: 16.9, 16.10.

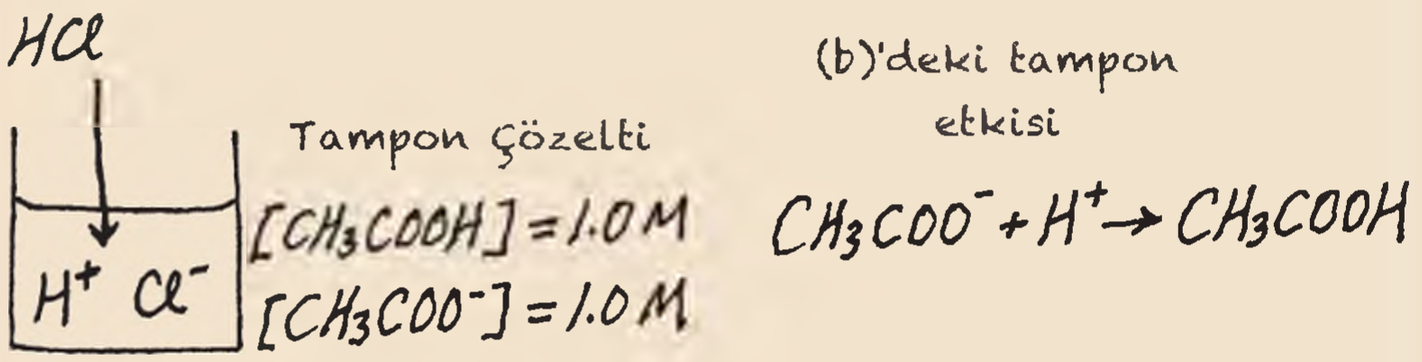
Örnek 16.3'de, bir tampon çözeltinin pH üzerine etkisi gösterilmiştir.

Örnek 16.3

(a) 1,0 *M* CH_3COOH ve 1,0 *M* CH_3COONa içeren bir tampon sistemin pH'sını hesaplayınız.

(b) Bu tampon çözeltinin 1,0 L'sine 0,10 mol HCl gazının ilavesinden sonra tampon sisteminin pH'sı ne olur? HCl ilavesinden sonra çözelti hacminin değişmediğini düşününüz.

İzlenecek Yol (a) Ortak iyon etkisine benzer olduğundan, HCl eklenmeden önce tampon çözeltinin pH'sı Örnek 16.1'deki gibi hesaplanabilir. CH_3COOH için K_a değeri $1,8 \times 10^{-5}$ dir (Çizelge 15.3'e bakınız). (b) Değişimlerin gösterimini aşağıdaki gibi tasarlamak yararlı olacaktır:



Çözüm (a) Dengedeki türlerin derişimlerini aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

	$CH_3COOH(su\text{da}) \rightleftharpoons$	$H^+(su\text{da})$ +	$CH_3COO^-(su\text{da})$
Başlangıç (*M*):	1,0	0	1,0
Değişme (*M*):	$-x$	$+x$	$+x$
Denge (*M*):	$1,0 - x$	x	$1,0 + x$

(Devamı)

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1{,}0 + x)}{(1.0 - x)}$$

Şu kabülleri yapalım: $1{,}0 + x = 1.0$ ve $1.0 - x = 1{,}0$

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1{,}0 + x)}{(1{,}0 - x)} \approx \frac{x(1{,}0)}{1{,}0}$$

Buna göre: $x = [H^+] = 1{,}8 \times 10^{-5}\ M$

ve bu durumda, $pH = -\log (1{,}8 \times 10^{-5}) = 4{,}74$

Asit ve eşlenik bazın derişimleri aynı ise, tamponun pH'sı asidin pK_a 'sına eşittir.

(b) Çözeltiye HCl ilavesinde, ilk önce şu değişimler olur:

	$HCl(suda)$	$\longrightarrow$	$H^+(suda)$	+	$Cl^-(suda)$
Başlangıç (mol):	0,10		0		0
Değişme (mol):	−0,10		+0,10		+0,10
Son (mol):	0		0,10		0,10

Cl^- iyonu kuvvetli asidin eşlenik bazı olduğundan, izleyici iyondur ve çözeltide tepkimeye girmez.

H^+ iyonları kuvvetli bir asit olan HCl tarafından sağlanmış olup, tamponun eşlenik bazı olan CH_3COO^- ile tam olarak tepkimeye girer. Bu noktada molariteden ziyade mol kullanmak daha uygundur. Bunun sebebi, bazen madde ilavesiyle çözelti hacminin değişmesidir. Hacimdeki bir değişme molariteyi değiştirir, ancak mol sayılarını değiştirmeyecektir. Nötürleşme tepkimesi şu şekilde özetlenebilir.

	$CH_3COO^-(suda)$	+	$H^+(suda)$	$\longrightarrow$	$CH_3COOH(suda)$
Başlangıç (mol):	1.0		0,10		1,0
Değişim (mol):	−0,10		−0,10		+0,10
Son (mol):	0,90		0		1,1

Asidin nötürleşmesinden sonra tamponun pH'sını hesaplayabilmek için, çözeltideki mol sayılarını 1 L'ye bölerek, derişimleri tekrar molariteye dönüştürmemiz gerekir.

	$CH_3COOH(suda)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(suda)$	+	$CH_3COO^-(suda)$
Başlangıç (M):	1,1		0		0,90
Değişme (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Denge (M):	$1{,}1 - x$		x		$0{,}90 + x$

$$K_a = \frac{[H^-][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0{,}90 + x)}{1{,}1 - x}$$

Şu kabülleri yapalım: $0{,}90 + x = 0{,}90$ ve $1{,}1 - x = 1{,}1$

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0{,}90 + x)}{1{,}1 - x} \approx \frac{x(0{,}90)}{1{,}1}$$

Buna göre, $x = [H^+] = 2{,}2 \times 10^{-5}\ M$

ifadesini elde ederiz. Bu durumda, $pH = -\log (2{,}2 \times 10^{-5}) = 4{,}66$ olur.

(Devamı)

Benzer problem: 16.17.

Kontrol HCl ilavesi ile pH oldukça az miktarda azalmıştır. Bu durum bir tampon çözeltinin etkisi ile uyumludur.

Alıştırma 0,30 *M* NH_3/0,36 *M* NH_4Cl tampon sistemi için pH hesaplamasını yapınız. Bu tampon çözeltinin 80,0 ml'si üzerine 20,0 mL 0,050 *M* NaOH ilave edersek pH ne olur?

Örnek 16.3'de anlatılan tampon çözeltiye HCl ilave edildiğinde çözeltinin biraz daha asidik olduğunu ve pH'nın düştüğünü gördük. Bu örnekteki H^+ iyonu derişimindeki değişiklikleri şu şekilde karşılaştırabiliriz:

$$\text{HCl ilavesinden önce:} \quad [H^+] = 1{,}8 \times 10^{-5}\ M$$
$$\text{HCl ilavesinden sonra:} \quad [H^+] = 2{,}2 \times 10^{-5}\ M$$

H^+ iyonu derişimi aşağıdaki katsayı kadar artmıştır:

$$\frac{2{,}2 \times 10^{-5}\ M}{1{,}8 \times 10^{-5}\ M} = 1{,}2$$

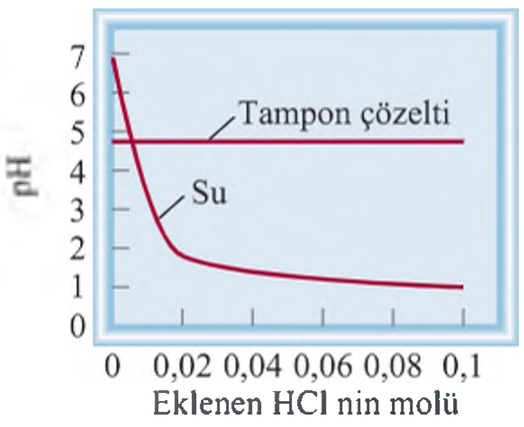
CH_3COONa/CH_3COOH tamponunun asit ilavesine karşı olan bu etkinliğini anlamak için, saf suya aynı miktarda asit ilave ederek bir karşılaştırma yapalım: Bunun için 1 L suya 0,10 mol HCl ilave edelim ve H^+ iyonu derişimindeki artışı bulalım.

$$\text{HCl ilavesinden önce:} \quad [H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}\ M$$
$$\text{HCl ilavesinden sonra:} \quad [H^+] = 0{,}10\ M$$

Saf suya HCl eklendiğinde H^+ iyonu derişimi, aşağıda belirtildiği gibi, milyon kat artmıştır!

$$\frac{0{,}10\ M}{1{,}0 \times 10^{-7}\ M} = 1{,}0 \times 10^{6}$$

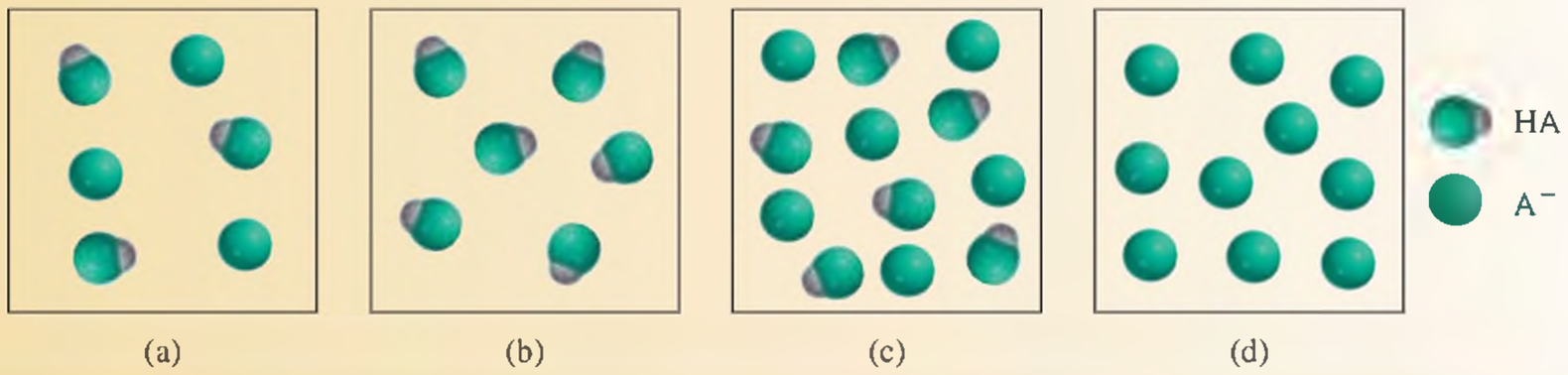
Bu örnekten görüleceği üzere, bir tampon çözelti H^+ iyonu derişimini yani pH'yı belirgin bir şekilde sabit tutabilmektedir (Şekil 16.2).



Şekil 16.2 *Örnek 16.3'de açıklandığı gibi, saf suya ve bir asetat tampon çözeltisine 0,1 mol HCl ilavesiyle pH değişiminin karşılaştırılması.*

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki çizimler bir zayıf asidi (HA) ve/veya onun sodyum tuzunu (NaA) içeren çözeltileri temsil eder. Hangi çözeltiler tampon olarak davranır? Tampon kapasitesi en yüksek olan çözelti hangisidir? Na^+ iyonları ve su molekülleri basitleştirmek için alınmamıştır.



İstenilen pH'da Bir Tampon Çözeltinin Hazırlanması

Belirli bir pH'da bir tampon çözelti hazırlamak istediğimizi düşünelim. Nasıl bir yol izleriz? Asit ve onun eşlenik bazının derişimlerinin yaklaşık eşit olduğu yani [asit] ≈ [eşlenik baz] ise, o zaman eşitlik (16.4) deki *log* terimi ~ sıfır olur:

$$\log \frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} \approx 0$$

ve buna göre,

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a \text{ elde edilir.}$$

Bir tampon çözelti hazırlamak için geriye doğru bir çalışma yapmamız gerekir. Bunun için önce, hazırlanmak istenilen pH'ya yakın pK_a'ya sahip bir zayıf asit seçeriz. Daha sonra eşitlik 16.4'ü kullanarak, [eşlenik baz]/[asit] oranını bulmak için, pH ve pK_a değerlerini yerine koyarız. Tampon çözelti hazırlanırken bu oran daha sonra molar büyüklüklere dönüştürülebilir. Örnek 16.4 bu yaklaşımı gösterir.

Örnek 16.4

pH'sı yaklaşık 7.40 olan bir "fosfat tamponu"nun nasıl hazırlanacağını açıklayınız.

İzlenecek Yol Tamponun etkin bir şekilde çalışması için, asit bileşenlerinin derişimleri kabaca eşlenik baz bileşenleri ile eşit olmalıdır. Eşitlik (16.4)'e göre asidin pK_a'sı hazırlanılması istenilen pH'ya yakın ise, yani pH ~ pK_a ise:

$$\log \frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} \approx 0$$

veya

$$\frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} \approx 1$$

Çözüm Fosforik asit üç protonlu zayıf bir asit olduğundan, aşağıdaki gibi üç tane iyonlaşma basamağı yazılabilir. K_a değerleri Çizelge 15.5'ten ve pK_a değerleri Eşitlik 16.3 uygulanarak elde edilebilir.

$$H_3PO_4(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + H_2PO_4^-(suda) \quad K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-3};\ pK_{a_1} = 2.12$$
$$H_2PO_4^-(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + HPO_4^{2-}(suda) \quad K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8};\ pK_{a_2} = 7.21$$
$$HPO_4^{2-}(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + PO_4^{3-}(suda) \quad K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13};\ pK_{a_3} = 12.32$$

$H_2PO_4^-$ asidinin pK_a'sı hazırlanılması istenilen tampon pH'sına en yakın olduğundan, üç tampon sisteminden en uygun olanı $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$ dir. Buna göre, Henderson-Hasselbalch eşitliğinden şu ifadeyi yazabiliriz.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]}$$

$$7.40 = 7.21 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$\log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0.19$$

(Devamı)

Eşitliğin her iki tarafının anti logaritması alınırsa,

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{0,19} = 1,5$$

Bu durumda pH'sı 7.40 olan fosfat tamponu hazırlamanın bir yolu su içerisinde 1,5:1,0 oranında disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) ve sodyum dihidrojen fosfatı (Na_2HPO_4) çözmektir. Örneğin, 1.5 mol Na_2HPO_4 ve 1.0 mol NaH_2PO_4 yeterince suda çözülür ve 1L'ye su ile tamamlanır.

Benzer problemler: 16.19, 16.20.

Alıştırma pH'sı 10.10 olan bir litre "karbonat tamponunu" nasıl hazırlarsınız? Bunun için size sağlanan karbonik asit (H_2CO_3), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) türlerinden uygun olanını kullanabilirsiniz. K_a değerleri için Çizelge 15.5'e bakınız.

Sayfa 734'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçası, insan vücudundaki tampon sisteminin önemini göstermektedir.

16.4 Asit-Baz Titrasyonları

Animasyon
Asit-Baz Titrasyonları

Tampon çözeltilerini gördükten sonra, bu kısımda asit-baz titrasyonlarının nicel uygulamalarını daha ayrıntılı olarak göreceğiz (Kesim 4.6'ya bakınız). Burada üç çeşit titrasyon tepkimesini ele alacağız. (1) kuvvetli asit ve kuvvetli baz içeren titrasyonlar, (2) zayıf asit ve kuvvetli baz içeren titrasyonlar, (3) kuvvetli asit ve zayıf baz içeren titrasyonlar. Bir zayıf asit ve bir zayıf baz içeren titrasyonlar, oluşan tuzun hem anyonunun hem de katyonunun hidroliz olması nedeniyle karmaşık olup bu kesimde ele alınmayacaktır. Şekil 16.3, bir titrasyon boyunca pH'daki değişimin izlenmesini göstermektedir.

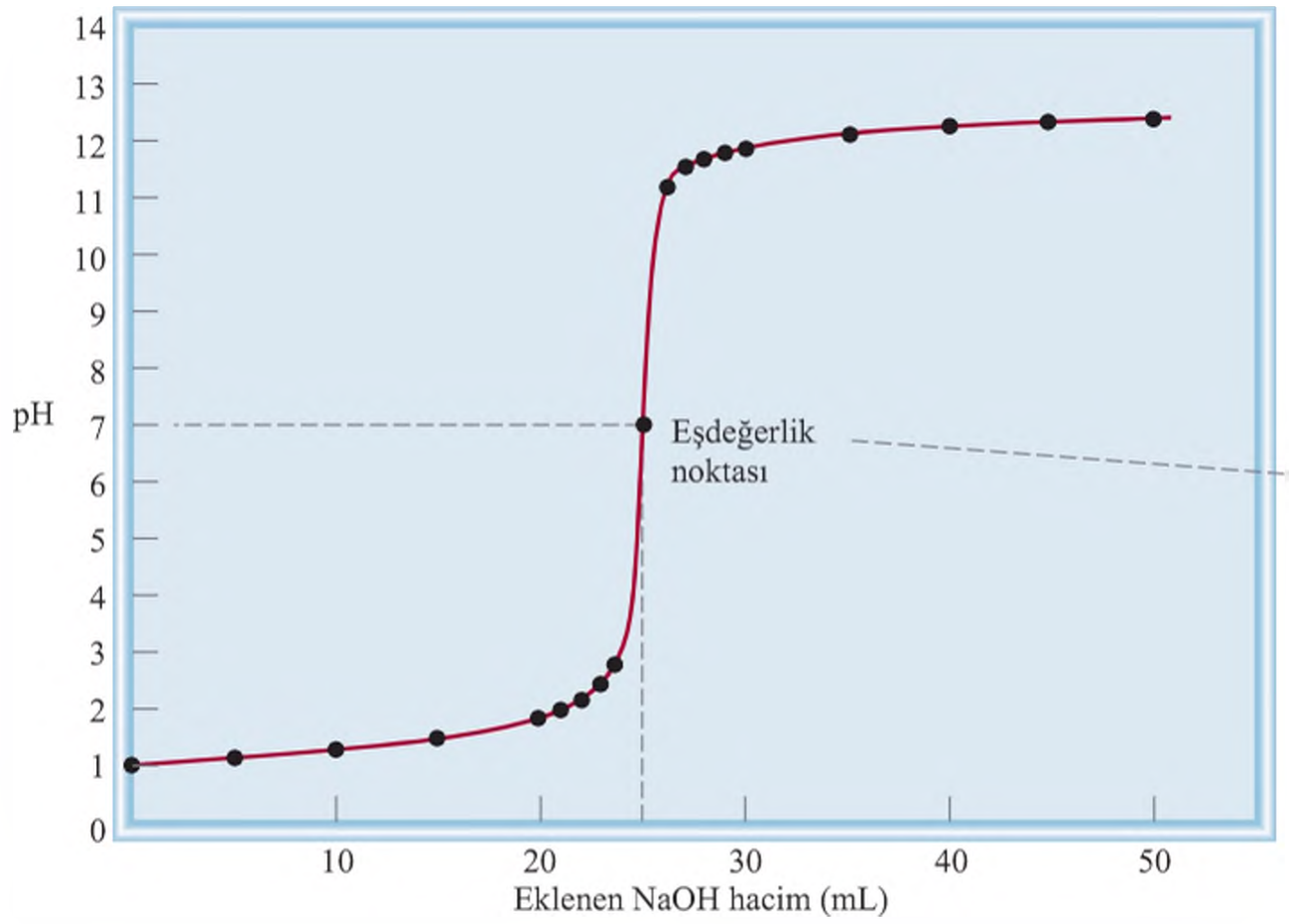
Kuvvetli Asit-Kuvvetli Baz Titrasyonları

Bir kuvvetli asit (örneğin HCl) ve bir kuvvetli baz (örneğin NaOH), arasındaki tepkimeyi şu şekilde gösterebiliriz.

$$NaOH(suda) + HCl(suda) \longrightarrow NaCl(suda) + H_2O(s)$$



Şekil 16.3 *Asit-baz titrasyonunu izlemek için pH metre kullanılır.*



Eklenen NaOH hacmi (mL)	pH
0,0	1,00
5,0	1,18
10,0	1,37
15,0	1,60
20,0	1,95
22,0	2,20
24,0	2,69
25,0	7,00
26,0	11,29
28,0	11,75
30,0	11,96
35,0	12,22
40,0	12,36
45,0	12,46
50,0	12,52

Şekil 16.4 *Bir kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonunun pH profili. Erlendeki 25,0 mL 0,100 M HCl çözeltisine büretten 0,100 M NaOH eklenmektedir (Şekil 4.21'e bakınız). Bu eğri aynı zamanda titrasyon eğrisi olarak bilinir.*

veya net iyonik eşitlik şöyle yazılır:

$$H^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow H_2O(s)$$

Şimdi 25.0 mL 0.100 *M* HCl içeren bir erlene, bir büretten kontrollü olarak 0,100 *M* NaOH çözeltisinin eklendiğini düşünelim. Kolaylık sağlama açısından, hacim ve derişim için üç anlamlı rakam, pH için iki anlamlı rakam kullanacağız. Şekil 16.4 titrasyonun, titrasyon eğrisi olarak bilinen pH profilini göstermektedir. NaOH ilavesinden önce asidin pH değeri –log (0,100) yani 1.00'dir. NaOH eklendiğinde, ilk önceleri çözeltinin pH'sı yavaş yavaş artar. Eşdeğerlik noktası yakınında pH keskin bir şekilde artmaya devam eder. Eşdeğerlik noktasında yani eşdeğer miktarlarda asit ve baz tepkimeye girdiğinde grafikteki eğri hemen hemen dik bir şekilde yükselir. Bir kuvvetli asit – kuvvetli baz titrasyonunda, hem hidrojen iyonu derişimi hem de hidroksit iyonu derişimi eşdeğerlik noktasında çok küçüktür (yaklaşık 1×10^{-7} *M*). Bu nedenle, bu bölgede bir damla bazın eklenmesi, $[OH^-]$ değerinin ve çözelti pH'sının büyük ölçüde artmasına neden olur. Eşdeğerlik noktasından sonra, NaOH ilavesiyle pH değeri yine yavaşça artar.

Çözeltinin pH'sını titrasyonun her bir aşamasında hesaplamak mümkündür. Burada örnek olarak üç hesaplama yapacağız:

1. *25,0 mL 0,100 M HCl üzerine 10,0 mL 0,100 M NaOH ilavesinden sonra.* Çözeltinin toplam hacmi 35,0 mL olur. 10,0 mL'lik çözeltide NaOH'in mol sayısı:

$$10{,}0\ \text{mL} \times \frac{0{,}100\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L NaOH}} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} = 1{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

NaOH'in mol sayısını hesaplamanın en hızlı yolu,

$$10{,}0\ \text{mL} \times \frac{0{,}100\ \text{mol}}{1000\ \text{mL}} = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Başlangıçtaki 25,0 mL çözeltide mevcut bulunan HCl in mol sayısı:

$$25{,}0\ \text{mL} \times \frac{0{,}100\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl}} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} = 2{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Kan pH'sının Korunması

Karmaşık yapılı tüm hayvanlar, yaşam süreçlerini devam ettirebilmek için yakıt ve oksijen taşıma ve atıkların uzaklaştırılması için bir dolaşım sistemine ihtiyaç duyarlar. İnsan vücudunda bu hayati alış veriş, kan olarak bilinen ve yetişkin birinde ortalama olarak 5 L bulunan çok yönlü bir akışkan tarafından gerçekleştirilir. Dokulardaki kan dolaşımı, hücreleri canlı tutmak için oksijen ve besin taşır, karbon dioksit ve diğer atık maddeleri ise dışarı atar. Çeşitli tampon sistemleri kullanılarak oksijenin alındığı ve karbon dioksitin ise dışarıya salındığı son derece etkili bir yöntem vardır.

Kan çok karmaşık bir sistemdir, ancak bizim buradaki amacımız için sadece iki özel bileşenine bakmamız yeterlidir: Kan plazması ve kırmızı kan hücreleri(*eritrositler)*. Kan plazması proteinleri, metal iyonlarını ve inorganik fosfatlar dahil pek çok bileşiği içerir. Eritrositler, hemoglobin moleküllerinin yanı sıra karbonik asidin oluşumu ve parçalanmasını katalizleyen karbonik *anhidraz* enzimini içerir:

$$CO_2(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2CO_3(suda)$$

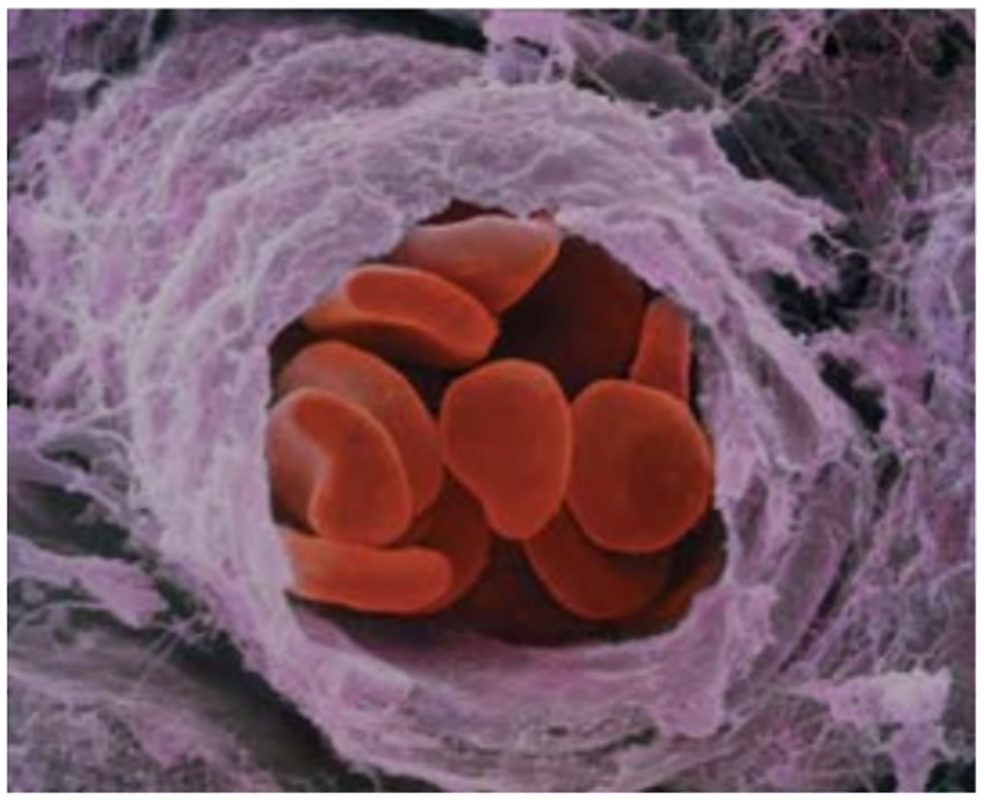
Eritrosit içindeki maddeler, sadece belli moleküllerin difüzlenmesine izin veren bir hücre zarı yardımıyla hücre dışındaki sıvılardan (kan plazması) korunur.

Kan plazmasının pH'sı, çeşitli tampon sistemleri tarafından pH 7.40 civarında sabit tutulur ve bu tamponların en önemlisi HCO_3^-/H_2CO_3 sistemidir. Örneğin pH'sı 7.25 olan eritrositte tampon sistemleri esasen HCO_3^-/H_2CO_3 ve hemoglobindir. Hemoglobin molekülü, iyonlaşabilen protonlar içeren karmaşık bir protein molekülüdür (mol kütlesi 65000 g). Çok basit bir yaklaşımla hemoglobin molekülünü HHb formunda tek protonlu bir asit gibi düşünebiliriz:

$$HHb(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + Hb^-(suda)$$

Burada HHb hemoglobin molekülünü ve Hb^- ise HHb' nin eşlenik bazını gösterir. Hemoglobine oksijenin bağlanmasıyla oluşan oksihemoglobin ($HHbO_2$), HHb'den daha kuvvetli bir asittir:

$$HHbO_2(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + HbO_2^-(suda)$$



Bir damarın küçük bir dalındaki kırmızı kan hücelerinin elektron mikroskop görüntüsü

Sayfa 735'deki şekilde görüldüğü gibi, metabolitik olaylar tarafından oluşturulan karbon dioksit, eritrosit içine yayılır ve orada karbonik anhidraz tarafından hızla H_2CO_3'e dönüştürülür:

$$CO_2(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2CO_3(suda)$$

Karbonik asidin iyonlaşması aşağıdaki gibi olup iki önemli sonuç doğurur.

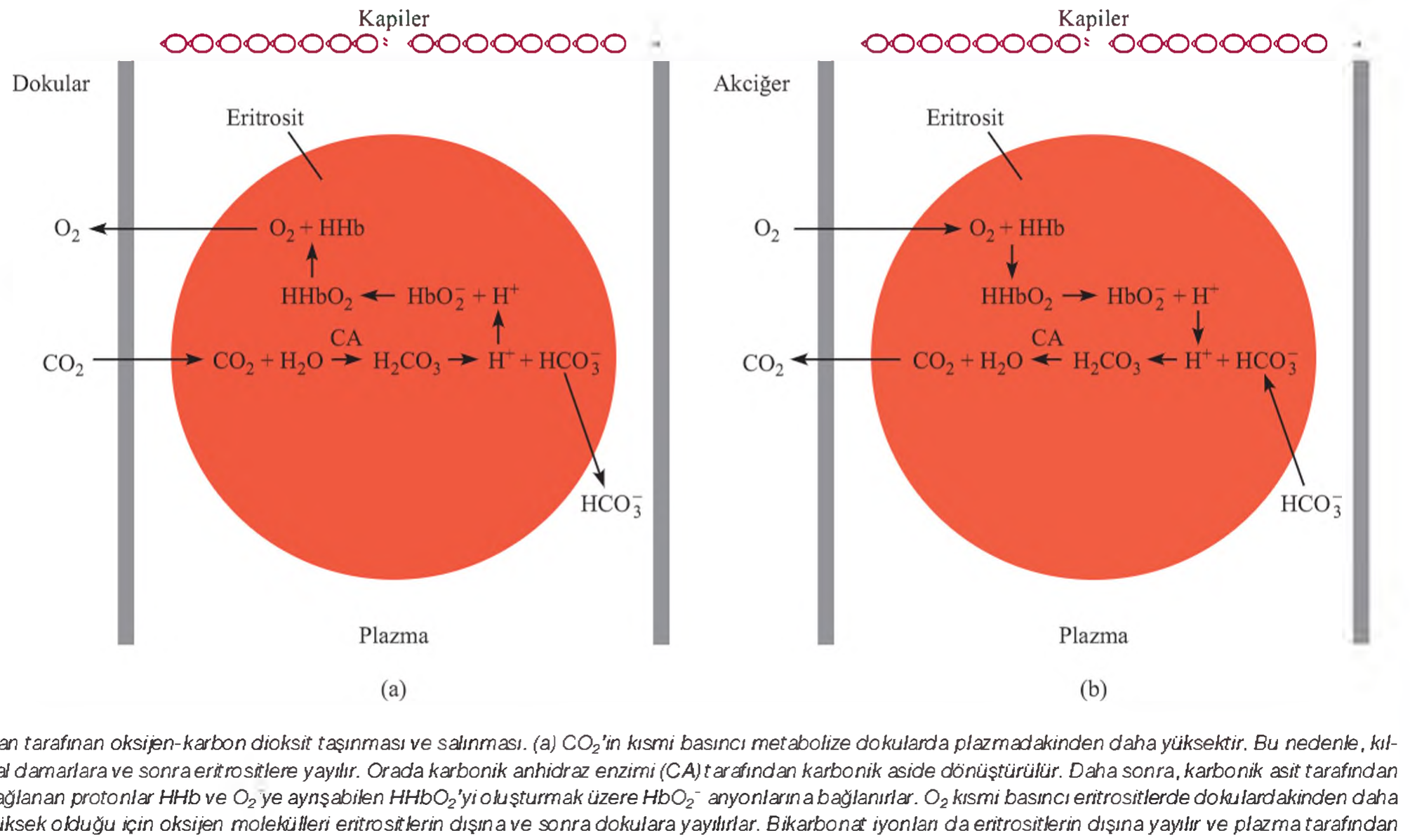
$$H_2CO_3(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + HCO_3^-(suda)$$

Birincisi, bikarbonat iyonları eritrositin dışına yayılır ve kan plazması tarafından akciğere taşınır. Bu karbondioksitin uzaklaştırılması için temel mekanizmadır. İkincisi, H^+ iyonları aşağıdaki dengeyi iyonlaşmamış oksihemoglobin molekülüne doğru kaydırır:

$$H^+(suda) + HbO_2^-(suda) \rightleftharpoons HHbO_2(suda)$$

$HHbO_2$ molekülü eşlenik bazı olan HbO_2^- iyonundan daha kolay oksijen saldığı için, asit oluşumu aşağıdaki tepkimeyi soldan sağa doğru kaydırır:

$$HHbO_2(suda) \rightleftharpoons HHb(suda) + O_2(suda)$$



Kan tarafından oksijen-karbon dioksit taşınması ve salınması. (a) CO_2'in kısmi basıncı metabolize dokularda plazmadakinden daha yüksektir. Bu nedenle, kılcal damarlara ve sonra eritrositlere yayılır. Orada karbonik anhidraz enzimi (CA) tarafından karbonik aside dönüştürülür. Daha sonra, karbonik asit tarafından sağlanan protonlar HHb ve O_2'ye ayrışabilen $HHbO_2$'yi oluşturmak üzere HbO_2^- anyonlarına bağlanırlar. O_2 kısmi basıncı eritrositlerde dokulardakinden daha yüksek olduğu için oksijen molekülleri eritrositlerin dışına ve sonra dokulara yayılırlar. Bikarbonat iyonları da eritrositlerin dışına yayılır ve plazma tarafından akciğerlere taşınırlar. (b) Akciğerlerdeki olaylar tam olarak tersidir. Oksijen molekülleri daha yüksek kısmi basınca sahip akciğerlerden eritrositlere yayılır. Orada $HHbO_2$'yi oluşturmak üzere HHb ile birleşirler. $HHbO_2$ tarafından sağlanan protonlar karbonik asit oluşturmak için plazmadan eritrositlere yayılan bikarbonat iyonlarıyla birleşir. Karbonik anhidraz varlığında karbonik asit H_2O ve CO_2'ye dönüştürülür. Daha sonra CO_2 eritrositlerin dışına ve akciğerlere yayılır ve oradan atılır.

O_2 molekülleri eritrositlerin dışına yayılır ve metabolizma dışına taşınmak için diğer hücreler tarafından tutulur.

Kirli kan akciğerlere döndüğü zaman yukarıdaki olaylar tersine döner. Bu durumda, bikarbonat iyonları eritrositlere yayılır ve orada karbonik asit oluşturmak üzere hemoglobinle tepkimeye girerler:

$$HHb(suda) + HCO_3^-(suda) \rightleftharpoons Hb^-(suda) + H_2CO_3(suda)$$

Asidin çoğu daha sonra karbonik anhidraz tarafından CO_2'e dönüştürülür:

$$H_2CO_3(suda) \rightleftharpoons H_2O(s) + CO_2(suda)$$

Karbon dioksit akciğerlere yayılır ve sonunda atılır. Hb^- İyonlarının oluşumu (soldaki sütunda gösterildiği gibi HHb ve HCO_3^- arasındaki tepkimeyle) akciğerdeki oksijenin tutulmasını da destekler:

$$Hb^-(suda) + O_2(suda) \rightleftharpoons HbO_2(suda)$$

Çünkü. Hb^- nin oksijene karşı ilgisi HHb'den daha büyüktür.

Temiz kan vücut dokularına geri döndüğünde tüm döngü tekrarlanır.

1 mol NaOH = 1 mol HCl olduğunu unutmayın.

Bu durumda, kısmi nötürleşmeden sonra ortamda kalan HCl'nin miktarı $(2{,}50 \times 10^{-3}) - (1{,}00 \times 10^{-3}) = 1{,}50 \times 10^{-3}$ mol'dür. Daha sonra, 35,0 mL çözeltideki H^+ iyonu derişimi şöyle bulunur.

$$\frac{1{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol HCl}}{35{,}0\ \text{mL}} \times \frac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 0{,}0429\ \text{mol HCl/L}$$
$$= 0{,}0429\ M\ \text{HCl}$$

Buna göre, $[H^+] = 0{,}0429\ M$ ve çözeltinin pH'sı

$$\text{pH} = -\log 0.0429 = 1{,}37$$

2. *25,0 mL 0,100 M HCl üzerine 25,0 mL 0,100 M NaOH ilavesinden sonra.* Bu aşamada, nötürleşme tepkimesi tamamlandığı için ve oluşan tuz (NaCl) hidrolize uğramadığı için, hesaplama daha basittir. Eşdeğerlik noktasında $[H^+] = [OH^-] = 1.00 \times 10^{-7}\ M$ ve çözeltinin pH'sı 7,00'dir.

Na^+ ve Cl^- iyonunun herikside hidroliz olmaz.

3. *25,0 mL 0,100 M HCl üzerine 35,0 mL 0,100 M NaOH ilavesinden sonra.* Bu aşamada çözeltinin toplam hacmi 60,0 mL'dir. Eklenen NaOH'in mol sayısı ise:

$$35{,}0\ \text{mL} \times \frac{0.100\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L NaOH}} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} = 3.50 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Başlangıçtaki 25.0 mL çözeltide HCl'in mol sayısı $2{,}50 \times 10^{-3}$ mol olup HCl'in nötürleşmesi tamamlandıktan sonra, artan NaOH'in mol sayısı $(3{,}50 \times 10^{-3}) - (2{,}50 \times 10^{-3}) = 1{,}00 \times 10^{-3}$ mol'dür. 60.0 mL çözeltideki NaOH'in mol sayısı ise;

$$\frac{1{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol NaOH}}{60.0\ \text{mL}} \times \frac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 0.0167\ \text{mol NaOH/L}$$
$$= 0{,}0167\ M\ \text{NaOH}$$

Buna göre, $[OH^-] = 0{,}0167\ M$ ve çözelti için pOH = − log 0,0167 = 1,78'dir. Bu durumda pH:

$$\text{pH} = 14{,}00 - \text{pOH}$$
$$= 14{,}00 - 1.78$$
$$= 12{,}22$$

Zayıf Asit-Kuvvetli Baz Titrasyonları

Bir zayıf asit olan asetik asit ve bir kuvvetli baz olan sodyum hidroksit arasındaki nötürleşme tepkimesini düşünelim.

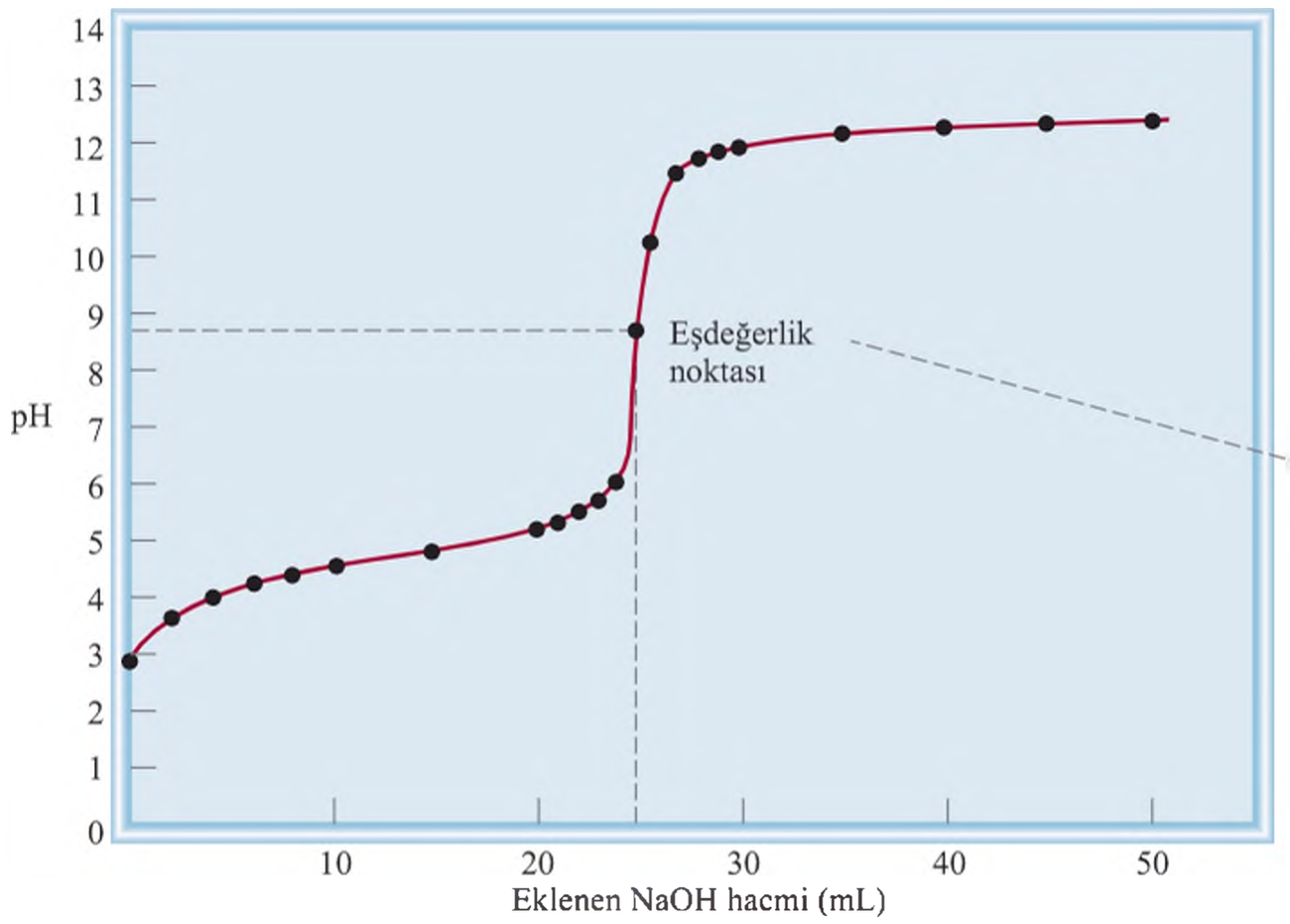
$$CH_3COOH(suda) + NaOH(suda) \longrightarrow CH_3COONa(suda) + H_2O(s)$$

Bu denklem şöyle basitleştirilebilir:

$$CH_3COOH(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow CH_3COO^-(suda) + H_2O(s)$$

oluşan asetat anyonu aşağıdaki gibi hidrolize uğrar.

$$CH_3COO^-(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons CH_3COOH(suda) - OH^-(suda)$$



Eklenen NaOH hacim (mL)	pH
0,0	2,87
5,0	4,14
10,0	4,57
15,0	4,92
20,0	5,35
22,0	5,61
24,0	6,12
25,0	8,72
26,0	10,29
28,0	11,75
30,0	11,96
35,0	12,22
40,0	12,36
45,0	12,46
50,0	12,52

Şekil 16.5 *Bir zayıf asit-kuvvetli baz titrasyonun pH profili. Erlen kaptaki 25,0 mL 0,100 M CH_3COOH çözeltisine büretten kontrollü olarak 0,100 M NaOH çözeltisi eklenmektedir. Oluşan tuzun hidrolizinden dolayı dönüm noktasındaki pH 7'den büyüktür.*

Bu nedenle, eşdeğerlik noktasında, ortamda sodyum asetat bulunduğundan, asetattan oluşan OH^- iyonundan dolayı *pH 7'den daha büyük* olacaktır (Şekil 16.5). Bu durumun sodyum asetatın (CH_3COONa) hidrolizine benzer olduğu hatırlanmalıdır (s. 699'a bakınız).

Aşağıdaki Örnek 16.5, bir zayıf asitin kuvvetli bir bazla titrasyonu ile ilgilidir.

Örnek 16.5

25,0 mL 0,100 M asetik asit çözeltisinin aşağıdaki miktarlarda sodyum hidroksitle ile titrasyonunda pH'ları hesaplayınız. (a) 10,0 mL 0.100 *M* NaOH, (b) 25,0 mL 0.100 *M* NaOH. (c) 35,0 mL 0,100 *M* NaOH.

İzlenecek Yol CH_3COOH ile NaOH arasındaki tepkime şöyledir:

$$CH_3COOH(suda) + NaOH(suda) \longrightarrow CH_3COONa(suda) + H_2O(s)$$

Stokiyometrinin 1 mol CH_3COOH = 1 mol NaOH olduğunu görmekteyiz. Bu stokiyometriden, titrasyonun her aşamasında asit ile tepkimeye giren bazın, artan asit ya da bazın mol sayısını ve pH'yı hesaplayabiliriz. Eşdeğerlik noktasında, nötürleşme tamamlanmış olup çözeltinin pH'sı oluşan tuzun, (CH_3COONa), hidrolizine bağlıdır.

Çözüm (a) 10.0 mL içerisindeki NaOH'in mol sayısı

$$10.0\ \text{mL} \times \frac{0.100\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L NaOH çözl.}} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} = 1{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

25.0 mL çözeltide başlangıçta mevcut olan CH_3COOH mol sayısı

$$25.0\ \text{mL} \times \frac{0.100\ \text{mol } CH_3COOH}{1\ \text{L } CH_3COOH\ \text{çözl.}} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} = 2.50 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

(Devamı)

İki çözelti karıştırıldığında toplam hacim arttığından, işlemi kolaylaştırmak için, mol sayılarını kullanıyoruz. Çünkü, hacim arttığı zaman molarite değişecek, fakat mol sayıları aynı kalacaktır. Mol sayılarındaki değişmeler şöylece özetlenebilir.

	$CH_3COOH(su\text{da}) + NaOH(su\text{da}) \longrightarrow$		$CH_3COONa(su\text{da}) + H_2O(s)$
Başlangıç (mol):	2.50×10^{-3}	1.00×10^{-3}	0
Değişim (mol):	-1.00×10^{-3}	-1.00×10^{-3}	$+1.00 \times 10^{-3}$
Son (mol):	1.50×10^{-3}	0	1.00×10^{-3}

Bu aşamada CH_3COOH ve CH_3COO^- dan (CH_3COONa tuzundan gelen) oluşan bir tampon çözelti meydana gelir. Çözeltinin pH'sını hesaplamak için aşağıdaki ifadeleri yazarız:

CH_3COOH ve CH_3COO^- (35 mL), için çözelti hacmi aynı (35 mL) olduğu için mol sayıları oranı molar derişimleri oranına eşittir.

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]K_a}{[CH_3COO^-]} = \frac{(1.50 \times 10^{-3})(1.8 \times 10^{-5})}{1.00 \times 10^{-3}} = 2.7 \times 10^{-5}\,M$$

ve

$$\text{pH} = -\log(2.7 \times 10^{-5}) = 4.57$$

(b) Bu miktarlar (yani, 25.0 mL 0.100 M CH_3COOH ile tepkimeye giren 25.0 mL 0.100 M NaOH) eşdeğerlik noktasına karşılık gelmektedir. 25.0 mL çözeltideki NaOH'in mol sayısı şöyledir:

$$25.0\text{ mL} \times \frac{0.100\text{ mol NaOH}}{1\text{ L NaOH çözl.}} \times \frac{1\text{ L}}{1000\text{ mL}} = 2.50 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

Mol sayılarındaki değişmeyi şöylece özetleyebiliriz.

	$CH_3COOH(su\text{da}) + NaOH(su\text{da}) \longrightarrow$		$CH_3COONa(su\text{da}) + H_2O(s)$
Başlangıç (mol):	2.50×10^{-3}	2.50×10^{-3}	0
Değişme (mol):	-2.50×10^{-3}	-2.50×10^{-3}	$+2.50 \times 10^{-3}$
Sonuç (mol):	0	0	2.50×10^{-3}

Eşdeğerlik noktasında hem asidin hem de bazın derişimleri sıfırdır. Toplam hacim (25.0 + 25.0) mL yani 50 mL olup bu durumda CH_3COONa tuzunun derişimi:

$$[CH_3COONa] = \frac{2.50 \times 10^{-3}\text{ mol}}{50.0\text{ mL}} \times \frac{1000\text{ mL}}{1\text{ L}} = 0.0500\text{ mol/L} = 0.0500\,M$$

Bir sonraki adım, CH_3COO^- ın hidroliziyle neticelenen çözeltinin pH'sını hesaplamaktır. Örnek 15.13'de açıklanan işlem takip edilir ve CH_3COO^- için Çizelge 15.3'deki baz iyonlaşma sabiti (K_b) değerine bakılırsa, eşitlik şöyle yazılabilir:

$$K_b = 5.6 \times 10^{-10} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x^2}{0.0500 - x}$$

$$x = [OH^-] = 5.3 \times 10^{-6}\,M,\ \text{pH} = 8.72$$

(c) 35.0 mL NaOH ilavesinden sonra, çözelti eşdeğerlik noktasını geçmiştir. Eklenen NaOH'in mol sayısı:

$$35.0\text{ mL} \times \frac{0.100\text{ mol NaOH}}{1\text{ L NaOH soln}} \times \frac{1\text{ L}}{1000\text{ mL}} = 3.50 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

(Devamı)

Tepkimeden sonra mol sayılarındaki değişmeyi şöylece özetleyebiliriz:

	$CH_3COOH(su da)$	+ $NaOH(su da)$	⟶ $CH_3COONa(su da)$	+ $H_2O(s)$
Başlangıç (mol):	$2,50 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^{-3}$	0	
Değişme (mol):	$-2,50 \times 10^{-3}$	$-2,50 \times 10^{-3}$	$+2,50 \times 10^{-3}$	
Sonuç (mol):	0	$1,00 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^{-3}$	

Bu aşamada, çözeltinin bazik olmasına neden olan iki tür vardır: artan OH^- (NaOH'dan) ve oluşan CH_3COO^- (CH_3COONa'dan). Ancak, OH^- bazı CH_3COO^- dan çok daha kuvvetli bir baz olduğundan, CH_3COO^- ın hidrolizini ihmal edebiliriz ve çözeltinin pH'sını sadece artan NaOH'den gelen OH^- derişimini kullanarak hesaplayabiliriz. Çözeltilerin toplam hacmi (25.0 + 35,0) mL, yani 60,0 mL dir ve buradan OH^- derişimini şöyle hesaplayabiliriz.

$$[OH^-] = \frac{1,00 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{60,0\ \text{mL}} \times \frac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{L}}$$
$$= 0,0167\ \text{mol/L} = 0,0167\ M$$
$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,0167 = 1,78$$
$$pH = 14,00 - 1,78 = 12,22$$

Benzer problem: 16.35.

Alıştırma 100 mL 0,10 *M* nitröz asitin (HNO_2) tamamı 0,10 *M* NaOH çözeltisiyle titre ediliyor. Buna göre, (a) başlangıç çözeltisinin pH'sını, (b) 80 mL baz eklendiği noktadaki pH'yı, (c) dönüm noktasındaki pH'yı, (d) 105 mL baz eklendiği noktadaki pH'yı hesaplayınız.

Kuvvetli Asit- Zayıf Baz Titrasyonları

Kuvvetli bir asit olan HCl ile zayıf bir baz olan NH_3'ün titrasyonunu düşünelim.

$$HCl(suda) + NH_3(suda) \longrightarrow NH_4Cl(suda)$$

veya basitçe yazarsak,

$$H^+(suda) + NH_3(suda) \longrightarrow NH_4^+(suda)$$

Eşdeğerlik noktasında pH, NH_4^+ iyonunun hidrolizinden dolayı, *7'den küçüktür*.

$$NH_4^+(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_3(suda) + H_3O^+(suda)$$

veya daha basit bir ifadeyle:

$$NH_4^+(suda) \rightleftharpoons NH_3(suda) + H^+(suda)$$

Bu titrasyonda, sulu amonyak çözeltısının uçuculuğu nedeniyle, amonyak çözeltisi üzerine bir büretten hidroklorik asidın eklenmesi ile titrasyonun gerçekleştirilmesi daha uygundur. Şekıl 16.6 bu deneyin titrasyon eğrisini göstermektedir.

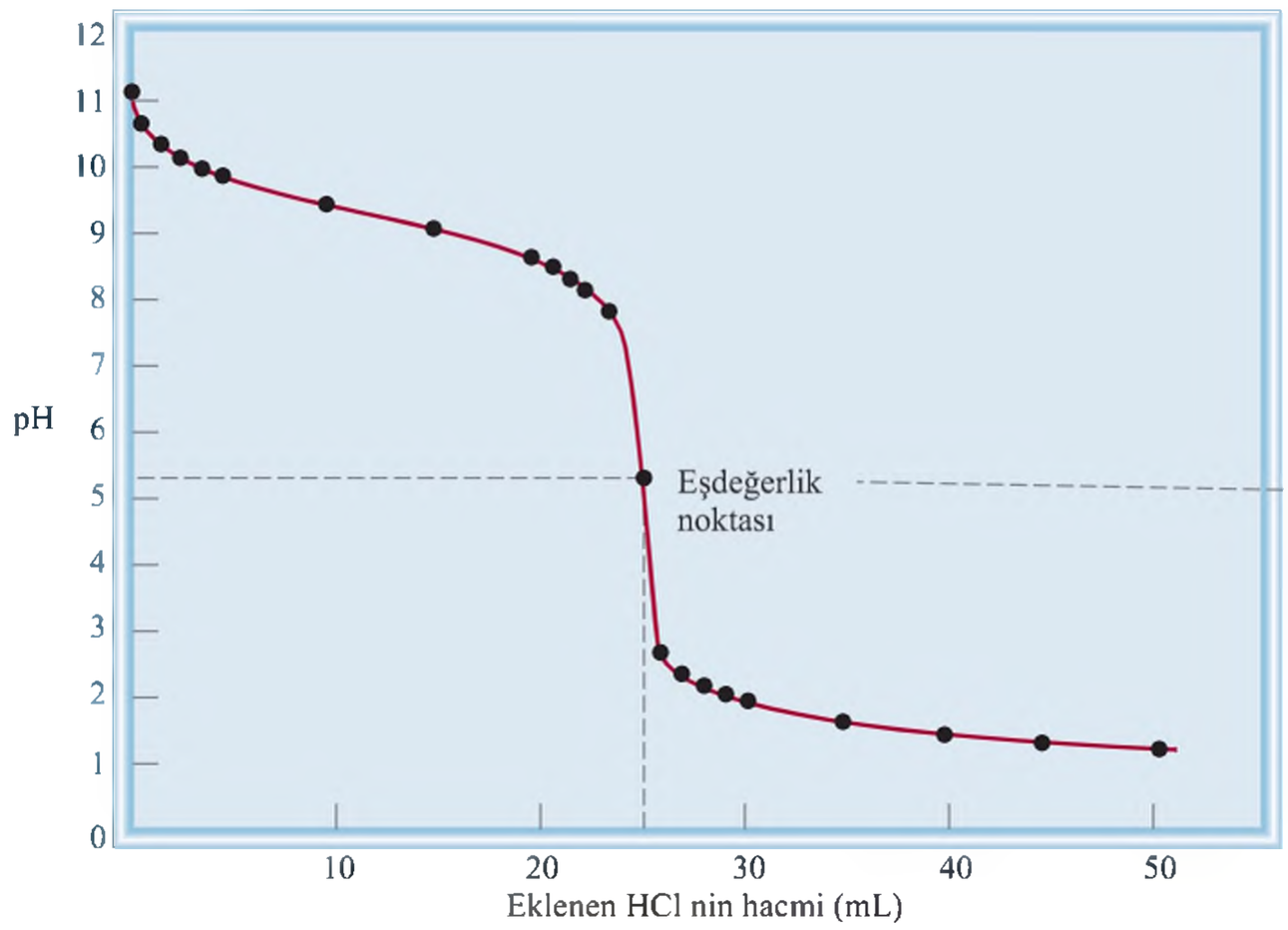
Örnek 16.6

25,0 mL 0,100 M NH_3 çözeltisi 0,100 M HCl çözeltisiyle titre edildiği zaman, eşdeğerlik noktasındaki pH'yı hesaplayınız.

İzlenecek Yol NH_3 ve HCl arasındaki tepkime şöyledir:

$$NH_3(suda) + HCl(suda) \longrightarrow NH_4Cl(suda)$$

(Devamı)



Eklenen HCl hacim (mL)	pH
0,0	11,13
5,0	9,86
10,0	9,44
15,0	9,08
20,0	8,66
22,0	8,39
24,0	7,88
25,0	5,28
26,0	2,70
28,0	2,22
30,0	2,00
35,0	1,70
40,0	1,52
45,0	1,40
50,0	1,30

Şekil 16.6 *Kuvvetli bir asit ile zayıf bir bazın titrasyonunun eklenen titrant hacmine karşı pH profili. Bir buretteki 0,100 M HCl çözeltisi kontrollü olarak erlendeki 25,0 mL 0,100 M NH_3 çözeltisine ilave edilmektedir. Tuz hidroliz olduğu için dönüm noktasında pH 7'den küçüktür.*

Stokiyometrinin 1 mol NH_3 = 1 mol HCl olduğunu görmekteyiz. Eşdeğerlik noktasında, çözeltideki en önemli türler NH_4Cl tuzu (NH_4^+ ve Cl^- iyonlarına ayrışmış şekilde) ve H_2O'dur. Önce oluşan NH_4Cl derişimini belirleriz. Sonra, NH_4^+ iyonu hidroliziyle oluşan pH'yı hesaplarız. Cl^- iyonu kuvvetli bir asit olan HCl'nin eşlenik bazı olduğu için su ile tepkimeye girmez. Suyun iyonlaşmasını da her zamanki gibi ihmal ederiz.

Çözüm 25,0 mL 0,100 *M* çözeltideki NH_3 mol sayısı:

$$25.0\ \text{mL} \times \frac{0.100\ \text{mol NH}_3}{1\ \text{L NH}_3} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} = 2.50 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Eşdeğerlik noktasındaki ilave edilen HCl mol sayısı NH_3 mol sayısına eşittir. Mol sayılarındaki değişmeler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

	$NH_3(su da)$	+	$HCl(su da)$	⟶	$NH_4Cl(su da)$
Başlangıç (mol):	2.50×10^{-3}		2.50×10^{-3}		0
Değişim (mol):	-2.50×10^{-3}		-2.50×10^{-3}		$+2.50 \times 10^{-3}$
Sonuç (mol):	0		0		2.50×10^{-3}

Eşdeğerlik noktasında, asit ve bazın her ikisinini derişimleri sıfırdır. Toplam hacim (25 mL + 25 mL) veya 50 mL'dir. O halde NH_4Cl tuzunun derişimi:

$$[NH_4Cl] = \frac{2.50 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{50.0\ \text{mL}} \times \frac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 0.0500\ \text{mol/L} = 0.0500\ M$$

Eşdeğerlik noktasında çözeltinin pH'sı NH_4^+ iyonunun hidrolizi yardımıyla belirlenir. Bunun için s.699'daki yolu takip ederiz.

(Devamı)

Adım 1: NH_4^+ katyonunun hidrolizini yazalım. NH_3 ve H^+ iyonlarının denge derişimlerini(mol/L), x olarak alalım:

	$NH_4^+(su\text{da})$	⟹	$NH_3(su\text{da})$ +	$H^+(su\text{da})$
Başlangıç (M):	0,0500		0,000	0,000
Değişim (M):	$-x$		$+x$	$+x$
Denge (M):	$(0{,}0500 - x)$		x	x

Adım 2: Çizelge 15.4'den NH_4^+ için K_a değerini alırız:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$5{,}6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0{,}0500 - x}$$

Şu yaklaşımı uygularsak: $0{,}0500 - x \approx 0.0500$, aşağıdaki sonucu elde ederiz.

Yaklaşımın geçerliliğini daima kontrol ediniz.

$$5{,}6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0{,}0500 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}0500}$$

$$x = 5{,}3 \times 10^{-6}\, M$$

Böylece, pH

$$\text{pH} = -\log (5{,}3 \times 10^{-6})$$
$$= 5{,}28$$

olarak bulunur.

Kontrol Çözelti pH'sının asidik olduğuna dikkat ediniz. Bu durum amonyum iyonunun hidrolizinden beklediğimiz bir sonuçtur.

Benzer problem: 16.33.

Alıştırma 50 mL 0.10 M metilaminin (Çizelge 15.4'e bak) 0,20 M HCl çözeltisiyle titrasyonunda eşdeğerlik noktasındaki pH'yı hesaplayınız.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdakı titrasyonların hangisinde veya hangilerinde eşdeğerlik noktasında pH nötür olmayacaktır? (a) HNO_2 ile NaOH, (b) $HClO_4$ ile KOH. (c) HCOOH ile KOH. (d) HNO_3 ile CH_3NH_2.

16.5 Asit-Baz İndikatörleri

Daha önce gördüğümüz gibi eşdeğerlik noktası, başlangıçta çözelti ortamında bulunan H^+ iyonunun mol sayısı kadar OH^- iyonu ilave edildiği noktadır. Bu durumda titrasyonun eşdeğerlik noktasını belirlemek için erlendeki asit üzerine büretten ilave edilen bazın hacminin ne olduğunu tam olarak bilmemiz gerekir. Bunu gerçekleştirmenin bir yolu titrasyonun başlangıcında asit çözeltisine birkaç damla asit-baz indikatörü damlatmaktır. Bölüm 4'den hatırlayacağımız gibi indikatörlerin iyonlaşmış ve iyonlaşmamış biçimleri belirgin olarak farklı renklere sahiptir. Bu iki türden hangisinin baskın olduğu, indikatörün çözündüğü çözeltinin pH'sına bağlıdır. Titrasyonun ***dönüm noktası*** indikatör *renk değiştirdiğinde meydana gelir.* Ancak, tüm indikatörler aynı pH'da renk değiştirmezler. Bu yüzden belirli bir titrasyon için indikatör seçimi, titrasyonda kullanılan asit ve bazın doğasına yani kuvvetli veya zayıf olmalarına bağlıdır. Sayfa 742'de gösterildiği gibi, titrasyon için seçilen uygun bir indikatörle, eşdeğerlik noktasını bu indikatörün renk dönüm noktasından belirleyebiliriz.

Dönüm noktası indikatör renginin değiştiği noktadır. Eşdeğerlik noktası ise nötralizasyonun tam olarak gerçekleştiği yerdir. Eşdeğerlik noktasını deneysel olarak bulmak için, indikatörün renk değiştirdiği dönüm noktasını kullanırız.

Tek protonlu bir zayıf asiti indikator olarak düşünelim ve bu aside HIn diyelim. Etkili bir indikator olabilmesi için HIn ve onun eşlenik bazı In^- belirgin bir şekilde farklı renklere sahip olmalıdır. Çözeltide bu asit az miktarda iyonlaşır.

$$HIn(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + In^-(suda)$$

Eğer indikatör yeterince asidik ortamdaysa, Le Châtelier ilkesine göre yukarıdaki denge sola kayar ve indikatörün baskın rengi iyonlaşmamış türünün (HIn) rengi olur. Diğer taraftan, bazik bir ortamda ise bu denge sağa doğru kayar ve çözeltinin rengi baskın tür olan olan eşlenik bazın (In^-) rengi olacaktır. Yaklaşık bir ifadeyle, bir indikatörün rengini önceden kestirmek için aşağıdaki derişim oranlarını kullanabiliriz:

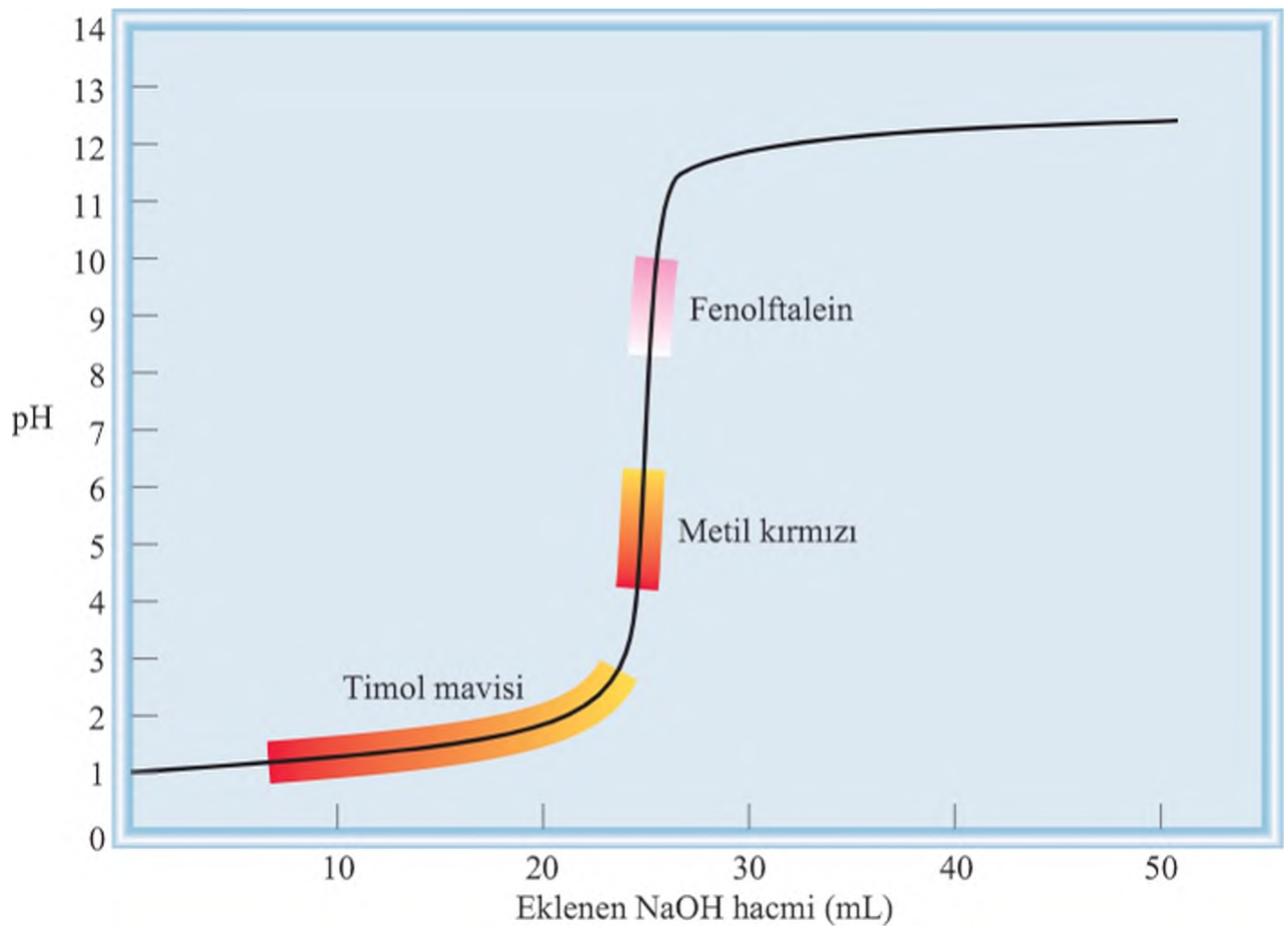
$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10$ asidin (Hln) rengi baskındır.

$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 0{,}1$ eşlenik bazın (In^-) rengi baskındır.

Eğer $[HIn] \approx [In^-]$ ise, bu durumda indikatörün rengi HIn ve In^- nin renklerinin karışımıdır.

İndikatörlerin renk değiştirme aralığı, K_a indikatörün asitlik sabiti olmak üzere $pH = pK_a \pm 1$ olarak verilir.

Bir indikatörün dönüm noktası, belirli bir pH'da değil, daha ziyade dönüm noktasının gerçekleşeceği belirli bir pH aralığındadır. Uygulamada biz indikatörü titrasyon eğrisinin dik kısmında yeralan dönüm noktasını tespit etmek için kullanıyoruz. Çünkü eşdeğerlik noktası, eğrinin dik kısmı boyunca uzanmaktadır. Titrasyonun eşdeğerlik noktası, pH indikatörün renk değiştirdiği aralığa düşmelidir. Kesim 4.6'da fenolftaleinin NaOH ve HCl'in titrasyonu için uygun bir indikatör olduğundan bahsetmiştik. Fenolftalein asidik ve nötral çözeltilerde renksiz fakat bazik çözeltilerde kırmızımsı pembedir. Ölçümler pH < 8,3 olduğunda bu indikatörün renksiz olduğunu göstermiştir. Fakat pH 8,3'ü aştığında renk kırmızımsı pembeye dönmeye başlar. Şekil 16.4'de görüldüğü gibi pH'nın eşdeğerlik noktasının yakınında olması demek. NaOH'ın çok küçük miktarda ilavesi ile (örneğin 0,05 mL, büretten eklenen tek bir damlayı 0,05 mL kabul edelim) çözelti pH'sının hızla yükselmesi anlamına gelir. Fenolftaleinin eş değerlik noktasından daha yüksek pH'da renksizden kırmızımsı pembeye doğru değiştiğinin bilinmesi önemlidir. Eşdeğerlik noktasında böyle bir renk değişimi meydana geldiğinde, eşdeğerlik noktasını belirlemek için bu indikatör kullanılabilir (Şekil 16.7).



Şekil 16.7 *Kuvvetli bir asit ile kuvvetli bir bazın titrasyon eğrisi. Metil kırmızısı ve fenolftalein indikatörlerininin renk değişimleri eğrinin dik yamacında uzandığı için, bunlar ile titrasyonun eşdeğerlik noktası izlenebilir. Titrasyon eğrisinin dik bölgesinde renk değiştirmediği için, timol mavisi indikatörü aynı amaç için kullanılamaz (Çizelge 16.1'e bakınız).*



Şekil 16.8 *Kırmızı lahana özütleri içeren (suda kaynatılan lahanadan elde edilen) çözeltiler, asit ve baz ile etkileştirildiklerinde farklı renkler vermektedir. Çözeltilerin pH'sı soldan sağa doğru artmaktadır.*

Çoğu asit-baz indikatörleri bitki pigmentleridir. Örneğin kırmızı lahanayı doğrayıp suda kaynatmak suretiyle çeşitli pH'larda farklı renkler veren pigmentleri özütleyebiliriz (Şekil 16.8). Çizelge 16.1 asit-baz titrasyonlarında yaygın olarak kullanılan indikatörleri göstermektedir. Titrasyon için belirli bir indikatörün seçimi, titre edilecek asit ve bazın kuvvetine bağlıdır. Örnek 16.7 bu kavramı açıklamaktadır.

Örnek 16.7

Çizelge 16.1'de verilen indikatör veya indikatörlerden hangisi veya hangileri (a) Şekil 16.4, (b) Şekil 16.5, (c) Şekil 16.6'da gösterilen asit-baz titrasyonlarında kullanılabilir?

İzlenecek Yol Belirli bir titrasyon için indikatör seçimi, titrasyon eğrisinde renk değişiminin olduğu dik kısmına denk düşen pH aralığına bağlıdır. Aksi takdirde renk değişimini eşdeğerlik noktasını belirlemek için kullanamayız.

(Devamı)

Çizelge 16.1 Bazı yaygın asit-baz indikatörleri

İndikatör	Renk		pH Aralığı*
	Asitte	Bazda	
Timol mavisi	Kırmızı	Sarı	1,2–2,8
Bromfenol mavisi	Sarı	Mavimsi mor	3,0–4,6
Metil oranj	Turuncu	Sarı	3,1–4,4
Metil kırmızısı	Kırmızı	Sarı	4,2–6,3
Klorfenol mavisi	Sarı	Kırmızı	4,8–6,4
Bromtimol mavisi	Sarı	Mavi	6,0–7,6
Kresol kırmızısı	Sarı	Kırmızı	7,2–8,8
Fenolftalin	Renksiz	Kırmızımsı pembe	8,3–10,0

*pH aralığı, indikatörün asidik renkten bazik renge döndüğü aralık olarak tanımlanmıştır.

Benzer problem: 16.43.

Çözüm (a) Eşdeğerlik noktası yakınında çözeltinin pH'sı ani bir şekilde 4'den 10'a çıkar. Bu yüzden tirasyonda timol mavisi, bromfenol mavisi ve metil oranj dışındaki tüm indikatörlerin kullanılması uygundur.

(b) Burada eğrinin dik kısmı pH 7-10 arasında gözlenir. Bu yüzden uygun indikatörler, kresol kırmızısı ve fenolftaleindir.

(c) Burada pH 3-7 arasında dik kısım gözlenir. Bu yüzden en uygun indikatörler bromfenol mavisi, metil oranj, metil kırmızısı ve klorfenol mavisidir.

Alıştırma Çizelge 16.1'e bakarak aşağıdaki titrasyonlar için hangi indikatör ya da indikatörlerin kullanılabileceğini belirtiniz. (a) CH_3NH_2'e karşı HBr, (b) NaOH'e karşı HNO_3, (c) KOH'e karşı HNO_2.

Kavramların Değerlendirilmesi

Bir asit-baz titrasyonunda, hangi koşullarda dönüm noktası eşdeğerlik noktasını doğru olarak gösterir?

16.6 Çözünürlük Dengeleri



İnsan kalın bağırsağının $BaSO_4$ kullanılarak görüntülenmesi.

Çökelme tepkimeleri sanayide, ilaç sektöründe ve günlük yaşamda geniş bir öneme sahiptir. Örneğin, sodyum karbonat, Na_2CO_3, gibi çoğu endüstriyel kimyasallarının hazırlanması çökelme tepkimelerini kullanmayı gerektirir. Yapısında hidroksiapatit [$Ca_5(PO_4)_3OH$] bulunan diş minesinin asidik ortamda çözünmesi diş çürümesine yol açar. Az çözünür bir bileşik olan baryum sülfat ($BaSO_4$), X-ışınlarını geçirmez özellikte olup, sindirim sistemi rahatsızlıklarının teşhisinde kullanılır. Sarkıt ve dikitleri oluşturan kalsiyum karbonat ($CaCO_3$), çökelme tepkimesi ile meydana gelir.

Suda iyonik bileşiklerin çözünürlüğünü tahmin etmek için genel kurallar kesim 4.2'de verilmişti. Çözünürlük kuralları, bazı yararlı bilgiler sağlamasına rağmen verilen iyonik bileşiğin suda hangi miktarda çözüneceği hakkında bize nicel bilgi sağlamaz. Nicel bir yaklaşım geliştirmek için kimyasal denge hakkında önceden bildiğimiz şeylerle başlamalıyız. Aksi belirtilmedikçe aşağıdaki tartışmalarda çözücü sudur ve sıcaklık 25 °C'dır.

Çözünürlük Çarpımı

Gümüş klorürün doymuş bir çözeltisini, yani katı gümüş klorür ile dengede olan çözeltisini düşünelim. Bu durumda, çözünürlük dengesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + Cl^-(suda)$$

Gümüş klorür az çözünen bir tuzdur (bak. çizelge 4.2). Suda çözünen az miktarda katı AgCl'ün tamamen Ag^+ ve Cl^- iyonlarına ayrıldığı varsayılır. Bölüm 14'den hatırlayacağımız gibi, heterojen tepkimelerde katının derişimi sabittir. Bu durumda AgCl'ün çözünmesine ilişkin denge sabiti (bak örnek 14.5) aşağıdaki gibi yazabiliriz:

Katının aktifliğinin "bir" olduğunu hatırlayınız (s.633).

$$K_{çç} = [Ag^+][Cl^-]$$

Burada $K_{çç}$ çözünürlük çarpımı sabiti veya daha basit bir ifadeyle *çözünürlük çarpımı* olarak adlandırılır. Genel olarak bir bileşiğin ***çözünürlük çarpımı***, *çözünürlük dengesinde yer alan iyonların molar derişimlerinin katsayıları üstel olarak yazıldıktan sonraki çarpımıdır.*

Her AgCl birimi yalnızca bir Ag^+ iyonu ve bir Cl^- iyonu içerdiğinden, çözünürlük çarpımı ifadesinin yazılması oldukça basittir. Ancak aşağıda verilen çözünürlük dengeleri için bunun yazılması biraz daha farklıdır:

- MgF_2

$$MgF_2(k) \rightleftharpoons Mg^{2+}(suda) + 2F^-(suda) \qquad K_{çç} = [Mg^{2+}][F^-]^2$$

- Ag_2CO_3

$$Ag_2CO_3(k) \rightleftharpoons 2Ag^+(suda) + CO_3^{2-}(suda) \qquad K_{çç} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$$

- $Ca_3(PO_4)_2$

$$Ca_3(PO_4)_2(k) \rightleftharpoons 3Ca^{2+}(suda) + 2PO_4^{3-}(suda) \qquad K_{çç} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

Çizelge 16.2 düşük çözünürlüklü bazı tuzların çözünürlük çarpımlarını göstermektedir. NaCl ve KNO_3 gibi oldukça yüksek $K_{çç}$ değerlerine sahip olan çok çözünür tuzlara çizelgede yer verilmemiştir. Aynı sebepten dolayı çizelge 15.3'de kuvvetli asitlerin K_a değerleri verilmemişti. $K_{çç}$ değeri iyonik bir bileşiğin çözünürlüğünü gösterir. $K_{çç}$ değerinin küçük olması suda daha az çözünen bir bileşik demektir. Bununla

Çizelge 16.2 **Bazı Az Çözünen İyonik Bileşiklerin 25°C'deki Çözünürlük Çarpımları**

Bileşik	$K_{çç}$	Bileşik	$K_{çç}$
Aluminyum hidroksit[$Al(OH)_3$]	$1,8 \times 10^{-33}$	Kurşun (II) kromat (PbC_1O_4)	$2,0 \times 10^{-14}$
Baryum karbonat ($BaCO_3$)	$8,1 \times 10^{-9}$	Kurşun (II) florür (PbF_2)	$4,1 \times 10^{-8}$
Baryum florür (BaF_2)	$1,7 \times 10^{-6}$	Kurşun (II) iyodür (PbI_2)	$1,4 \times 10^{-8}$
Baryum sülfat ($BaSO_4$)	$1,1 \times 10^{-10}$	Kurşun (II) sülfür (PbS)	$3,4 \times 10^{-28}$
Bizmut sülfür (Bi_2S_3)	$1,6 \times 10^{-72}$	Magnezyum karbonat ($MgCO_3$)	$4,0 \times 10^{-5}$
Kadmiyum sülfür (CdS)	$8,0 \times 10^{-28}$	Magnezyum hidroksit [$Mg(OH)_2$]	$1,2 \times 10^{-11}$
Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$)	$8,7 \times 10^{-9}$	Mangan (II) sülfür (MnS)	$3,0 \times 10^{-14}$
Kalsiyum florür (CaF_2)	$4,0 \times 10^{-11}$	Civa (I) klorür (Hg_2Cl_2)	$3,5 \times 10^{-18}$
Kalsiyum hidroksit [$Ca(OH)_2$]	$8,0 \times 10^{-6}$	Civa (II) sülfür (HgS)	$4,0 \times 10^{-54}$
Kalsiyum fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$]	1.2×10^{-26}	Nıkel (II) sülfür (NıS)	$1,4 \times 10^{-24}$
Krom (III) hidroksit [$Cr(OH)_3$]	$3,0 \times 10^{-29}$	Gümüş bromür (AgBı)	$7,7 \times 10^{-13}$
Kobalt (II) sülfur (CoS)	$4,0 \times 10^{-21}$	Gümüş karbonat (Ag_2CO_3)	$8,1 \times 10^{-12}$
Bakır (I) bromür (CuBı)	4.2×10^{-8}	Gümüş klorür (AgCl)	$1,6 \times 10^{-10}$
Bakır (II) iyodür (CuI)	$5,1 \times 10^{-12}$	Gümüş iyodür (AgI)	$8,3 \times 10^{-17}$
Bakır (II) hidroksit [$Cu(OH)_2$]	2.2×10^{-20}	Gümüş sülfat (Ag_2SO_4)	$1,4 \times 10^{-5}$
Bakır (II) sülfur (CuS)	$6,0 \times 10^{-37}$	Gümüş sülfür (Ag_2S)	$6,0 \times 10^{-51}$
Demir (II) hidroksit [$Fe(OH)_2$]	$1,6 \times 10^{-14}$	Stronsuyum karbonat ($SrCO_3$)	$1,6 \times 10^{-9}$
Demir (III) hidroksit [$Fe(OH)_3$]	$1,1 \times 10^{-36}$	Stronsuyum sülfat ($SrSO_4$)	$3,8 \times 10^{-7}$
Demir (II) sülfür (FeS)	$6,0 \times 10^{-19}$	Kalay (II) sülfür (SnS)	$1,0 \times 10^{-26}$
Kurşun (II) karbonat ($PbCO_3$)	$3,3 \times 10^{-14}$	Çinko hidroksit [$Zn(OH)_2$]	$1,8 \times 10^{-14}$
Kurşun (II) klorür ($PbCl_2$)	$2,4 \times 10^{-4}$	Çinko sülfür (ZnS)	$3,0 \times 10^{-23}$

beraber, çözünürlükleri doğrudan karşılaştırmada $K_{çç}$'yi kullanırken AgCl ve ZnS veya CaF_2 ve $Fe(OH)_2$ gibi benzer formüle sahip bileşikler seçilmelidir.

Uyarı notu : Bölüm 15'de (s.672) çözelti derişimlerini içeren hesaplamalarımızda çözünen maddelerin ideal davranış gösterdiğini varsaydık. Ancak bu varsayım her zaman geçerli değildir. Örneğin, baryum florürün bir çözeltisi, serbest Ba^{2+} ve F^- iyonlarına ilave olarak BaF_2 ve BaF^+ gibi nötral ve yüklü iyon çiftlerinin her ikisini de içerebilir. Ayrıca Çizelge 16.2'de verilen iyonik bileşiklerdeki pek çok anyon zayıf asitlerin eşlenik bazıdırlar. Bakır (II) sülfürü (CuS) düşün. S^{2-} iyonu aşağıdaki gibi hidroliz olabilir:

$$S^{2-}(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons HS^-(suda) + OH^-(suda)$$
$$HS^-(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2S(suda) + OH^-(suda)$$

Al^{3+} ve Bi^{3+} gibi oldukça yüklü olan küçük metal iyonları kısım 15.10'da tartışıldığı gibi hidroliz olurlar. İyon çifti oluşumu ve tuz hidrolizinin her ikisi de $K_{çç}$ ifadesinde yer alan iyonların derişimlerini düşürür. Ancak biz burada ideal davranıştan sapma göstermediklerini farz edeceğiz.

Sulu çözeltide bir iyonik katının çözünmesinde şu üç durum sözkonusu olabilir: (1) Çözelti doymamış olabilir. (2) Çözelti doymuş olabilir. (3) Çözelti aşırı doymuş olabilir. Çökelmenin olup olmayacağını tahmin etmek için, denge şartlarına gelmemiş iyon derişimlerinin *iyon çarpımı* (Q) olarak adlandırılan, tepkime oranını (bak. Kesim 14.4) kullanırız. Q'nun iyon derişimleri denge derişimleri değildir, bunun haricinde $K_{çç}$ ile aynı şekle sahip olduğuna dikkat ediniz. Örneğin, Cl^- iyonlarını ve Ag^+ iyonlarını içeren bir çözeltinin iyon çarpımı,

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0$$

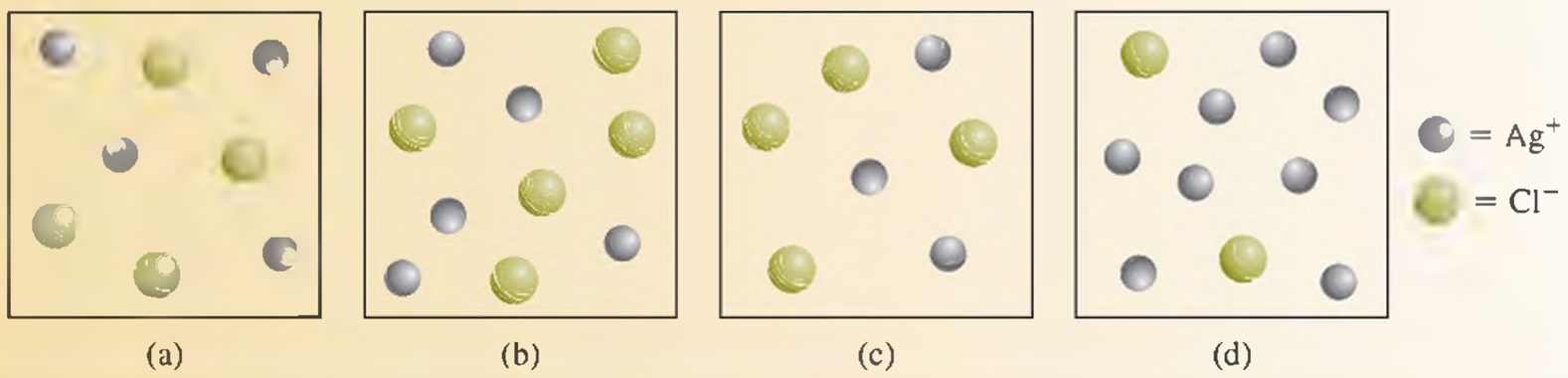
ile verilir. Bu denklemdeki "o" ifadesi, denge derişimlerini değil, başlangıç derişimlerini ifade etmek için kullanılmaktadır. Q ve $K_{çç}$ arasındaki karşılaştırma şöyle yapılabilir:

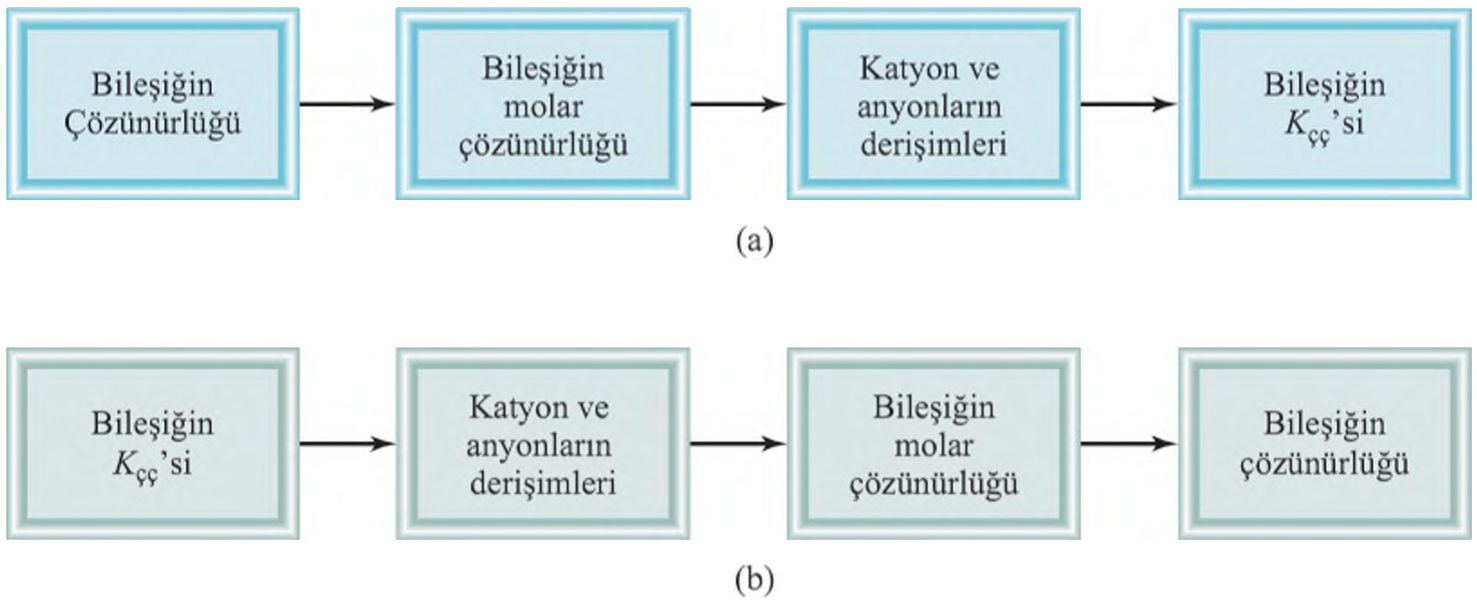
Çözeltinin nasıl oluştuğuna bağlı olarak $[Ag^+]$ derişimi $[Cl^-]$ derişimine eşit olabilir veya olmayabilir.

$Q < K_{çç}$ $[Ag^+]_0[Cl^-]_0 < 1{,}6 \times 10^{-10}$	Doymamış çözeltidir (çökme yok).
$Q = K_{çç}$ $[Ag^+][Cl^-] = 1{,}6 \times 10^{-10}$	Doymuş çözeltidir. (çökme yok)
$Q > K_{çç}$ $[Ag^+]_0[Cl^-]_0 > 1{,}6 \times 10^{-10}$	Aşırı doymuş çözeltidir, iyon derişimleri çarpımı $1{,}6 \times 10^{-10}$ değerine ulaşıncaya kadar çökecektir.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki çizimler, AgCl çözeltilerini göstermekte olup çözünürlüğü etkilemeyen Na^+ ve NO_3^- gibi iyonlar gösterilmemiştir. Eğer (a) AgCl'ün doygun bir çözeltisini gösterirse, diğer çözeltileri doymamış, doymuş ve aşırı doymuş olarak sınıflandırınız.





Şekil 16.9 *(a) çözünürlük verilerinden $K_{çç}$ hesaplanması, (b) $K_{çç}$ verilerinden çözünürlük hesaplanması.*

Çözünürlük ve Molar Çözünürlük

Bir maddenin çözünürlüğünü ifade etmek için şu iki tanım da yapılabilir: 1 litre doymuş çözeltideki çözünen maddenin mol sayısını ifade eden ***molar çözünürlük*** (mol/L) ve 1 litre doymuş çözeltideki çözünenin gram olarak miktarını ifade eden ***çözünürlük*** (g/L) kavramlarıdır. Bu ifadelerin verilen bir sıcaklıkta (genellikle 25°C) doymuş çözeltilerin derişimini ifade ettiği unutulmamalıdır.

Laboratuar çalışmalarında hem molar çözünürlük hemde çözünürlük, her ikisi de kullanılabilir. Şekil 16.9(a)'da gösterilen adımları izleyerek bu çözünürlükleri $K_{çç}$ tayininde kullanabiliriz. Örnek 16.8 bu işlemi göstermektedir.

Örnek 16.8

$CaSO_4$'ın çözünürlüğü, 0,67 g/L olarak bulunmuştur. Buna göre kalsiyum sülfatın $K_{çç}$ değerini hesaplayınız.

İzlenecek Yol $CaSO_4$'ın çözünürlüğü veriliyor ve $K_{çç}$ değerinin hesaplanması isteniyor. Şekil 16.9a' ya göre birim çevirme basamaklarının sırası şu şekildedir:

$$\text{CaSO}_4\text{'ın g/L olarak çözünürlüğü} \longrightarrow \text{CaSO}_4\text{'ın molar çözünürlüğü} \longrightarrow [Ca^{2+}] \text{ ve } [SO_4^{2-}] \longrightarrow \text{CaSO}_4\text{'ın } K_{çç} \text{ değeri}$$

Çözüm $CaSO_4$'ın suda ayrışmasını düşününüz. $CaSO_4$'ın molar çözünürlüğünü (mol/L) "ç" ile ifade edelim.

$$CaSO_4(k) \rightleftharpoons Ca^{2+}(suda) + SO_4^{2-}(suda)$$

Başlangıç (M):		0	0
Değişim (M):	$-s$	$+s$	$+s$
Denge (M):		s	s

$CaSO_4$'ın çözünürlük çarpımı:

$$K_{çç} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = ç^2$$

Önce, 1L çözeltide çözünen $CaSO_4$'ın mol sayısını hesaplayalım.

$$\frac{0{,}67 \text{ g } \cancel{\text{CaSO}_4}}{1 \text{ L çözl.}} \times \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{136{,}2 \text{ g } \cancel{\text{CaSO}_4}} = 4{,}9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = s$$

Çözünürlük dengesine baktığımızda her bir 1 mol $CaSO_4$ için, 1 mol Ca^{2+} ve 1 mol SO_4^{2-} oluştuğunu görüyoruz. Buna göre, dengede:

$$[Ca^{2+}] = 4{,}9 \times 10^{-3} M \quad \text{ve} \quad [SO_4^{2-}] = 4{,}9 \times 10^{-3} M$$

(Devamı)



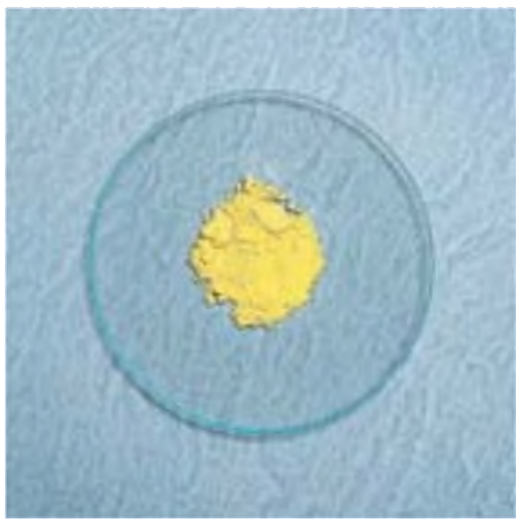
Kalsiyum sülfat boya, seramik ve kağıt üretimi gibi alanlarda nem çekici olarak kullanılır. Hidratlaşmış kalsiyum sülfata Paris plasteri denir ve kemik kırıklarında kalıp dökümünde kullanılır.

olur. Şimdi $K_{çç}$ değerini hesaplayabiliriz.

$$K_{çç} = [Ca^{2-}][SO_4^{2-}]$$
$$= (4{,}9 \times 10^{-3})(4{,}9 \times 10^{-3})$$
$$= 2{,}4 \times 10^{-5}$$

Benzer problem: 16.56.

Alıştırma Kurşun kromatın (PbC_1O_4) çözünürlüğü $4{,}5 \times 10^{-5}$ g/L'dir. Bu bileşiğin çözünürlük çarpımını hesaplayınız?



Gümüş bromür fotoğraf emülsiyonlarında kullanılır.

Bazen, bir bileşiğin $K_{çç}$ değeri verilir ve bu bileşiğin molar çözünürlüğünün hesaplanması istenir. Örneğin, gümüş bromürün (AgBr) $K_{çç}$ değeri, $7{,}7 \times 10^{-13}$'dür. Asit iyonlaşma sabitlerini hesaplarken kullandığımız işlem sırasını, bu bileşiğin molar çözünürlüğünü hesaplarken de kullanabiliriz. İlk olarak, dengede bulunan türleri tanımlarız. Bunlar, Ag^+ ve Br^- iyonlarıdır. AgBr'ün molar çözünürlüğünün "$ç$" (mol/L cinsinden) olduğunu varsayalım. AgBr'ün bir birimi, bir birim Ag^+ ve bir birim Br^- verdiğinden, dengede her iki iyonun yani $[Ag^+]$ ve $[Br^-]$ değerleri $ç$'ye eşittir. Derişimdeki değişimi, aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

	$AgBr(ç) \rightleftharpoons$	$Ag^+(suda)$ +	$Br^-(suda)$
Başlangıç (M):		0,00	0.00
Değişim (M):	$-ç$	$+ç$	$+ç$
Denge (M):		$ç$	$ç$

Çizelge 16.2'yi kullanarak

$$K_{çç} = [Ag^+][Br^-]$$
$$7{,}7 \times 10^{-13} = (ç)(ç)$$
$$ç = \sqrt{7{,}7 \times 10^{-13}} = 8{,}8 \times 10^{-7}\ M$$

Bu nedenle dengede:

$$[Ag^-] = 8{,}8 \times 10^{-7}\ M$$
$$[Br^-] = 8{,}8 \times 10^{-7}\ M$$

Böylece, AgBr'ün de molar çözünürlüğü $8{,}8 \times 10^{-7}$ M'dır.

Örnek 16.9'da bu yaklaşım kullanılmaktadır.



Bakır(II) hidroksit pestisit olarak ve tohumların işlenmesinde kullanılır.

Örnek 16.9

Çizelge 16.2'yi kullanarak, bakır(II) hidroksitin, $Cu(OH)_2$, çözünürlüğünü g/L cinsinden hesaplayınız.

İzlenecek Yol Soruda bize $Cu(OH)_2$'in $K_{çç}$'si verilmiş ve g/L cinsinden çözünürlüğü istenmektedir. Şekil 16.9b' ye göre, birim dönüşüm basamakları sırası ile şöyle olmalıdır.

$Cu(OH)_2$'in $K_{çç}$ değeri ⟶ $[Cu^{2+}]$ ve $[OH^-]$ ⟶ $Cu(OH)_2$'in molar çözünürlüğü ⟶ $Cu(OH)_2$'in g/L cinsinden çözünürlüğü

Çözüm $Cu(OH)_2$'in suda iyonlarına ayrıldığını düşününüz:

	$Cu(OH)_2(k) \rightleftharpoons$	$Cu^{2+}(suda)$ +	$2OH^-(suda)$
Başlangıç (M):		0	0
Değişim (M):	$-s$	$+s$	$+2s$
Denge (M):		s	$2s$

(Devamı)

OH derişiminin, Cu^{2+} derişiminin iki katı olacağına dikkat ediniz. Buradan, $Cu(OH)_2$'in çözünürlük çarpımı

$$K_{çç} = [Cu^{2+}][OH^-]^2$$
$$= (ç)(2ç)^2 = 4ç^3$$

Çizelge 16.2'de verilen $K_{çç}$ değerini kullanarak, $Cu(OH)_2$ in molar çözünürlüğünü buluruz:

$$2{,}2 \times 10^{-20} = 4ç^3$$
$$ç^3 = \frac{2{,}2 \times 10^{-20}}{4} = 5{,}5 \times 10^{-21}$$

Buradan, $$ç = 1{,}8 \times 10^{-7}\ M$$

Soruda çözünürlük g/L biriminde istendiğinden $Cu(OH)_2$'in mol kütlesini ve elde edilen molar çözünürlüğü kullanarak, çözünürlüğü g/L cinsinden hesaplayabiliriz:

$$\text{Cu(OH)}_2\text{'in çözünürlüğü} = \frac{1{,}8 \times 10^{-7}\ \text{mol Cu(OH)}_2}{1\ \text{L çözl.}} \times \frac{97{,}57\ \text{g Cu(OH)}_2}{1\ \text{mol Cu(OH)}_2}$$
$$= 1{,}8 \times 10^{-5}\ \text{g/L}$$

Benzer problem: 16.58.

Alıştırma Gümüş klorürün (AgCl) çözünürlüğünü g/L cinsinden hesaplayınız.

Çözünürlük ile çözünürlük çarpımının birbiri ile bağıntılı olduğunu, Örnek 16.8 ve 16.9 göstermektedir. Eğer bunlardan birini biliyorsak, diğerini hesaplayabiliriz. Ancak her biri ayrı bilgiler içermektedir. Çizelge 16.3 bazı iyonik bileşiklerin molar çözünürlüğü ve çözünürlük çarpımı arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Çözünürlük ve/veya çözünürlük çarpımı ile ilgili hesaplamaları yaparken, şu önemli noktaları unutmamalıyız:

1. Çözünürlük, belli miktardaki su içerisinde doygun çözelti vermek üzere çözünen madde miktarına denir. Çözünürlük dengesi hesaplamalarında, çözünen madde miktarı genelde bir litre çözeltide *gram* cinsinden çözünen olarak ifade edilir. Molar çözünürlük ise, bir litre çözeltideki çözünen maddenin *mol* sayısıdır.
2. Çözünürlük çarpımı bir denge sabitidir.
3. Molar çözünürlük, çözünürlük ve çözünürlük çarpımı tanımlarının hepsi *doymuş çözeltileri* esas alır.

Çizelge 16.3 $K_{çç}$ ve Molar Çözünürlük (ç) Arasındaki İlişki.

Bileşik	$K_{çç}$ Eşitliği	Katyon	Anyon	$K_{çç}$ ve ç İlişkisi
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	ç	ç	$K_{çç} = ç^2;\ ç = (K_{çç})^{\frac{1}{2}}$
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	ç	ç	$K_{çç} = ç^2;\ ç = (K_{çç})^{\frac{1}{2}}$
Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	2ç	ç	$K_{çç} = 4s^3;\ ç = \left(\frac{K_{çç}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
PbF_2	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	ç	2ç	$K_{çç} = 4ç^3;\ ç = \left(\frac{K_{çç}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	ç	3ç	$K_{çç} = 27ç^4;\ ç = \left(\frac{K_{çç}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	3ç	2ç	$K_{çç} = 108ç^5;\ ç = \left(\frac{K_{çç}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$



Bir böbrek taşı

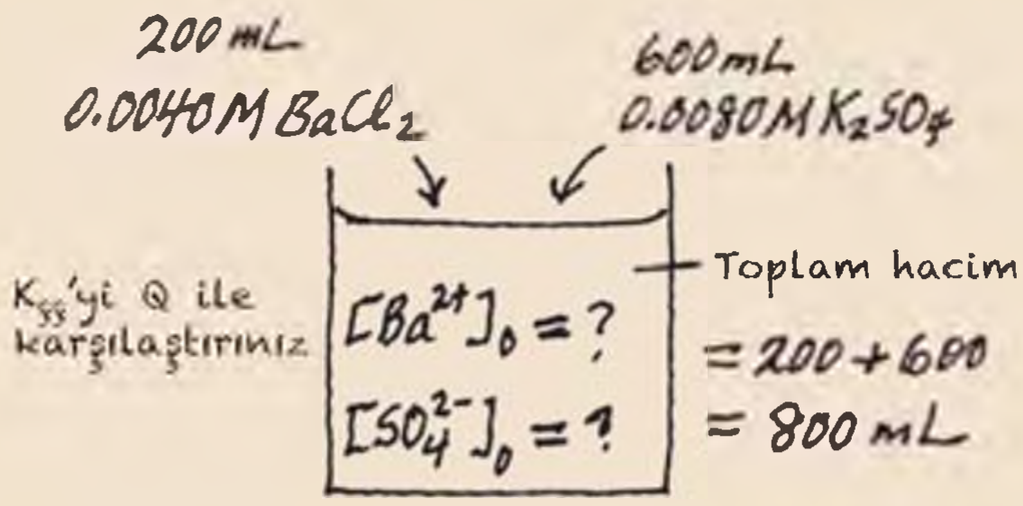
Çökelme Tepkimelerinin Öngörülmesi

İki çözeltiyi karıştırdığımızda veya çözünebilen bir bileşiği diğer bir çözeltiye eklediğimizde çökelek oluşturup oluşturmayacağını, çözünürlük kurallarını (Kesim 4.2 bakınız) ve Çizelge 16.2'de verilen çözünürlük çarpımı değerlerini kullanarak, öngörebiliriz. Bu öngörüler çoğu kez oldukça işimize yarar. Endüstride ve laboratuvar çalışmalarında istenilen çökeleği sağlamak için iyonların derişimleri çarpımı, $K_{çç}$'yi geçecek şekilde ayarlanır. Tıp ile ilgili çalışmalarda çökelti tepkimelerini tahmin etmek önemlidir. Örneğin, genel olarak kalsiyum okzalattan [CaC_2O_4, ($K_{çç} = 2{,}3 \times 10^{-9}$)] oluşan böbrek taşı, insanda çok büyük ağrılara sebep olmaktadır. İnsan kanındaki kalsiyum iyonlarının derişimi yaklaşık 5 mM kadardır (1 mM = 1×10^{-3} M). Pek çok sebzenin içinde (örneğin ıspanak) bulunan okzalik asit, okzalat iyonlarının ($C_2O_4^{2-}$) kaynağını teşkil eder. $C_2O_4^{2-}$ iyonları kalsiyum iyonları ile tepkimeye girerek, suda az çözünen kalsiyum okzalatı oluşturur. Bu da, zamanla böbreklerde büyüyerek böbrek taşına neden olmaktadır. Düzenli yapılan diyetler hastalarda ki böbrek taşı büyümesini azaltabilmektedir. Örnek 16.10 çökelme tepkimelerini öngörmede izlenen adımları göstermektedir.

Örnek 16.10

200 ml 0,0040 M $BaCl_2$ çözeltisi 600 ml 0,0080 M K_2SO_4 çözeltisine ilave ediliyor. Çökelek oluşur mu?

İzlenecek Yol Bir iyonik bileşik çözeltide hangi koşullarda çöker? Burada çözeltideki iyonlar Ba^{2+}, Cl^-, K^+ ve SO_4^{2-}'dır. Çizelge 4.2'deki (s. 122) çözünürlük kurallarına göre, oluşabilecek tek çökelek $BaSO_4$'dır. Başlangıç çözeltilerindeki iyonların mol miktarlarını ve karıştırıldıktan sonraki toplam çözelti hacmini bildiğimizden [Ba^{2+}] ve [SO_4^{2-}] derişimlerini hesaplayabiliriz. Daha sonra, iyon çarpımını, Q, değerini hesaplarız ($Q = [Ba^{2+}]_0[SO_4^{2-}]_0$) ve elde ettiğimiz değeri $BaSO_4$'ın $K_{çç}$ değeri ile karşılaştırırız. Buna göre çökeleğin oluşup oluşmayacağını öngörülebiliriz.



Çözüm Başlangıçtaki 200 mL çözeltide bulunan Ba^{2+} molü şöyle hesaplanır:

$$200 \text{ mL} \times \frac{0{,}0040 \text{ mol } Ba^{2+}}{1 \text{ L soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 8{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol } Ba^{2+}$$

Hacimlerin toplanabilir olduğunu varsayınız.

İki çözeltiyi karşılaştırdığımızda, toplam hacim 800 mL olmaktadır. Buna göre, 800 mL deki Ba^{2+} iyonlarının derişimi şöyle bulunur.

$$[Ba^{2+}] = \frac{8{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L soln}}$$
$$= 1{,}0 \times 10^{-3} \, M$$

(Devamı)

Başlangıçtaki 600 mL çözeltide bulunan SO_4^{2-} iyonlarının molü şöyle hesaplanır:

$$600 \text{ mL} \times \frac{0.0080 \text{ mol } SO_4^{2-}}{1 \text{ L çözl.}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 4{,}8 \times 10^{-3} \text{ mol } SO_4^{2-}$$

Birleştirilen 800 ml çözeltideki SO_4^{2-} iyonlarının derişimi şöyle bulunur.

$$[SO_4^{2-}] = \frac{4{,}8 \times 10^{-3} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L çözl.}}$$
$$= 6{,}0 \times 10^{-3} M$$

Şimdi Q değeri ile $K_{çç}$ değerini karşılaştıralım. Çizelge 16.2'den

$$BaSO_4(k) \rightleftharpoons Ba^{2+}(suda) + SO_4^{2-}(suda) \quad K_{çç} = 1{,}1 \times 10^{-10}$$

$$Q = [Ba^{2+}]_0[SO_4^{2-}]_0 = (1{,}0 \times 10^{-3})(6{,}0 \times 10^{-3})$$
$$= 6{,}0 \times 10^{-6}$$

Q ile $K_{çç}$ kıyaslanırsa.

$$Q > K_{çç}$$

Buna göre çözelti aşırı doymuş bir çözeltidir. Çünkü Q değeri, başlangıçtaki iyon derişimlerinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. Buna göre $BaSO_4$ aşağıdaki denge kurulana kadar çökecektir.

$$[Ba^{2-}][SO_4^{2-}] = 1{,}1 \times 10^{-10}$$

Benzer problem: 16.61.

Alıştırma Eğer 2,00 mL 0,200 M NaOH çözeltisi 1,00 L 0,100 M $CaCl_2$ çözeltisine eklenirse çökelek oluşur mu?

16.7 İyonların Ayrılması ve Ayrımsal Çöktürme

Kimyasal analizde, bazen çözeltideki diğer iyonlar ortamda kalırken bir iyonun çöktürmeyle ortamdan ayrılması istenebilir. Örneğin, potasyum ve baryum iyonlarının her ikisinide içeren bir çözeltiye sülfat iyonu ilavesi yapılırsa, bu işlem $BaSO_4$'ın çöktürülerek ayrılmasına, böylece çözeltiden Ba^{2+} iyonunun çoğunun uzaklaştırılmasına sebep olur. Diğer "ürün" K_2SO_4 ise çok çözünür bir tuzdur ve çözeltide kalır. Çöken $BaSO_4$ daha sonra çözeltiden süzülerek ayrılabilir.

Her iki ürün de az çözünen bileşik olduğu zaman bile, çökelmeyi gerçekleştirecek uygun reaktifleri seçerek bir dereceye kadar ayırmayı başarabiliriz. Cl^-, Br^- ve I^- iyonlarını içeren bir çözeltiyi düşünün. Bu iyonları ayırmak için bir yol, onları çözünmeyen gümüş halojenürlere dönüştürmektir. Yandaki $K_{çç}$ değerlerinin gösterdiği gibi gümüş halojenürlerin çözünürlüğü AgCl'den AgI'ya doğru azalır. Böylece, bu çözeltiye yavaşça gümüş nitrat gibi bir madde ilave edildiği zaman önce AgI çökmeye başlar, onu AgBr ve sonra AgCl izler.

Bileşik	$K_{çç}$
AgCl	$1{,}6 \times 10^{-10}$
AgBr	$7{,}7 \times 10^{-13}$
AgI	$8{,}3 \times 10^{-17}$

Örnek 16.11 sadece ikı iyonun (Cl^- ve Br^-) ayrılmasını açıklamakta olup, ancak çözünürlük farkının çökelek oluşturabildiği ikiden fazla iyon içeren başka çözeltilerede uygulanabilir.



AgCl çökeleğinin (solda) ve AgBr çökeleğinin (sağda) süspansiyonu.

Örnek 16.11

Bir çözelti 0,020 M Cl^- ve 0,020 M Br^- iyonlarını içerir. Cl^- iyonlarını Br^- iyonlarından ayırmak için çözeltiye katı $AgNO_3$ hacim değişimi olmaksızın ilave edilir. AgCl çökmeden, sadece maksimum miktarda AgBr'ün çökmesi için Ag^+ iyonları derişimi (mol/L) ne olmalıdır?

İzlenecek Yol Çözeltideki eklenen $AgNO_3$ tuzu Ag^+ ve NO_3^- iyonlarına ayrışır. Sonra, Ag^+ iyonları AgCl ve AgBr çökeleklerini oluşturmak üzere Cl^- ve Br^- iyonlarıyla birleşir. AgBr daha az çözünür olduğu (AgBr'ün $K_{çç}$'si AgCl'ün $K_{çç}$'sinden küçüktür) için önce çöker. Bu yüzden bu bir ayrımsal çöktürme sorusudur. Cl^- ve Br^- iyonları derişimi bilindiğinden, $[Ag^+]$ derişimini $K_{çç}$ değerlerinden hesaplayabiliriz. $K_{çç}$'nin doygun çözeltiye karşılık geldiğini akıldan çıkarmayımız. Çökmenin başlaması için $[Ag^+]$'nin her durumda doygun çözeltideki derişime ulaşması zorunludur.

Çözüm AgBr'ün çözünürlük dengesi:

$$AgBr(k) \rightleftharpoons Ag^-(suda) + Br^-(suda) \qquad K_{çç} = [Ag^+][Br^-]$$

$[Br^-] = 0{,}020\ M$ olduğu için, AgBr'ün çökmeye başlamasını sağlayacak Ag^+ derişimi şöyle bulunur:

$$[Ag^+] = \frac{K_{çç}}{[Br^-]} = \frac{7{,}7 \times 10^{-13}}{0{,}020} = 3{,}9\ 10^{-11} M$$

Böylece, AgBr'ün çökmeye başlaması için $[Ag^+] > 3{,}9 \times 10^{-11}\ M$ olması gerekir. AgCl'ün çözünürlük dengesi şöyledir:

$$AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + Cl^-(suda) \qquad K_{çç} = [Ag^+][Cl^-]$$

Cl^- iyonunu çöktürecek en küçük derişim:

$$[Ag^+] = \frac{K_{çç}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}6 \times 10^{-10}}{0{,}020} = 8{,}0 \times 10^{-9}\ M$$

O halde, AgCl'ün çökmeye başlaması için $[Ag^+] > 8{,}0 \times 10^{-9}\ M$ olması gerekir.

Cl^- iyonlarını AgCl olarak çöktürmeksizin, Br^- iyonlarının AgBr şeklinde çöktürülmesi için, $[Ag^+]$'nin $3{,}9 \times 10^{-11}\ M$'dan büyük ve $8{,}0 \times 10^{-9}\ M$ dan küçük olması gerekir. $8{,}0 \times 10^{-9}\ M$ $[Ag^+]$ ilavesi ise, Cl^- çökmeden önce maksimum miktarda AgBr eldesi için eklenecek olan miktardır.

Alıştırma AgCl ve Ag_3PO_4'ın çözünürlük çarpımları sırayla 1.6×10^{-10} ve $1{,}8 \times 10^{-18}$ dir. 0,10 mol Cl^- ve 0,10 mol PO_4^{3-} iyonlarını içeren 1,00 L'lik bir çözeltiye hacim değişmeden Ag^+ ilave edildiğinde, (a) AgCl'ün, (b) Ag_3PO_4'ın çökmeye başlaması için gerekli Ag^+ iyonları derişimini (mol/L) hesaplayınız.

Benzer problemler: 16.63, 16.64.

Örnek 16.11 için şu soruyu sormak gerekir; AgCl çökmeye başlamadan hemen önce, çözeltide çökmeden kalmış olan Br^- iyonlarının derişimi nedir? Bu soruya cevap vermek için AgCl'ün çözmeye başlaması için gerekli olan en az $[Ag^+]$ derişimini yani $[Ag^+] = 8{,}0 \times 10^{-9}\ M$ değerini AgBr dengesinde yerine koyarız.

$$[Br^-] = \frac{K_{çç}}{[Ag^+]} = \frac{7{,}7 \times 10^{-13}}{8{,}0 \times 10^{-9}} = 9{,}6 \times 10^{-5}\ M$$

Ag^+ iyonlarının bu kritik derişiminde, çözeltide *çökmeden kalmış olan* Br^- yüzdesi şöyle hesaplanır.

$$\%\ Br^- = \frac{[Br^-]_{çökmeyen}}{[Br^-]_{başlangıç}} \times \%100$$

$$= \frac{9{,}6 \times 10^{-5}\ M}{0{,}020\ M} \times \%100$$

$$= \%0{,}48 \text{ çökmeden kalan } Br^-$$

Buna göre, tam bu noktada, Br^- iyonlarının %99,52 kadar (100–0,48'den hesaplanmıştır.) AgCl çökmeye başlamadan hemen önce AgBr olarak çökmüştür. Bu yöntemle Br^- iyonları Cl^- iyonlarından nicel olarak ayrılabilmektedir.

Kavramların Değerlendirilmesi

Her biri 0,1 M olan Br^-, CO_3^{2-} ve SO_4^{2-} iyonlarını içeren bir çözeltiye yavaşça $AgNO_3$ ilave ediliyor. Hangi bileşik ilk önce çöker ve hangi bileşik en son çöker? (Doygun bir çözelti oluşturacak kadar $[Ag^+]$ derişimini hesaplamak için çöken her bileşiğin $K_{çç}$ değerlerini kullanınız)

16.8 Ortak İyon Etkisi ve Çözünürlük

Kesim 16.2'de asit ve baz iyonlaşmaları üzerine ortak iyonun etkisini incelemiştik. Burada ise çözünürlük ve ortak iyon etkisi arasındaki bağıntıyı inceleyeceğiz.

Buraya kadar, çözünürlük çarpımının bir denge sabiti olduğunu, iyon çarpımı değerinin $K_{çç}$ değerini geçtiği anda, çözeltideki iyonlarının çökelek oluşturmaya başlıyacağını öğrendik. Örneğin, AgCl'ün doymuş çözeltisinde, bilindiği gibi $[Ag^+][Cl^-]$ iyon çarpımı değeri $K_{çç}$ değerine eşit olacaktır. Ayrıca, aralarındaki basit stokiyometriye göre doygun çözeltide $[Ag^+] = [Cl^-]$ olur. Ancak bu eşitlik, bütün durumlar için geçerli değildir.

AgCl ve $AgNO_3$ gibi Ag^+ iyonu ortak olan bir çözeltiyle karşılaştığımızı düşünelim. Bu durumda, az çözünen bir tuz olan AgCl'den ayrışmış olan gümüş iyonlarına ek olarak çok çözünen bir tuz olan $AgNO_3$'dan gelen gümüş iyonları, aşağıdaki kimyasal denklemlerden de görüldüğü gibi ortak iyon etkisi yapacaktır:

$$AgNO_3(k) \xrightarrow{H_2O} Ag^+(sulu) + NO_3^-(sulu)$$

AgCl'ün çözünürlük dengesi

$$AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(sulu) + Cl^-(sulu)$$

Eğer doymuş AgCl çözeltisine $AgNO_3$ ilave edilirse, $[Ag^+]$ miktarındaki bu artış, Q iyon çarpımı değerini çözünürlük çarpımı değerinden daha büyük yapacaktır.

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0 > K_{çç}$$

Bu durumda dengenin tekrar kurulması yani $Q = K_{çç}$ olması için, denge sola doğru kayarak çözeltiden bir miktar daha AgCl çökecek, Le Chatelier ilkesine göre, iyon çarpımı değeri, $K_{çç}$ değerine eşit oluncaya kadar çökelek oluşması sürecektir. Ortak iyon ilave etmenin etkisi çözeltideki tuzun (AgCl) *çözünürlüğünün düşmesine* neden olacaktır. Bu durumda dengede artık $[Ag^+]$ derişiminin $[Cl^-]$ derişimine eşit olmadığına ve $[Ag^+] > [Cl^-]$ olduğuna dikkat ediniz.

Örnek 16.12 çözünürlük üzerine ortak iyon etkisini göstermektedir.

Verilen bir sıcaklıkta, ortak iyon etkisi sadece bileşiğin çözünürlüğünü azaltır. Bir denge sabiti olan çözünürlük çarpımı, çözeltide diğer başka maddeler (ortak iyon gibi) olsa da sabit kalır.

Örnek 16.12

Gümüş klorürün $6,5 \times 10^{-3}$ *M* gümüş nitrat çözeltisindeki çözünürlüğünü (g/L cinsinden) hesaplayınız.

İzlenecek Yol Bu bir ortak-iyon sorusudur. Ag^+ iyonu hem az çözünen AgCl hem de çok çözünen $AgNO_3$ tarafından çözeltiye sağlanan ortak iyondur. Unutulmamalıdır ki, ortak iyonun bulunması AgCl'ün çözünürlüğünü (g/L cinsinden) etkilemektedir. Ancak $K_{çç}$ değeri değişmez. Çünkü, bu bir denge sabitidir.

Çözüm *Adım 1:* Çözeltideki ilgili türler, Ag^+ iyonları (hem AgCl hem de $AgNO_3$'den gelmekte) ve Cl^- iyonlarıdır. NO_3^- iyonları izleyici iyonlar olup dengede yer almaz.

Adım 2: $AgNO_3$, kuvvetli bir elektrolit olduğundan suda kolayca çözünerek iyonlarına ayrışır.

$$AgNO_3(k) \xrightarrow{H_2O} \underset{6,5 \times 10^{-3}\ M}{Ag^+(suda)} + \underset{6,5 \times 10^{-3}\ M}{NO_3^-(suda)}$$

$AgNO_3$ çözeltisindeki AgCl'ün molar çözünürlüğü *ç* olsun. Derişimlerdeki değişimi aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

	$AgCl(k)$	$\rightleftharpoons$	$Ag^+(suda)$	+	$Cl^-(suda)$
Başlangıç (*M*):			$6,5 \times 10^{-3}$		0,00
Değişim (*M*):	$-s$		$+s$		$+s$
Denge (*M*):			$(6,5 \times 10^{-3} + s)$		s

Adım 3:

$$K_{çç} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$1,6 \times 10^{-10} = (6,5 \times 10^{-3} + ç)(ç)$$

AgCl oldukça az çözünen bir bileşik olduğundan ve $AgNO_3$'den gelen Ag^+ iyonları AgCl'ün çözünürlüğünü daha da azaltacağından, *ç* değeri $6,5 \times 10^{-3}$ değeri ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek kadar çok küçük bir değer olmalıdır. Yaptığımız bu yaklaşımı uyguladığımızda, $6,5 \times 10^{-3} + ç \sim 6,5 \times 10^{-3}$ olur ve böylelikle *ç* değerini kolayca bulabiliriz.

$$1,6 \times 10^{-10} = (6,5 \times 10^{-3})ç$$
$$c = 2,5 \times 10^{-8}\ M$$

Adım 4: Dengede,

$$[Ag^+] = (6,5 \times 10^{-3} + 2,5 \times 10^{-8})\ M \approx 6,5 \times 10^{-3}\ M$$
$$[Cl^-] = 2,5 \times 10^{-8}\ M$$

olur ve böylelikle adım 3'de yapmış olduğumuz yaklaşımın geçerli olduğunu görmüş olduk. Tüm Cl^- iyonları AgCl tarafından sağlandığından, $AgNO_3$ çözeltisi içinde çözünen AgCl miktarıda Cl^- değişimine eşit olup $2,5 \times 10^{-8}$ M'dır. AgCl'ün mol kütlesini biliyoruz (143,4 g/mol). Buradan AgCl'ün çözünürlüğünü g/L olarak şöyle hesaplayabiliriz:

$$\text{AgCl'nin } AgNO_3 \text{ içerisindeki çözünürlüğü} = \frac{2,5 \times 10^{-8}\ \text{mol AgCl}}{1\ \text{L çözl.}} \times \frac{143,4\ \text{g AgCl}}{1\ \text{mol AgCl}}$$
$$= 3,6 \times 10^{-6}\ \text{g/L}$$

Kontrol AgCl'ün saf sudaki çözünürlüğü $1,9 \times 10^{-4}$ g/L'dir (Bakınız Örnek 16.9'daki Alıştırma). Ancak $AgNO_3$ bulunan ortamdaki çözünürlüğü (3.6×10^{-6} g/L) önemli derecede azalmıştır. Ayrıca, Le Châtelier ilkesini hatırlayarak çözünürlüğün düşeceğini tahmin edebilirsiniz. Ag^+ iyonlarının eklenmesi, çözünürlük dengesini sola kaydıracağından, AgCl'ün çözünürlüğünün azalması beklenen bir durumdur.

Benzer problem: 16.68.

Alıştırma AgBr'ün a) saf sudaki çözünürlüğünü ve b) 0,0010 M NaBr içerisindeki çözünürlüğünü g/L cinsinden hesaplayınız?

Kavramların Değerlendirilmesi

PbI_2'ün, aşağıda verilen çözeltı çıftlerinden hangisinde daha çok çözüneceğini belirleyiniz: (a) $NaClO_3$(suda) veya NaI (suda). (b) $Pb(NO_3)_2$(suda) veya $Ba(NO_3)_2$(suda).

16.9 pH ve Çözünürlük

Pek çok maddenın çözünürlüğü çözeltının pH'sına da bağlıdır. Magnezyum hıdroksitin çözünürlük dengesini düşününüz:

$$Mg(OH)_2(k) \rightleftharpoons Mg^{2+}(suda) + 2OH^-(suda)$$

Örneğin, OH^- iyonlarının ılavesi pH'yı artırır ve dengeyi sağdan sola doğru kaydırır. Böylece $Mg(OH)_2$'in çözünürlüğü düşer (Bu ortak iyon etkisinin başka bir örneğidir.). Diğer taraftan, H^+ iyonlarının ılavesi pH'yı düşürür ve dengeyi soldan sağa doğru kaydırır. Bu durumda $Mg(OH)_2$'in çözünürlüğü artar. Buna göre, az çözünen bazlar asidık çözeltılerde çözünme eğilimi gösterirler. Benzer şekilde çözünmeyen asitler de bazik çözeltılerde çözünme eğilimı gösterirler.

$Mg(OH)_2$'in çözünürlüğüne pH'nın nicel etkisını araştırmak için önce doygun $Mg(OH)_2$ çözeltisinin pH'sını hesaplayalım. $K_{çç}$'yi aşağıdaki şekılde yazabılırız:

$$K_{çç} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1{,}2 \times 10^{-1}$$

$Mg(OH)_2$'in molar çözünürlüğü $ç$ olsun. Örnek 16.9'daki yolu izleyerek,

$$K_{çç} = (ç)(2ç)^2 = 4ç^3$$
$$4s^3 = 1{,}2 \times 10^{-11}$$
$$ç^3 = 3{,}0 \times 10^{-12}$$
$$ç = 1{,}4 \times 10^{-4}\ M$$

bulunur. Buna göre dengede:

$$[OH^-] = 2 \times 1.4 \times 10^{-4}\ M = 2{,}8 \times 10^{-4} M$$
$$pOH = -\log(2{,}8 \times 10^{-4}) = 3{,}55$$
$$pH = 14{,}00 - 3{,}55 = 10{,}45$$

Buna göre, pH değeri 10.45'den daha küçük bir ortamda, $Mg(OH)_2$'in çözünürlüğü artar. $K_{su} = [H^+][OH^-]$ eşitliğinden beklendiği gibi daha düşük pH daha yüksek $[H^+]$ ve daha düşük $[OH^-]$ anlamına gelir. Sonuç olarak $[OH^-]$ azalacağından denge eşitliğini korumak ıçın daha çok $Mg(OH)_2$ çözünerek $[Mg^{2+}]$ artar. Çözünme süreci ve fazladan ılave edılen H^+ iyonlarının etkisi aşağıdakı gıbi özetlenebilir:

$$Mg(OH)_2(k) \rightleftharpoons Mg^{2+}(suda) + 2OH^-(suda)$$
$$2H^+(suda) + 2OH^-(suda) \rightleftharpoons 2H_2O(s)$$
$$\text{Toplam: } Mg(OH)_2(k) + 2H^+(suda) \rightleftharpoons Mg^{2+}(suda) + 2H_2O(s)$$

Ortamın pH'sı 10,45'den daha büyük olduğunda, $[OH^-]$ daha yüksek olur ve $Mg(OH)_2$ çözünürlüğü (OH^-)'ın ortak iyon etkisinden dolayı azalır.



$Mg(OH)_2$, içeren mağnezyum sütü asit sindirim güçlüğü tedavide kullanılır.

pH. bazık bir anyon içeren tuzların çözünürlüğünü de etkiler. Örneğin, BaF_2'ün çözünürlük dengesını ele alalım.

$$BaF_2(k) \rightleftharpoons Ba^{2+}(suda) + 2F^-(suda)$$

ve

$$K_{çç} = [Ba^{2+}][F^-]^2$$

HF zayıf bir asit olduğundan onun eşlenik bazı, F^-, H^+ iyonuyla etkileşir.

Asidik bir ortamda var olan yüksek $[H^+]$ derişimi aşağıdaki dengeyi soldan sağa doğru kaydıracaktır:

$$H^+(suda) + F^-(suda) \rightleftharpoons HF(suda)$$

Buna göre $[F^-]$ azalırken denge durumunu korumak için $[Ba^{2+}]$ derişimi artmalıdır. Böylece, daha fazla BaF_2 çözünür. Çözünme süreci ve BaF_2'ün çözürülüğüne pH'nın etkisi aşağıdaki gibi özetlenebilir:

$$BaF_2(k) \rightleftharpoons Ba^{2+}(suda) + 2F^-(suda)$$
$$2H^+(suda) + 2F^-(suda) \rightleftharpoons 2HF(suda)$$

Toplam: $$BaF_2(k) + 2H^+(suda) \rightleftharpoons Ba^{2+}(suda) + 2HF(suda)$$

Hıdroliz olmayan anyonları içeren tuzların çözünürlükleri ise pH'dan etkilenmez. Böyle anyonlara örnekler şunlardır: Cl^-, Br^- ve I^-.

Örnek 16.13 ve 16.14, pH'nın çözünürlük üzerine etkisiyle ilgilidir.

Örnek 16.13

Aşağıdaki bileşiklerden hangisi asidik çözeltide suda çözündüğünden daha çok çözünür? (a) CuS, (b) AgCl, (c) $PbSO_4$

İzlenecek Yol Her durumda, tuzun katyon ve anyonlarına ayrışma tepkimesini yazınız. Katyon pozitif yüklü olduğu için H^+ ile tepkimeye girmeyecektir. Anyon eğer sadece zayıf bir asidin eşlenik bazı ise protonla tepkimeye girecektir. Peki, anyonun uzaklaştırılması tuzun çözünürlüğünü nasıl etkileyecektir?

Çözüm (a) CuS'ün çözünürülk dengesi şöyle yazılır.

$$CuS(k) \rightleftharpoons Cu^{2+}(suda) + S^{2-}(suda)$$

Sülfür iyonu zayıf asit HS^- nin eşlenik bazıdır. Bu nedenle S^{2-} iyonu H^+ iyonuyla aşağıdaki gibi tepkimeye girer:

$$S^{2-}(suda) + H^+(suda) \longrightarrow HS^-(suda)$$

Bu tepkime S^{2-} iyonlarını çözünürlük dengesinden uzaklaştırır. Le Châtelier ilkesine göre uzaklaşan S^{2-} iyonlarının yerine yenisinin gelmesi için denge sağa kayacaktır. Böylece, CuS'ün çözünürlüğü artacaktır.

(b) Çözünürlük dengesi:

$$AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + Cl^-(suda)$$

Cl^- iyonları kuvvetli bir asit olan HCl'nin eşlenik bazı olduğu için, AgCl'ün çözünürlüğü bir asit çözeltisi tarafından etkilenmeyecektir.

(c) $PbSO_4$'ın çözünürülük dengesi,

$$PbSO_4(k) \rightleftharpoons Pb^{2+}(suda) + SO_4^{2-}(suda)$$

Sülfat iyonu HSO_4^- zayıf asitinin bir anyonu olduğundan, zayıf bir bazdır. Buna göre SO_4^{2-} iyon H^+ iyonu ile aşağıda verildiği gibi tepkimeye girer:

$$SO_4^{2-}(suda) + H^+(suda) \longrightarrow HSO_4^-(suda)$$

Bu tepkime çözünürlük dengesindeki SO_4^{2-} iyonlarını uzaklaştırır. Le Chatelier ilkesine göre uzaklaşan SO_4^{2-} iyonlarının yerine denge sağa kayarak yenileri gelir. Böylece $PbSO_4$ çözünürlüğü artmış olur.

Benzer problem: 16.72.

Alıştırma Bir asidik çözeltide yandaki bileşiklerin çözünürlüğü artar mı?
(a) $Ca(OH)_2$, (b) $Mg_3(PO4)_2$, (c) $PbBr_2$

Örnek 16.14

0,0030 M $FeCl_2$ çözeltisinden demir (II) hidroksitin çökmeye başlaması için gerekli sulu amonyak çözeltisinin derişimini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Çözeltiden demir (II) hidroksitin çökmesi için $[Fe^{2+}][OH^-]^2$ çarpımının $K_{çç}$'den büyük olması gerekir. Önce, bilinen $[Fe^{2+}]$ ve Çizelge 16.2'deki $K_{çç}$'den $[OH^-]$ derişimini hesaplarız. Bu $Fe(OH)_2$'in doygun çözeltisindeki OH^- derişimidir. Daha sonra, OH^- iyonlarının bu derişimini sağlayacak NH_3 derişimini hesaplarız. Son olarak, hesaplanan değerden daha büyük NH_3 derişimi çözeltiyi aşırı doymuş yapacağından, bu derişim $Fe(OH)_2$ çökmesini başlatacaktır.

Çözüm NH_3 suyla OH^- iyonlarını oluşturmak üzere tepkimeye girerken Fe^{2+} iyonları da $Fe(OH)_2$ oluşturmak için OH^- ile tepkimeye girer. İlgili dengeler şöyledir:

$$NH_3(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + OH^-(suda)$$
$$Fe^{2+}(suda) + 2OH^-(suda) \rightleftharpoons Fe(OH)_2(k)$$

Önce, $Fe(OH)_2$ bileşiğini çökmeye başlatacak OH^- derişimini buluruz. Bunu için,

$$K_{çç} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1.6 \times 10^{-14}$$

yazabiliriz. $FeCl_2$ kuvvetli bir elektrolit olduğu için $[Fe^{2+}] = 0.0030\ M$ yazılabilir ve OH^- şöyle hesaplanır:

$$[OH^-]^2 = \frac{1.6 \times 10^{-14}}{0.0030} = 5.3 \times 10^{-12}$$
$$[OH^-] = 2.3 \times 10^{-6}\ M$$

Sonra, 2.3×10^{-6} M'lık OH^- iyonlarını sağlayacak olan NH_3 derişimini hesaplarız. NH_3'ın başlangıç derişimi (mol/L), x olsun. NH_3'ın iyonlaşmasından oluşan derişimlerdeki değişmeler aşağıdaki gibi olur:

	$NH_3(suda)$	$+ H_2O(s)$	$NH_4^+(suda)$	$+ OH^-(suda)$
Başlangıç (M):	x		0.00	0.00
Değişim (M):	-2.3×10^{-6}		$+2.3 \times 10^{-6}$	$+2.3 \times 10^{-6}$
Denge (M):	$(x - 2.3 \times 10^{-6})$		2.3×10^{-6}	2.3×10^{-6}

Denge derişimlerini iyonlaşma sabitinde yerine koyarsak (Çizelge 15.4'e bakınız):

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$
$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(2.3 \times 10^{-6})(2.3 \times 10^{-6})}{(x - 2.3 \times 10^{-6})}$$

Yukarıdaki eşitlikten x'i çözdüğümüzde aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$x = 2.6 \times 10^{-6}\ M$$

Böylece $Fe(OH)_2$'in çökmesini balatacak NH_3 derişimi $2.6 \times 10^{-6}\ M$'dan biraz daha büyük olmalıdır.

Alıştırma 2,0 mL 0,60 M NH_3 çözeltisi 1,0 L'lük $1.0 \times 10^{-3}\ M$ $ZnSO_4$ çözeltisine ilave edilirse bir çökmenin olup olmayacağını hesapla gösteriniz.

Benzer problem: 16.76.

16.10 Kompleks İyon Dengeleri ve Çözünürlük

Lewis asit ve bazları Kesim 15.12'de anlatılmıştır.

Bir metal katyonunun bir Lewis bazına bağlandığı Lewis asit-baz tepkimeleri kompleks iyonların oluşumuyla sonuçlanır Böylece. ***kompleks iyonu***. *bir veya daha fazla molekülle ya da iyona bağlanmış merkezi bir metal katyonunu içeren iyon, olarak tanımlanabilir*. Komplek iyonlar pek çok kimyasal ve biyolojik olaylar açısından çok önemlidir. Burada, kompleks iyon oluşumunun çözünürlük üzerine etkisi incelenecektir. Bölüm 23'de kompleks iyon kimyasını daha detaylı olarak tartışacağız.

Tam dolu olmayan *d* orbitallerine sahip olduklarından. geçiş metalleri kompleks oluşturmada özel bir eğilime sahiptirler. Bu özellik onların, elektron verici olarak veya Lewis bazı olarak davranan iyonlar veya moleküllerle tepkimelerde Lewis asidi olarak davranmalarını sağlar. Örneğin, kobalt(II) klorürün bir çözeltisi $Co(H_2O)_6^{2+}$ iyonlarının varlığından dolayı pembe renklidir (Şekil 16.10). HCl ilave edildiği zaman $CoCl_4^{2-}$ kompleks iyonunun oluşumundan dolayı çözeltinin rengi maviye döner:

Tanıma göre, $Co(H_2O)_6^{2+}$, bir kompleks iyondur. $Co(H_2O)_6^{2+}$ iyonu hidratlaşmış Co^{2-} iyonunu gösterir.

$$Co^{2+}(suda) + 4Cl^-(suda) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(suda)$$

Bakır(II) sülfat, ($CuSO_4$), mavi bir çözelti oluşturarak suda çözünür. Bu renkten hidrate olmuş bakır(II) iyonları sorumludur. Pek çok diğer sülfatlar örneğin,Na_2SO_4, reksizdirler. Bir $CuSO_4$ çözeltisine *birkaç damla* derişik amonyak çözeltisi ilavesi açık mavi bir çökeleğin yani bakır(II) hidroksit'in oluşumuna sebep olur:

$$Cu^{2+}(suda) + 2OH^-(suda) \longrightarrow Cu(OH)_2(k)$$

Yukarıdaki bu tepkimede OH iyonları amonyak çözeltisinden sağlanır. Eğer daha fazla NH_3 ilave edilirse, bu mavi çökelek yani $Cu(OH)_2$ çökeleği, koyu-mavi $Cu(NH_3)_4^{2+}$ kompleks iyonunun oluşumundan dolayı tekrar çözünür (Şekil 16.11):

$$Cu(OH)_2(k) + 4NH_3(suda) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(suda) + 2OH^-(suda)$$

Buna göre $Cu(OH)_2$'in çözünürlüğünü $Cu(NH_3)_4^{2+}$ kompleks iyonunun oluşumu artırır.

Bir metal iyonunun belirli bir kompleks iyonu oluşturma eğiliminin ölçütlerinden biri, *kompleks iyonun oluluşumu için denge sabiti*'dir. Bu denge sabiti ***oluşum sabiti*** (***K_{ol}***) veya *kararlılık sabiti* olarak da adlandırılır. Daha büyük K_{ol} değeri daha kararlı kompleks iyonu demektir. Çizelge 16.4 kompleks iyonlarının bir kısmının oluşum sabitlerini gösterir.

$Cu(NH_3)_4^{2+}$ kompleks iyonunun oluşumu,

$$Cu^{2+}(suda) + 4NH_3(suda) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(suda)$$



Şekil 16.10 *Sol: Sulu kobalt (II) klorür çözeltisi. Pembe renk, $Co(H_2O)_6^{2+}$ oluşumundan kaynaklanmaktadır. Sağ: HCl çözeltisi eklendikten sonra, $CoCl_4^{2-}$ kompleks iyonu oluşumundan dolayı, çözeltinin rengi maviye döner.*



Şekil 16.11 *Sol: Bakır (II) sülfatın sudaki çözeltisi. Orta: Birkaç damla derişik sulu amonyak çözeltisi damlatıldıktan sonra, açık-mavi $Cu(OH)_2$ çökeleği oluşur. Sağ: Daha fazla derişik sulu amonyak çözeltisi eklendiğinde ise, $Cu(OH)_2$ çökeleği çözünerek, koyu-mavi $Cu(NH_3)_4^{2+}$ kompleks iyonunu oluşturur.*

tepkimesiyle ifade edilebilir. Oluşum sabiti,

$$K_{ol} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 5.0 \times 10^{13}$$

Buna göre K_{ol} değerinin çok büyük olması, kompleks iyonun çözeltide oldukça kararlı olduğunu ve dengedeki bakır(II) iyonlarının çok düşük derişimde olduğunu gösterir.

Örnek 16.15

1L'lik 1.20 *M* NH_3 çözeltisine 0.20 mol $CuSO_4$ ilave ediliyor. Dengedeki, Cu^{2+} iyonlarının derişimi nedir?

İzlenecek Yol NH_3 çözeltisine, $CuSO_4$ eklenmesi kompleks iyon oluşumuna neden olur;

$$Cu^{2+}(suda) + 4NH_3(suda) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(suda)$$

(Devamı)

Çizelge 16.4 25°C'de, Bazı Kompleks İyonların Sulu Çözeltideki Oluşum Sabitleri

Kompleks İyon	Denge İfadesi	Oluşum Sabiti (K_{ol})
$Ag(NH_3)_2^+$	$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	1.5×10^7
$Ag(CN)_2^-$	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	1.0×10^{21}
$Cu(CN)_4^{2-}$	$Cu^{2-} + 4CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-}$	1.0×10^{25}
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$Cu^{2-} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2-}$	5.0×10^{13}
$Cd(CN)_4^{2-}$	$Cd^{2-} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$	7.1×10^{16}
CdI_4^{2-}	$Cd^{2-} + 4I^- \rightleftharpoons CdI_4^{2-}$	2.0×10^6
$HgCl_4^{2-}$	$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$	1.7×10^{16}
HgI_4^{2-}	$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$	2.0×10^{30}
$Hg(CN)_4^{2-}$	$Hg^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}$	2.5×10^{41}
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$Co^{3-} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3-}$	5.0×10^{31}
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$	2.9×10^9

Çizelge 16.4'den, bu tepkimenin oluşum sabitinin (K_{ol}) çok büyük olduğunu görebiliriz. Buna göre, tepkime büyük oranda sağa kayacaktır ve dengedeki Cu^{2+} derişimi çok az miktarda kalacaktır. İyi bir tahminle, neredeyse tüm çözünmüş Cu^{2+} iyonları $Cu(NH_3)_4^{2+}$ kompleksine dönüşecektir. 0.20 mol Cu^{2+} ile kaç mol NH_3 tepkimeye girecektir? Kaç mol $Cu(NH_3)_4^{2+}$ kompleksi oluşacaktır? Dengede, çok az miktarda Cu^{2+} kalacaktır. K_{ol} denge eşitliğini, dengedeki $[Cu^{2+}]$ derişimini bulmak için kuralım.

Çözüm Kompleks iyonu oluşturmak için tüketilen NH_3 miktarı, $4 \times 0{,}20$ mol ya da 0,80 mol'dür. (Dikkat ediniz, başlangıçta çözeltide 0,20 mol Cu^{2+} vardır ve bir Cu^{2+} iyonunun kompleks oluşturması için dört NH_3 molekülüne ihtiyaç vardır.) Buna göre, dengedeki NH_3 derişimi (1,20 − 0,80) mol/L ya da 0,40 *M* olur; $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ise Cu^{2+} nin başlangıç derişimi ile aynı ve 0,20 mol/L yani 0,20 *M* olur. [Cu^{2+} ile $Cu(NH_3)_4^{2+}$ iyonları 1:1 oranındadır.] $Cu(NH_3)_4^{2+}$ geriye doğru çok az ayrıştığından, dengedeki Cu^{2+} derişimine x dersek;

$$K_{ol} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$$

$$5{,}0 \times 10^{13} = \frac{0{,}20}{x(0{,}40)^4}$$

Buradan x değerini çözer ve çözeltinin 1.0 L olduğunu hatırlarsak:

$$x = [Cu^{2+}] = 1{,}6 \times 10^{-13}\ M \text{ bulunur.}$$

Kontrol 0,2 *M* ile karşılaştırıldığında, dengedeki $[Cu^{2+}]$ miktarı çok küçük çıkmıştır. Bu da yapmış olduğumuz yaklaşımı doğrulamaktadır.

Benzer problem: 16.79.

Alıştırma Eğer 2,50 g $CuSO_4$ bileşiği 0.30 M'lık $9{,}0 \times 10^2$ mL NH_3 içerisinde çözülürse Cu^{2+} $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ve NH_3 türlerinin dengedeki derişimleri ne olur?

Aşağıdaki Örnek 16.6'da gösterildiği gibi, kompleks iyon oluşumunun etkisi genel olarak bir maddenin çözünürlüğünü artırmaktır.

Örnek 16.16

AgCl'ün 1.0 *M* NH_3'daki molar çözünürlüğünü hesaplayınız.

İzlenecek Yol AgCl suda çok az çözünebilir.

$$AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + Cl\ (suda)$$

Ag^+ iyonları NH_3 ile kompleks iyon oluşturur. (bkz. Çizelge 16.4)

$$Ag^+(suda) + 2NH_3(suda) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

Bu iki dengeyi birleştirerek net denge tepkimesini elde edebiliriz.

Çözüm *Adım 1.* Başlangıçta çözeltideki türler Ag^+ ve Cl iyonları ve NH_3'tür. Ag^+ ve NH_3 arasındaki tepkimeden $Ag(NH_3)_2^+$ komleks-iyonu oluşur.

(Devamı)

Adım 2: Denge tepkimeleri şöyledir:

$$AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + Cl^-(suda)$$
$$K_{çç} = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}6 \times 10^{-10}$$
$$Ag^+(suda) + 2NH_3(suda) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(suda)$$
$$K_{ol} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1{,}5 \times 10^7$$

Toplam: $AgCl(k) + 2NH_3(suda) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(suda) + Cl^-(suda)$

Toplam tepkimenin denge sabiti K, tek tek tepkimelerin denge sabitlerinin çarpımıdır (bak Kesim 14.2):

$$K = K_{çç}K_{ol} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2}$$
$$= (1{,}6 \times 10^{-10})(1{,}5 \times 10^7)$$
$$= 2{,}4 \times 10^{-3}$$

AgCl'ün molar çözünürlüğünü (mol/L) $ç$ olarak alalım. Kompleks -iyon oluşumu sürecinde derişimlerdeki değişmeleri aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

	$AgCl(k) + 2NH_3(suda) \rightleftharpoons$	$Ag(NH_3)_2^+(suda)$	$+ Cl^-(suda)$
Başlangıç (M):	1,0	0,0	0,0
Değişim (M):	$-2ç$	$+ç$	$+ç$
Denge (M):	$(1{,}0 - 2ç)$	$ç$	$ç$

$Ag(NH_3)_2^+$ için oluşum sabiti oldukça büyük olup gümüş iyonlarının çoğu kompleks içindedir. Amonyak yokken dengede $[Ag^+] = [Cl^-]$'dir. Ancak, kompleks iyon oluşumu sonucu, $[Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-]$ yazabiliriz.

Adım 3:
$$K = \frac{(ç)(ç)}{(1{,}0 - 2ç)^2}$$
$$2{,}4 \times 10^{-3} = \frac{ç^2}{(1{,}0 - 2ç)^2}$$

Her iki tarafın kare kökünü alarak, aşağıdaki sonucu elde ederiz.

$$0{,}049 = \frac{ç}{1{,}0 - 2ç}$$
$$ç = 0{,}045\ M$$

Adım 4. Dengede 1 L'lik 1,0 M NH_3 çözeltisinde 0,045 mol AgCl çözünür.

Kontrol Saf suda AgCl'ün molar çözünürlüğü $1{,}3 \times 10^{-5}$ M'dır. Buna göre, AgCl'ün çözünürlüğü $Ag(NH_3)_2^+$ iyonunun oluşumu ile artmıştır.

Benzer problem: 16.82.

Alıştırma 1,0 M'lık NH_3 çözeltisinde AgBr'ün molar çözünürlüğünü hesaplayınız.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda verilen bileşiklerden hangisi suya ilave edildiğinde CdS'ün çözünürlüğünü artırır? (a) $LiNO_3$, (b) Na_2SO_4, (c) KCN, (d) $NaClO_3$

KİMYA İş Başında

Bir Yumurta Kabuğu Nasıl Oluşur?

Bir tavuk yumurtası kabuğunun oluşumu, doğal bir çökelme olayına verilebilecek büyüleyici bir örnektir.

Yumurta kabuğu ortalama 5 g gelir ve bunun % 40'ı kalsiyumdur. Bir yumurta kabuğundaki kalsiyumun büyük bir kısmı 16 saatlik bir zamanda oluşur. Bu durum kalsiyumun saate 125 mg civarında bir hızla biriktiği anlamına gelir. Gerçekte, hiçbir tavuk bu talebi karşılayacak hızda kalsiyum tüketemez. Bu kasiyumu, yumurta kabuğunun oluşumu için büyük kalsiyum rezervine sahip olan tavuğun uzun kemiklerindeki özel kemik kitleleri sağlar. [Kemiğin inorganik kalsiyum bileşeni, az çözünen bir bileşik olan kalsiyum fosfattır, $Ca_3(PO_4)_2$.] Eğer bir tavuk düşük kalsiyum içeren yemlerle beslenirse, yumurta kabukları gittikçe incelir ve bir yumurtayı oluşturmak için kemiğindeki toplam kalsiyum miktarının %10'unu harcamak zorunda kalabilir! Sürekli kalsiyum yönünden düşük gıda verilirse, sonunda yumurta üretimi durur.

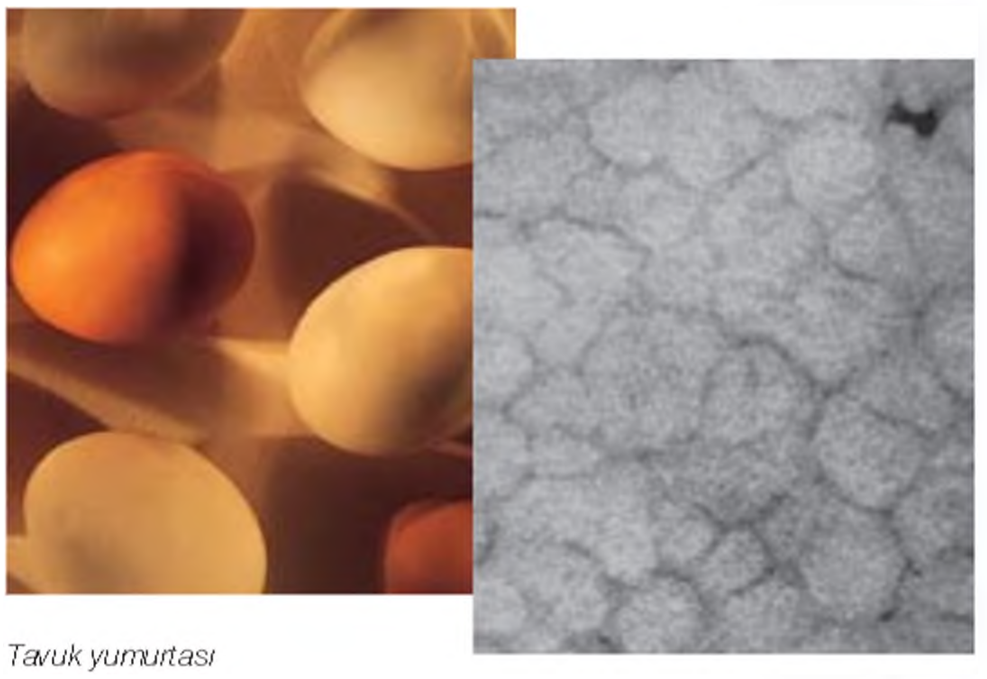
Yumurta kabukları önemli ölçüde, kalsiyum karbonatın ($CaCO_3$) bir kristal şekli olan kalsitten ibarettir. Yumurta kabuğunun ham maddeleri olan Ca^{2+} ve CO_3^{2-} iyonları kabuk bezesine kan vasıtasıyla taşınırlar. Kalsifikasyon olayı bir çökelme tepkimesidir:

$$Ca^{2+}(suda) + CO_3^{2-}(suda) \rightleftharpoons CaCO_3(k)$$

Kanda, serbest Ca^{2+} iyonları proteinlere bağlı kalsiyum iyonlarıyla denge halindedirler. Serbest iyonlar kabuk bezesi tarafından tutulurken, eksilen kalsiyum proteine bağlı kalsiyumun ayrışması ile karşılanır.

Yumurta kabuğu oluşumu için gerekli karbonat iyonları metabolitik bir yan üründür. Metabolizma esnasında üretilen karbon dioksit, karbonik anhidraz enzimi (CA) tarafından karbonik aside (H_2CO_3) dönüştürülür:

$$CO_2(g) + H_2O(s) \xrightleftharpoons{CA} H_2CO_3(suda)$$



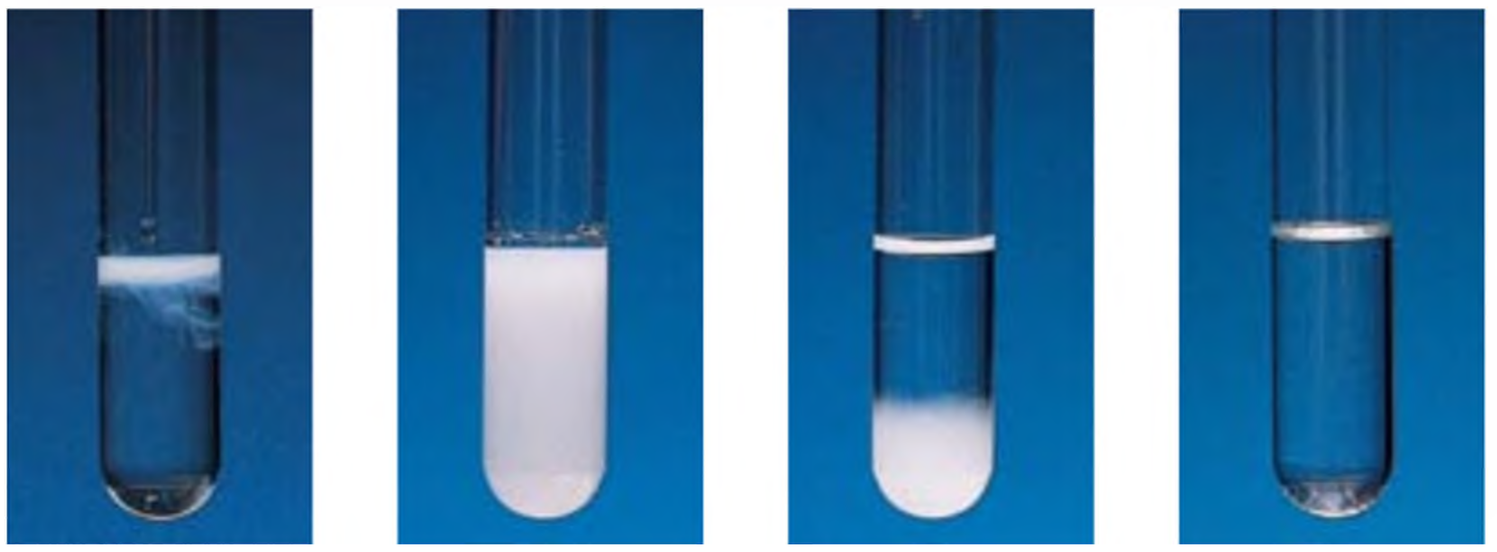
Tavuk yumurtası

Bir yumurta kabuğunun kalsit sütunlarını gösteren X-ışını mikroskop görüntüsü

Karbonik asit karbonat iyonlarına adım adım iyonlaşır:

$$H_2CO_3(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + HCO_3^-(suda)$$
$$HCO_3^-(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + CO_3^{2-}(suda)$$

Tavuklar terlemezler ve bu nedenle kendilerini serinletmek için hızlı hızlı solumaları gerekir. Bu hızlı hızlı soluma ile tavuk bedeninden normal solumaya göre daha çok karbon dioksit atılır. Le Chatelier prensibine göre, soluma ile yukarıdaki CO_2–H_2CO_3 dengesi sağdan sola doğru kayacaktır. Böylece, çözeltideki CO_3^{2-} iyonları derişimi düşerken yumurta kabukları incelecektir. Bu sorunun bir çaresi, sıcak havalarda tavuklara içmeleri için karbonatlı su vermektir. Suda çözünmüş CO_2 tavuğun vücut sıvılarına CO_2 sağlar ve CO_2–H_2CO_3 dengesini sağa doğru kaydırır.



Şekil 16.12 *Soldan sağa: NaCl çözeltisine $AgNO_3$ çözeltisi eklendiğinde AgCl çökeleğinin oluşumu. AgCl çökeleğinin NH_3 ilavesiyle $Ag(NH_3)_2^+$ oluşumuyla çözünmesi.*

Son olarak, hem asit ve hem de bazlarla tepkimeye girebilen ve *amfoterik hidroksitler* olarak adlandırılan bir hidroksit sınıfının olduğunu belirtelim. Örneğin, $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ ve $Cd(OH)_2$ bu tür hidroksitlerdendir. $Al(OH)_3$ asit ve bazlarla aşağıdaki gibi tepkimeye girer:

$$Al(OH)_3(k) + 3H^+(suda) \longrightarrow Al^{3+}(suda) + 3H_2O(s)$$
$$Al(OH)_3(k) + OH^-(suda) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(suda)$$

Bazik bir ortamda $Al(OH)_3$'in çözünürlüğündeki artma. $Al(OH)_3$'in Lewis asidi ve OH^- in Lewis bazı olarak etkimesiyle $Al(OH)_4^-$ kompleks iyonunun oluşumu sonucudur. Diğer amfoterik hidroksitler de benzer şekilde davranır.

Tüm amfoter hidroksitler az çözünen bileşiklerdir.

16.11 Çözünürlük Çarpımı İlkesinin Nitel Analize Uygulanması

Kesim 4.6'da bilinmeyen bir numunedeki iyon miktarını tayin ettiğimiz gravimetrik analiz yöntemini inceledik. Burada kısaca nitel analizi tartışacağız ve çözelti içindeki iyon türlerini belirlemeyi tartışacağız. Aşağıda anlatılacağı gibi bu bölümde katyonların nitel analizi üzerinde duracağız.

Sulu çözeltide kolayca analizi yapılabilen, çok bilinen 20 kadar katyon vardır. Bu katyonları, az çözünen tuzlarının çözünürlük çarpımlarına göre beş gruba ayırabiliriz (Çizelge 16.5). İçeriği bilinmeyen bir çözelti bu katyonlardan hiçbirini ya da 20 iyonun tümünü de içerebilir. Buna göre bu iyonları 5 gruba ayırıp analizi siste-

Çözünürlük çarpımlarını temel alan Çizelge 16.5'deki grupları, elementlerin elektron dizilişlerini esas alan periyodik cetveldeki gruplarla karıştırmayınız.

Çizelge 16.5 Katyonların Çeşitli Çöktürücülerle Çökelme Tepkimelerine Göre Gruplandırılması

Grup	Katyon	Çöktürücü Reaktifler	Az Çözünen Bileşik	$K_{çç}$
1	Ag^+	HCl	AgCl	$1,6 \times 10^{-10}$
	Hg_2^{2+}	↓	Hg_2Cl_2	$3,5 \times 10^{-18}$
	Pb^{2+}	↓	$PbCl_2$	$2,4 \times 10^{-4}$
2	Bi^{3+}	H_2S	Bi_2S_3	$1,6 \times 10^{-72}$
	Cd^{2+}	asit	CdS	8.0×10^{-28}
	Cu^{2+}	çözeltisinde	CuS	$6,0 \times 10^{-37}$
	Sn^{2+}	↓	SnS	$1,0 \times 10^{-26}$
3	Al^{3+}	H_2S	$Al(OH)_3$	$1,8 \times 10^{-33}$
	Co^{2+}	bazik	CoS	$4,0 \times 10^{-21}$
	Cr^{3+}	çözeltide	$Cr(OH)_3$	$3,0 \times 10^{-29}$
	Fe^{2+}	↓	FeS	$6,0 \times 10^{-19}$
	Mn^{2-}	↓	MnS	$3,0 \times 10^{-14}$
	Ni^{2+}	↓	NiS	$1,4 \times 10^{-24}$
	Zn^{2-}	↓	ZnS	$3,0 \times 10^{-23}$
4	Ba^{2-}	Na_2CO_3	$BaCO_3$	$8,1 \times 10^{-9}$
	Ca^{2-}	↓	$CaCO_3$	$8,7 \times 10^{-9}$
	Sr^{2+}	↓	$SrCO_3$	1.6×10^{-9}
5	K^+	Çöktürücü	yok	
	Na^+	reaktifi yok	yok	
	NH_4^+		yok	

matik olarak 1. gruptan 5. gruba kadar sürdürmeliyiz. Bilinmeyen bir çözeltiye eklenen çöktürücü ile bu 20 iyonu ayırmak için genel yönteme bakalım.

- **1. Grup Katyonlar:** Bilinmeyen çözeltiye seyreltik HCl eklendiğinde, sadece Ag^{+}, Hg_2^{2+} ve Pb^{2+} iyonları çözünmeyen klorürler halinde çökerler. Klorürleri çözünür olan diğer iyonlar, çözeltide kalırlar.
- **2. Grup Katyonlar:** Klorürleri halinde çökenler süzmeyle ayrıldıktan sonra, kalan çözelti hidrojen sülfür ile asidik ortamda etkileştirilir. Bu şartlarda, çözeltideki S^{2-} iyonu derişimi ihmal edilebilir. Buna göre metal sülfürlerin çökme tepkimesi aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$M^{2+}(suda) + H_2S(suda) \rightleftharpoons MS(k) + 2H^{+}(suda)$$

Bu çözeltiye asit ilavesi, yukarıdaki dengeyi sola kaydırır. Böylece sadece en az çözünen metal sülfürler, yani $K_{çç}$ değerleri son derece küçük olanlar, çökecektir. Bunlar Bi_2S_3, CdS, CuS ve SnS'dür (bak Çizelge 16.5).

- **3. Grup Katyonlar:** Bu adımda, yukarıdaki çözeltiyi bazik yapmak için sodyum hidroksit ilave edilir. Bazik çözelti içinde, yukarıda verilen denge sağa kayar. Bu durumda çözünürlüğü daha büyük olan sülfürler (CoS, FeS, MnS, NiS ve ZnS) hemen çöker. Al^{3+} ve Cr^{3+} iyonları, sülfürleri olarak çökmekten ziyade, hidroksitleri çok az çözündüğü için genellikle hidroksitleri $Al(OH)_3$ ve $Cr(OH)_3$ olarak çökerler. Çözünmeyen sülfürler ve hidroksitleri ayırmak için çözelti süzülür ve süzüntü 4. Grup katyon analizine saklanır.
- **4. Grup Katyonlar:** Çözeltiden bütün gruplar yani 1., 2., ve 3. grup katyonlar süzülerek uzaklaştırıldıktan sonra, Ba^{2+}, Ca^{2+} ve Sr^{2+} iyonlarını, $BaCO_3$, $CaCO_3$, ve $SrCO_3$ olarak çöktürmek için bazik çözeltiye sodyum karbonat ilave edilir. Bu çökelekler de çözeltiden süzülerek ayrılır.
- **5. Grup Katyonlar:** 4. Gruptan kalan süzüntüde geriye kalması muhtemel katyonlar Na^{+}, K^{+} ve NH_4^{+} iyonlarıdır. NH_4^{+} varlığı sodyum hidroksit ilavesiyle belirlenebilir:

$$NaOH(suda) + NH_4^{+}(suda) \longrightarrow Na^{+}(suda) + H_2O(s) + NH_3(g)$$

Yukarıdaki tepkimede açığa çıkan amonyak gazı hem kendine özgü kokusuyla hem de çözelti üzerinde bir parça ıslak kırmızı turnosol kağıdı tutulduğunda (temas ettirmekle değil) kağıdı maviye çevirmesiyle belirlenir. Na^{+} ve K^{+} iyonlarının varlığı genellikle alev testi yapılarak doğrulanır. Bunun için bir parça platin tel seçilir(çünkü platin inerttir) ve platin tel çözeltiyle ıslatılır, Bunsen bekinin alevi üzerinde tutulur. Bu şekilde yapılan deneyde her bir metal iyonu kendine özgü renk verir. Örneğin, Na^{+} iyonları tarafından yayılan renk sarı, K^{+} iyonlarının mor ve Cu^{2+} iyonlarının yeşildir (Şekil 16.13).

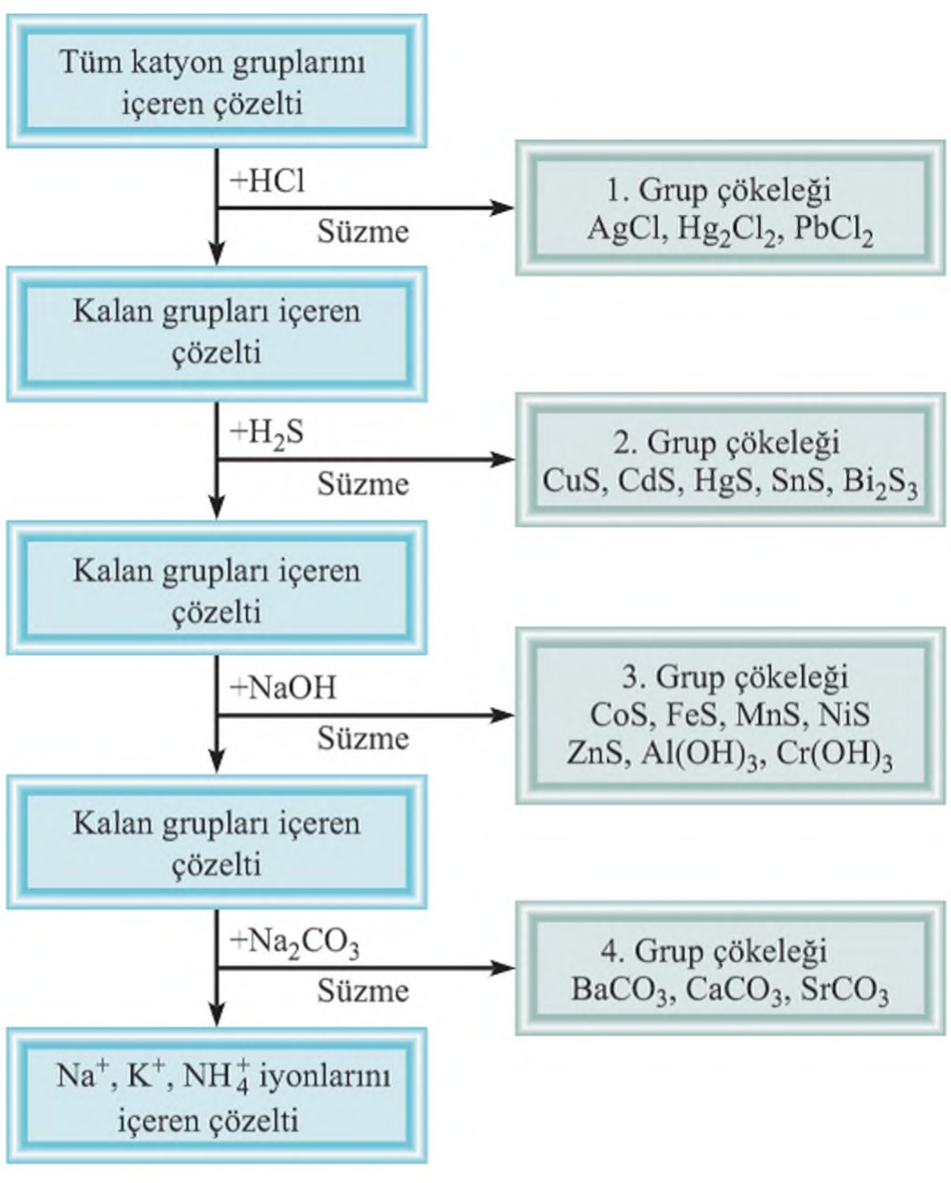
3. Grupta NaOH ve 4.grupta Na_2CO_3 eklenmiş olduğundan Na^{+} iyonları için alev testi orijinal çözelti kullanılarak yapılır.

Katyonların nitel analizlerinde ayırmayı içeren akış şeması Şekil 16.14'de özetlenmiştir.

Nitel analizde iki noktaya dikkat edilmelidir. Birincisi, metal iyonlarının gruplara ayrılması mümkün olan en iyi seçicilikte olmalıdır. Başka bir ifadeyle, çöktürücü olarak eklenen anyonlar en az sayıda katyonu çöktürmelidir. Yani çöktürücü sınırlı sayıda katyona özgü olmalıdır. Örnek olarak 1. grupta yer alan bütün katyonlar da tıpkı 2. ve 3. gruplar gibi çözünmeyen sülfür çökelekleri oluşturduğundan, eğer çözelti en başta H_2S ile muamele edilseydi, çözeltide yedi değişik sülfür çökebilirdi (1. Grup ve 2. Grup sülfürler). Bu durum ayırmayı güçleştireceğinden, arzu edilmeyen bir işlemdir. İkincisi, katyonları ayırma işlemi her bir basamakta mümkün olduğunca tam olarak yapılmalıdır. Örneğin, katyon içeriği bilinmeyen bir çözeltiye 1. Grup katyonlarının tümünü ayırmak için yeteri kadar HCl ilave etmezsek, tam olarak ayrılmayan 1. Grup katyonları süzüntüyle 2. Gruba geçer ve bu grup katyonlarıyla beraber çözünmeyen sülfürler olarak çökerler. Bu durum kimyasal analizlerin diğer basamaklarında girişimlere neden olur ve yanlış sonuçlar bulmamıza yol açar.



Şekil 16.13 *Soldan sağa: lityum, sodium, potasyum ve bakırın alev renkleri.*



Şekil 16.14 *Nitel analiz ile katyonların ayrılması için akış şeması.*

Anahtar Eşitlikler

$$pK_a = -\log K_a \qquad (16.3)$$

$p K_a$'nın tanımı.

$$pH = pK_a + \log = \frac{[\text{Eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} \qquad (16.4)$$

Henderson-Hasselbalch eşitliği.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Ortak iyon etkisi bir zayıf asidin veya bir zayıf bazın iyonlaşmasını bastırma eğilimindedir. Bu durum Le Châtelier prensibiyle açıklanabilir.
2. Bir tampon çözelti, bir zayıf asit ve onun zayıf eşlenik bazından (bir tuz tarafından sağlanır) ya da bir zayıf baz ve onun zayıf eşlenik asitinden oluşur. Tampon çözeltiye küçük bir miktar asit ya da baz ilavesi durumunda çözeltinin pH'sı neredeyse aynı kalır. Tampon sistemleri vücut sıvılarının pH'sını korumak için hayati bir rol oynar.
3. Asit–baz titrasyonlarında eşdeğerlik noktası pH'sı, nötürleşme sonucu oluşan tuzun hidrolizine bağlıdır. Kuvvetli asit–kuvvetli baz titrasyonlarında eşdeğerlik noktası pH'sı 7 dir; zayıf asit–kuvvetli baz titrasyonlarında eşdeğerlik noktası pH' sı 7'den daha büyüktür; kuvvetli asit–zayıf baz titrasyonlarında ise eşdeğerlik noktası pH'sı 7'den daha küçüktür. Asit–baz indikatörleri, nötürleşme tepkimelerinde dönüm noktasında renk değiştiren zayıf organik asitler ya da bazlardır.
4. Asit-baz indikatörleri bir asit baz nötralizasyon tepkimesinde eşdeğerlik noktası yakınında renk değiştiren zayıf organik asitler veya bazlardır.
5. Çözünürlük çarpımı ($K_{çç}$), çözünmemiş bir katı ve çözeltideki iyonları arasındaki dengeyi belirtir. Çözünürlük $K_{çç}$'den bulunabilir, bunun tersi de geçerlidir.
6. Ortak iyonun varlığı az çözünen bir tuzun çözünürlüğünü azaltır.
7. Bazik anyonlar içeren az çözünen tuzların çözünürlüğü hidrojen iyonu derişimi arttıkça artar. Anyonu kuvvetli asitlerden gelen tuzların çözünürlüğü pH'dan etkilenmez.
8. Kompleks iyonlar, metal katyonları ile Lewis bazının birleşmesiyle oluşur. Kompleks oluşum sabiti K_{ol}, bir kompleks iyonunun oluşabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çözünmeyen bir maddenin çözünürlüğü kompleks iyon oluşumuyla arttırabilir.
9. Nitel analiz çözeltideki katyonlar ve anyonların belirlenmesidir.

Anahtar Kelimeler

Tampon çözelti, s. 726
Ortak iyon etkisi, s.723
Kompleks iyon, s. 758
Dönüm noktası, s. 741
Oluşum sabiti (K_{ol}), s. 758
Molar çözünürlük, s.747
Nitel analiz, s.763
Çözünürlük, s. 747
Çözünürlük çarpımı ($K_{çç}$), s. 745

Sorular ve Problemler†

Ortak İyon Etkisi

Tarama Soruları

16.1 Ortak iyon etkisinin bir çözeltinin pH'sını nasıl etkilediğini Le Châtelier ilkesini kullanarak açıklayınız.

16.2 Aşağıdaki ilavelerin her birinin pH üzerine etkisinin nasıl olduğunu (artar, azalır, değişmez şeklinde) tanımlayınız: (a) bir asetik asit çözeltisine potasyum asetat ilavesi; (b) bir amonyak çözeltisine amonyum nitrat ilavesi; (c) bir formik asit (HCOOH) çözeltisine sodyum format (HCOONa) ilavesi; (d) bir hidroklorik asit çözeltisine potasyum klorür ilavesi; (e) bir hidroiyodik asit çözeltisine baryum iyodür ilavesi.

16.3 Zayıf bir asidin pK_a'sını tanımlayınız. Asidin kuvveti ve pK_a arasındaki ilişki nedir? Zayıf bir baz için aynı şeyi yapınız.

16.4 Tek protonlu HA ve HB asitlerinin pK_a'ları sırayla 5.9 ve 8,1'dir. Bunlardan hangisi daha kuvvetli asittir?

Problemler

16.5 Verilen şu çözeltilerin pH'sını belirleyiniz: (a) 0.40 M CH_3COOH çözeltisi, (b) 0,40 M CH_3COOH ve 0,40 M CH_3COONa'dan meydana gelen bir çözelti.

16.6 Verilen şu çözeltilerin pH'sını belirleyiniz: (a) 0.20 M NH_3 çözeltisi, (b) 0,20 M NH_3 ve 0,30 M NH_4Cl'den meydana gelen bir çözelti.

Tampon Çözeltiler

Tarama Soruları

16.7 Tampon çözelti nedir? Bir tampon çözeltinin bileşenleri nelerdir?

† Bütün problemlerde sıcaklık 25°C kabül edilecektir.

16.8 Aşağıdakilerden hangisi en yüksek tampon kapasitesine sahiptir? (a) 0.40 *M* CH_3COONa/0.20 *M* CH_3COOH, (b) 0.40 *M* CH_3COONa/0.60 *M* CH_3COOH, ve (c) 0.30 *M* CH_3COONa/0.60 *M* CH_3COOH.

Problemler

16.9 Aşağıdakilerden hangilerinin bir tampon olarak sınıflandırılabileceğini belirtiniz: (a) KCl/HCl. (b) $KHSO_4$/H_2SO_4 (c) Na_2HPO_4/NaH_2PO_4, (d) KNO_2/HNO_2

16.10 Aşağıdakilerden hangilerinin bir tampon olarak sınıflandırılabileceğini belirtiniz: (a) KCN/HCN, (b) $Na_2SO_4/NaHSO_4$, (c) NH_3/NH_4NO_3, (d) NaI/HI.

16.11 0.15 *M* NH_3/0.35 *M* NH_4Cl'den meydana gelen tampon sisteminin pH'sını hesaplayınız.

16.12 Aşağıda verilen tampon çözeltilerin pH'larını hesaplayınız. (a) 2.0 *M* CH_3COONa/2.0 *M* CH_3COOH, (b) 0.20 *M* CH_3COONa/0.20 *M* CH_3COOH. Hangisi daha etkili bir tampondur? Neden?

16.13 Bikarbonat-karbonik asit tamponunun pH değeri 8.00'dır. Karbonik asit (H_2CO_3)derişiminin bikarbonat iyonları (HCO_3^-) derişimine oranını hesaplayınız.

16.14 0.10 *M* Na_2HPO_4/0.15 *M* KH_2PO_4 tamponunun pH'sı nedir?

16.15 Sodyum asetat-asetik asit tamponunun pH'sı 4.50'dir. Buna göre $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ oranını hesaplayınız.

16.16 Kan plazmasının pH'sı 7.40'dır. Bunu sağlayan tampon esas olarak HCO_3^-/H_2CO_3 olduğuna göre, $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ oranını hesaplayınız. Bu tampon, baz veya asit ilavelerinden hangisine karşı daha dayanıklıdır?

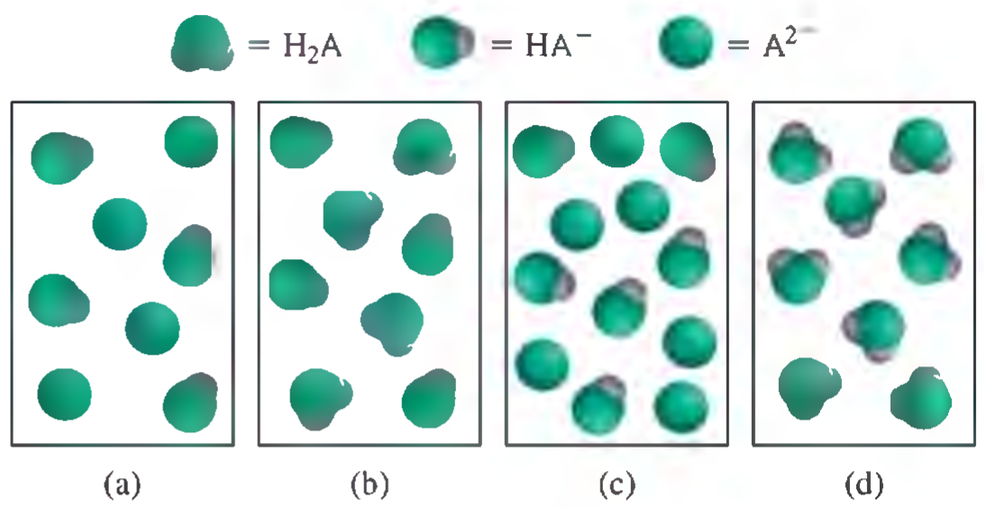
16.17 0.20 *M* NH_3/0.20 *M* NH_4Cl tamponun pH'sını hesaplayınız. Bu tamponun 65.0 mL'sine 0.10 M HCl'den 10 mL ilave edeldiğinde tamponun pH'sı ne olur?

16.18 1.00 *M* CH_3COONa/1.00 *M* CH_3COOH tamponunun 1.00 L'sine (a) 0.080 mol NaOH ilave edilmeden ve edildikten sonra kı (b) 0.12 mol HCl ılave edilmeden ve edildikten sonraki pH'larını hesaplayınız. (Hacim değişimi olmadığını kabul ediniz.)

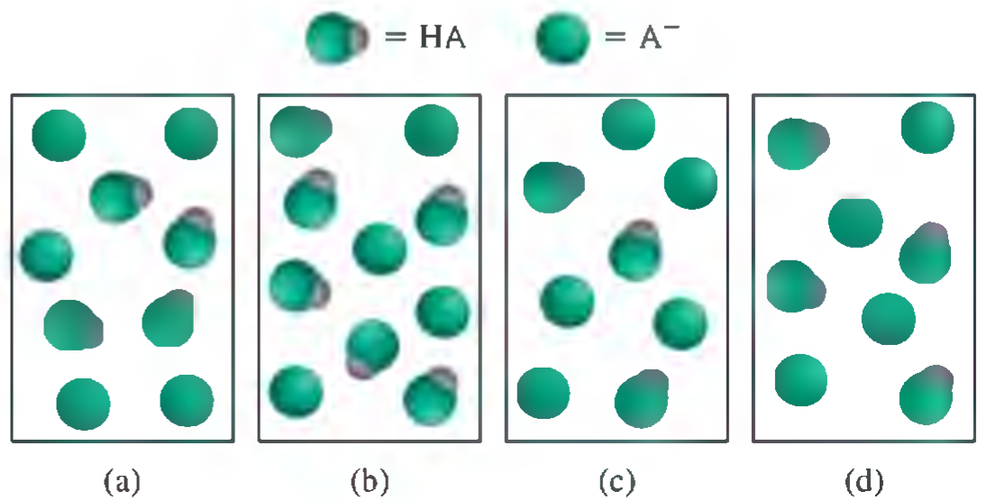
16.19 İki protonlu bir asit olan H_2A'nın iyonlaşma sabitleri sırasıyla: $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-3}$ ve $K_{a2} = 2.5 \times 10^{-6}$ dır. pH'sı 5.80 olan bir tampon çözeltisi hazırlamak için hangi asit-baz çiftini seçersiniz? $NaHA/H_2A$ veya $Na_2A/NaHA$?

16.20 Bir öğrenci pH = 8.60 olan bir tampon çözelti hazırlamak istiyor. Şu zayıf asitlerden hangisini seçmelidir: Neden? HA ($K_a = 2.7 \times 10^{-3}$), HB ($K_a = 4.4 \times 10^{-6}$) veya HC ($K_a = 2.6 \times 10^{-9}$).

16.21 Yukarıda gösterilen çizimler bir veya daha çok bileşik içerir : H_2A, NaHA, ve Na_2A. Burada H_2A zayıf iki protonlu bir asittir. (1) Hangi çözeltiler tampon çözeltidir? (2) En etkili tampon çözelti hangisidir? Su molekülleri ve Na^+ iyonları basitlik için ihmal edilmiştir.



16.22 Aşağıda gösterilen çizimler bir zayıf asit olan HA (p*K*a = 5.00) ve onun sodyum tuzu olan NaA içeren çözeltileri temsil etmektedir. (1) Çözeltilerin pH'sını hesaplayınız. (2) (a)'daki çözeltiye 0.1 mol H^+ ilavesinden sonra çözeltinin pH'sı ne olur? (3) (d)'deki çözeltiye 0.1 mol OH^- ilavesinden sonra çözeltinin pH'sı ne olur? Her küreyi 0.1 mol olarak kabul ediniz.



16.23 1.8 *M* asetik asit ve 1.2 *M* sodyum asetat içeren bir tampon çözeltiye mol olarak ne kadar NaOH ilave edilmeli ki pH'sı 5.22 olan bir tampon çözelti elde edilsin? Hacmin sabit kaldığını varsayınız.

16.24 0.84 M amonyak ve 0.96 M amonyum klorür içeren bir tampon çözeltiye mol olarak ne kadar HCl ilave edilmeli ki pH'sı 8.56 olan bir tampon çözelti elde edilsin? Hacmin sabit kaldığını varsayınız.

Asit-Baz Titrasyonları

Tarama Soruları

16.25 Bir asit-baz titrasyonunuda neler olduğunu kısaca tanımlayınız.

16.26 Aşağıdaki asit-baz titrasyonları için titrasyon eğrilerini oluşturunuz: (a) HCl'e karşı NaOH, (b) HCl'e karşı CH_3NH_2, (c) CH_3COOH'a karşı NaOH. Her durumda, bir erlendeki aside baz ilave edilir. Grafiğinizi *y*-eksenine *pH* ve *x*-eksenine ilave edilen bazın hacmini koyarak gösterebilirsiniz.

Problemler

16.27 0.2688 gram tek protonlu bir asit 0.08133 *M* KOH çözeltisinin 16.4 mL'sini nötürleştiriyor. Asitin mol kütlesini hesaplayınız.

16.28 İki protonlu bir asitin 5.00 gramı suda çözülüp hacmi 250 mL'ye tamamlanıyor. Bu çözeltinin 25.0

mL'sinin nötürleştirilmesinde 1,00 M'lık KOH çözeltisinden 11.1 mL gerekli olduğuna göre asitin mol kütlesini hesaplayınız. Asitin her iki protonunun da titre edildiğini kabul ediniz.

16.29 Bir titrasyon deneyinde, 0.500 M 12.5 mL H_2SO_4 çözeltisi 50,0 mL NaOH çözeltisini nötralleştiriyor. NaOH çözeltisinin derişimi nedir?

16.30 Bir titrasyon deneyinde, 0,883 M 20,4 mL HCOOH çözeltisi 19.3 mL $Ba(OH)_2$ çözeltisini nötralleştiriyor. $Ba(OH)_2$ çözeltisinin derişimi nedir?

16.31 Bilinmeyen tek protonlu bir asidin 0,1276 gramlık örneği 25,0 mL suda çözülüp 0.0633 *M* NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. Eşdeğerlik noktasına ulaşmak için gereklı baz hacmi 18,4 mL'dir. (a) Asidin mol kütlesini hesaplayınız.(b) Titrasyonda bazdan 10.0 mL ilave edildikten sonra pH 5.87 olarak ölçüldüğüne göre bilinmeyen asidin K_a'sı nedir?

16.32 $5{,}00 \times 10^2$ mL 0.100 *M* CH_3COOH ile 5.00×10^2 mL 0,167 *M* NaOH karıştırılarak bir çözelti hazırlanıyor. H^+, CH_3COOH, CH_3COO^-, OH^- ve Na^+ türlerinin denge derişimlerini hesaplayınız.

16.33 Verilen şu titrasyon için dönüm noktasındaki pH'yı hesaplayınız: 0.20 *M* HCl'e karşı 0,20 *M* metil amin (CH_3NH_2) (bak Çizelge 15.4)

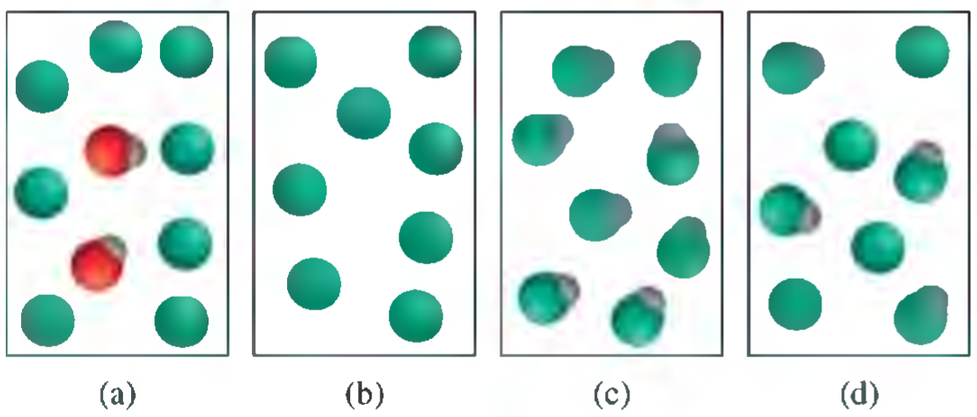
16.34 Aşağıdaki titrasyon için dönüm noktasındaki pH'yı hesaplayınız: 0.10 M HCOOH'ya karşı 0.10 M NaOH.

16.35 1.0 M CH_3COOH'in 25,0 mL'si 0,200 M KOH çözeltisiyle titre ediliyor. Aşağıdaki KOH çözeltilerinin her birinin ilavesinden sonraki pH'yı hesaplayınız: (a) 0.0 mL (b) 5,0 mL (c) 10.0 mL (d) 12,5 mL (e) 15.0 mL

16.36 10 mL 0,300 M NH_3 çözeltisi 0,100 M HCl çözeltisi ile titre ediliyor. Aşağıdaki HCl çözeltilerinin her birinin ilavesinden sonraki pH'yı hesaplayınız: (a) 0,0 mL (b) 10,0 mL (c) 20,0 mL (d) 30.0 mL (e) 40.0 mL

16.37 Aşağıdaki çizimler NaOH ile bir zayıf asit olan HA'nın titrasyonunda farklı adımdaki çözeltileri temsil eder. Aşağıdaki hallere karşı gelen çözeltileri belirleyiniz. (1) NaOH ilave edilmeden önce başlangıç hali. (2) dönüm noktasının yarısı. (3) dönüm noktası, (4) dönüm noktası ilerisinde. Dönüm noktasında pH 7'ye eşit. 7'den büyük veya 7'den küçük müdür? Su molekülleri ve Na iyonları basitlik için ihmal edilmiştir.

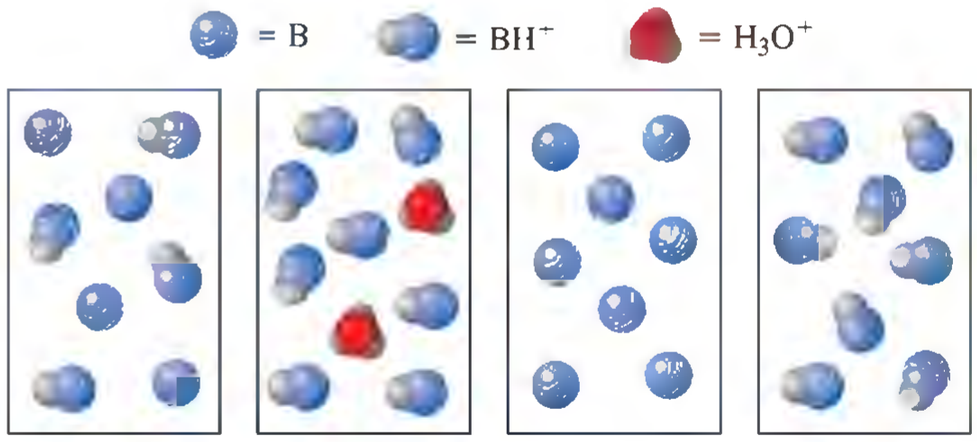
= HA = A^- = OH^-



(a) (b) (c) (d)

16.38 Aşağıdaki diyagram HCl ile bir zayıf bazın B (NH_3 gibi) titrasyonunda farklı adımdaki çözeltileri temsil eder. Aşağıdaki hallere karşı gelen çözeltileri belirleyiniz. (1) HCl ilave edilmeden önce başlangıç hali, (2) dönüm noktasının yarısı, (3) dönüm noktası, (4) dönüm noktası ilerisinde. Dönüm noktasında pH 7'ye eşit, 7'den büyük veya 7'den küçük müdür? Su molekülleri ve Cl^- iyonları basitlik için ihmal edilmiştir.

= B = BH^+ = H_3O^+



(a) (b) (c) (d)

16.39 0,054 M HNO_2 çözeltisi, bir KOH çözeltisi titre ediliyor. Dönüm noktasının yarısında $[H^+]$ nedir?

16.40 Bir öğrenci bilinmeyen tek protonlu bir asidi bir büretten NaOH çözeltisiyle titre ediyor. 12.35 mL NaOH ilavesinden sonra çözeltinin pH'sı 5.22 olarak okuyor. NaOH'in 24,70 mL ile dönüm noktasına ulaşıyor. Asidin K_a'sı nedir?

Asit -Baz indikatörleri

Tarama Soruları

16.41 Bir titrasyonda asit-baz indikatörlerinin nasıl çalıştığını açıklayınız. Belirli bir asit-baz titrasyonunda, indikatör seçiminin ölçütleri nelerdir?

16.42 Bir asit-baz titrasyonunda indikatörün miktarı az olmalıdır. Neden?

Problemler

16.43 Verilen şu titrasyonlar için :(a) HCOOH'a karşı NaOH, (b) HCl'e karşı KOH, (c) HNO_3'e karşı CH_3NH_2, Çizelge 16.1'deki indikatör veya indikatörlerden hangisini kullanabilirsiniz?

16.44 Bir öğrenci fenolftalein indikatörü kullanarak, HCl çözeltisi içeren erlene büretten NaOH çözeltisini ekleyerek asit-baz titrasyonu gerçekleştiriyor. Eşdeğerlik noktasında önce zayıf pembe bir renk gözleniyor. Ancak birkaç dakika sonra çözelti renksiz oluyor. Gerçekleşen bu olayı açıklayınız.

16.45 Bir HIn indikatörünün iyonlaşma sabiti, $K_a = 1.0 \times 10^{-6}$ dır. İyonlaşmamış türünün rengi kırmızı ve iyonlaşmış türünün ise sarıdır. pH'sı 4.00 olan bir çözeltide bu indikatörün rengi nedir?

16.46 Belli bir indikatörün K_a'sı 2.0×10^{-6} dır. HIn'nin rengi yeşil. In^- rengi ise kırmızıdır. Bir HCl çözeltisine birkaç damla bu indikatörden ilave ediliyor ve sonra NaOH çözeltısine karşı titre ediliyor. Hangi pH'da indikatör renk değiştirir?

Çözünürlük Dengesi

Tarama Soruları

16.47 Çözünürlük, molar çözünürlük ve çözünürlük çarpımı terimleri arasındaki farklılığı $BaSO_4$'ı kullanarak açıklayınız.

16.48 Neden çok çözünen iyonik bileşikler için $K_{çç}$ değerlerini kullanmayız?

16.49 Aşağıdaki bileşiklerin denkleştirilmiş çözünürlük denge eşitliklerini ve çözünürlük çarpımı ifadelerini yazınız. (a) CuBr, (b) ZnC_2O_4, (c) Ag_2CrO_4, (d) Hg_2Cl_2, (e) $AuCl_3$, (f) $Mn_3(PO_4)_2$.

16.50 A_xB_y iyonik bileşiği için çözünürlük çarpımı ifadesini yazınız.

16.51 İki çözelti karıştırıldığında çökelmenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini önceden nasıl öngörebiliriz?

16.52 Gümüş klorür, gümüş karbonattan daha büyük $K_{çç}$ değerine sahiptir(Bakınız. Çizelge 16.2). Bu durum AgCl'ün Ag_2CO_3'dan daha büyük bir molar çözünürlüğe sahip olacağı anlamına gelir mi?

Problemler

16.53 Aşağıdaki doymuş çözeltilerde iyonların derişimlerini hesaplayınız. (a) $[Ag^+] = 9.1 \times 10^{-9}$ *M* olan AgI çözeltisinde, $[I^-]$ (b) $[OH^-] = 2.9 \times 10^{-9}$ *M* olan $Al(OH)_3$ çözeltisinde, $[Al^{3+}]$.

16.54 Çözünürlükleri verilen aşağıdaki bileşiklerin çözünürlük çarpımlarını hesaplayınız. (a) SrF_2, 7.3×10^{-2} g/L (b) Ag_3PO_4, 6.7×10^{-3} g/L

16.55 $MnCO_3$'ın molar çözünürlüğü 4.2×10^{-6} *M*'dır. Bu bileşiğin $K_{çç}$'si nedir?

16.56 İyonik bir bileşik olan MX bileşiğinin (mol kütlesi 346 g) çözünürlüğü 4.63×10^{-3} g/L'dir. Bileşiğin $K_{çç}$'si nedir?

16.57 Bir iyonik bileşik olan M_2X_3'ün (mol kütlesi 288 g) çözünürlüğü 3.6×10^{-17} g/L'dir. Bu bileşiğin $K_{çç}$'si nedir?

16.58 Çizelge 16.2'deki verileri kullanarak CaF_2'ün molar çözünürlüğünü hesaplayınız.

16.59 Doymuş $Zn(OH)_2$ çözeltisinin pH'sı nedir?

16.60 Bir metal hidroksitin (MOH) doymuş çözeltisinin pH'sı 9.68'dir. Bu bileşiğin $K_{çç}$'sini hesaplayınız.

16.61 20.0 mL 0.10 *M* $Ba(NO_3)_2$ çözeltisi, 50.0 mL 0.10 *M* Na_2CO_3 çözeltisine ilave ediliyor. $BaCO_3$ çöker mi?

16.62 0.060 *M* NaF'ün 75 mL'lik kısmı, 25 mL 0.15 *M* $Sr(NO_3)_2$ ile karıştırılıyor. Son çözeltideki NO_3^-, Na^+, Sr^{2+} ve F^- iyonlarının derişimlerini hesaplayınız (SrF_2 için $K_{çç} = 2.0 \times 10^{-10}$).

Ayrımsal Çöktürme

Problemler

16.63 0.010 M Cu^+ ve 0.010 M Ag^+ içeren bir çözeltiye Katı NaI yavaşça ilave ediliyor. (a) Önce hangi bileşik çökmeye başlar? (b) CuI çökmeye başladığı anda $[Ag^+]$ derişimini hesaplayınız. (c) Bu noktada çözeltide Ag^+ in yüzde kaçı kalır?

16.64 Başlangıçta Fe^{3+} ve Zn^{2+} ün her ikisinınde 0.010 M olduğu bir çözeltiden $Fe(OH)_3$'i çöktürerek Fe^{3+} ve Zn^{2+} iyonlarının ayrılması için uygun pH aralığını bulunuz.

Ortak İyon Etkisi ve Çözünürlük

Tarama Soruları

16.65 Ortak iyon varlığı çözünürlüğü nasıl etkiler? $CaCO_3$'ın Na_2CO_3 çözeltisindeki çözünürlüğünün azalışını Le-Châtelier ilkesi ile açıklayınız.

16.66 AgCl'ün 6.5×10^{-3} *M* $AgNO_3$ içindeki molar çözünürlüğü 2.5×10^{-8} *M*'dır. Verilen bu bilgiden $K_{çç}$'yi türeterek aşağıdaki kabullerden hangilerinin mantıklı olduğunu belirleyiniz?

(a) $K_{çç}$ çözünürlük ile aynıdır.

(b) AgCl'ün $K_{çç}$ değeri saf suda ve 6.5×10^{-3} *M* $AgNO_3$ çözeltisinde aynıdır.

(c) AgCl'ün çözünürlüğü $AgNO_3$'ın deşimine bağlı değildir.

(d) 6.5×10^{-3} *M* $AgNO_3$ üzerine AgCl ilavesi, çözeltideki $[Ag^+]$ deşimini fazla değiştirmez.

(e) 6.5×10^{-3} *M* $AgNO_3$ üzerine AgCl ılavesinden sonraki $[Ag^+]$ derişimi, saf sudakiyle aynıdır.

Problemler

16.67 0.050 *M* $Ca(NO_3)_2$'ın 3.0×10^2 mL'sinde kaç gram $CaCO_3$ çözünür?

16.68 $PbBr_2$'nin çözünürlük çarpımı 8.9×10^{-6} dır. Molar çözünürlüğünü a) saf suda, b) 0.20 *M* KBr çözeltisinde, c) 0.20 *M* $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinde hesaplayınız.

16.69 1.00 L'sinde 10.0 g çözünmüş $CaCl_2$ içeren çözeltide AgCl'ün molar çözünürlüğünü hesaplayınız.

16.70 $BaSO_4$'ın molar çözünürlüğünü a) suda, b) 1.0 *M* SO_4^{2-} iyonu içeren çözeltide hesaplayınız.

pH ve Çözünürlük

Problemler

16.71 Aşağıdaki iyonik bileşiklerin hangisi asidik bir çözeltide sudakinden daha çok çözünür? (a) $BaSO_4$, (b) $PbCl_2$, (c) $Fe(OH)_3$, (d) $CaCO_3$

16.72 Aşağıdakilerden hangisi asidik bir çözeltide sudakinden daha çok çözünür? (a) CuI. (b) Ag_2SO_4. (c) $Zn(OH)_2$. (d) BaC_2O_4. (e) $Ca_3(PO_4)_2$

16.73 $Mg(OH)_2$'in molar çözünürlüğünü suda ve pH = 9.0'daki bir tampon çözeltide karşılaştırınız.

16.74 $Fe(OH)_2$'in molar çözünürlüğünü (a) pH 8.00'daki, (b) pH 10.00'daki tampon çözeltilerde hesaplayınız.

16.75 $Mg(OH)_2$'in çözünürlük çarpımı 1.2×10^{-11} dir. $Mg(NO_3)_2$ çözeltisindeki Mg^{2+} derişimini 1.0×10^{-10} *M*'ın altına düşürmek için OH derişimi en az ne olmalıdır (örneğin NaOH ilave ederek)?

16.76 1.0 L 1.0×10^{-3} M $FeSO_4$ çözeltisine 2.00 mL 0.60 M NH_3 çözeltisi ilave edilirse bir çökmenin olup olmayacağını hesaplayarak gösteriniz.

Kompleks İyon Dengeleri ve Çözünürlük

Tarama Soruları

16.77 Çizelge 16.4'deki komplekslerin oluşumunu Lewis asit-baz kuramı ile açıklayınız.

16.78 Çözünürlüğe kompleks iyon oluşumunun etkisini gösteren bir örnek veriniz.

Problemler

16.79 0.30 *M* NH_3 çözeltisinin 9.0×10^2 mL'sinde 2.50 gram $CuSO_4$ çözündüğünde $Cu(NH_3)_4^{2+}$, Cu^{2+} ve NH_3 denge derişimleri nedir?

16.80 5.0×10^2 mL 0.50 *M* NaCN çözeltisinde 0.50 gram $Cd(NO_3)_2$ çözündüğünde dengedeki $Cd(CN)_4^{2-}$, CN^- ve Cd^{2+} derişimleri nedir?

16.81 0.01 *M* Al^{3+} çözeltisine NaOH eklenirse, dengede $Al(OH)_3$ veya $Al(OH)_4^-$ türlerinden hangisi baskın olur? Çözeltinin pH sı 14.00 dür. [$Al(OH)_4^-$ için K_{ol}: 2.0×10^{33}]

16.82 1.0 *M* NH_3 çözeltisinde AgI'ün molar çözünürlüğünü hesaplayınız.

16.83 Ag^+ ve Zn^{2+} iyonlarının her ikisi de NH_3 ile kompleks oluşturur. Tepkimeler için denkleştirilmiş eşitlikler yazınız. Bununla beraber, $Zn(OH)_2$ 6M NaOH de çözünür fakat AgOH çözünmez. Bu durumu açıklayınız.

16.84 (a) Amonyak çözeltisinde CuI_2 çözünmesini (b) NaCN çözeltisinde AgBr çözünmesini c) KCl çözeltisinde Hg_2Cl_2 çözünmesini denkleştirilmiş iyonik eşitlik ile açıklayınız.

Qualitative Analysis

Tarama Soruları

16.85 Nitel analizde genel akış şemasını veriniz.

16.86 Nitel analiz şemasında her gruptan (1 den 5'e) iki metal iyonu örneği veriniz.

Problemler

16.87 1. Grup analizinde bir öğrenci AgCl ve $PbCl_2$'ün her ikisini de içeren bir çökelek elde ediyor. Çökelekteki $PbCl_2(k)$'den $AgCl(k)$'ü ayırmak için hangi reaktifi önerebilirsiniz?

16.88 1. Grup analizinde öğrenci Cl derişimini 0.15 *M* yapmak için numuneye hidroklorik asit ekliyor ve $PbCl_2$ çöküyor. Çözeltide kalan Pb^{2+} derişimini hesaplayınız.

16.89 KCl ve NH_4Cl'ün her ikiside beyaz katılardır. Bu iki bileşiği biribirinden ayırt edebileceğiniz bir tepkime öneriniz.

16.90 $AgNO_3(k)$ ve $Cu(NO_3)_2(k)$ bileşiklerini biribirinden ayırt etmek için basit bir test öneriniz.

Ek Problemler

16.91 Bir tamponun etkin bir tampon olarak işlev görmesi için, asit ve eşlenik bazın derişimleri 10 faktöründen farklı olmamalıdır, başka bir deyişle:

$$10 \geq \frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} \geq 1.0$$

olmalıdır. (a) *Tampon aralığı* yani, etkili bir tamponun derişim aralığının $pH = pK_a \pm 1$ olduğunu gösteriniz. (b) Aşağıdaki tampon sistemlerinin pH aralığını hesaplayınız:

(a) asetat, (b) nitrit, (c) bikarbonat, (d) fosfat

16.92 Metil oranj indikatörünün pK_a'sı 3,46'dır. Bu indikatör hangi pH aralığında % 90 HIn'den %90 In^- ye dönüşüm gösterir?

16.93 Bir metal nitratın 4.50 g'lık bir örneğinde safsızlık olarak bulunan iyodür, gümüş iyodür olarak çöktürülmektedir. Çöktürme için 5,54 mL 0,186 M $AgNO_3$ çözeltisine ihtiyaç duyulduğuna göre, örnekteki iyodürün kütlece yüzdesini hesaplayınız.

16.94 Bir asetat-asetik asit tampon çözeltisi, 0,020 M HCl çözeltisinin, 500 mL 0.020 M CH_3COONa çözeltisine ilavesi ve sonra karışımın 1,0 L'ye seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. pH'sı 5,00 olan bir tampon çözelti hazırlamak için HCl asit çözeltisinin başlangıç hacmini hesaplayınız.

16.95 Şekil 16.5'dekine benzer şekikde, zayıf bir asitin kuvvetli bir baza karşı titrasyon eğrisini çiziniz. Eğri üzerinde eşdeğerlik noktası ve yarı eşdeğerlik noktasında kullanılan baz hacmini belirtiniz. Yarı eşdeğerlik noktasında çözelti pH'sının nasıl ölçülebileceğini gösteriniz. Eşitlik 16.4'ü kullanarak bu yöntemle asidin pK_a'sının nasıl belirlenebileceğini açıklayınız.

16.96 400 mL 2,00 *M* HNO_2 çözeltisine 200 mL NaOH çözeltisi ekleniyor ve çözelti karışımının pH'sı başlangıçtaki asit çözeltisinden 1,5 birim daha büyük bulunuyor. NaOH çözeltisinin molaritesini hesaplayınız.

16.97 Bütirik asidin (HBut), pK_a'sı 4,7'dir. Bütirat iyonu (But^-) için K_b'yi hesaplayınız.

16.98 Bir çözelti 5.00×10^2 mL 0.100 M HCOOH ile 5.00×10^2 mL 0.167 M NaOH'in karıştırılmasıyla

oluşuyor. H^+, HCOOH, $HCOO^-$, OH^- ve Na^+ türlerinin denge derişimlerini hesaplayınız.

16.99 $Cd(OH)_2$ az çözünen bir bileşiktir. $Cd(OH)_2$ aşırı miktardaki NaOH içinde çözünür hale gelir. Bu durum için, denkleştirilmiş iyonik bir tepkime yazınız. Bu ne tür bir tepkimedir?

16.100 Bir öğrenci 86,4 mL 0,494 *M* H_2SO_4 ile 50,0 mL 1.00 *M* $Ba(OH)_2$ çözeltisini karıştırıyor. Çözelti karışımının pH'sını ve oluşan $BaSO_4$'ın kütlesini hesaplayınız.

16.101 Aşağıdaki tepkimelerden hangisi için denge sabiti çözünürlük çarpımı sabiti olarak isimlendirilir.

(a) $Zn(OH)_2(k) + 2OH^-(suda) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(suda)$

(b) $3Ca^{2-}(suda) + 2PO_4^{3-}(suda) \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2(k)$

(c) $CaCO_3(k) + 2H^+(suda) \rightleftharpoons Ca^{2-}(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$

(d) $PbI_2(k) \rightleftharpoons Pb^{2+}(suda) + 2I^-(suda)$

16.102 2.0 L'lik bir su ısıtıcısında 116 g kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) birikmiştir. Biriken tüm kalsiyum karbonatın temizlenmesi için ısıtıcının kaç kez saf su ile doldurulması gerekir?

16.103 Eşit hacimde 0.12 *M* $AgNO_3$ ile 0.14 *M* $ZnCl_2$ çözeltisi karıştırılıyor. Ag^+, Cl^-, Zn^{2+} ve NO_3^- iyonlarının denge derişimlerini hesaplayınız.

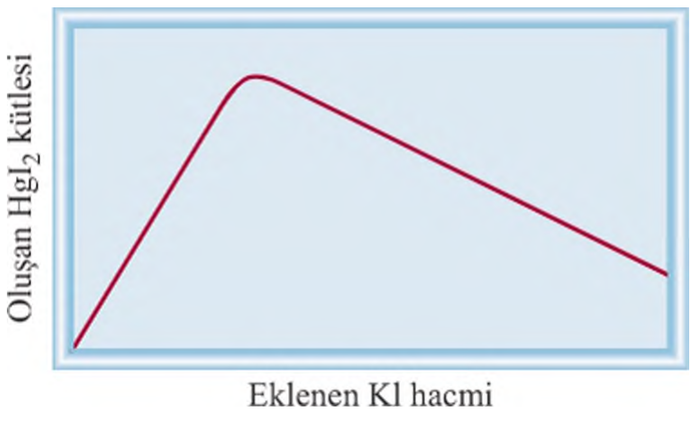
16.104 Ag_2CO_3'ın çözünürlüğünü g/L olarak hesaplayınız.

16.105 Başlangıç derişimleri 0,010 M olan Mg^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını içeren bir çözeltiden, Mg^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını $Zn(OH)_2$ halinde çöktürerek ayırmak için uygun pH aralığını bulunuz.

16.106 0,100 *M* HCl'in 25.0 ml'lik bir hacmi büretten eklenen 0,1 *M* CH_3NH_2 çözeltisine karşı titre ediliyor. Çözeltinin pH'sını a) 10.0 mL CH_3NH_2 eklendikten sonra b) 25.0 mL CH_3NH_2 eklendikten sonra c) 35,0 mL CH_3NH_2 eklendikten sonra hesaplayınız.

16.107 $Pb(IO_3)_2$'ın 0,1 *M* $NaIO_3$ çözeltisinde çözünürlüğü 2.4×10^{-11} mol/L'dir. $Pb(IO_3)_2$'ın $K_{çç}$'si nedir?

16.108 Civa(II) klorür çözeltisine KI eklendiğinde bir çökelek[Civa(II) iyodür] oluşur. Bir öğrencinin eklenen KI çözeltisinin hacmine karşı oluşan çökeleğin kütlesini çizerek oluşturduğu grafik aşağıda verilmiştir. Grafiği yorumlayınız.



16.109 Baryum kalp işlevinin kötüleşmesine yol açan zehirli bir maddedir. Mide-bağırsak sisteminin X-ışını için bir hastaya 20 g $BaSO_4$ sulu suspansiyonu içirilir. Bu madde hastanın vucudundaki 5.0 L kan ile dengeye geldiğinde, $[Ba^{2+}]$ ne olur? İyi bir tahmin için sıcaklığın 25°C olduğunu kabul ediniz. Bu işlem için neden $Ba(NO_3)_2$ kullanılmamıştır?

16.110 Fenolftaleinin pK_{in}'sı 9,1'dir. Bu indikatör hangi pH aralığında %95 HIn'den %95 In^-'ye dönüşür?

16.111 Katı NaBr, 0.01 *M* Ag^+ ve 0.01 *M* Cu^+ içeren bir çözeltiye yavaş yavaş ilave ediliyor. a) ilk çökmeye başlayan bileşik hangisidir? b) CuI çökmeye başladığı anda $[Ag^+]$ derişimini hesaplayınız. c) Bu noktada çözeltide kalan $[Ag^+]$ yüzdesi nedir?

16.112 Kakodilik asit $(CH_3)_2AsO_2H$'dir. Bunun iyonlaşma sabiti 6.4×10^{-7}dir. (a) Asidin 50 mL 0.10 M'lık çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. (b) 25 mL 0,15 M $(CH_3)_2AsO_2Na$ çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. (c) (a) ve (b)'deki çözeltilerin karışımının pH'sını hesaplayınız.

16.113 Radyokimyasal yöntemler çoğu bileşiklerin çözünürlük çarpımlarının bulunmasında kullanılır. Yapılan bir deneyde "74025 sayım/dakika•mL" radyoaktifliğe sahip gümüş izotopu içeren 50 mL 0.010 *M* $AgNO_3$ çözeltisi ile 100 mL 0,030 *M* $NaIO_3$ çözeltisi karıştırılıyor. Bu karışım 500 mL'ye seyreltiliyor ve $AgIO_3$ çökeleğinin tamamını uzaklaştırmak için süzülüyor. Geri kalan çözeltinin (süzüntü) radyoaktifliğinin "44,4sayım/dakika •mL" olduğu bulunuyor. Buna göre, $AgIO_3$'ın $K_{çç}$ değeri nedir?

16.114 Bir metal karbonatın, MCO_3, mol kütlesi, karbonat ile tepkime vermesi için HCl'in aşırısının eklenmesi ve daha sonra NaOH ile kalan HCl'nin geri titrasyonu ile belirlenebilir. a) Bu tepkimeler için eşitlikleri yazınız.b) Yapılan bir deneyde 3.542 g MCO_3 örneği üzerine 18.68 mL 5.653 *M* HCl ilave ediliyor. Fazla HCl'nin nötralleşmesi için yapılan geri titrasyonda 1,789 *M* 12,06 mL NaOH gerekmektedir. Metal karbonatın mol kütlesini hesaplayınız ve M'nin ne olduğunu belirleyiniz.

16.115 Asit-baz tepkimeleri genellikle tamlanan tepkimelerdir. Aşağıdaki tepkimeler için denge sabitlerini hesaplayarak bunu doğrulayınız: (a) Kuvvetli asit ile kuvvetli baz tepkimesi, (b) Zayıf baz (NH_3) ile kuvvetli asit tepkimesi, (c) Kuvvetli baz ile zayıf bir asit (CH_3COOH) tepkimesi, (d) Zayıf baz (NH_3) ile zayıf asit (CH_3COOH) tepkimesi. (*İpucu*: kuvvetli asitler çözeltide H^+ iyonları, kuvvetli bazlar ise OH^- iyonları halinde bulunurlar. K_a, K_b ve K_{su} değerlerine bakmanız gereklidir.)

16.116 Aşağıdaki verilenlerden yararlanarak okzalik asit hidratta ($H_2C_2O_4 \cdot xH_2O$) bulunan suyun mol sayısını yani *x*'i hesaplayınız: Bu bileşiğin 5,00 gramı-

nın çözülmesiyle tam 250 mL çözelti hazırlanıyor ve bu çözeltinin 25,0 mL'sinin nötürleştirilmesi için 15.9 mL, 0.50 *M* NaOH çözeltisi gerekmektedir.

16.117 1,0 L hacmindeki 0,20 *M* CH_3COONa / 0,20 *M* CH_3COOH tamponunun a) CH_3COONa ve CH_3COOH çözeltilerinin karıştırılmasıyla b) NaOH çözeltisiyle CH_3COOH çözeltisinin tepkimesiyle c) HCl çözeltisiyle CH_3COONa çözeltisinin tepkimesiyle nasıl hazırlanabileceğini açıklayınız.

16.118 Kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonları için fenolftalein genel bir indikatördür. (a) Fenolftaleinin pK_a'sı 9.10 ise, pH 8,00'de indikatörün iyonlaşmamış (renksiz) şeklinin iyonlaşmış şekle (kırmızı-pembe) oranı nedir? (b) 50.0 mL'lik bir hacim içeren bir titrasyonda 0.060 M fenolftaleinden 2 damla kullanılsa, pH 8.00'de indikatörün iyonlaşmış şeklinin derişimi ne olur? (1 damla = 0,050 mL olduğunu varsayın).

16.119 Boya bileşeni olarak kurşun (II) bileşiklerini içeren yağlı boyalar yıllar geçtikçe kararır. Bu renk değişimi için bir kimyasal neden öneriniz.

16.120 Aynı çözeltide bulunan aşağıdaki iyon çiftlerini ayırmak için hangi reaktifleri kullanırsınız? (a) Na^{1} ve Ba^{21}, (b) K^{1} ve Pb^{21}, (c) Zn^{21} ve Hg^{21}

16.121 Çizelge 16.2'deki $K_{çç}$ değerlerini kullanarak $BaSO_4$ ve $SrSO_4$ bileşiklerinin herikisince doygun bir çözeltideki Ba^{21}, Sr^{21} ve SO_4^{2-} derişimlerini hesaplayınız.

16.122 Hem asidik hem de bazik özelliğe sahip olduklarından (bak Kısım 15.11), prensip olarak Al_2O_3 ve BeO gibi amfoterik oksitler tampon çözelti hazırlamak için kullanılabilirler. Neden bu bileşiklerin pratikte tampon çözelti hazırlamak amacıyla kullanılmadıklarını açıklayınız.

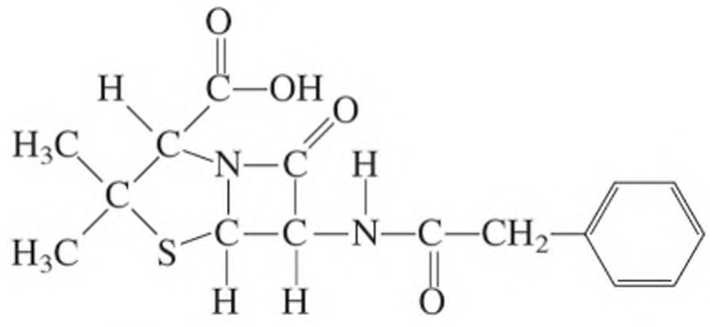
16.123 $CaSO_4$'ın $K_{çç}$ değeri ($K_{çç} = 2,4 \times 10^{-5}$) Ag_2SO_4'ın $K_{çç}$ değerinden ($K_{çç} = 1.4 \times 10^{-5}$) daha büyüktür. Bu durum, $CaSO_4$'ın çözünürlüğünün (g/L) daha büyük olduğu anlamına gelir mi?

16.124 Limon suyu çay içine ilave edildiği zaman renk açılır. Renk değişimi kısmen seyrelmeden dolayıdır, ancak esas sebep bir asit-baz tepkimesidir. Buradaki tepkime nedir? (*İpucu:* Çay, zayıf asitler olan "polifenoller"i içerirken ve limon suyu sitrik asidi içerir)

16.125 pH'sı 7,50 olan bir tampon çözelti elde etmek için 200 mL 0.10 *M* NaH_2PO_4 çözeltisine kaç mL 1.0 *M* NaOH eklenmelidir?

16.126 İçme suyunda kabul edilebilir maksimum Pb^{21} derişimi 0.05 ppm (yani, 1 milyon g su içinde 0,05 g Pb^{21}) dir. Eğer bir yeraltı suyu anglesit minerali ($PbSO_4$ içeren mineral) ile dengede ise bu sınırı aşmış mıdır? $PbSO_4$ için ($K_{çç} = 1,6 \times 10^{-8}$).

16.127 En yaygın kullanılan antibiyotiklerden biri olan penisilin G (benzilpenisilinik asit) aşağıdaki yapıya sahiptir.



Bu asit tek protonlu bir zayıf asittir.

$$HP \rightleftharpoons H^{1} + P \qquad K_a = 1,64 \times 10^{-3}$$

Burada HP yapısı bu asiti P^- ise eşlenik bazını gösterir. Penisilin G küf'ten 25 °C'de ve pH = 4,5 – 5.0'de fermantasyon tanklarında geliştirilen bir yöntemle üretilir. Bu antibiyotiğin ham şekli, asidik gruplarını çözen organik bir çözücü ile fermantasyon ortamından özütlemeyle elde edilir. (a) Asidik hidrojen atomlarını belirleyiniz.(b) Saflaştırmanın bir aşamasında, ham penisilin G'nin organik özütü, pH'sı 6,50 olan bir tampon çözelti ile muamele edilir. Bu pH değerinde penisilin G'nin eşlenik bazının asite oranı nedir? Eşlenik bazın su içinde asit içerisinde olduğundan daha çok çözünmüş olmasını bekler misiniz? (c) Penisilin G'nin ağız yoluyla alınması uygun değildir, ancak sodyum tuzu (NaP) suda çözündüğü için ağız yoluyla alınması uygundur. Bir bardak suda bir tablet tuz çözündüğünde oluşan 0.12 *M* NaP çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

16.128 Aşağıdaki çözeltilerden hangisi en yüksek $[H^{1}]$ değerine sahiptir: a) 0,10 *M* HF, b) 0.10 *M* NaF içerisindeki 0.10 *M* HF veya c) 0,10 *M* SbF_5 içerisindeki 0,10 *M* HF? (*İpucu*: SbF_5 ve F^- iyonu SbF_6^- kompleks iyonunu oluşturmak üzere tepkime verir.)

16.129 Dağılım eğrileri, iyonlaşmamış asit ve onun eşlenik bazının mol kesirlerine karşı ortam pH'sına bağlı olarak verir. Aynı çözeltideki CH_3COOH ve onun eşlenik bazı, CH_3COO^-, için dağılım eğrilerini çiziniz. Grafiğinizde *y* ekseni mol kesrini, *x* ekseni ise pH'yı göstermelidir. Bu iki eğrinin kesiştiği noktadaki mol kesirleri ve pH nedir?

16.130 Ca^{21} ve Mg^{21} iyonlarını içeren su, *sert su* diye adlandırılır. Sert su, ev ve sınayide, bu iyonlar sabun ile çözünmeyen tuzlar veya tortular oluşturmasından dolayı kullanıma uygun değildir. Sert sulardaki Ca^{21} iyonlarını uzaklaştırmanın yollarından biri soda ilavesidir ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$). (a) $CaCO_3$'ın molar çözünürlüğü $9,3 \times 10^{-5}$ *M*'dır. Bu tuzun 0,050 *M*'lık bir Na_2CO_3 çözeltisindeki molar çözünürlüğü nedir? b) Niçin bu yolla Mg^{21} iyonları uzaklaştırılamaz? c) Mg^{21} iyonları suya sönmüş kireç [$Ca(OH)_2$] ilavesiyle doymuş çözelti oluşturarak, $Mg(OH)_2$ şeklinde

uzaklaştırılır. Bu sırada doymuş $Ca(OH)_2$ çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. d) Bu pH'daki Mg^{2+} iyonlarının derişimi nedir? e) Hangi iyon ilk olarak uzaklaştırılır. Ca^{2+} veya Mg^{2+}? Neden?

16.131 Aşağıdaki asit-baz indikatörünün iyonlaşmasını düşününüz.

$$HIn(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + In^-(suda)$$

S. 742'de açıklandığı gibi indikatör, asit ve eşlenik baz oranına göre renk değiştirir. İndikatörün asit renginden baz rengine geçiş pH aralığının pH = $pK_a \pm 1$ olduğunu gösteriniz. Burada K_a asitin iyonlaşma sabitidir.

16.132 Amino asitler proteinlerin yapı birimleridir. Bu bileşikler en az bir amino grubu ($—NH_2$) ve bir karboksil grubu (—COOH) içerirler. Glisini (NH_2CH_2COOH) düşününüz. Glisin, çözeltinin pH'sına bağlı olarak üç olası türde bulunur.

Tamamıyla protonlanmış : $NH_3^+—CH_2—COOH$

Dipolar iyon : $NH_3^+—CH_2—COO^-$

Tamamıyla iyonlaşmış : $NH_2—CH_2—COO^-$

pH 1.0: pH 7.0 ve pH 12.0 değerlerinde glisinin hangi yapısının baskın olabileceğini tahmin ediniz. Karboksil grubunun pK_a değeri 2.3 ve amonyum ($—NH_3^+$) grubunun pK_a değeri 9.6'dır.

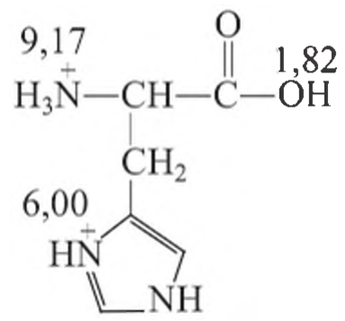
16.133 (a) Bazların pK_b değerlerinin nasıl belirlendiğini Şekil 16.6'ya bakarak açıklayınız. b) Zayıf bir baz (B) ve onun eşlenik asidi HB^+ ile ilgili *pOH* ile pK_b'yi bağlayan Henderson-Hasselbalch eşitliğinin bir benzerini türetiniz. Büretten baz üzerine eklenen kuvvetli bir asit çözeltisi ile yapılan titrasyonda, eklenen asit hacmine karşı çözeltisinin *pOH* değerini gösteren titrasyon eğrisini çiziniz. Bu eğriden pK_b değerinin nasıl bulunacağını açıklayınız. (*İpucu* : $pK_b = -\log K_b$)

16.134 25 mL 0.20 M HF çözeltisi 0.20 M NaOH çözeltisiyle titre ediliyor. Çözeltinin pH değerinin (a) 2.85, (b) 3.15, (c) 11.89 olması için ilave edilmesi gereken NaOH çözeltisinin hacmini hesaplayınız. Tuz hidrolizini ihmal ediniz.

16.135 Bir sulu karbonik asit çözeltisi için dağılım eğrisini *x*-ekseninde pH ve *y*-ekseninde mevcut türlerin mol kesirlerini gösterecek şekilde çiziniz. Herhangi bir pH'da üç türden (H_2CO_3, HCO_3^- ve CO_3^{2-}) sadece ikisinin kaydadeğer derişimde mevcut olduğunu dikkate alınız. Çizelge 15.5'deki pK_a değerlerini kullanınız.

16.136 Bir asit çözeltisiyle bir tampon çözeltiyi ayırt etmenin bir yolu, seyretmedir. (a) 0.500 M CH_3COOH ve 0.500 M CH_3COONa'dan meydana gelen bir tampon çözeltiyi düşününüz. Bu tamponun pH'sını ve on defa seyreltildikten sonraki pH'sını hesaplayınız. (b) (a)'daki sonuçları, 0.500 M CH_3COOH çözeltisinin, on defa seyreltmeden önceki ve seyrelttikten sonraki pH değerleri ile karşılaştırınız.

16.137 Histedin proteinde bulunan 20 aminoasitten biridir. Aşağıda gösterilen tamamen protonlanmış histedindir. Üzerindeki rakamlar asidik grupların pK_a değerleridir.



(a) Histedinin çözeltideki iyonlaşmasını basamak basamak gösteriniz. (*İpucu*: H^+ iyonu önce en kuvvetli asit grubundan, sonra daha zayıf olanından ve daha sonrada en zayıf olanından ayrılacaktır). (b) Dipolar iyon, bir türün üzerinde eşit miktarda pozitif ve negatif yüklerin bulunduğu durumdur. (a) şıkkındaki dipolar iyonu belirleyiniz. (c) Dipolar iyonun hakim olduğu pH izoelektrik nokta olarak tanımlanır ve *pI* şeklinde gösterilir. İzoelektrik nokta dipolar iyonun oluşumu öncesi ve sonrası pK_a değerlerinin ortalamasıdır. Histedinin *pI*'sını hesaplayınız. (d) Histedin grubu kanı tamponlamada önemli rol oynar (bak.s.734'deki Kimya İşbaşında). Bu olay için (a)'da gösterilen eşlenik asit-baz çiftlerinden hangisi sorumludur?

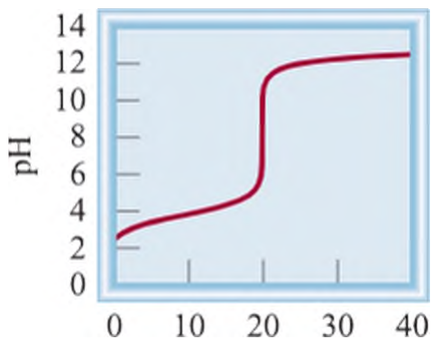
16.138 372 mmHg basınç ve 22°C'deki 0,96 L'lik HCl örneği 0,57 M 0.034 L NH_3 içerisine kabarcıklar halinde gönderiliyor. Oluşan çözeltinin pH'sı nedir? Çözelti hacminin sabit kaldığını ve HCl'in tamamının çözeltide çözündüğünü varsayınız.

16.139 (a) Tamamıyla ayrıştığını ve iyon çifti oluşmadığını varsayarak, 0.50 *m* NaI çözeltisinin donma noktasını hesaplayınız. (b) Çözeltideki serbest I^- iyonlarının tamamını tepkimeye sokacak yeterlikte HgI_2 (az çözünen bir bileşiktir) çözeltiye katıldıktan sonra donma noktası ne olur? Hacmin değişmediğini varsayınız.

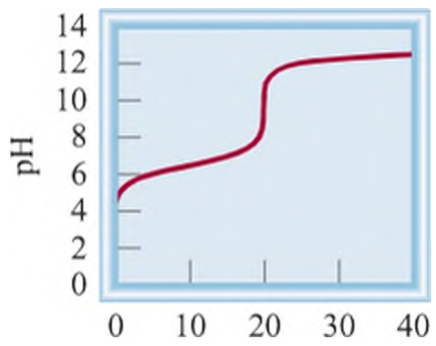
16.140 200 mL 0.100 *M* $MgCl_2$'ye aşağıdaki çözünebilir tuzların her birinden *her hangi bir çökme olmaksızın* ilave edilebilecek *maksimum* miktarı gram olarak bulunuz:(a) Na_2CO_3, (b) $AgNO_3$, (c) KOH Hacmin sabit kaldığını varsayınız.

16.141 5°C'deki 1 L'lik doygun gümüş karbonat çözeltisi, gümüş karbonatı parçalamaya yetecek kadar HCl ile muamele ediliyor. Açığa çıkan karbon dioksit, 19 mL'lik bir şişede toplanıyor ve 25°C'de 114 mmHg basınç uyguluyor. Ag_2CO_3'ın 5°C'deki $K_{çç}$'si nedir?

16.142 Sayfa 774'deki iki titrasyon eğrisi aynı derişimdeki iki zayıf asidin NaOH gibi kuvvetli bir bazla titrasyonunu göstermektedir. Bu iki zayıf asitten hangisinin daha kuvvetli olduğunu, grafik üzerindeki üç gözleme dayandırarak belirleyiniz.

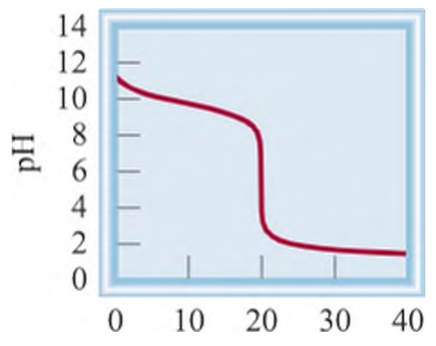


(a)

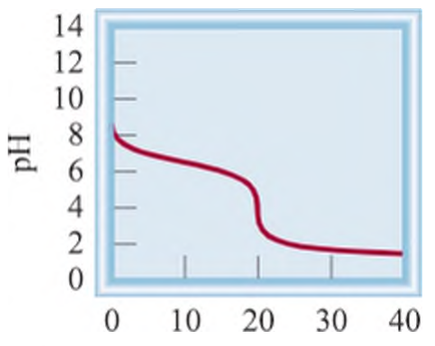


(b)

16.143 Aşağıdaki iki titrasyon eğrisi aynı derişimdeki iki zayıf bazın HCl gibi kuvvetli bir asitle titrasyonunu göstermektedir. Bu iki zayıf bazdan hangisinin daha kuvvetli olduğunu, grafik üzerindeki üç gözleme dayandırarak belirleyiniz.



(a)

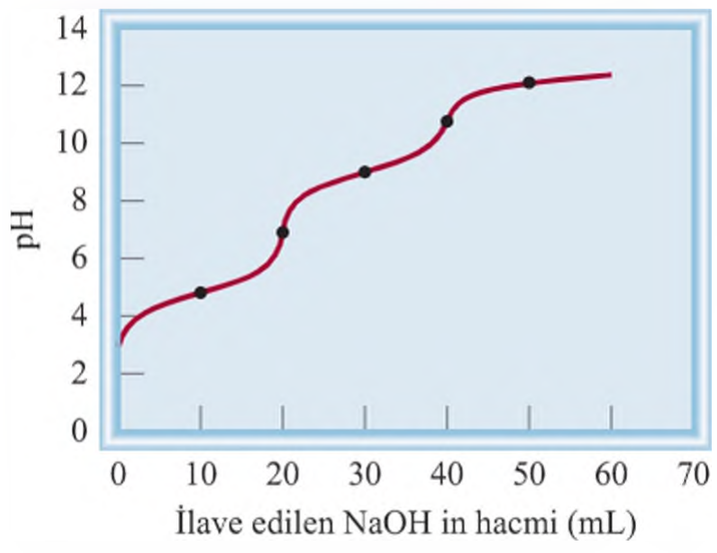


(b)

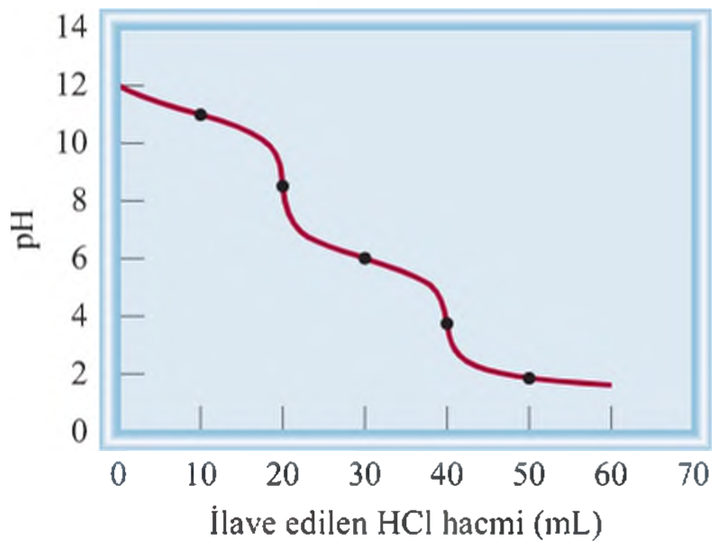
16.144 0.100 *M* 100 mL'lık bir $CuSO_4$ çözeltisi 0.100 *M* 100 mL'lik bir $Ba(OH)_2$ çözeltisiyle karıştırılıyor. Toplam karışımdaki iyonların derişimlerini hesaplayınız.

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

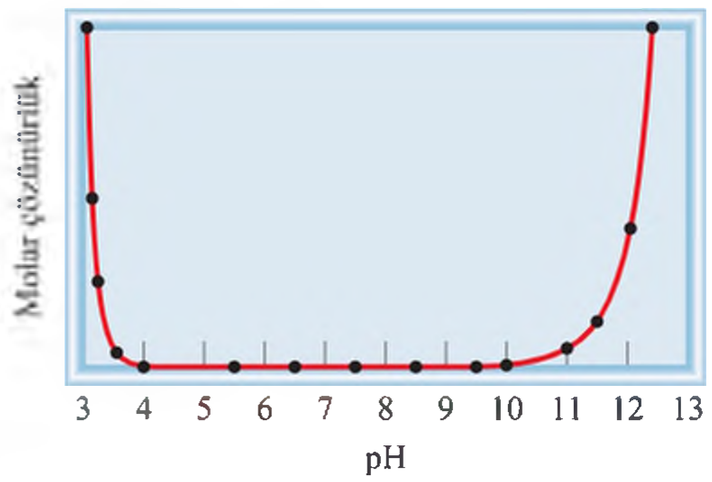
16.145 Aşağıda gösterilen titrasyon eğrisi NaOH çözeltisine karşı iki protonlu bir zayıf asidin (H_2A) titrasyonunu göstermektedir. İşaretli noktalardaki önemli türleri belirleyiniz ve asidin pK_{a1} ve pK_{a2} değerlerini tahmin ediniz.



16.146 Aşağıda gösterilen titrasyon eğrisi HCl çözeltisine karşı dibazik bir zayıf bazın (örneğin, iki tane —NH_2 grubunu içeren bir bileşiğin) titrasyonunu göstermektedir. İşaretli noktalardaki önemli türleri belirleyiniz ve bazın pK_{b1} ve pK_{b2} değerlerini tahmin ediniz.



16.147 Amfoterik alüminyum hidroksitin [$Al(OH)_3$], düşük ve yüksek pH'larda çözünürlüğünü hesaplamak için uygun eşitlikler kullanınız.



16.148 Gümüş bromürün (AgBr), demir(II) hidroksitten daha büyük bir çözünürlük çarpımına sahip olduğunu Çizelge 16.2'den görebiliriz. Bu durum, AgBr'ün $Fe(OH)_2$'den daha çok çözünebilir olduğu anlamına gelir mi?

16.149 Aspirin $pK_a = 3.5$ olan zayıf bir asittir. Aşağıdaki vücut sıvılarında nötral (protonlanmış) aspirinin proton kaybetmiş aspirine oranı nedir? (a) tükürük (b) midedeki mide suyu ve (c) kan.

Alıştırmaların Cevapları

16.1 4,01; 2,15. **16.2** (a) ve (c). **16.3** 9,17; 9,20. **16.4** Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ türlerini 0.60:1.0 mol oranında tartınız. 1 L çözelti hazırlamak için yeterince suda çözünüz. **16.5** (a) 2,19, (b) 3,95, (c) 8,02, (d) 11.39. **16.6** 5,92. **16.7** (a) Bromofenol mavisi, metil oranj, metil kırmızı ve klorfenol mavisi; (b) timol mavisi, bromfenol mavisi ve metil oranj dışında hepsi. (c) kresol kırmızısı ve fenolftalein. **16.8** $2,0 \times 10^{-14}$. **16.9** $1,9 \times 10^{-3}$ g/L. **16.10** Hayır. **16.11** (a) $> 1,6 \times 10^{-9}$ M, (b) $> 2,6 \times 10^{-6}$ M **16.12** (a) $1,7 \times 10^{-4}$ g/L, (b) $1,4 \times 10^{-7}$ g/L. **16.13** (a) Asit çözeltisinde daha çok çözünür, (b) asit çözeltisinde daha çok çözünür, (c) yaklaşık aynı. **16.14** $Zn(OH)_2$ çökeleği oluluşacak. **16.15**. $[Cu^{2+}] = 1,2 \times 10^{-13}$ *M*, $[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 0.017$ *M*. $[NH_3] = 0.23$ *M*. **16.16** $3,5 \times 10^{-3}$ mol/L

Haşlanmış Katı Bir Yumurta

Çoğumuz haşlanmış katı yumurta yemekteyiz. Bu yumurtaları pişirmek kolaydır ve besleyicidir. Ancak en son ne zaman bir yumurtanın kaynama sürecini düşündünüz veya haşlanmış katı bir yumurtaya dikkatlice baktınız. Bir yumurta pişerken bir çok ilginç kimyasal ve fiziksel değişikler meydana gelmektedir.

Bir tavuk yumurtası aslında karmaşık bir biyokimyasal sistemdir, ancak biz burada yumurta kabuğunu soyduktan sonra içini açıp, onun üç ana kısmı üzerinde duracağız. Bunlar yumurtanın kabuğu, yumurta beyazı veya *akı,* ve yumurta sarısıdır. Yumurta kabuğu dış çevreden iç bileşenleri korumakla beraber havanın geçebileceği bir çok mikroskopik gözeneğe de sahiptir. Yumurta akının yaklaşık yüzde 88'i su ve yüzde 12'si proteindir. Yumurta sarısı ise yüzde 50 su, yüzde 34 yağ, yüzde 16 protein, ve az miktarda da Fe^{2+} iyonları şeklinde demir içermektedir.

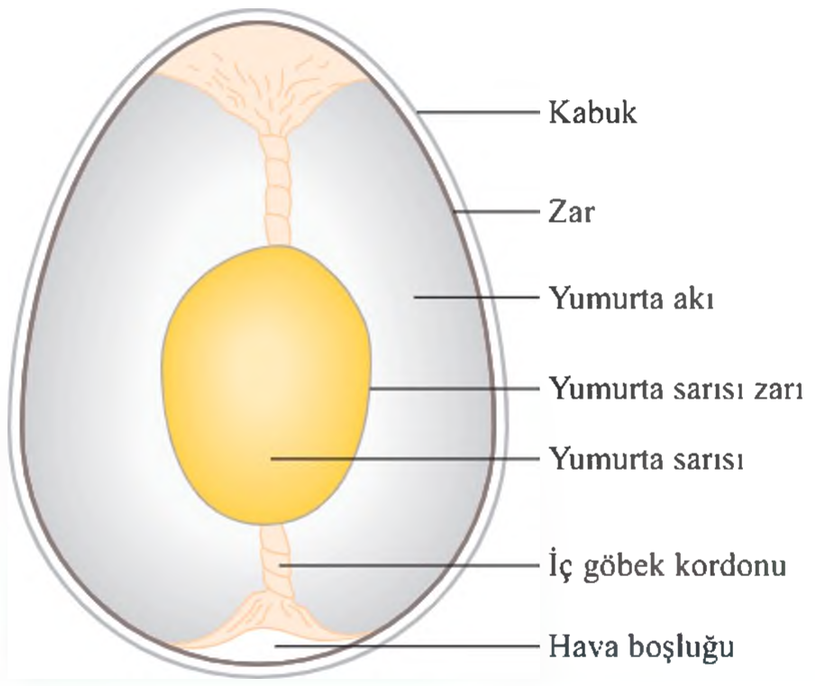
Proteinler aminoasitlerden oluşan polimerlerdir. Çözeltide, protein molekülün her uzun zinciri üzerindeki hidrofobik kısımları içe gömülüdür ve hidrofilik kısımları ise çözelti ile temas halinde olacak şekilde dış yüzeye doğrudur. Bu durum, proteinin normal fizyolojik işlevlerinin gerçekleşmesine izin veren kararlı veya *tabii* bir durumudur. Isı protein moleküllerinin açılmasına veya denatüre olmasına neden olur. Ayrıca asit ve tuz (NaCl) gibi kimyasal maddelerde proteinleri denatüre edebilirler. Su ile teması önlemek için denatüre proteinlerin hidrofobik kısımları bir araya gelecek, veya yarı sert opak bir beyaz katı oluşturmak üzere pıhtılaşacaktır. Isıtma bazı proteinleri de parçalar ve böylece, içerisindeki kükürt hidrojenle birleşerek hidrojen sülfürü (H_2S) oluşturur. Bazen haşlanmış bir yumurta kabuğu çatlandığında kötü kokulu bir gaz olarak hidrojen sülfürü hissedersiniz.

Aşağıda, haşlanmış katı yumurtalara ait fotoğraflar yer almaktadır. Solda, yaklaşık 12 dakika boyunca kaynamış bir yumurtayı ve sağda aşırı pişmiş bir yumurtayı görmekteyiz. Aşırı pişmiş yumurta sarısının dışının yeşil olduğuna dikkat ediniz.

Kaynayan bir yumurtada meydana gelen değişikliklerin kimyasal temeli nedir?

Kimyasal İpuçları

1. Haşlanmış katı bir yumurta ile ilgili sık karşılaşılan bir sorun, su içerisinde kabuğun çatlamasıdır. Haşlanmış katı bir yumurta için önerilen yöntem, soğuk su içerisine yumurtayı yerleştirmek ve ardından suyu kaynama noktasına kadar getirmektir. Bu durumda



Bir yumurtanın şematik gösterimi. İç göbek bağları, yumurta sarısını kabuğa bağlayan ve böylece merkezde tutan bantlardır.

kabuğun çatlamasına neden olan nedir? Bir delik açmak, yani bir iğne ile kabuğu delmek, kabuğun çatlamasını nasıl önleyebilir? Haşlanmış katı yumurta eldesi için başarısız diğer bir yol, oda sıcaklığındaki veya buzdolabından alınan soğuk yumurtaları kaynamakta olan suya yerleştirmektir. Burada kabuğun çatlamasına neden olabilecek ek mekanizma nedir?

2. Pişirme esnasında yumurta kabuğu çatladığında göze hoş görünmeyen şekiller veya "flama" oluşturacak şekilde sıcak suyun içerisine yumurta beyazının bir kısmı sızar. Deneyimli bir aşçı bu oluşumu en aza indirmek için yumurtayı ısıtmadan önce suya tuz veya sirke ekler. Bu etkiyi gerçekleştiren kimyasal temeli açıklayınız.
3. Aşırı pişmiş bir yumurta sarısının dış tabakası üzerindeki yeşil maddeyi tanımlayınız ve bu maddenin oluşumunu temsil eden bir eşitlik yazınız. Eğer aşırı pişmiş yumurta kaynar sudan çıkarıldıktan hemen sonra soğuk suya tutulursa hoş görünmeyen "yeşil yumurta sarısı" ortadan kaldırılabilir veya en aza indirilebilir. Bu etki yeşil maddeyi nasıl ortadan kaldırabilmektedir?
4. Kabuğu çatlatmadan, çiğ bir yumurtayı haşlanmış katı bir yumurtadan ayırt etmenin yolu, yumurtayı hızla döndürmektir. Bu yöntem nasıl çalışır?



12 dakika haşlanmış katı yumurta (soldaki) ve aşırı pişmiş katı yumurta (sağdaki).



Demir(II) sülfür

Bölüm 17

Entropi, Serbest Enerji ve Denge



Termodinamik yasaları, içten yanmalı otomobil motorlarında olduğu gibi, ısının en fazla ne kadarının işe dönüştürülebileceğini ortaya koyar.

Bölüm Başlıkları

17.1 Termodinamiğin Üç Yasası
17.2 İstemli Olaylar
17.3 Entropi
17.4 Termodinamiğin İkinci Yasası
17.5 Gibbs Serbest Enerjisi
17.6 Serbest Enerji ve Kimyasal Denge
17.7 Canlı Sistemlerin Termodinamiği

Toplu Bakış

- Bu bölüm. termodinamiğin üç yasasının incelenmesi ve istemli olayların doğasıyla başlamaktadır. (17.1 ve 17.2)
- Daha sonra.bir tepkimenin istemliliğini tahmin etmek için termodinamik bir fonksiyon olan entropiyi ele alacağız. Entropinin ilke olarak moleküler düzeydeki bir sistemin mikrohallerine bağlı olarak hesaplanabileceğini göreceğiz. Entropinin kalorimetrik yöntemle pratik olarak belirlenebildiğini ve birçok maddenin standart entropi değerlerinin bilindiğini öğreneceğiz. (17.3)
- Termodinamiğin ikinci yasası, evrenin entropisinin istemli olaylarda arttığını ve dengedeki sistemlerde değişmediğini ortaya koymaktadır. Bir sistem ve çevresinin entropi değişiminin, evrenin entropi değişimi ile bağlantılı olarak nasıl hesaplanabileceğini öğreneceğiz. Maddelerin mutlak entropilerinin belirlenmesini sağlayan termodinamiğin üçüncü yasasını da tartışacağız. (17.4)
- Gibbs serbest enerjisi olarak adlandırılan ve sisteme odaklı yeni bir termodinamik fonksiyonu göreceğiz. Gibbs serbest enerjideki değişim, istemlilik ve dengenin öngörülmesinde kullanılabilir. Standart koşullarda Gibbs serbest enerjideki değişim, bir tepkimenin denge sabitinin hesaplanmasında kullanılabilir. (17.5 ve 17.6)
- Bölüm. termodinamiğin canlı sistemlere nasıl uygulanabileceğinin incelenmesi ile sonlandırılacaktır. Bu kesimde. birçok biyolojik süreçte hayati rol oynayan eşleşmiş tepkimeleri de göreceğiz. (17.7)

Termodinamik yoğun ve kapsamlı bir bilim alanı olup, ısı ile diğer enerji türleri arasındaki dönüşümü inceler. Termodinamik, bir sistemden deneysel olarak elde edilecek verilerin değerlendirilmesiyle, daha fazla deney yapmadan sistemde olabilecek başka değişimler hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Örneğin, 6. Bölümde tepkimeye katılan tepken ve ürünlerin standart oluşum entalpilerinden tepkime entalpisinin hesaplanabileceğini görmüştük. Bu bölümde, termodinamiğin ikinci yasası ve Gibbs serbest enerji fonksiyonu verilmektedir. Ayrıca, Gibbs serbest enerjisi ile kimyasal denge arasındaki bağıntı da tartışılacaktır.

17.1 Termodinamiğin Üç Yasası

6. Bölümde gördüğümüz gibi, termodinamiğin birinci yasasına göre enerji bir halden diğerine dönüştürülebilir, ancak vardan yok yoktan da var edilemez. Bir sistemin sabit basınç altında aldığı ya da verdiği ısı enerjisinin değişimi ölçülebilir. Bu değişimi kimyacılar entalpi değişimi (ΔH) olarak tanımlarlar.

Termodinamiğin ikinci yasası kimyasal tepkimelerin neden belli bir yönde yürüme eğilimi gösterdiklerini açıklar. Üçüncü yasa ise ikinci yasanın uzantısı olup Kesim 17.4'de kısaca incelenecektir.

17.2 İstemli Olaylar

Kimyacılar açısından, termodinamik çalışmalarının temel amaçlarından birisi, tanımlanan koşullarda (örneğin, belirli bir sıcaklık, basınç ve derişimde) bir araya getirilen tepkenlerin tepkime verip vermeyeceğinin öngörülmesidir. Böyle bir bilgi, bir araştırma laboratuvarında herhangi bir bileşiğin sentezlenip sentezlenemeyeceğini, endüstriyel ölçekte üretilip üretilemeyeceğini veya bir canlı hücresindeki karmaşık biyolojik olayları anlamak açısından oldukça önemlidir. Belirli koşullarda kendiliğinden yürüyebilen tepkimeler *istemli tepkimeler* olarak adlandırılır. Belirli koşullar altında kendiliğinden yürümeyen tepkimeler ise *istemsiz tepkimeler*dir. Aşağıda verilen örneklerde olduğu gibi, istemli olan fiziksel ve kimyasal birçok olayla her gün karşılaşırız.

İstemli bir tepkimenin anlık bir tepkime olması gerekmez.

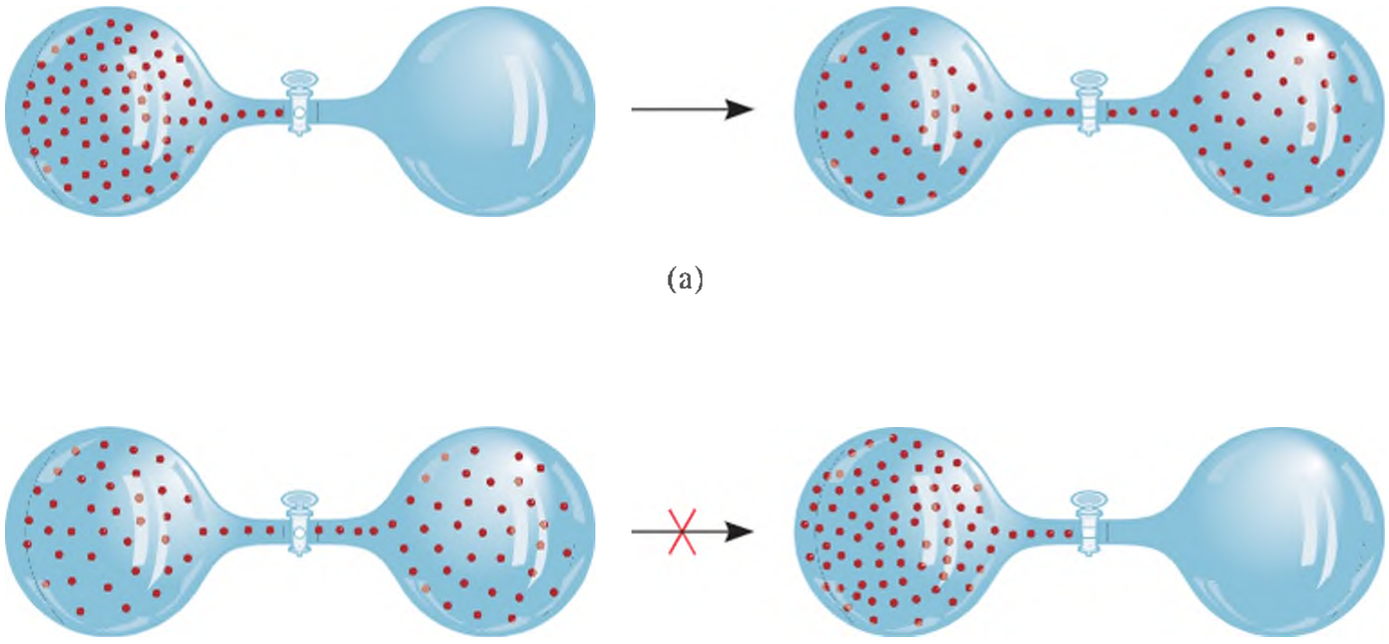
- Bir şelalenin aşağıya doğru akışı istemlidir ve yukarı doğru asla akmaz.
- Kesme şeker bir fincan kahve içinde kendiliğinden çözünür, ama çözünmüş şeker kendiliğinden ilk şekline dönüşmez.
- Su 0°C'nin altında kendiliğinden donar ve buz 0°C'nin üzerinde kendiliğinden erir (1 atm' de).
- Isı sıcak bir cisimden soğuk bir cisme kendiliğinden akar ancak bunun tersi asla olmaz.
- Bir gazın içi boşaltılmış bir balona doğru genleşmesi istemli bir olaydır [Şekil 17.1(a)]. Bunun tersi, yani tüm moleküllerin kendiliğinden bir balonda toplanması istemsizdir [Şekil 17.1(b)].
- Bir parça sodyum metali su ile şiddetli tepkime vererek, sodyum hidroksit ve hidrojen gazı verir. Buna karşılık, hidrojen gazı sodyum hidroksitle tepkime vererek su ve sodyum metali oluşturmaz.
- Demir, su ve oksijen ile tepkimeye girerek pas oluşturur, ancak pas kendiliğinden tekrar demire dönüşmez.



İstemli ve istemsiz bir olay.
© Harry Bliss. Orijinali "*New Yorker Magazine*" de basılmıştır.

Bu örnekler, bir yönde istemli olan olayların, aynı koşullarda ters yönde istemsiz olduğunu gösterir.

İstemli olayların bir sistemin enerjisini nasıl düşürdüğünü, bir topun yokuş aşağı yuvarlanması ya da bir saatteki zembereğin boşalmasıyla açıklayabiliriz. Benzer



(a)

(b)

Şekil 17.1 *(a) İstemli bir olay. Vana açıldığında moleküller iki balona eşit olarak yayılır. (b) İstemsiz bir olay. Vana açıldığında moleküller tek bir balonda toplanmaz.*

şekilde, birçok ekzotermik tepkime de istemlidir. Örneğin metanın yanması:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = -890{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Aktifleşme enerjisi engeli nedeniyle, tepkimenin görünebilir bir hızla yürümesi için bir miktar enerji girdisine gereksinim vardır.

Diğer bir örnek ise asit-baz nötralleşme tepkimesidir:

$$H^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = -56{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Şimdi de bir katının sıvıya dönüştüğü endotermik olayı düşünelim.

$$H_2O(k) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = 6{,}01 \text{ kJ/mol}$$

Görüldüğü gibi, istemli olayların sistemin enerjisini düşürdüğü kabulü her zaman doğru değildir. Deneyler, endotermik bile olsa 0°C'nin üstünde buzun kendiliğinden eridiğini göstermektedir. Bu duruma bir başka örnek amonyum nitratın suda çözünmesidir:

$$NH_4NO_3(k) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(suda) + NO_3^-(suda) \qquad \Delta H^\circ = 25 \text{ kJ/mol}$$



HgO ısıtıldığında Hg ve O_2 vererek bozunur.

Bu tepkime endotermiktir, ancak istemlidir. Civa (II) oksidin bozunması da endotermiktir. Ancak oda sıcaklığında istemsiz olan bu tepkime yüksek sıcaklıklarda istemli hale gelir.

$$2HgO(k) \longrightarrow 2Hg(s) + O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 90{,}7 \text{ kJ/mol}$$

Yukarıdaki örneklerden ve benzer birçok tepkimeden şu sonucu çıkarabiliriz: Bir tepkimenin ekzotermik olması istemli olma eğilimini artırır, ancak garanti etmez. Endotermik bir tepkimenin istemli olma olasılığı olduğu gibi, ekzotermik bir tepkimenin de istemsiz olma olasılığı vardır. Diğer bir ifadeyle, sadece sistemdeki enerji değişimlerini esas alarak bir tepkimenin istemli olup olmadığına karar veremeyiz. Bu tür bir kararı vermek için, *entropi* olarak adlandırılan bir başka termodinamik niceliğe daha gereksinim vardır.

17.3 Entropi

Bir olayın istemliliğini öngörebilmek için entropi olarak adlandırılan yeni bir termodinamik niceliği tanımlamaya gereksinim vardır. ***Entropi (S)*** *sıklıkla, sistemin enerjisinin olası haller arasında nasıl dağıldığının bir ölçüsü olarak tanımlanır.* Sistemin

düzensizliği ne kadar büyükse entropiside o kadar büyüktür. Birçok olay entropi değişimi ile birlikte gerçekleşir. Bir fincan sıcak suyun. su moleküllerinin enerjisinin molekülün değişik halleri arasındaki dağılımına bağlı olarak belirli bir entropisi vardır (örneğin, su moleküllerinin öteleme, dönme ve titreşim hareketlerine eşlik eden enerji halleri gibi). İçinde sıcak su bulunan bir fincan masa üstüne bırakılırsa, su daha soğuk olan çevresine enerjisini vererek ısı kaybeder. Sonuç olarak, bu enerjinin hava moleküllerin daha fazla sayıda mikrohalleri arasındaki dağılımıyla, çevrenin entropisi toplamda artar.

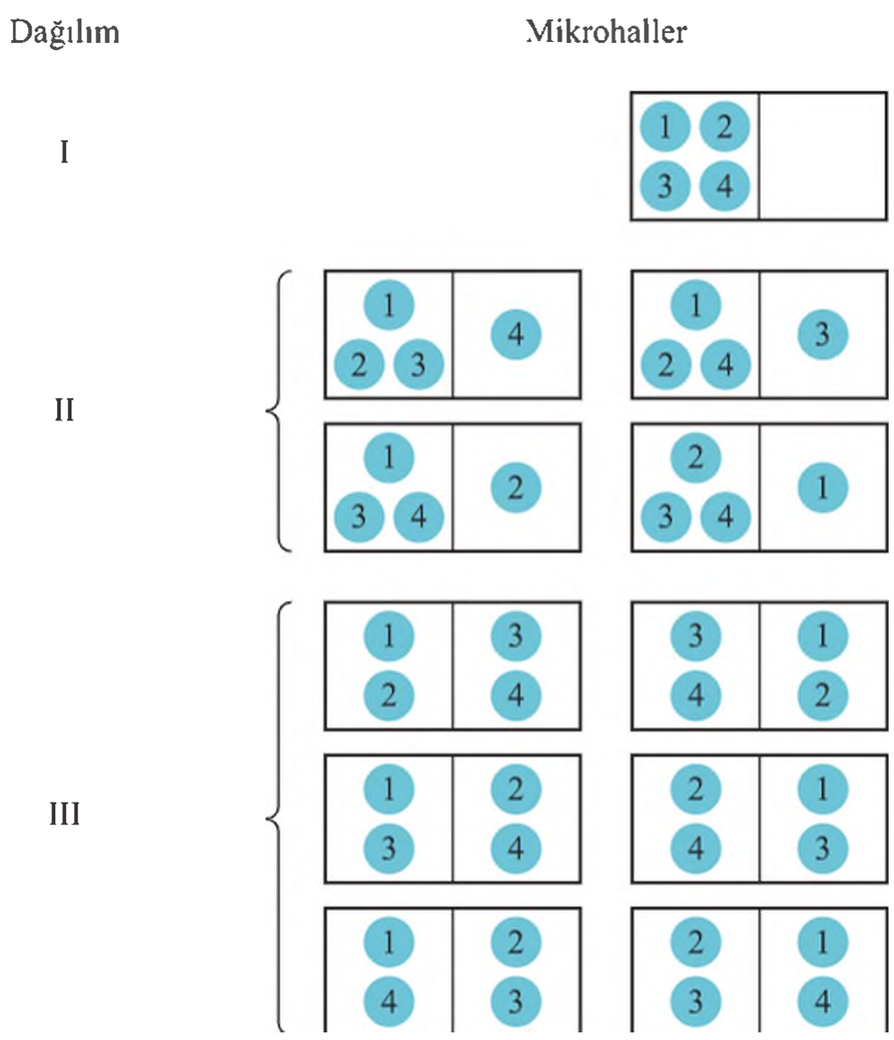
Bir başka örnek olarak, Şekil 17.1'de gösterilen durumu ele alalım. Vana açılmadan önce sistemin belirli bir entropisi vardır. Vana açıldığı zaman, gaz molekülleri iki balonun tamamını doldururlar. Moleküllerin hareket edebileceği hacmin büyümesiyle, öteleme hareketlerini karşılayan enerji seviyelerinin aralığı daralır ve mikrohaller artar. Bunun sonucu olarak, daha dar enerji aralığında hareket sağlanabileceğinden sistemin entropisi artar.

Kuantum mekanik hesaplarına göre, öteleme enerji seviyeleri arasındaki mesafe kabın hacmi ve moleküllerin kütlesi ile ters orantılıdır.

Mikrohaller ve Entropi

İstemli olaylarda entropi değişimi (artışı) ile ilişkili olan termodinamiğin ikinci yasasına girmeden önce, entropinin daha uygun bir tanımını yapmak yararlı olur. Bunun için, Şekil 17.2'de gösterildiği gibi dört molekülün iki eşit bölmede dağıldığı basit bir sistemi ele alalım. Tüm moleküllerin (1,2,3,4) soldaki bölmede bulunması için bir yerleşim olasılığı vardır. Sol bölmede üç, sağ bölmede bir molekülün bulunma olasılığı ise dörttür. Her iki bölmede ikişer molekülün bulunma olasılığı da altıdır. Bu moleküllerin toplam onbir farklı yerleşim olasılığı, mikroskopik yapı, ya da mikrohal olarak tanımlanır. Benzer mikrohallerin her biri dağılım olarak adlandırılır[1]. Gördüğünüz gibi, altı farklı

[1]Dört molekülün iki bölme içinde başka dağılım olasılıkları da vardır. Dört molekülün hepsini sağdaki bölmeye yerleştirmek (bir olasılık) ve sağdaki bölmede üç molekül soldakinde bir molekül (dört olasılık) olarak yerleştirmek de olanaklıdır. Bununla birlikte, Şekil 17.2'de gösterilen dağılım buradaki tartışma için yeterli görülmüştür.



Şekil 17.2 *Dört molekülün iki bölme arasındaki bazı olası dağılımları. I. dağılım bir tek şekilde olabilir (dört molekülün tamamı sol bölmede) ve sistem tek mikrohaldedir. II. dağılım dört farklı şekilde olabilir ve dört farklı mikrohaldedir. III. dağılımda altı olasılık vardır ve sistem altı farklı mikro halde bulunabilir.*

mikro yapının yani dağılımın oluşabildiği III. dağılım en olasıdır. Sadece bir mikro yapının oluştuğu I. dağılım ise en az olasıdır. Bu analizler sonucunda, belirli dağılımların (hallerin) olabilirliğinin mikro yapı (mikro hal) sayısına bağlı olduğu sonucuna varabiliriz. Moleküllerin sayısı makro ölçeğe çıkarıldığında, pek çok mikrohal ve buna bağlı olarak pek çok dağılım olasılığı olacağından bu iki bölmedeki dağılımların sayısını belirlemek oldukça zor olacaktır.



Ludwig Boltzmann'ın Viyana'daki mezar taşı üzerinde onun ünlü eşitliği kazınmıştır. "$\log_e$" yerine "log" yazılmış olup bu doğal logaritma yani "ln" dir.

1868 yılında Boltzmann, bir sistemin entropisinin, sistemin mikrohallerinin (W) doğal logaritması ile bağıntılı olduğunu göstermiştir.

$$S = k \ln W \tag{17.1}$$

Burada k Boltzman sabitidır ($1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K). Buna göre W ne kadar büyükse sistemin entropisi de o kadar büyüktür. Entalpi gibi, entropi de bir hal fonksiyonudur (Kesim 6.3'e bakınız). Bir sistemde belirli bir süreci ele alalım. Entropi değişimi ΔS'dir.

$$\Delta S = S_s - S_i \tag{17.2}$$

Burada S_i ve S_s sistemin ilk ve son hallerindeki entropilerini göstermektedir. Eşitlik 17.1' den,

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln W_s - k \ln W_i \\ &= k \ln \frac{W_s}{W_i} \end{aligned} \tag{17.3}$$

bağıntısı yazılabilir. Burada W_i ve W_s sırasıyla ilk ve son koşullardaki mikro hallerin sayısını göstermektedir. Buna göre, $W_s > W_i$ olduğu zaman, $\Delta S > 0$ olmakta, yani sistemin entropisi artmaktadır.

Kavramların Değerlendirilmesi

Sayfa 781'deki dip notu esas alarak, Şekil 17.2'de verilmeyen dağılımları gösteriniz.

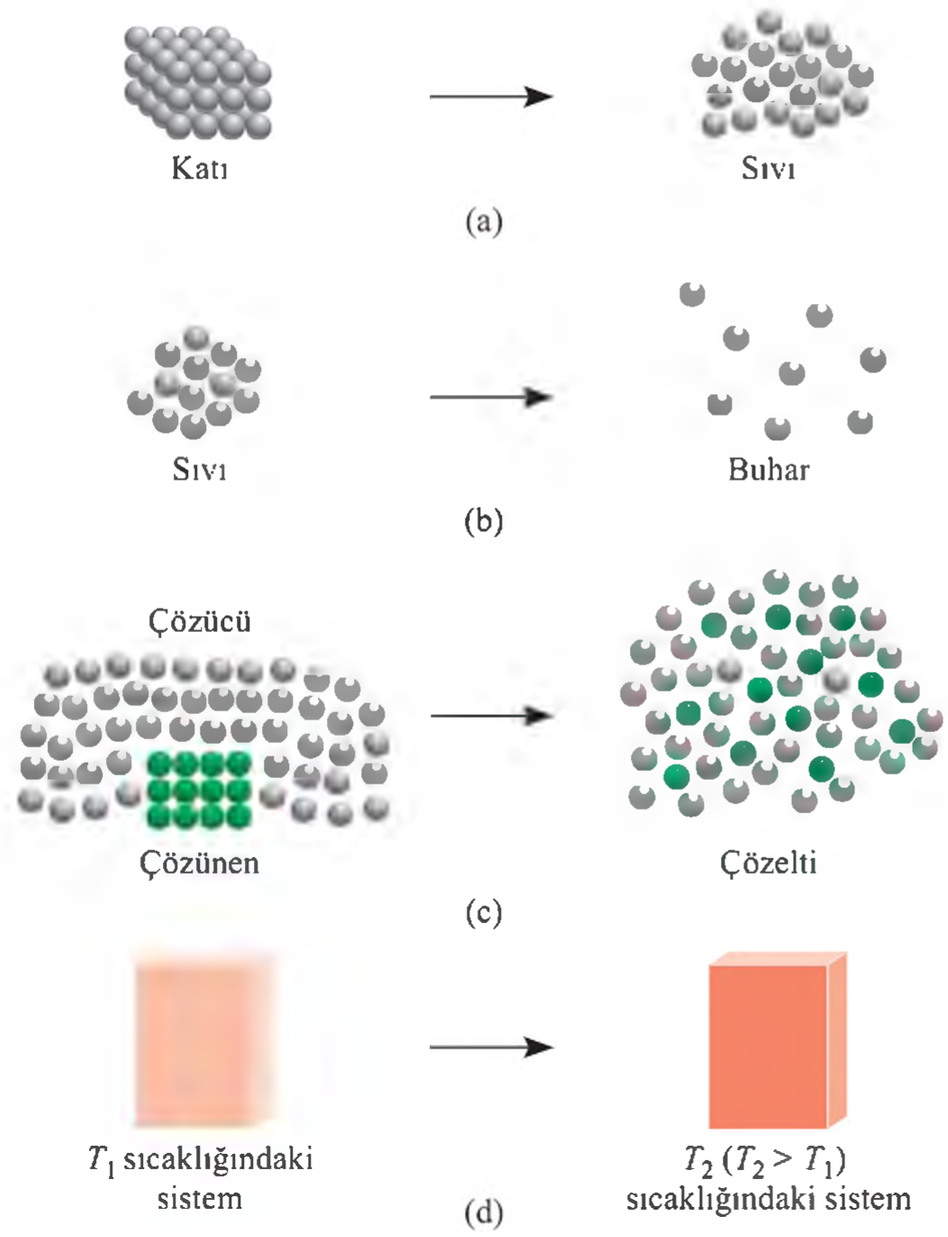
Entropi Değişimleri

Daha önce bir sistemin entropisinin artışını, enerji dağılımının artışı ile açıkladık. Entropinin enerji dağılımına bağlı olarak artışının nitel açıklanması ile sistemin mikro hallerine bağlı olarak yapılan nicel açıklanması arasında Eşitlik (17.1) uyarınca bir ilişki vardır. Buna göre vardığımız sonuçlar şunlardır:

- Bir sistemin enerji dağılımına bağlı mikro yapısı ne kadar az ise (küçük W), o kadar düşük entropiye sahiptir.
- Bir sistemin enerji dağılımına bağlı mikro yapısı ne kadar fazla ise (büyük W), o kadar yüksek entropiye sahiptir.

Bundan sonra, bir sistemin mikro yapılarının sayısına bağlı olarak entropisinin değişimini gösteren birçok olay üzerinde duracağız.

Şekil 17.3'de verilen durumları düşünelim. Bir katıda atom ya da moleküller sabit konumlarda bulunurlar ve buna göre mikrohallerinin sayısı küçüktür. Erime işlemi ile atom ya da moleküller örgü noktalarından ayrılırlar ve daha çok mikro hallerde bulunabilirler. Sonuçta, tanecikler çok sayıda farklı düzende olabileceğinden, mikro hal-

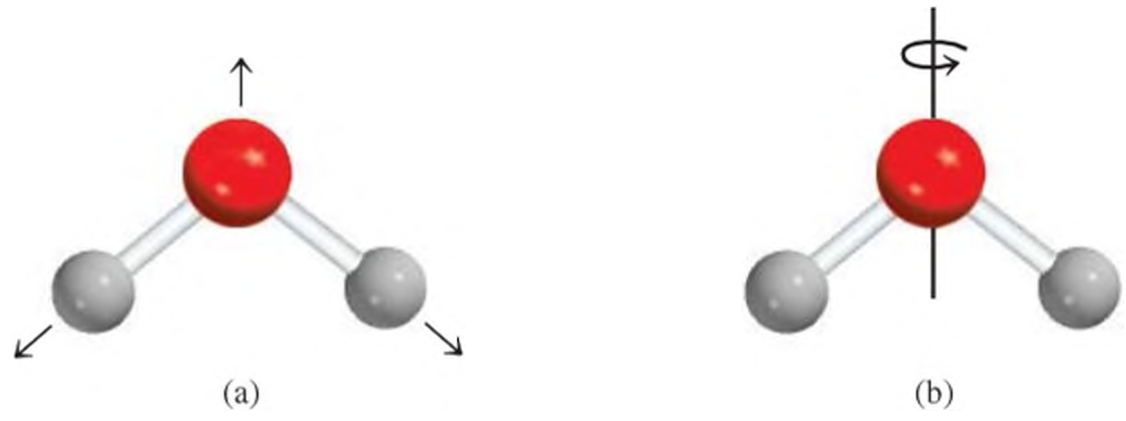


Şekil 17.3 *Sistemin entropisinde artışa yol açan olaylar: (a) erime: $S_{sıvı} > S_{katı}$; (b) buharlaşma: $S_{buhar} > S_{sıvı}$; (c) çözünme: $S_{çözelti} > S_{çözünen}$; (d) ısıtma: $> S_{T_2} > S_{T_1}$.*

lerin sayısı artar. Mikrohallerin sayısı arttığından, "*düzenli* ⟶ *düzensiz*" faz dönüşümü entropide bir artışa neden olur. Benzer şekilde, buharlaşma olayının da sistemin entropisinde bir artışa yol açacağını söyleyebiliriz. Gaz fazındaki moleküllerin daha çok yer işgal etmeleri ve buna bağlı olarak sıvı fazdakinden daha çok mikrohallere sahip olmalarından dolayı, buharlaşma işlemindeki entropi artışı erimeden çok daha fazla olur. Çözünme olayı da genellikle entropi artışına neden olur. Örneğin, bir şeker kristali suda çözündüğünde katının oldukça düzenli olan yapısı ve suyun kısmen düzenli olan yapısı bozulur. Oluşan çözelti, saf çözünen ve saf çözücüye göre daha fazla mikrohallere sahip olur. NaCl gibi iyonik bir katı suda çözündüğü zaman, entropi artışına iki faktörün katkısı vardır. Bunlar, çözünme işlemi (çözünenin çözücü ile karıştırılması) ve bileşiğin iyonlara ayrışmasıdır:

$$NaCl(k) \xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + Cl^-(suda)$$

Bilindiği gibi tanecik sayısı arttıkça mikrohal sayısı da artar. Ancak burada, su moleküllerinin iyonlar çevresinde daha düzenli olmalarını sağlayan hidratlaşmayı da düşünmek zorundayız. Bu olay çözücü moleküllerinin mikrohal sayısını düşürdüğü için entropiyi de düşürür. Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi boyutları küçük ve yüksek iyon yüküne sahip türlerin hidratlaşmaları sonucundaki entropi azalması, karışma ve ayrışmadan dolayı gerçekleşen entropideki artışı bastırabilir. Bu durumda toplam entropi değişiminin negatif olması olasıdır. Isıtma da bir sistemin entropisini artırır. Moleküller, öteleme hareketi yanında dönme ve titreşim hareketleri de yapabilirler (Şekil 17.4). Sıcaklık artırıldığında molekül hareketlerine eşlik eden enerjiler de artar. Enerjideki bu yükselme kuantize enerji seviyeleri arasında dağılır. Sonuçta, yüksek sıcaklıkta daha çok mikro haller oluşur. Bu nedenle, sistemin entropisi sıcaklık artışı ile daima artar.



Şekil 17.4 *(a) Su molekülünün titreşim hareketi. Görüldüğü gibi, atomlar okla işaretlenen yönde uzaklaşıp geri dönerek titreşimlerini tamamlamaktadır. (b) Su molekülünün oksijen üzerindeki eksene göre yaptığı dönme hareketi. Bir başka durum da molekülün titreşim ve dönme hareketini birlikte yapmasıdır.*

Çizelge 17.1

Bazı Maddelerin 25°C'deki Standart Entropileri (S°)

Madde	S° (J/K · mol)
$H_2O(s)$	69,9
$H_2O(g)$	188,7
$Br_2(s)$	152,3
$Br_2(g)$	245,3
$I_2(k)$	116,7
$I_2(g)$	260,6
C (elmas)	2,4
C (grafit)	5,69
CH_4 (metan)	186,2
C_2H_6 (etan)	229,5
$He(g)$	126,1
$Ne(g)$	146,2

Standart Entropi

Entropinin moleküler düzeyde incelenmesinde Eşitlik (17.1) faydalı olmakla birlikte, çok sayıda molekül içeren makroskopik bir sistemin mikrohal sayısını belirlemek zor olduğundan bir sistemin entropisini hesaplamak için pek kullanılmaz. Bunun yerine entropi, kalorimetrik yöntemlerle belirlenir. Gerçekte, bir sistemin mutlak enerjisini ya da entalpisini bulamadığımız halde, entropisinin mutlak değerini (mutlak entropi olarak adlandırılır) belirlemek olanaklıdır. 25°C ve 1 atm basınçtaki maddenin mutlak entropisine *standart entropi* adı verilir. (Standart hal sadece 1 atm basıncı gösterir. Burada 25°C sıcaklığın kullanılması çoğu tepkimenin oda sıcaklığında olmasından dolayıdır.) Çizelge 17.1'de bazı element ve bileşiklerin standart entropileri verilmiştir. Ek 3'de daha geniş bir liste[1] vardır. Entropinin birimi J/K ya da 1 mol madde için J/K·mol'dür. Entropi değerleri genelde çok küçük olduğundan kJ'den den ziyade J olarak verilir. Element ve bileşiklerin entropileri pozitiftir (yani, $S^\circ > 0$). Bunun tersine, kararlı haldeki elementlerin standart oluşum entalpileri (ΔH_{ol}°) keyfi olarak sıfır alınır. bileşikler için pozitif ya da negatif olabilir.

Çizelge 17.1'e baktığımızda. su buharının standart entropisinin sıvı sudan daha büyük olduğunu görürüz. Benzer şekilde, brom buharı sıvı bromdan, iyot buharı da katı iyottan daha büyük standart entropiye sahiptir. Aynı fazdaki farklı maddeler için, moleküler karmaşıklığı daha fazla olanlar daha yüksek entropiye sahiptirler. Örneğin, elmas ve grafitin her ikisi de katıdır. ancak elmas daha düzenli bir yapıya ve sonuçta daha az sayıda mikro hallere sahiptir (Şekil 11.28'e bakınız). Bu nedenle, elmas grafitten daha küçük standart entropiye sahiptir. Doğal gazdaki metan ve etana bakarsak, etan daha karmaşık bir yapıya ve dolayısı ile daha çok molekül hareketine sahiptir. Bu da etanın mikrohallerinin sayısını yükseltir. Bu nedenle etan bileşiği metandan daha yüksek standart entropiye sahiptir. Helyum ve neonun her ikisi de dönme ve titreşim hareketi yapamayan tek atomlu gazlardır. Mol kütlesi daha yüksek olan neonun standart entropisi helyumunkinden daha büyüktür. Ağır atomlar hafif atomlara göre, daha yakın enerji seviyelerine sahip olduklarından enerji seviyeleri arasında daha çok sayıda dağılıma sahiptirler ve buna bağlı olarak ağır atomlarda daha çok mikrohaller vardır.

Bir atomun kendi ekseni etrafındaki spin(dönme) hareketi, çekirdek konumunu değiştirmediğinden dönme hareketi yerine geçmez.

[1] İyonların ayrı ayrı entropileri deneysel olarak belirlenemediğinden, kimyacılar çözeltideki hidrojen iyonunun entropisini keyfi olarak sıfır kabul etmişlerdir. Bu eşel bazında, klorür iyonunun entropisi belirlenebilir (HCl için ölçülenden), daha sonra sodyum iyonunun entropisi belirlenebilir (NaCl için ölçülenden) ve bu şekilde devam edilerek diğer iyonların entropileri de belirlenebilir. Ek 3'de görüldüğü gibi, bazı iyonların entropisi pozitif iken, bazılarınınki negatiftir. İşaretleri belirleyen, hidrojen iyonuna göre bağıl hidratlaşma dereceleridir. Bir iyonun hidratlaşma derecesi hidrojenden fazla ise entropisi negatif değerli olmaktadır. Aksi durumda ise entropi pozitif değerlidir.

Örnek 17.1

Aşağıdaki olayların her birisi için entropi değişiminin sıfırdan büyük ya da küçük olduğunu tahmin ediniz: (a) etanolün donması, (b) oda sıcaklığında sıvı bromun beherde buharlaşması, (c) suda glukozun çözünmesi, (d) azot gazının 80^{0}C'den 20^{0}C'ye soğutulması.

İzlenecek Yol Hepsinde, entropi değişimini belirlemek için sistemin mikro hallerinin sayısının artıyor mu yoksa azalıyor mu olduğunu belirleriz. Mikrohallerin sayısında bir artma varsa ΔS'nin işareti pozitif, azalma varsa negatiftir.

Çözüm (a) Etanol donarken molekülleri bir konumda sabitlenir. Bu faz dönüşümü mikro hallerin sayısını azaltır ve sonuçta entropi azalır, yani $\Delta S < 0$ olur.

(b) Bromun buharlaşması, mikrohallerin sayısını artırır. Çünkü Br_2 molekülleri uzayda daha çok konuma yerleşebilirler. Bu nedenle $\Delta S > 0$ olur.

(c) Glukoz elektrolit değildir. Çözünmeden dolayı glukoz ve su moleküllerinin karışması ve dağılması söz konusudur. Sonuçta $\Delta S > 0$ olması beklenir.

(d) Soğutma, molekül hareketlerini azaltır. Bu da mikrohallerin sayısının azalmasına neden olur ve $\Delta S < 0$'dır.

Alıştırma Aşağıdaki olayların her birisi için sistemin entropisi nasıl değişir? (a) su buharının yoğunlaşması, (b) aşırı doygun çözeltisinden şeker kristallerinin ayrılması, (c) hidrojen gazının 60^{0}C'den 80^{0}C'ye ısıtılması, (d) kuru buzun süblimleşmesi.



Brom oda sıcaklığında dumanlı bir sıvıdır.

Benzer problem: 17.5.

17.4 Termodinamiğin İkinci Yasası

Bir tepkimenin entropisi ve istemliliği arasındaki bağlantı ***termodinamiğin ikinci yasası*** ile açıklanabilir. *Evrenin entropisi istemli bir olayda artar, denge halindeki bir olayda ise değişmeden kalır.* Evren, sistem ve çevreden oluştuğundan, evrendeki entropi değişimi (ΔS_{evr}), sistemdeki entropi değişimi (ΔS_{sis}) ile çevredeki entropi değişiminin ($\Delta S_{çev}$) toplamıdır. Termodinamiğin ikinci yasası matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

Sadece entropi hakkında konuşmak bile evrenin entropisini artırır.

İstemli bir olay için:
$$\Delta S_{evr} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{çev} > 0 \qquad (17.4)$$

Dengedeki bir olay için:
$$\Delta S_{evr} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{çev} = 0 \qquad (17.5)$$

İkinci yasa, istemli bir değişmede, evrenin entropi değişiminin (ΔS_{evr}) sıfırdan büyük olduğunu belirtir. Ancak, (ΔS_{sis}) ya da ($\Delta S_{çev}$) için bir sınırlama getirmez. Buna göre, bu iki büyüklüğün toplamı sıfırdan büyük olduğu sürece, (ΔS_{sis}) ya da ($\Delta S_{çev}$) den herhangi birinin negatif olması mümkündür. Dengedeki bir olay için (ΔS_{evr}) sıfırdır. Bu halde, (ΔS_{sis}) ve ($\Delta S_{çev}$) büyüklükçe eşit, ancak işaretçe zıt olmak zorundadır. (ΔS_{evr})'in negatif olduğu bir tepkime tasarlanan yönde istemsiz, ancak *tersi* istemlidir.

Sistemdeki Entropi Değişimi

(ΔS_{evr})'i hesaplayabilmek için (ΔS_{sis}) ve ($\Delta S_{çev}$)'nin her ikisini de bilmemiz gerekir. Önce (ΔS_{sis}) üzerinde duralım. Sistemin aşağıdaki tepkime ile ifade edildiğini varsayalım:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

Tıpkı daha önce öğrendiğimiz tepkime entalpisinde olduğu gibi [Eşitlik (6.18)], ***standart tepkime entropisi*** ΔS°_{tep}*)*'de *ürünler ve tepkenler arasındaki standart entropi farkından hesaplanabilir.*

$$\Delta S^\circ_{tep} = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)] \qquad (17.6)$$

Ya da genel olarak, toplamayı temsil eden Σ ve tepkimedeki stokiyometrik katsayılar m ve n olarak kullanılmak suretiyle aşağıdaki genel bağıntı ile hesaplama yapılabilir.

$$\Delta S^\circ_{tep} = \Sigma nS^\circ(\text{ürünler}) - \Sigma mS^\circ(\text{tepkenler}) \qquad (17.7)$$

Pek çok bileşiğin standart entropi değerleri J/K mol olarak verilir. ΔS°_{tep} değerini (bu değer ΔS_{sis}'e karşılıktır) hesaplamak için Ek 3'de verilen değerleri kullanınız, işlemleri Örnek 17.2'de olduğu gibi sürdürünüz.

Örnek 17.2

Ek 3'de verilen standart entropi değerlerini kullanarak aşağıdaki tepkimelerin 25°C'deki entropi değişimlerini hesaplayınız.

(a) $CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$

(b) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

(c) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$

İzlenecek Yol Standart tepkime entropilerini hesaplamak için, tepkenler ve ürünlerin standart entropilerini Ek 3'den alıp Eşitlik 17.7'yi kullanabilirsiniz. Tepkime entalpilerinin hesaplanmasında izlenen yola benzer işlem yapınız [bakınız Eşitlik (6.18)] Stokiyometrik katsayıların birimi yoktur. Dolayısı ile ΔS°_{tep} J/K mol biriminden bulunur.

Çözüm

(a) $\Delta S^\circ_{tep} = [S^\circ(CaO) + S^\circ(CO_2)] - [S^\circ(CaCO\ )]$

$= [(39{,}8\ \text{J/K} \cdot \text{mol}) + (213{,}6\ \text{J/K} \cdot \text{mol})] - (92{,}9\ \text{J/K} \cdot \text{mol})$

$= 160{,}5\ \text{J/K} \cdot \text{mol}$

Buna göre 1 mol $CaCO_3$, 1 mol CaO ve 1 mol CO_2 vermek üzere bozunduğunda entropide 160,5 J/K mol'lik bir artış olmaktadır.

(b) $\Delta S^\circ_{tep} = [2S^\circ(NH_3)] - [S^\circ(N_2) + 3S^\circ(H_2)]$

$= (2)(193\ \text{J/K} \cdot \text{mol}) - [(192\ \text{J/K} \cdot \text{mol}) + (3)(131\ \text{J/K} \cdot \text{mol})]$

$= -199\ \text{J/K} \cdot \text{mol}$

Bu sonuç, 1 mol azot 3 mol hidrojenle 2 mol amonyak gazı oluşturduğundan entropide −199 J/K mol'lik bir azalma olduğunu gösterir.

(c) $\Delta S^\circ_{tep} = [2S^\circ(HCl)] - [S^\circ(H_2) + S^\circ(Cl_2)]$

$= (2)(187\ \text{J/K} \cdot \text{mol}) - [(131\ \text{J/K} \cdot \text{mol}) + (223\ \text{J/K} \cdot \text{mol})]$

$= 20\ \text{J/K} \cdot \text{mol}$

Bu sonuca göre, 1 mol H_2 gazı ve 1 mol Cl_2 gazından 2 mol HCl gazının oluşması, entropide 20 J/K mol'lik küçük bir artışa neden olmuştur.

Benzer problemler: 17.11 ve 17.12.

Yorum ΔS°_{tep} değerleri bu sistemin tümü için geçerlidir.

(Devamı)

Alıştırma Aşağıdaki tepkimelerin 25°C'deki standart tepkime entropilerini hesaplayınız.

(a) $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$

(b) $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$

(c) $2NaHCO_3(k) \longrightarrow Na_2CO_3(k) + H_2O(s) + CO_2(g)$

Örnek 17.2'den elde edilen sonuçlar, diğer pek çok tepkime için gözlenenlerle uyum içindedir. Birlikte ele alındığında, bunların aşağıdaki genel kuralları desteklediği görülür.

- Bir tepkimede harcanandan daha çok gaz molekülü oluşursa [Örnek 17.2(a)], $\Delta S°$ pozitif olur.
- Gaz moleküllerinin toplam sayısı azalırsa [Örnek 17.2(b)], $\Delta S°$ negatif olur.
- Gaz moleküllerinin toplam sayısında net bir değişme yoksa [Örnek 17.2(c)], $\Delta S°$ pozitif ya da negatif olabilir, ancak sayısal değeri küçüktür.

Buna göre, gazların sıvı ve katılardan daha büyük entropiye sahip olmaları beklenen bir durumdur. Sadece sıvılar ve katıların katıldığı tepkimeler için $\Delta S°$ işaretini öngörmek oldukça zordur. Ancak, moleküllerin ve/veya iyonların toplam sayısında bir artma olduğunda, genellikle entropide de bir artış meydana gelir.

Örnek 17.3 tepkenler ve ürünlerin doğası bilindiğinde entalpi değişiminin nasıl öngörülebileceğini göstermektedir.

Örnek 17.3

Aşağıdaki tepkimelerin her birinde sistemin entropi değişiminin pozitif mi yoksa negatif mi olduğunu belirleyiniz.

(a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(s)$

(b) $NH_4Cl(k) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$

(c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$

İzlenecek Yol Söz konusu tepkimelerde entropi değişiminin hesaplanması değil, işaretinin öngörülmesi istenmektedir. Entropide bir artışa neden olan faktörler: (1) yoğun fazdan buhar fazına dönüşüm ve (2) aynı fazda tepkenlerden daha çok ürün molekülü üreten bir tepkimenin varlığı. Tepkenler ve ürünlerin karmaşıklığının kıyaslanması da önemlidir. Genelde, daha karmaşık yapılı bileşikler daha yüksek entropiye sahiptir.

Çözüm (a) İki tepken molekülü bir ürün molekülü oluşturmak üzere birleşmiştir. H_2O molekülü H_2 ve O_2 den daha karmaşık bir yapıya sahip olmasına karşın, bir moleküllük net bir azalma ve gazların sıvıya dönüşmesi, mikrohallerin sayısını düşürecek ve sonuçta $\Delta S°$ negatif olacaktır.

(b) Bir katı iki gaz ürüne dönüşmektedir. Bu nedenle $\Delta S°$ pozitif olur.

(c) Tepkenler ve ürünler aynı sayıda molekül içermektedir. Ayrıca tüm moleküller iki atomludur ve bu nedenle benzer karmaşıklıktadırlar. Sonuçta, $\Delta S°$'ın işaretini tahmin edemeyiz ancak değişimin oldukça küçük olacağını söyleyebiliriz.

Alıştırma Aşağıdaki tepkimelerin her birisi için beklenen entropi değişiminin işaretini nitel olarak tartışınız:

(a) $I_2(k) \longrightarrow 2I(g)$

(b) $2Zn(k) + O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(k)$

(c) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

Kolaylık açısından alt indis *tep*'i yazmayız.

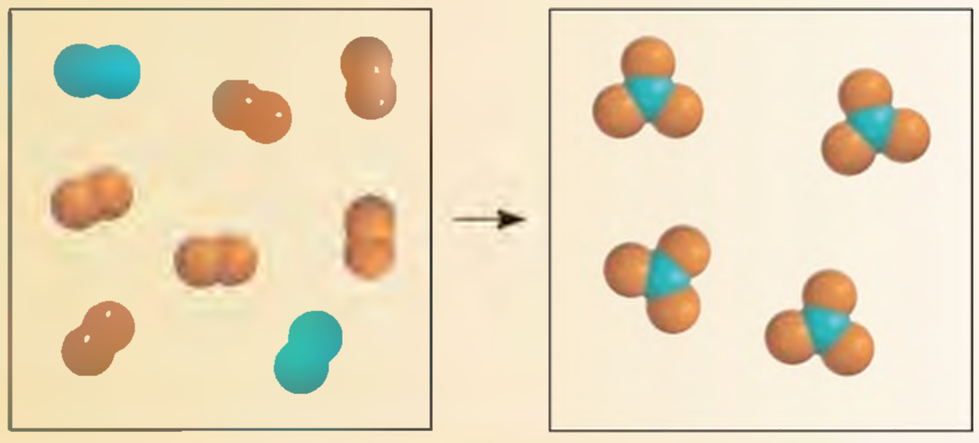
Benzer problemler: 17.13 ve 17.14.

Kavramların Değerlendirilmesi

Gaz fazında A_2(mavi) ve B_2 (portakal rengi) tepkimeye girerek AB_3 oluşturduğunu varsayınız.

(a) Tepkime için denkleştirilmiş eşitlik yazınız.

(b) Tepkime için ΔS'nin işareti ne olur?



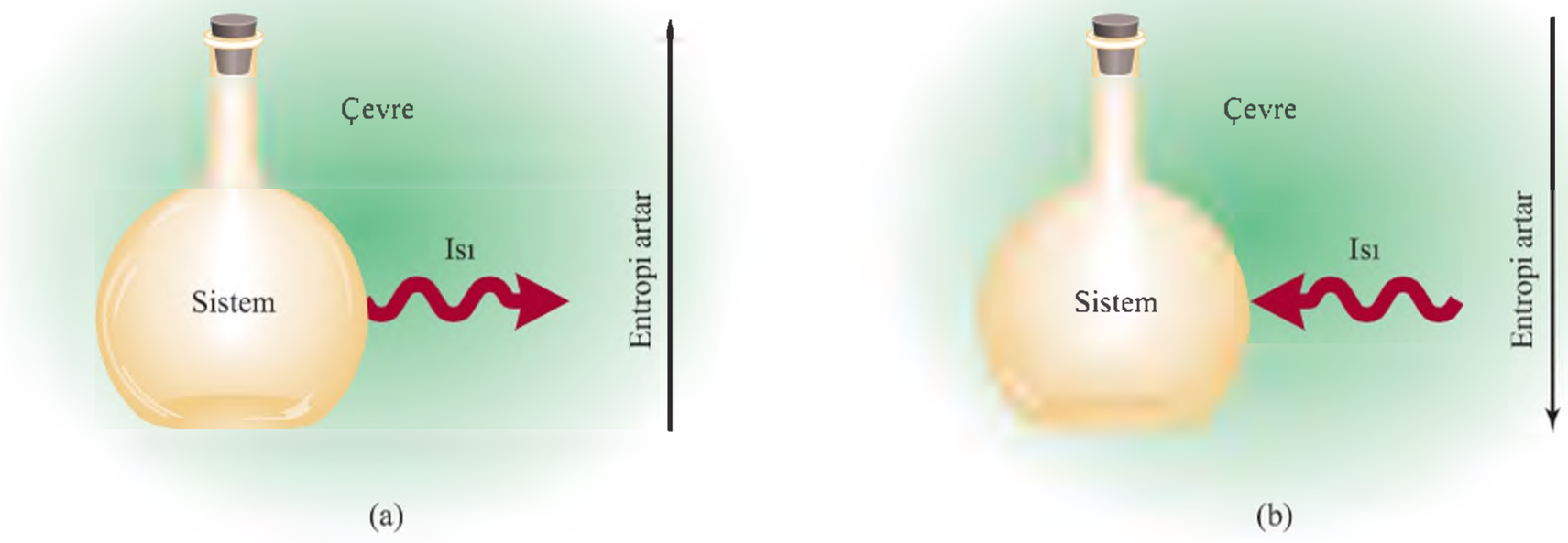
Çevredeki Entropi Değişimi

Şimdi $\Delta S_{çev}$' nin nasıl hesaplanacağını görelim. Sistemde ekzotermik bir olay olduğunda, çevreye aktarılan ısı, çevredeki moleküllerin hareketini artırır. Sonuç olarak mikrohallerin sayısında bir artma olur ve çevrenin entropisi yükselir. Aksine, sistemdeki bir endotermik olay çevreden ısı soğurur. Bu durumda, molekül hareketliliklerinin azalmasından dolayı, çevrenin entropisi azalır (Şekil 17.5). Sabit basınçtaki olaylarda ısı değişimi sistemin entalpi değişimine (ΔH_{sis}) eşittir. Bu nedenle çevrenin entropisindeki değişme, $\Delta S_{çev}$, ΔH_{sis} ile orantılıdır.

$$\Delta S_{\text{çev}} \propto -\Delta H_{\text{sis}}$$

Eğer, ekzotermik bir olay gerçekleşirse, ΔH_{sis} negatif olacaktır. Bu durumda çevredeki entropi değişimi yani $\Delta S_{çev}$ pozitif olacaktır. Diğer yandan, endotermik bir olayda ΔH_{sis} pozitif ve dolayısı ile çevrenin entropisi negatif olacak, yani azalacaktır. Bu nedenle yukarıdaki eşitlikte ΔH_{sis} önüne eksi işareti konulmuştur.

Verilen ısı miktarına bağlı olarak, entropideki değişim sıcaklığa da bağlıdır. Çevrenin sıcaklığı yüksekse, moleküller zaten oldukça enerjilidir. Bu nedenle, sistem-



Şekil 17.5 *(a) Ekzotermik bir olay sistemden çevreye ısı aktarır ve çevrenin entropisinde bir yükselmeye neden olur. (b) Endotermik bir olay çevreden ısı soğurur ve çevrenin entropisinde azalmaya neden olur.*

deki ekzotermik bir olaydan çevrenin ısı soğurması molekülün hareketlerini göreceli olarak çok az etkileyecek ve sonuçta çevrenin entropisindeki yükselme çok küçük olacaktır. Bunun tersine, çevrenin sıcaklığı düşükse, aynı miktar ısının çevreye ilavesi, molekül hareketlerinde daha şiddetli yükselmeye sebep olacak ve böylece entropide büyük bir artış olacaktır. Bu şuna benzetilebilir; kalabalık bir lokantada öksüren birisi çok rahatsız etmez, ancak, bir kütüphanede öksüren birisi herkesi rahatsız eder. Buna göre, $\Delta S_{çev}$ ile sıcaklık T (Kelvin) arasındaki ters orantıdan, yani yüksek sıcaklıkta daha küçük $\Delta S_{çev}$ ve tam tersi olacağından aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$\Delta S_{\text{çev}} = \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T} \qquad (17.8)$$

Termodinamik yasalarından türetilebilen bu eşitlik, hem sistem ve hem de çevrenin T sıcaklığında olduğunu varsayar.

Şimdi ΔS_{sis} ve $\Delta S_{\text{çev}}$ değerlerinin nasıl hesaplanabileceğini amonyak sentezi üzerinde görelim ve 25°C'de olayın kendiliğinden olup olmayacağını belirleyelim.

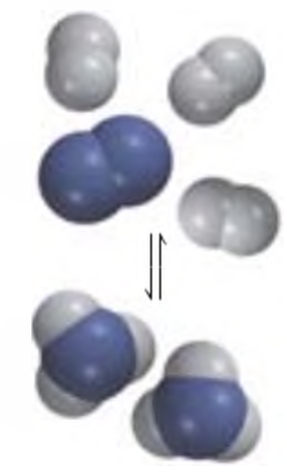
$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{tep}} = -92{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Örnek 17.2(b)'den amonyak eldesi için $\Delta S_{\text{sis}} = -199$ J/K mol olduğunu biliyoruz. ΔH_{sis} değerini (−92,6 kJ) Eşitlik (17.8)'de yerine koyarsak, $\Delta S_{\text{çev}}$ için,

$$\Delta S_{\text{çev}} = \frac{-(-92{,}6 \times 1000) \text{ J/mol}}{298 \text{ K}} = 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

değerini buluruz. Evrenin entropisindeki değişme ise,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{evr}} &= \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{çev}} \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} + 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \\ &= 112 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$



N_2 ve H_2'den NH_3 sentezi.

ΔS_{evr} değeri pozitif olduğu için tepkimenin 25°C'de istemli olduğunu öngörebiliriz. Ancak bir tepkimenin istemli olması, gözlenebilir bir hızda olacağı anlamına gelmez. Örneğin amonyağın sentezi gerçekte oda sıcaklığında oldukça yavaştır. Termodinamik, bir tepkimenin belirli şartlar altında kendiliğinden olup olmayacağını belirtmesine karşın, hızı hakkında bir şey söylemez. Tepkime hızları kimyasal kinetiğin konusudur (Bölüm 13'e bakınız).

Termodinamiğin Üçüncü Yasası ve Mutlak Entropi

Son olarak *termodinamiğin üçüncü yasasını*, entropi değerlerinin tayini ile bağlantısı bakımından kısaca inceleyelim. Buraya kadar, entropi mikrohallerle açıklandı ve daha büyük sayıda mikrohale sahip bir sistemin, daha büyük entropiye sahip olacağı belirtildi. Şimdi de mutlak sıfır sıcaklıkta (0 K) kusursuz bir kristal düşünün. Bu şartlar altında, molekül hareketleri en alt düzeyde olup mikrohallerin sayısı (W) birdir, yani atom ve moleküllerin kusursuz bir kristal oluşturmak üzere düzenlenmeleri için sadece bir yol vardır. Buna göre, Eşitlik (17.1)'den şöyle yazılabilir:

$$\begin{aligned} S &= k \ln W \\ &= k \ln 1 = 0 \end{aligned}$$

Termodinamiğin üçüncü yasasına *göre, mutlak sıfır sıcaklığındaki kusursuz bir kristalin mutlak entropisi sıfırdır.* Sıcaklık arttıkça hareketlerin serbestlik derecesi ve bundan dolayı mikrohallerin sayısı artar. Böylece, 0 K'in üzerindeki bir sıcaklıkta herhangi bir maddenin entropisi sıfırdan daha büyüktür. Ancak, kristal saf değilse ya da

kusursuz değilse entropisi, 0 K'de bile sıfırdan daha büyük olacaktır. Çünkü böyle bir kristalin düzeni mükemmel değildir ve mikrohallerin sayısı birden daha büyüktür.

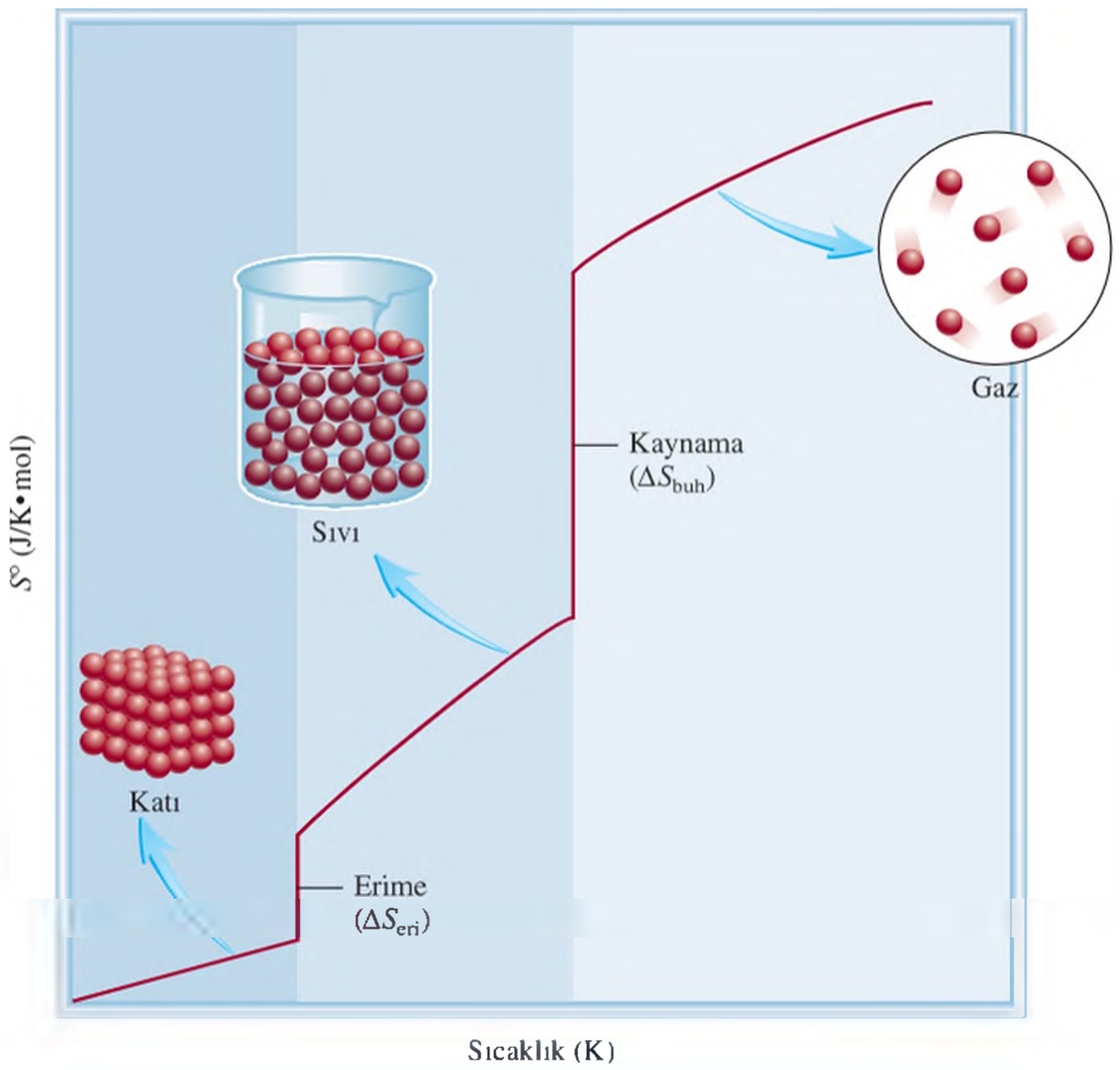
Termodinamiğin üçüncü yasasının önemli bir özelliği, maddelerin *mutlak* entropisini belirleme olanağı vermesidir. Örneğin, saf bir kristal maddenin entropisinin mutlak sıfırda sıfır olduğu bilgisinden hareketle, madde 0 K'den diyelim ki 298 K'e ısıtıldığında, entropisindeki artmayı belirleyebiliriz. Buna göre, entropideki değişme (ΔS) değeri, S_i sıfır olduğundan S_s'ye eşittir.

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_s - S_i \\ &= S_s\end{aligned}$$

Entropi artışı, maddenin sıcaklık değişimi ve ısı kapasitesinden ve ilaveten varsa faz değişimleri ile beraber hesaplanabilir.

Görüldüğü gibi bir maddenin 298 K'deki entropisi, ΔS ya da S_s olarak verilebilir. Bu değer, standart oluşum entalpilerinde olduğu gibi bazı keyfi referanslara göre verilmiş olmayıp, maddenin *gerçek* mutlak entropisidir. Ek 3'te verilen değerler mutlak entropileridir. Genellikle mutlak entropiler, ölçümler 1 atm'de yapıldığı için standart entropiler olarak da adlandırılırlar. Enerji ve entalpinin sıfır değeri tanımlanmadığı için, bir maddenin mutlak enerjisini ya da entalpisini bilemeyiz. Şekil 17.6'da, bir maddenin entropisinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Görüldüğü gibi, hatasız bir kristal olduğu varsayılarak mutlak sıfırdaki entropisi sıfır alınmıştır. Sıcaklık artırıldıkça, molekül hareketleri de artacağından, entropi adım adım yükselmektedir. Erime noktasında sıvı faz oluşurken entropi önemli ölçüde artar. Daha fazla ısıtma ile molekül hareketleri artacağından, sıvının entropisi de artar. Kaynama noktasında, sıvı buhara dönüşürken, beklendiği gibi entropide çok büyük artış olur. Bundan sonraki yüksek sıcaklıklara doğru ısıtma ile gazın entropisi artmaya devam eder.

Şekil 17.6 *Bir maddenin entropisinin, sıcaklık yükselmesine bağlı olarak mutlak sıfırdan itibaren artışı.*



17.5 Gibbs Serbest Enerjisi

Termodinamiğin ikinci yasasına göre istemli bir tepkime evrenin entropisini artırır ve $\Delta S_{evr} > 0$ olur. Bir tepkimede ΔS_{evr}'nin işaretini belirlemek için hem ΔS_{sis} hem de $\Delta S_{çev}$'yi hesaplamamız gerekir. Gerçekte, biz genellikle sadece sistemdeki olaylarla ilgileniriz. Bu nedenle, eğer sadece sistemi dikkate alırsak, tepkimenin istemliliğini belirlemede bize yardımcı olacak başka bir termodinamik fonksiyona gereksinimimiz vardır.

Eşitlik (17.4) den, istemli bir olay için,

$$\Delta S_{evr} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{çev} > 0$$

Olduğunu biliyoruz. $\Delta S_{çev}$ yerine $-\Delta H_{sis}/T$ koyarsak,

$$\Delta S_{evr} = \Delta S_{sis} - \frac{\Delta H_{sis}}{T} > 0$$

olur. Eşitliğin her iki tarafını T ile çarparsak aşağıdaki bağıntıyı elde ederiz.

$$T\Delta S_{evr} = -\Delta H_{sis} + T\Delta S_{sis} > 0$$

Böylece, bir tepkimenin istemliliğini anlayabilmek için, çevreyi dikkate almadan, sadece sistemin özellikleriyle (ΔH_{sis} ve ΔS_{sis}) bağlı bir eşitlik elde ederiz. Eğer yukarıdaki denklemin her iki yanını -1 ile çarparsak, eşitsizlik yön değiştirir ve > yerine < olur;

$$-T\Delta S_{evr} = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} < 0$$

Eşitsizliğin iki tarafı −1 ile çarpıldığında işaret değişmesinin nedeni, 1 > 0 ve −1 < 0 olmasıdır.

Bu eşitliğe göre, bir olay sabit basınç ve sabit sıcaklık (T) altında gerçekleşiyorsa ve bu koşullardaki sistemin entalpi ve entropi değişimleri yani $\Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis}$ sıfırdan küçükse gerçekleşen olay istemli olmalıdır.

Bir tepkimenin istemliliğini doğrudan ifade etmek için, ***Gibbs***[1] ***serbest enerjisi (G),*** ya da kısaca ***serbest enerji*** olarak bilinen yeni bir termodinamik fonksiyon tanımlanmıştır:

$$G = H - TS \tag{17.9}$$

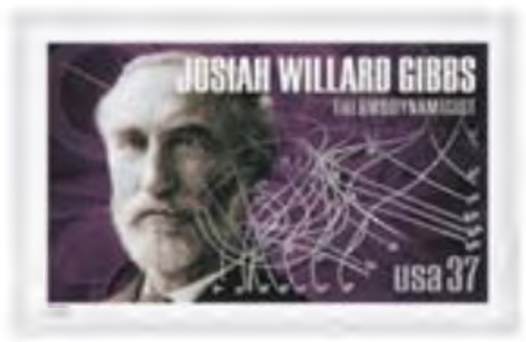
Eşitlik (17.9)'daki bütün terimler sadece sistemle ilgilidir ve T sistemin sıcaklığıdır. Gördüğünüz gibi G enerji birimindedir (H ve TS nin ikisi de enerji birimindedir). H ve S gibi G de bir hal fonksiyonudur.

Sabit sıcaklık ve basınçta yürüyen bir olay için sistemin serbest enerji değişimi aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{17.10}$$

Serbest enerji *iş yapmaya hazır enerjidir*. Buna göre bir tepkime, kullanılabilir bir enerji açığa çıkararak yürüyorsa (yani ΔG negatifse), bu tepkime istemlidir ve bunun anlaşılması için evrendeki değişimin bilinmesine gerek yoktur.

Evrenin entropi değişimi ifadesini ($-T\Delta S_{evr}$) sistemin serbest enerji değişimine



Gibbs'in anısına 2005 basımı bir pul.

"serbest enerji" terimindeki "serbest" kelimesi "ücretsiz" anlamında değildir.

[1] Josiah Willard Gibbs (1839-1903) Amerikan fizikçisi. Termodinamiğin kurucularından birisidir. Alçak gönüllü özel bir kişiliği olan Gibbs meslek hayatının hemen hemen tamamını Yale Üniversitesinde geçirmiştir. Çalışmalarını fazla bilinmeyen dergilerde yayınlamış olduğundan, örneğin James Maxwell gibi ünlü olmamıştır. Bugün bile, fizik ve kimyacılar dışında çok bilinen birisi değildir.



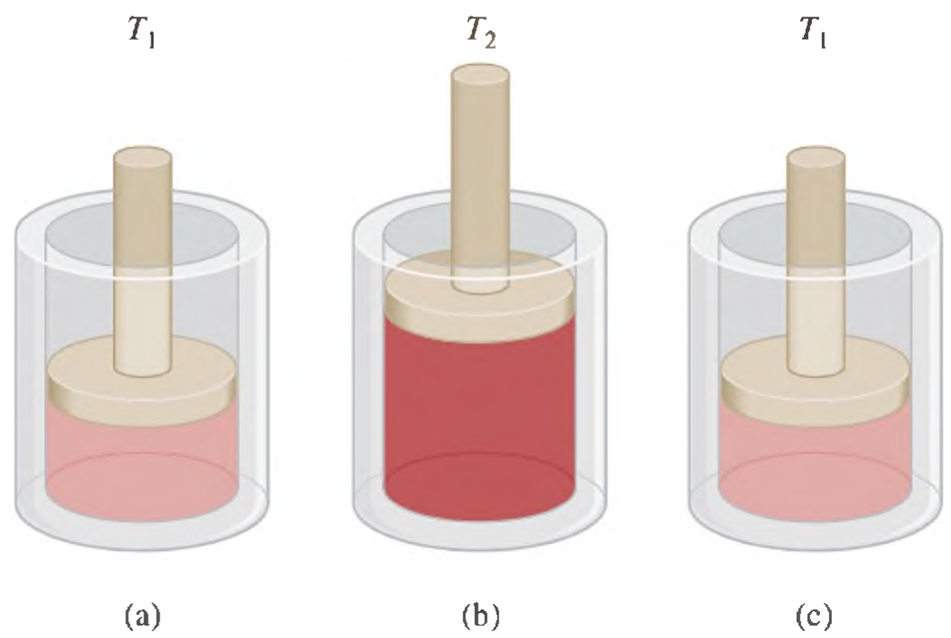
Isı Makinesinin Verimi

Motor enerjiyi işe çeviren bir makinedir. Bir *ısı makinesi*, *ısı enerjisini* işe çevirir. Isı makinelerinin, otomobil motorlarından elektrik üreten dev buhar türbinlerine kadar birçok teknolojik alanda, büyük önemi vardır. Isı makinesinin türü ve boyutu ne olursa olsun verimliliği, yani verilen herhangi bir miktar ısının ne kadarını işe dönüştürebileceği çok önemlidir. Bu soruya yanıt bulmamıza termodinamiğin ikinci yasası yardımcı olur.

Şekilde bir ısı makinesinin basit bir şekli görülmektedir. Bir silindire T_1 başlangıç sıcaklığında ağırlıksız bir piston yerleştirilmiştir. Daha sonra silindir bir T_2 sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır. Silindirdeki gaz genleşerek pistonu iter. Son olarak silindir tekrar T_1 sıcaklığına kadar soğutularak sistem başlangıç haline döndürülür. Bu döngü tekrarlanarak, pistonun yukarı-aşağı hareketleri ile mekanik iş üretilir.

Isı makinesinin özelliği, iş yaptığı zaman bir miktar ısının çevreye verilmek zorunda olmasıdır. Yukarıya çıkmış olan piston soğutularak T_1 sıcaklığına döndürülmediği takdirde iş yapmayı sürdürmesi olanaksızdır. Soğutma işlemi ile ısı enerjisinin bir kısmı dışarıya verileceğinden, işe dönüşen kısım ve buna bağlı olarak makinenin verimi sınırlı olacaktır.

Sayfa 793'deki şekil bir ısı makinesinde ısı transfer işlemini göstermektedir. Başlangıçta, belirli bir miktar ısı sıcak depodan (T_2 sıcaklığında) makineye akmaktadır. Makine çalışırken



Basit bir ısı makinesi. (a) Makine başlangıçta T_1 sıcaklığındadır. (b) T_2 sıcaklığına ısıtıldığında gaz genleşerek pistonu yukarıya iter. (c) T_1 sıcaklığına soğutulduğu zaman piston başlangıçtaki haline döner.

(ΔG) eşitleyip, sistemdeki değişimlere odaklanabiliriz. Sabit sıcaklık ve basınçta istemlilik ve denge koşullarını ΔG terimi yardımıyla aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

$\Delta G < 0$ *ise* tepkime ileri yönde istemlidir.
$\Delta G > 0$ ise tepkime ileri yönde istemsiz, ters yönde istemlidir.
$\Delta G = 0$ ise sistem dengededir ve net değişme olmaz.

Standart Serbest Enerji Değişimi

Standart koşullarda, standart haldeki tepken ve ürünlerin yer aldığı tepkimedeki serbest enerji değişimine, ***standart tepkime serbest enerjisi*** (ΔG°_{tep}) *denir.* Kimyacılar tarafından tanımlanan, saf maddelerin ve çözeltilerin standart halleri Çizelge 17.2'de özetlenmiştir. Aşağıdaki eşitliği dikkate alarak (ΔG°_{tep}) değerinin nasıl hesaplandığını görelim.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

Bu tepkime için standart serbest enerji değişimi aşağıdaki şekilde verilir.

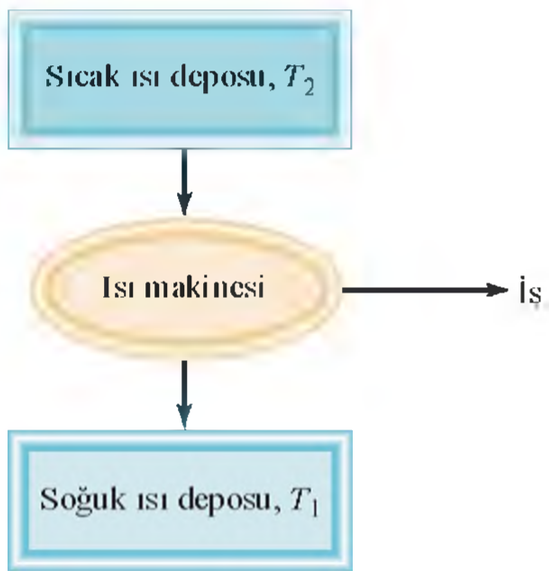
$$\Delta G^\circ_{tep} = [c\Delta G^\circ_{ol}(C) + d\Delta G^\circ_{ol}(D)] - [a\Delta G^\circ_{ol}(A) + b\Delta G^\circ_{ol}(B)] \qquad (17.11)$$

Çizelge 17.2

Standart Haller için Kabuller

Maddenin Hali	Standart Hal
Gaz	1 atm basınç
Sıvı	Saf sıvı
Katı	Saf katı
Elementler*	$\Delta G^\circ_{ol} = 0$
Çözelti	1 molar derişim

*25°C ve 1 atm'de en kararlı allotropik yapı.



Isı makinesinin çalışması sırasındaki ısı transferi.

aldığı ısının bir kısmını çevreye ya da ısıyı alan depoya (T_1) vermektedir. Isı makinesinin verimi aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\text{verim} = \frac{\text{yararlı iş çıkışı}}{\text{enerji girişi}} \times \%100$$

İkinci yasa uyarınca gerekli analiz yapıldığında makinenin veriminin aşağıdaki şekilde de verilebileceği görülür.

$$\text{verim} = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \times \%100$$
$$= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \times \%100$$

Böylece bir ısı makinesinin verimi, sıcak ve soğuk depoların sıcaklıkları arasındaki farkın yüksek sıcaklıktaki deponun sıcaklığına (her ikisi de Kelvin olarak) bölünmesiyle bulunabilmektedir. Uygulamada, $(T_2 - T_1)$ farkını olabildiğince büyük yapmaya çalışmamıza karşın, T_1'nin sıfır ve T_2'nin sonsuz olma olasılığı olmadığından makinenin verimi hiçbir zaman %100 olamaz.

Bir güç santralinde yaklaşık sıcaklığı 560°C (833K) dolayında aşırı ısıtılmış buhar kullanılarak elektrik üretilir. Buharın bırakıldığı ortam sıcaklığı 38°C (311K) dolayındadır. Buna göre verim,

$$\text{verim} = \frac{833\ \text{K} - 311\ \text{K}}{833\ \text{K}} \times \%100$$
$$= \%63$$

olarak hesaplanır. Uygulamada, sürtünmeler ve sistemdeki yapısal özelliklere bağlı ısı kayıpları nedeniyle, buhar türbinlerinin maksimum verimliliği % 40 dolayındadır. Buna göre, güç santralinde kullanılan her bir ton kömürün 0,40 tonu elektrik enerjisine dönüştürülürken geriye kalanı çevreyi ısıtmak için kullanılmaktadır!

Ya da genel olarak şu şekilde yazılır:

$$\Delta G^\circ_{\text{tep}} = \Sigma n \Delta G^\circ_{\text{ol}}(\text{ürünler}) - \Sigma m \Delta G^\circ_{\text{ol}}(\text{tepkenler}) \qquad (17.12)$$

Burada m ve n stokiyometrik katsayılardır. ΔG°_{ol} bileşiğin ***standart oluşum serbest enerjisi***, yani, *1 mol bileşiğin standart haldeki elementlerinden standart koşullarda oluşma tepkimesine ait serbest enerji değişimidir.* Örneğin grafitin yanması için:

$$C(\text{grafit}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Standart serbest enerji değişimi [Eşitlik (17.12)'den] aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\Delta G^\circ_{\text{tep}} = \Delta G^\circ_{\text{ol}}(CO_2) - [\Delta G^\circ_{\text{ol}}(C, \text{grafit}) + \Delta G^\circ_{\text{ol}}(O_2)]$$

Tıpkı standart oluşum entalpisinin tanımında olduğu gibi (s.254), 1 atm ve 25°C'de herhangi bir elementin en kararlı allotropunun, standart oluşum serbest enerjisi sıfır olarak kabul edilir. Buna göre:

$$\Delta G^\circ_{\text{ol}}(C, \text{grafit}) = 0 \qquad \text{ve} \qquad \Delta G^\circ_{\text{ol}}(O_2) = 0$$

Bu durumda tepkimenin standart serbest enerji değişimi, CO_2'in standart oluşum serbest enerjisine eşit olur:

$$\Delta G^\circ_{tep} = \Delta G^\circ_{ol}(CO_2)$$

Birçok bileşiğin ΔG°_{ol} değerleri Ek 3'te verilmiştir.

Standart serbest enerji değişimleri Örnek 17.4'de verildiği şekilde hesaplanır.

Örnek 17.4

Aşağıdaki tepkimelerin 25°C'deki standart serbest enerji değişimlerini hesaplayınız.

(a) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(s)$

(b) $2MgO(k) \longrightarrow 2Mg(k) + O_2(g)$

İzlenecek Yol Bir tepkimenin standart serbest entalpi değişimini hesaplamak için, tepkenler ve ürünlerin Ek 3'te verilen standart oluşum serbest enerjilerinden yararlanırız, bunun için Eşitlik (17.12)'yi kullanırız. ΔG°_{tep} değeri kJ/mol birimindedir. O_2 en kararlı allotrop olduğundan, 25°C ve 1 atm'de ΔG°_{ol} değeri sıfırdır.

Çözüm (a) Eşitlik (17.12)'ye göre,

$$\Delta G^\circ_{tep} = [\Delta G^\circ_{ol}(CO_2) + 2\Delta G^\circ_{ol}(H_2O)] - [\Delta G^\circ_{ol}(CH_4) + 2\Delta G^\circ_{ol}(O_2)]$$

Ek 3'ten bunlara ait değerleri yerine koyarsak,

$$\Delta G^\circ_{tep} = [(-394{,}4 \text{ kJ/mol}) + (2)(-237{,}2 \text{ kJ/mol})] - [(-50{,}8 \text{ kJ/mol}) + (2)(0 \text{ kJ/mol})]$$
$$= -818{,}0 \text{ kJ/mol}$$

(b) Eşitlik aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\Delta G^\circ_{tep} = [2\Delta G^\circ_{ol}(Mg) + \Delta G^\circ_{ol}(O_2)] - [2\Delta G^\circ_{ol}(MgO)]$$

Ek 3'teki veriler kullanılarak,

$$\Delta G^\circ_{tep} = [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-569{,}6 \text{ kJ/mol})]$$
$$= 1139 \text{ kJ/mol}$$

Alıştırma Aşağıdaki tepkimeler için 25°C'deki, standart serbest enerji değişimlerini hesaplayınız.

(a) $H_2(g) + Br_2(s) \longrightarrow 2HBr(g)$

(b) $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(s)$

Benzer problemler: 17.17 ve 17.18.

Eşitlik (17.10)'un Uygulamaları

Eşitlik (17.10)'a göre, ΔG'nin işaretini belirleyebilmemiz için ΔH ve ΔS'yi bilmemiz gerekmektedir. İstemli bir tepkimenin *yönü* sıcaklığa da bağlı olmasına karşın, negatif bir ΔH (ekzotermik bir tepkime) ve pozitif bir ΔS (sistemin mikrohallerinde bir artışla sonuçlanan tepkime) ΔG'yi negatif yapar. Bu bağıntının dört olası sonucu şöyledir:

- Hem ΔH hem de ΔS pozitif ise, ΔG değerinin negatif (tepkimenin istemli) olması sadece $T\Delta S$ değeri ΔH'dan büyük olduğunda gerçekleşir. Bu durum ancak yüksek T değerlerinde olanaklıdır.
- ΔH pozitif ve ΔS negatif ise, ΔG sıcaklığa bağlı olmaksızın daima pozitiftir.

Çizelge 17.3 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ Bağıntısı Uyarınca ΔG'nin İşaretini Belirleyen Etkenler

ΔH	ΔS	ΔG	Örnek
+	+	Tepkime yüksek sıcaklıklarda istemlidir. Düşük sıcaklıklarda tersi istemlidir.	$2HgO(k) \longrightarrow 2Hg(s) + O_2(g)$
+	−	ΔG daima pozitiftir. Bütün sıcaklıklarda tepkimenin tersi istemlidir.	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
−	+	ΔG daima negatiftir. Bütün sıcaklıklarda tepkime istemlidir.	$2H_2O_2(suda) \longrightarrow 2H_2O(s) + O_2(g)$
−	−	Tepkime düşük sıcaklıklarda istemlidir. Yüksek sıcaklıklarda tersi istemlidir.	$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(k)$

- ΔH negatif ve ΔS pozitif ise, ΔG sıcaklığa bağlı olmaksızın daima negatiftir.
- Hem ΔH negatif hem de ΔS negatif ise, ΔG sadece $T\Delta S$ terimi ΔH'dan daha küçük olduğu zaman negatif olabilir.

Bu durum ancak T'nin küçük değerleri için olasıdır. Sıcaklık ılk ve son koşullarda ΔG'nin negatif olması üzerinde etkili olmaktadır. Yukarıda açıklanan olasılıklar Çizelge 17.3'te özetlenmiştir.

Kavramların Değerlendirilmesi

(a) Endotermik bir tepkime hangi koşullarda istemli olarak yürür?
(b) Birçok tepkimede tepkenler ve ürünler aynı çözeltı içinde olmasına karşın. 298 K'de tepkimenin istemliliğini belirleme konusunda ΔH'ın iyi bir ipucu vermesini nasıl açıklarsınız?

Bir tepkimenin istemliliğini öngörmek için serbest enerji değişimini kullanmadan önce ΔG ve ΔG° arasındakı farkın ortaya konulması gerekir. Bütün tepkenlerin standart halde (yani. hepsinin derişimi $1M$) olduğu bir çözeltı tepkimesi düşünelim. Tepkime başlar başlamaz derişimler $1M$'dan farklı olacak, tepkenler ve ürünler standart koşullardan uzaklaşacaktır. Bunun için standart olmayan koşullarda, tepkimenın yönünü öngörmek için ΔG° dan ziyade ΔG'yi kullanmamız gerekir. Diğer taraftan ΔG°ın işareti, tepkimenin dengeye ulaştığı koşullarda istemliliğin, tepkenler mı yoksa ürünler yönünde mı olduğunu tahmin etmemizi sağlar. Buna göre, negatif ΔG° tepkimenin ürünler yönünde, ΔG°ın pozitif değeri ise dengenin ürünlerden çok tepkenler yönünde istemli olduğunu gösterir.

Aşağıda, Eşitlik (17.10)'un iki ayrı uygulaması yer almaktadır.

Kesim 17.6'da ΔG° ile denge sabiti K arasındaki bağıntıyı göreceğiz.



Bir kireç ocağında, kireç taşından ($CaCO_3$) sönmemiş kirecin (CaO) üretilmesi.

Sıcaklık ve Kimyasal Tepkimeler

Sönmemiş kireç olarak da adlandırılan kalsiyum oksit (CaO) çelik yapımında, kalsiyum metalinin üretiminde, kağıt endüstrisinde, su arıtımında ve kirlilik kontrolünde kullanılan çok kıymetli bir inorganik maddedir. CaO bir kireç ocağında kireç taşının ($CaCO_3$) yüksek sıcaklıklarda bozunmasıyla elde edilir:

$$CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$$

Tepkime tersinirdir ve CaO, CO_2 ile birleşerek tekrar $CaCO_3$ oluşturabilir. $CaCO_3$ ve CaO ile dengede olan CO_2'in denge basıncı sıcaklıkla artar. Sönmemiş kirecin endüst-

riyel ölçekte hazırlanmasında sistem asla dengede bırakılmaz, dengeyi kalsiyum oksit oluşumunu artıran yönde, yani soldan sağa doğru kaydırmak için ocaktan sürekli CO_2 çekilir.

Bir kimyacı için uygulamada önemli olan, ürünler lehinde $CaCO_3$'ün hangi sıcaklıkta önemli ölçüde bozunacağıdır. Bu sıcaklık için gerçekçi bir tahmin aşağıdaki şekilde yapılabilir. Önce, Ek 3'de verilen değerler yardımıyla, tepkimenin 25°C'deki ΔH° ve ΔS° değerleri bulunur. ΔH° değerini hesaplamak için Eşitlik (6.18)'ten yararlanılır.

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [\Delta H^\circ_{ol}(CaO) + \Delta H^\circ_{ol}(CO_2)] - [\Delta H^\circ_{ol}(CaCO_3)] \\ &= [(-635{,}6\ \text{kJ/mol}) + (-393{,}5\ \text{kJ/mol})] - (-1206{,}9\ \text{kJ/mol}) \\ &= 177{,}8\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Eşitlik (17.6) yardımıyla ΔS° değerini bulalım:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= [S^\circ(CaO) + S^\circ(CO_2)] - S^\circ(CaCO_3) \\ &= [(39{,}8\ \text{J/K} \cdot \text{mol}) + (213{,}6\ \text{J/K} \cdot \text{mol})] - (92{,}9\ \text{J/K} \cdot \text{mol}) \\ &= 160{,}5\ \text{J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Eşitlik (17.10)'dan,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 177{,}8\ \text{kJ/mol} - (298\ \text{K})(160{,}5\ \text{J/K} \cdot \text{mol})\left(\frac{1\ \text{kJ}}{1000\ \text{J}}\right)$$

$$= 130{,}0\ \text{kJ/mol bulunur.}$$

ΔG° büyük pozitif bir değere sahip olması nedeniyle tepkimenin 25°C de (298K'de) ürünler yönünde istemli olmadığı sonucuna varırız. Hatta oda sıcaklığında CO_2 basıncı çok düşük olduğundan ölçülmesi olanaksızdır. ΔG° değerini negatif yapmak için önce ΔG° ın sıfır olduğu sıcaklığı bulmamız gerekir. Bu değer,

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

veya

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

$$= \frac{(177{,}8\ \text{kJ/mol})(1000\ \text{J}/1\ \text{kJ})}{160{,}5\ \text{J/K} \cdot \text{mol}}$$

$$= 1108\ \text{K veya } 835^\circ\text{C olarak bulunur.}$$

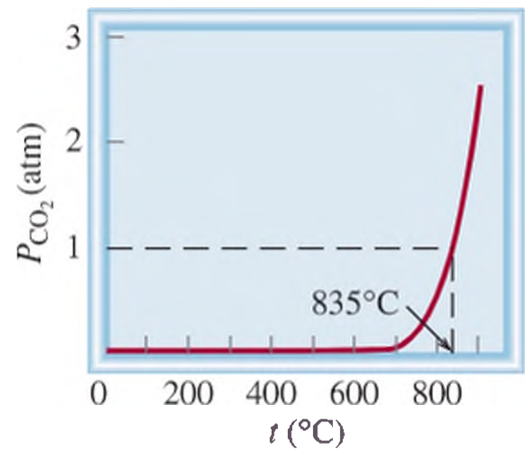
Sıcaklığın 835°C'den yüksek olduğu koşullarda ΔG° negatif olur ve tepkime CaO ve CO_2 oluşturma yönünde istemlidir. Örneğin, 840°C ya da 1113 K'de,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= 177{,}8\ \text{kJ/mol} - (1113\ \text{K})(160{,}5\ \text{J/K} \cdot \text{mol})\left(\frac{1\ \text{kJ}}{1000\ \text{J}}\right) \\ &= -0{,}8\ \text{kJ/mol elde edilir.}\end{aligned}$$

Böyle bir hesaplamada iki önemli noktaya dikkat çekilmelidir. İlkı, çok yüksek bir sıcaklıktaki değişimleri hesaplamak için 25°C'deki ΔH° ve ΔS° değerlerini kullandık. ΔH° ve ΔS° ın her ikisi de sıcaklıkla değiştiği için bu yaklaşım bize ΔG° ın tam doğru değerini vermeyecektir. Ancak kaba öngörüler için bu yaklaşım yeterlidir. İkincisi ise, 835°C'de $CaCO_3$'ın aniden bozunmaya başlayacağı ve bu sıcaklığın altında hiçbir şey olmayacağı yanlışlığına düşmemeliyiz. 835°C'nin altındaki bir

sıcaklıkta ΔG° nin pozitif olması. CO_2'in hiç üretilmediği anlamına gelmez, sadece gaz basıncının 1 atm'den küçük olduğunu ifade eder (standart hal değeri; Çizelge17.2 ye bakınız). Şekil 17.7'de gösterildiği gibi, CO_2 basıncı başlangıçta sıcaklığa bağlı olarak yavaş artmakta, 700°C'nin üzerinde ölçülebılır değerlere ulaşmaktadır. 835°C'nin önemi, bu sıcaklıkta CO_2 basıncının 1 atm'e ulaşmasıdır. 835°C'nin üzerinde ise denge basıncı 1 atm'den daha büyüktür.

Bu tepkimenin denge sabiti $K_p = P_{CO_2}$ dir.



Şekil 17.7 *$CaCO_3$'ın bozunmasıyla oluşan CO_2'in denge basıncının sıcaklıkla değişimi. Bu eğrinin elde edilmesinde ΔH° ve ΔS° ın sıcaklığa bağlı olmadığı varsayılmıştır.*

Faz Dönüşümleri

Faz dönüşümünün meydana geldiği sıcaklıkta (yani, erime ya da kaynama noktasında) sistem dengededir ve $\Delta G = 0$'dır. Bu durumda Eşitlik (17.10),

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

ya da

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Öncelikle buz-su dengesini ele alalım. Buz → su dönüşümü için ΔH buzun molar erime ısısı (Çizelge 11.8), T ise erime noktasıdır. Buna göre entropi değişimi,

$$\Delta S_{\text{buz}\rightarrow\text{su}} = \frac{6010\ \text{J/mol}}{273\ \text{K}} = 22{,}0\ \text{J/K}\cdot$$

olur. Buna göre, 0°C'de 1 mol buz eridiği zaman entropi artışı 22.0 J/K · mol'dür. Entropideki artış, katıdan sıvıya geçişte mikrohallerdeki artıştan ileri gelir. Bunun tersini düşünürsek yani, su → buz dönüşümü için entropideki azalma,

Buzun erimesi endotermik bir olaydır (ΔH pozitiftir) ve suyun donması ekzotermiktir (ΔH negatiftir).

$$\Delta S_{\text{su}\rightarrow\text{buz}} = \frac{-6010\ \text{J/mol}}{273\ \text{K}} = -22{,}0\ \text{J/K}\cdot\text{mol}$$

olarak verilir. Laboratuvar çalışmalarında normal olarak tek yönlü değişimler gerçekleştirilir. Yani, buz suya ya da su buza dönüştürülür. Sıcaklık 0°C'de sabit kaldığı sürece, entropi değişimini $\Delta S = \Delta H/T$ eşitliğini kullanarak hesaplayabiliriz. Aynı işlem su → buhar dönüşümüne de uygulanabilir. Bu durumda ΔH molar buharlaşma ısısı, T ise suyun kaynama noktasıdır. Örnek 17.5'te benzenin faz dönüşümleri incelenmiştir.

Örnek 17.5

Benzenin molar erime ve buharlaşma ısıları sırasıyla 10.9 kJ/mol ve 31.0 kJ/mol'dür. Benzenin katı → sıvı ve sıvı → buhar dönüşümleri için entropi değişimlerini hesaplayınız. 1 atm basınç altında benzen 5,5 °C'de erir ve 80,1°C'de kaynar.

İzlenecek Yol Erime noktasında sıvı ve katı benzen dengededir, yani $\Delta G = 0$'dır. Eşitlik (17.10) dan, $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$ ya da $\Delta S = \Delta H/T$ yazılabilir. "Katı benzen → sıvı benzen" dönüşümünün entropi değişimini hesaplamak için, $\Delta S_{\text{eri}} = \Delta H_{\text{er}}/T_e$ yazılır. Endotermik bir olay olduğu için ΔH_{eri} pozitiftir, o halde katıdan sıvıya dönüşümde ΔS_{eri} beklendiği gibi pozitiftir. Aynı işlem "sıvı benzen → buhar benzen" dönüşümüne de uygulanabilir. Sıcaklık birimi ne olmalıdır?

(Devamı)



5,5°C'de sıvı ve katı benzen dengededir.

Çözüm 5,5 °C'de 1 mol benzenin erimesi sırasındaki entropi değişimi,

$$\Delta S_{\text{eri}} = \frac{\Delta H_{\text{eri}}}{T_{\text{k}}}$$

$$= \frac{(10{,}9\ \text{kJ/mol})(1000\ \text{J}/1\ \text{kJ})}{(5{,}5 + 273)\ \text{K}}$$

$$= 39{,}1\ \text{J/K} \cdot \text{mol}$$

Benzer şekilde, 1 mol benzenin 80,1°C'de kaynaması sırasındaki entropi değişimi,

$$\Delta S_{\text{buh}} = \frac{\Delta H_{\text{buh}}}{T_{\text{k}}}$$

$$= \frac{(31{,}0\ \text{kJ/mol})(1000\ \text{J}/1\ \text{kJ})}{(80{,}1 + 273)\ \text{K}}$$

$$= 87{,}8\ \text{J/K} \cdot \text{mol}$$

Kontrol Buharlaşma olayında erimeye göre daha çok mikrohal oluştuğundan, $\Delta S_{\text{buh}} > \Delta S_{\text{eri}}$ olmuştur.

Alıştırma Argonun molar erime ve buharlaşma ısıları sırasıyla 1,3 kJ/mol ve 6,3 kJ/mol, erime ve kaynama noktaları ise −190°C ve −186°C'dir. Erime ve buharlaşma sırasındaki entropi değişimlerini hesaplayınız.

Benzer problem: 17.64.

Kavramların Değerlendirilmesi

İyodun (I_2) 45°C'de kapalı bir kap içinde süblimleştiğini göz önüne alınız. Süblimleşme entalpisi 62,4 kJ/mol ise, süblimleşme sırasındaki ΔS ne olur?



17.6 Serbest Enerji ve Kimyasal Denge

Daha önce bahsedildiği gibi, kimyasal tepkime sırasında bütün tepkenler ve ürünler kendi standart hallerinde olmayacaktır. Bu durumda ΔG ve ΔG° arasında termodinamik yoldan türetilen aşağıdaki bağıntı kullanılır:

ΔG ve ΔG° ın birimleri kJ/mol'dür ve R'deki mol^{-1}'ı götürür.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \qquad (17.13)$$

Burada R gaz sabiti (8,314 J/K·mol), T tepkimenin mutlak sıcaklığı ve Q tepkime oranıdır (s.641'e bakınız). $\Delta G'$ nin şu iki niceliğe bağlı olduğunu görmekteyiz: ΔG° ve $RT \ln Q$. Bir tepkimenin T sıcaklığındaki ΔG° değeri sabittir, ancak Q değeri tepkime

karışımının bileşimine bağlı olduğundan $RT \ln Q$ sabit değildir. Şimdi aşağıdaki iki özel hali ele alalım:

1. Hal: $\Delta G°$ büyük bir negatif değere sahipse, ΔG de negatif olur. Bu durumda, net tepkime önemli bir miktar ürün oluşturuncaya dek soldan sağa ilerler, fakat bu durum belirli bir süre devam eder. Çünkü tepkime ilerledikçe $RT \ln Q$ terimi, $\Delta G°$ terimini karşılamaya yetecek kadar pozitif olacaktır.

2. Hal: $\Delta G°$ büyük bir pozitif değere sahipse, ΔG de pozitif olur. Bu durumda net tepkime, önemli bir miktar tepken oluşuncaya kadar sağdan sola ilerler. Bu kez tepkime sola kaydıkça $RT \ln Q$ terimi, $\Delta G°$ terimini karşılamaya yetecek kadar negatif olacaktır.

Er veya geç, tersinir bir tepkime sonunda dengeye ulaşacaktır.

Dengede, tanım olarak $\Delta G = 0$ dır ve $Q = K$ olur. Burada K denge sabitidir. Böylece,

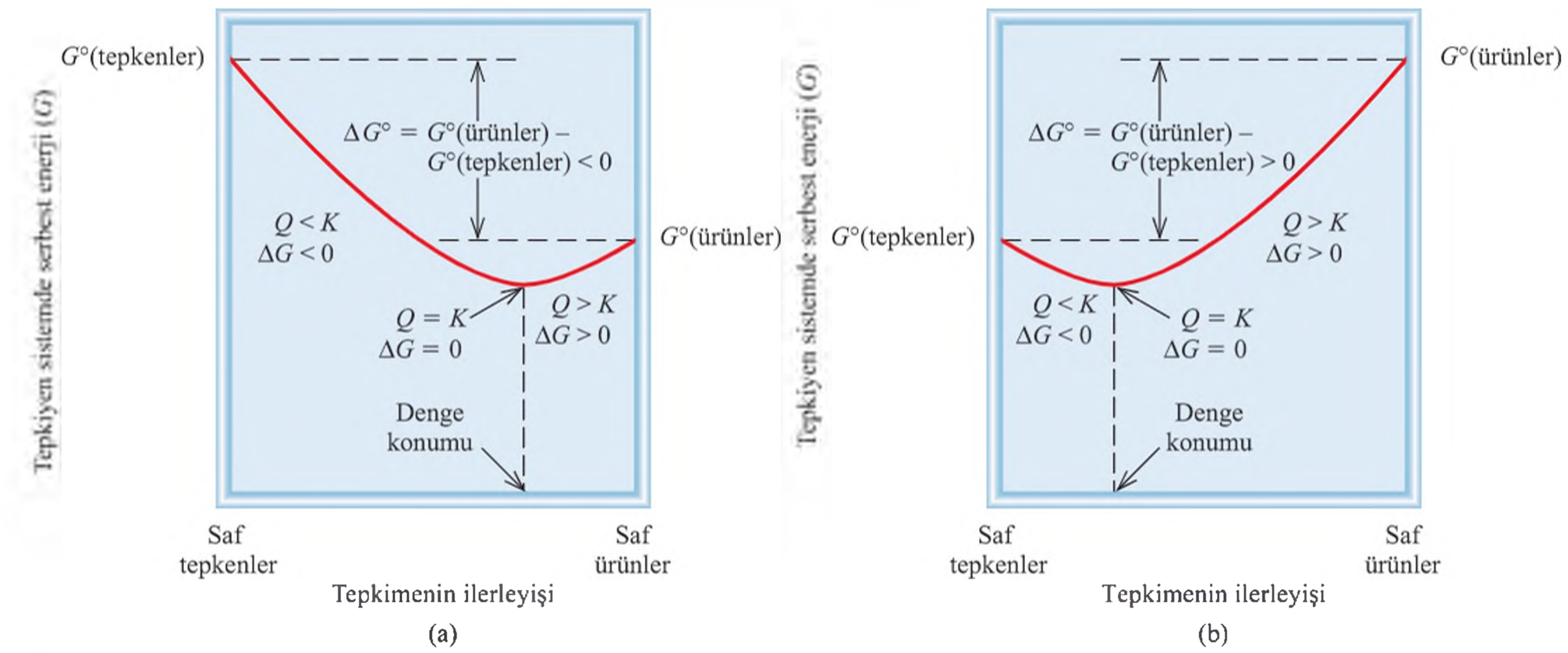
$$0 = \Delta G° + RT \ln K$$

ya da

$$\Delta G° = -RT \ln K \tag{17.14}$$

bağıntısı yazılabilir. Bu bağıntıda, gaz tepkimeleri için K_p ve çözeltide yürüyen tepkimeler için K_c kullanılır. Görüldüğü gibi K ne kadar büyükse $\Delta G°$ da o kadar negatif olacaktır. Kimyacılar için Eşitlik (17.14), bir tepkimenin standart serbest enerji değişimi bilindiğinde denge sabitini, denge sabiti bilindiğinde ise standart serbest enerji değişiminin hesaplanmasını sağladığı için termodinamikteki en önemli eşitliklerden birisidir.

Unutulmamalıdır ki, Eşitlik (17.14), denge sabitinin *gerçek* serbest enerji değişimine (ΔG) değil, *standart* serbest enerji değişimine ($\Delta G°$) bağlı olduğunu gösterir. Sistemin gerçek serbest enerji değişimi tepkime ilerledikçe değişir ve dengede sıfır olur. Diğer taraftan $\Delta G°$ verilen bir sıcaklıkta, belirli bir tepkime için sabittir. Şekil 17.8'de, $\Delta G° < 0$ ve $\Delta G° > 0$ olan iki farklı tür tepkime için tepkimenin ilerlemesine bağlı olarak serbest enerji değişiminin nasıl değiştiği gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, $\Delta G° < 0$ ise dengedeki ürünler tepkenlerden daha fazladır. Bunun tersi durumda yani



Şekil 17.8 *(a) $\Delta G° < 0$. Dengede tepkenlerin önemli bir miktarı ürünlere dönüşmüştür. (b) $\Delta G° > 0$. Dengede tepkenler ürünlere oranla daha çoktur. Her iki halde de, eğer $Q < K$ ise dengeye doğru ilerleyen net tepkime soldan sağa (tepkenlerden ürünlere) ve $Q > K$ ise sağdan soladır (ürünlerden tepkenlere). Dengede, $Q = K$.*

Çizelge 17.4 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ Eşitliğinden, ΔG° ve K Arasındaki İlişki

K	$\ln K$	ΔG°	Yorum
> 1	Pozitif	Negatif	Dengede ürünler tepkenlerden daha fazladır.
$= 1$	0	0	Dengede ürünler ve tepkenler eşit düzeydedir.
< 1	Negatif	Pozitif	Dengede tepkenler ürünlerden daha fazladır.

$\Delta G^\circ > 0$ ise, dengede ürünlerden daha çok tepkenler olacaktır. Eşitlik (17.14) yardımıyla öngörülen ΔG° ile K arasındaki üç olası ilişki Çizelge 17.4'de özetlenmiştir. Ancak şu önemli ayrımı unutmayınız: tepkime istemliliğinin yönünü ΔG° değil ΔG belirler. ΔG° ın işareti net tepkimenin yönünü değil, sadece dengeye ulaşıldığında ürünler ve tepkenlerin bağıl miktarları hakkında bilgi verir.

Bir tepkimenin denge sabiti çok büyük ya da çok küçükse, tepkimedeki tüm türlerin derişimlerini belirleyerek K'nın saptanması olanaksız değilse de çok zordur. Örneğin, moleküler azot ile moleküler oksijenden azot oksit oluşumunu ele alalım:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

25°C'de bu tepkimenin denge sabiti K_p

$$K_P = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}} = 4{,}0 \times 10^{-31} \text{ dir.}$$

K_p'nin çok küçük olması, dengedeki NO derişiminin aşırı derecede küçük olması anlamına gelir. Böyle bir durumda, denge sabitinin ΔG° dan hesaplanması daha kolay bir yoldur. (Daha önce gördüğümüz gibi, ΔG° değeri, ΔH° ve ΔS° dan hesaplanabilir.) Diğer taraftan, moleküler hidrojen ve moleküler iyottan hidrojen iyodür oluşumu tepkimesinin denge sabiti oda sıcaklığında yaklaşık birdir:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Böyle bir tepkime için K_p değerini ölçmek ve sonra Eşitlik (17.14)'den ΔG° değerini hesaplamak, ΔH° ve ΔS° değerlerinin ölçülmesinden sonra Eşitlik (17.10) yardımıyla ΔG° bulunmasından daha kolaydır.

Örnek 17.6'dan 17.8'e kadar Eşitlik (17.13) ve (17.14)' ün uygulamaları gösterilmektedir.

Örnek 17.6

Ek 3'te verilen değerleri kullanarak, aşağıdaki tepkimenin 25°C'deki denge sabitini (K_p) hesaplayınız.

$$2H_2O(s) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

İzlenecek Yol Eşitlik (17.14)'e göre, bir tepkimenin denge sabiti ile standart serbest enerji değişimi ilişkilidir. Bu, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ bağıntısıyla verilir. Örnek 17.4'e benzer şekilde, önce ΔG° değerini hesaplamamız gerekmektedir. Daha sonra buradan K_p değerini hesaplayabiliriz. Hangi sıcaklık birimi kullanılmalıdır?

(Devamı)

Çözüm Eşitlik (17.12)'ye göre:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{tep} &= [2\Delta G^\circ_f(H_2) + \Delta G^\circ_f(O_2)] - [2\Delta G^\circ_f(H_2O)] \\ &= [(2)(0\ \text{kJ/mol}) + (0\ \text{kJ/mol})] - [(2)(-237.2\ \text{kJ/mol})] \\ &= 474.4\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Eşitlik (17.14) kullanılarak,

$$\Delta G^\circ_{tep} = -RT \ln K_P$$

$$474.4\ \text{kJ/mol} \times \frac{1000\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = -(8.314\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K}) \ln K_P$$

$$\ln K_P = -191.5$$

$$K_P = e^{-191.5} = 7 \times 10^{-84}$$

K_p'yi hesaplamak için hesap makinanızda -191,5 yazınız ve sonra "e" veya "inv ln x" tuşuna basınız.

Yorum K_p denge sabitinin çok küçük olması, 25°C'de suyun hidrojen ve oksijen gazlarına dönüşmediği anlamına gelir. ΔG°_{tep} değerinin çok büyük pozitif bir değere sahip olması, dengede ürünlerden çok tepkenlerin baskın olduğunu gösterir.

Benzer problemler: 17.23 ve 17.26.

Alıştırma Aşağıdaki tepkimenin 25°C'deki denge sabitini (K_p) hesaplayınız.

$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

Örnek 17.7

Bölüm 16'da az çözünür bileşiklerin çözünürlük çarpımını görmüştük. Gümüş klorürün 25°C'deki çözünürlük çarpımını (1.6×10^{-10}) kullanarak, gümüş klorürün çözünme olayı için ΔG^0 değerini hesaplayınız.

$$AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(sudа) + Cl^-(sudа)$$

İzlenecek Yol Eşitlik (17.14) yani $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, bir tepkimenin denge sabiti ile standart serbest enerji değişimi arasındaki ilişkiyi vermektedir. Bu tepkime bir heterojen dengedir ve çözünürlük çarpımı da ($K_{çç}$) bir denge sabitidir. O halde bu tepkimeye ait standart serbest enerji değişimini AgCl'ün $K_{çç}$ değerinden hesaplayabiliriz. Hangi sıcaklık birimi kullanılmalıdır?

Çözüm AgCl için çözünürlük dengesi,

$$AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(sudа) + Cl^-(sudа)$$

$$K_{çç} = [Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

Eşitlik (17.14) kullanılarak,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -(8.314\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K}) \ln (1.6 \times 10^{-10}) \\ &= 5.6 \times 10^4\ \text{J/mol} \\ &= 56\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Benzer problem: 17.25.

Kontrol ΔG^0 ın büyük pozitif değeri AgCl'ün çözünürlüğünün az olduğunu ve dengenin daha çok sola doğru eğilimli olduğunu gösterir.

Alıştırma Aşağıdaki tepkime için 25°C'deki ΔG^0 değerini hesaplayınız.

$$BaF_2(k) \rightleftharpoons Ba^{2-}(sudа) + 2F^-(sudа)$$

BaF_2'nin $K_{çç}$ değeri 1.7×10^{-6} dır.

Örnek 17.8

Aşağıdaki tepkimenin 298K'deki denge sabiti (K_p) 0,113'dür.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Bu değer 5.40 kJ/mol'lük bir standart serbest enerji değişimine karşılık gelmektedir. Bu tepkime ile ilgili yapılan bir deneyde başlangıç basınçları $P_{NO_2} = 0{,}122$ atm, $P_{N_2O_4} = 0{,}453$ atm olarak ölçülmüştür. Tepkimenin bu gaz basınçlarındaki ΔG değerini hesaplayınız ve net tepkimenin dengeye doğru olan yönünü tahmin ediniz.

İzlenecek Yol Verilen bilgilerden ne ürünün, ne de tepkenin standart koşullarda yani 1 atm olmadığı anlaşılmaktadır. Tepkimenin net yönünü belirlemek için Eşitlik (17.13) ve verilen ΔG^0 yardımıyla dengede olmayan koşullara ait serbest enerji değişiminin (ΔG) hesaplanması gerekir. Kısmi basınçlar tepkime oranında (Q_p) standart basınç olan 1 atm'e bölünerek verildiğinden, basınçların birimsiz alınacağını unutmayınız (s.629 ve Çizelge 17.2'ye bakınız).

Çözüm Eşitlik (17.13) aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\begin{aligned}
\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q_p \\
&= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \\
&= 5{,}40 \times 10^3 \text{ J/mol} + (8{,}314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \times \ln \frac{(0{,}122)^2}{0{,}453} \\
&= 5{,}40 \times 10^3 \text{ J/mol} - 8{,}46 \times 10^3 \text{ J/mol} \\
&= -3{,}06 \times 10^3 \text{ J/mol} = -3{,}06 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

$\Delta G < 0$ olduğundan, dengeye ulaşmak için net tepkime soldan sağa doğru ilerler.

Kontrol Görüldüğü gibi $\Delta G^0 > 0$ olmasına karşın, ürünün başlangıç basıncı tepkene göre daha küçük olduğundan, tepkime yönü ürünler lehinedir. Tepkime yönünü $Q_p < K_p$ olduğunu göstererek de doğrulayınız.

Alıştırma $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ tepkimesi için 375 °C'deki K_p değeri $4{,}3 \times 10^{-4}$ dür. Bir deneyde gazların başlangıç basınçları; $P_{NH_3} = 0{,}40$ atm, $P_{NH_3} = 0{,}86$ atm ve $P_{NH_3} = 4{,}4 \times 10^{-3}$ atm olarak verilmiştir. Tepkime için ΔG değerini hesaplayınız ve net tepkimenin yönünü öngörünüz.

Benzer problemler: 17.27 ve 17.28.

Kavramların Değerlendirilmesi

Bir tepkime pozitif ΔH° ve negatif ΔS° değerlerine sahiptir. Bu tepkimenin denge sabiti (K), 1'den büyük mü, 1'e eşit mi, yoksa 1'den küçük müdür?

17.7 Canlı Sistemlerin Termodinamiği

Yaşamın sürmesi için gerekli olan pek çok biyokimyasal tepkimenin ΔG° değeri pozitiftir. Ancak, canlılardaki bu tepkimeler, enerji yönünden uygun olan yani ΔG° değeri negatif olan bir başka tepkime ile birlikte yürürler. *Eşleşmiş tepkimeler* olarak adlandırılan bu olay basit bir ilkeye dayanır: Termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün olan bir tepkime, mümkün olmayan başka bir tepkimeyi yürütmekte kullanılır. Örneğin, endüstriyel olarak sefarelit mineralinden (ZnS) çinko elde etmek istediğimizi varsayalım. ΔG° değeri oldukça pozitif olduğundan aşağıdaki tepkime yürümez:

$$ZnS(k) \longrightarrow Zn(k) + S(k) \qquad \Delta G^\circ = 198{,}3 \text{ kJ/mol}$$



Lastik Bandın Termodinamiği

Bir lastik bandın ne kadar kullanışlı olduğunu hepimiz biliriz. Ancak lastik bandın yapısından kaynaklanan bazı ilginç termodinamik özelliklerinin olduğunun herkes farkında değildir.

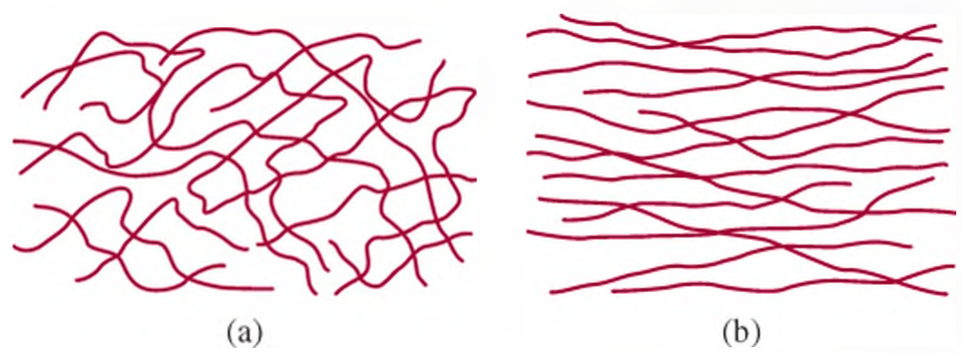
En az 0,5 cm genişliğinde bir lastik bantla aşağıdaki deneyleri kolayca yapabilirsiniz. Lastik bandı hızla gerip dudağınızın üzerine bastırınız. Hafif bir ısınma etkisini hissedeceksiniz. Sonra bunun tersini yapınız. Lastik bandı gerip birkaç saniye gergin durumda tutunuz. Ardından gergin tutmayı hızla bırakınız ve tekrar dudağınıza bastırınız. Bu kez hafif bir soğuma etkisi hissedeceksiniz. Bu iki deneyin termodinamik analizi lastiğin moleküler yapısı hakkında bir şeyler söyleyecektir.

Eşitlik (17.10) yani $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ eşitliği yeniden düzenlenirse;

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

şeklinde yazılabilir.

Gerilmeye bağlı ısıtma etkisi (ekzotermik bir olay) $\Delta H < 0$ olduğunu gösterir. Gerilme istemsiz bir olay olduğundan (yani, $\Delta G > 0$ ve $-\Delta G < 0$) $T\Delta S$ negatif olmak zorundadır. Mutlak sıcaklık T'nin her zaman pozitif değer olması nedeniyle, gerilme



(a) Lastik molekülleri normal konumlarında. Yüksek karmaşıklık derecesine (çok sayıda mikrohal ve yüksek entropi) dikkat ediniz. (b) Gerilim altında, moleküller çizgi halinde ve yerleşim çok daha düzenlidir (az sayıda mikrohal ve düşük entropi).

sonucu ΔS'nin negatif olduğu sonucuna varırız. Bu da bize lastik bandın doğal koşullarda, gergin durumuna oranla daha karmaşık bir yapıya (daha çok mikrohale) sahip olduğunu gösterir.

Germe işlemi bırakıldığı anda lastik bant orijinal şekline hızla dönmekte, yani ΔG negatif. $-\Delta G$ pozitif olmaktadır. Soğutma etkisinin anlamı, olayın endotermik ($\Delta H > 0$) ve buna bağlı olarak $T\Delta S$'nin pozitif olduğudur. Buna göre, lastik bant gergin durumdan doğal durumuna dönerken entropisi artmaktadır.

Oysa kükürdün, kükürt dioksit oluşturmak üzere yanması, oldukça negatif $\Delta G°$ değerine sahiptir ve dolayısıyla istemli bir tepkimedir:

$$S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta G° = -300.1 \text{ kJ/mol}$$

Bu iki tepkimeyi birleştirerek çinko sülfürden çinko eldesini gerçekleştirebiliriz. Pratikte, gerçekleşen net tepkime ZnS'ün havada ısıtılması anlamına gelir. Böylece, S'ün SO_2 oluşturma eğilimi, yani, $\Delta G°$ değerinin negatif olması, ZnS'ün parçalanmasını da yürütür:

$$\begin{array}{rll} ZnS(k) \longrightarrow Zn(k) + S(k) & \Delta G° = 198.3 \text{ kJ/mol} \\ S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) & \Delta G° = -300{,}1 \text{ kJ/mol} \\ \hline ZnS(k) + O_2(g) \longrightarrow Zn(k) + SO_2(g) & \Delta G° = -101.8 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Bunun gibi eşleşmiş tepkimeler yaşamımızda da önemli rol oynarlar. Biyolojik sistemlerde, enzimler istemsiz birçok tepkimeyi kolaylaştırırlar. Örneğin, insan vücudunda glukozla ($C_6H_{12}O_6$) temsil edilen gıda molekülleri, oksijenle parçalanarak önemli miktarda serbest enerji açığa çıkarır ve metabolizma süresince karbondioksit ve suya dönüşür.

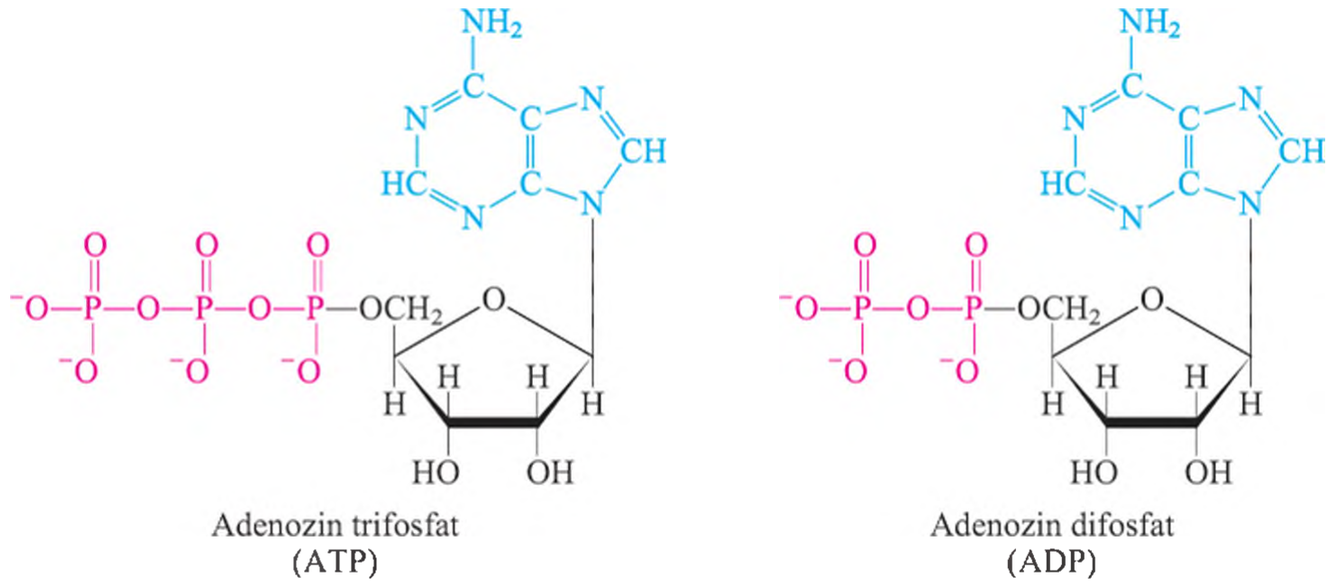
$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(s) \qquad \Delta G° = -2880 \text{ kJ/mol}$$

Ancak canlı bir hücrede, yukarıdaki tepkime tek bir adımda yürümez (glukozun bir alevde yanması gibi değildir). Glukoz molekülleri öncelikle enzimler yardımıyla, bir



Eşleşmiş tepkimelerin mekanik bir benzeri. Küçük ağırlığı, aşağıya doğru düşen daha büyük bir ağırlıkla eşleştirirsek, küçük ağırlığı yukarıya doğru(istemli olmadığı yönde) hareket ettirebiliriz.

Şekil 17.9 *ATP ve ADP'nin iyonik formdaki yapıları. Adenin grubu mavi, riboz grubu siyah ve fosfat grubu kırmızı renkte gösterilmiştir. ADP'nin ATP'den daha az fosfat grubu içerdiğine dikkat ediniz.*



Adenozin trifosfat (ATP) | Adenozin difosfat (ADP)

seri tepkime sonucu parçalanır. İşlem boyunca açığa çıkan serbest enerjinin çoğu adenozin difosfat (ADP) ve fosforik asitten adenozin trifosfat (ATP) sentezinde kullanılır (Şekil 17.9):

$$ADP + H_3PO_4 \longrightarrow ATP + H_2O \qquad \Delta G^\circ = +31 \text{ kJ/mol}$$

ATP'nin görevi, hücrenin ihtiyacı olan serbest enerjiyi depolamaktır. Uygun şartlar altında ATP, fosforik asit ve ADP vermek üzere hidroliz olur. Bu arada 31 kJ/mol'lük bir serbest enerji açığa çıkar. Bu enerji, protein sentezi gibi enerji yönünden istemsiz tepkimeleri yürütmede kullanılabilir.

Proteinler amino asitlerden oluşan polimerlerdir. Bir protein molekülünün adım adım sentezi, tek tek amino asitlerin birbirine bağlanmasını gerektirir. Alanin ve glisinden alanilglisin dipeptinin (iki amino asit birimli) oluşumunu düşününüz. Bu tepkime bir protein sentezinin ilk adımını temsil eder.

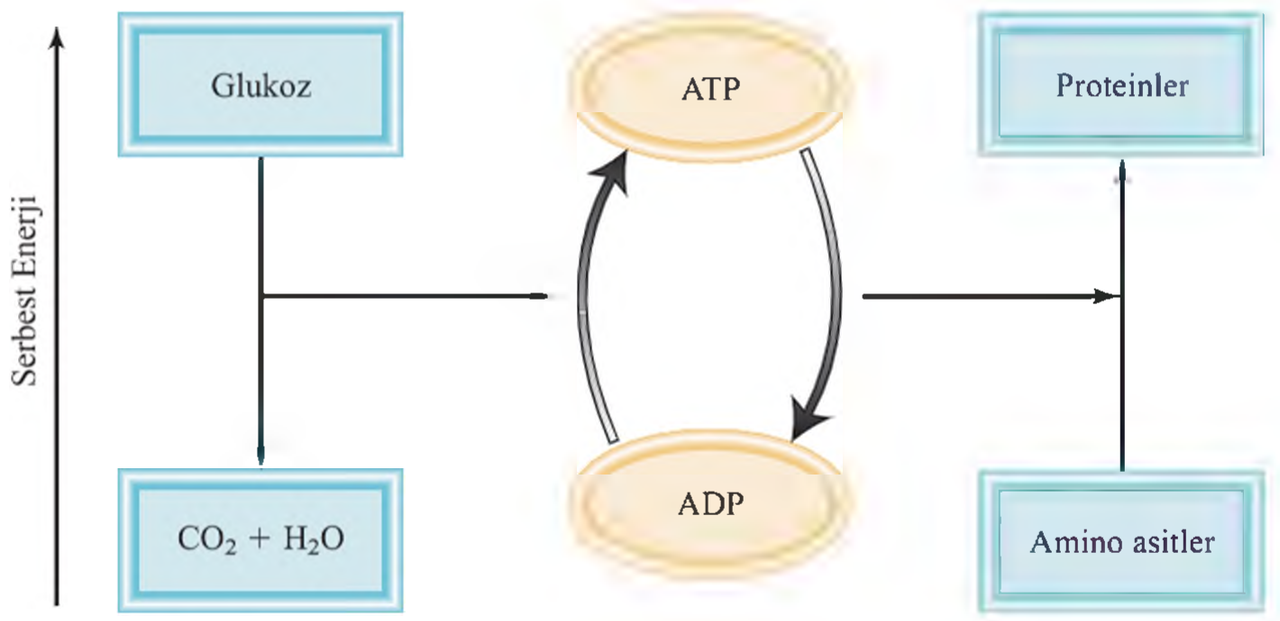
$$\text{Alanin} + \text{Glisin} \rightarrow \text{Alanilglisin} \quad \Delta G^\circ = +29 \text{ kJ/mol}$$

Görüldüğü gibi bu tepkime istemli değildir ve bu nedenle dengede sadece çok az dipeptit oluşabilir. Buna karşın bir enzim desteğinde, ATP'nin hidroliziyle eşleşerek alanilglisin sentezlenmiş olur.

$$ATP + H_2O + \text{Alanin} + \text{Glisin} \longrightarrow ADP + H_3PO_4 + \text{Alanilglisin}$$

Bu durumda serbest enerji değişiminin toplamı, $\Delta G^\circ = -31$ kJ/mol + 29 kJ/mol = −2 kJ/mol olur. Bunun anlamı eşlenmiş tepkimeler artık ürün oluşturma yönünde istemlidir ve bu koşullarda yeterli miktarda alanilglisin sentezlenebilir. Şekil 17.10'da canlılardaki temel tepkimeleri yürütmek için gerekli olan serbest enerjinin açığa çıkışı (ATP hidrolizinden) ve enerji depolanması (metabolizmadan) işlevini yürüten ATP-ADP dönüşümleri gösterilmiştir.

Şekil 17.10 *Canlı sistemlerdeki ATP sentezi ve eşleşmiş tepkimelerin şematik gösterimi. Metabolizma süresince glukozun karbon dioksit ve suya dönüşümü serbest enerji açığa çıkarır. Açığa çıkan serbest enerji ADP'yi ATP'ye dönüştürmek için kullanılır. ATP molekülleri, amino asitlerden protein sentezi gibi enerji yönünden tercih edilmeyen tepkimeleri yürütmede enerji kaynağı olarak kullanılır.*



Anahtar Eşitlikler

$S = k \ln W$	(17.1)	Entropinin mikrohal sayısı ile ilişkisi .
$\Delta S_{\text{evr}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{çev}} > 0$	(17.4)	(17.4) Termodinamiğin ikinci yasası (istemli olay).
$\Delta S_{\text{evr}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{çev}} = 0$	(17.5)	Termodinamiğin ikinci yasası (denge olayı).
$\Delta S^\circ_{\text{tep}} = \Sigma nS^\circ(\text{ürünler}) - \Sigma mS^\circ(\text{tepkenler})$	(17.7)	Bir tepkimenin standart entropi değişimi.
$G = H - TS$	(17.9)	Gibbs serbest enerjisinin tanımı.
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	(17.10)	Sabit sıcaklıkta serbest enerji değişimi.
$\Delta G^\circ_{\text{tep}} = \Sigma n\Delta G^\circ_{\text{f}}(\text{ürünler}) - \Sigma m\Delta G^\circ_{\text{f}}(\text{tepkenler})$	(17.12)	Bir tepkimenin standart serbest enerji değişimi.
$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$	(17.13)	Serbest enerji ve standart serbest enerji değişimi ile tepkime oranı arasındaki ilişki
$\Delta G^\circ = -RT \ln K$	(17.14)	Standart serbest enerji değişimi ile denge sabiti arasındaki ilişki.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Entropi, bir sistem enerjisinin farklı şekillerde dağılma ölçüsü olarak ifade edilir. Her istemli olay evrenin entropisinde net bir artışa yol açar (termodinamiğin ikinci yasası).
2. Bir kimyasal tepkimenin standart entropisi, tepken ve ürünlerin mutlak entropilerinden hesaplanabilir.
3. Termodinamiğin üçüncü yasası saf ve hatasız bir kristalin mutlak entropisinin 0 K'de sıfır olduğunu ifade eder. Bu yasa, maddelerin mutlak entropilerinin hesaplanabilmesini sağlar.
4. Sabit sıcaklık ve basınç altında serbest enerji değişimi ΔG, istemli olaylar için sıfırdan küçük, istemsiz olaylar için sıfırdan büyüktür. Denge konumu için $\Delta G = 0$'dır.
5. Sabit basınç ve sıcaklıkta fiziksel ya da kimyasal bir olay için $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$'dir. Bu eşitlik bir olayın istemliliğini öngörmek için kullanılabilir.
6. Bir tepkimenin standart serbest enerji değişimi, ΔG°, tepkenler ve ürünlerin standart oluşum serbest enerjilerinden hesaplanabilir.
7. Bir tepkimenin denge sabiti ve standart serbest enerji değişimi arasındaki bağıntı $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ olarak verilir.
8. Pek çok biyolojik tepkime istemsizdir. Bu tepkimeleri, ΔG° değerini negatif yapan ATP' nin hidrolizi yürütür.

Anahtar Kelimeler

Entropi (S), s.780
Gibbs serbest enerjisi (G), s.791
Serbest enerji (G), s.791
Standart oluşum serbest enerjisi ($\Delta G^\circ_{\text{f}}$), s.793
Standart tepkime entropisi ($\Delta S^\circ_{\text{tep}}$), s.786
Standart tepkime serbest enerjisi ($\Delta G^\circ_{\text{tep}}$), s.792
Standart tepkime serbest enerjisi ($\Delta G^\circ_{\text{tep}}$), s.792
Termodinamiğin ikinci yasası, s.785
Termodinamiğin üçüncü yasası, s.789

Sorular ve Problemler

İstemli Olaylar ve Entropi

Tarama Soruları

17.1 İstemli olayın anlamını açıklayınız. İstemli ve istemsiz olayların her birisine ikişer örnek veriniz.

17.2 Aşağıda belirtilen olayların hangileri istemli ve hangileri istemsizdir? (a) Sofra tuzunun (NaCl) sıcak çorba içinde çözünmesi; (b) Everest Dağına tırmanma; (c) Bir parfüm şişesinin kapağı açılınca odaya güzel kokunun yayılması; (d) Bir gaz karışımından helyum ve neon gazlarının ayrılması.

17.3 Verilen sıcaklıkta aşağıdaki tepkimelerden hangileri istemli ve hangileri istemsizdir?

(a) $NaNO_3(k) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(suda)$ doygun çözelti

(b) $NaNO_3(k) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(suda)$ doymamış çözelti

(c) $NaNO_3(k) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(suda)$ aşırı doygun çözelti

17.4 Entropiyi tanımlayınız. Entropinin birimi nedir?

Problemler

17.5 Aşağıda belirtilen olayların her birinde entropi nasıl değişir?

(a) Katının erimesi.
(b) Sıvının donması.
(c) Sıvının kaynaması.
(d) Buharın katıya dönüşmesi.
(e) Buharın sıvıya yoğunlaşması.
(f) Katının süblimleşmesi.
(g) Ürenin suda çözünmesi.

17.6 Şekil 17.1'deki düzenlemeleri göz önünde bulundurunuz. Balonların hacmi eşit olduğundan bir molekülün her bir balonda bulunma olasılığı ½ dir. Moleküllerin sayısının (a) 2, (b) 100 ve (c) 6×10^{23} olması durumlarında tüm moleküllerin aynı balonda olma olasılığı nedir? Bulduğunuz sonuçlara göre, Şekil 17.1(b)'de gösterilen durumun makroskopik bir sistemde neden gözlenemeyeceğini açıklayınız.

Termodinamiğin İkinci Yasası

Tarama Soruları

17.7 Termodinamiğin ikinci yasasını sözel ve matematiksel olarak ifade ediniz.

17.8 Termodinamiğin üçüncü yasasını sözel olarak ifade ediniz ve entropinin hesaplanmasında kullanılabilirliğini açıklayınız.

Problemler

17.9 Aşağıda verilen madde çiftlerinden hangisinin 25°C'deki standart entropi değerinin daha fazla olduğunu belirtiniz. Kıyaslama için aynı mol miktarları kullanılacaktır. Seçiminizin dayanağını açıklayınız. (a) Li(*k*) ya da Li(*s*); (b) $C_2H_5OH(s)$ ya da $CH_3OCH_3(s)$ (*İpucu*: Hangi molekül hidrojen bağı yapabilir?); (c) Ar(*g*) ya da Xe(*g*); (d) CO(*g*) ya da $CO_2(g)$; (e) $O_2(g)$ ya da $O_3(g)$; (f) $NO_2(g)$ ya da $N_2O_4(g)$.

17.10 Aşağıdaki maddelerin 25°C'deki entropilerini artış yönünde sıralayınız (her biri 1 mol): (a) Ne(*g*), (b) $SO_2(g)$, (c) Na(*k*), (d) NaCl(*k*), (e) $H_2(g)$. Sıralamanızın nedenlerini açıklayınız.

17.11 Ek 3'de verilen değerleri kullanarak, 25°C'de aşağıda verilen tepkimelerin standart entropi değişimlerini hesaplayınız.

(a) $S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$

(b) $MgCO_3(k) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

17.12 Ek 3'de verilen değerleri kullanarak, 25°C'de aşağıda verilen tepkimelerin standart entropi değişimlerini hesaplayınız.

(a) $H_2(g) + CuO(k) \longrightarrow Cu(k) + H_2O(g)$

(b) $2Al(k) + 3ZnO(k) \longrightarrow Al_2O_3(k) + 3Zn(k)$

(c) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(s)$

17.13 Ek 3'de verilen değerleri kullanmaksızın, aşağıdaki tepkimelerin her birisi için entropinin pozitif mi, yoksa negatif mi olacağını tahmin ediniz. Tahminlerinizin nedenlerini açıklayınız.

(a) $2KClO_4(k) \longrightarrow 2KClO_3(k) + O_2(g)$

(b) $H_2O(g) \longrightarrow H_2O(k)$

(c) $2Na(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2NaOH(suda) + H_2(g)$

(d) $N_2(g) \longrightarrow 2N(g)$

17.14 Aşağıdaki tepkimelerin her biri için entropi değişiminin işaretinin pozitif mi yoksa negatif mi olacağını belirtiniz ve tahminlerinizin gerekçelerini açıklayınız.

(a) $PCl_3(s) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(k)$

(b) $2HgO(k) \longrightarrow 2Hg(s) + O_2(g)$

(c) $H_2(g) \longrightarrow 2H(g)$

(d) $U(k) + 3F_2(g) \longrightarrow UF_6(k)$

Gibbs Serbest Enerjisi

Tarama Soruları

17.15 Serbest enerjiyi tanımlayınız. Birimi nedir?

17.16 Bir tepkimenin yönünü belirlemede neden ΔS_{evr} yerine ΔG_{sis} 'nin kullanılması daha uygundur? Hangi koşullarda ΔG_{sis} bir tepkimenin istemliliğini belirlemek amacıyla kullanılabilir?

Problemler

17.17 Aşağıdaki tepkimelerin 25°C'deki ΔG° değerlerini hesaplayınız.

(a) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

(b) $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(g)$

(c) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(s)$

(*İpucu*: Tepkenler ve ürünler için Ek 3'de verilen standart oluşum serbest enerjilerine bakınız.)

17.18 Aşağıdaki tepkimelerin 25°C'deki ΔG° değerlerini hesaplayınız.

(a) $2Mg(k) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(k)$

(b) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$

(c) $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) - 6H_2O(s)$

Ek 3'deki termodinamik verilere bakınız.

17.19 ΔH ve ΔS değerlerinden yararlanarak, 25°C'de aşağıdaki tepkimelerden hangilerinin istemli olduğunu tahmin ediniz: Tepkime A: ΔH = 10,5 kJ/mol, ΔS = 30 J/K mol; Tepkime B: ΔH = 1,8 kJ/mol, ΔS = -113 J/K mol. Tepkimeler 25°C'de istemsiz ise, hangi sıcaklıkta istemli olabilir?

17.20 Verilen ΔH ve ΔS değerlerine göre, tepkimelerin hangi sıcaklıkta istemli olabileceğini bulunuz: (a) $\Delta H = -126$ kJ/mol, $\Delta S = 84$ J/K mol; (b) $\Delta H = -11,7$ kJ/mol, $\Delta S = -105$ J/K mol.

Serbest Enerji ve Kimyasal Denge

Tarama Soruları

17.21 ΔG ve ΔG° arasındaki farkı açıklayınız.

17.22 Eşitlik (17.14)'ün kimyada çok önemli olmasının nedenini açıklayınız.

Problemler

17.23 Aşağıdaki tepkime için 25°C'deki K_p değerini hesaplayınız.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \quad \Delta G^\circ = 2.60 \text{ kJ/mol}$$

17.24 Suyun 25°C'deki iyonlaşma dengesi için $K_{su} = 1,0 \times 10^{-14}$ dir.

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H^+(suda) + OH^-(suda)$$

Denge tepkimesi için ΔG° değeri nedir?

17.25 Aşağıdaki tepkimenin 25°C'de gerçekleştiğini dikkate alınız:

$$Fe(OH)_2(k) \rightleftharpoons Fe^{2+}(suda) + 2OH^-(suda)$$

Tepkime için ΔG° değerini hesaplayınız. $Fe(OH)_2$ için $K_{çç}$ değeri $1,6 \times 10^{-14}$'dür.

17.26 Aşağıdaki denge tepkimesi için, 25°C'deki ΔG° ve K_p değerlerini hesaplayınız.

$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

17.27 (a) Aşağıdaki tepkime için 25°C'deki ΔG° ve K_p değerlerini hesaplayınız. ΔG°_f değerleri: $Cl_2(g)$ için 0, $PCl_3(g)$ için −286 kJ/mol ve $PCl_5(g)$ için −325 kJ/mol'dır.

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

(b) Başlangıç karışımında gazların kısmi basınçları, $P_{PCl_5} = 0,0029$ atm, $P_{PCl_3} = 0,27$ atm ve $P_{PCl_2} = 0,40$ atm olduğuna göre, tepkime için ΔG değerini hesaplayınız.

17.28 $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$

tepkimesi için 2000 K'deki denge sabiti (K_p) 4,40'dır. (a) Tepkime için ΔG° değerini hesaplayınız. (b) Gazların kısmi basınçlarının, $P_{H_2} = 0,25$ atm, $P_{CO_2} = 0,78$ atm, $P_{H_2O} = 0,66$ atm ve $P_{CO} = 1,20$ atm olduğu koşullarda tepkime için ΔG değerini hesaplayınız.

17.29 Kalsiyum karbonatın bozunma tepkimesini dikkate alınız:

$$CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$$

Dengedeki CO_2'in (a) 25°C'deki ve (b) 800°C'deki basıncını atm cinsinden hesaplayınız. Belirtilen sıcaklık aralığında, ΔH° = 177,8 kJ/mol ve ΔS° = 160,5 J/K mol olduğunu kabul ediniz.

17.30 $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$

tepkimesi için 25°C'deki denge sabiti $K_p = 5,62 \times 10^{35}$ dir. $COCl_2$'nin 25°C'deki ΔG°_f değerini hesaplayınız.

17.31 $H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(g)$

Tepkimesi için 25°C'deki ΔG° değeri 8,6 kJ/mol'dür. Suyun belirtilen sıcaklıktaki buhar basıncını hesaplayınız.

17.32 C (elmas) $\longrightarrow$ C (grafit)

dönüşümü için ΔG° değerini hesaplayınız. 25°C'de elmastan grafit oluşumu olanaklı mıdır? Olanaklı ise neden elmas durduğu yerde grafite dönüşmez?

Canlı Sistemlerin Termodinamiği

Tarama Soruları

17.33 Eşleşmiş tepkime ne demektir? Bu tepkimeler canlı sistemler için neden önemlidir?

17.34 Biyolojik tepkimelerde ATP'nin rolü nedir?

Problemler

17.35 Sayfa 803'deki glukoz ile ilgili metabolik olayı dikkate alarak, bir mol glukozun parçalanması ile ADP'den oluşan ATP'nin maksimum mol sayısını bulunuz.

17.36 Glukoz metabolizmasındaki ilk basamak glukozun glukoz 6-fosfata dönüşmesidir:

$$\text{Glukoz} + H_3PO_4 \longrightarrow \text{glukoz 6-fosfat} + H_2O \quad \Delta G^\circ = 13,4 \text{ kJ/mol}$$

Bu tepkime, ΔG° pozitif olduğu için ürünlerin oluşumu lehine değildir. Bu tepkimenin, ATP' nin hidrolizi ile eşleştirilmesi halinde nasıl gerçekleşebileceğini gösteriniz. Eşleşmiş tepkimenin denklemini yazınız ve denge sabitini öngörünüz.

Ek Problemler

17.37 Aşağıdaki çocuk ninnisini termodinamiğin ikinci yasasına göre açıklayınız.

Humpty Dumpty (geveze yumurta) bir duvara oturdu.

Humpty Dumpty çok kötü düştü.

Kralın bütün atları ve adamları

Humpty Dumpty'i tekrar bir araya getiremedi.

17.38 25°C'de,

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H^+(suda) + OH^-(suda)$$

tepkimesi için aşağıda verilen koşullarda ΔG değerini hesaplayınız.

(a) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$

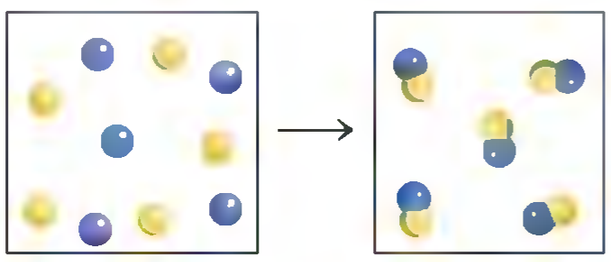
(b) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}\ M$, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-4}\ M$

(c) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-12}\ M$, $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-8}\ M$

(d) $[H^+] = 3.5\ M$, $[OH^-] = 4.8 \times 10^{-4}\ M$

17.39 Aşağıdaki tepkimeler için $\Delta S^\circ_{\text{çözelti}}$ değerini hesaplayınız. (a) $NH_4NO_3(k) \longrightarrow NH_4^+(suda) + NO_3^-(suda)$ ve (b) $FeCl_3(k) \rightarrow Fe^{3+}(suda) + 3Cl^-(suda)$. $\Delta S^\circ_{\text{çözelti}}$ işaretleri için nitel bir açıklama yapınız.

17.40 Aşağıdaki tepkime belirli bir T sıcaklığında istemlidir. $\Delta S_{\text{çev}}$'nin işaretini tahmin ediniz.



17.41 Aşağıdaki termodinamik fonksiyonlardan hangisi sadece termodinamiğin birinci yasası ile ilişkilidir. S, U, G ve H?

17.42 Bir öğrenci A, B ve C bileşiklerinin herbirinden 1g alarak bir kaba koymuş ve 1 hatfa sonra hiçbir değişiklik olmadığını görmüştür. Hiçbir tepkimenin olmayışına açıklamalar getiriniz. A, B ve C'nin tamamen karışabilen sıvılar olduğunu varsayınız.

17.43 Ek 3'deki verileri kullanarak, $AgI(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + I^-(suda)$ tepkimesinin 25°C'deki denge sabitini hesaplayınız. Bulduğunuz sonucu Çizelge 16.2'de verilen $K_{çç}$ değeri ile kıyaslayınız.

17.44 1 atm'de aşağıdaki işlemler için, ΔH, ΔG ve ΔS değerlerinin işaretlerini öngörünüz: (a) amonyak −60°C'de erir; (b) amonyak −77,7°C'de erir; (c) amonyak −100°C'de erir. (Amonyağın normal erime noktası −77,7°C'dir).

17.45 Verilen şu gerçeklere göre: suyun 1 atm basınç altında ve −5°C donması istemlidir ve buz sudan daha düzenli bir yapıya sahiptir. İstemli bir olayın entropide azalmaya neden olmasını nasıl açıklarsınız?

17.46 Amonyum nitrat (NH_4NO_3) suda istemli ve endotermik olarak çözünür. Bu çözünme olayında ΔS'nin işareti hakkında ne söyleyebilirsiniz?

17.47 Baryum karbonatın ($BaCO_3$), 25°C'de bozunmasından oluşan CO_2'in denge basıncını hesaplayınız.

17.48 (a) Trouton kuralı, bir sıvının molar buharlaşma ısısının (ΔH_{buh}) kaynama noktasına (Kelvin cinsinden) oranının yaklaşık 90 J/ K· mol olduğunu ifade eder. Bu durumu göstermek için aşağıdaki verileri kullanınız ve Trouton kuralının neden geçerli olduğunu açıklayınız.

	t_{kn}(°C)	ΔH_{buh}(kJ/mol)
Benzen	80,1	31,0
Heksan	68,7	30,8
Cıva	357	59,0
Toluen	110,6	35,2

(b) Etanol ve su için aynı oranı Çizelge 11.6'daki değerleri kullanarak hesaplayınız. Trouton kuralının bu iki bileşiğe ve diğer bazı sıvılara neden uygulanamadığını açıklayınız.

17.49 Problem 17.48'i dikkate alarak, söz konusu oranın sıvı HF için neden 90 J/ K· mol 'den daha küçük olduğunu açıklayınız.

17.50 Karbon monoksit (CO) ve azot monoksit (NO) otomobil eksozlarından yayılan kirletici gazlardır. Bu iki gaz azot (N_2) ve daha az zararlı karbondioksit (CO_2) vermek üzere uygun şartlar altında tepkimeye girebilirler. (a) Bu tepkime için bir eşitlik yazınız. (b) İndirgen ve yükseltgen maddeleri belirleyiniz. (c) Tepkimenin 25°C'deki K_p değerini hesaplayınız. (d) Normal atmosfer koşullarında kısmi basınçlar, $P_{N_2} = 0.80$ atm, $P_{CO_2} = 3.0 \times 10^{-4}$ atm, $P_{CO} = 5.0 \times 10^{-5}$ atm ve $P_{NO} = 5.0 \times 10^{-7}$ atm'dir. Q_p'yi hesaplayınız ve tepkimenin ilerleyeceği yönü öngörünüz. (e) Sıcaklık artışı N_2 ve CO_2 oluşumu lehine midir?

17.51 Standart koşullar altında yürüyen tepkimeler için Eşitlik (17.10), $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ şeklini alır. (a) ΔH° ve ΔS° ın sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayarak,

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

eşitliğini türetiniz. Burada K_1 ve K_2 sırasıyla T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki denge sabitleridir. (b)

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)\ \Delta H^\circ = 58.0\ \text{kJ/mol}$$

tepkimesi için 25°C'deki K_c değeri $4,63 \times 10^{-3}$ olarak verildiğine göre, 65°C'deki denge sabitini hesaplayınız.

17.52 Ek 3'de verilen termodinamik değerleri kullanarak AgCl için $K_{çç}$ değerini hesaplayınız.

17.53 $A \longrightarrow B + C$ tepkimesinin 298K'de yürüdüğünü varsayınız. Tepkimenin ileri yönlü hız sabiti (k_i) 0,46 s^{-1} ve geri yönlü hız sabiti (k_g) $1,5 \times 10^{-2}$/M·s olarak verilmektedir. Tepkimenin ΔG° değerini hesaplayınız.

17.54 AgCl'ün $K_{çç}$ değeri Çizelge 16.2'de verilmiştir. $K_{çç}$ nin 60°C'deki değeri nedir? (*İpucu*: ΔH° değerini hesaplamak için Problem 17.51(a)'nın sonucunu ve Ek 3'deki verileri kullanınız.)

17.55 Hangi koşullarda bir maddenin standart entropisi sıfır olabilir? Bir madde negatif standart entropiye de sahip olabilir mi?

17.56 H_2 ve CO'in bir karışımı olan su gazı, kızgın kömür ile su buharının tepkimesinden elde edilen bir yakıttır (kömür damıtımında çıkan bir yan ürün):

$$H_2O(g) + C(k) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

Ek 3'deki verileri kullanarak, yukarıdaki tepkimenin ürünlerin oluşumu yönünde yürümeye başladığı sıcaklığı bulunuz.

17.57 Aşağıda 25°C için verilen Brønstead asit-baz tepkimesini düşününüz:

$$HF(suda) + Cl^-(suda) \rightleftharpoons HCl(suda) + F^-(suda)$$

(a) K'nın birden büyük mü yoksa küçük mü olacağını öngörünüz. (b) ΔG° değerini, daha çok ΔS° mı yoksa ΔH° mı belirler? (c) ΔH° değerinin negatif mi yoksa pozitif mi olmasını beklersiniz.

17.58 Sodyum asetatın aşırı doygun çözeltisinden kristallenmesi (s.521) kendiliğinden olur. ΔS ve ΔH°'ın işaretleri hakkında ne söyleyebilirsiniz?

17.59 $CaCO_3$'ın ısıl bozunmasını düşününüz:

$$CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$$

CO_2'nin denge buhar basıncı 700°C ve 950°C için sırasıyla 22,6 mmHg ve 1829 mmHg'dir. Standart tepkime entalpisini hesaplayınız. [*İpucu*: Problem 17.51(a) ya bakınız.]

17.60 Herhangi bir tepkime 72°C'de istemlidir. Tepkimenin entalpi değişimi 19 kJ ise, ΔS'nin en küçük değeri (J/K mol) nedir?

17.61 Aşağıdaki tepkimelerin her birinin entropi değişimlerinin pozitif mi, yoksa negatif mi olduğunu öngörünüz.

(a) (a) $Zn(k) + 2HCl(suda) \longrightarrow ZnCl_2(suda) + H_2(g)$

(b) $O(g) + O(g) \longrightarrow O_2(g)$

(c) $NH_4NO_3(k) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$

(d) $2H_2O_2(s) \longrightarrow 2H_2O(s) + O_2(g)$

17.62 $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(k)$ tepkimesi, sistemin mikrohallerinin sayısında azalma olmasına karşın (gazlar bir katıya dönüşüyor) 25°C'de istemlidir. Bu durumu açıklayınız.

17.63 Aşağıdaki verileri kullanarak, cıvanın normal kaynama noktasını Kelvin cinsinden hesaplayınız. Hesaplamayı yapmak için hangi varsayımlar yapılmalıdır?

Hg(s): $\Delta H^\circ_{ol} = 0$ (tanımdan), $S^\circ = 77,4$ J/K mol

Hg(g): $\Delta H^\circ_{ol} = 60,78$ kJ/mol, $S^\circ = 174,7$ J/K mol

17.64 Etanolün molar buharlaşma ısısı 39,3 kJ/mol ve kaynama noktası 78,3°C'dir. Etanolün 0.5 molünün buharlaşması sırasındaki ΔS değerini hesaplayınız.

17.65 Herhangi bir tepkimenin ΔG° değeri −122 kJ'dür. Tepkenler karıştırılırsa, böyle bir tepkime mutlaka olur mu?

17.66 Nikelin saflaştırılmasında uygulanan Mond işleminde, karbon monoksit sıcak nikelle tepkimeye sokularak gaz halindeki $Ni(CO)_4$ elde edilir ve böylece nikel katı safsızlıklardan ayrılır:

$$Ni(k) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

$CO(g)$ ve $Ni(CO)_4(g)$'ün standart oluşum serbest enerjileri sırasıyla −137,3 kJ/mol ve −587,4 kJ/mol olduğuna göre, tepkimenin 80°C'deki denge sabitini hesaplayınız. ΔG°_{tl}'ın sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayınız.

17.67 Aşağıdaki tepkimelerin 25°C'deki ΔG° ve K_p değerlerini hesaplayınız.

(a) $H_2(g) + Br_2(s) \rightleftharpoons 2HBr(g)$

(b) $\frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} Br_2(s) \rightleftharpoons HBr(g)$

(a) ve (b) için bulduğunuz ΔG° ve K_p değerlerindeki farklılıkların nedenini açıklayınız.

17.68 $NiO(k) \rightleftharpoons Ni(k) + \frac{1}{2} O_2(g)$

tepkimesi için $\Delta G^\circ = 212$ kJ/mol ise, bir NiO örneği üzerindeki O_2'in kısmi basıncını (atm biriminde) hesaplayınız.

17.69 "Entropiden bahsetmek bile evrenin entropisini artırır" ifadesini yorumlayınız.

17.70 Negatif ΔG° değerine sahip bir tepkime için aşağıdaki ifadelerden hangisi yanlıştır? (a) denge sabiti K birden büyüktür. (b) Bütün tepkenler ve ürünler standart hallerinde ise, tepkime istemlidir. (c) Tepkime daima ekzotermiktir.

17.71 $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$

tepkimesi için 25°C'deki ΔG° değeri 173,4 kJ/mol'dür. (a) NO'nun standart oluşum serbest enerjisini hesaplayınız. (b) Tepkimenin K_p değerini hesaplayınız. (c) Duman oluşumundaki başlangıç maddelerinden biri NO'dur. Çalışan bir otomobil motorunun sıcaklığını 1100°C varsayarak, yukarıdaki tepkimenin K_p değerini hesaplayınız. (d) Çiftçilerin bildiği gibi, aydınlatma daha iyi ürün elde etmeye yardım eder. Neden?

17.72 400°C'de ısıtılan bakır(II) oksit istenen miktarda Cu oluşturmaz:

$$CuO(k) \rightleftharpoons Cu(k) + \frac{1}{2} O_2(g) \quad \Delta G^\circ = 127,2 \text{ kJ/mol}$$

Eğer bu tepkime, grafitin karbon monoksite dönüştürülmesi tepkimesi ile eşleştirilirse kendiliğinden olur. Eşleşmiş tepkime için bir eşitlik yazınız ve bu tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.

17.73 1200 kg'lık bir otomobilin içten yanmalı motoru, yanma entalpisi 5510 kJ/mol olan oktanı (C_8H_{18}) kullanmak üzere tasarlanmıştır. Yokuş yukarı çıkan bir otomobili 1 galon yakıt en fazla kaç metre yüksekliğe (metre olarak) çıkarabilir? Motorun silindir sıcaklığının 2200 °C ve dış ortam sıcaklığının 760 °C olduğunu kabul ve tüm sürtünmeleri ihmal ediniz. 1 galon yakıtın kütlesi 3,1 kg'dır. [*İpucu*: s.792 deki "Kimya İşbaşında" kesimine bakınız. Otomobili dikey bir uzaklığa taşımak için yapılan iş *mgh*'dır. Burada *m* otomobilin kg olarak kütlesi, g yer çekimi ivmesi (9,81 m/s^2) ve *h* metre olarak yüksekliktir.]

17.74 Magnezyum karbonatın bozunma tepkimesini göz önüne alınız:

$$MgCO_3(k) \rightleftharpoons MgO(k) + CO_2(g)$$

Hangi sıcaklıkta tepkimenin ürünler lehine olduğunu hesaplayınız. ΔH° ve ΔS° değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu kabul ediniz.

17.75 (a) Enerji girişi olmadan iş üretecek "sürekli işleyen makineler" yapılabileceği konusunda sürekli iddialar vardır. Termodinamiğin birinci yasasına göre, böyle bir makinenin niçin yapılamayacağını açıklayınız. (b) Bazen, "ikinci türden sürekli işleyen bir makine" olarak da adlandırılan diğer bir tür makine aşağıdaki gibi çalışır: Bir geminin okyanustan suyu aldığını ve suyun ısısını soğurduğunu, bu ısıyı elektrik enerjisine dönüştürüp, sonra suyu okyanusa geri verdiğini varsayınız. Bu olay termodinamiğin birinci yasasına aykırı değildir. Çünkü enerji yoktan var edilmemiş, okyanustan elde edilen enerji elektrik enerjisine dönüştürülmüştür. Ancak, böyle bir makinenin yapılabilmesinin termodinamiğin ikinci yasasına aykırı olduğunu gösteriniz.

17.76 Kesim 4.4'de verilen etkinlik sırası, 25°C'de aşağıdaki (a) tepkimesinin istemli, (b) tepkimesinin istemsiz olduğunu göstermektedir.

(a) $Fe(k) + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+}(suda) + H_2(g)$

(b) $Cu(k) + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + H_2(g)$

Bu tepkimelerin denge sabitlerini Ek 3'den yararlanarak hesaplayınız ve etkinlik sırasının doğruluğunu bu yoldan kontrol ediniz.

17.77 $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$

basit tepkimesinin 25°C'deki hız sabiti $7,1 \times 10^9/M^2 \cdot s$'dir. Aynı sıcaklıkta ters tepkimenin hız sabiti nedir?

17.78 Volkanik bölgelerdeki kükürt birikimi aşağıdaki tepkimeye bağlanır (s. 913'e bakınız.).

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons 3S(k) + 2H_2O(g)$$

Bu tepkime, elektrik santrallerindeki baca gazlarından SO_2'yi ayırmak için de kullanılabilir. (a) Bu tepkimenin ne tür bir redoks tepkimesi olduğunu belirtiniz. (b) 25°C'deki denge sabitini hesaplayınız ve SO_2'yi uzaklaştırmak için bu yöntemin uygun olup olmadığı konusunu yorumlayınız. (c) Daha yüksek sıcaklıklarda bu yöntem daha çok mu, yoksa daha az mı etkili olurdu?

17.79 Bir tepkime için ΔG° değerini ölçebileceğiniz iki yol önerip açıklayınız.

17.80 Aşağıdaki tepkime stratosferde ozonun oksijene dönüşmesini göstermektedir.

$$2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$$

Tepkime için denge sabitini (K_p) hesaplayınız. Denge sabitinin büyüklüğünü dikkate alarak, insanların neden olduğu azot oksitler ve kloroflorokarbonlar (CFCs) gibi kirlilikler yokken, bu tepkimenin ozon tabakasının incelmesinde etkili olduğunun neden düşünülmediğini açıklayınız. Stratosfer sıcaklığının −30°C ve ΔG_f° değerinin sıcaklığa bağlı olmadığını varsayınız.

17.81 Sistem ve çevrenin sıcaklık ve basıncının 0°C ve 1 atm olduğu kuzey denizinde, 74,6 g' lık küp şeklinde bir buz parçasını düşününüz. Bu buz küpünün erimesi sırasındaki ΔS_{sis}, $\Delta S_{çev}$ ve ΔS_{evr} büyüklüklerini hesaplayınız. ΔS_{evr} değerinden, olayın doğası hakkında ne söyleyebilirsiniz? (Suyun molar erime ısısı 6.01 kJ/mol'dür.)

17.82 Kalkosit mineralinden (Cu_2S) ısıtılarak bakır elde etmenin verimli olup olmayacağını yorumlayınız.

$$Cu_2S(k) \rightleftharpoons 2Cu(k) + S(k)$$

Bu tepkimeyi, oluşan kükürdün kükürt dioksite dönüşüm tepkimesi ile eşleyerek toplam tepkimenin ΔG° değerini hesaplayınız. ΔG_f° (Cu_2S) = −86,1 kJ/mol olarak verilmiştir.

17.83 Aktif taşınma, bir maddenin düşük derişimli bölgeden yüksek derişimli bölgeye taşınması olayıdır. Böyle istemsiz bir olay, ATP'nin hidrolizi gibi istemli bir olayla eşlenerek gerçekleştirilebilir. Kan plazmasında ve sinir hücresinde K^+ iyonları derişimi sırasıyla 15 m*M* ve 400 m*M* dır (1 m*M* = 1×10^{-3} *M*). Eşitlik (17.13) kullanarak, fizyolojik sıcaklık olan 37°C'de aşağıdaki tepkimenin ΔG değerini hesaplayınız.

$$K^+(15\ mM) \longrightarrow K^+(400\ mM)$$

Bu hesaplamada ΔG° değeri sıfır alınabilir. Bu işlemin geçerliliği nedir?

17.84 Amonyak sentezi için çok miktarda hidrojene gereksinim vardır. Hidrojenin elde edilme yollarından birisi, bakır-çinko katalizörü kullanılarak karbonmonoksit ve su buharının 300°C deki tepkimesidir:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Bu tepkimenin denge sabiti (K_p) ve ayrıca CO ve H_2O'nun oluşumu lehine olan dengenin kurulduğu

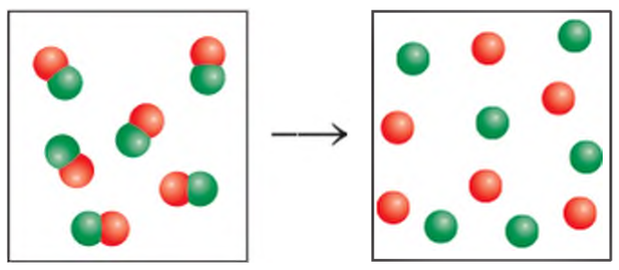
(geri yön) sıcaklığı hesaplayınız. Çok etkili bir katalizör kullanılırsa, aynı sıcaklıkta daha büyük bir K_p değerine ulaşılabilir mi?

17.85 Aşağıda etanol için termodinamik değerler verilmiştir.

	ΔH°_{ol}(kJ/mol)	S°(J/K · mol)
sıvı	−276,98	161,0
buhar	−235,1	282,7

Etanolün 25°C'deki buhar basıncını hesaplayınız. Termodinamik verilerin sıcaklığa bağlı olmadığını varsayınız.

17.86 Aşağıda gösterilen tepkime herhangi bir T sıcaklığında istemlidir. $\Delta S_{çev}$'nın işareti nedir?



17.87 Şu iki karboksilli asidi (−COOH grubu içeren asitler) düşününüz: CH_3COOH (asetik asit, $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$) ve $CH_2ClCOOH$ (klorasetik asit, $K_a = 1{,}4 \times 10^{-3}$). (a) Bu asitlerin 25°C'deki iyonlaşma tepkimelerinin ΔG° değerlerini hesaplayınız. (b) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ eşitliğinden, ΔG° terimine (ΔH°) ve ($T\Delta S^\circ$) gibi iki terimin katkısının olduğu görülmektedir. Bu katkılar her iki asit için aşağıda verilmiştir.

	ΔH°(kJ/mol)	$T\Delta S^\circ$(kJ/mol)
CH_3COOH	−0,57	−27,6
$CH_2ClCOOH$	−4,7	−21,1

ΔG° değerini (buna bağlı olarak K_a değerini) daha çok hangi terim belirler? (c) ΔH°'a hangi olay katkı sağlar? (Asitlerin iyonlaşmasını bir Brønsted asit-baz tepkimesi gibi düşününüz.). (d) CH_3COOH için $T\Delta S^\circ$ teriminin neden daha negatif olduğunu açıklayınız.

17.88 Birçok hidrokarbon yapısal izomeriye sahiptir. Yani, aynı molekül formülüne sahip olmasına karşın yapıları farklıdır. Örneğin, bütan ve izobütanın ikisi de aynı molekül formülüne, C_4H_{10}, sahiptir (Problem 11.19'a bakınız). Bu moleküllerin standart oluşum serbest enerjileri, bütan için −15,9 kJ/mol ve izobütan için −18,0 kJ/mol olarak verildiğine göre 25°C'de dengedeki bir karışımında bulunan her molekülün mol yüzdelerini hesaplayınız. Sonuçlarınız, düz zincirli hidrokarbonların (C atomları bir çizgi halinde birbirine bağlı olan) dallanmış hidrokarbonlardan daha az kararlı olduğu görüşünü doğruluyor mu?

17.89 Ek 3'deki verilen termodinamik değerleri kullanarak, sıvı bromun normal kaynama noktasını belirleyiniz.

17.90 Aşağıda verilen her bir tepkime için, tepkimeye katılan bileşenlerden bir tanesine ait standart entropi değeri Ek 3'de verilmemiştir. Bu bileşen için S° değerini belirleyiniz. (a) $Na(k) \longrightarrow Na(s)$ tepkimesi için ΔS°_{tep} = 48.64 J/K·mol' dür. (b) 2S (monoklinik) + $Cl_2(g)$ $\longrightarrow S_2Cl_2(g)$ tepkimesi için $\Delta S^\circ_{tep} = 43.4$ J/K·mol'dür. (c) $FeCl_2(k) \longrightarrow Fe^{2+}(sıvı) + 2Cl^-(sıvı)$ tepkimesi için $\Delta S^\circ_{tep} = -118{,}3$ J/K·mol'dür.

17.91 Lastik bir bandın bir ucu bir kütleye bağlanıp diğer ucu elde olmak üzere gergin halde tutulmuştur. Lastik bant sıcak hava ile ısıtıldığında boyunun uzadığı gözlenmiştir. Bu davranışın termodinamik analizini yapınız. (*İpucu*: s. 803 deki "Kimya İşbaşında" konusuna bakınız.)

17.92 Bir demir mineralinden (FeO), demir elde edilirken yapılan işlemlerin bir adımı 900 °C de karbonmonoksit yardımıyla Fe(II)'nin indirgenmesidir:

$$FeO(k) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(k) + CO_2(g)$$

Eğer CO, aşırı FeO ile tepkimeye sokulursa, dengedeki CO ve CO_2'nin mol kesirleri ne olur? Varsa varsayımlarınızı belirtiniz.

17.93 Aşağıdaki eşitliği türetiniz.

$$\Delta G = RT \ln(Q/K)$$

Buradaki Q tepkime oranını, tepkimenin istemliliğini öngörmede nasıl kullanabileceğinizi gösteriniz.

17.94 Karbon dioksitin −78°C'de süblimleşmesi,

$$CO_2(k) \longrightarrow CO_2(g)\ \Delta H_{süb} = 62{,}4 \text{ kJ/mol}$$

ile verilir. Aynı sıcaklıkta 84,8 g CO_2'in süblimleşmesindeki $\Delta S_{süb}$ değerini hesaplayınız.

17.95 Entropi ileri yöndeki zamanı belirleyen bir özellik olduğundan, bazen "zamanın oku" diye tanımlanır. Bu durumu açıklayınız.

17.96 Şekil 17.1'i göz önüne alırsak, 100 molekülün tamamının aynı balonda bulunma olasılığı 8×10^{-31} dir. Evrenin yaşının 13 milyar yıl olduğunu varsayarsak, bu olasılığın gözlenebilmesi için gerekli zamanı saniye olarak hesaplayınız.

17.97 Bir öğrenci CO_2'in Ek 3'deki ΔG°_f, ΔH°_f ve S° değerlerini alıp, bu değerleri Eşitlik (17.10)'da yerlerine koyduğunda, 298K'de $\Delta G^\circ_f \neq \Delta H^\circ_f - TS^\circ$ olduğunu bulmuştur. Bu yaklaşımdaki hata nedir?

17.98 Aşağıdaki tepkimenin 298K'deki ΔS_{sis}, $\Delta S_{çev}$ ve ΔS_{evr} değerlerini hesaplayınız.

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(s)\ \Delta H^\circ = -571{,}6 \text{ kJ/mol}$$

17.99 Bir yaklaşım olarak, proteinlerin doğal (fizyolojik olarak görev yapan) ya da denatüre halde bulunduklarını kabul edebiliriz.

$$\text{doğal} \rightleftharpoons \text{denatüre}$$

Gerçek bir proteinin denatürasyonunun standart molar entalpi ve entropi değerleri sırasıyla 512 kJ/mol ve 1.60 kJ/ K · mol' dür. Bu değerlerin büyüklük ve işaretlerini yorumlayınız ve denatüre hale dönüşme sıcaklığını hesaplayınız.

17.100 Verilenlerden hangileri hal fonksiyonu değildir: *S*, *H*, *q*, *w*, *T*?

17.101 Aşağıdakilerden hangisi, sistemin entropisinde bir artışa neden olmaz? (a) Aynı sıcaklık ve basınçta iki gazın karıştırılması. (b) Su ve etanolün karıştırılması. (c) Bir pilin bitmesi. (d) Bir gazın genleştirildikten sonra ilk sıcaklığına, basıncına ve hacmine sıkıştırılması.

17.102 Hidrojenlenme tepkimeleri (örneğin, gıda endüstrisinde C═C bağlarının C—C bağlarına dönüştürülmesi işlemi) Ni ve Pt gibi geçiş metali katalizörünün kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Bu işlemin ilk basamağı hidrojen gazının metal yüzeyinde adsorplanması ya da tutunmasıdır. Hidrojen gazı Ni metali yüzeyinde adsorplandığında ΔH, ΔS ve ΔG' nin işaretleri ne olur?

17.103 Aşağıdakiler için ayrıntılı örnekler verip açıklayınız: (a) termodinamik açıdan istemli olay, (b) termodinamiğin birinci yasasına aykırı olay, (c) termodinamiğin ikinci yasasına aykırı olay, (d) tersinir olmayan olay, (e) dengedeki olay.

17.104 0 K'de, karbon monoksit kristalinin entropisi sıfır olmayıp, artık entropi denilen 4.2 J/K mol değerine sahiptir. Termodinamiğin üçüncü yasasına göre bunun anlamı, CO moleküllerinin oluşturduğu kristal ideal değildir. (a) Kristal yapıdaki düzenleme tamamen gelişigüzel ise, artık entropi ne olurdu? (b) 4.2 J/K·mol değeri ile (a) için bulduğunuz değer arasındaki farkı yorumlayınız. [*İpucu*: CO moleküllerinin iki farklı düzenlenme olasılığının olduğunu varsayınız ve artık entropiyi hesaplamak için (17.1) Eşitliğini kullanınız.]

17.105 Bazen öğrencilerin yatakhanelerinde görülen dağınıklığı, entropi artışı ile ilişkilendiriniz. Benzerliği yorumlayınız.

17.106 Gaz halindeki benzenin standart oluşum entalpisi ve standart entropisi sırasıyla, 82.93 kJ/mol ve 269.2 J/ K·mol'dür.

$$C_6H_6(s) \longrightarrow C_6H_6(g)$$

tepkimesi için 25°C'deki ΔH°, ΔS° ve ΔG° değerlerini hesaplayınız. Yanıtınızı yorumlayınız.

17.107 Kimyada bir çözeltinin standart hali 1 *M* dır (Çizelge 17.2'ye bakınız). Bunun anlamı, her çözünen derişimi molarite olarak ifade edilir ve 1 *M*'a bölünür. Bununla birlikte biyolojik sistemlerde, fizyolojik pH 7 dolayında olduğundan H^+ iyonunun standart hali 1×10^{-7} *M* olarak tanımlanır. Bu nedenle, H^+ iyonunun katıldığı olaylarda, standart Gibbs serbest enerjisi, bu iki kabulden dikkate alınanına göre farklı olur. Dolayısıyla biyolojik sistemlerde ΔG° yerine $\Delta G^{\circ\prime}$ ı kullanacağız ve burada ′ işareti biyolojik sistemler için standart Gibbs serbest enerjisi değişimini ifade eder . (a) Aşağıdaki tepkimeyi göz önüne alınız.

$$A + B \longrightarrow C + xH^+$$

x stokiyometrik katsayıdır. (17.13) Eşitliğini kullanarak ΔG° ile $\Delta G^{\circ\prime}$ arasındaki ilişkiyi türetiniz. Hangi kabul kullanılırsa kullanılsın, bir süreç için ΔG değerinin aynı olduğunu unutmayınız. Türetme işlemini ters tepkime için tekrar yapınız:

$$C + xH^+ \longrightarrow A + B$$

(b) NAD^+ ve NAD, nikotinamid adenin dinükleotid'in yükseltgenmiş ve indirgenmiş iki formu olup metabolik tepkimelerin iki anahtar bileşiğidir. NADH'nın yükseltgenmesi için,

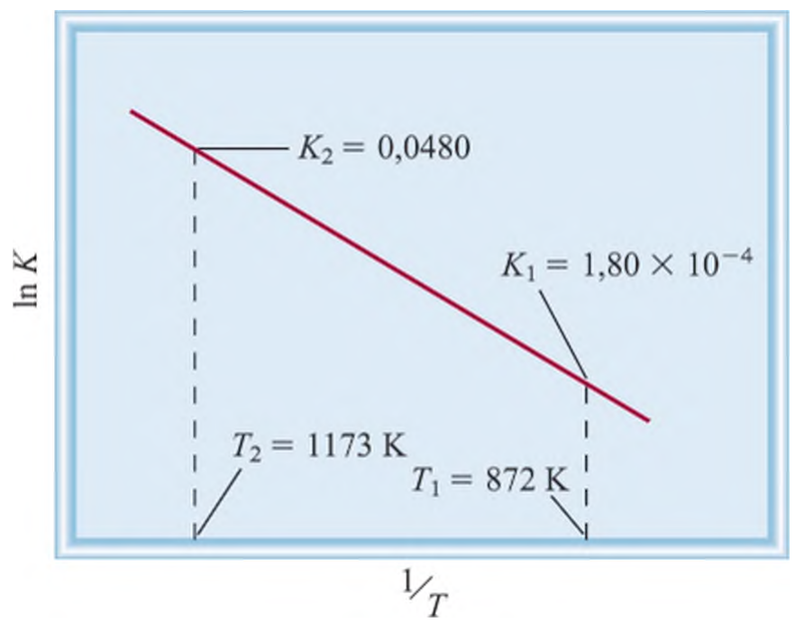
$$NADH + H^+ \longrightarrow NAD^+ + H_2$$

298 K'deki ΔG° −21,8 kJ/mol'dür. $\Delta G^{\circ\prime}$ değerini hesaplayınız. [NADH] = $1,5 \times 10^{-2}$ *M*, $[H^+] = 3,0 \times 10^{-5}$ *M*, [NAD] = 4.6×10^{-3} *M* ve $P_{H_2} = 0.010$ atm ise, kimyasal ve biyolojik kabullerin her ikisini de kullanarak ΔG değerini de hesaplayınız.

17.108 Aşağıdaki diyagram,

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

tepkimesine ait denge sabitinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Tepkime için 872 K'deki, ΔG°, ΔH° ve ΔS° değerlerini hesaplayınız. (*İpucu*: Problem 17.51'e bakınız.)



17.109 A_2(yeşil) ile B_2(kırmızı) arasında, 298 K'de AB oluşturmak üzere gaz fazında yürüyen tepkimeyi göz önüne alınız:

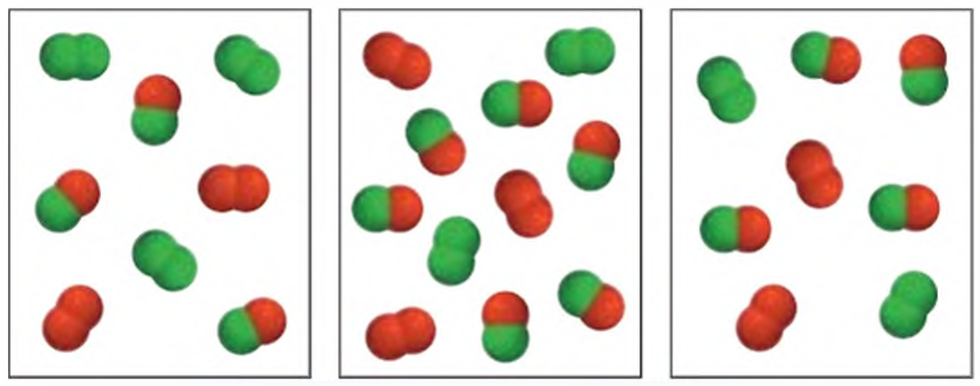
$$A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g) \quad \Delta G^\circ = -3.4 \text{ kJ/mol}$$

(1) Aşağıdaki tepkime karışımlarından hangisi dengededir?

(2) Aşağıdaki tepkime karışımlarından hangisi negatif ΔG değerine sahiptir?

(3) Aşağıdaki tepkime karışımlarından hangisi pozitif ΔG değerine sahiptir?

Her bir çerçeve içinde gösterilen gazların kısmi basınçları, A_2, B_2 ve AB gazların molekül sayıları ile 0.10 atm'in çarpımına eşittir. Yanıtlarımızı iki anlamlı sayıya yuvarlayınız.



(a) (b) (c)

17.110 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ tepkimesi için 720°C'deki K_p değeri $2,4 \times 10^{-3}$ dir. H_2 ve NH_3'ün kısmi basınçları sırasıyla 1.52 atm ve $2,1 \times 10^{-2}$ atm olduğu koşullarda tepkimenin ileri yönde istemli olması için gerekli N_2 kısmi basıncı en az ne olmalıdır?

17.111 Aşağıdaki çizelgede suyun değişik sıcaklıklardaki iyonlar çarpımı (K_{su}) verilmiştir. Suyun iyonlaşmasına ilişkin ΔH^0 değerini grafik yöntemiyle belirleyiniz.

K_{su}	$0,113 \times 10^{-14}$	$0,292 \times 10^{-14}$	$1,008 \times 10^{-14}$	$2,917 \times 10^{-14}$	$5,474 \times 10^{-14}$
t(°C)	0	10	25	40	50

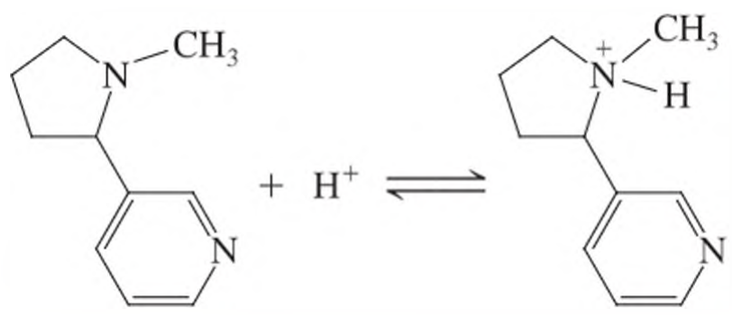
(*İpucu*: Problem 14.118'e bakınız.)

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

17.112 $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(k)$ tepkimesi oda sıcaklığında istemlidir (Şekil 5.20'ye bakınız). Standart koşullarda, tepkimenin artık istemli olmayacağı sıcaklığı öngörünüz.

17.113 Dietil eterin kaynama noktası 34,6°C'dir. (a) molar buharlaşma ısısını bulunuz. (b) 20°C'deki buhar basıncını bulunuz. (*İpucu*: Problem 17.48 ve 17.51'e bakınız.)

17.114 Nikotin, tütünde bulunan ve sigara içenlerde alışkanlığa neden olan bir bileşiktir. Tütünde bulunan nikotinin çok büyük bir kısmı nötür haldedir ve bunun yaklaşık %90'ı kanda aşağıdaki kimyasal tepkime uyarınca protonlanır. Tepkime için ΔG^0 değerini öngörünüz.



17.115 Şekil 17.1(a)'da gösterilen işlemde, başlangıçtaki dağılıma göre soldaki kapta 20 molekülün bulunduğu, son dağılımda ise her iki kapta da 10'ar molekülün olduğu koşullar için ΔS değerini öngörünüz.

Önemli bilgi: n taneciğin, bir kutuda r tane bulunmak üzere, iki kutu içindeki dağılma olasılığı (C) aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$C(n, r) = \frac{n!}{r!(n-r)!}$$

Burada, $n!$ ("n faktöriyel") $= 1 \times 2 \times 3 \times \cdots \times n$, ve 0!'in değeri 1 olarak tanımlanır.

17.116 $H_2(g)$ ve $O_2(g)$ elementlerinden $H{-}O_n{-}H(g)$ oluşumu, hangi seride ($n = 1, 2, 3, \ldots$) istemsiz hale gelir.

Alıştırmaların Cevapları

17.1(a) Entropi azalır, (b) entropi azalır, (c) entropi artar, (d) entropi artar. **17.2**(a) −173,6 J/K·mol, (b) −139,8 J/K·mol, (c) 215,3 J/ K·mol **17.3**(a) $\Delta S > 0$, (b) $\Delta S < 0$, (c) $\Delta S \approx 0$. **17.4** (a) −106,4 kJ/mol, (b) −2935,0 kJ/mol. **17.5** $\Delta S_{eri} = 16$ J/K·mol; $\Delta S_{buh} = 72$ J/K·mol. **17.6** 2×10^{57}. **17.7** 33 KJ/mol. **17.8** $\Delta G = -1,0$ kJ/mol; yön soldan sağa doğrudur.

Bölüm 18

Elektrokimya



Michael Faraday laboratuvarında çalışırken. Faraday ondokuzuncu yüzyılın en büyük deneyci bilim insanı olarak bilinir.

Bölüm Başlıkları

18.1 Redoks Tepkimeleri
18.2 Galvanik Hücreler
18.3 Standart İndirgenme Potansiyelleri
18.4 Redoks Tepkimelerinin Termodinamiği
18.5 Hücrenin Emk'ine Derişimin Etkisi
18.6 Piller
18.7 Korozyon
18.8 Elektroliz

Toplu Bakış

- Konuya redoks tepkimelerini gözden geçirip ve bu işlemlerde redoks tepkimelerinin nasıl eşitleneceğini öğrenerek başlayacağız (18.1)
- Sonra, galvanik hücrelerin esaslarını öğreneceğiz. (18.2)
- Referans elektrot olarak standart hidrojen elektrodunu temel alınarak, standart indirgenme potansiyellerinin belirlenmesini öğreneceğiz. Bu potansiyelleri bir hücrenin elektromotor kuvvetinin (emk) hesaplanmasında ve bir hücre tepkimesinin istemliliğinin belirlenmesinde kullanacağız. Bir hücrenin emk'i ile standart Gibbs serbest enerji değişimi ve hücre tepkimesinin denge sabiti arasındaki ilişkiyi öğreneceğiz. (18.3 ve 18.4)
- Nernst eşitliğini kullanarak, standart olmayan koşullardaki bir hücrenin emk'nin nasıl hesaplanabileceğini öğreneceğiz. (18.5)
- Çok bilinen bazı pilleri inceleyeceğiz, yakıt hücrelerinin nasıl çalıştığını göreceğiz (18.6)
- Daha sonra istemli bir elektrokimyasal işlem olan "korozyon" olayını ve korozyonu önleme yollarını öğreneceğiz (18.7)
- Son olarak, istemsiz elektrokimyasal işlemleri yani "elektroliz" işlemini ve elektrolitik işlemlerden nicel hesaplamaları öğreneceğiz. (18.8)

Uygulamada en anlamlı olan ve muazzam uygulama alanına sahip enerji şekli, elektrik enerjisidir. Günümüzün teknoloji toplumunda elektrik, elektrik şirketleri, piller olmadan bir tek günün bile geçirilmesi hayal edilemez. Kimyanın, elektrik enerjisi ile kimyasal enerjinin birbirine dönüştürülmesi ile ilgili çalışma alanına, elektrokimya denir.

Elektrokimyasal işlemler, istemli tepkimelerin elektrik enerjisine dönüşmesiyle ve enerji açığa çıkması ya da istemsiz tepkimelerin yürütülmesi için elektrik enerjisi kullanımı sırasında gerçekleşen redoks tepkimelerini içermektedirler. Elektrik enerjisi kullanımı ile istemsiz tepkimelerin yürütülmesi, elektroliz işlemi olarak adlandırılmaktadır.

Bu bölüm, galvanik hücrelerin uygulamalarını ve temel ilkelerini, elektrokimyasal tepkimelerin termodinamiğini, ve korozyonun nedenleri ile korozyonun elektrokimyasal olarak önlenmesini ele almaktadır. Ayrıca, bazı basit elektrolitik işlemler ve elektroliz ile ilgili nicel hesaplamalar da ele alınacaktır.

18.1 Redoks (Yükseltgenme–İndirgenme) Tepkimeleri

***Elektrokimya**, elektrik ve kimyasal enerji arasındaki dönüşümleri inceleyen bir kimya dalıdır.* Elektrokimyasal işlemler, istemli bir tepkimeyle açığa çıkan enerjinin elektriğe dönüştürüldüğü veya istemsiz bir tepkimenin gerçekleşmesi için elektrik enerjisinin kullanıldığı tepkimelerdir. Redoks tepkimeleri Bölüm 4'de açıklanmasına rağmen bazı temel kavramları gözden geçirmede yarar vardır.

Redoks tepkimelerinde elektronlar bir maddeden diğerine aktarılırlar. Aşağıda verilen magnezyum metali ile hidroklorik asit arasındaki tepkime, redoks tepkimesine bir örnektir.

$$\overset{0}{Mg}(k) + 2\overset{+1}{H}Cl(sulu) \longrightarrow \overset{+2}{Mg}Cl_2(sulu) + \overset{0}{H_2}(g)$$

Yükseltgenme basamaklarının belirlenmesiyle ilgili kurallar Kesim 4.4'de verilmiştir.

Elementlerin üstlerinde verilen sayıların yükseltgenme basamakları olduğunu hatırlayalım. Yükseltgenme sırasında elektron kaybeden elementin yükseltgenme basamağı artar. İndirgenmede ise elektron alan elementin yükseltgenme basamağı azalır. İncelenen tepkimede Mg metali yükseltgenmiş, H^+ iyonları indirgenmiş, Cl^- iyonları ise değişmeden kalmıştır.

Redoks Eşitliklerinin Denkleştirilmesi

Yukarıdaki gibi bir redoks tepkimesini denkleştirmek oldukça kolaydır. Ancak, laboratuvarda çalışırken, genelde kromat (CrO_4^{2-}), dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$), permanganat (MnO_4^-), nitrat (NO_3^-) ve sülfat (SO_4^{2-}) gibi yükseltgeyici anyonlar için daha karmaşık redoks tepkimeleriyle karşılaşırız. Kesim 3.7'de verilen yöntemi kullanarak herhangi bir redoks eşitliğini denkleştirebiliriz. Ancak redoks tepkimeleri elektron transfer basamakları dikkate alınarak daha basit yöntemlerle de denkleştirilebilir. Burada *iyon – elektron yöntemi* denilen böyle bir yöntemi ele alacağız. Bu yaklaşımda toplam tepkime, biri yükseltgenme, diğeri indirgenme olmak üzere iki yarı tepkimeye ayrılır. Bu iki yarı tepkime ayrı ayrı denkleştirilir ve toplanarak denkleştirilmiş toplam eşitlik elde edilir.

Örneğin asidik ortamda Fe^{2+} iyonunun dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) ile yükseltgenmesine ait redoks tepkimesini ele alalım. Bu tepkimede $Cr_2O_7^{2-}$ iyonları Cr^{3+} iyonlarına indirgenir. Aşağıda özetlenen basamaklar redoks tepkimelerinin denkleştirilmesinde fayda sağlamaktadır.

Basamak 1: Tepkime için iyonik halde denkleşmemiş eşitlik yazılır.

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$$

Basamak 2: Eşitlik iki yarı tepkimeye ayrılır.

$$\text{Yükseltgenme: } \overset{+2}{Fe^{2+}} \longrightarrow \overset{+3}{Fe^{3+}}$$

$$\text{İndirgenme: } \overset{+6}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow \overset{+3}{Cr^{3+}}$$

Basamak 3: *Her bir yarı tepkime atom sayıları, türleri ve yükleri açısından denkleştirilir. Asidik ortamlardaki tepkimelerde, H_2O eklenerek O atomları, H^+ eklenerek de H atomları denkleştirilir.*

Bir yükseltgenme yarı tepkimesinde elektronlar ürünler tarafında, bir indirgenme tepkimesinde ise tepkenler tarafında yer alırlar.

Yükseltgenme yarı-tepkimesi: Atom sayıları her iki tarafta da aynıdır. Yüklerin eşit olması için okun sağ tarafına bir elektron eklenir.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

İndirgenme yarı-tepkimesi: Tepkime asidik ortamda gerçekleştiğinden O atomlarını eşitlemek için okun sağ tarafına yedi H_2O molekülü eklenir.

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

H atomlarını eşitlemek için de sol tarafa 14 H^+ eklenir.

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Yukarıdaki tepkimede sol tarafta 12 artı yük, sağ tarafta ise altı artı yük vardır. Sol tarafa altı elektron eklenerek yükler eşitlenir.

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Basamak 4: *İki yarı tepkime toplanır ve son eşitlik kontrol edilir. Her iki taraftaki elektron sayılarının eşit olması gerekir. Eğer yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimelerindeki elektron sayıları farklı ise, yarı tepkimelerden biri veya ikisi uygun sayılarla çarpılarak elektron sayıları eşitlenir.*

Örneğimizde yükseltgenme yarı tepkimesinde sadece bir elektron, indirgenme yarı tepkimesinde ise altı elektron vardır; bu nedenle yükseltgenme yarı tepkimesi 6 ile çarpılır.

$$6(Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-)$$

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + \cancel{6e^-} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O + \cancel{6e^-}$$

Her iki taraftaki elektronlar birbirini götürür ve denkleştirilmiş net iyonik eşitlik belirlenir.

$$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Basamak 5: *Eşitliğin her iki tarafındaki atom türleri, sayıları ve yüklerin eşitliği kontrol edilerek işlem doğrulanır.*

Son kontrol eşitliğin "atom" ve "elektriksel" denkliği için yapılır.

Bazik ortamdaki redoks tepkimeleri için; asidik ortamda yürüyen tepkimeye benzer şekilde basamak 4'e kadar yapılan işlemler aynen uygulanır. Daha sonra eşitliğin *her iki tarafına* her H^+ iyonu için eşit sayıda OH^- iyonu eklenir. H^+ ve OH^- iyonları eşitliğin aynı tarafında olduğunda birleştirilerek H_2O şeklinde yazılır. Bu işlem Örnek 18.1'de gösterilmiştir.

Örnek 18.1

Bazik çözeltide iyodür iyonu (I^-) permanganat iyonu (MnO_4^-) ile yükseltgenmekte, iyot molekülü (I_2) ve mangan (IV) oksit (MnO_2) oluşmaktadır. Denkleşmiş iyonik eşitliği yazınız.

(Devamı)

İzlenecek Yol Redoks eşitliklerinin denkleştirilmesinde yukarıda anlatılan işlemler yapılır.

Çözüm *Adım 1:* Denkleşmemiş eşitlik:

$$MnO_4^- + I^- \longrightarrow MnO_2 + I_2$$

Adım 2: İki yarı tepkime

$$\text{Yükseltgenme: } \overset{-1}{I^-} \longrightarrow \overset{0}{I_2}$$

$$\text{İndirgenme: } \overset{+7}{MnO_4^-} \longrightarrow \overset{+4}{MnO_2}$$

Adım 3: Her bir yarı tepkimenin atom sayıları, türleri ve yükleri denkleştirilir.

$$2I^- \longrightarrow I_2$$

Yükseltgenme yarı tepkimesi: Önce I atomları eşitlenir.

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

İndirgenme yarı tepkimesi: O atomlarını eşitlemek için eşitliğin sağ tarafına iki H_2O molekülü eklenir.

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

H atomlarını eşitlemek için sol tarafa dört H^+ iyonu eklenir.

$$MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Sol tarafta üç artı yük vardır. yükleri eşitlemek için bu tarafa üç elektron eklenir.

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Adım 4: Yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimeleri toplanarak toplam tepkime yazılır. Elektron sayılarını eşitlemek için yükseltgenme yarı tepkimesi 3, indirgenme yarı tepkimesi 2 ile çarpılır.

$$\begin{array}{r} 3(2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-) \\ 2(MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O) \\ \hline 6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + 6e^- \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + 6e^- \end{array}$$

Her iki taraftaki elektronlar birbirini götürür ve denkleştirilmiş net iyonik eşitlik bulunur.

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O$$

Bu asidik ortamda denkleştirilmiş bir eşitliktir. Ancak tepkime bazik ortamda olduğundan eşitliğin her iki tarafına her H^+ atomuna eşit sayıda OH^- iyonu eklenir.

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + 8OH^- \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + 8OH^-$$

Sonuç olarak H^+ ve OH^- iyonlarının su oluşturmak üzere birleştirilmesiyle ve eşitliğin her iki tarafındaki H_2O'lar sadeleştirildiğinde,

$$6I^- + 2MnO_4^- + 4H_2O \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 8OH^-$$

eşitliği elde edilir.

(Devamı)

Benzer problemler: 18.1, 18.2.

Adım 5: Son kontrol, eşitliğin hem atom sayıları hemde yük bakımından denk olduğunu göstermektedir.

Alıştırma Aşağıdaki eşitliği asidik ortamda iyon–elektron yöntemiyle denkleştiriniz.

$$Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2-}$$

18.2 Galvanik Hücreler

Kesim 4.4'de $CuSO_4$ çözeltisine bir çinko metali parçasının daldırılmasında Zn yükseltgenerek Zn^{2+} haline geçerken Cu^{2+} iyonlarının metalik bakıra indirgendiği gösterilmişti.

$$Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \longrightarrow Zn^{2-}(suda) + Cu(k)$$

Elektronlar çözeltide indirgen madde olan Zn'dan yükselten madde olan Cu^{2+} ya doğrudan aktarılırlar. Ancak yükseltgen reaktif ile indirgen reaktif fiziksel olarak ayrılırsa, elektronların transferi dış iletken ortam yoluyla(bir metal tel)gerçekleşebilir. Tepkime ilerledikçe elektronlar sabit bir akışa ulaşırlar ve böylece elektrik üretimi gerçekleşir. Başka bir deyişle, örneğin bir elektrik motorunun çalışması için elektriksel bir iş oluşturur.

İstemli bir tepkimenin kullanıldığı deneysel düzeneğe ***galvanik hücre*** veya ***voltaik hücre*** adı verilir. Bu düzeneği ilk olarak İtalyan bilim adamları Luigi Galvani ve Alessandro Volta kurduğundan, galvanik hücre veya voltaik hücre adı verilmiştir. Şekil 18.1'de bir galvanik hücrenin temel bileşenleri görülmektedir. Burada, çinko çubuk $ZnSO_4$ çözeltisine, bakır çubuk ise $CuSO_4$ çözeltisine daldırılmıştır. Hücrenin çalışma ilkesi Zn'nun Zn^{2+} ye yükseltgenmesi ve Cu^{2-} iyonlarının Cu metaline indirgenmesidir. Bu olay dış bağlantı teli aracılığıyla elektronların aktarıldığı istemli bir değişimdir. Çinko ve bakır çubuklar *elektrot* olarak adlandırılır. Zn ve Cu elektrotlar ile $ZnSO_4$ ve $CuSO_4$ çözeltilerinin kullanıldığı bu özel düzenek, Daniell hücresi (pili) olarak adlandırılır. Bir galvanik hücrede tanım gereği ***anot*** *yükseltgenmenin olduğu,* ***katot*** **ise** *indirgenmenin olduğu* elektrottur.

Animasyon
Galvonik Hücreler

Animasyon
Bir Voltaik Hücreden Akım Eldesi

Animasyon
Cu/Zn Voltaik Hücresi

Alfabetik olarak anot katottan önce, oksidasyon (yükseltgenme) ise redüksiyondan (indirgenme) önce gelir. Buna göre anot yükseltgenmenin olduğu yerdir, katot ise indirgenmenin olduğu yerdir.

Bir Daniell hücresinde, ***yarı tepkimeler,*** yani elektrotlardaki *yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri* şöyledir:

$$\text{Zn elektrot (anot):} \quad Zn(k) \longrightarrow Zn^{2-}(suda) + 2e^-$$

$$\text{Cu elektrot (katot):} \quad Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$$

Yarı hücre tepkimeleri, daha önce anlatılan yarı tepkimelere benzerdir.

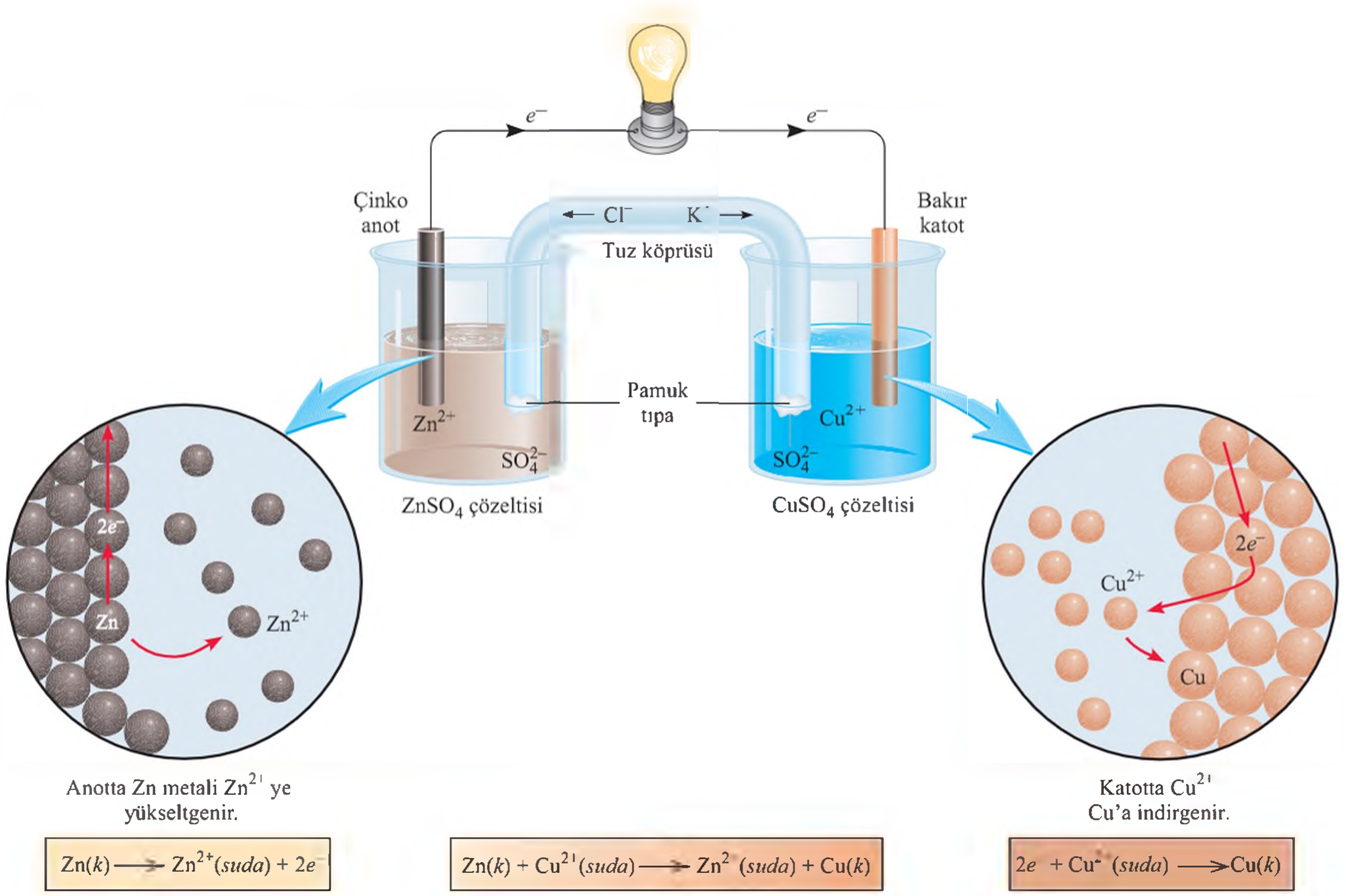
Her iki çözelti birbirinden ayrılmadığında, Cu^{2-} iyonlarının doğrudan çinko çubukla tepkime vereceğini unutmayınız:

$$Cu^{2+}(suda) + Zn(k) \longrightarrow Cu(k) + Zn^{2-}(suda)$$

Bu durumda kullanılabilir bir elektriksel iş elde edilemeyecektir.

Katyon ve anyonların bir elektrot bölmesinden diğer elektrot bölmesine aktarılarak elektrik devresinin tamamlanması için, her iki kapta bulunan çözeltiler iletken bir ortamla birbirine bağlanırlar. Bu iletken ortamı sağlayan düzeneğe *tuz köprüsü* denir. Tuz köprüsü, en basit haliyle ters çevrilmiş bir U tüpüne KCl veya NH_4NO_3 gibi çözeltiler konularak hazırlanır. Bu çözeltiler iyonlarla ve elektrotlarla etkileşmeyen inert elektrolitlerdir. (Şekil 18.1'e bakınız). Net tepkime ile verilen redoks tepkimesi süresince, elektronlar bir iletken telden geçerek, anottan (Zn elektrot) katoda (Cu elektrot) doğru aktarılırlar. Anotta Zn, Zn^{2-} ye yükseltgenir. Katotta Cu, $^{2+}$ Cu'a indirgenir.

Animasyon
Voltaik Hücrelerin Çalışması



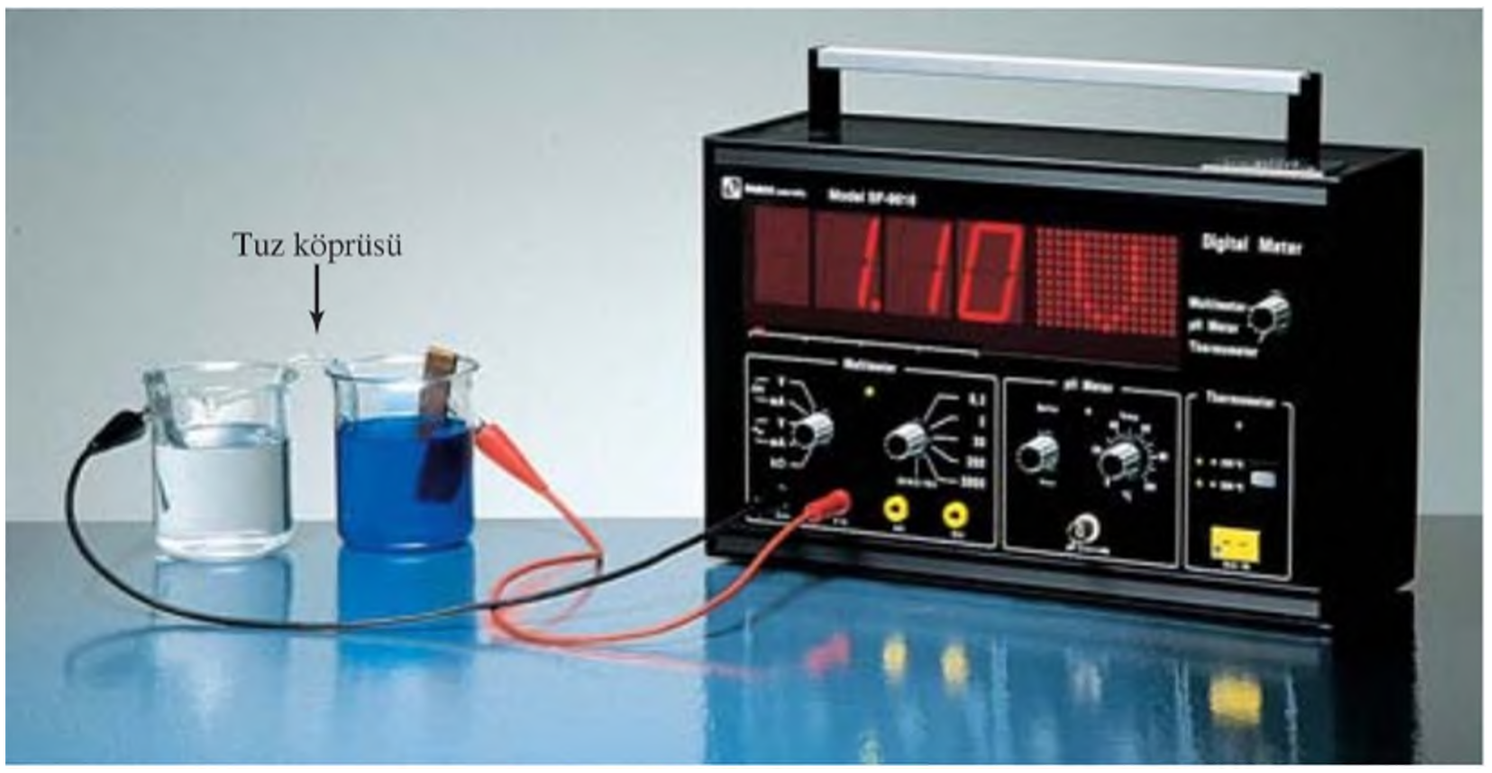
Şekil 18.1 *Bir galvanik hücre. KCl içeren tuz köprüsü ters çevrilmiş U tüpü ile gösterilmiştir. Tuz köprüsü iki çözelti arasındaki iletkenliği sağlar. U şeklindeki tüpün iki açık ucu, pamukla sıkıca tıkanır. Bu tıkaçlar KCl çözeltisinin kaplara akmasını önlerken, aynı zamanda anyonlarla katyonların geçişine de izin verir. Elektronlar dış devreden, Zn elektrottan(anot) Cu elektroda(katot) doğru akarlar.*

Çözeltideki katyonlar (Zn^{2+}, Cu^{2+} ve K^+) katoda doğru hareket ederken anyonlar (SO_4^{2-} ve Cl^-) anoda doğru hareket ederler. İki çözeltiyi birbirine bağlayan tuz köprüsü olmasaydı, anot bölmesinde artı yük birikmesi (Zn^{2-} iyonlarına bağlı olarak) ve katot bölmesinde eksi yük birikmesi (Cu^{2+} iyonları Cu'a indirgendiğinden) olacaktı ve bu nedenle hücrenin çalışması mümkün olmayacaktı.

Elektrotlar arasında elektriksel potansiyel enerji farkı olduğundan, elektrik akımı anottan katoda doğru olacaktır. Elektrik akımının bu akışı, yerçekimindeki potansiyel enerji farkından dolayı bir şelaledeki suyun yukarıdan aşağıya doğru akışına veya bir gazın yüksek basınçlı bölgeden düşük basınçlı bölgeye doğru akışına benzetilebilir. Deneysel olarak, *anot ve katot arasındaki elektriksel potansiyel farkı* bir voltmetre ile ölçülebilir(Şekil 18.2). Bir galvanik hücrenin elektrotları arasındaki bu voltaja ***hücre gerilimi*** veya *hücre potansiyeli* denir. Hücre potansiyeli terimi için kullanılan bir başka terim ise, gerçekte kuvvet değil voltaj ölçülmesine rağmen kullanılmakta olan ***elektromotor kuvvet*** tir(emk). Daha sonra göreceğimiz gibi, bir hücrenin gerilimi sadece elektrotların cinsine ve hücredeki iyonlara değil, bu iyonların derişimine ve hücrenin sıcaklığına da bağlıdır.

Galvanik hücreleri göstermek için *hücre şeması* kullanılır. Şekil 18.1'de gösterilen Daniell hücresi için, Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının derişimleri 1 M alınarak, hücre şeması şöyle gösterilebilir.

$$Zn(k)|Zn^{2+}(1\ M)\|Cu^{2+}(1\ M)|Cu(k)$$



Şekil 18.2 *Şekil 18.1'deki galvanik pilin pratik düzeneği. U tüpü (tuz köprüsü) iki beher arasındaki bağlantıyı sağlar. 25°C'da $ZnSO_4$ ve $CuSO_4$ derişimleri 1 molar (1 M) olduğunda pil gerilimi 1,10 V olarak ölçülür. Potansiyel ölçümü sırasında elektrotlar arasında akım akmaz.*

Burada tek dikey çizgi faz sınırını gösterir. Örneğin çinko elektrot bir katıdır ve çözeltide Zn^{2+} iyonları bulunur ($ZnSO_4$). Buna göre, Zn ve Zn^{2+} arasındaki tek çizgi katı elektrot ile çözelti faz sınırını gösterir. Çift dik çizgi tuz köprüsünü gösterir. Hücre şeması gösteriminde genel olarak anot önce yazılır, yani çift çizginin solunda yer alır. Diğer bileşenler anottan katoda doğru giderken sırayla verilirler.

18.3 Standart İndirgenme Potansiyelleri

25°C'de Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının derişimleri 1 *M* olarak alınırsa, Daniell hücresinin (pilinin) gerilimi ya da emk'i 1,10 V olarak bulunur (Şekil 18.2). Bu gerilim doğrudan redoks tepkimesiyle ilgili olmalıdır, fakat nasıl? Toplam hücre tepkimesi iki yarı hücre tepkimesinin toplamı olarak düşünülebilir. Hücrenin ölçülen emk'i Zn ve Cu elektrotlardaki elektriksel potansiyellerin toplamıdır. Bu elektrot potansiyellerinden biri bilinirse, bu değer 1,10 V'tan çıkarılarak diğeri bulunabilir. Tek bir elektrodun potansiyeli ölçülemez, fakat özel bir elektrodun potansiyeli sıfır kabul edilerek diğer elektrotların göreceli potansiyelleri buna göre belirlenebilir. Şekil 18.3'de gösterilen hidrojen elektrot bu amaçla, karşılaştırma elektrodu veya referans elektrot olarak kullanılır. Bu elektrotta 25°C'de hidrojen gazı hidroklorik asit çözeltisine kabarcıklar halinde gönderilir. Platin elektrodun iki işlevi vardır. Birincisi, üzerinde hidrojen moleküllerinin ayrıştığı yüzey olarak işlev görür;

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

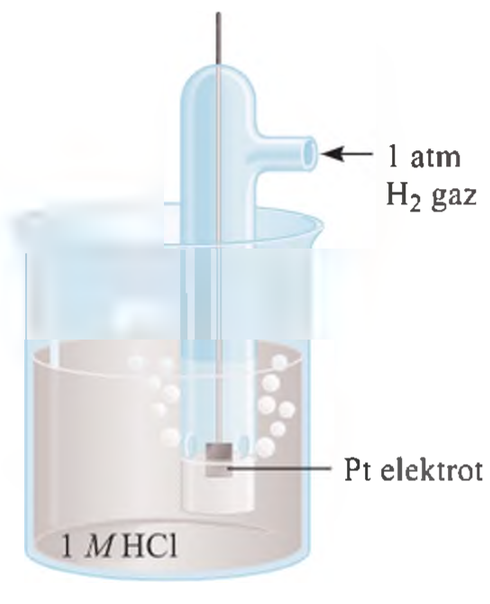
İkincisi, dış devreye elektrik iletiminini sağlayan bir iletken olarak işlev görür.

Standart koşullarda (H_2 gazının basıncı 1 atm ve HCl çözeltisinin derişimi 1 *M* olduğunda; Çizelge 17.2'ye bakınız) 25°C'de H^+ iyonunun indirgenme potansiyeli *tam sıfır* kabul edilir.

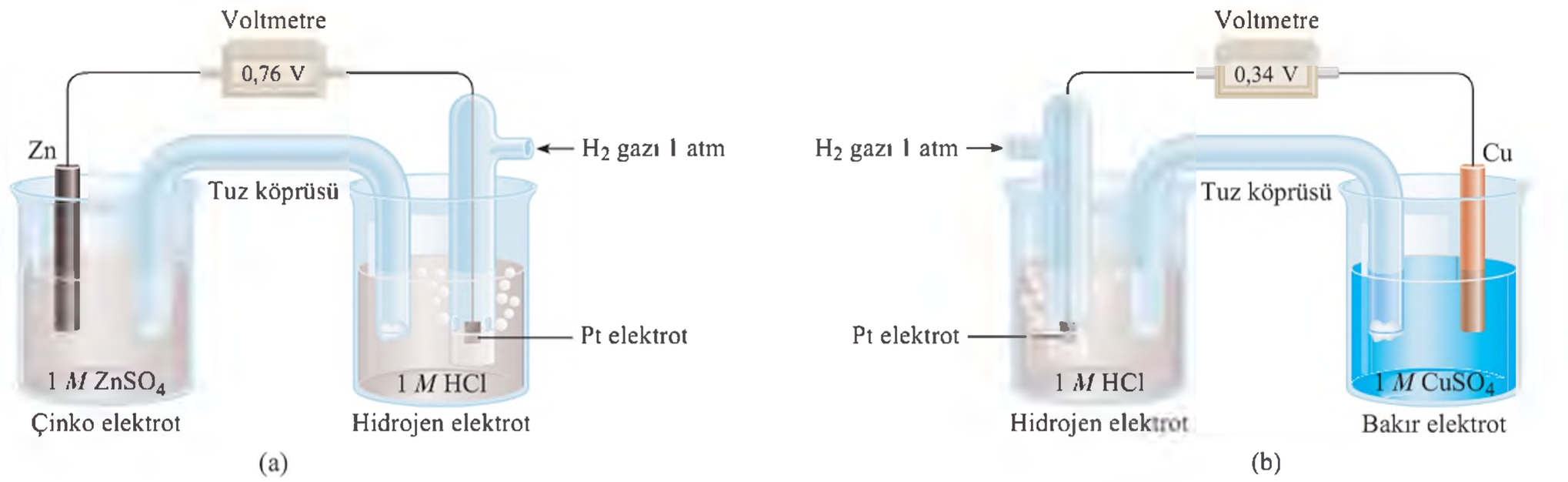
$$2H^+(1\ M) + 2e^- \longrightarrow H_2(1\ \text{atm}) \qquad E^\circ = 0\ \text{V}$$

Üst indis"°" standart hal koşulunu gösterir ve E° ***standart indirgenme potansiyeli*** *olarak tanımlanır: Standart indirgenme potansiyeli, bütün gazlar 1 atm basınçta ve çözeltiler 1 M olduğunda belirtilen elektrotta indirgenme tepkimesine ait gerilimdir.* Böylece, hidrojen elektrodun standart indirgenme potansiyeli, sıfır olarak tanımlanır. Hidrojen elektrot, standart hidrojen elektrod(SHE) olarak adlandırılır.

Elektrot potansiyelinin ölçümü için rasgele bir başvuru noktası seçilmesi, okyanus yüzeyinin yükseklik için başvuru noktası olarak seçilmesi, ve buraya sıfır rakım denilerek, tüm kara yükselti veya alçaltılarının buna göre belirlenmesi ile benzeştir.



Şekil 18.3 *Standart koşullarda çalışan hidrojen elektrot. 1 M HCl çözeltisine 1 atm basınçta hidrojen gazı kabarcıklar halinde gönderilir. Platin elektrot hidrojen elektrodun bir elemanıdır.*



Şekil 18.4 *(a) Çinko elektrot ve hidrojen elektrottan oluşan bir hücre. (b) Bakır elektrot ve hidrojen elektrottan oluşan bir hücre. Her iki hücre standart hal koşullarında çalışmaktadır. (a)'da SHE katot olarak işlev görmektedir. (b)'de SHE anot olarak işlev görmektedir.*

SHE diğer elektrotların potansiyellerini ölçmede kullanılabilir. Örneğin Şekil 18.4 (a) çinko elektrot ve SHE'den oluşan bir galvanik hücreyi göstermektedir. Bu durumda çinko elektrot anot, SHE ise katottur. Hücre çalışırken çinko elektrodun kütlesinin azalması, yükseltgenme tepkimesiyle çinkonun çözeltiye geçmesindendir.

$$Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(sulu) + 2e^-$$

Hücre şeması şöyledir.

$$Zn(k)\,|\,Zn^{2+}(1\ M)\,\|\,H^+(1\ M)\,|\,H_2(1\ atm)\,|\,Pt(k)$$

Daha önce de belirtildiği gibi, Pt elektrot üzerinde indirgenmenin gerçekleşebileceği bir yüzey sağlar. Bütün tepkenler standart koşullarda (H_2 basıncı 1 atm, H^+ ve Zn^{2+} iyonları 1 *M* derişimde) iken 25°C'de hücrenin elektromotor kuvveti emk, 0,76 V'dur. Yarı hücre tepkimeleri ise şöyledir:

Anot (yükseltgenme): $Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(1\ M) + 2e^-$

Katot (indirgenme): $2H^+(1\ M) + 2e^- \longrightarrow H_2(1\ atm)$

Toplam: $Zn(k) + 2H^+(1\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(1\ M) + H_2(1\ atm)$

Kabul gereği, hücrenin ***standart emk'i*** yani $E^\circ_{hücre}$ değeri katotun satandard elektrot potansiyeli ile anotun standard elektrot potansiyelinin farkı olarak aşağıdaki gibi verilir.

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{katot} - E^\circ_{anot} \qquad (18.1)$$

Burada E°_{katot} ve E°_{anot} elektrotların standart indirgenme potansiyelleridir. Zn – SHE hücresinin $E^\circ_{hücre}$ potansiyelini şöyle yazarız.

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$
$$0{,}76\ V = 0 - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$

H^+/H_2 alt indisi ve Zn^{2+}/Zn alt indisi sırasıyla "$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ ve $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$" anlamına gelir. Böylece, $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$'nin standart indirgenme potansiyeli –0,76V'dur.

Benzer şekilde, bakırın standart elektrot potansiyeli de, bakır elektrot ve SHE içeren bir hücre kullanılarak [Şekil 18.4(b)] belirlenebilir. Bu durumda bakır elektrot

katottur; çünkü aşağıdakı indirgenme tepkimesinden de görüleceği gibi, hücrenin çalışması sırasında bu elektrotun kütlesi artar.

$$Cu^{2+}(sulu) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$$

Hücre şeması şöyledir:

$$Pt(k)|H_2(1\ atm)|H^+(1\ M)\|Cu^{2+}(1\ M)|Cu(k)$$

Yarı hücre tepkimeleri:

$$\begin{array}{rr} \text{Anot (yükseltgenme):} & H_2(1\ atm) \longrightarrow 2H^+(1\ M) + 2e^- \\ \text{Katot (indirgenme):} & Cu^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Cu(k) \\ \hline \text{Toplam:} & H_2(1\ atm) + Cu^{2+}(1\ M) \longrightarrow 2H^+(1\ M) + Cu(k) \end{array}$$

Standart koşullarda ve 25°C'de hücrenin emk'i 0,34 V olarak ölçülür.

$$\begin{aligned} E^\circ_{hücre} &= E^\circ_{katot} - E^\circ_{anot} \\ 0{,}34\ V &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{H^+/H_2} \\ &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - 0 \end{aligned}$$

Buna göre bakırın standart indirgenme potansiyeli, $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34$ V'tur ve alt indis, $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, tepkimesini gösterir.

Şimdi, Şekil 18.1'de verilen Daniell hücresi için aşağıdakileri yazabiliriz.

$$\begin{array}{rr} \text{Anot (yükseltgenme):} & Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(1\ M) + 2e^- \\ \text{Katot (indirgenme):} & Cu^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Cu(k) \\ \hline \text{Toplam:} & Zn(k) + Cu^{2+}(1\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(1\ M) + Cu(k) \end{array}$$

Hücrenin emk değeri yani, $E^\circ_{hücre}$ şöyle hesaplanır:

$$\begin{aligned} E^\circ_{hücre} &= E^\circ_{katot} - E^\circ_{anot} \\ &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} \\ &= 0{,}34\ V - (-0{,}76\ V) \\ &= 1{,}10\ V \end{aligned}$$

Redoks tepkimesinin yönünü öngörmek için E° ın işaretini ΔG° (s. 795) değerini bulmakta kullanabiliriz. Buna göre, E° ın pozitif olması, redoks tepkimesinin dengede daha çok ürün oluşturacak yönde yürüdüğünü gösterir. Tersine E° ın negatif olması ise dengede ürünlerden çok tepkenlerin oluşacağını gösterir. $E^\circ_{hücre}$, ΔG° ve K arasındaki bağıntılar bu bölümde daha sonra açıklanacaktır.

Şekil 4.16'daki aktiflik serileri, Çizelge 18.1'de verilenlere dayanır.

Çizelge 18.1'de bazı yarı hücre tepkimelerinin standart indirgenme potansiyelleri verilmiştir. Bilindiği gibi SHE için E° değeri 0,00V olarak tanımlanmıştır. SHE'nin altında standart indirgenme potansiyelleri eksi yönde artarken, SHE'nin üzerinde standart indirgenme potansiyelleri artı yönde artar. Hesaplama yaparken çizelge ile ilgili aşağıdaki noktaları bilmek gerekir:

1. E° değerleri tepkimenin yazıldığı gibi ileri yönde (soldan sağa) yürüdüğü yarı hücre tepkimelerini gösterir.
2. E° ın değeri ne kadar pozitif ise maddenin indirgenme eğilimi de o kadar büyüktür. Örneğin, aşağıdaki yarı hücre tepkimesinin E° değeri,

$$F_2(1\ atm) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(1\ M) \qquad E^\circ = 2{,}87\ V$$

bütün yarı-hücre tepkimeleri arasında en yüksek pozitif değere sahiptir. Bu nedenle de indirgenme eğilimi en yüksek olan F_2 en kuvvetli yükseltgen maddedir. Diğer uçta yer alan bir tepkime ise

$$Li^+(1\ M) + e^- \longrightarrow Li(k) \qquad E^\circ = -3{,}05\ V$$

Çizelge 18.1 25°C'de Standart İndirgeme Potansiyelleri*

Yarı hücre tepkimesi	$E°$(V)
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(suda)$	+2,87
$O_3(g) + 2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O$	+2,07
$Co^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(suda)$	+1,82
$H_2O_2(suda) + 2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1,77
$PbO_2(k) + 4H^+(suda) + SO_4^{2-}(suda) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(k) + 2H_2O$	+1,70
$Ce^{4+}(suda) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(suda)$	+1,61
$MnO_4^-(suda) + 8H^+(suda) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(suda) + 4H_2O$	+1,51
$Au^{3+}(suda) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1,50
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(suda)$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}(suda) + 14H^+(suda) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(suda) + 7H_2O$	+1,33
$MnO_2(k) + 4H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(suda) + 2H_2O$	+1,23
$O_2(g) + 4H^+(suda) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1,23
$Br_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(suda)$	+1,07
$NO_3^-(suda) + 4H^+(suda) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0,96
$2Hg^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(suda)$	+0,92
$Hg_2^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(s)$	+0,85
$Ag^+(suda) + e^- \longrightarrow Ag(k)$	+0,80
$Fe^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(suda)$	+0,77
$O_2(g) + 2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(suda)$	+0,68
$MnO_4^-(suda) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(suda)$	+0,59
$I_2(k) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(suda)$	+0,53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(suda)$	+0,40
$Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$	+0,34
$AgCl(k) + e^- \longrightarrow Ag(k) + Cl^-(suda)$	+0,22
$SO_4^{2-}(suda) + 4H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0,20
$Cu^{2+}(suda) + e^- \longrightarrow Cu^+(suda)$	+0,15
$Sn^{4+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(suda)$	+0,13
$2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0,00
$Pb^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Pb(k)$	−0,13
$Sn^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Sn(k)$	−0,14
$Ni^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Ni(k)$	−0,25
$Co^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Co(k)$	−0,28
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(k) + SO_4^{2-}(suda)$	−0,31
$Cd^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cd(k)$	−0,40
$Fe^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Fe(k)$	−0,44
$Cr^{3+}(suda) + 3e^- \longrightarrow Cr(k)$	−0,74
$Zn^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Zn(k)$	−0,76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(suda)$	−0,83
$Mn^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Mn(k)$	−1,18
$Al^{3+}(suda) + 3e^- \longrightarrow Al(k)$	−1,66
$Be^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Be(k)$	−1,85
$Mg^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Mg(k)$	−2,37
$Na^+(suda) + e^- \longrightarrow Na(k)$	−2,71
$Ca^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Ca(k)$	−2,87
$Sr^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Sr(k)$	−2,89
$Ba^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Ba(k)$	−2,90
$K^+(suda) + e^- \longrightarrow K(k)$	−2,93
$Li^+(suda) + e^- \longrightarrow Li(k)$	−3,05

Yükseltgenlik kuvvetinin artışı

İndirgenlik kuvvetinin artışı

*Yarı-hücre tepkimelerinde gazlar için 1atm basınç ve çözünen maddeler için 1 *M* derişim standart hal değeridir.

olup $E°$ en yüksek negatif değere sahiptir. Buna göre Li^+ en zor indirgendiğinden *en zayıf* yükseltgendir. Bunun aksine, F^- en zayıf indirgen reaktif iken Li metali ise en kuvvetli indirgen reaktiftir. Standart hal koşullarında, yükseltgen maddelerin (Çizelge 18.1 yarı tepkimelerin sol tarafındaki maddeler) kuvveti aşağıdan yukarıya artar. İndirgenin (yarı tepkimelerin sağ tarafındaki maddeler) kuvveti yukarıdan aşağıya doğru artar.

3. Yarı hücre tepkimeleri tersinirdir. Elektrotlar, koşullara göre anot ya da katot olarak işlev görür. Daha önce söylediğimiz gibi, hücrede çinko ile eşleştirildiğinde SHE katot (H^+, H_2'ye indirgenir) bakır ile eşleştirildiğinde ise anot olur (H_2, H^+'ya yükseltgenir).

4. Standart koşullarda Çizelge 18.1'deki yarı hücre tepkimelerinin sol tarafındaki herhangi bir element, kendisinden altta yer alan yarı-hücre tepkimesinin sağ tarafındaki bir elementle kendiliğinden tepkimeye girer. Bu ilke bazen *diyagonal (çapraz) kuralı* olarak adlandırılır. Örneğin, Daniell hücresinde:

$$Cu^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Cu(k) \qquad E° = 0{,}34\ V$$

$$Zn^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Zn(k) \qquad E° = -0{,}76\ V$$

Çapraz kırmızı çizgi, Cu^{2+} nin yükseltgen reaktif ve Zn'nun ise indirgen reaktif olduğunu gösterir.

Birinci yarı-hücre tepkimesinin sol tarafında Cu^{2+}, ikinci yarı-hücre tepkimesinin sağ tarafında ise Zn vardır. Bu nedenle yukarıda gördüğümüz gibi Zn istemli olarak Cu^{2+}'yi indirger ve Zn^{2+} ile Cu meydana gelir.

5. Bir yarı-hücre tepkimesinin stokiyometrik katsayılarının değiştirilmesi $E°$ *değerini etkilemez,* çünkü elektrot potansiyelleri şiddet özelliktir. Bunun anlamı $E°$ değeri, elektrot boyutu ya da çözelti miktarından etkilenmez. Örneğin,

$$I_2(k) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(1\ M) \qquad E° = 0{,}53\ V$$

yarı tepkimesini 2 ile çarparsak $E°$ değeri değişmez.

$$2I_2(k) + 4e^- \longrightarrow 4I^-(1\ M) \qquad E° = 0{,}53\ V$$

6. Tepkime ters çevrildiğinde tıpkı ΔH, ΔG ve ΔS'de olduğu gibi $E°$ ın işareti değişir, fakat değeri değişmez.

Çizelge 18.1'den, indirgen ile yükseltgenin fiziksel olarak birbirinden ayrı olduğu bir galvanik hücrede ya da tepkenlerin karıştığı bir laboratuvar kabında gerçekleşen redoks tepkimelerinin sonuçlarını tahmin edebiliriz. Örnek 18.2 ve 18.3'de bunun uygulamalarına yer verilmektedir.

Örnek 18.2

25^0C'de NaCl ve NaI içeren bir çözeltiye moleküler brom Br_2 ilave edilirse nasıl bir değişim beklersiniz? Bütün maddelerin standart halde olduğunu varsayınız.

İzlenecek Yol Hangi redoks tepkimelerinin oluşacağını öngörmek için Cl_2, Br_2 ve I_2'nin standart indirgenme potansiyellerini karşılaştırmalıyız ve çapraz kuralını uygulamalıyız.

(Devamı)

Çözüm Çizelge 18.1'den standart indirgenme potansiyelleri aşağıdaki gibi yazılır.

$$Cl_2(1\text{ atm}) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(1\ M) \qquad E^\circ = 1{,}36\text{ V}$$
$$Br_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(1\ M) \qquad E^\circ = 1{,}07\text{ V}$$
$$I_2(k) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(1\ M) \qquad E^\circ = 0{,}53\text{ V}$$

Çapraz kuralını uyguladığımızda, Br_2 nin I^- yi yükseltgeyeceğini, fakat Cl^- ü yükseltgeyemeyeceğini görebiliriz. Buna göre, standart hal koşullarında sadece aşağıdaki redoks tepkimesi gerçekleşir.

Yükseltgenme: $2I^-(1\ M) \longrightarrow I_2(k) + 2e^-$
İndirgenme: $Br_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(1\ M)$
Toplam: $2I^-(1\ M) + Br_2(s) \longrightarrow I_2(k) + 2Br^-(1\ M)$

Kontrol $E^\circ_{\text{hücre}}$ değerini hesaplayarak sonucu kontrol edebiliriz. Bunu deneyiniz. Not: Na^+ iyonlarının kararlı olduğunu ve bu nedenle redoks tepkimesine girmediğini unutmayınız.

Alıştırma Standart hal koşullarında Sn, $Zn^{2+}(suda)$ yi indirgeyebilir mi?

Benzer problemler: 18.14, 18.17.

Örnek 18.3

Bir galvanik hücre, 1,0 M $Mg(NO_3)_2$ çözeltisindeki Mg elektrot ve 1.0 M $AgNO_3$ çözeltisindeki Ag elektrottan oluşmaktadır. 25°C'de hücrenin emk'ni yani $E^\circ_{\text{hücre}}$ değerini hesaplayınız.

İzlenecek Yol İlk bakışta galvanik hücreye ait elektrotların hangisinin anot ya da katot olabileceği görülemeyebilir. Bunun için Çizelge 18.1'den Ag ve Mg için standart indirgenme potansiyelleri yazılıp, hangisinin anot hangisinin katot olduğunu belirlemek için çapraz kuralı uygulanabilir.

Çözüm Standart indirgenme potansiyelleri

$$Ag^+(1{,}0\ M) + e^- \longrightarrow Ag(k) \qquad E^\circ = 0{,}80\text{ V}$$
$$Mg^{2-}(1{,}0\ M) + 2e^- \longrightarrow Mg(k) \qquad E^\circ = -2{,}37\text{ V}$$

Çapraz kuralını uygulayarak Ag^+ iyonunun Mg'u yükseltgeyeceğini görebiliriz.

Anot (yükseltgenme): $Mg(k) \longrightarrow Mg^{2-}(1{,}0\ M) + 2e^-$
Katot (indirgenme): $2Ag^+(1{,}0\ M) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(k)$
Toplam: $Mg(k) + 2Ag^+(1{,}0\ M) \longrightarrow Mg^{2-}(1{,}0\ M) + 2Ag(k)$

Toplam eşitliği denkleştirmek için Ag^+ nın indirgenme yarı tepkimesi 2 ile çarpılır. Bu işlem yapıldığında E° bundan etkilenmez. Eşitlik 18.1 ve Çizelge 18.1'i kullanarak hücrenin emk'i bulunur.

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{hücre}} &= E^\circ_{\text{katot}} - E^\circ_{\text{anot}} \\ &= E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{Mg^{2-}/Mg} \\ &= 0{,}80\text{ V} - (-2{,}37\text{ V}) \\ &= 3{,}17\text{ V} \end{aligned}$$

Kontrol E° değerinin pozitif olması, tepkimenin ileri yönde yürüme eğiliminde olduğunu gösterir.

Alıştırma 25°C'de 1.0 M $Cd(NO_3)_2$ çözeltisinde Cd elektrot ve 1.0 M $Cr(NO_3)_3$ çözeltisinde Cr elektrottan oluşan bir galvanik hücrenin standart emk'i yani $E^\circ_{\text{hücre}}$ nedir?

Benzer problemler: 18.11, 18.12.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki metallerden hangileri HNO_3 ile tepkime verdiği halde (yani yükseltgendiği halde) HCl ile vermez: Cu, Zn, Ag?

18.4 Redoks Tepkimelerinin Termodinamiği

Bundan sonraki konumuz, $E°_{hücre}$ değerinin $\Delta G°$ ve K gibi termodinamik büyüklüklere nasıl bağlı olduğunu göstermektir. Bir galvanik hücrede kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülür ve bu enerji örneğin bir elektrik motorunu çalıştırarak elektriksel bir iş yapar. Bu durumda elektrik enerjisi, hücrenin emk'i ile hücreden geçen toplam elektrik yükünün (kulon) çarpımıdır.

$$\text{Elektrik enerjisi} = \text{kulon (C)} \times \text{volt (V)} = \text{joule}$$

Bu eşitliğin anlamı şudur:

$$1\ \text{J} = 1\ \text{C} \times 1\ \text{V}$$

Toplam yük, hücreden geçen elektronların sayısı ile belirlenir. Buna göre:

$$\text{Toplam yük} = e^- \text{ sayısı} \times 1\ e^- \text{ nun yükü}$$

Toplam yükü, bir mol elektronun taşıdığı miktar cinsinden vermek daha uygundur. 1 mol elektronun elektrik yükü İngiliz kimyacı ve fizikçi Michael Faraday[1]'ın anısına ***Faraday sabiti (F)*** olarak tanımlanır.

$$\begin{aligned} 1\ F &= 6{,}022 \times 10^{23}\ e^-/\text{mol}\ e^- \times 1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{C}/e^- \\ &= 9{,}647 \times 10^4\ \text{C/mol}\ e^- \end{aligned}$$

Bir çok hesaplamalarda, Faraday sabitini 96500 C/mol e^- değerine yuvarlarız.

Buna göre, toplam yük nF olarak ifade edilebilir. Buradaki n, elektrokimyasal bir işlemde toplam redoks eşitliğindeki yükseltgen ve indirgen maddeler arasındaki aktarılan elektronun mol sayısıdır.

Ölçülen emk ($E_{hücre}$) hücreden elde edilebilecek olan *maksimum* gerilimdir. Buna göre, w_{ele} yapılabilecek olan maksimum işi (w_{maks}) göstermekte olup, toplam yük miktarı ile hücrenin emk'nin çarpımına eşittir.

$$w_{maks} = w_{ele} = -nFE_{hücre}$$

Eksi işaret elektriksel işin sistem tarafından (galvanik hücre) yapıldığını gösterir. Bölüm 17'de iş yapabilme kapasitesi olarak serbest enerji'yi tanımlamıştık. Serbest enerji değişimi (ΔG) bir tepkimeden elde edilebilen maksimum faydalı iş miktarını gösterir.

Elektriksel iş için işaret kabulü, Bölüm 6.3'de gördüğümüz P-V işi ile aynıdır.

$$\Delta G = w_{maks} = w_{ele}$$

[1]Michael Faraday (1791–1867). İngiliz kimyacı ve Fizikçi. Faraday çoğu kişi tarafından ondokuzuncu yüzyılın en büyük deneyci bilim insanı olarak bilinir. 13 yaşında kitap ciltcisi çırağı olarak işe başladı, ancak kimya ile ilgili bir kitap okuduktan sonra bilime ilgi duymaya başladı. Faraday elektrik motorlarını icad etti ve elektrik jenaratörlerinin çalışma ilkelerini ortaya koyan ilk kişidir. Elektrik ve manyetizma alanlarındaki önemli katkılarının yanı sıra, Faraday optikçe aktiflik üzerinde çalıştı ve benzeni keşfederek adlandırıldı.

Buna göre

$$\Delta G = -nFE_{\text{hücre}} \tag{18.2}$$

yazabiliriz.

İstemli bir tepkime için ΔG negatiftir. ΔG'nin negatif olabilmesi için $E_{\text{hücre}}$ pozitif olmalıdır. Tepken ve ürünler standart hallerinde (1 M veya 1 atm) bulunduğunda 18.2 eşitliği

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{hücre}} \tag{18.3}$$

şeklinde yazılır.

Buradan bir redoks tepkimesinin denge sabiti (K) ile $E^\circ_{\text{hücre}}$ arasındaki bağıntıyı yazabiliriz. Kesim 17.5'de görüldüğü gibi bir tepkimenin standart serbest enerji değişimi ΔG°, denge sabitine aşağıdaki gibi bağlıdır [Eşitlik 17.4'e bakınız].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

(17.14) ve (18.3) eşitlikleri birleştirilirse

$$-nFE^\circ_{\text{hücre}} = -RT \ln K$$

ve bu eşitlik $E^\circ_{\text{hücre}}$ için çözülürse, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E^\circ_{\text{hücre}} = \frac{RT}{nF} \ln K \tag{18.4}$$

$T = 298\ K$'de, R ve F değerleri yerine yazılırsa, (18.4) eşitliği basitleştirilebilir.

$$E^\circ_{\text{hücre}} = \frac{(8{,}314\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K})}{n(96{,}500\ \text{J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

Faraday sabitini (F) içeren hesaplamalarda, bazen e^- sembolünü atlayabiliriz.

veya

$$E^\circ_{\text{hücre}} = \frac{0{,}0257\ \text{V}}{n} \ln K \tag{18.5}$$

Seçenek olarak Eşitlik (18.5), K'nın 10 tabanına göre logaritması alınarak şöyle de yazılabilir:

$$E^\circ_{\text{hücre}} = \frac{0{,}0592\ \text{V}}{n} \log K \tag{18.6}$$

Eğer ΔG°, K veya $E^\circ_{\text{hücre}}$ gibi üç değerden birisi bilinirse, diğer ikisi Eşitlik (17.14), Eşitlik (18.3) ya da Eşitlik (18.4) kullanılarak hesaplanabilir (Şekil 18.5). Çizelge 18.2'de; ΔG°, K ve $E^\circ_{\text{hücre}}$ arasındaki bağıntı ve bir redoks tepkimesinin istemliliği özetlenmiştir. Basitleştirmek için bazen E° ve E'deki "hücre" alt indisi konulmaz.

Örnek 18.4 ve 18.5, Eşitlik (18.3) ve (18.5)'in uygulamasını göstermektedir.

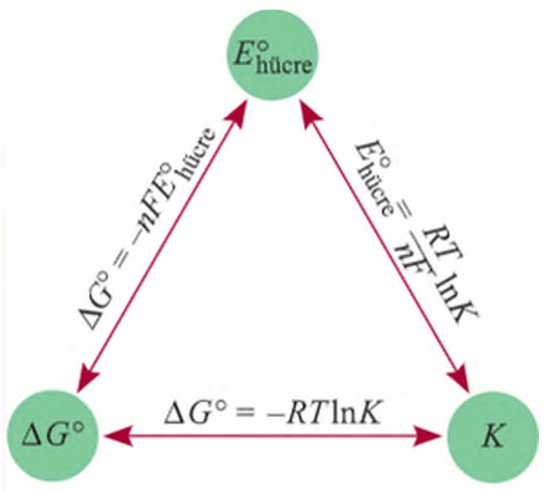
Örnek 18.4

25°C'de aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.

$$Sn(k) + 2Cu^{2+}(suda) \rightleftharpoons Sn^{2+}(suda) + 2Cu^{+}(suda)$$

İzlenecek Yol Denge sabiti K ile standart emk'i arasındaki bağıntı (Eşitlik 18.5)'de $E_{\text{hücre}} = (0.0257\ \text{V}/n)\ln K$ şeklinde verilmektedir. Buna göre standart emk ($E^\circ_{\text{hücre}}$) değerini

(Devamı)



Şekil 18.5 *E°, K ve ΔG° arasındaki ilişki.*

Çizelge 18.2 $\Delta G°$, K ve $E°_{hücre}$ Arasındaki Bağıntı

$\Delta G°$	K	$E°_{hücre}$	Standart Hal Koşulları Altındaki Tepkime
Negatif	>1	Pozitif	Ürünlerin oluşumu yönünde yürür.
0	$=1$	0	Tepkenler ve ürünler dengededir.
Pozitif	<1	Negatif	Tepkenlerin oluşumu yönünde yürür.

bulabilirsek, denge sabitini buradan hesaplayabiliriz. (Sn^{2+}/Sn ve Cu^{2+}/Cu^{+}) yarı tepkimelerinin birleştirilmesiyle oluşan galvanik hücrenin $E°_{hücre}$ değerini Çizelge 18.1'de verilen standart indirgenme potansiyellerinden hesaplayabiliriz.

Çözüm Yarı hücre tepkimeleri aşağıdadır:

Anot (yükseltgenme): $Sn(k) \longrightarrow Sn^{2+}(suda) + 2e^-$

Katot (indirgenme): $2Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow 2Cu^{+}(suda)$

$$\begin{aligned} E°_{hücre} &= E°_{katot} - E°_{anot} \\ &= E_{Cu^{2+}/Cu^{+}} - E_{Sn^{2+}/Sn} \\ &= 0,15\ V - (-0,14\ V) \\ &= 0,29\ V \end{aligned}$$

Eşitlik (18.5) şöyle yazılabilir.

$$\ln K = \frac{nE°}{0,0257\ V}$$

Toplam tepkimede $n = 2$'dir. Böylece

$$\ln K = \frac{(2)(0,29\ V)}{0,0257\ V} = 22,6$$

$$K = e^{22,6} = 7 \times 10^9$$

Benzer problemler: 18.23, 18.24.

Alıştırma 25°C'de aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.

$$Fe^{2-}(suda) + 2Ag(k) \rightleftharpoons Fe(k) + 2Ag^{+}(suda)$$

Örnek 18.5

25°C'de aşağıdaki tepkimenin standart serbest enerji değişimini hesaplayınız.

$$2Au(k) + 3Ca^{2-}(1,0\ M) \longrightarrow 2Au^{3+}(1,0\ M) + 3Ca(k)$$

İzlenecek Yol Hücrenin standart serbest enerji değişimiyle standart emk'i ($E°_{hücre}$) arasındaki bağıntı Eşitlik (18.3) ile verilir: $\Delta G° = -nFE°_{hücre}$ hesaplanabilirse $\Delta G°$'ı hesaplayabiliriz. Çizelge 18.1'deki standart indirgenme potansiyellerinden (Au^{3+}/Au ve Ca^{2+}/Ca)yarı hücresinin birleşmesiyle oluşan galvanik hücrenin $E°_{hücre}$ değeri bulunabilir.

(Devamı)

Çözüm Yarı Hücre Tepkimeleri Şöyledir:

$$\text{Anot (yükseltgenme):} \quad 2Au(k) \longrightarrow 2Au^{3+}(1{,}0\,M) + 6e^-$$
$$\text{Katot (indirgenme):} \quad 3Ca^{2+}(1{,}0\,M) + 6e^- \longrightarrow 3Ca(k)$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{hücre}} &= E^\circ_{\text{katot}} - E^\circ_{\text{anot}} \\ &= E^\circ_{Ca^{2+}/Ca} - E^\circ_{Au^{3+}/Au} \\ &= -2.87\ \text{V} - 1.50\ \text{V} \\ &= -4.37\ \text{V} \end{aligned}$$

Eşitlik (18.3)'ü kullanılarak

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

yazılır. Toplam tepkimede $n = 6$ olduğundan

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -(6)(96{,}500\ \text{J/V} \cdot \text{mol})(-4{,}37\ \text{V}) \\ &= 2{,}53 \times 10^6\ \text{J/mol} \\ &= 2{,}53 \times 10^3\ \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

bulunur.

Benzer problem: 18.26.

Kontrol ΔG°'ın büyük bir pozitif değere sahip olması, dengede tepkimenin tepkenler yönünde gerçekleştiğini gösterir. Bu sonuç galvanik hücrenin E° değerinin negatif olması ile uyumludur.

Alıştırma 25°C'de aşağıdaki tepkimenin ΔG° değerini hesaplayınız.

$$2Al^{3-}(suda) + 3Mg(k) \rightleftharpoons 2Al(k) + 3Mg^{2+}(suda)$$

Kavramların Değerlendirilmesi

Denge sabitlerinin kimyasal olarak ve elektrokimyasal olarak ölçülebilme kolaylıklarını karşılaştırınız. [Eşitlik (17.14)'e bakınız]

18.5 Hücrenin Emk'ne Derişimin Etkisi

Şimdiye kadar tepken ve ürünlerin standart hallerindeki redoks tepkimelerini inceledik. Ancak, bu maddeleri standart hal koşullarında tutmak genellikle zordur ve bazen imkansızdır. Neyse ki, standart olmayan koşullar altında bir galvanik hücrenin emk'i ile redoks tepkimesindeki tepken ve ürünlerin derişimleri arasında matematiksel bir bağıntı vardır. Şimdi de bu eşitliklerin nasıl türetildiğini açıklayalım.

Nernst Eşitliği

Aşağıda gösterilen bir redoks tepkimesini düşünelim.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

Eşitlik (17.13)'den

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$\Delta G = -nFE$ ve $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ bilindiğinden bu iki eşitlik şöyle yazılabilir.

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

Eşitliğin her iki tarafını $-nF$ terimine bölersek

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \tag{18.7}$$

Nernst eşitliğinin standart olmayan koşullarda hücre potansiyelini hesaplamak için kullanıldığını unutmayınız.

eşitliği buluruz. Burada Q tepkime oranıdır (Kesim 14.4'e bakınız). Eşitlik(18.7), ***Nernst*[1] *eşitliği*** olarak bilinir. 298 K'de (18.7) Eşitliği yeniden yazılırsa

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{n} \ln Q \tag{18.8}$$

elde edilir. Eşitlik (18.8) Q'nun 10 tabanına göre logaritması alınarak yeniden yazılabilir ve aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{n} \log Q \tag{18.9}$$

Galvanik hücre çalışırken elektron akışı anottan katoda doğrudur ve buna göre ürün oluşumu gerçekleşirken tepkenlerin derişimi azalır. Böylece Q artar, bu, E'nin azalması anlamına gelir. Sonuçta hücre dengeye gelir. Dengede transfer edilen net elektron olmadığından $E = 0$ ve $Q = K$ olur. Burada K denge sabitidir.

Nernst eşitliği, bir redoks tepkimesindeki tepken ve ürünlerin fonksiyonu olarak E'nin hesaplanmasını sağlar. Örneğin Şekil 18.1'de bir Daniell hücresi (pili) için

$$\text{Zn}(k) + \text{Cu}^{2+}(suda) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(suda) + \text{Cu}(k)$$

yazılabilir. 25°C'de bu hücre için Nernst eşitliği şöyle yazılabilir.

Q ifadesinde saf katı ve saf sıvıların yer almadığını hatırlayınız.

$$E = 1{,}10\ \text{V} - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Eğer $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$ oranı 1'den küçükse $\ln([Zn^{2+}]/[Cu^{2+}])$ değeri negatiftir, buna göre yukarıdaki eşitliğin sağındaki ikinci terim pozitiftir. Bu koşulda E değeri, standart emk olan $E°$'dan büyüktür. Eğer oran 1'den büyükse, bu kez E değeri $E°$'dan küçüktür.

Nernst eşitliğinin kullanılması Örnek 18.6'da gösterilmiştir.

Örnek 18.6

298 K'de aşağıdaki tepkimenin yazıldığı yönde istemli yani kendiliğinden olup olmayacağını öngörünüz.

$$\text{Co}(k) + \text{Fe}^{2+}(suda) \longrightarrow \text{Co}^{2+}(suda) + \text{Fe}(k)$$

$[Co^{2+}] = 0{,}15\ M$ and $[Fe^{2+}] = 0.68\ M$ olarak verilmektedir.

İzlenecek Yol Tepkime standart koşullarda yürümediğinden (derişimler 1M değil), olası Galvanik hücrenin emk'ni yani E'yi hesaplamak ve tepkimenin istemliliğini

(Devamı)

[1] Walther Hermann Nernst (1864–1941). Alman Kimyacı ve Fizikçi. Nernst'in çalışmaları esasen elekrolit çözeltiler ve termodinamik üzerineydi. Hatta elektrikli bir piyano icat etti. Termodinamiğe katkılarından dolayı 1920'de Nobel Kimya ödülünü almıştır.

belirlemek için Nernst eşitliğini kullanmamız gerekir [Eşitlik (18.8)]. Standart emk ($E°$) Çizelge 18.1'deki standart indirgenme potansiyelleri kullanılarak hesaplanabilir. Nernst eşitliğindeki tepkime oranında (O) katıların bulunmadığını hatırlayınız. Tepkimenin her molü için 2 mol elektron transfer edildiğinden $n = 2$'dir.

Çözüm Yarı hücre tepkimeleri şöyledir:

Anot (yükseltgenme): $Co(k) \longrightarrow Co^{2-}(suda) + 2e^-$

Katot (indirgenme): $Fe^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Fe(k)$

$$\begin{aligned} E°_{hücre} &= E°_{katot} - E°_{anot} \\ &= E_{Fe^{2-}/Fe} - E_{Co^{2-}/Co} \\ &= -0,44\ V - (-0,28\ V) \\ &= -0,16\ V \end{aligned}$$

Eşitlik (18.8)'den şöyle yazabiliriz:

$$\begin{aligned} E &= E° - \frac{0,0257\ V}{n} \ln Q \\ &= E° - \frac{0,0257\ V}{n} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= -0,16\ V - \frac{0,0257\ V}{2} \ln \frac{0.15}{0,68} \\ &= -0,16\ V + 0,019\ V \\ &= -0,14\ V \end{aligned}$$

Buna göre, E negatif (–) olduğundan tepkime yazılan yönde istemsizdir.

Alıştırma 25°C'de $[Fe^{2-}] = 0.60\ M$ ve $[Cd^{2+}] = 0.010\ M$ olarak verildiğine göre aşağıdaki tepkime istemli midir?

$$Cd(k) + Fe^{2+}(suda) \longrightarrow Cd^{2-}(suda) + Fe(k)$$

Benzer problemler: 18.31, 18.32.

Şimdi farz edelimki, Örnek 18.6'da tepkimenin hangi $[Co^{2+}]/[Fe^{2+}]$ oranında istemli yani kendiliğinden yürüyeceğini bulmak isteyelim. Eşitlik 18.8'i aşağıdaki gibi kullanabiliriz:

$$E = E° - \frac{0,0257\ V}{n} \ln Q$$

Öncelikle E'yi denge koşulu olan sıfıra eşitleyerek denge sabitini buluruz.

$$0 = -0,16\ V - \frac{0,0257\ V}{2} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2-}]}$$

$$\ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = -12,5$$

$E = 0$ olduğunda $Q = K$.

$$\frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = e^{-12,5} = K$$

veya

$$K = 4 \times 10^{-6}$$

Buna göre, tepkimenin kendiliğinden olabilmesi için $[Co^{2+}]/[Fe^{2+}]$ oranı 4×10^{-6} den küçük olmalıdır ki, E pozitif olabilsin.

Örnek 18.7'de görüleceği gibi, eğer hücre tepkimesinde gazlar yer alıyorsa, gazların derişimleri atmosfer olarak ifade edilmelidir.

Örnek 18.7

Daha önce Şekil 18.4(a)'da verilen galvanik hücreyi düşününüz. Bu hücre ile yapılan bir deneyde, hücrenin emk'i (E) 25°C'de 0,54 V olarak bulunmuştur. $[Zn^{2+}] = 1,0\ M$ ve $P_{H_2} = 1$ atm olduğuna göre, H^+ iyonunun molar derişimini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Standart (E°) ve standart olmayan (E) emk arasındaki bağıntıyı veren eşitlik Nernst eşitliğidir. Toplam hücre tepkimesi şöyledir:

$$Zn(k) + 2H^+(?\,M) \longrightarrow Zn^{2+}(1,0\,M) + H_2(1,0\ atm)$$

Hücrenin soruda verilen emk (E) değerinden, $[H^+]$ derişimini çözmek için Nernst eşitliği uygulanır. Tepkimenin 1 molü için 2 mol elektron aktarıldığını, bu nedenle de $n = 2$ olduğunu biliyoruz.

Çözüm Daha önce gördüğümüz gibi (s. 821) bu hücrenin standart emk (E°) değeri 0,76 V'tur. Buna göre, Eşitlik (18.8)'den aşağıdaki işlemleri yapabiliriz:

Q'deki derişimler, standart derişim olan 1 *M*'a ve basınçlarda 1 atm'e bölünür.

$$E = E^\circ - \frac{0,0257\ V}{n} \ln Q$$

$$= E^\circ - \frac{0,0257\ V}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$0,54\ V = 0,76\ V - \frac{0,0257\ V}{2} \ln \frac{(1,0)(1,0)}{[H^+]^2}$$

$$-0,22\ V = -\frac{0,0257\ V}{2} \ln \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$17,1 = \ln \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$e^{17,1} = \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1}{3 \times 10^7}} = 2 \times 10^{-4}\ M$$

Benzer problem: 18.34.

Kontrol Problemde verilen standart olmayan emk (E), tepkimedeki reaktiflerin bazılarının standart hal koşullarında olmadığı anlamındadır. Buna göre, Zn^{2+} iyonları ve H_2 gazı standart hallerindedir, ancak $[H^+]$ standart hal olan 1 M değildir.

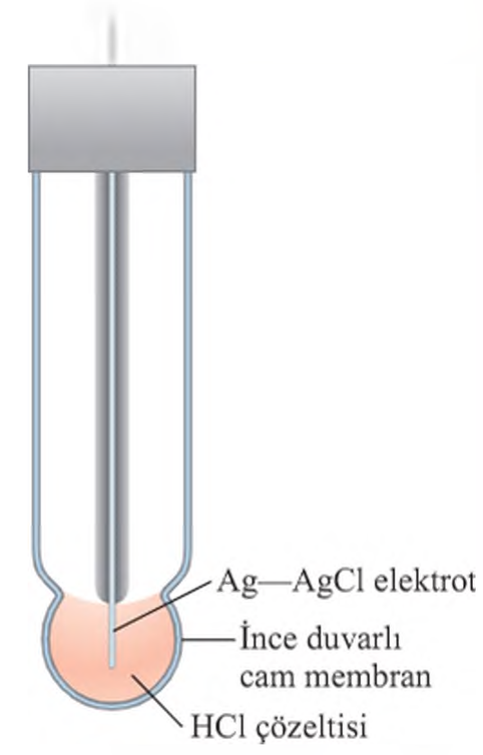
Alıştırma Cd^{2+}/Cd ve $Pt/H^+/H_2$ yarı hücrelerinden oluşan bir galvanik bir hücrede, $[Cd^{2+}] = 0,20$ M, $[H^+] = 0,16$ M ve $P_{H_2} = 0,80$ atm ise, hücrenin emk'i nedir?

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki hücre şemasını ele alalım.

$$Mg(k)|MgSO_4(0,40\ M)||NiSO_4(0,60\ M)|Ni(k)$$

25°C'de hücre gerilimini hesaplayınız. Aşağıdaki etkilerle hücre gerilimi nasıl değişir? (a) $[Mg^{2+}]$ derişimi 4 kat azaldığında ve (b) $[Ni^{2+}]$ derişimi 3 kat azaldığında.



Şekil 18.6 *Bir pH metrede referans elektrotla bağlantılı bir cam elektrot.*

Örnek 18.7 bize, hücre tepkimesinde $[H^+]$ iyonları bulunan bir galvanik hücreden $[H^+]$ derişimini hesaplayabileceğimizi yani böyle bir hücreyi pH hesaplamasında kullanılabileceğimizi gösterir. Kesim 15.3'de açıklanan pH metre, bu ilkeye dayanır. Ancak hidrojen elektrodunun (bak. Şekil 18.3) normal olarak laboratuvar çalışmalarında kullanılması pek pratik değildir. Bunun yerine Şekil 18.6'da gösterilen *cam elektrot* kullanılır. Elektrot $[H^+]$ iyonlarını geçirebilen çok ince bir cam membrandan

oluşur. Cam elektrot, gümüş klorürle kaplanmış bir gümüş telin cam içerisindeki seyreltik hidroklorik asit çözeltisine daldırılmasıyla oluşur. pH değeri, içteki referans HCl çözeltisinden farklı bir derişimde $[H^+]$ içeren bir çözeltiye daldırıldığında, membranın iki tarafında oluşan potansiyel farkının karşılaştırma elektroduna karşı ölçülmesiyle bulunur. Cam elektrot ve karşılaştırma elektrodundan oluşan hücrenin emk'i, pH biriminde kalibre edilmiş bir voltmetre ile ölçülür.

Derişim Hücreleri

Elektrot potansiyeli iyon derişimine bağlı olduğundan, *aynı* elektrotların farklı derişimlerdeki aynı iyonları içeren iki yarı hücreye daldırılmasıyla bir galvanik hücre yapılabilir. Sadece derişimler açısından farklı olan böyle bir hücreye *derişim hücresi* denir.

Örneğin çinko elektrotlardan birinin 0,10 *M* çinko sülfat çözeltisine, diğerinin ise 1,0 *M* çinko sülfat çözeltisine daldırıldığını düşünelim. Bu iki çözeltiyi bir tuz köprüsü yardımıyla, elektrotları ise Şekil 18.1'de gösterildiği gibi bir tel yardımıyla birbirine bağlayalım. Le Châtelier ilkesine göre,

$$Zn^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Zn(k)$$

tepkimesindeki Zn^{2-} iyonun indirgenme eğilimi derişiminin artmasıyla artar. Buna göre, indirgenme daha derişik Zn^{2-} bulunduran bölmede, yükseltgenme ise daha seyreltik Zn^{2-} bulnduran bölmede olmalıdır. Hücre şeması,

$$Zn(k)\,|\,Zn^{2+}(0{,}10\ M)\,\|\,Zn^{2+}(1{,}0\ M)\,|\,Zn(k)$$

şeklindedir ve yarı tepkimeler:

Yükseltgenme: $Zn(k) \longrightarrow Zn^{2-}(0{,}10\ M) + 2e^-$

İndirgenme: $Zn^{2+}(1{,}0\ M) + 2e^- \longrightarrow Zn(k)$

Toplam: $Zn^{2-}(1{,}0\ M) \longrightarrow Zn^{2-}(0{,}10\ M)$

Hücrenin emk'i

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]_{\text{sey.}}}{[Zn^{2-}]_{\text{der.}}}$$

"sey" ve "der" alt indisleri sırasıyla 0.10 *M* ve 1,0 *M* derişimlerini ifade etmektedir. Bu hücre için E° değeri sıfırdır (aynı elektrot ve aynı tür iyonlar olduğundan) buradan,

$$E = 0 - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{0{,}10}{1{,}0}$$

$$= 0{,}0296\ \text{V}$$

yazılır. Derişim hücrelerinin emk'i genellikle çok küçük olup hücrenin çalışma süresince devamlı olarak azalır. Bu azalma her iki bölmedeki derişimler aynı oluncaya kadar sürer. İki bölmedeki iyon derişimleri eşit olduğunda E değeri sıfır olur ve başka bir değişim olmaz.

Membran potansiyelini hesaplamak için, biyolojik bir hücre derişim hücresiyle karşılaştırılabilir. Membran potansiyeli, aralarında kas ve sinir hücreleri de bulunan çeşitli hücre türlerinin membranları arasında var olan bir elektrik potansiyelidir. Bunlar sinir uyarılarının iletilmesinden ve kalp atışının devam ettirilmesinden sorumludur. Membran potansiyeli, bir hücrenin içinde ve dışında bulunan aynı tür iyonların eşit olmayan derişimleri sonucunda ortaya çıkar. Örneğin K^+ iyonlarının derişimleri bir

1 m*M* = 1 × 10^{-3} *M*.

sinir hücresinin içinde 400 mM, dışında 15 mM olsun. Bir iyon türü için derişim hücresi ve Nernst eşitliği uygulanarak aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{1} \ln \frac{[K^+]_{ex}}{[K^+]_{in}}$$

$$= -(0{,}0257\ \text{V}) \ln \frac{15}{400}$$

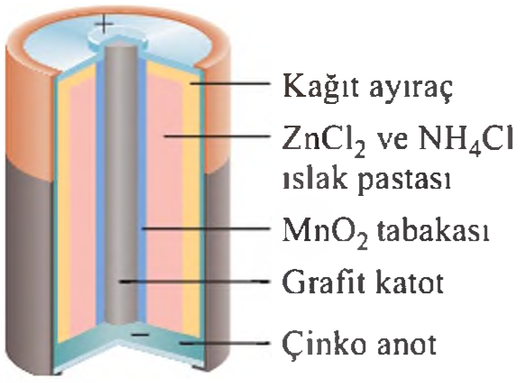
$$= 0{,}084\ \text{V veya } 84\ \text{mV}$$

Burada "dış" ve "iç" hücrenin dış ve iç bölmesini gösterir. Yukarıdaki hesaplamada $E^\circ = 0$ aldık, çünkü derişim hücrelerinde her iki bölmede de aynı iyonlar vardır. Buna göre, membranlar arasında K^+ iyonları eşit olmadığından, derişimlerine bağlı olarak 84 mV'luk bir elektrik potansiyeli vardır.

18.6 Piller

***Pil** veya batarya, sabit bir potansiyelde doğru akım kaynağı olarak kullanılabilen galvanik bir hücre veya biraraya getirilmiş galvanik hücreler serisidir.* Bataryanın çalışması Kesim 19.2'de açıklanan galvanik hücrelerin çalışmasına benzese de, hücre tepkimelerinin tamamen kapalı bir düzenek içerisinde ve tuz köprüsü gibi yardımcı bileşenlere gerek olmadan yürümesi nedeniyle, üstünlüğü vardır. Burada yaygın olarak kullanılan çeşitli pil tipleri incelenecektir.

Kuru Pil



Şekil 18.7 *El feneri ve transistorlu radyolarda kullanılan kuru pilin iç kısmı. Aslında pil tamamen kuru olmayıp, nemli bir elektrolit pastası içerir.*

En yaygın kullanılan kuru pil, akıcı bileşenleri içermeyen *Leclanche pilidir*. Bu pil el fenerlerinde ve transistorlu radyolarda kullanılır. Pilin anodu, mangandioksit (MnO_2) ve elektrolit çözeltisiyle temasta olan çinko kabıdır. Elektrolit ortam ise, amonyum klorür ve çinko klorürün sulu çözeltisidir. Ancak bu çözeltiye nişasta eklenerek pasta haline getirilir ve böylece sızıntı yapması önlenir (Şekil 18.7). Pilin ortasındaki elektrolite daldırılan karbon çubuk, katot işlevini görür. Hücre tepkimeleri şunlardır:

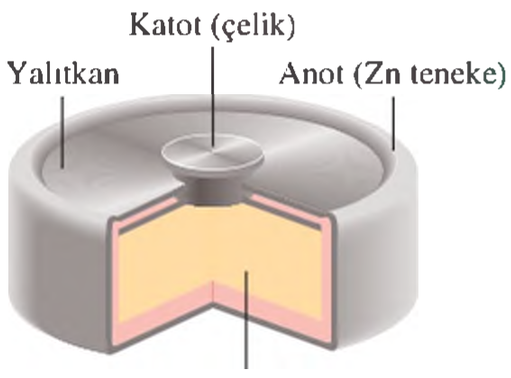
$$\text{Anot:} \quad Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^-$$

$$\text{Katot:} \quad 2NH_4^+(suda) + 2MnO_2(k) + 2e^- \longrightarrow Mn_2O_3(k) + 2NH_3(suda) + H_2O(k)$$

$$\text{Toplam:} \quad Zn(k) + 2NH_4^+(suda) + 2MnO_2(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2NH_3(suda) + H_2O(s) + Mn_2O_3(k)$$

Gerçekte bu eşitlik karışık bir sürecin en basitleştirilmiş halidir. Kuru pil ile 1.5 V dolayında gerilim elde edilir.

Civa Pili



Şekil 18.8 *Bir civa pilinin iç kesiti.*

Genellikle tıp alanında ve elektronik sanayide kullanılır. Cıva pili, bilinen kuru pilden daha pahalıdır. Çinko oksit ve cıva (II) oksit içeren kuvvetli bazik (alkali) elektrolitle temas halindeki çinko anottan (cıva ile amalgamalı) oluşan cıva pili, paslanmaz bir çelik silindirde muhafaza edilir (Şekil 18.8). Pil tepkimeleri şöyledir:

$$\text{Anot:} \quad Zn(Hg) + 2OH^-(suda) \longrightarrow ZnO(k) + H_2O(s) + 2e^-$$

$$\text{Katot:} \quad HgO(k) + H_2O(s) + 2e^- \longrightarrow Hg(s) + 2OH^-(suda)$$

$$\text{Toplam:} \quad Zn(Hg) + HgO(k) \longrightarrow ZnO(k) + Hg(s)$$

Pilin çalışması süresince elektrolit bileşimi değişmediğinden(toplam hücre tepkimesinde sadece katı maddeler yer alır) civa hücresi Leclanché pilinden daha sabit bir gerilim sağlar (1,35 V). Daha yüksek bir kapasite ve uzun ömre sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle kalp pılı, işitme cihazı pılı. saat pılı ve ışık ölçer pılı olarak kullanılması idealdır.

Kurşun Akümülatörler

Kurşun akümülatörleri birbirine seri olarak bağlanmış altı tane aynı hücreden meydana gelir ve otomobillerde yaygın olarak kullanılır. Her bir hücrede bir metal yüzeyde istiflenmiş olan kurşun anot ve kurşundioksit (PbO_2) katot bulunur (Şekil 18.9). Anot ve katot elektrolit olarak davranan sulu bir sülfürik asit çözeltisine daldırılmıştır.

$$\text{Anot:} \quad Pb(k) + SO_4^{2-}(suda) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$$

$$\text{Katot:} \quad PbO_2(k) + 4H^+(suda) + SO_4^{2-}(suda) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(k) + 2H_2O(s)$$

$$\text{Toplam:} \quad Pb(k) + PbO_2(k) + 4H^+(suda) + 2SO_4^{2-}(suda) \longrightarrow 2PbSO_4(k) + 2H_2O(s)$$

Normal çalışma koşullarında her bir hücre 2 V elektrik üretir; altı hücreden üretilen toplam 12 V otomobillerin ve diğer elektriklı sistemlerin ateşleme devrelerine güç sağlamada kullanılır. Kurşun akümülatörler büyük miktarlardaki akımı motorun çalıştırılması için gereken kısa sürede üretebilir.

Leclanché pili ve civa pillerinden farklı olarak kurşun akümülatör yeniden yüklenebilir. Yeniden yüklenebilirliğin anlamı, katot ve anoda bir dış voltajın uygulanmasıyla normal elektrokimyasal tepkimenin tersine çevrilmesidir (Bu tür işleme *elektroliz* adı verilir (s. 843 e bakınız).

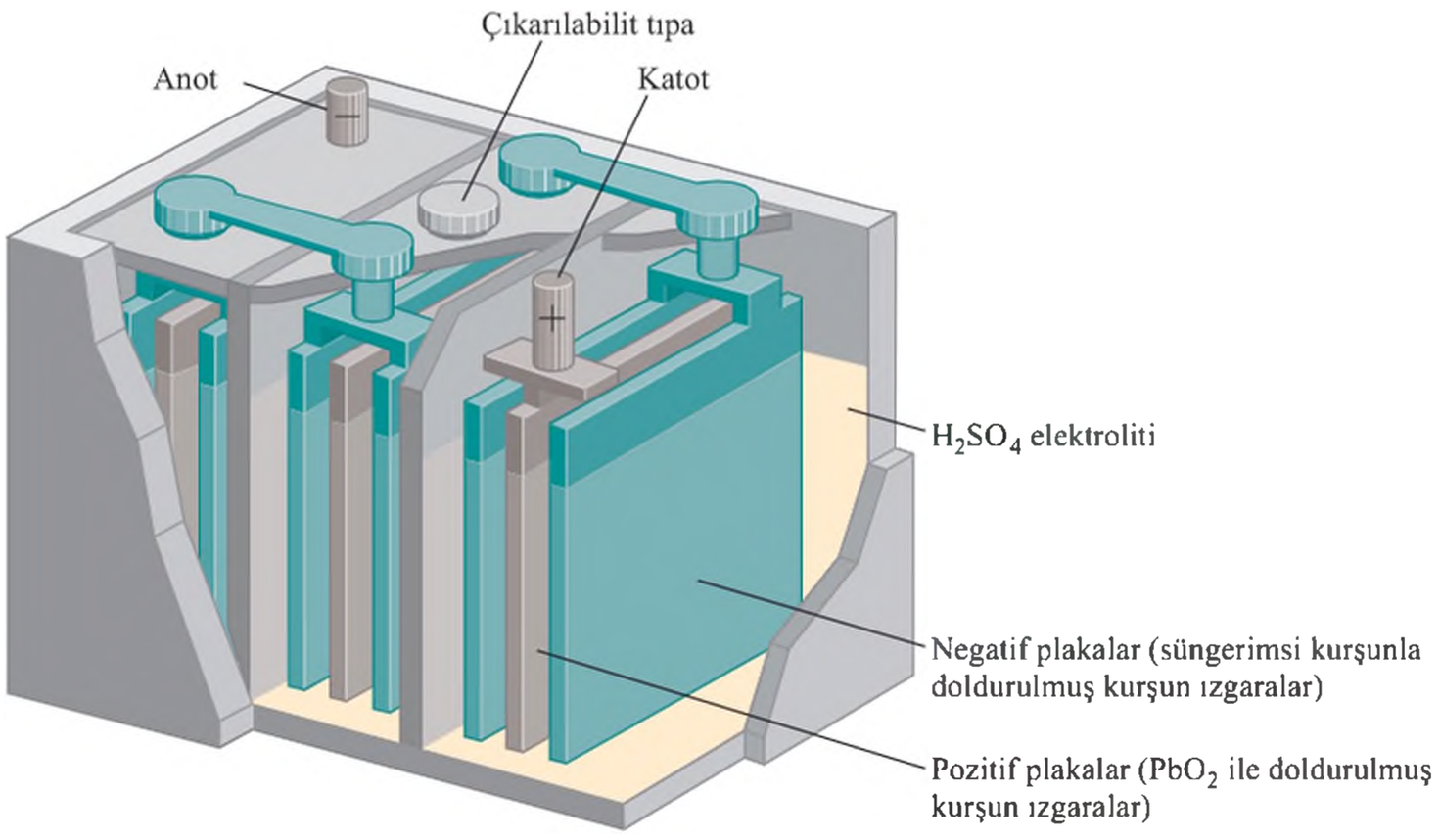
$$PbSO_4(k) + 2e^- \longrightarrow Pb(k) + SO_4^{2-}(suda)$$

$$PbSO_4(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow PbO_2(k) + 4H^+(suda) + SO_4^{2-}(suda) + 2e^-$$

$$\text{Toplam:} \quad 2PbSO_4(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow Pb(k) + PbO_2(k) + 4H^+(suda) + 2SO_4^{2-}(suda)$$

Toplam tepkime normal hücre tepkimesinin tam tersidir.

Kurşun akümülatörlerin çalışmasında vurgulanması gereken iki husus vardır. Bunlardan birincisi, elektrokimyasal tepkime sülfürik asidi tükettiği için. akünün bitip bitmediği, genellikle benzin istasyonlarında uygulandığı gibi bir hidrometre ile elekt-



Şekil 18.9 *Kurşun akumülatörün iç kısmı. Normal çalışma koşullarında sülfürik asit çözeltisinin derişimi yaklaşık kütlece yüzde 38'dir.*

rolit yoğunluğu ölçülerek kontrol edilmelidir. "Dolu", tam yüklü akümülatördeki sıvının yoğunluğu 1,2 g/ml'ye eşit ya da daha fazla olmalıdır. İkincisi, soğuk iklimlerdeki insanlar araçlarını çalıştırırken çoğu kez sorun yaşarlar, çünkü akü "ölmüştür". Termodinamik hesaplamalar pekçok galvanik hücrelerin emk'nin sıcaklığın düşmesiyle azaldığını gösterir. Ancak, bir kurşun akümülatör için sıcaklık katsayısı, $1{,}5 \times 10^{-4}$ V/°C dolayındadır. Başka bir ifadeyle, sıcaklık düşmesindeki her derece için voltajda $1{,}5 \times 10^{-4}$ V'luk bir azalma vardır. Buna göre, sıcaklıktaki 40°C'lik bir değişme de bile voltajdaki düşüş sadece 6×10^{-3} V'tur.

$$\frac{6 \times 10^{-3}\ \text{V}}{12\ \text{V}} \times \%100 = \%0{,}05$$

Yukarıdaki hesaplamaya göre gerilim düşmesi sadece %0,05'dir ve bu önemsiz bir değişmedir. O halde akümülatördeki belirgin güç azalmasının gerçek nedeni, sıcaklığın azalmasıyla elektrolit viskozitesinin artmasıdır. Akümülatörün işlevini doğru şekilde yerine getirebilmesi için elektrolit tamamen iletken olmalıdır. Ancak, viskoz bir ortamda iyonlar çok daha yavaş hareket ederler ve bu nedenle akış direnci arttıkça akümülatörün çıkış gücü azalır. Soğuk bir günde "ölmüş" gibi görünen akü, eğer oda sıcaklığı civarında ılık hale getirilirse, normal gücüne yeniden ulaşır.

Lityum – İyon Pilleri

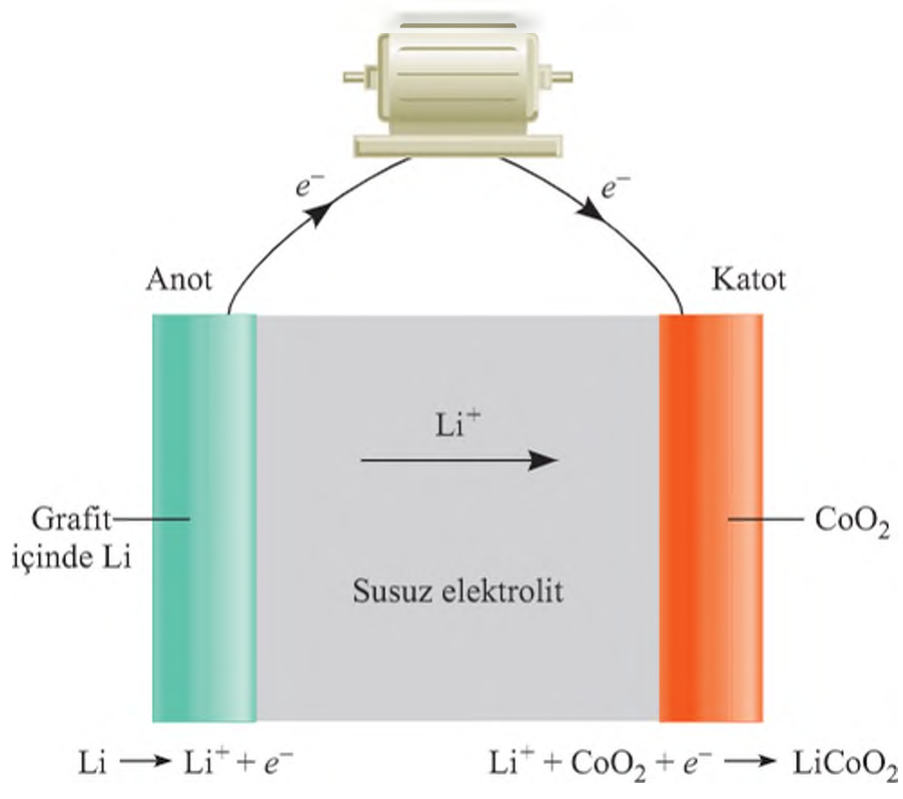
Şekil 18.10 bir lityum–iyon pilinin şematik bir diyagramını göstermektedir. Anot, hem Li atomlarını hem de Li^+ iyonlarını tutabilen yapısında küçük boşluklar olan iletken bir karbon malzemeden, genellikle grafitten yapılır. Metalin yüksek reaktifliğinden dolayı, susuz elektrolit (organik çözücü artı, çözünmüş tuz) kullanılmalıdır. Pilin boşalımı sırasındaki yarı hücre tepkimeleri aşağıdadır.

Anot (yükseltgenme): $\text{Li}(k) \longrightarrow \text{Li}^+ + e^-$

Katot (indirgenme): $\text{Li}^+ + \text{CoO}_2 + e^- \longrightarrow \text{LiCoO}_2(k)$

Toplam: $\text{Li}(k) + \text{CoO}_2 \longrightarrow \text{LiCoO}_2(k)$ $\qquad E_{\text{hücre}} = 3{,}4\ \text{V}$

Elektrik ve hibrit otomobillerin imalatındaki yeni gelişmeler ile bu araçlara artan ilgi, lityum–iyon pillerine karşı yoğun talebe neden olmuştur. Pek çok karayolu elektrikli araçlarında ve bazı motorlu aygıtlarda kullanılan piller, lityum demir fosfat (LDF) pilleridir. LDF hücrelerinin tasarımı işlevsel olarak Şekil 18.10'da gösterilenle aynı-



Şekil 18.10 *Bir lityum–iyon pili. Lityum atomları anot olan grafit içine gömülmüş olup, CoO_2 katottur. Çalışma sırasında elektronlar devreyi tamamlamak için dış devreden anottan katoda göç ederken, lityum iyonları da susuz elektrolitte anottan katoda göç ederler.*

dır, ancak LDF'de katot $FePO_4$ olup hücre boşaldıkça katotta $LiFePO_4$ oluşur. Bu hücreler düşük ağırlığa sahip olması anotta metalin yükseltgenme eğilimının yüksek olması gibi diğer lityum–iyon pillerinin birçok üstünlüğünü paylaşırlar. Ayrıca oldukça yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Bunun gibi, LDF hücreleri pek çok kez doldurulabilirler ve önemli bir bozunma olmaksızın çok yüksek sıcaklıklara kadar dayanabilirler. Bu piller elektrikli aygıtların ilk prototiplerinde kullanılan geleneksel lityum–iyon pil serilerinin neden olduğu yangınlara ilişkin problemlere de engel olurlar. LDF pillerinin diğer üstünlükleri arasında daha az çevresel sorunlar yaratması ile diğer hücrelere göre daha yüksek doldurma kapasitesi sayılabilir. LDF pilleri geleneksel lityum–iyon pillerinden biraz daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler. Ancak bu durum daha sağlam bir pil gerektiren uygulamalarda kabul edilebilir. İlk LDF hücreleri zayıf iletkenlik göstermekteyken, bu sorun iletkenliği iyileştiren bileşiklerin pillere"doplanması" suretiyle giderilmiştir.

Pil piyasasının hızla büyüyen lityum talebi, bu önemli alkali metalinin temini konusunda sorulara neden olmaktadır. Daha çok Şili, Arjantin ve Çin'den sağlanan lityuma olan talebin, gelecek bir kaç yıl içinde arzı kolayca geride bırakacağı öngörülmektedir. 2010 yılında Afganistan'da büyük çapta bir lityum madeninin bulunması, bu artan talebin karşılanmasını sağlayabilir.

Yakıt Hücreleri (Pilleri)

Fosil yakıtlar büyük bir enerji kaynağıdır, fakat fosil yakıtların elektrik enerjisine dönüşümünde verim oldukça düşüktür. Metanın yanmasını düşünelim.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(s) + \text{enerji}$$

Elektrik üretmek için önce tepkimeyle sağlanan ısı suyun buhar haline dönüştürülmesinde kullanılır. Bu buhar da daha sonra türbini ve jeneratörü çalıştırır. Isı enerjisi olarak açığa çıkan enerjinin önemli bir kısmı, her bir basamakta kaybolur ve çevreye verilir. En verimli elektrik santrallerinde bile başlangıçtaki kimyasal enerjinin yalnızca % 40'ı elektrik enerjisine dönüşür. Yanma tepkimeleri de redoks tepkimeleri olduğundan, bunların doğrudan elektrokimyasal anlamda kullanılması arzu edilir ve böylece güç üretiminde verim büyük ölçüde artar. Bu da *işleyişin devamlı olabilmesi için tepkenlerin sürekli olarak sağlanmasını gerektiren bir galvanik hücre, yani* ***yakıt pili*** olarak bilinen bir aygıtla sağlanır.

Bir hidrojen–oksijen yakıt pili en basit haliyle potasyum hidroksit çözeltisi gibi bir elektrolit ve iki inert elektrottan oluşur. Aşağıdaki tepkimelerin gerçekleştiği anot ve katot bölmelerinde (Şekil 18.11) hidrojen ve oksijen gazları kabarcıklar halinde çıkar.

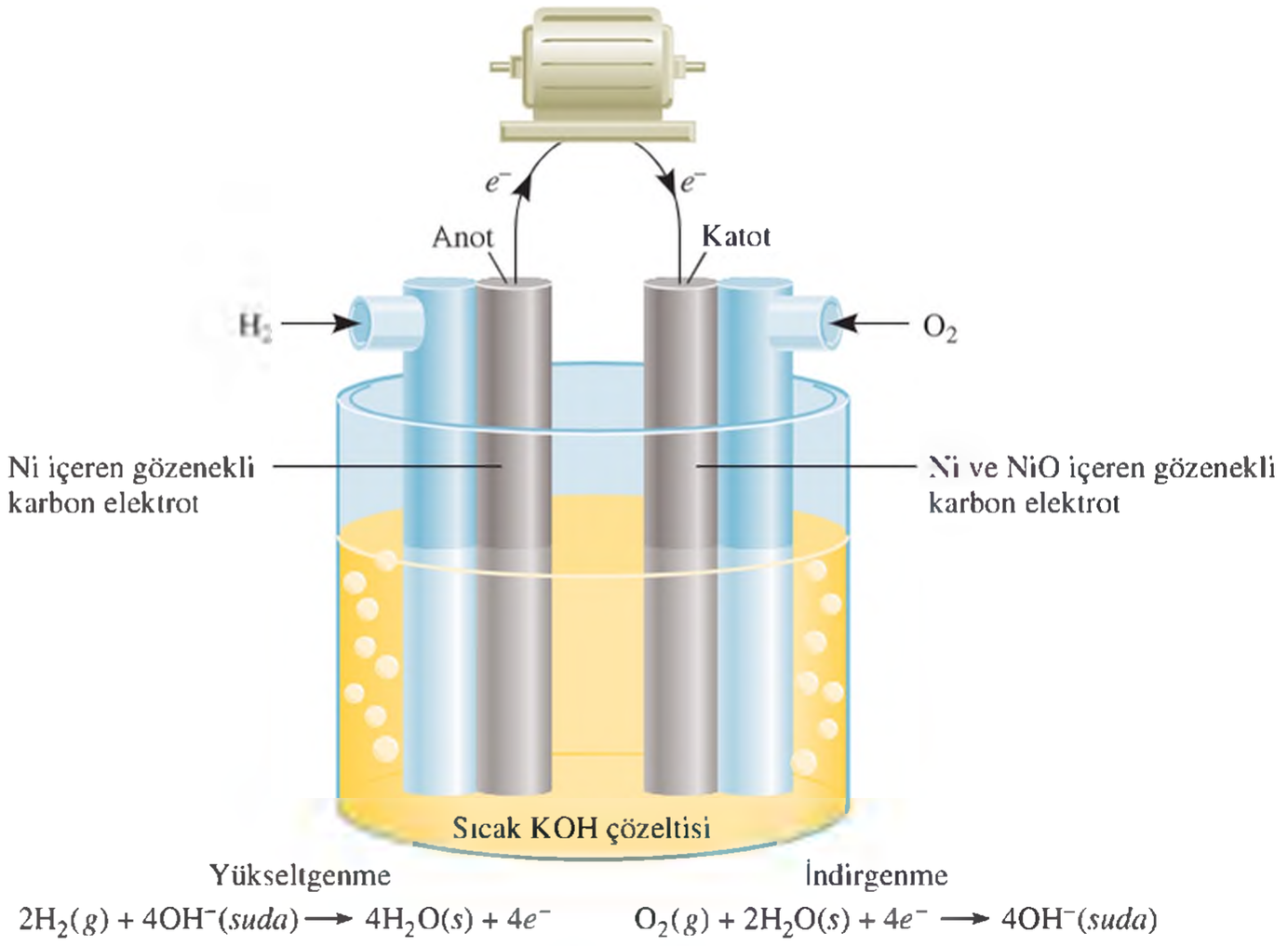
$$\begin{aligned}
\text{Anot:} \quad & 2H_2(g) + 4OH^-(suda) \longrightarrow 4H_2O(s) + 4e^- \\
\text{Katot:} \quad & O_2(g) + 2H_2O(s) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(suda) \\
\hline
\text{Toplam:} \quad & 2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(s)
\end{aligned}$$

Hücrenin standart emk'i Çizelge 18.1'deki veriler yardımıyla aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\begin{aligned}
E^\circ_{\text{hücre}} &= E^\circ_{\text{katot}} - E^\circ_{\text{anot}} \\
&= 0{,}40\ \text{V} - (-0{,}83\ \text{V}) \\
&= 1{,}23\ \text{V}
\end{aligned}$$



Hidrojen yakıt pili ile çalışan, General Motor tarafından üretilen bir araba.



Şekil 18.11 *Hidrojen-oksijen yakıt pili. Ni ve NiO elektrokatalizörleri gözenekli karbon elektrotları içerisinde yer alırlar.*

Buna göre, hücre tepkimesi standart hal koşullarında istemlidir. Tepkimenin hidrojenin yanma tepkimesiyle aynı olduğuna, fakat yükseltgenme ve indirgenmenin anot ve katotta ayrı ayrı gerçekleştiğine dikkat ediniz. Standart hidrojen elektrottaki platin gibi, elektrotların iki yönlü işlevi vardır. Elektriksel iletken olarak işlev görürler, elektron transfer basamağından önce moleküllerin başlangıçtaki atom türlerine ayrışmaları için gerekli yüzeyleri sağlarlar. Bu yüzeyler *elektrokatalizörlerdir*. Örneğin Platin, nikel ve rodyum gibi metaller iyi elektrokatalizörlerdir.

H_2-O_2 sisteminden başka, çeşitli yakıt pilleri gelştirilmiştir. Bunlardan biri propan–oksijen yakıt pilidir. Yarı-hücre tepkimeleri şöyledir:

$$\text{Anot:} \quad C_3H_8(g) + 6H_2O(s) \longrightarrow 3CO_2(g) + 20H^+(suda) + 20e^-$$

$$\text{Katot:} \quad 5O_2(g) + 20H^-(suda) + 20e^- \longrightarrow 10H_2O(s)$$

$$\text{Toplam:} \quad C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(s)$$

Toplam tepkime propanın oksijenle yanma tepkimesidir.

Diğer pillerden farklı olarak, yakıt pilleri kimyasal enerji depolamazlar. Tepkenler sürekli olarak yeniden sağlanmalıdır ve ürünler sürekli olarak yakıt pilinden uzaklaştırılmalıdır. Bu açıdan yakıt pili pilden çok bir makinaya benzer. Ancak, yakıt hücreleri bir ısı motoru gibi çalışmaz ve enerji dönüşümü açısından aynı termodinamik sınırlamalara tabi değildir(s.793'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasına bakınız)

Uygun dizayn edilen yakıt pillerinin verimi % 70 kadar olabilir, bu da içten yanmalı motor veriminin yaklaşık iki katıdır. Buna ek olarak yakıt pili jeneratörlerinde gürültü, titreşim, ısı transferi, termodinamik kirlilik ve normalde elektrik santrallarında görülen diğer sorunlar yoktur. Yakıt pillerinin kullanımı günümüzde henüz yaygınlaşmamıştır. Asıl büyük sorun, kirliliğe yol açmayan, uzun süre işlevlerini verimli bir şekilde yapabilen ucuz elektrokatalizörlerin bulunamayışıdır. Günümüzde yakıt pillerinin en başarılı uygulamaları uzay araçlarında yer alır (Şekil 18.12).



Şekil 18.12 *Uzay araçlarında kullanılan hidrojen– oksijen yakıt pili. Pil tarafından üretilen saf su astronatlar tarafından tüketilir.*

Bakterilerin Gücü

Bakterilerden kullanılabilir elektrik enerjisi üretilebilirler mi? Evet, bu mümkün. Amherst'te Massachusetts Üniversitesi bilim insanları *Geobacter* türü olarak bilinen bir organizmanın tam da bu işi yaptığını keşfettiler. Son derece hızlı çoğalıp yayılan *Geobacter* normalde akarsu ve göllerin diplerinde yetişir. Enerjilerini ise çürümekte olan organik maddeleri yükseltgeyip karbondioksit üreterek elde ederler. Bu bakteri anaerobik indirgenme-yükseltgenme işleminde, elektron kabul edici türlere [çoğunlukla demir(III) oksit] ulaşmak için, kendi boyutunun 10 katı uzunluğunda dokunaçlara sahiptir.

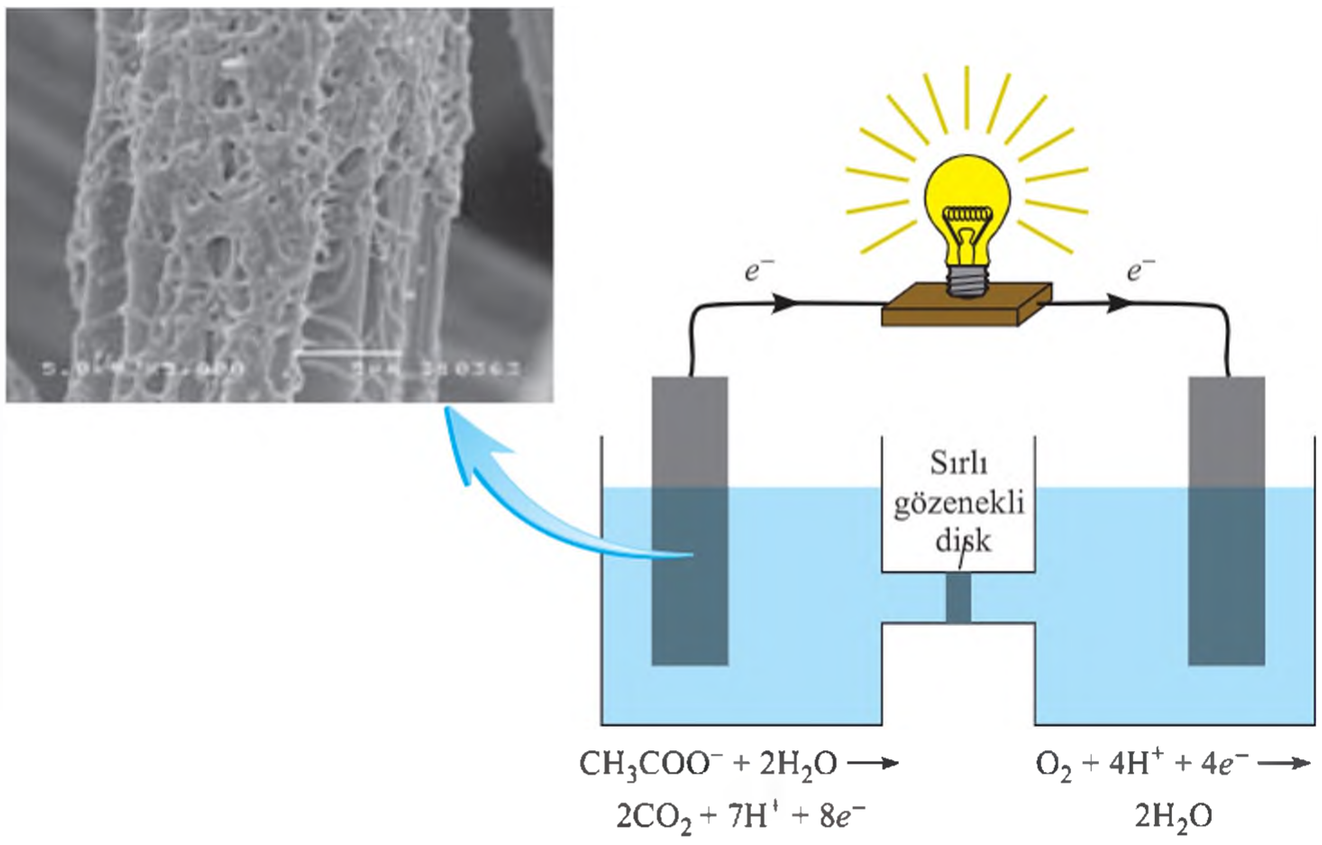
Massachusetts'teki bilim insanları grafit elektrotlar kullanarak bir bakteri yakıt hücresi yaptılar. *Geobacter* elektrot yüzeyinde doğal olarak büyütülerek, kararlı bir "biyofilm" oluşumu sağlanmaktadır. Genel tepkime aşağıdaki gibidir:

$$CH_3COO^- + 2O_2 + H^+ \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

Burada asetat iyonu organik maddeyi temsil eder. Elektronlar doğrudan *Geobacter*'den grafit anoda doğru aktarılırlar ve dış devreden grafit katoda akarlar. Bu durumda elektron kabul edici tür oksijendir.

Şimdilik bu tür bir yakıt hücresinde üretilen akım düşük düzeydedir. Ancak uygun ilerlemeler olursa bir gün yemek pişirme, aydınlatma ve evlerdeki elektrikli cihazlarda kullanılabilir. Bu tür yakıt hücreleri, örneğin bilgisayarlar ile uzaktan kumanda cihazları için enerji üretmekte kullanılabilir. Bu işlem aynı zamanda çevrenin temizlenmesine de katkı sağlayan arzu edilen bir iştir. İndirgenme–yükseltgenme işleminin sonunda ortaya çıkan ürün bir sera gazı olan karbondioksittir, ancak aynı ürün zaten organik atıkların normal şekilde bozunmasıyla da ortaya çıkacaktır.

Geobacter'in yükseltgen gücünün başka bir faydalı sonucu daha vardır. Deneyler, uranyum tuzlarının elektron kabul edicisi olarak demir (III) oksitin yerini alabileceğini göstermektedir. Buna göre, uranyumla kirlenmiş olan yer altı sularına asetat iyonları ile bu bakteriyi ekleyerek, çözünür uranyum (VI) tuzlarını, bu sular evlere ve çiftliklere ulaşmadan önce çözünmeyen uranyum IV tuzlarına indirgeyerek uzaklaştırmak mümkün olacaktır.



Bir bakteri yakıt hücresi. Üstteki şekil grafit bir anotta büyüyen bakterinin taramalı elektron mikroskopu ile elde edilen görüntüsünü vermektedir.Sırlı gözenekli disk bölmeler arasındaki iyon geçişlerine izin verir.

18.7 Korozyon

Korozyon terimi genellikle *elektrokimyasal bir işlemle metallerin bozunması* için kullanılır. Çevremizde korozyonun pek çok örneğini görürüz. Demir üzerindeki pas, gümüş üzerindeki kararma, bakır ve pirinç üzerinde oluşan yeşil patine bunlardan bir kaçıdır (Şekil 18.13). Korozyon binalar, köprüler, gemiler ve otomobillerde büyük hasarlara neden olur. Metalik korozyonun Birleşik Devletler ekonomisine maliyetinin yılda 200 milyar doların üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Bu bölümde korozyonda gerçekleşen bazı temel işlemler ve metalleri korozyona karşı korumak için kullanılan yöntemler tartışılacaktır.

Şekil 18.13 *Korozyona örnekler (a) paslı bir gemi (b) yarısı kararmış gümüş bir tabak ve (c) 1986 yılındaki restorasyondan önce, patine ile kaplı özgürlük anıtı.*



(a)

(b)

(c)

Bu güne kadar korozyonun bilinen en yaygın örneği, demir üzerinde oluşan pastır. Demirin paslanması için oksijen gazı ve su bulunmalıdır. Korozyon tepkimeleri oldukça karışık ve tam olarak anlaşılmamasına rağmen ana basamaklarının aşağıdaki gibi olduğuna inanılmaktadır. Metal yüzeyinin bir bölümü, yükseltgenmenin gerçekleştiği anot görevini yapar.

$$Fe(k) \longrightarrow Fe^{2+}(suda) + 2e^-$$

Demirin verdiği elektronlar oksijeni aynı metal yüzeyinin başka bir bölgesi olan katotta suya indirger.

$$O_2(g) + 4H^+(suda) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(s)$$

Toplam redoks tepkimesi şöyledir.

$$2Fe(k) + O_2(g) + 4H^-(suda) \longrightarrow 2Fe^{2+}(suda) + 2H_2O(s)$$

Çizelge 18.1'deki veriler yardımıyla bu işlem için standart emk şöyle bulunur:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{hücre}} &= E^\circ_{\text{katot}} - E^\circ_{\text{anot}} \\ &= 1{,}23\ \text{V} - (-0{,}44\ \text{V}) \\ &= 1{,}67\ \text{V} \end{aligned}$$

Standart emk değerinin pozitif olması pas oluşumunun gerçekleşeceği anlamına gelir.

Demirin paslanmasında yer alan H^- iyonları, atmosferik karbon dioksitin su ile H_2CO_3'i oluşturmasıyla sağlanır.

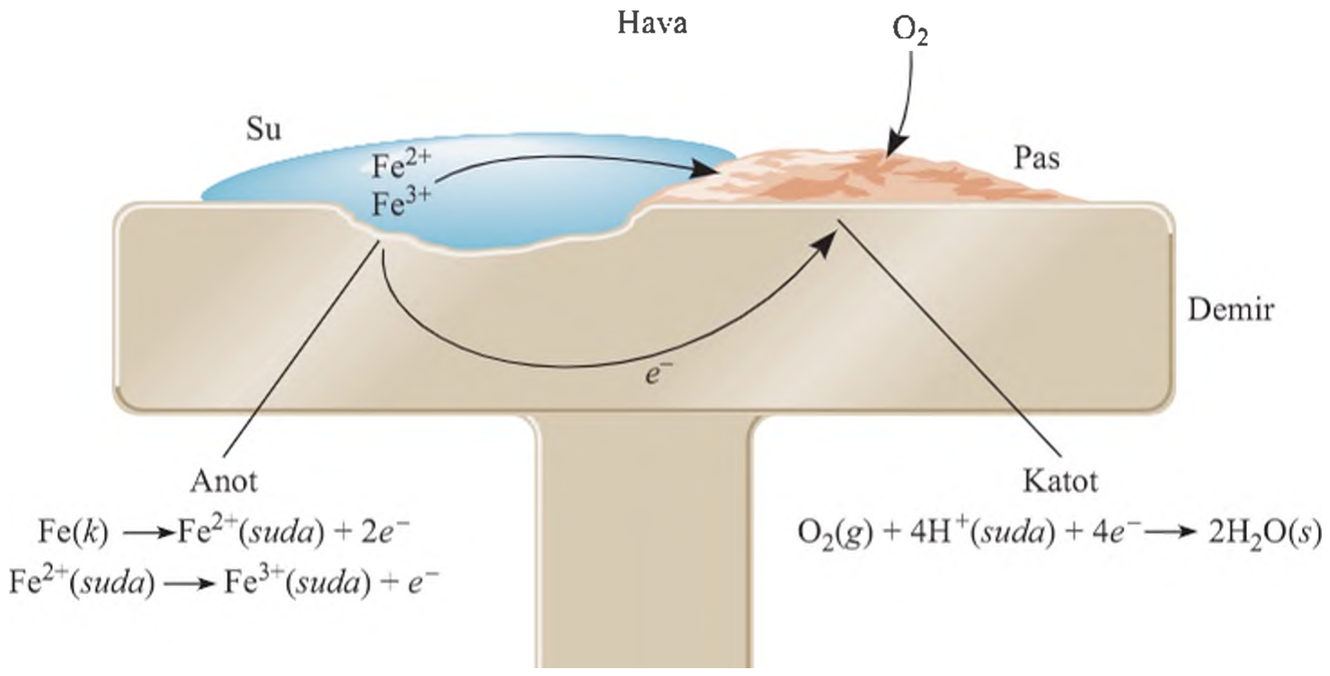
Anotta oluşan Fe^{2+} iyonları, oksijen tarafından tekrar yükseltgenir.

$$4Fe^{2+}(suda) + O_2(g) + (4 + 2x)H_2O(s) \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot xH_2O(k) + 8H^-(suda)$$

Demir (III) oksidin hidratlaşmış hali pas olarak bilinir. Demir oksit ile birleşen su miktarı değişir ve bu nedenle $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ formülüyle gösterilir.

Şekil 18.14'de pasın oluşum mekanizması görülmektedir. Burada elektrik devresi elektron ve iyonların göçüyle tamamlanır. Bu durum paslanmanın neden tuzlu suda daha etkili olduğunu açıklar. Soğuk iklimlerde karları eritmek amacıyla serpilen tuzlar (NaCl veya $CaCl_2$) otomobiller üzerinde pas oluşumunun önemli nedenlerinden biridir.

Metalik korozyon demirle sınırlı değildir.Örneğin alüminyumu ele alalım. Alüminyum, uçak yapımı ve meşrubat kutuları dahil olmak üzere pek çok yararlı işte kullanılır. Alüminyumun yükseltgenme eğilimi demirden çok daha fazladır. Çizelge 18.1'de görüldüğü gibi Al'un standart indirgenme potansiyeli Fe'den daha negatiftir. O halde bu standart indirgenme potansiyellerine dayanarak, uçakların yağmur fırtınasında yavaş yavaş korozyona uğramasını veya meşrubat tenekelerinin korozyonla alüminyum yığınlarına dönüşmesini bekleyebilirsiniz. Ancak böyle bir olay gerçekleşmez, çünkü metal havayla etkileştiğinde oluşan çözünmeyen alüminyum oksit (Al_2O_3)



Şekil 18.14 *Pas oluşumu elektrokimyasal bir olaydır. H^+ iyonlarını, sudaki CO_2'in çözünmesiyle oluşan H_2CO_3 tarafından sağlanır.*

tabakası alüminyumu daha fazla korozyona karşı korur. Öte yandan, demir yüzeyinde oluşan pas ise alttaki metali koruyamayacak kadar gözeneklidir.

Bakır ve gümüş gibi bozuk para yapımında kullanılan metaller de korozyona uğrarlar. Ancak, bu metallerde korozyon çok daha yavaştır.

$$Cu(k) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2e^-$$
$$Ag(k) \longrightarrow Ag^+(suda) + e^-$$

Normal atmosfer koşullarında bakır, bakır karbonat ($CuCO_3$) tabakası oluşturur. Yeşil renkte patina adı verilen bu tabaka altında bulunan metali korozyondan korur. Benzer şekilde, yiyecek ürünleriyle temas eden gümüş kaplar, gümüş sülfür (Ag_2S) tabakası oluştururlar.

Metalleri korozyondan koruyan pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin çoğu pas oluşumunu önlemeyi amaçlar. En yaygın görülen uygulama metal yüzeyini boyayla kaplamaktır. Ancak boya çizilir, çukurcuk olur veya çentikler oluşarak çıplak metalın en küçük bir kısmı bile açığa çıkarsa, pas boya tabakasının altından kabarmaya başlar. Demir metalinin yüzeyi *pasifleşme* adı verilen bir işlemle inaktif yapılabilir. Metal derişik nitrik asit gibi kuvvetli yükseltgen bir madde ile işleme tabi tutulduğunda, metal yüzeyinde ince bir oksit tabakası oluşur. Sodyum kromat çözeltisi soğutma sistemlerine ve radyatörlere pas oluşumunu önlemek için eklenir.

Demirin yükseltgenme eğilimi, bazı metallerle alaşımı yapılarak büyük ölçüde azaltılabilir. Örneğin, paslanmaz çelikte (demir ve krom alaşımı), krom demirin korozyonunu önleyen krom oksit tabakası oluşturur.

Bir demir kap, kalay veya çinko gibi başka bir metal tabakasıyla kaplanabilir. "Kalaylama" demir yüzeyinin ince bir kalay tabakası ile kaplanmasıyla yapılır. Böylece kalay tabakası bozunmadığı sürece pas önlenmiş olur. Ancak yüzey bir kere çizildiğinde paslanma hızla gelişir. Eğer standart indirgenme potansiyellerine bakılırsa, çapraz kurala göre korozyon işleminde demirin anot olarak, kalayın da katot olarak davrandığını görebiliriz.

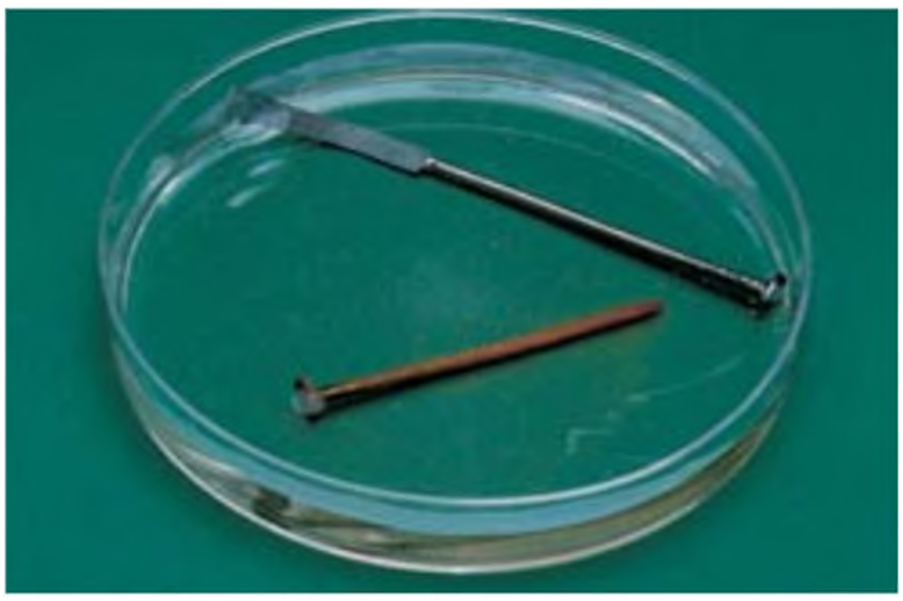
$$Sn^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Sn(k) \qquad E^\circ = -0{,}14\ V$$
$$Fe^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Fe(k) \qquad E^\circ = -0{,}44\ V$$

Çinko kaplama veya *galvanize* demir için koruma işlemi farklıdır. Çinko demirden daha kolay yükseltgenir (Çizelge 18.1'e bakınız).

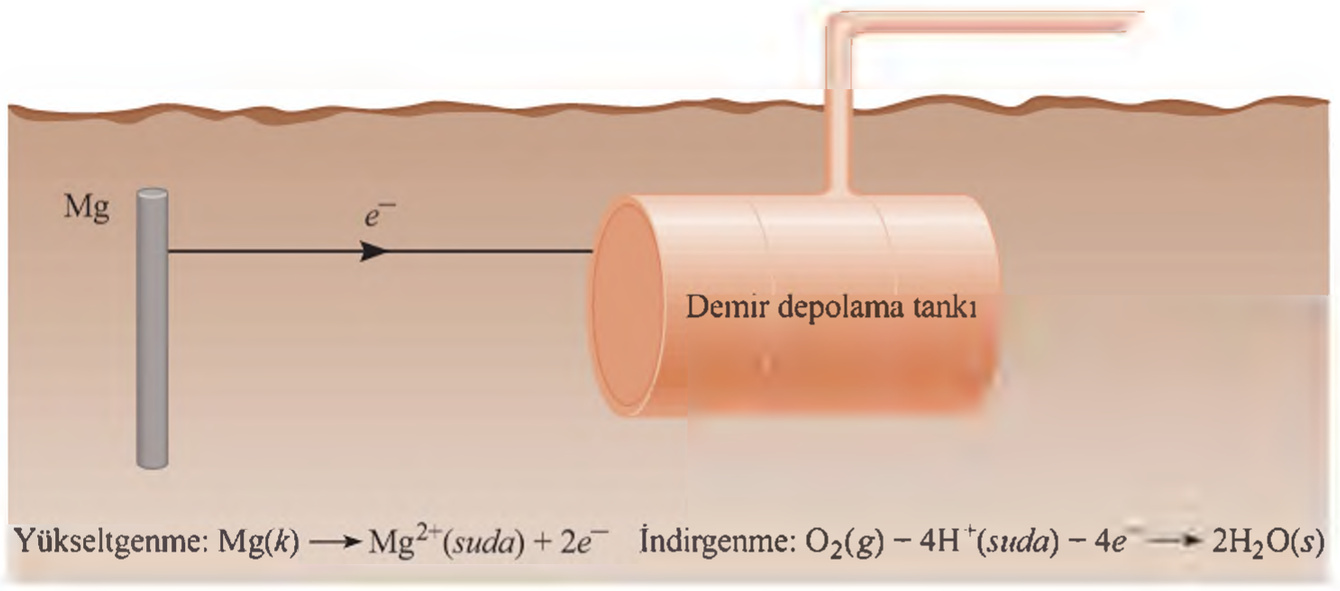
$$Zn^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Zn(k) \qquad E^\circ = -0{,}76\ V$$

Demir bir çizikle açığa çıksa bile, çinko korozyona uğrar. Bu durumda çinko metalı anot, demir ise katot olarak davranır.

Katodik koruma metali korozyondan koruyan bir başka yöntemdir. Korunacak olan metal galvanik hücrenin katodudur. Şekil 18.15'te bir çinko parçasının çiviyi pas-



Şekil 18.15 *Bir parça çinko şerit tarafından katodik olarak korunan demir çivi suda paslanmaz. Ancak bu şekilde korunmayan demir çivi hemen paslanır.*



Şekil 18.16 *Demirden yapılmış bir depolama tankının (katot), daha elektropozitif bir metal olan (anot) magnezyum tarafından katodik korunması. Elektrokimyasal işlemde yalnızca magnezyum tükendiği için, buna bazen "kurban anot" denir.*

tan nasıl koruyabildiği gösterilmiştir. Böyle bir koruma olmadığında demir çivi suda hızlı bir şekilde paslanır. Yeraltındaki demir boruların ve demirden yapılmış depolama tanklarının paslanması, demirden daha kolay yükseltgenebilen çinko veya magnezyum gibi metallerin bu boru veya tanklara bağlanmasıyla önlenebilir ya da büyük ölçüde azaltılabilir (Şekil 18.16).

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdakı metallerden hangisi demirin korunmasında "kurban anot" olarak işlev görebilir? Sr, Ni, Pb, Co.

Sayfa 848'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında, diş dolgusu ve rahatsızlığının elektrokimyasal bir olaydan kaynaklandığı anlatılmaktadır.

18.8 Elektroliz

Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştüğü istemli redoks tepkimelerinin tam tersi olan ***elektroliz***, elektrik enerjisi ile istemsiz kimyasal bir tepkimenin yürütülmesi işlemidir. ***Elektrolitik hücre*** *elektrolizin gerçekleştirilmesi için kurulan bir düzenektir*. Galvanik hücredeki ilkeler ve işlemlerin aynısı elektrolizde de geçerlidir. Burada bu ilkelere dayalı üç elektroliz örneği verilecektir. Daha sonra elektrolizin nicel uygulamaları incelenecektir.

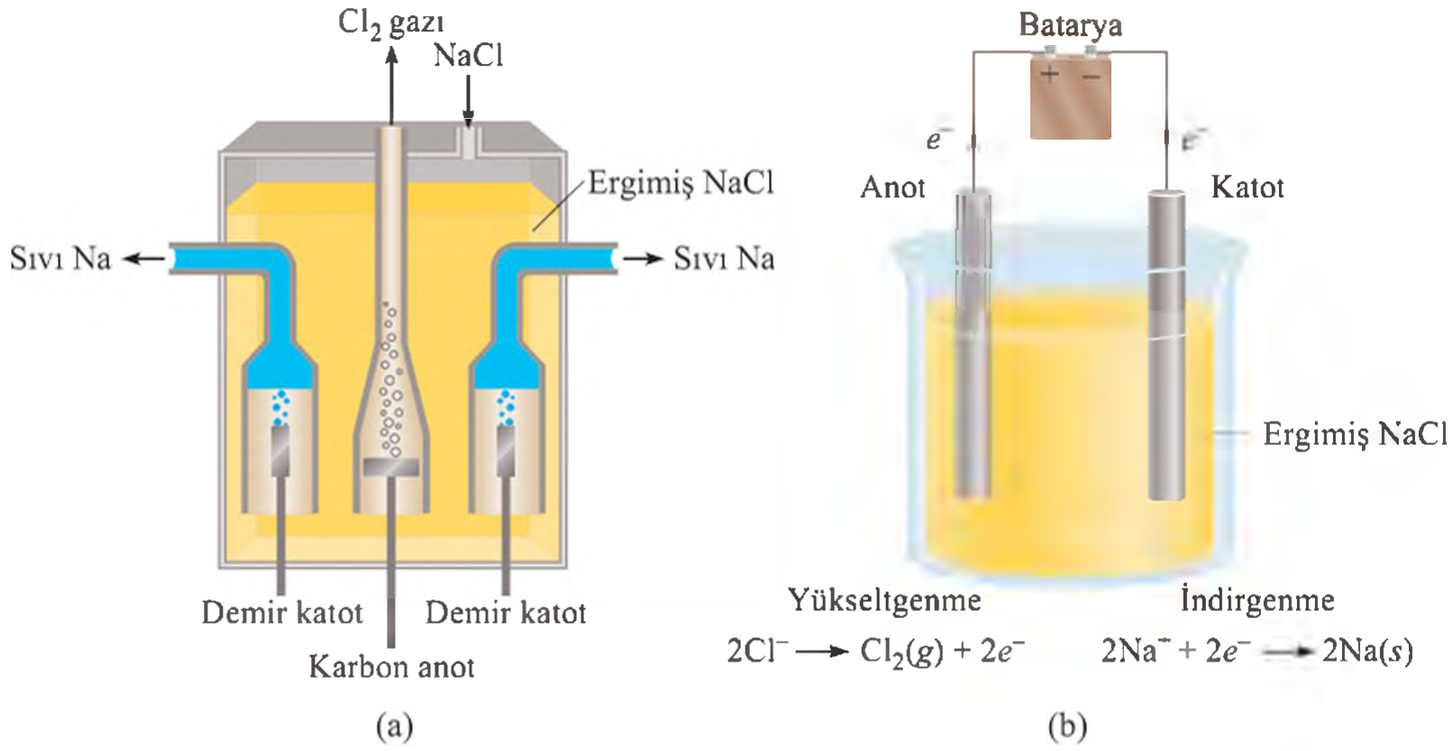
Sodyum Klorür Eriyiğinin Elektrolizi

İyonik bir bileşik olan sodyum klorürden, erimiş halde iken elektroliz işlemiyle sodyum metali ile klor oluşturulabilir. Şekil 18.17 (a) *Down hücresinin* bir şeması olup NaCl'ün elektrolizinde kullanılan bir düzenektir. Erimiş NaCl'de Na^+ iyonları katyon, Cl^- iyonları ise anyondur. Şekil 18.17 (b) ise elektrotlarda yürüyen tepkimeleri gösteren basitleştirilmiş bir şemadır. Bu elektrolitik hücre, dışarıdan güç sağlayan bir bataryaya bağlı bir çift elektrottan oluşur. Batarya, "elektron pompası" gibi davranarak yükseltgenmenin meydana geldiği anottan elektronları çekerek, indirgenmenin meydana geldiği katota pompalar. Elektrotlardaki tepkimeler şunlardır:

$$\text{Anot (yükseltgenme):} \quad 2Cl^-(s) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$

$$\text{Katot (indirgenme):} \quad 2Na^-(s) + 2e^- \longrightarrow 2Na(s)$$

$$\text{Toplam:} \quad 2Na^+(s) + 2Cl^-(s) \longrightarrow 2Na(s) + Cl_2(g)$$



Şekil 18.17 *(a) NaCl (e.n. = 801°C) eriyiğinin elektrolizi için kullanılan ve Down hücresi adı verilen düzenek. Katotda oluşan sodyum metali, sıvı haldedir. Sıvı sodyum metali, erimiş NaCl den daha az yoğun olduğu için, görüldüğü gibi sodyum yüzeye çıkar ve toplanır. Klor gazı anotta oluşur ve en üstte toplanır. (b) Erimiş NaCl'ün elektrolizinde elektrot tepkimelerini gösteren basitleştirilmiş bir şema. İstemsiz tepkimelerin yürütülmesi için güç kaynağı (batarya) gereklidir.*

Bu yöntem, saf sodyum metali ve klor gazı eldesinde kullanılır.

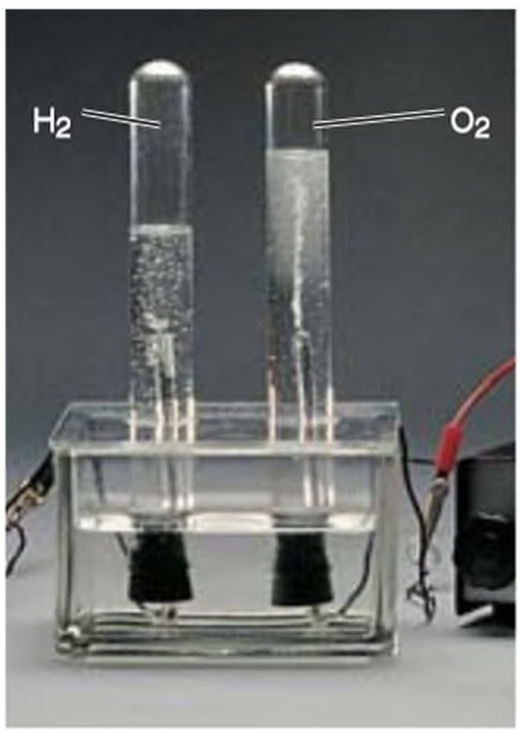
Kuramsal hesaplamalar bu elektroliz tepkimesinin yürümesi için $E°$ değerinin − 4 V dolayında olduğunu, yani istemsiz olduğunu gösterir. Bu nedenle tepkimenin yürüyebilmesi için batarya tarafından *en az* 4 V'luk bir potansiyel uygulanmalıdır. Gerçekte ise, elektrolitik işlemdeki verim ve aşırı gerilim nedeniyle daha yüksek gerilim uygulanması gerekir. Bu konu daha sonra kısaca ele alınacaktır.

Suyun Elektrolizi

Normal atmosfer koşulları altında (1 atm ve 25°C) suyun hidrojen ve oksijen gazları oluşturmak üzere ayrıştırılması, istemsiz bir olaydır. Çünkü, tepkimenin standart serbest enerji değişimi oldukça büyük bir pozitif değerdir.

$$2H_2O(s) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta G° = 474{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Bu tepkime Şekil 18.18'de gösterilen gibi bir hücrede gerçekleştirilebilir. Bu elektrolitik hücre suya daldırılan (örneğin, platin gibi tepkimeye girmeyen) bir çift inert metal elektrottan oluşur. Elektrotlar güç kaynağına bağlandığında saf suda elektrik akımını taşıyan yeterince iyon bulunmadığından herhangi bir değişim olmaz. (25°C de saf suda yalnızca 1×10^{-7} *M* H^+ ve 1×10^{-7} *M* OH^- bulunur.) Ancak, 0,1 *M* H_2SO_4 çözeltisinde elektrik iletkenliği için yeterince iyon bulunduğundan, elektroliz tepkimesi hemen gerçekleşir. Her iki elektrotta da anında gaz kabarcıkları görülmeye başlar.



Şekil 18.18 *Suyun küçük ölçekli elektrolizi için düzenek. Katotta açığa çıkan hidrojen gazının hacmi anotta açığa çıkan oksijen gazının hacminin iki katıdır.*

Elektrot tepkimeleri Şekil 18.19'da gösterilmiştir. Anottaki elektrot tepkimesi:

$$2H_2O(s) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(suda) + 4e^-$$

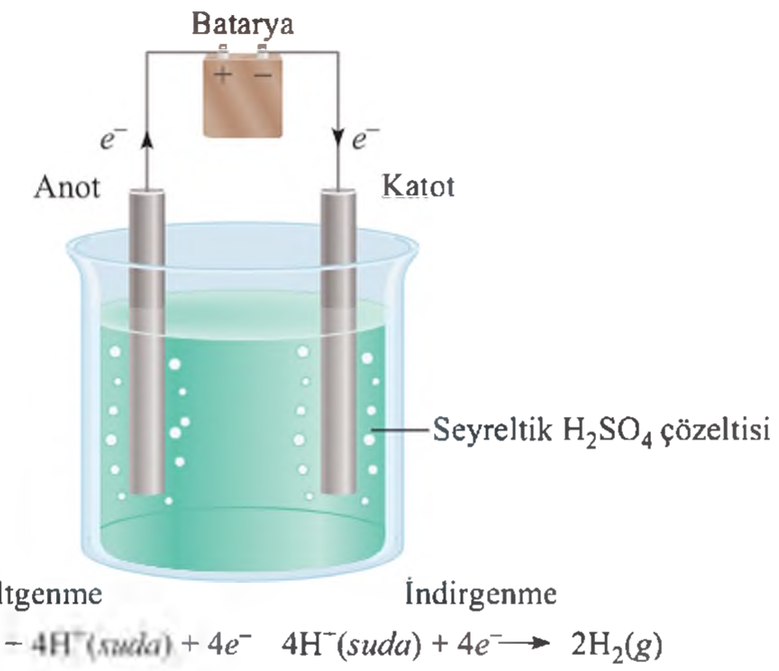
Katottaki elektrot tepkimesi:

$$2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

Toplam tepkime:

$$\begin{array}{rr} \text{Anot (yükseltgenme):} & 2H_2O(s) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(suda) + 4e^- \\ \text{Katot (indirgenme):} & 2[2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)] \\ \hline \text{Toplam:} & 2H_2O(s) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \end{array}$$

Burada H_2SO_4'de net bir harcanma yoktur.



Şekil 18.19 *Suyun elektrolizi sırasında elektrot tepkimelerini gösteren bir düzenek. Elektrotların, galvanik hücreye göre zıt yüklere sahip olduğuna dikkat ediniz. Bir galvanik hücrede anot negatiftir, çünkü dış devreye elektronları anot sağlar. Bir elektrolitik hücrede anot pozitiftir, çünkü güç kayanağı tarafından elektronlar anottan çekilmektedirler.*

Kavramların Değerlendirilmesi

Yukarıda gösterilen elektroliz işlemi için, gerekli olan minimum potansiyel nedir?

Sulu Sodyum Klorür Çözeltisinin Elektrolizi

Bu elektroliz, değinilen üç elektroliz örneği içerisinde en karmaşık olanıdır. Çünkü sulu sodyum klorür çözeltisinde yükseltgenebilen ve indirgenebilen bir kaç iyon vardır. Anotta olabilecek yükseltgenme tepkimeleri şunlardır:

$$(1)\quad 2Cl^-(suda) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$

$$(2)\quad 2H_2O(s) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(suda) + 4e^-$$

Çizelge 18.1'e bakarsak,

$$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(suda) \qquad E^\circ = 1{,}36\ V$$
$$O_2(g) + 4H^+(suda) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(s) \qquad E^\circ = 1{,}23\ V$$

(1) ve (2) için standart indirgenme potansiyelleri çok farklı değildir, ancak verilen değerlere göre öncelikle anotta H_2O'nun yükseltgenebileceğini söyleyebiliriz. Ancak deneyler anotta O_2 değil, Cl_2 gazının çıktığını gösterir! Elektrokimyasal çalışmalarda bazen, bir elektrot tepkimesinin yürümesi için gereklı gerilim, elektrot potansiyelinin öngördüğünden önemli miktarda daha büyüktür. ***Aşırı gerilim,*** *elektroliz tepkimesinin yürütülmesi için gerçekte gerekli olan gerilim ile elektrot potansiyeli arasındaki farktır.* O_2 oluşumu için aşırı gerilim oldukça yüksektir. Bu nedenle, normal çalışma koşullarında anotta O_2 yerine Cl_2 gazı oluşur.

Cl_2 molekülü O_2'den daha kolay indirgendiğinden, anotta Cl^- iyonunu yükseltgemek, H_2O'yu yükseltgemekten normalde daha zor olurdu.

Katotta olabilecek indirgenmeler şöyledir:

$$(3)\ 2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^\circ = 0{,}00\ V$$
$$(4)\ 2H_2O(s) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(suda) \qquad E^\circ = -0{,}83\ V$$
$$(5)\ Na^-(suda) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E^\circ = -2{,}71\ V$$

Standart indirgenme potansiyel çok negatif olduğundan, tepkime (5) gerçekleşmez ve elenir. Tepkime (3) standart koşullarda tepkime (4)'e tercih edilir. Eğer çözeltinin pH değeri 7 ise (NaCl çözeltisinde böyledir) bu iki tepkimenin gerçekleşmesi eşit olasılık-

tadır. Ancak burada, katot tepkimesi için tepkime (4)'ü kullanırız, çünkü tepkime (3)'ü mümkün kılmak için H^+ iyonları derişimi çok düşüktür (1×10^{-7} M dolayında).

Buna göre sulu sodyum klorürün elektrolizinde yarı hücre tepkimeleri şöyledir:

$$\begin{aligned} &\text{Anot (yükseltgenme):} && 2Cl^-(suda) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \\ &\text{Katot (indirgenme):} && 2H_2O(s) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(suda) \\ &\text{Toplam:} && 2H_2O(s) + 2Cl^-(suda) \longrightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2OH^-(suda) \end{aligned}$$

Toplam tepkimede gösterildiği gibi elektroliz sırasında Cl^- iyonları derişimi azalır, OH^- iyonları derişimi artar. Buna göre, H_2 ve Cl_2 ile beraber yan ürün olarak çok kullanılan NaOH'de sulu çözelti buharlaştırılarak elde edilir.

Elektrolizi analiz ettiğimizde: katyonlar katotta indirgenir, anyonlar anotta yükseltgenir. Ancak ortamdaki türlerin doğasına bağlı olarak sulu elektrolizde, su kendiside yükseltgenebilir ve/veya indirgenebilir.

Örnek 18.8 sodyum sülfat (Na_2SO_4)'ın sulu çözeltisinin elektroliziyle ilgilidir.

SO_4^{2-} iyonları zayıf asit olan HSO_4^-'ün konjüge bazıdır. ($K_a = 1{,}3 \times 10^{-2}$), ancak SO_4^{2-} iyonlarının hidrolizi ihmal edilir. SO_4^{2-} iyonları anotta yükseltgenmez.

Örnek 18.8

Şekil 18.18'de gösterilen düzenek kullanılarak sulu Na_2SO_4 çözeltisi elektroliz ediliyor. Anot ve katotta oluşan ürünler sırası ile oksijen ve hidrojen gazları olduğuna göre, elektrolizi elektrotlardaki tepkimelere göre açıklayınız.

İzlenecek Yol Elektrot tepkimelerine bakmadan önce şu olayları göz önünde bulundurmalıyız: (1) Na_2SO_4'ın hidroliz olmaması nedeniyle çözelti pH'sı 7'ye yakındır. (2) Na^+ iyonları katotta indirgenmez ve SO_4^{2-} iyonları da anotta yükseltgenmez. Bu sonuçlar daha önce tartışılan sülfürik asit varlığında suyun ve sulu sodyum klorür çözeltisinin elektrolizinden çıkarılmıştır. Bundan dolayı hem yükseltgenme, hem de indirgenme tepkimelerinde sadece su molekülleri yer alır.

Çözüm Elektrot tepkimeleri şunlardır:

$$\begin{aligned} &\text{Anot:} && 2H_2O(s) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(suda) + 4e^- \\ &\text{Katot:} && 2H_2O(s) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(suda) \end{aligned}$$

Toplam tepkime katot tepkime katsayılarını iki ile çarpıp anot tepkimesinin toplanmasıyla elde edilir.

$$6H_2O(s) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) + 4H^+(suda) + 4OH^-(suda)$$

Yukarıdaki eşitliğin sağ tarafındaki H^+ ve OH^- iyonları karışınca aşağıdaki tepkime gerçekleşir.

$$4H^+(suda) + 4OH^-(suda) \longrightarrow 4H_2O(s)$$

Eşitliğin her iki tarafındaki H_2O'lar birbirini götürünce, toplam tepkime şöyle olur:

$$2H_2O(s) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

Benzer problem: 18.46.

Alıştırma Sulu $Mg(NO_3)_2$ çözeltisi elektroliz ediliyor. Anot ve katottaki gaz ürünleri nedir?

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdakı elektroliz hücresini, elektrotları belirterek ve yarı hücre tepkimelerini göstererek tamamlayınız. Anot ve katodun işaretlerinin neden galvanik hücredekinin tersi olduğunu açıklayınız.



Elektrolizin endüstride özellikle metallerin ekstraksiyonu ve saflaştırılmasında büyük önemi vardır. Bu uygulamalar Bölüm 21'de tartışılacaktır.

Elektrolizin Nicel Yönü

Elektrolize yönelik nicel yaklaşım ilk olarak Faraday tarafından geliştirilmiştir. Faraday herhangi bir elektrotta oluşan ürün (veya harcanan tepken) kütlesinin hem elektroda taşınan elektrik miktarı, hem de maddenin mol kütlesiyle orantılı olduğunu gözlemlemiştir. Örneğin erimiş NaCl'ün elektrolizinde *katotta* Na^+ *iyonu bir elektron alarak bir Na atomu oluşur*. 1 mol Na^+ iyonunu indirgemek için katotta Avogadro sayısı ($6{,}02 \times 10^{23}$) kadar elektron gerekir. Diğer yandan anot tepkimesinin stokiyometrisine göre iki Cl^- iyonlarından 2 mol e^- anoda taşınır. Benzer şekilde 1 mol Mg^{2+} iyonları 2 mol elektron alarak, 1 mol Al^{3+} iyonları da 3 mol elektron alarak indirgenir.

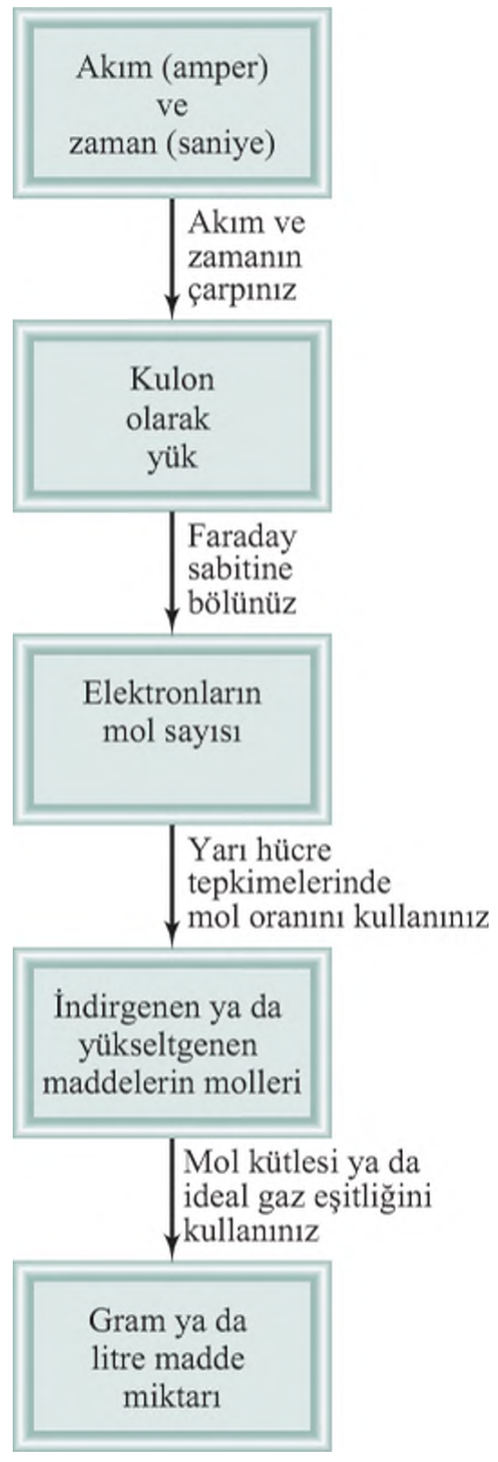
$$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$$
$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

Bir elektroliz deneyinde belirli bir zaman aralığında elektrolitik hücreden geçen akım (amper, A) ölçülür. Elektroliz devresinden geçen yük (kulon, C) ve akım arasındaki bağıntı

$$1\ C = 1\ A \times 1\ saniye$$

şeklindedir. Bir kulon, 1 amperlik akım şiddeti altında 1 saniyede elektrik devresindeki herhangi bir noktadan geçen elektrik yükü miktarıdır.

Şekil 18.20'de elektrolizle oluşan madde miktarını hesaplamak için izlenmesi gereken basamaklar sıralanmıştır. Bir elektroliz hücresindeki erimiş $CaCl_2$'ün elektrolizini düşünelim. Bu elektrolizde 1,5 saatte hücreden 0,452 A'lık akım geçtiğini varsayalım. Anot ve katotta oluşan ürünler ne kadardır? Bu tür elektroliz problemlerinin



Şekil 18.20 *Elektrolizde indirgenen ya da yükseltgenen madde miktarlarının hesaplanmasında yer alan basamaklar.*

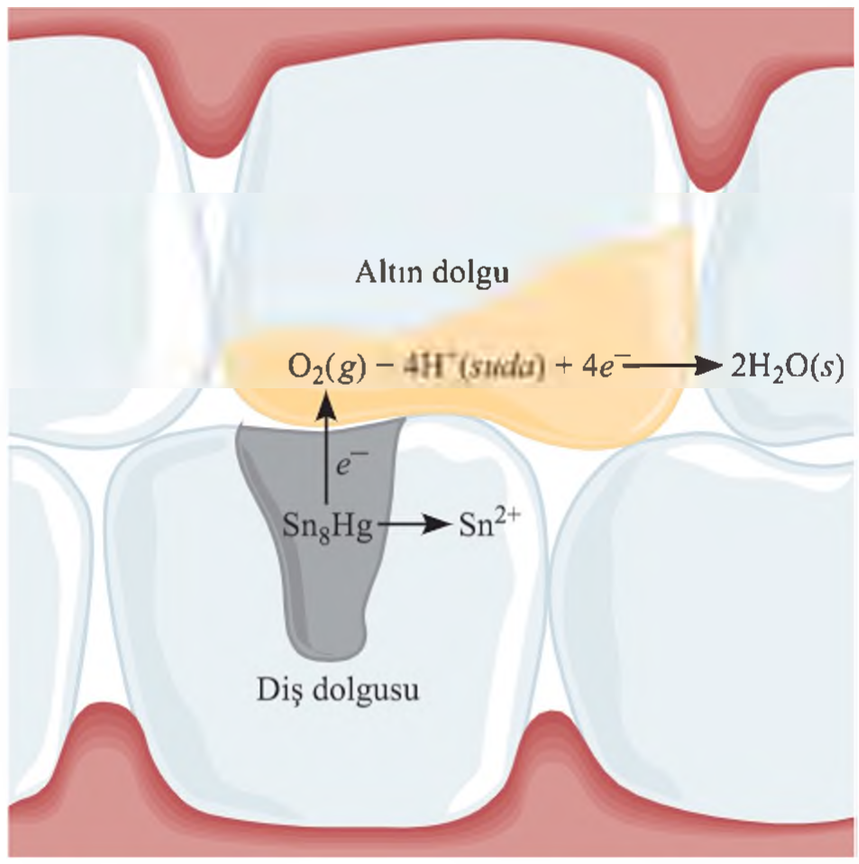
KİMYA
İş Başında

Diş Dolgusu Rahatsızlığı

Çağdaş diş hekimliğinde çürüyen dişleri doldurmakta kullanılan en yaygın malzemelerden biri amalgam dolgu olarak bilinir. (Amalgam, civanın başka bir metal veya metallerle birleştirilmesinden meydana gelen bir maddedir.) Dişçilikte kullanılan amalgam dolgusu gerçekte, Ag_2Hg_3, Ag_3Sn ve Sn_8Hg stokiyometrilerine karşılık gelen üç katı fazdan oluşur. Bu katı fazlar için standart indirgenme potansiyelleri şöyledir: Hg_2^{2+}/Ag_2Hg_3, 0,85 V; Sn^{2+}/Ag_3Sn, −0,05 V ve Sn^{2+}/Sn_8Hg, −0,13 V.

Şekerleme sarmak için kullanılan bir parça alüminyum folyoyu diş dolgusunun üzerine sıkıştırarak ısırmış olan herkes muhtemelen bir anlığına keskin bir acı hissedecektir. Burada, etki olarak ağızda elektrokimyasal bir pil oluşturulmuş olur. Burada alüminyum folyo anot ($E° = -1,66$ V), dolgu ise katot işlevi görmekte olup, tükürük ise elektrolit olarak görev yapar. Alüminyum folyo ile dolgu arasındaki temas, pilde kısa devre yaparak, elektrotlar arasında zayıf bir akımın akmasına neden olur. Bu akım dişin hassas sinirlerini uyararak tatsız bir hissin oluşmasına yol açar.

Daha düşük bir elektropozitif metal diş dolgusuna temas ettiğinde de diğer bir tür rahatsızlık yaşanır. Örneğin, dolgu hemen yanındaki dişin altın kaplamasıyla temas ederse, dolguda korozyon meydana gelir. Bu durumda diş dolgusu anot olarak, altın kaplama ise katot olarak görev yapar. Üç fazın $E°$ değerleri ne bakacak olursak, Sn_8Hg fazının korozyona uğramasının en muhtemel olduğunu görürüz. Bu meydana geldiğinde, Sn(II) iyonlarının ağızda salıverilmesi, istenmeyen bir metal tadı ortaya çıkarır. Uzun süren korozyon sonunda dolgunun tekrar değiştirilmesi için diş hekimine gitmek kaçınılmaz olur.



Altın dolgu ile temas eden diş dolgusunda, korozyon oluşumu.

çözümünde ilk basamak anotta yükseltgenen ve katotta indirgenen maddeleri belirlemektir. Eriyikte yalnızca Ca^{2+} ve Cl^- iyonları bulunduğundan, burada anot ve katot tepkimeleri bellidir. Yarı hücre ve toplam tepkimeler şöyledir:

$$\text{Anot (yükseltgenme):} \quad 2Cl^-(s) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$
$$\text{Katot (indirgenme) :} \quad Ca^{2-}(s) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$$
$$\text{Toplam:} \quad Ca^{2+}(s) + 2Cl^-(s) \longrightarrow Ca(s) + Cl_2(g)$$

Oluşan kalsiyum metalinin ve klor gazının miktarları elektrolitik hücreden geçen elektron sayısına bağlıdır. Başka bir ifadeyle "akım × zaman = yük"tür.

$$?\,C = 0,452\,\cancel{A} \times 1,50\,\cancel{\text{saat}} \times \frac{3600\,\cancel{s}}{1\,\cancel{\text{saat}}} \times \frac{1\,C}{1\,\cancel{A} \cdot \cancel{s}} = 2,44 \times 10^3\,C$$

1 mole e^- = 96500 C ve 1 mole Ca^{2+} iyonlarının indirgenmesi için 2 mol e^- gerektiğinden, katotta oluşan Ca metalinin kütlesi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$?\ g\ Ca = 2{,}44 \times 10^3\ \cancel{C} \times \frac{1\ \cancel{mol\ e^-}}{96500\ \cancel{C}} \times \frac{1\ \cancel{mol\ Ca}}{2\ \cancel{mol\ e^-}} \times \frac{40{,}08\ g\ Ca}{1\ \cancel{mol\ Ca}} = 0{,}507\ g\ Ca$$

Anot tepkimesinde her 2 mol e^-'dan 1 mol klor gazı oluştuğu görülür. Buna göre oluşan klor gazının kütlesi:

$$?\ g\ Cl_2 = 2.44 \times 10^3\ \cancel{C} \times \frac{1\ \cancel{mol\ e^-}}{96500\ \cancel{C}} \times \frac{1\ \cancel{mol\ Cl_2}}{2\ \cancel{mol\ e^-}} \times \frac{70{,}90\ g\ Cl_2}{1\ \cancel{mol\ Cl_2}} = 0{,}896\ g\ Cl_2$$

Örnek 18.9'da, yukarıdaki işlemler sulu çözeltilerdeki bir elektroliz için uygulanmaktadır.

Örnek 18.9

Seyreltik sülfürik asit içeren bir elektrolitik hücreden 1.26 A'lik bir akım 7,44 saatte geçmektedir. Yarı hücre tepkimelerini yazınız ve STP'de (standart basınç ve sıcaklık) çıkan gazların hacimlerini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Yarı hücre tepkimeleri daha önceki işlemden (s. 844) şöyledir:

Anot (yükseltgenme): $2H_2O(s) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(suda) + 4e^-$

Katot (indirgenme): $2[2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)]$

Toplam: $2H_2O(s) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$

Şekil 18.20'ye göre aşağıdaki dönüşüm basamakları uygulanarak O_2'nin mol miktarı hesaplanır.

akım × zaman → kulon → e^- molü → O_2 molü

Daha sonra ideal gaz eşitliği kullanılarak STP'de O_2'nin hacmi litre olarak hesaplanabilir. Benzer işlem H_2 için de yapılabilir

Çözüm Önce hücreden geçen elektriğin kulon olarak miktarı hesaplanır.

$$?\ C = 1{,}26\ \cancel{A} \times 7{,}44\ \text{saat} \times \frac{3600\ \cancel{s}}{1\ \text{saat}} \times \frac{1\ C}{1\ \cancel{A} \cdot \cancel{s}} = 3{,}37 \times 10^4\ C$$

Daha sonra kulon sayısı, elektron mol sayısına çevrilir.

$$3{,}37 \times 10^4\ \cancel{C} \times \frac{1\ mol\ e^-}{96500\ \cancel{C}} = 0{,}349\ mol\ e^-$$

Yükseltgenme yarı tepkimesinden 1 mol O_2 = 4 mol e^- olduğu görülmektedir. Buna göre çıkan O_2'nin mol sayısı:

$$0{,}349\ \cancel{mol\ e^-} \times \frac{1\ mol\ O_2}{4\ \cancel{mol\ e^-}} = 0{,}0873\ mol\ O_2$$

STP'de 0.0873 mol O_2'nin hacmi şöyledir:

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(0{,}0873\ mol)(0{,}0821\ L \cdot atm/K \cdot mol)(273\ K)}{1\ atm} = 1{,}96\ L$$

(Devamı)

Hidrojen için de benzer bir hesaplama yapılır. Basitleştirmek için yukarıdaki ilk iki basamak birleştirilir ve oluşan H_2'nin mol sayısı hesaplanır.

$$3{,}37 \times 10^4 \cancel{C} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } e^-}}{96500 \cancel{C}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \cancel{\text{mol } e^-}} = 0{,}175 \text{ mol } H_2$$

STP'de 0,175 mol H_2'nin hacmi şöyledir:

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(0{,}175 \text{ mol})(0{,}0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}}$$

$$= 3{,}92 \text{ L}$$

Kontrol H_2 hacminin O_2 hacminin iki katı olduğuna dikkat ediniz (Bakınız Şekil 18.8). Avogadro yasasına göre zaten böyle olması beklenir (aynı sıcaklık ve basınçta, hacim gazların mol sayılarıyla doğru orantılıdır.)

Alıştırma $MgCl_2$ eriyiği içeren bir elektrolitik hücreden 18 saatte sabit bir akım geçmektedir. Eğer bu sürede 4.8×10^5 g Cl_2 elde edilmişse devreden geçen akım kaç amperdir?

Anahtar Eşitlikler

$E^\circ_{\text{hücre}} = E^\circ_{\text{katot}} - E^\circ_{\text{anot}}$	(18.1)	Bir galvanik hücrenin standart emk'inin hesaplanması.
$\Delta G = -nFE_{\text{hücre}}$	(18.2)	Serbest enerji değişiminin hücrenin emk'i ile ilişkilendirilmesi.
$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{hücre}}$	(18.3)	Standart serbest enerji değişimi ile hücrenin standart emk'inin ilişkilendirilmesi.
$E^\circ_{\text{hücre}} = \frac{0{,}0257 \text{ V}}{n} \ln K$	(18.5)	Hücrenin standart emk'i ile denge sabiti arasındaki bağıntı.
$E^\circ_{\text{hücre}} = \frac{0{,}0592 \text{ V}}{n} \log K$	(18.6)	Hücrenin standart emk'i ile denge sabiti arasındaki bağıntı.
$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$	(18.8)	Standart olmayan koşullarda hücrenin emk'inin derişime bağlılığı.
$E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$	(18.9)	Standart olmayan koşullarda hücrenin emk'inin derişime bağlılığı.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Redoks tepkimeleri elektron transferini içerir. Redoks tepkimeleri iyon–elektron yöntemi kullanılarak denkleştirilebilir.
2. Bütün elektrokimyasal tepkimeler elektron transferini içerir ve bu nedenle redoks tepkimeleri olarak isimlendirilirler.
3. Galvanik bir hücrede elektrik kendiliğinden yani istemli olarak üretilir. Yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri anot ve katotta ayrı ayrı yürür ve elektronlar dış devreden akarlar.
4. Galvanik bir hücre iki kısımdan oluşur. Bunlar yarı–hücrelerdir ve her bir elektrottaki tepkimeler de, yarı–hücre tepkimelerdir. Tuz köprüsü, yarı–hücreler arasında iyonların akışına olanak sağlar.
5. Bir hücrenin emk'i iki elektrot arasındaki gerilimdir. Galvanik bir hücrede dış devreden elektronlar anottan

katoda doğru akarlar. Çözeltide anyonlar anoda doğru katyonlar katoda doğru hareket ederler.

6. 1 mol elektronun taşıdığı elektrik miktarı 96500 C'a eşittir.
7. Standart indirgenme potansiyelleri, yarı–hücre indirgenme tepkimelerinin göreceli olabilirliklerini göstermekte olup, ürünlerin oluşumunun, tepkime yönünün, ve çeşitli maddeler arasındaki redoks tepkimelerinin istemliliğini öngörmede kullanılabilir.
8. İstemli bir redoks tepkimesinde sistemin serbest enerjisindeki azalma sistem tarafından çevreye yapılan elektriksel iş veya $\Delta G = -nFE$'ye eşittir.
9. Bir redoks tepkimesi için denge sabiti, hücrenin standart elektrot tepkimesinden bulunabilir.
10. Nernst eşitliği standart olmayan koşullardaki tepken ve ürün derişimleri ile hücrenin emk'i arasındaki bağıntıyı verir.
11. Bir veya daha fazla galvanik hücreden oluşan piller güç kaynağı veya batarya olarak kullanılır. İyi bilinen bataryalardan bazıları Le clanché pili gibi kuru piller, civa batarya ve otomobillerde kullanılan kurşun akümülatör gibi bataryalardır. Yakıt hücreleri ise sürekli sağlanan tepkenlerden elektrik enerjisi üretirler.
12. Demirin paslanması gibi, metallerin korozyonu da bir elektrokimyasal olaydır.
13. Elektrolitik hücrede, bir dış kaynaktan sağlanan elektrik akımı, istemsiz bir kimyasal tepkimenin yürümesi için kullanılır. Oluşan ürün miktarı veya harcanan tepken miktarı, elektrotlarda aktarılan elektrik miktarına bağlıdır.

Anahtar Kelimeler

Anot, s. 818
Batarya, s. 834
Katot, s. 818
Hücre gerilimi, s. 819
Korozyon, s. 840
Elektrokimya, s. 815
Elektroliz, s. 843
Elektrolitik hücre, s. 843
Elektromotor kuvvet (emk) (E), s. 819
Faraday sabiti (F), s. 826
Yakıt hücresi, s. 837
Galvanik hücre, s. 818
Yarı–hücre tepkimesi, s. 818
Yarı–hücre tepkimesi, s. 818.
Nernst eşitliği, s. 830
Aşırı gerilim, s. 845
Standart emk ($E^\circ_{hücre}$), s. 821
Standart indirgenme potansiyeli, s. 820

Sorular ve Problemler

Redoks Eşitliklerinin Denkleştirilmesi

Problemler

18.1 Aşağıdaki redoks eşitliklerini iyon–elektron yöntemiyle denkleştiriniz.

(a) $H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O$ (asidik çözeltide)

(b) $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu^{2-} + NO + H_2O$ (asidik çözeltide)

(c) $CN^- + MnO_4^- \longrightarrow CNO^- + MnO_2$ (bazik çözeltide)

(d) $Br_2 \longrightarrow BrO_3^- + Br^-$ (bazik çözeltide)

(e) $S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$ (asidik çözeltide)

18.2 Aşağıdaki redoks eşitliklerini iyon–elektron yöntemiyle denkleştiriniz.

(a) $Mn^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow MnO_2 + H_2O$ (bazik çözeltide)

(b) $Bi(OH)_3 + SnO_2^{2-} \longrightarrow SnO_3^{2-} + Bi$ (bazik çözeltide)

(c) $Cr_2O_7^{2-} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Cr^{3+} + CO_2$ (asidik çözeltide)

(d) $ClO_3^- + Cl^- \longrightarrow Cl_2 + ClO_2$ (asidik çözeltide)

Galvanik Hücreler ve Standart Emk($E^\circ_{hücre}$)

Tarama Soruları

18.3 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: anot, katot, hücre gerilimi, elektromotor kuvvet, standart indirgenme potansiyeli

18.4 Bir galvanik hücrenin temel özelliklerini açıklayınız. Hücrenin iki bölmesi birbirinden neden ayrılmıştır?

18.5 Tuz köprüsünün işlevi nedir? Tuz köprüsünde ne tür bir elektrolit kullanılmalıdır?

18.6 Hücre şeması nedir? 1 M $Al(NO_3)_3$ çözeltisine daldırılan bir Al elektrot ve 1 M $AgNO_3$ çözeltisine daldırılan bir Ag elektrottan oluşan bir galvanik hücre için hücre şemasını yazınız.

18.7 Bölüm 4'de incelenen redoks tepkimelerindeki yarı tepkimelerle Kesim 18.2'de verilen yarı hücre tepkimeleri arasındaki fark nedir?

18.8 Bir Daniell pili (Şekil 18.1) bir kaç dakika çalıştıktan sonra, bir öğrenci pilin emk'nin düşmeye başladığını farkeder. Neden?

18.9 Çizelge 2.1'deki bilgileri kullanarak Faraday sabitini hesaplayınız.

18.10 Elektrokimyasal bir tepkimenin istemli olmasını standart emk ($E°_{hücre}$) ile açıklayınız.

Problemler

18.11 25°C'de Mg/Mg^{2-} ve Cu/Cu^{2+} yarı hücre tepkimelerini kullanan bir hücrenin standart emk'ni hesaplayınız. Standart hal koşulları altında yürüyen hücre tepkimesinin eşitliğini yazınız.

18.12 Ag/Ag^{-} ve Al/Al^{3-} yarı hücre tepkimelerini kullanan bir hücrenin emk'ni hesaplayınız. Standart hal koşulları altında yürüyen hücre tepkimesini yazınız.

18.13 Standart hal koşullarında Fe^{3+} iyonunun I^{-} iyonunu I_2'ye yükseltgeyip yükseltgeyemeyeceğini tahmin ediniz.

18.14 Standart hal koşullarında aşağıdaki maddelerden hangisi H_2O'yu $O_2(g)$'ye yükseltgeyebilir? $H^{+}(suda)$, $Cl^{-}(suda)$, $Cl_2(g)$, $Cu^{2+}(suda)$, $Pb^{2+}(suda)$, $MnO_4^{-}(suda)$ (asit içerisinde).

18.15 Aşağıdaki yarı tepkimelere göre,

$$MnO_4^{-}(suda) + 8H^{-}(suda) + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}(suda) + 4H_2O(s)$$

$$NO_3^{-}(suda) + 4H^{+}(suda) + 3e^{-} \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(s)$$

NO_3^{-} iyonlarının standart hal koşullarında Mn^{2-}'yi MnO_4^{-}'ye yükseltgeyip yükseltgemeyeceğini öngörünüz.

18.16 Aşağıdaki tepkimeler 25°C'de sulu çözeltide istemli midir? Bütün çözünen maddelerin başlangıç derişimlerinin 1 *M* olduğunu varsayınız.

(a) $Ca(k) + Cd^{2+}(suda) \longrightarrow Ca^{2+}(suda) + Cd(k)$

(b) $2Br^{-}(suda) + Sn^{2+}(suda) \longrightarrow Br_2(s) + Sn(k)$

(c) $2Ag(k) + Ni^{2-}(suda) \longrightarrow 2Ag^{+}(suda) + Ni(k)$

(d) $Cu^{+}(suda + Fe^{3-}(suda) \longrightarrow Cu^{2-}(suda) + Fe^{2+}(suda)$

18.17 Standart hal koşullarında aşağıdakilerden hangileri daha iyi yükseltgendir? (a) Br_2 veya Au^{3+}, (b) H_2 veya Ag^{+}, (c) Cd^{2+} veya Cr^{3+} (d) asidik çözeltide O_2 veya bazik çözeltide O_2.

18.18 Standart hal koşullarında aşağıdakilerden hangileri daha iyi indirgendir? (a) Na veya Li. (b) H_2 veya I_2 (c) Fe^{2+} veya Ag. (d) Br^{-} veya Co^{2+}.

18.19 $Sn^{2+} + X \rightarrow Sn + X^{2-}$ elektrokimyasal tepkimesinde $E°_{hücre} = 0{,}14$ V olarak veriliyor. X^{2-}/X yarı tepkimesi için $E°$ nedir?

18.20 Aşağıdaki hücrenin 25°C'de $E°_{hücre}$ değeri 1,54 V'dur.

$$U(k)\,|\,U^{3+}(suda)\,||\,Ni^{2+}(suda)\,|\,Ni(k)$$

U^{3+}/U yarı hücresi için standart indirgenme potansiyelini hesaplayınız.

Redoks Tepkimelerinin İstemliliği

Tarama Soruları

18.21 $\Delta G°$ ve K değerlerini, bir hücrenin standart emk'ne bağlayan eşitlikleri yazınız. Bütün terimleri açıklayınız.

18.22 Bir hücre tepkimesinin $E°$ değeri pozitif, diğer hücre tepkimesinin negatiftir. Hangi hücre tepkimesi dengede daha fazla ürünlerin oluşumu yönünde ilerler?

Problemler

18.23 25°C'de aşağıdaki tepkimenin denge sabiti nedir?

$$Mg(k) + Zn^{2+}(suda) \rightleftharpoons Mg^{2+}(suda) + Zn(k)$$

18.24 $Sr(k) + Mg^{2-}(suda) \rightleftharpoons Sr^{2+}(suda) + Mg(k)$

tepkimesinin 25°C'deki denge sabiti $2{,}69 \times 10^{12}$ dir. Buna göre Sr/Sr^{2-} ve Mg/Mg^{2-} yarı hücrelerinden oluşan hücrenin $E°$ değerini hesaplayınız.

18.25 Aşağıdaki tepkimelerin herbiri için standart indirgenme potansiyellerini kullanarak 25°C'daki denge sabitlerini bulunuz.

(a) $Br_2(s) + 2I^{-}(suda) \rightleftharpoons 2Br^{-}(suda) + I_2(k)$

(b) $2Ce^{4+}(suda) + 2Cl^{-}(suda) \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2Ce^{3-}(suda)$

(c) $5Fe^{2-}(suda) + MnO_4^{-}(suda) + 8H^{+}(suda) \rightleftharpoons Mn^{2+}(suda) + 4H_2O(k) + 5Fe^{3-}(suda)$

18.26 25°C'de aşağıdaki tepkimelerin $\Delta G°$ ve K_d değerlerini hesaplayınız.

(a) $Mg(k) + Pb^{2-}(suda) \rightleftharpoons Mg^{2-}(suda) + Pb(k)$

(b) $Br_2(s) + 2I^{-}(suda) \rightleftharpoons 2Br^{-}(suda) + I_2(k)$

(c) $O_2(g) + 4H^{+}(suda) + 4Fe^{2-}(suda) \rightleftharpoons 2H_2O(s) + 4Fe^{3-}(suda)$

(d) $2Al(k) + 3I_2(k) \rightleftharpoons 2Al^{3+}(suda) + 6I^{-}(suda)$

18.27 Standart hal koşullarında sulu çözeltide Ce^{4+}, Ce^{3+},Fe^{3+} ve Fe^{2+} arasında hangi tepkime kendiliğinden olacaktır? Tepkime için $\Delta G°$ ve K_d'yi hesaplayınız?

18.28 $Cu^{+}(suda) + e^{-} \longrightarrow Cu(k)$, tepkimesi için $E° = 0.52$ V olarak verilmektedir. Buna göre aşağıdaki tepkime için 25°C'de, $E°$, $\Delta G°$ ve K değerlerini hesaplayınız.

$$2Cu^{+}(suda) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + Cu(k)$$

Hücrenin Emk ($E_{hücre}$)'sı Üzerine Derişimin Etkisi

Tarama Soruları

18.29 Nernst eşitliğini yazınız ve bütün terimleri açıklayınız.

18.30 Belirli bir T sıcaklığında aşağıdaki tepkimeler için Nernst eşitliğini yazınız.

(a) $Mg(k) + Sn^{2+}(suda) \longrightarrow Mg^{2+}(suda) + Sn(k)$

(b) $2Cr(k) + 3Pb^{2+}(suda) \longrightarrow 2Cr^{3+}(suda) + 3Pb(k)$

Problemler

18.31 $[Zn^{2+}] = 0,25\ M$ ve $[Cu^{2+}] = 0.15\ M$? ise Zn/Zn^{2+} ve Cu/Cu^{2-} yarı hücresinden oluşan bir hücrenin 25°C'de potansiyeli nedir?

18.32 Aşağıdaki hücre tepkimeleri için $E°$, E ve ΔG'yi hesaplayınız.

(a) $Mg(k) + Sn^{2+}(suda) \longrightarrow Mg^{2+}(suda) + Sn(k)$: $[Mg^{2-}] = 0,045\ M$. $[Sn^{2-}] = 0.035\ M$

(b) $3Zn(k) + 2Cr^{3+}(suda) \longrightarrow 3Zn^{2+}(suda) + 2Cr(k)[Cr^{3+}] = 0,010\ M$. $[Zn^{2+}] = 0.0085\ M$

18.33 Zn/Zn^{2l} yarı hücresi ve SHE'dan oluşan hücrenin standart potansiyelini hesaplayınız. Eğer $[Zn^{2+}] = 0,45\ M$, $P_{H_2} = 2,0$ atm ve $[H^+] = 1.8\ M$ ise hücrenin emk'i nedir?

18.34 Pb^{2-}/Pb yarı hücresi ve $Pt/H^+/H_2$ yarı hücresinden oluşan bir hücrenin emk'i nedir? $[Pb^{2-}] = 0,10$ M, $[H^+] = 0,050\ M$ ve $P_{H_2} = 1,0$ atm'dir.

18.35 Şekil 18.1'e bakarak, $[Cu^{2-}]/[Zn^{2+}]$ oranı ne olduğunda aşağıdaki tepkime 25°C'de istemlidir?

$$Cu(k) + Zn^{2+}(suda) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + Zn(k)$$

18.36 Aşağıdaki derişim hücresinin emk'ini hesaplayınız.

$$Mg(k)\,|\,Mg^{2+}(0,24\ M)\,\|\,Mg^{2+}(0,53\ M)\,|\,Mg(k)$$

Bataryalar ve Yakıt Pilleri

Tarama Soruları

18.37 Birincil galvanik hücre (yeniden doldurulamayan) ile yeniden doldurulabilen (örneğin akümülatör) arasındaki farkları açıklayınız.

18.38 Elektrik üretmede, yakıt hücrelerinin klasik elektrik santrallerine göre üstünlüklerini ve eksikliklerini tartışınız.

Problemler

18.39 Hidrojen–oksijen yakıt pili Kesim 18.6'da açıklanmıştır. (a) 3 saat boyunca 8.5 A akım geçen bir elektrik motorunu çalıştırmak için, 25°C ve 155 atm basınçta depolanan H_2 gazının hacmi nedir? (b) Motoru çalıştırmak için 25°C'da 1,00 atm basınçta yakıt pilinden dakikada kaç litre hava geçirilmelidir? Havanın hacminin % 20'sinin oksijen olduğunu ve hücredeki oksijenin tamamının harcandığını varsayınız. Havanın diğer bileşenleri yakıt pili tepkimesine etki etmemektedir. İdeal gaz davranışının geçerli olduğunu varsayınız.

18.40 s. 838'de incelenen propan yakıt pilinin 25°C'deki standart emk'ni hesaplayınız. Propan için $\Delta G°_f = -23,5$ kJ/mol'dür.

Korozyon

Tarama Soruları

18.41 Somunlar ve civatalar da dahil olmak üzere çelik eşyalar ince bir kadmiyum tabakasıyla kaplanır. Kadmiyum tabakasının işlevini açıklayınız.

18.42 "Galvanize demir" çinko ile kaplanmış çelik levhadır. "Teneke" kutular ise kalayla kaplı çelik levhalardır. Bu kaplamaların işlevleri ile galvanize demir levhanın veya kalay tenekenin çizik yüzeyiyle temas eden elektrolit nedeniyle oluşan korozyon tepkimelerinin, elektrokimyasını tartışınız.

18.43 Yüzeyi kararmış gümüş Ag_2S içerir. Gümüş eşyaların bu kararması, NaCl gibi inert bir elektrolit çözeltı içeren alüminyum tavada bekletilerek giderilebilir. Bu işlemdeki elektrokimyasal ilkeyi açıklayınız. $Ag_2S(k) + 2e^- \rightarrow 2Ag(k) + S^{2-}(suda)$ yarı hücre tepkimesinin standart indirgenme potansiyeli –0,71 V'tur.]

18.44 Demirin paslanma eğilimi çözeltinin pH'ına nasıl bağlıdır?

Elektroliz

Tarama Soruları

18.45 Bir galvaniz hücre (Daniell pili gibi) ile bir elektrolitik hücre arasında ne fark vardır?

18.46 KNO_3'ın sulu çözeltisinin elektrolizini açıklayınız.

Problemler

18.47 Bir elektrottaki yarı tepkime

$$Mg^{2+}(\text{eriyik}) + 2e^- \longrightarrow Mg(k)$$

şeklinde veriliyor. Elektroda sağlanan 1.00 F elektrik ile kaç gram magnezyum elde edilir?

18.48 Ermiş baryum klorürün ($BaCl_2$) elektrolizinde (a) yarı tepkimeleri yazınız. (b) 30 dakikada 0.50 A'lik bir akımla elde edilen baryum metali kaç gramdır?

18.49 Yalnızca elektriğin fiyatını esas alarak, elektrolizle bir ton sodyum üretimi mi yoksa bir ton alüminyum üretimi mi daha ucuzdur?

18.50 Ermiş magnezyum klorürün elektroliziyle 1 ton Mg elde etmek için gerekli elektriğin maliyeti 155 $'dır. (a) 10,0 ton alüminyum. (b) 30.0 ton sodyum, (c) 50.0 ton kalsiyum elde etmek için elektrik fiyatı nedir?

18.51 Suyun elektrolizinde yarı tepkimelerden biri.

$$2H_2O\ (s) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(suda) + 4e^-$$

şeklindedir. Eğer 25°C ve 755 mmHg'da 0.076 L O_2 toplanırsa, çözeltiden kaç mol elektron geçer?

18.52 (a) 1 atm ve 25°C'de sulu H_2SO_4 çözeltisinden 0.84 L O_2 (b) erimiş NaCl'den 750 mmHg ve 20°C'da 1.50 L Cl_2 (c) erimiş $SnCl_2$'den 6.0 gram Sn eldesi için kaç mol elektron gerekir?

18.53 4.50 A'lik bir akımla $CuBr_2$ çözeltisine daldırılmış inert elektrotlarda 1.0 saatte elde edilen Cu ve Br_2 miktarlarını hesaplayınız.

18.54 Sulu $AgNO_3$ çözeltisinin belirli bir süredeki elektrolizinde 0,67g Ag toplanmaktadır. (a) Ag^1'nın indirgenme yarı tepkimesini yazınız. (b) Olası yükseltgenme yarı tepkimesi nedir? (c) Kullanılan elektrik miktarını kulon olarak hesaplayınız.

18.55 2,35 g metalik kobalt elde edilinceye kadar ergimiş $CoSO_4$'ten kararlı bir akım geçiriliyor. Kullanılan elektrik yükü kaç kulondur?

18.56 Seri bağlı iki elektrolitik hücreden 3,75 saatte sabit bir elektrik akımı geçiyor. Hücrelerden birinde $AgNO_3$, diğerinde $CuCl_2$ çözeltisi vardır. Bu sürede birinci hücrede 2.00 gram gümüş toplanmıştır. (a) İkinci hücrede toplanan bakır kaç gramdır? (b) Geçen akım kaç amperdir?

18.57 1.500×10^3 A'lik akımla, sulu NaCl elektroliti içeren elektroliz hücresinden, klorür gazının saatteki üretim (kg) hızı nedir? Cl^-'ün yükseltgenmesi için anodun verimi % 93.0'tür.

18.58 Elektrolizle krom kaplamada dikromat çözeltisine daldırılan cisimler için, tepkime (denkleştirilmemiş) aşağıdadır.

$$Cr_2O_7^{2-}(suda) + e^- + H^+(suda) \longrightarrow Cr(k) + H_2O(s)$$

25,0 A'lik bir akım uygulanarak yüzey alanı 0.25 m^2 olan bir otomobil tamponuna $1,0 \times 10^{-2}$ mm kalınlığında bir krom kaplama için kaç saat gerekir? (Kromun yoğunluğu 7.19 g/cm^3 tür)

18.59 Bir $CuSO_4$ çözeltisinden 0.369 g bakırın elektrolitik olarak biriktirilmesi için 25,0 dakika süreyle 0.750 A'lik bir akım geçirilmiştir. Bu bilgilerden bakırın mol kütlesini hesaplayınız.

18.60 Bir $CuSO_4$ çözeltisinden 304 saniye süreyle 3,00 A'lik akım geçirilerek 0,300 g bakır toplanmıştır. Faraday sabitinin değerini hesaplayınız.

18.61 Bir elektroliz deneyinde sulu $AgNO_3$ çözeltisi içeren hücrede 1,44 g Ag toplanmıştır. Aynı anda seri bağlı sulu XCl_3 çözeltisindeki hücrede X metalinden 0,120 g toplanmıştır. X'in mol kütlesini hesaplayınız.

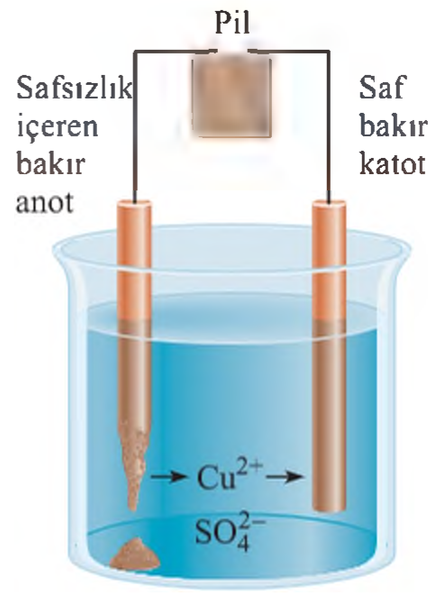
18.62 Suyun elektrolizindeki yarı tepkimelerden biri

$$2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

tepkimesidir. 25°C'da 782 mmHg da 0.845 L H_2 toplandığına göre çözeltiden kaç faradaylık elektrik geçer?

18.63 10,0 A'lik kararlı bir akım 10.0 dakika süreyle üç elektrolitik hücreden geçmektedir. 0,10 *M* $AgNO_3$, 0,10 *M* $Cu(NO_3)_2$ ve 0,10 *M* $Au(NO_3)_3$. Çözeltilerinde oluşan metallerin kütlelerini hesaplayınız.

18.64 Bakır metali endüstride aşağıdaki düzenlemeye göre elektrolitik olarak saflaştırılabilir: Anot saf olmayan Cu elektrottan katot ise saf Cu elektrottan yapılmıştır. Elektrotlar bir $CuSO_4$ çözeltisine daldırılmıştır. (a) Elektrotlardaki yarı hücre tepkimelerini yazınız. (b) 10 saat süreyle 20 A'lık akım geçmesinden sonra saflaştırılan Cu'ın kütlesini gram cinsinden bulunuz. (c) Zn, Fe, Au ve Ag gibi safsızlıkların elektrotlarda neden toplanmadıklarını açıklayınız.



Ek Problemler

18.65 25°C'de 1.00 L 1.0 *M* $ZnSO_4$ çözeltisine daldırılan çinko elektrot ve 1,00 L 1,00 *M* $CuSO_4$ çözeltisine daldırılan Cu elektrottan oluşan bir Daniell pilinden 10.0 A'lik kararlı bir çekiliyor. 1 saat sonraki $E^\circ_{hücre}$'i hesaplayınız. Hacmin sabit kaldığını kabul ediniz.

18.66 Bir bakır derişim hücresi, iki Cu elektrotun A ve B olarak işaretlenen iki $CuSO_4$ çözeltisine daldırılmasıyla oluşmuştur. 25°C'da bu iki çözeltinin ozmotik basınçları 48,9 atm ve 4,89 atm'dir. İyon çifti oluşumunun olmadığını varsayarak $E_{hücre}$ değerini hesaplayınız.

18.67 Aşağıdaki redoks tepkimelerinden her biri için (i) yarı tepkimeleri yazınız. (ii) toplam tepkimenin denkleştirilmiş eşitliğini yazınız. (iii) standart hal koşullarında tepkimeler hangi yönde kendiliğinden yürür:

(a) $H_2(g) + Ni^{2+}(suda) \longrightarrow H^+(suda) + Ni(k)$

(b) $MnO_4^-(suda) + Cl^-(suda) \longrightarrow Mn^{2+}(suda) + Cl_2(g)$ (asidik ortam)

(c) $Cr(k) + Zn^{2+}(suda) \longrightarrow Cr^{3+}(suda) + Zn(k)$

18.68 Fe^{2+} içeren bir çözeltinin 25.0 mL'sinin yükseltgenmesi için asidik çözeltide 0.0250 *M* $K_2Cr_2O_7$'den 26.0 mL gerekmektedir. Aşağıdaki eşitliği denkleştiriniz ve Fe^{2+} nin molar derişimini hesaplayınız.

$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

18.69 Asit yağmuru olayının başlıca nedeni, havada bulunan SO_2'dir. SO_2 derişimi standart bir permanganat çözeltisine karşı titrasyonla aşağıdaki gibi belirlenebilir.

$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

Eğer titrasyon için 7.37 mL 0.00800 *M* $KMnO_4$ çözeltisi gerekli ise hava örneğinde bulunan SO_2 kaç gramdır?

18.70 Seyreltik bir asit çözeltisinin aşırısında 0.2792 g demir filizi örneği çözülmüştür. Önce demirin tamamı Fe(II) iyonlarına dönüştürülmüş ve daha sonra Fe(III) iyonlarına yükseltgemek için 23.30 mL 0.0194 *M* $KMnO_4$ gerekmiştir. Filizdeki demirin kütlece yüzdesini hesaplayınız.

18.71 Bir hidrojen peroksit çözeltisinin derişimi, aşağıdaki denkleştirilmemiş tepkimeye göre asidik ortamda standart potasyum permanganat çözeltisine karşı titrasyonla kolayca belirlenebilir.

$$MnO_4^- + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + Mn^{2+}$$

(a) Yukarıdaki eşitliği denkleştiriniz. (b) H_2O_2 çözeltisinin 25.00 mL'sinin tamamen yükseltgenmesi için 36.44 mL 0.01652 *M* $KMnO_4$ çözeltisi gerektiğini göre, H_2O_2 çözeltisinin molaritesini hesaplayınız.

18.72 Okzalik asit ($H_2C_2O_4$) bazı bitki ve sebzelerde bulunur. (a) Asit çözeltisinde aşağıdaki eşitliği denkleştiriniz.

$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2$$

(b) Eğer eşdeğerlik noktasına ulaşmak için 1.00 g $H_2C_2O_4$ için 24.0 mL 0.0100 *M* $KMnO_4$ gerekirse örnekteki $H_2C_2O_4$'ün kütle yüzdesi nedir?

18.73 Aşağıdaki çizelgeyi tamamlayınız. Hücre tepkimesi istemli mi, istemsiz mi veya dengede midir? Belirtiniz.

E	ΔG	Hücre Tepkimesi
> 0		
	> 0	
$= 0$		

18.74 Kalsiyum oksalat (CaC_2O_4) suda az çözünür bir tuzdur ve bu özelliği kandaki Ca^{2+} iyonlarının miktarını belirlemede kullanılır. Bu işlemde, kandan izole edilen kalsiyum oksalat asitte çözünür ve Problem 18.72'de açıklandığı gibi standart $KMnO_4$ çözeltisine karşı titre edilir. Bir deneyde 10.0 mL'lik bir kan örneğinden ayrılan kalsiyum okzalatın titrasyonunda 9.56×10^{-4} *M* $KMnO_4$ çözeltisinden 24.2 mL gerekmiştir. Buna göre 1 mL kanda kaç mg kalsiyum vardır?

18.75 Aşağıdaki bilgilerden AgBr'ün çözünürlük çarpımını hesaplayınız.

$$Ag^+(suda) + e^- \longrightarrow Ag(k) \qquad E^\circ = 0{,}80\ V$$
$$AgBr(k) + e^- \longrightarrow Ag(k) + Br^-(suda) \qquad E^\circ = 0{,}07\ V$$

18.76 SHE ve $Ag^+(suda) + e^- \rightarrow Ag(k)$ tepkimesinin yer aldığı yarı hücrelerden oluşan bir galvanik hücre düşününüz. (a) Standart hücre potansiyelini hesaplayınız. (b) Standart hal koşullarında kendiliğinden (istemli) olan hücre tepkimesini yazınız? (c) Diğer bütün türler standart hal koşullarında tutulduğunda, hidrojen elektrottaki $[H^+]$ derişimi: (i) 1.0×10^{-2} *M* ve (ii) 1.0×10^{-5} *M* olduğunda hücre potansiyelini hesaplayınız. (d) Bu hücre düzenlemesine dayanarak bir pH metre tasarlayınız.

18.77 346 mL 0.100 *M* $AgNO_3$ çözeltisinde bir gümüş elektrot ve 288 mL 0.100 *M* $Mg(NO_3)_2$ çözeltisinde bir magnezyum elektrot daldırılarak bir galvanik hücre oluşturulmuştur. (a) 25°C'da hücrenin *E* değerini hesaplayınız. (b) Gümüş elektrotta 1.20 g gümüş toplanıncaya kadar akım oluştuğuna göre tam bu anda hücre potansiyeli, *E* değerini bulunuz.

18.78 Neden sulu NaCl çözeltisinin elektroliziyle klor gazının elde edilebildiğini, ancak sulu NaF çözeltisinin elektroliziyle flor gazının elde edilemediğini açıklayınız.

18.79 Aşağıdaki derişim hücresinin 25°C'daki emk(E)değerini hesaplayınız.

$$Cu(k)|Cu^{2+}(0{,}080\ M)||Cu^{2-}(1{,}2\ M)|Cu(k)$$

18.80 Leclanché pilinde katot tepkimesi şöyle verilir.

$$2MnO_2(k) + Zn^{2-}(suda) + 2e^- \longrightarrow ZnMn_2O_4(k)$$

Eğer başlangıçta hücrede 4.0 g MnO_2 varsa, Leclanché pili 0.0050 A'lık bir akımı kaç saat sağlayabilir, hesaplayınız.(Zn^{2+}iyonlarının aşırısının bulunduğunu varsayınız)

18.81 Örnek 18.8'de verilen elektrot tepkimelerini deneysel olarak doğrulamanız istenmektedir. Düzenek ve çözeltiye ilaveten, size biri mavi diğeri kırmızı iki turnusol kağıdı verilmektedir. Bu tepkimeleri ispatlamak için hangi basamakları izlersiniz?

18.82 Civa(I) iyonlarının çözeltide Hg^{+} şeklinde mi yoksa Hg_2^{2+} şeklinde mi bulunduğu uzun yıllar boyunca netlik kazanmamıştır. Bu iki olasılık arasındaki ayrımı belirlemek için aşağıdaki sistemi kurabiliriz.

$$Hg(s) \mid \text{çözelti A} \parallel \text{çözelti B} \mid Hg(s)$$

A çözeltisi litrede 0,263 g Civa(I) nitrat ve B çözeltisi litrede 2,63 g Civa(I) nitrat içermektedir. 18°C'da böyle bir hücrenin ölçülen emk(E) değeri 0.0289 V ise. Civa(I) iyonlarının hangi yapıda olduğu hakkında ne söyleyebilirsiniz?

18.83 Sulu bir KI çözeltisine bir kaç damla fenolftalein damlatılarak aşağıda görüldüğü gibi elektroliz ediliyor.



Anot ve katotta ne gözlediğinizi belirtiniz. (*İpucu:* Moleküler iyot suda az miktarda çözünür, ancak I^- iyonları varlığında kahverengi I_3^- iyonlarına dönüşür. Bakınız Problem 12.102)

18.84 1,56 g magnezyum metali parçası. 25°C'de 100.0 mL 0.100 *M* $AgNO_3$ çözeltisine konuyor. Dengede, çözeltideki $[Mg^{2+}]$ ve $[Ag^{+}]$ derişimlerini hesaplayınız. Tepkimeye girmeden kalan magnezyumun kütlesi nedir? Hacim sabit kalmaktadır.

18.85 Bakır ve çinko elektrotlar kullanarak oluşturulan bir galvanik hücrede, hangisinin katot hangisinin anot olabileceğini belirleyen bir deney tasarlayınız.

18.86 Asidik bir çözelti bakır elektrotlar kullanılarak elektroliz ediliyor. 1,18 A'lik sabit bir akım $1,52 \times 10^3$ saniye uygulanıyor ve bu işlem anotta 0,584 g'lık bir kayba neden oluyor. (a) Katotta üretilen gaz nedir ve bu gazın normal koşullardaki hacmı nedir? (b) Bir elektron yükü $1,6022 \times 10^{-19}$ C olarak verildiğine göre Avogadro sayısını hesaplayınız. Cu'ın Cu^{2-}'ye yükseltgendiğini varsayınız.

18.87 Al^{3+} iyonları içeren bir elektroliz deneyinde 0.352 A'lik bir akım kullanıldığında 60,2 g Al elde ediliyor. Elektroliz süresi kaç dakikadır?

18.88 Amonyağın yükseltgenmesini düşünürsek:

$$4NH_3(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(s)$$

(a) Bu tepkime için $\Delta G°$ değerini hesaplayınız. (b) Eğer bu tepkime bir yakıt hücresinde kullanılsaydı, standart hücre potansiyeli ne olurdu?

18.89 Altın(III) tuzu içeren sulu bir çözeltinin elektroliziyle katotta metalik altın toplanır ve anotta genellikle oksijen gazı çıkar. (a) Eğer katotta 19.26 g Au toplanırsa. 23°C ve 747 mmHg'da açığa çıkan O_2'nin hacmini (litre olarak) hesaplayınız. (b) 2.00 saatlik bir elektrolitik işlemdeki akım nedir?

18.90 Elektroliz deneyi yapan bir öğrenci iki elektrolitik hücreden aynı miktarda elektrik geçiriyor. Hücrelerden birinde gümüş tuzu, diğerinde altın tuzu bulunmaktadır. Belli bir süre sonra katotlarda 2,64 g Ag ve 1,61 g Au toplanıyor. Altın tuzunda altının yükseltgenme basamağı nedir?

18.91 Çok karlı ve soğuk iklimde yaşayan insanlara, kışın otomobillerini bıraktıkları garajlarını ısıtmaları önerilir. Bu önerinin elektrokimyasal temeli nedir?

18.92

$$2Hg^{2-}(suda) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2-}(suda) \quad E° = 0,92 \text{ V}$$
$$Hg_2^{2-}(suda) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(s) \quad E° = 0,85 \text{ V}$$

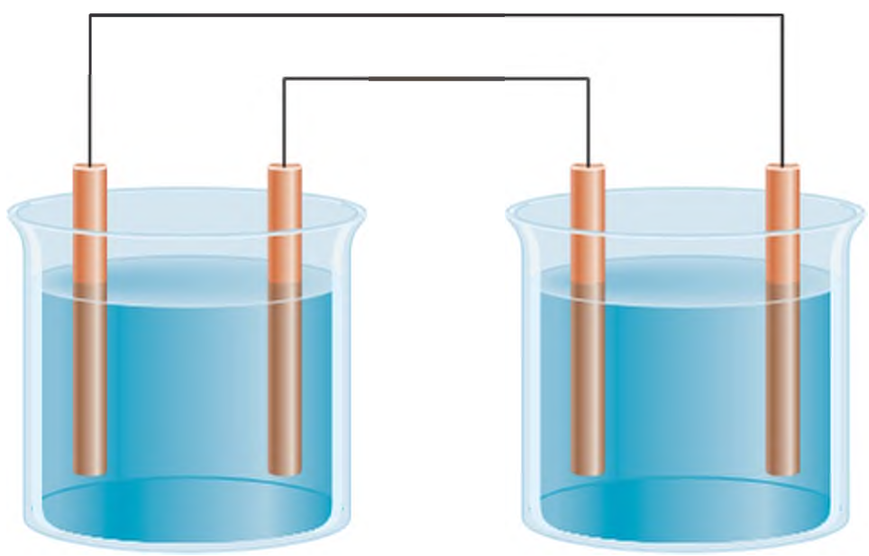
veriliyor. 25°C'da aşağıdaki tepkime için $\Delta G°$ ve K'yı hesaplayınız.

$$Hg_2^{2-}(suda) \longrightarrow Hg^{2+}(suda) + Hg(s)$$

(Son tepkime, bir *yarılma tepkimesine* örnektir. Yani bir yükseltgenme basamağındaki tür, hem indirgenmiş hem de yükseltgenmiştir.)

18.93 1.0 *M* $Fe(NO_3)_2$ çözeltisine daldırılan bir Fe elektrot ile 1.0 *M* $Sn(NO_3)_2$ çözeltisine daldırılan Sn elektrot'un $E_{hücre}$ değeri 0,30 V'dur. Aynı şekilde 1.0 *M* $Fe(NO_3)_2$ çözeltisine daldırılan bir Fe elektrot ile 1.0 *M* $Cr(NO_3)_3$ çözeltisine daldırılan Cr elektrottan oluşan galvanik hücre için $E°_{hücre} = 0.30$ V'tur. Sn^{2-}/Sn ve Cr^{3-}/Cr için Standart indirgenme potansiyelleri farklı olmasınına rağmen gözlenen bu durumu açıklayınız.

18.94



Galvanik hücre Elektrolitik hücre

Şekilde görüldüğü gibi galvanik bir hücre elektrolitik bir hücreyle bağlıdır. Elektrotları anot ve katot olarak işaretleyiniz. Elektronların teldeki hareketini ve çözeltideki katyon ve anyonların hareketini gösteriniz. Basit olsun diye galvanik hücre için tuz köprüsü gösterilmemiştir.

18.95 Flor (F_2) potasyum florür (KF) içeren sıvı hidrojen florürün (HF) elektroliziyle elde edilir. (a) Yarı hücre tepkimelerini ve toplam tepkimeyi yazınız. (b) KF kullanılmasının amacı nedir? (c) 502 A'lık bir akımla 15 saatlik elektrolizden sonra 24 °C ve 1,2 atm'de elde edilen F_2 hacmini litre olarak hesaplayınız.

18.96 300 mL NaCl çözeltisi 6.00 dakika süreyle elektroliz ediliyor. Eğer elektroliz sonrası çözeltinin pH'sı 12.24 ise, kullanılan ortalama akımı hesaplayınız.

18.97 Endüstride bakır elektrolizle saflaştırılır. Bu işlemde saf olmayan bakır anot, saf bakır ise katot olarak kullanılır ve elektrotlar $CuSO_4$ çözeltisine daldırılır. Elektroliz sırasında anottaki bakır çözeltiye Cu^{2-} halinde geçerken bu bakır iyonları katotta indirgenir. (a) Elektroliz işleminde yarı hücre tepkimelerini ve toplam tepkimeyi yazınız. (b) Anotta Zn ve Ag kirlilikleri olduğunu varsayınız. Elektroliz sırasında bu safsızlıklara ne olacağını açıklayınız. (c) 18.9 A'lik bir akımla 1,00 kg Cu elde etmek için kaç saat gerekir?

18.98 Platin tuzunun sulu çözeltisi 2,50 A'lik bir akımla 2.00 saat elektroliz ediliyor. Sonuç olarak katotta 9,09 g metalik Pt oluşuyor. Bu çözeltideki Pt iyonlarının yükünü hesaplayınız.

18.99 1.0 *M* $Mg(NO_3)_2$ içine daldırılan bir magnezyum elektrot ile 1.0 *M* $Cd(NO_3)_2$ çözeltisine daldırılan bir kadmiyum elektrottan oluşan bir galvanik hücre düşününüz. Bu hücre için $E°$ değerini hesaplayınız; katot, anot ve elektronun akış yönünü gösteren bir şema çiziniz.

18.100 Seyreltik sülfürik asit çözeltisi içeren bir hücreden 3,40 saat süreyle 6.00 A'lik bir akım geçmektedir. Anotta STP'de açığa çıkan O_2 gazı 4.26 L ise, bir elektronun yükünü kulon olarak hesaplayınız.

18.101 Altın derişik nitrik asit veya derişik hidroklorik asitte çözünmez. Ancak bu asitlerin karışımında (hacimce 1 kısım HNO_3 ve üç kısım HCl) çözünür. Bu karışıma *kral suyu* denir. (a) Bu tepkime için denkleştirilmiş eşitliği yazınız. *(İpucu:* Ürünler arasında $HAuCl_4$ ve NO_2 vardır.) (b) Burada HCl'nin işlevi nedir?

18.102 Çok kullanılan galvanik hücrelerin neden 1,5 V ile 2,5 V arasındaki değerden daha fazla gerilim veremediklerini açıklayınız. 5 V veya daha fazla bir gerilim üretebilen galvanik hücreleri geliştirebilme şansı nedir?

18.103 Aşağıdaki çizelgede çeşitli yarı tepkimenin standart indirgenme potansiyelleri görülmektedir.

Yarı tepkimeler	$E°$ (V)
$A^{2+} + 2e^- \longrightarrow A$	−1,46
$B_2 + 2e^- \longrightarrow 2B^-$	0,33
$C^{3+} + 3e^- \longrightarrow C$	1,13
$D^+ + e^- \longrightarrow D$	−0,87

(a) En kuvvetli yükseltgen ve en kuvvetli indirgen madde hangisidir (b) Hangi maddeler B_2 tarafından yükseltgenebilir? (c) Hangi maddeler B^- tarafından indirgenebilir? (d) Standart hal koşullarında, 2,59 V'luk bir gerilim veren hücre için toplam eşitliği yazınız.

18.104 Aşağıda iki bölümden oluşan bir derişim hücresini düşününüz: Cl_2 (0,20 atm) | Cl^-(1.0 *M*) ve Cl_2 (2.0 atm) | Cl^-(1.0 *M*). İnert elektrotlar olarak platin kullanılmaktadır. Bu hücre için bir hücre şeması çiziniz ve 25°C'da hücrenin emk(E) değerini hesaplayınız.

18.105 25°C'da doymuş gümüş okzalat ($Ag_2C_2O_4$) çözeltisine bir gümüş çubuk ve SHE daldırılıyor. Ag çubuk ve SHE arasında ölçülen potansiyel farkı 0,589 V'tur ve Ag çubuk pozitiftir. Gümüş okzalat için çözünürlük çarpımı sabitini hesaplayınız.

18.106 Çinko amfoterik bir metaldir, yani hem asitler hem de bazlarla tepkime verir. Aşağıdaki tepkimenin standart indirgenme potansiyeli –1,36 V'tur.

$$Zn(OH)_4^{2-}(suda) + 2e^- \longrightarrow Zn(k) + 4OH^-(suda)$$

Aşağıdaki tepkimenin oluşum sabitini (K_{ol}) hesaplayınız.

$$Zn^{2-}(suda) + 4OH^-(suda) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(suda)$$

18.107 Çizelge 18.1'deki verileri kullanarak, hidrojen peroksidin asidik ortamda yarılma tepkimesi verip vermeyeceğini belirtiniz.

18.108 X ve Y gibi iki metalin standart indirgenme potansiyelleri (işaretleri dikkate alınmadan) şöyledir.

$$Y^{2+} + 2e^- \longrightarrow Y \qquad |E°| = 0,34\ V$$
$$X^{2+} + 2e^- \longrightarrow X \qquad |E°| = 0,25\ V$$

|| gösterimi sadece $E°$ değerlerinin büyüklüklerini göstermek içindir, işaretini göstermez. X ve Y yarı hücreleri birbirlerine bağlandığında elektronlar X'den Y'ye akar. X, SHE ile bağlandığında ise elektronlar X'ten SHE'ye akar. (a) Yarı tepkimelerin $E°$ değerleri pozitif mi yoksa negatif midir? (b) X ve Y'den oluşan bir hücrenin standart emk'i nedir?

18.109 Bir galvanik hücre şöyle kurulmuştur. 1,0 *M* Sn^{2+} ve 1.0 *M* Sn^{4+} içeren yarı hücrelerden birine, platin tel daldırılmıştır. Diğer yarı hücredeki 1,0 *M* Tl^+ çözeltisine ise talyum çubuk daldırılmıştır. (a) Yarı hücre tepkimelerini ve toplam tepkimeyi yazınız. (b) 25°C'daki denge sabiti nedir? (c) Eğer Tl^+ derişimi on kat artırılırsa, hücre gerilimi ne olur? ($E°_{Tl^+/Tl} = -0,34$ V.)

18.110 Çizelge 18.1'de Au^{3+} için standart indirgenme potansiyeli verilmiştir:

$$Au^+(suda) + e^- \longrightarrow Au(k) \qquad E° = 1,69\ V$$

Buna göre şu soruları cevaplayınız. (a) Altın havada neden kararmaz? (b) Aşağıdaki yarılma tepkimesi istemli midir?

$$3Au^{+}(suda) \longrightarrow Au^{3+}(suda) + 2Au(k)$$

(c) Altın ve flor gazı arasındaki tepkimeyi tahmin ediniz.

18.111 Çok az miktardaki civanın mideye inmesinin çok da zararlı olmadığı düşünülür. Mide suyu, hidroklorik asit yerine nitrik asit olsaydı, yinede aynı şey söylenebilir miydi?

18.112 Hem Fe^{2+} hem de Fe^{3+} iyonları içeren 25,0 mL'lik bir çözelti, seyreltik sülfürik asitte hazırlanan 23,0 mL 0,0200 *M* $KMnO_4$ ile titre ediliyor. Titrasyonda Fe^{2-} iyonlarının tamamı Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenmektedir. Daha sonra çözelti Zn metali ile etkileştirilerek Fe^{3-} iyonlarının hepsi Fe^{2+} iyonlarına dönüştürülüyor ve yapılan ikinci titrasyonda Fe^{2-} iyonlarını Fe^{3-} iyonlarını yükseltgemek için çözeltiye aynı $KMnO_4$ çözeltisinden 40,0 mL eklemek gerekiyor. Başlangıçtaki çözeltide bulunan Fe^{2+} ve Fe^{3+}'ün molar derişimleri nedir?

18.113 Şekil 18.1'deki Daniell piline baktığımızda anot pozitif, katot negatif olarak görünmektedir (elektronlar anottan katoda akar). Çözeltideki anyonlar anoda doğru hareket etmektedir; bu da anyonların artı yüklenmesi demektir. Anot aynı anda hem eksi hem de artı olamayacağına göre bu çelişkili duruma bir açıklama getiriniz.

18.114 Çizelge 18.1'deki verileri kullanarak 25°C'de H_2O_2'nin yarılma tepkimesinin:

$$2H_2O_2(suda) \longrightarrow 2H_2O(s) + O_2(g)$$

istemli olduğunu gösteriniz.

18.115 A ve B ile verilen iki elektrolitik hücre düşününüz. A hücresi 0,20 *M* $CoSO_4$ çözeltisi ve platin elektrottan oluşmaktadır. B hücresinin A hücresinden farkı sadece kobalt metalinin elektrot olarak kullanılmasıdır. Her iki hücreden 1 saatte 0,20 A'lik akım geçmektedir. (a) Bu hücreler için yarı hücre tepkimeleri ve toplam hücre tepkimesini yazınız. (b) Her bir hücrede anot ve katotta oluşan ürünlerin miktarını gram cinsinden hesaplayınız.

18.116 Bir galvanik hücrede 1 *M* $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine bir Mg elektrot daldırılmıştır, diğer elektrot ise 1 *M* $X(NO_3)_2$ çözeltisine daldırılan X metalidir. Bu galvanik hücre için $E^{\circ}_{hücre}$'ın dört değeri aşağıda verilmiştir. Her bir durumda Çizelge 18.1'den yararlanarak X metalini belirleyiniz. (a) $E^{\circ}_{hücre}$ = 2.12 V, (b) $E^{\circ}_{hücre}$ = 2,24 V, (c) $E^{\circ}_{hücre}$ = 1,61 V, (d) $E^{\circ}_{hücre}$ = 1,93 V.

18.117 Bir otomobilin kurşun akümülatöründeki sülfürik asit derişimi belli bir zaman periyodu sonunda kütlece % 38'den (yoğunluk = 1.29 g/mL) % 26'ya (yoğunluk = 1.19) düşmektedir. Asıt hacminin 724 mL'de sabit kaldığını varsayarak (a) Akümülatörün sağladığı toplam yükü kulon olarak hesaplayınız. (b) 22.4 A'lik bir akım kullanarak akümülatörün yeniden doldurulması, yani sülfürik asidin ilk derişimine gelmesi için kaç saat gerekir?

18.118 Standart olmayan koşullarda çalışan bir Daniell pilini düşününüz. Hücre tepkimesi 2 katsayısı ile çarpılırsa Nernst eşitliğinde aşağıdakilerden her biri nasıl etkilenir? (a) E, (b) E° (c) Q, (d) ln Q ve (e) n?

18.119 Şekil 18.18'de gösterilene benzer bir elektroliz hücresi kurulmuştur, ancak tek fark elektrolit çözeltisi olarak 0.1*M* $MgCl_2(suda)$ kullanılmıştır. Bu koşullar altında bir elektrottan gaz çıkışı; diğer elektrotta da çok soluk yeşil gaz yaklaşık olarak eşit hacimde çıkmaktadır. (a) Bu elektrotlarda oluşan gazlar nedir? Her bir elektrot için denkleşmiş yarı tepkimeleri yazınız. Normal olarak beklenen sonuçlardan farklı bir durum varsa söyleyiniz.

18.120 H^{+} derişimi artırılırsa, F_2 daha kuvvetli bir yükseltgen olabilir mi? Yorumlayınız.

18.121 Son yıllarda elektrikle çalışan arabalar çok ilgi çekmektedir. Elektrikle çalışan arabaları içten yanmalı motorla çalışan otomobillerle karşılaştırarak bazı üstünlük ve eksikliklerini sıralayınız.

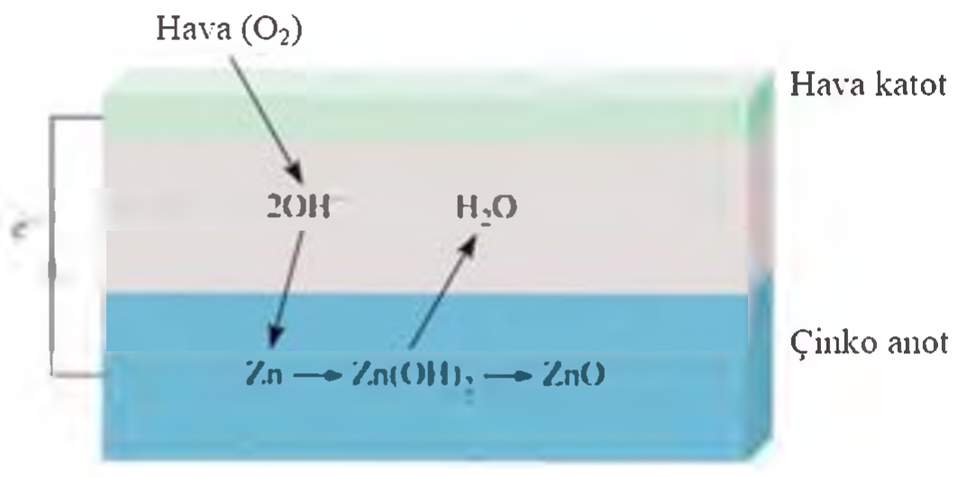
18.122 25°C'de aşağıdaki tepkimenin dengede kalması için gerekli olan H_2 basıncını atmosfer olarak hesaplayınız.

$$Pb(k) + 2H^{+}(suda) \rightleftharpoons Pb^{2+}(suda) + H_2(g)$$

$[Pb^{2+}]$ = 0,035 *M* ve çözelti pH = 1,60'a tamponlanmıştır.

18.123 Bir magnezyum şeridi parçası ile bakır bir tel bir beherde 0,1 *M* HCl çözeltisine kısmen daldırılmıştır. Metaller, başka bir metal tel aracılığıyla dışarıdan birleştirilmiştir. Mg ve Cu yüzeylerinde kabarcıklar çıktığı gözlenmektedir. (a) Metallerde meydana gelen tepkimelerin eşitliklerini yazınız. (b) Cu'ın Cu^{2+} iyonuna yükseltgenmediğini gösterecek hangi görsel kanıtlar vardır? Belirtiniz. (c) Bir aşamada behere NaOH çözeltisi eklenerek HCl çözeltisi nötralleştiriliyor. Daha fazla NaOH eklenmesi halinde beyaz bir çökelek oluşuyor. Bu nedir?

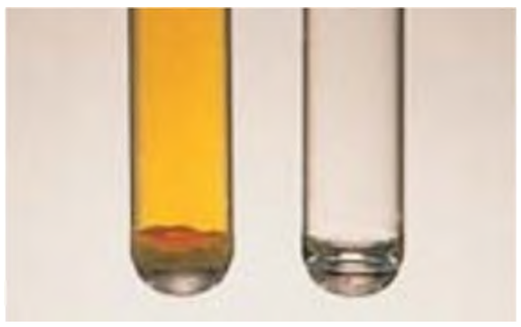
18.124 Çinko–hava pili elektrikli arabalarda büyük ümit vadeder, çünkü bu hücre hafiftir ve yeniden yüklenebilir.



Toplam dönüşüm tepkimesi şöyledir: $Zn(k) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(k)$ (a) Çinko–hava elektrotlarda yarı tepkimeleri yazınız ve 25°C'de hücrenin standart emk değerini hesaplayınız. (b) Oksijenin

kısmi basıncının 0,21 atm olduğu gerçek çalışma koşullarında emk değerini hesaplayınız. (c) Çinko elektrodun enerji yoğunluğu (1 kg metalden elde edilebilen enerji, kJ) nedir? (d) Çinko–hava pil sisteminden $2,1 \times 10^5$ A'lik akım geçtiğinde, pile saniyede sağlanan havanın hacmi kaç litredir? Sıcaklığın 25°C, oksijenin kısmi basıncının 0,21 atm olduğunu varsayınız.

18.125 Civanın (a) 1 *M* HCl ve (b) 1 *M* HNO_3 ile tepkimesi için $E°$ değerini hesaplayınız. Standart hal koşullarında hangi asit Hg'yı Hg_2^{2+}'ye yükseltger? Aşağıda gösterilen tüplerden hangisinde HCl ve Hg, hangisinde HNO_3 ve Hg bulunduğunu belirleyiniz.



18.126 Bütün alkali metaller su ile tepkime verdiklerinden, bu metallerin standart indirgenme potansiyellerini örneğin çinkoda olduğu gibi doğrudan ölçmek mümkün değildir. Dolaylı bir yöntem olarak aşağıdaki varsayımsal tepkime düşünülebilir.

$$Li^+(suda) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow Li(k) + H^+(suda)$$

Bu bölümde verilen termodinamik eşitlikleri ve Ek 3'de verilen termodinamik verileri kullanarak 298 *K*'de $Li^+(suda) + e^- \longrightarrow Li(k)$ için $E°$ değerini hesaplayınız. Bulduğunuz sonucu Çizelge 18.1'de verilen değerle karşılaştırınız (Faraday sabiti için son sayfaya bakınız.).

18.127 Mg/Mg^{2+} ve Cu/Cu^{2+} yarı hücrelerinden oluşan bir galvanik hücre 25°C'da standart hal koşullarında çalışmaktadır ve hücrenin her bölmesi 218 mL'dir. Hücre 31,6 saatte 0.22'A lik akım vermektedir. Biriktirilen Cu kaç gramdır? Kalan $[Cu^{2+}]$ nedir?

18.128 Aşağıda verilen standart indirgenme potansiyellerinden 25°C'da K_{su}'yu hesaplayınız.

$$2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E° = 0,00\ V$$
$$2H_2O(s) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(suda) \qquad E° = -0,83\ V$$

18.129 Elektrik üretiminde, her ikiside yakıta dayalı olan, hidrojen–oksijen yakıt hücresi (pili) ile kömür–yakan elektrik santralinin artılarını ve eksilerini karşılaştırınız.

18.130 Kurşun akümülatörler, amper saat ile belirtilirler. (a) 1 A saat = 3600 C olduğunu gösteriniz. (b) Bir akümülatörde kurşun anotların toplam kütlesi 406 g'dır. Akümülatörün maksimum kuramsal kapasitesini amper saat olarak hesaplayınız. Gerçekte bu kadar büyük bir enerjiyi akümülatörden niçin alamadığınızı açıklayınız *(İpucu:* Kurşunun tamamının elektrokimyasal tepkimede kullanıldığını varsayınız ve s. 835'deki elektrot tepkimelerini gözönüne alınız.) (c) Akümülatör için ve $\Delta G°$'ı hesaplayınız.

18.131 Eşitlik (17.10) ve (18.3)'i kullanarak Daniell pilinin 25°C ve 80°C'daki emk değerlerini hesaplayınız. Sonuçları yorumlayınız. Sapmalar için kullanılan varsayımlar nedir? (*İpucu* Ek 3'teki termodinamik veriler gerekir.)

18.132 Bir inşaat şirketi, 40 m uzunluğunda ve 0.900 m yarıçapında demir menfezi (uzun bir silindirik tüp) yeraltına yerleştirmektedir. Korozyonu önlemek için menfez galvanize olmalıdır. Bu işlemde uygun boyutta demir levha Zn^{2+} iyonları içeren elektrolitik bir hücreye katot olarak, grafit ise anot olarak bağlanarak temas ettiriliyor. Uygulanan gerilim (voltaj) 3.26 V, işlemdeki etkinlik yüzde 95 ise 0.200 mm kalınlığında bir tabakanın birikmesi için elektriğin maliyeti nedir? 1 W = 1 J/saniye, Zn'un yoğunluğu 7,14 g/cm^3 ve her kilowatt saat(kWh) için elektriğin fiyatı 0,12 $'dır.

18.133 9.00×10^2-mL 0.200 *M* MgI_2 elektroliz ediliyor. Sonuçta katotta hidrojen gazı, anotta iyot çıkıyor. 20°C ve 779 mm Hg'da toplanan hidrojenin hacmi 1.22×10^3 mL'dir. a) Bu işlemde harcanan yükü kulon olarak hesaplayınız. b) 7.55 A bir akım kullanılırsa elektroliz süresi (dakika) olarak nedir? c) İşlemde beyaz bir çökelek oluşmuştur. Bu nedir ve kütlesi gram cinsinden nedir? Çözeltı hacminin sabit olduğunu varsayınız.

18.134 Aşağıda standart indirgenme potansiyelleri verilmiştir.

$$Fe^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Fe(k) \qquad E° = -0,44\ V$$
$$Fe^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow Fe^{2-}(suda) \qquad E_2° = 0,77\ V$$

yarı hücre tepkimesinin standart indirgenme potansiyelini hesaplayınız.

$$Fe^{3+}(suda) + 3e^- \longrightarrow Fe(k) \qquad E_3° = ?$$

18.135 Bir galvanik hücre 25.0 mL 0.20 *M* $CuSO_4$ çözeltisine bir bakır tel parçasının daldırılmasıyla ve 25.0 mL 0.20 *M* $ZnSO_4$ çözeltisine bir çinko daldırılmasıyla oluşmuştur. a) 25° C da hücrenin emk'ini hesaplayınız ve derişik NH_3 çözeltisinin az miktarının (i) $CuSO_4$ çözeltisine ve (ii) $ZnSO_4$ çözeltisine eklenmesiyle neler olacağını öngörünüz. Her bir bölmedeki hacmin 25.0 mL'e sabit kaldığını varsayınız. b) Bir başka deneyde 25.0 mL 3.00 *M* NH_3 çözeltisi $CuSO_4$ çözeltisine ekleniyor. Hücrenin emk'i 0.68 V ise $Cu(NH_3)_4^{2-}$'ün oluşum sabiti (K_{ol}) değerini hesaplayınız.

18.136 298 *K*'de aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.

$$Zn(k) + Cu^{2-}(suda) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + Cu(k)$$

18.137 Gümüş bir kaşık üzerindeki kararmayı (Ag_2S) uzaklaştırmak için bir öğrenci aşağıdaki adımları uygulamıştır. Önce su ile dolu büyük bir tavaya kaşığı koymuş, böylece kaşık tamamen daldırılmış durumdadır. Sonra kolayca çözünen kabartma tozundan (sodyum bikarbonat) birkaç yemek kaşığı eklenmiştir. Son olarak da kaşıkla temas eden tavanın altına alüminyum folyo yerleştirmiş ve sonra çözeltiyi yaklaşık 80°C'a kadar ısıtmıştır. Birkaç dakika sonra kaşık çıkarılmış ve soğuk suyla çalkalanmıştır. Karartı uzaklaşmış ve kaşık önceki parlak görünümünü yeniden almıştır. a) Bu işlemin elektrokimyasal temelini eşitliklerle açıklayınız. b) $NaHCO_3$ yerine NaCl eklenseydi de aynı sonuç elde edilirdi? (çünkü her iki bileşik kuvvetli elektrolittir).$NaHCO_3$ kullanmanın üstünlüğü nedir? (*İpucu:* Çözeltinin pH'ını göz önüne alınız.) c) Çözeltiyi ısıtmanın amacı nedir? d) Bazı ticari karartı gidericiler akışkan olarak seyreltik HCl'yi (veya pasta) içerirler. Kaşığı akışkanla ovmak da karartıyı uzaklaştırır. Bu işlemi kullanmanın yukarıdaki işlemle karşılaştırıldığında iki sakıncasını belirtiniz.

18.138 Oksijen varlığında, topraktaki nitrit iyonu (NO_2^-) *Nitrobacter agilis* tarafından nitrat iyonuna (NO_3^-) yükseltgenir. Yarı indirgenme tepkimeleri aşağıdadır.

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow NO_2^- + H_2O \quad E° = 0{,}42\ V$$
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \quad E° = 1{,}23\ V$$

Yükseltgenen nitritin molü başına, ATP sentezinin verimini hesaplayınız. (*İpucu:* Kesim 17.7'ye bakınız.)

18.139 Bir elektroliz hücresi için, 2.0 *M* $Co(NO_3)_2$ çözeltisine daldırılan Co elektrot ve 2,0 *M* $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine daldırılan Mg elektrottan oluşan hücre şeması şekilde görülmektedir. a) Anot ve katodu işaretleyiniz ve yarı hücre tepkimelerini gösteriniz. Güç kaynağının uçlarını da (+ veya –) ile işaretleyiniz. b) Tepkimenin yürümesi için en az voltaj nedir? c) 2,0 saat süre ile 10 A'lik bir akım geçtikten sonra güç kaynağının yerine bir voltmetri konuluyor ve elektrolitik hücre galvanik hücre olarak çalışıyor. $E°_{hücre}$ değerini hesaplayınız. Bölmelerde hacmin 1,0 L olarak sabit kaldığını varsayınız



18.140 Flor gazı oldukça reaktif olup, su molekülleriyle etkileşerek HF ve diğer ürünler oluşturur. Problem 18.126'daki işlemi izleyerek Çizelge 18.1'de gösterildiği gibi flor için standart indirgenmenin dolaylı olarak nasıl belirlenebileceğini gösteriniz.

18.141 Galvanik bir derişim hücresinin şemasını gösteriniz. Her bölmede $Co(NO_3)_2$ çözeltisine daldırılmış Co elektrot vardır. Bölmelerdeki derişimler 2,0 *M* ve 0,10 *M*'dır. Anot ve katot bölmelerini işaretleyiniz. Elektronun akış yönünü gösteriniz. a) 25°C'de $E_{hücre}$'yi hesaplayınız. b) $E_{hücre}$ değeri 0.020 V'a düştüğünde bölmelerdeki derişimler ne olur? Her bölmede hacmin 1,00 L'de sabit kaldığını varsayınız.

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

18.142 Galvanik hücrelerin emk değeri sıcaklıkla değişir (artar veya azalır). Eşitlik (18.3)'den başlayarak $E°_{hücre}$'yi $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ terimleri cinsinden ifade ediniz. Bir Danielle hücresinin sıcaklığının artmasıyla $E°_{hücre}$ artar mı yoksa azalır mı, tahmin ediniz. $\Delta H°$ ve $\Delta S°$'ın sıcaklıkla değişmediğini varsayınız.

18.143 Bir derişim hücresinde iki bölmedeki derişimler eşit olduğunda hücrenin çalışması durur. Bu durumda derişim değişmeksizin diğer parametreleri ayarlayarak derişim hücresi çalışabilir mi? Açıklayınız.

18.144 Aşağıdaki tepkimeye göre, bir arabanın sodyum hidroksit çözeltisi ve alüminyum meşrubat teneke kutularının tepkimesiyle oluşan hidrojenden güç olarak çalışabileceği öne sürülmektedir.

$$2Al(k) + 2OH^-(suda) + 6H_2O(s) \longrightarrow 2\,Al(OH)_4^-(suda) + 3H_2(g)$$

Bir depo benzinde bulunan kimyasal enerjinin aynı miktarını sağlamak için kaç tane meşrubat teneke kutusu gerekir? Bölüm 21'deki aluminyumun geri kazanılması ile ilgili "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasını okuyunuz (s. 952). Alüminyum kutular ile

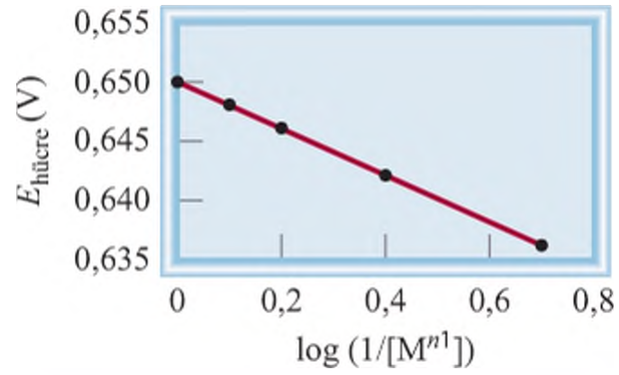
bir arabanın çalıştırılmasının ekonomik maliyetini ve çevre üzerindeki etkisini yorumlayınız.

18.145 2A'lik sabit bir akım uygulayarak, $AgNO_3$ çözeltisine daldırılan bir çay kaşığının gümüşle ne kadar sürede kaplanacağını tahmin ediniz.

18.146 Standart hidrojen elektrot ve aşağıdaki yarı hücre tepkimesi,

$$M^{n+}(suda) + ne^- \longrightarrow M(k)$$

ile oluşturulan bir hücrenin potansiyelleri çeşitli $M^{n+}(suda)$ derişimlerine karşı ölçülmüş, elde edilen grafik aşağıda verilmiştir. Yarı hücre tepkimesi için n değeri nedir?



Alıştırmaların Cevapları

18.1 $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$.
18.2 Hayır. **18.3** 0.34 V. **18.4** 1×10^{-42}.
18.5 $\Delta G^\circ = -4.1 \times 10^2$ kJ/mol. **18.6** Evet. $E = +0.01$ V.
18.7 0,38 V. **18.8** Anot, O_2; katot, H_2.
18.9 2.0×10^4 A.

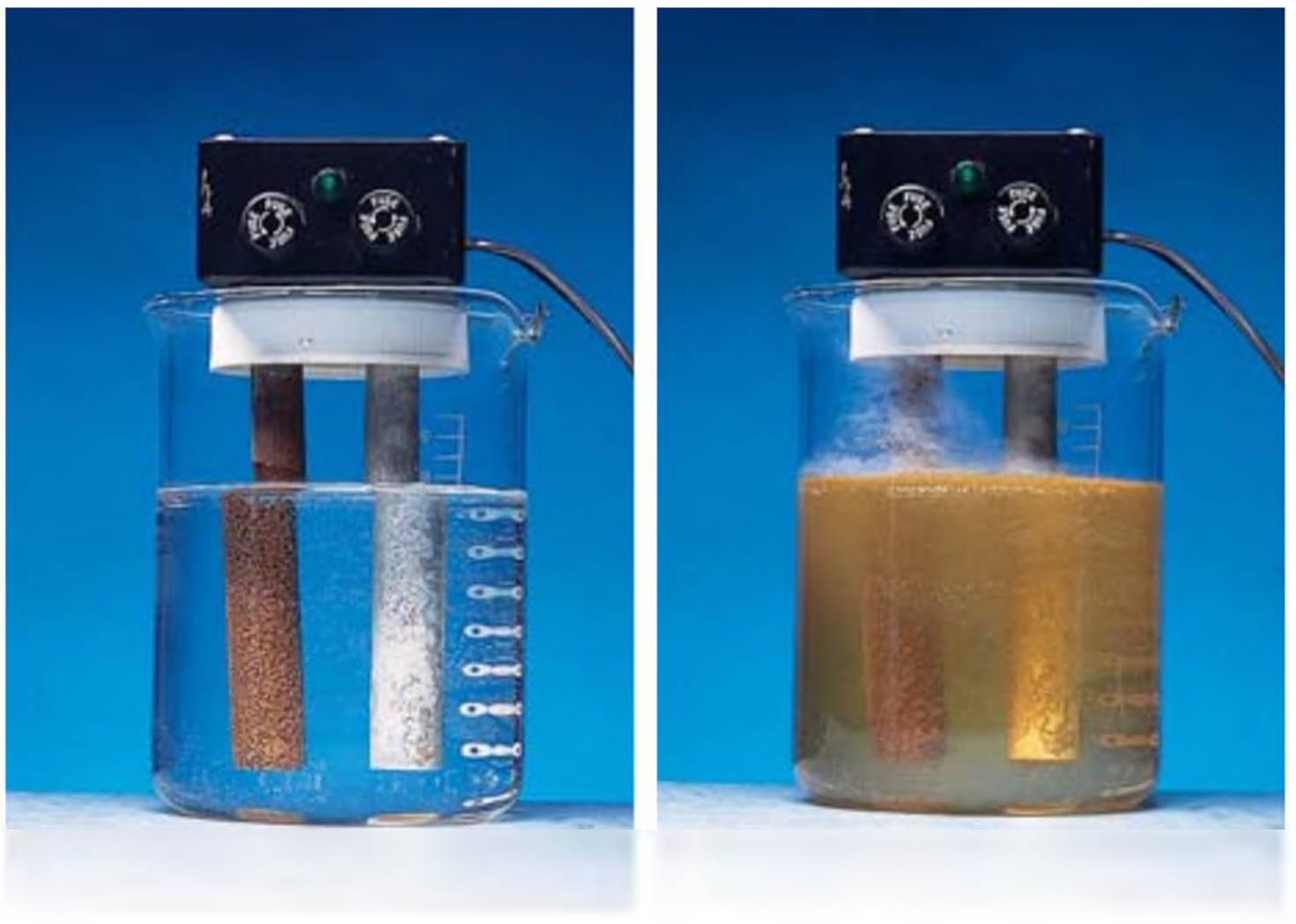
Kirli Su[†]

Satıcı ikna edici ve kararlıydı.
"İçtiğiniz suda neler olduğunun farkında mısınız?" diye sordu Tom'a.

Tom daha yanıtını veremeden satıcı sözlerine devam etti: "İzin verirse size göstereyim" dedi. Önce mutfak musluğundan bir bardak su doldurdu. Ardından üzerinde bir çift sonda ve bir ampul bulunan elektrikli bir cihaz çıkardı. Cihaz, standart bir iletkenlik test cihazını andırıyordu. Sondaları suyun içine daldırır daldırmaz ampul parlak bir şekilde yanmaya başladı. Satıcı, daha sonra başka bir bardağa üzerinde "damıtılmış su" yazan bir kavanozdan bir miktar su koydu. Bu defa sondaları suya daldırdığında ampul yanmadı.

Satıcı, zafer kazanmış edasıyla Tom'a doğru bakarak "Peki, aradaki farkı açıklayabilir misiniz?" diye sordu. "Tabii ki" dedi Tom ve uzun yıllar önce lisede yaptığı bir deneyi hatırlayarak şöyle dedi "musluk suyu ampulün yanmasına neden olan mineralleri içerir . . . ."

[†]Şu kaynaktan izin alınarak uyarlanmıştır:"Tainted Water," by Joseph J. Hesse, CHEM MATTERS, February, 1988, p. 13.Copyright 1988 American Chemical Society.



Elektrotları musluk suyuna daldırılmış çöktürücü cihazı. Solda: elektroliz başlamadan önce.Sağda: elektroliz başladıktan 15 dakika sonra.

"Aynen" diye araya girdi satıcı. "Ancak tüm ülkenin boğazından geçen suyun ne kadar zararlı hale geldiğini fark ettiğinizden emin değilim." *"Damıtılmış Su Mucizesi"* başlıklı bir kitapçığı Tom'un eline tutuşturdu.

"Mineral Birikintileri Kalp Rahatsızlıklarına Yol Açabiliyor" başlıklı bölümü okuyun lütfen dedi Tom'a. Satıcı konuşmaya devam etti "Musluk suyu berrak görünebilir ancak yine de çözünmüş mineralleri içerdiğini biliyoruz. Çoğunun fark etmediği şey. sağlığımız açısından zararlı olan ve gözle görünmeyen diğer maddeleri içerdiğidir. İzin verin size göstereyim." Satıcı başka bir gösteriye geçti. Bu kez "çöktürücü" adını verdiği. siyah bir kutuya bağlı iki büyük elektrodu olan bir cihaz çıkardı. "Tek istediğim. musluk suyumuzda nelerin olduğunu görmeniz" dedi. musluktan başka bir büyük bardağı doldururken. Musluk suyu berrak ve saf görünüyordu. Satıcı çöktürücüyü bir alternatif akım prizine bağladı. Saniyeler içinde her iki elektrottan da kabarcıklar yükselmeye başladı. Musluk suyu sarı bir pasa büründü. Birkaç dakika içinde kahverengimsi bir yapışkan köpük suyun yüzeyini kapladı. 15 dakika sonra bardağın içindeki su. siyahımsı kahverengi bir çökeltiyle doluydu. Deneyi damıtılmış su ile tekrarladığında ise hiç bir şey olmamıştı.

Tom kuşkulanmıştı: "Bu vıcık vıcık şeyin tamamen içtiğim sudan geldiğini mi ima ediyorsunuz?" dedi.

"Başka nereden gelecek ki?" diye ağız dolusu sırıttı satıcı. "Çöktürücünün yaptığı şey. tüm ağır metalleri ve diğer istenmeyen maddeleri açığa çıkarmaktır. Endişelenmeyin. Bu derdin bir çaresi var. Şirketim musluk suyunu damıtık suya dönüştüren bir damıtma cihazı imal etti ve bu da musluk suyunu içmenin en güvenilir yolu. 1300 liralık bir ücret karşılığında alacağımız bu cihazla. süpermarketten suyun litresine 50 kuruş ödemek yerine. damıtma cihazıyla yalnızca bir kaç kuruşa damıtılmış su üretebiliyor olacaksınız."

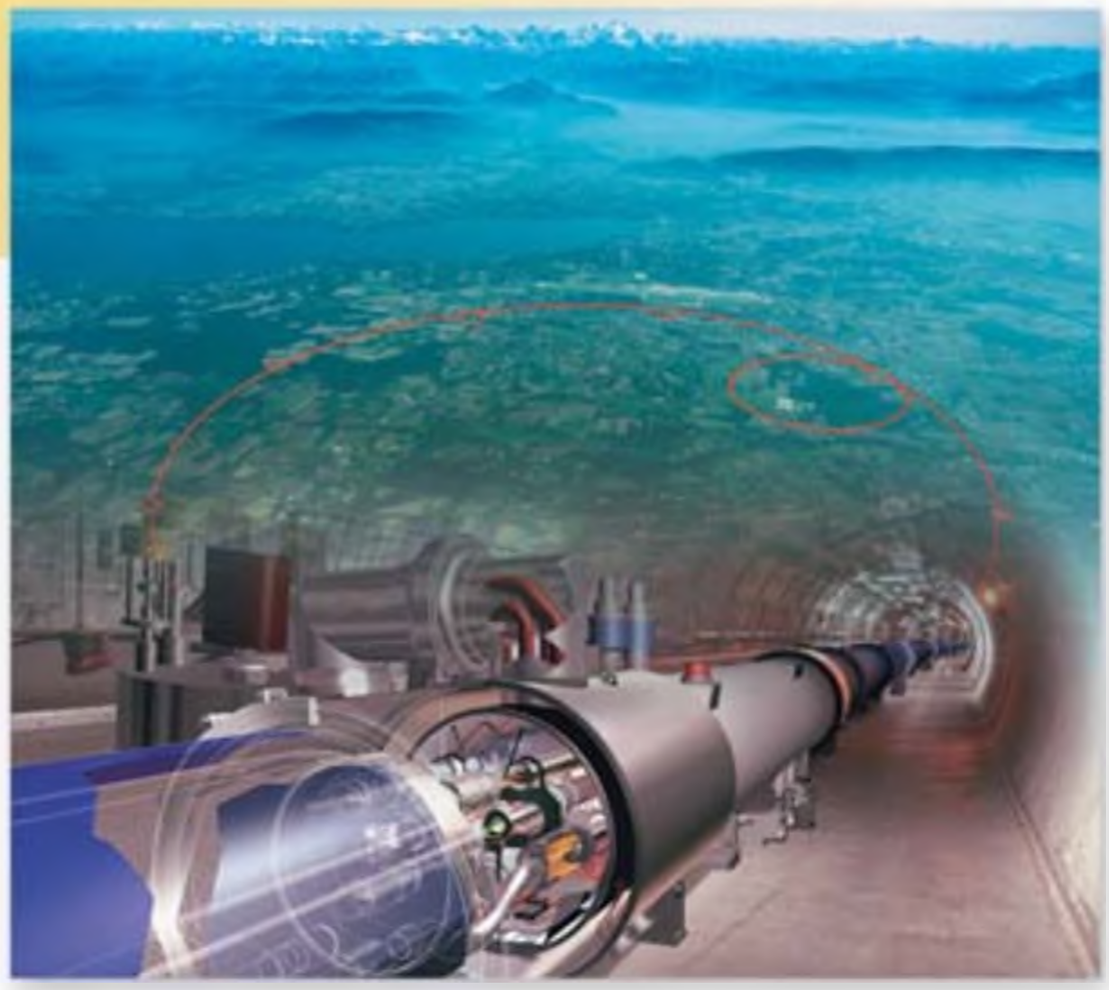
Tom cihazı almaya niyetlendi. ancak daha sonra beklemeye karar verdi. Ne de olsa 1300 lira kısa süre gördüğü bir cihaz için az para değildi. Böyle bir yatırıma girişmeden önce mahalledeki lisede kimya öğretmeni olan arkadaşı Sarah'a danışmaya karar verdi. Satıcı birkaç gün içinde geri döneceğini söyleyerek, çöktürücüyü daha fazla denemesi için Tom'a bıraktı.

Kimyasal İpuçları

1. Sarah çöktürücüyü inceledikten sonra. bunun bir alüminyum elektrot ile bir demir elektrottan oluşan bir elektroliz cihazı olduğu sonucuna vardı. Elektroliz alternatif akımla gerçekleşemeyeceğinden (neden?) çöktürücü bir doğrultucu, yani alternatif akımı doğru akıma dönüştüren bir cihaz içeriyor olmalıydı. Elektroliz sırasında su neden bu kadar çabuk ısınmaktadır?
2. Elektroliz ürünlerinin renginin kahverengi olmasından. hangi metalin katot hangisinin anot olduğu sonucuna nasıl varırsınız.
3. Anot ve katottaki tüm olası tepkimeleri yazınız. Bir elektrotta, neden birden çok türde tepkime olabileceğini açıklayınız.
4. Çözeltiyi analiz eden Sarah. çözeltide alüminyum olduğunu belirledi. Alüminyum içeren iyona ait mantıklı bir yapı öneriniz. Alüminyumun hangi özelliği çözeltide çözünmesine neden olur?
5. Çökmenin musluk suyundan değil de elektrotlardan kaynaklandığı yönünde Sarah'ın vardığı sonucu doğrulayan. iki farklı test öneriniz.

Bölüm 19

Çekirdek Kimyası



Büyük Hadron Çarpıştırıcısı(LHC) dünyanın en büyük parçacık hızlandırıcısıdır. Protonları yaklaşık ışık hızındaki bir hareketle çarpıştırarak, bilim insanları Büyük Patlama'dan (Big Bang) hemen sonra ortaya çıkan koşulları oluşturmak istemektedirler.

Bölüm Başlıkları

19.1 Çekirdek Tepkimelerinin Doğası

19.2 Çekirdek Kararlılığı

19.3 Doğal Radyoaktiflik

19.4 Çekirdek Dönüşümü

19.5 Çekirdek Bölünmesi

19.6 Çekirdek Birleşmesi

19.7 İzotopların Kullanımı

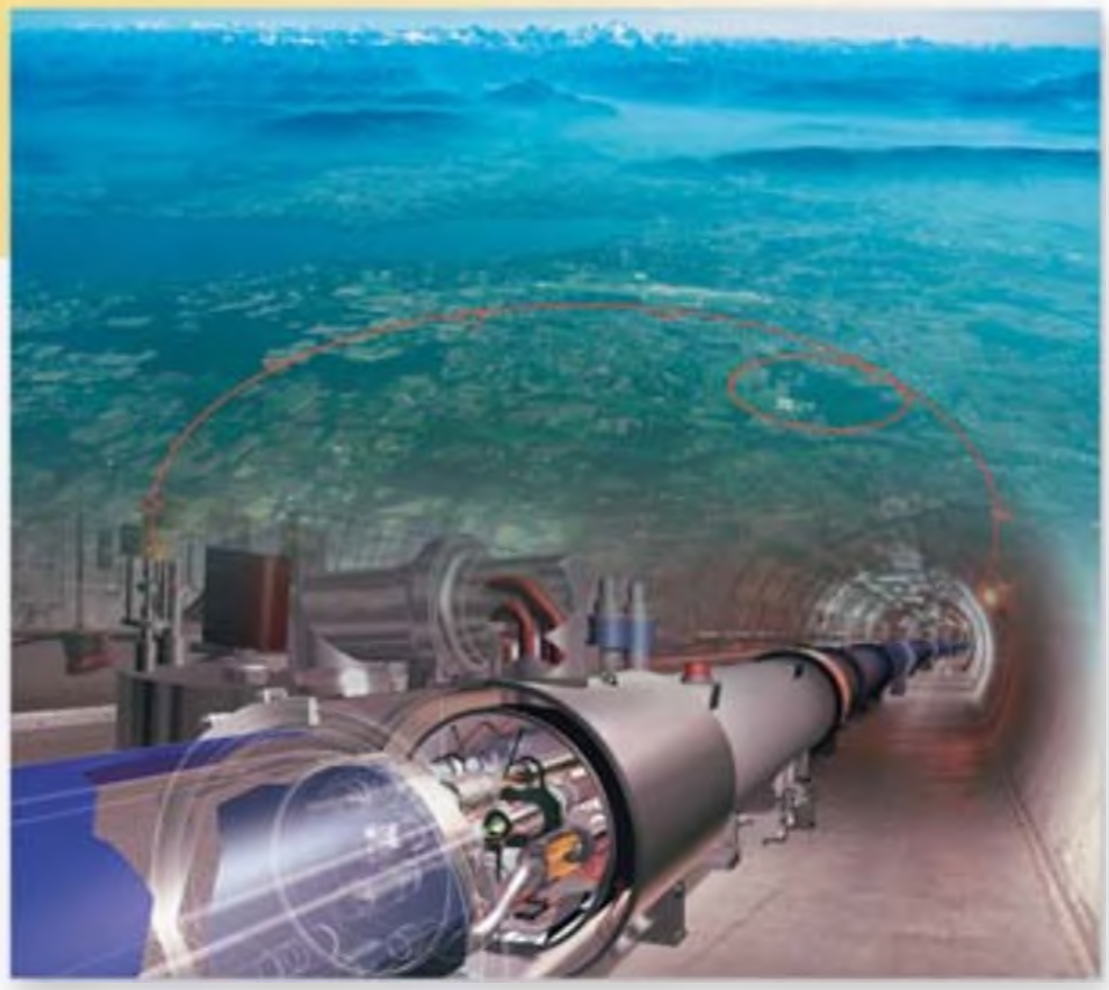
19.8 Işımının Biyolojik Etkileri

Toplu Bakış

- Bu konuya sıradan kimyasal tepkimelerle çekirdek tepkimelerini kıyaslayarak başlıyoruz. Çekirdek tepkimelerini elektronlar, protonlar, nötronlar ve α tanecikleri gibi temel tanecikler yönünden denkleştirmeyi öğreneceğiz. (19.1)
- İleride nötron-proton oranı açısından çekirdek kararlılığını inceleyeceğiz. Çekirdek bağlanma enerjisini hesaplamak için Einstein'in kütle-enerji eşitliğini kullanacağız. (19.2)
- Sonra doğal radyoaktivitenin bir örneği olan ^{238}U'in bozunmasını inceleyeceğiz. Aynı zamanda birinci derece hız kinetiğine göre gerçekleşen ve maddelerin yaş tayini için kullanılan radyoaktif bozunmanın nasıl gerçekleştiğini göreceğiz. (19.3)
- Çekirdek dönüşümleri; bir çekirdeğin nötronlar, α tanecikleri ve diğer küçük çekirdekler gibi tanecikler ile bombardıman edilmesi sonucu gerçekleşen çekirdek tepkimeleridir. Bütün trans-uranyum elementleri bir parçacık hızlandırıcıda bu yolla oluşturulurlar. (19.4)
- Çekirdek bölünmesinde, ağır bir çekirdek bir nötronla bombardıman edildiği zaman daha küçük iki çekirdeğe yarılır. Bu süreçte büyük miktarda enerji ve ilave nötronlar açığa çıkar. Açığa çıkan nötronlar eğer kritik kütle mevcutsa bir zincir tepkimesine neden olur. Çekirdek bölünmesi tepkimeleri nükleer reaktörlerde ve atom bombasında gerçekleşir. (19.5)
- Çekirdek birleşmesinde, çok fazla miktarda enerjinin açığa çıkmasıyla, büyük bir çekirdek oluşturmak üzere iki küçük çekirdek birleşir. Çekirdek birleşmesi tepkimeleri hidrojen ve termonükleer bombalarda kullanılır. Ancak çekirdek birleşmesi reaktörleri, enerji üretimi için ticari olarak hala yaygın değildir. (19.6)
- İzotoplar, özellikle de radyoaktif izotoplar, tıpta olduğu kadar mekanizma çalışmaları ve yapı aydınlatmaları gibi pek çok uygulama alanında yer bulurlar. (19.7)
- Bu bölüm radyasyonun biyolojik etkilerinin tartışılması ile son bulur. (19.8)

Bölüm 19

Çekirdek Kimyası



Büyük Hadron Çarpıştırıcısı(LHC) dünyanın en büyük parçacık hızlandırıcısıdır. Protonları yaklaşık ışık hızındaki bir hareketle çarpıştırarak, bilim insanları Büyük Patlama'dan (Big Bang) hemen sonra ortaya çıkan koşulları oluşturmak istemektedirler.

Bölüm Başlıkları

19.1 Çekirdek Tepkimelerinin Doğası

19.2 Çekirdek Kararlılığı

19.3 Doğal Radyoaktiflik

19.4 Çekirdek Dönüşümü

19.5 Çekirdek Bölünmesi

19.6 Çekirdek Birleşmesi

19.7 İzotopların Kullanımı

19.8 Işımının Biyolojik Etkileri

Toplu Bakış

- Bu konuya sıradan kimyasal tepkimelerle çekirdek tepkimelerini kıyaslayarak başlıyoruz. Çekirdek tepkimelerini elektronlar, protonlar, nötronlar ve α tanecikleri gibi temel tanecikler yönünden denkleştirmeyi öğreneceğiz. (19.1)
- İleride nötron-proton oranı açısından çekirdek kararlılığını inceleyeceğiz. Çekirdek bağlanma enerjisini hesaplamak için Einstein'in kütle-enerji eşitliğini kullanacağız. (19.2)
- Sonra doğal radyoaktivitenin bir örneği olan ^{238}U'in bozunmasını inceleyeceğiz. Aynı zamanda birinci derece hız kinetiğine göre gerçekleşen ve maddelerin yaş tayini için kullanılan radyoaktif bozunmanın nasıl gerçekleştiğini göreceğiz. (19.3)
- Çekirdek dönüşümleri; bir çekirdeğin nötronlar, α tanecikleri ve diğer küçük çekirdekler gibi tanecikler ile bombardıman edilmesi sonucu gerçekleşen çekirdek tepkimeleridir. Bütün trans-uranyum elementleri bir parçacık hızlandırıcıda bu yolla oluşturulurlar. (19.4)
- Çekirdek bölünmesinde, ağır bir çekirdek bir nötronla bombardıman edildiği zaman daha küçük iki çekirdeğe yarılır. Bu süreçte büyük miktarda enerji ve ilave nötronlar açığa çıkar. Açığa çıkan nötronlar eğer kritik kütle mevcutsa bir zincir tepkimesine neden olur. Çekirdek bölünmesi tepkimeleri nükleer reaktörlerde ve atom bombasında gerçekleşir. (19.5)
- Çekirdek birleşmesinde, çok fazla miktarda enerjinin açığa çıkmasıyla, büyük bir çekirdek oluşturmak üzere iki küçük çekirdek birleşir. Çekirdek birleşmesi tepkimeleri hidrojen ve termonükleer bombalarda kullanılır. Ancak çekirdek birleşmesi reaktörleri, enerji üretimi için ticari olarak hala yaygın değildir. (19.6)
- İzotoplar, özellikle de radyoaktif izotoplar, tıpta olduğu kadar mekanizma çalışmaları ve yapı aydınlatmaları gibi pek çok uygulama alanında yer bulurlar. (19.7)
- Bu bölüm radyasyonun biyolojik etkilerinin tartışılması ile son bulur. (19.8)

Çekirdek kimyası atom çekirdeğindeki değişiklikleri içeren tepkimeleri inceler. Kimyanın bu dalı Antoine Becquerel'in doğal radyoaktiviteyi keşfi ile başladı. Pierre Curie, Marie Curie ve diğer pek çok bilim insanının daha sonraki araştırmaları sonucu gelişti. Çekirdek kimyası bugün çok fazla haberde yer almaktadır. Bırakın atom bombası, hidrojen bombası ve nötron bombası üretimindeki uygulamaları, nükleer enerjinin barışçıl kullanımı bile, radyoaktif atıkların yok edilmesi problemi ve nükleer santrallerdeki güvenlik kaygılarından dolayı tartışmalı hale gelmiştir. Bu bölümde, çekirdek tepkimeleri, atom çekirdeğinin kararlılığı, radyoaktivite ve biyolojik sistemlerde radyasyonun etkilerini ele alacağız.

19.1 Çekirdek Tepkimelerinin Doğası

Hidrojenin ($^{1}_{1}H$) dışında, diğer tüm çekirdekler proton ve nötron adı verilen iki temel parçacık içerirler. Bazı çekirdekler kararsızdır ve kendiliğinden parçacık ve/veya elektromanyetik ışınım yayarlar (Bkz. Kesim 2.2). Bu olaya *radyoaktiflik* adı verilir. Atom numarası 83'ten büyük tüm elementler radyoaktiftir. Örneğin polonyum'un polonyum-210 izotopu ($^{210}_{84}Po$) bir α taneciği yayarak $^{206}_{82}Pb$'a bozunur.

Diğer bir radyoaktiflik tipi ***çekirdek dönüşümü*** olarak bilinir. Bu olay çekirdeklerin nötronlar, protonlar veya diğer çekirdeklerle bombardımanı sonucu oluşur. Bir örnek olarak $^{14}_{7}N$ izotopunun güneşten bir nötron kaparak $^{14}_{6}C$ ve $^{1}_{1}H$ izotoplarına dönüşmesi verilebilir. Bazı durumlarda hafif elementlerden ağır elementler sentezlenir. Bu tip çekirdek dönüşümleri uzay boşluğunda gerçekleştiği gibi, Kesim 19.4 de göreceğimiz üzere yapay olarak da oluşturulabilirler.

Radyoaktif bozunma ve çekirdek dönüşümleri ***çekirdek tepkimeleri*** olup, olağan kimyasal tepkimelerden çok farklıdır. Çizelge 19.1 bu farklılıkları özetlemektedir.

Çekirdek Tepkimelerinin Denkleştirilmesi

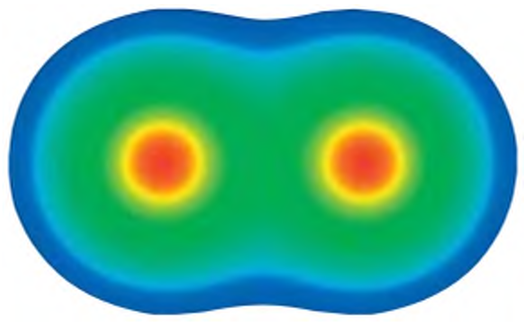
Çekirdek tepkimelerini hangi derinlikte tartışırsak tartışalım, öncelikle tepkime denklemlerini nasıl yazmamız ve denkleştirmemiz gerektiğini kavramamız gerekir. Bir çekirdek tepkimesi eşitliğinin yazılması, bazı yönleriyle kimyasal tepkime denklemlerinin yazılmasından farklıdır. Örneğin kimyasal simgelerin yazılmasının yanı sıra ayrıca proton, nötron ve elektronlar da açıkça belirtilmelidir. Gerçekte, böyle bir denklemde *her* türün içerdiği proton ve nötron sayılarını göstermeliyiz.

Temel parçacıklar için kullanılan simgeler şunlardır.

$^{1}_{1}p$ veya $^{1}_{1}H$	$^{1}_{0}n$	$^{0}_{-1}e$ or $^{0}_{-1}\beta$	$^{0}_{+1}e$ veya $^{0}_{+1}\beta$	$^{4}_{2}He$ veya $^{4}_{2}\alpha$
proton	nötron	elektron	pozitron	α parçacığı

Çizelge 19.1 Kimyasal Tepkimelerin ve Çekirdek Tepkimelerinin Kıyaslanması

Kimyasal Tepkimeler	Çekirdek Tepkimeleri
1. Atomlar, kimyasal bağların kopması ve oluşması ile yeniden düzenlenirler.	1. Elementler (ya da aynı elementin izotopları) birbirlerine dönüşürler.
2. Bağların kopması ve oluşmasında sadece atom veya molekül orbitallerindeki elektronlar yer alırlar.	2. Protonlar, nötronlar, elektronlar ve diğer temel parçacıklar yer alabilirler.
3. Tepkimeler sonucu soğurulan ya da açığa çıkan enerji miktarları oldukça küçüktür.	3. Tepkimeler sonucu soğurulan ya da açığa çıkan enerji miktarları çok büyüktür.
4. Tepkime hızları sıcaklık, basınç, derişim ve katalizörlerce etkilenir.	4. Tepkime hızları sıcaklık, basınç ve katalizörlerden etkilenmezler.



Pozitron elektronun antiparçacığıdır. 2007'de fizikçiler sadece elektron ve nötronlardan oluşan dipozitronyumu (Ps_2) oluşturdular. Buradaki diyagram elektronlar (yeşil) tarafından çevrelenmiş pozitronları (kırmızı) içeren çekirdek merkezini göstermektedir. Ps_2 türleri, γ ışınları yayılması ile elektron ve pozitronun birbirini yok etmesinden önce nanosaniyeden daha az bir süre var olurlar.

Kesim 2.3'de kullanılan gösterime göre, üstel sayı kütle numarasını (proton ve nötron sayılarının toplamı), alt indis ise atom numarasını (protonların sayısı) gösterir. Dolaysıyla, protonun atom numarası 1 olup, kütle numarası da 1'dir. Çünkü yalnızca bir protonu vardır, nötronu yoktur. Diğer taraftan bir nötronun kütle numarası 1'iken, atom numarası sıfırdır. Elektron için kütle numarası sıfır iken (proton ve nötron yoktur), net olarak bir eksi yük taşıdığı için atom numarası −1'dir.

Bir atom orbitalinde bulunan ya da orbitalden gelen bir elektronun simgesi ${}_{-1}^{0}e$'dir. Buna karşılık ${}_{-1}^{0}\beta$ simgesi fiziksel olarak diğer elektronlarla aynı olup bir elektronu simgelemekle birlikte, elektronun bir atom orbitalinden değil, bir nötronun bir proton ve bir elektrona dönüştüğü çekirdek kaynaklı bir tepkimeden oluştuğunu ifade eder. ***Pozitron*** *ise elektronla aynı kütleye sahiptir; ancak yükü +1 dir.* α taneciği iki proton ve iki nötrona sahip olduğu için atom numarası 2 ve kütle numarası 4'dür.

Herhangi bir çekirdek tepkimesi denkleştirilirken aşağıdaki kurallar uygulanır:

- Proton ve nötron sayılarının toplamı, tepkimeye girenlerde ve tepkime sonucu oluşan ürünlerde eşit olmalıdır (kütle numarasının korunumu).
- Çekirdek yükleri toplamı, tepkimeye girenlerde ve tepkime sonucu oluşan ürünlerde eşit olmalıdır (atom numarasının korunumu).

Çekirdek tepkimesi denklemlerinin nasıl denkleştirileceğini açıklayan Örnek 19.1'de görüldüğü gibi, eğer bir çekirdek tepkimesinde birinin dışında diğer tüm türlerin atom ve kütle numaralarını biliyorsak, bilinmeyen türü yukarıdaki kuralları uygulayarak bulabiliriz.

Örnek 19.1

Aşağıdaki çekirdek tepkimesi eşitliklerini denkleştiriniz, yani X ürünümü belirleyiniz:

(a) ${}_{84}^{212}\text{Po} \longrightarrow {}_{82}^{208}\text{Pb} + \text{X}$

(b) ${}_{55}^{137}\text{Cs} \longrightarrow {}_{56}^{137}\text{Ba} + \text{X}$

İzlenecek Yol Çekirdek tepkimesi eşitliklerini denkleştirirken, eşitliğin her iki tarafındaki atom numaralarının ve kütle numaralarının toplamı birbirine eşitlenmelidir.

Çözüm

Unutmayın ki, elektriksel yük bakımından çekirdek tepkimeleri genellikle denkleştirilmez.

(a) Atom numaraları ve kütle numaraları sol tarafta 212 ve 84, sağ tarafta ise 208 ve 82'dir. Dolaysıyla, X'in kütle numarası 4 ve atom numarası 2 olmalıdır, bu da bir α parçacığıdır. Denkleştirilmiş denklem şu şekildedir:

$${}_{84}^{212}\text{Po} \longrightarrow {}_{82}^{208}\text{Pb} + {}_{2}^{4}\alpha$$

(b) Bu durumda, her iki tarafta kütle numaraları eşittir. Ancak ürünün atom numarası tepkimeye girenden bir büyüktür. Dolaysıyla X'in kütle numarası 0, atom numarası ise −1 olmalıdır. X bir β parçacığıdır. Bu değişikliğin meydana gelebilmesi için tek yol Cs çekirdeğinde bir nötronun bir proton ve bir elektrona dönüşmesidir. Yani ${}_{0}^{1}\text{n} \longrightarrow {}_{1}^{1}\text{p} + {}_{-1}^{0}\beta$ (bu işlemin kütle numarasını değiştirmediğine dikkat ediniz). Sonuç olarak denkleştirilmiş eşitlik şu şekildedir:

Elektron çekirdekten oluştuğu için burada ${}_{-1}^{0}\beta$ simgesi kullanıyoruz.

$${}_{55}^{137}\text{Cs} \longrightarrow {}_{56}^{137}\text{Ba} + {}_{-1}^{0}\beta$$

(Devamı)

Kontrol (a) ve (b)'deki eşitlikler sadece çekirdek parçacıkları dikkate alınarak, yükler dikkate alınmadan denkleştirilmiştir. Yük olarak denkleştirmek için (a)'da sağ tarafa iki elektron eklenmeliydi (b)'de ise baryum, Ba^{1} katyonu olarak gösterilmeliydi.

Benzer problemler: 19.7, 19.8.

Alıştırma Aşağıdaki çekirdek denkleminde X'i belirleyiniz:

$$^{78}_{33}\text{As} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\beta + \text{X}$$

19.2 Çekirdek Kararlılığı

Çekirdek bir atomun toplam hacminin çok küçük bir kısmını kaplar, ancak içerdiği protonlar ve nötronlar nedeniyle atomun toplam kütlesinin neredeyse tamamını oluşturur. Atom çekirdeğinin kararlılığını incelerken yoğunluğu hakkında bir şeyler bilmek yararlı olacaktır. Çünkü, yoğunluk parçacıkların çekirdekte ne kadar kuvvetli tutunduklarının da bir göstergesidir. Örneğin, bir çekirdeğin yarıçapının 5×10^{-3} pm ve kütlesinin 1×10^{22} g olduğunu varsayalım. Bu değerler yaklaşık 30 protonu ve 30 nötronu olan bir çekirdeğe uygundur. Yoğunluk kütle/hacim'dir ve bilinen yarıçapı kullanarak hacmi hesaplayabiliriz (Bir kürenin hacmi $4/3\pi r^3$ dür. Burada r kürenin yarıçapıdır). Önce pm birimini cm birimine çevirelim. Daha sonra yoğunluğu g/cm^3 cinsinden hesaplayalım:

$$r = 5 \times 10^{-3}\,\text{pm} \times \frac{1 \times 10^{-12}\,\text{m}}{1\,\text{pm}} \times \frac{100\,\text{cm}}{1\,\text{m}} = 5 \times 10^{-13}\,\text{cm}$$

$$\text{yoğunluk} = \frac{\text{kütle}}{\text{hacim}} = \frac{1 \times 10^{-22}\,\text{g}}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{1 \times 10^{-22}\,\text{g}}{\frac{4}{3}\pi(5 \times 10^{-13}\,\text{cm})^3}$$

$$= 2 \times 10^{14}\,\text{g/cm}^3$$

Bu son derece yüksek bir yoğunluktur. Bir element için bilinen en yüksek yoğunluk Osmiyum'a (Os) ait olup 22,6 g/cm^3 tür. Dolaysıyla ortalama bir atom çekirdeğinin yoğunluğu en yüksek yoğunluklu element yoğunluğundan yaklaşık 9×10^{12} (yani 9 trilyon) kat daha fazladır!

Bu akıl almaz yoğunluğu canlandırmak için şöyle bir benzetme yapılabilir: Eğer dünyadaki bütün otomobilleri bir yüksük içine sıkıştırsaydınız, çekirdekteki bu yoğunluğu elde ederdiniz.

Bu kadar yüksek bir çekirdek yoğunluğu doğal olarak çekirdekteki parçacıkları bir arada sımsıkı tutan güçlerin ne olduğu sorusunu akla getirir. *Coulomb* kanunundan aynı tip yüklerin birbirini ittiklerini, zıt yüklü olanların da birbirlerini çektiğini biliyoruz. Protonların birbirleri ile ne kadar yakın oldukları da dikkate alındığında, birbirlerini çok kuvvetli bir şekilde itmelerini bekleriz. Gerçekten de durum böyledir. Ancak, protonların birbirlerini itmesi dışında, proton-proton, proton-nötron ve nötron-nötron kısa menzilli çekim kuvvetleri de vardır. Herhangi bir çekirdeğin kararlılığı bu elektrostatik itme ve kısa menzilli çekme kuvvetleri arasındaki fark ile belirlenir. Eğer itme kuvvetleri çekme kuvvetlerine ağır basarsa, çekirdek parçacık saçarak ve ışıma yaparak ya da ışıma yapmadan parçalanır. Çekme kuvvetli üstün gelirse çekirdek kararlıdır.

Bir çekirdeğin kararlılığını belirleyen etmen *nötron sayısının proton sayısına (n/p)* oranıdır. Küçük atom numaralı ve kararlı elementlerde bu oran 1'e yakındır. Atom numarası arttıkça bu oran 1'den büyük olmaya başlar. Bunun nedeni artan sayıdaki protonlar arasındaki kuvvetli elektrostatik itme kuvvetlerini dengeleyecek ve çekirdeği kararlı kılacak sayıda nötrona gereksinim duyulmasıdır. Çekirdek kararlılığını tahmin edebilmek için aşağıdaki kurallar faydalı olacaktır:

1. Çekirdeklerinde 2, 8, 20, 50, 82 veya 126 proton veya nötronu olanlar, genellikle diğerlerinden daha kararlıdır. Örneğin, atom numarası 50 olan kalayın (Sn) 10 tane kararlı izotopu varken, atom numarası 51 olan antimonun(Sb) sadece 2 adet kararlı izotopu vardır. 2, 8, 20, 50, 82 ve 126 sayıları "sihirli sayılar" olarak adlan-

Çizelge 19.2 Tek ve Çift Sayıda Proton Nötron İçeren Kararlı İzotopların Sayısı

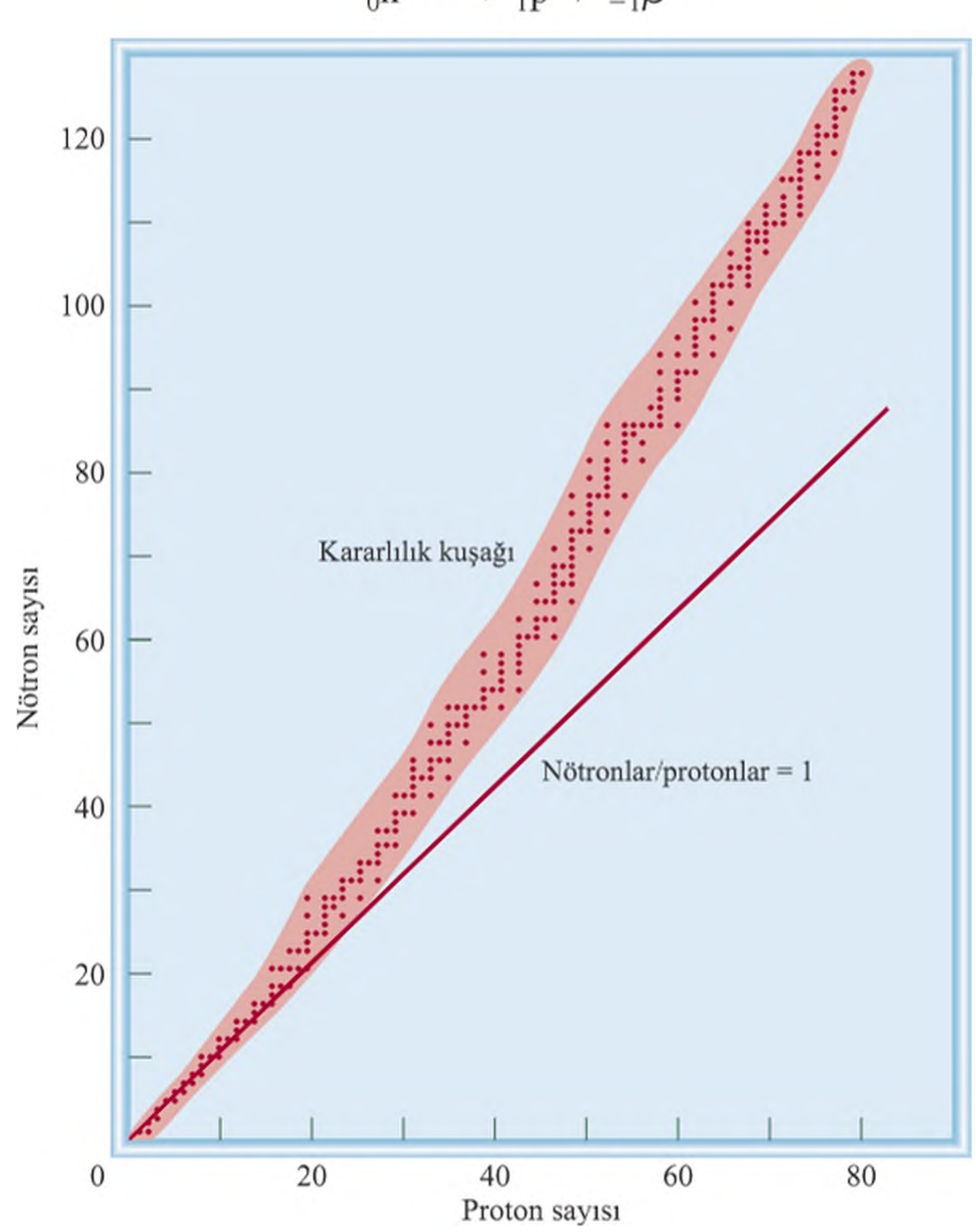
Protonlar	Nötronlar	Kararlı İzotop Sayısı
Tek	Tek	4
Tek	Çift	50
Çift	Tek	53
Çift	Çift	164

dırılır. Çekirdek kararlılığı ile bu sayıların ilgisi, soy gazlardaki elektronların sayıları (2, 10, 18, 36, 54 ve 86) ile bu elementlerin aşırı kararlılığı arasındaki ilgiyle benzerlik göstermektedir.

2. Çift sayıda proton ve nötron içeren çekirdekler, tek sayılı proton ve nötron içerenlere göre genellikle daha kararlıdır (Çizelge 19.2).
3. Atom numarası 83'ten büyük olan elementlerin tüm izotopları radyoaktıftır. Teknetyum (Tc, $Z = 43$) ve prometyum (Pm, $Z = 61$) elementlerinin tüm izotopları radyoaktiftir.

Şekil 19.1'de çeşitli izotopların nötron sayılarının proton sayılarına karşı grafiği verilmektedir. Kararlı çekirdekler grafikte "*kararlılık kuşağı*" adı verilen bu alanda bulunmaktadır. Radyoaktıf çekirdeklerin çoğu bu kararlılık kuşağının dışındadır. Bu kuşağın üstündeki bölgede kalan çekirdeklerin *n/p* oranları kuşaktakilere göre büyük olup. bu çekirdekler "β-*parçacığı* yayımı" adı verilen bir bozunma ile aşağıdaki dönüşümü gerçekleştirirler:

$$^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{p} + {}^{0}_{-1}\beta$$



Şekil 19.1 *Çeşitli kararlı izotoplar için protonlara karşı nötronların grafiği, noktalarla gösterilmiştir. Doğru çizgi, nötron-proton oranının 1'e eşit olduğu durumu belirtir. Gölgeli bölge kararlılık kuşağıdır.*

β-parçacığı yayımı proton sayısını arttırırken, nötron sayısını azaltır. Aşağıda bazı örnekler görülmektedir:

$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}\beta$$
$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}\beta$$
$$^{97}_{40}Zr \longrightarrow {}^{97}_{41}Nb + {}^{0}_{-1}\beta$$

Aynı proton sayıları esas alındığında kararlılık kuşağının altındaki, çekirdekler kuşaktakilere göre daha düşük *n/p* değerlerine sahiptir. Bu oranı yükseltmek ve dolaysıyla kararlılık kuşağına doğru yükselmek için bu çekirdekler ya bir pozitron yayarlar;

$$^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}\beta$$

ya da elektron yakalar. Pozitron yaymaya bir örnek aşağıda verilmiştir.

$$^{38}_{19}K \longrightarrow {}^{38}_{18}Ar + {}^{0}_{+1}\beta$$

Elektron yakalama çekirdeğin genellikle bir 1*s* elektronunu yakalamasını ifade etmektedir. Yakalanan elektron bir proton ile birleşerek bir nötron oluşumuna yol açar ki, bu da kütle numarası değişmezken atom numarasının bir artmasına neden olur. Bu işlem pozitron yayılmasına eşdeğer bir etki yapmış olmaktadır.

$$^{37}_{18}Ar + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{37}_{17}Cl$$
$$^{55}_{26}Fe + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{55}_{25}Mn$$

Elektron yakalamada elektron çekirdekten değil, bir atom orbitalinden geldiği için $_{-1}\beta$ yazmak yerine $_{-1}^{0}e$ yazarız.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki izotoplar karasızdır. Şekil 19.1'i kullanarak bu izotopların β bozunmasına mı yoksa pozitron yayılmasına mı eğilimli olduğunu tahmin edimiz. (a) ^{15}B. (b) ^{188}Au. Her bir durum için bir çekirdek eşitliği yazınız.

Çekirdek Bağlanma Enerjisi

Çekirdek kararlılığının nicel bir ölçüsü olan ***çekirdek bağlanma enerjisi,*** *bir çekirdeği parçalayarak proton ve nötronlarına ayrıştırabilmek için gerekli olan enerjiye* denir. Bu miktar ekzotermik bir çekirdek tepkimesi sırasında, kütlenin enerjiye dönüşümünü temsil etmektedir.

Çekirdek bağlanma enerjisi kavramı, bir çekirdeğin kütlesinin, çekirdeği oluşturan **nükleonların** (*bir çekirdekteki proton ve nötronlar için kullanılan genel bir terim*) kütlesi toplamından daima az olması gerçeğinden ortaya çıkmıştır. Örneğin, $^{19}_{9}F$ izotopunun atom kütlesi 18,9984 akb'dir. Bu atom 9 proton ve 10 nötron içermekte olup toplam nükleon sayısı 19'dur. $^{1}_{1}H$ atomunun bilinen kütlesi olan 1,007825 akb ve bir nötronun bilinen kütlesi olan 1,008665 akb değerlerini kullanarak, $^{19}_{9}F$ izotopu için aşağıdaki analizi yapabiliriz: 9 adet $^{1}_{1}H$ atomunun kütlesi (yani 9 proton ve 9 elektronun kütlesi):

$$9 \times 1{,}007825 \text{ akb} = 9{,}070425 \text{ akb}$$

ve 10 nötronun kütlesi

$$10 \times 1{,}008665 \text{ akb} = 10{,}08665 \text{ akb}$$

Buna göre, bir $^{19}_{9}F$ atomunun bilinen proton, elektron ve nötron kütlelerinden hesaplanan kütlesi:

$$9{,}070425 \text{ akb} + 10{,}08665 \text{ akb} = 19{,}15708 \text{ akb}$$

Elektron bir nükleon olmadığı için kütlesinde değişme olmaz.

Bu değer $^{19}_{9}F$ atomunun ölçülen kütlesi olan 18,9984akb'den 0,1587akb daha büyüktür.

Bir atomun kütlesi ile onun proton, elektron ve nötronlarının kütlelerinin toplamından hesaplanan kütle arasındaki fark, ***kütle kaybı*** olarak adlandırılır. Görecelilik kuramı, kaybolan kütlenin çevreye verilen ısı enerjisine dönüştüğünü söylemektedir. Dolaysıyla, $^{19}_{9}F$'un oluşumu ekzotermiktir. Einstein'ın *kütle-enerji denkliği ilişkisine* göre:

Bu eşitlik *Bartlett'in Tanınmış Özlü Sözler*'inde yer alan tek eşitliktir.

$$E = mc^2 \tag{19.1}$$

Burada E enerjiyi, m kütleyi ve c ışık hızını ifade eder. Açığa çıkan enerjiyi aşağıdaki bağıntıyı yazarak hesaplayabiliriz.

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \tag{19.2}$$

Burada, ΔE ve Δm şöyle tanımlanır:

ΔE = ürünün enerjisi − tepkimeye girenlerin enerjisi
Δm = ürünün kütlesi − tepkimeye girenlerin kütlesi

Buna göre, kütledeki değişim:

$$\begin{aligned}\Delta m &= 18{,}9984 \text{ akb} - 19{,}15708 \text{ akb} \\ &= -0{,}1587 \text{ akb}\end{aligned}$$

$^{19}_{9}F$'un kütlesi kendisini oluşturan elektronlar ve nükleonların toplam kütlesinden küçük olduğu için, hesaplanan kütlenin işareti eksidir. Dolaysıyla $^{19}_{9}F$'un oluşumu sırasında çevreye salınan enerji de (ΔE) negatif bir değerdir. ΔE'yi aşağıdaki şekilde hesaplayabiliriz:

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-0{,}1587 \text{ akb})(3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \\ &= -1{,}43 \times 10^{16} \text{ akb m}^2/\text{s}^2\end{aligned}$$

Aşağıdaki birim dönüşüm faktörlerini kullanarak:

$$\begin{aligned}1 \text{ kg} &= 6{,}022 \times 10^{26} \text{ akb} \\ 1 \text{ J} &= 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2\end{aligned}$$

Eşitlik 19.2'yi kullandığınızda kütle kaybını kilogram olarak alınız, çünkü 1 J = 1 kg · m^2/s^2 dir.

Şu sonucu elde ederiz:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \left(-1{,}43 \times 10^{16} \frac{\text{akb} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}\right) \times \left(\frac{1{,}00 \text{ kg}}{6{,}022 \times 10^{26} \text{akb}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2}\right) \\ &= -2{,}37 \times 10^{-11} \text{ J}\end{aligned}$$

Çekirdek bağlanma enerjisi pozitif bir niceliktir.

Bu değer, bir flor-19 çekirdeğinin 9 proton ve 10 nötrondan oluşması sırasında açığa çıkan enerjidir. Çekirdeğin, çekirdek bağlanma enerjisi $2{,}37 \times 10^{-11}$ J olup bu enerji çekirdeğin bağımsız proton ve nötronlarına ayrışabilmesi için gerekli enerjidir. Örneğin, bir mol flor çekirdeğinin oluşması sırasında açığa çıkan enerji şu şekilde hesaplanabilir:

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-2{,}37 \times 10^{-11} \text{ J})(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol}) \\ &= -1{,}43 \times 10^{13} \\ &= -1{,}43 \times 10^{10} \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$1{,}43 \times 10^{10}$ kJ olan bir mol flor-19 çekirdeğinin çekirdek bağlanma enerjisi, sıradan kimyasal tepkime entalpilerinin 200 kJ civarında olan değerleri ile karşılaştırıldığında,

Elektron bir nükleon olmadığı için kütlesinde değişme olmaz.

Bu değer $^{19}_{9}F$ atomunun ölçülen kütlesi olan 18,9984akb'den 0,1587akb daha büyüktür.

Bir atomun kütlesi ile onun proton, elektron ve nötronlarının kütlelerinin toplamından hesaplanan kütle arasındaki fark, ***kütle kaybı*** olarak adlandırılır. Görecelilik kuramı, kaybolan kütlenin çevreye verilen ısı enerjisine dönüştüğünü söylemektedir. Dolaysıyla, $^{19}_{9}F$'un oluşumu ekzotermiktir. Einstein'ın *kütle-enerji denkliği ilişkisine* göre:

Bu eşitlik *Bartlett'in Tanınmış Özlü Sözler*'inde yer alan tek eşitliktir.

$$E = mc^2 \tag{19.1}$$

Burada E enerjiyi, m kütleyi ve c ışık hızını ifade eder. Açığa çıkan enerjiyi aşağıdaki bağıntıyı yazarak hesaplayabiliriz.

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \tag{19.2}$$

Burada, ΔE ve Δm şöyle tanımlanır:

ΔE = ürünün enerjisi − tepkimeye girenlerin enerjisi
Δm = ürünün kütlesi − tepkimeye girenlerin kütlesi

Buna göre, kütledeki değişim:

$$\begin{aligned}\Delta m &= 18{,}9984 \text{ akb} - 19{,}15708 \text{ akb} \\ &= -0{,}1587 \text{ akb}\end{aligned}$$

$^{19}_{9}F$'un kütlesi kendisini oluşturan elektronlar ve nükleonların toplam kütlesinden küçük olduğu için, hesaplanan kütlenin işareti eksidir. Dolaysıyla $^{19}_{9}F$'un oluşumu sırasında çevreye salınan enerji de (ΔE) negatif bir değerdir. ΔE'yi aşağıdaki şekilde hesaplayabiliriz:

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-0{,}1587 \text{ akb})(3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \\ &= -1{,}43 \times 10^{16} \text{ akb m}^2/\text{s}^2\end{aligned}$$

Aşağıdaki birim dönüşüm faktörlerini kullanarak:

$$\begin{aligned}1 \text{ kg} &= 6{,}022 \times 10^{26} \text{ akb} \\ 1 \text{ J} &= 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2\end{aligned}$$

Eşitlik 19.2'yi kullandığınızda kütle kaybını kilogram olarak alınız, çünkü 1 J = 1 kg · m^2/s^2 dir.

Şu sonucu elde ederiz:

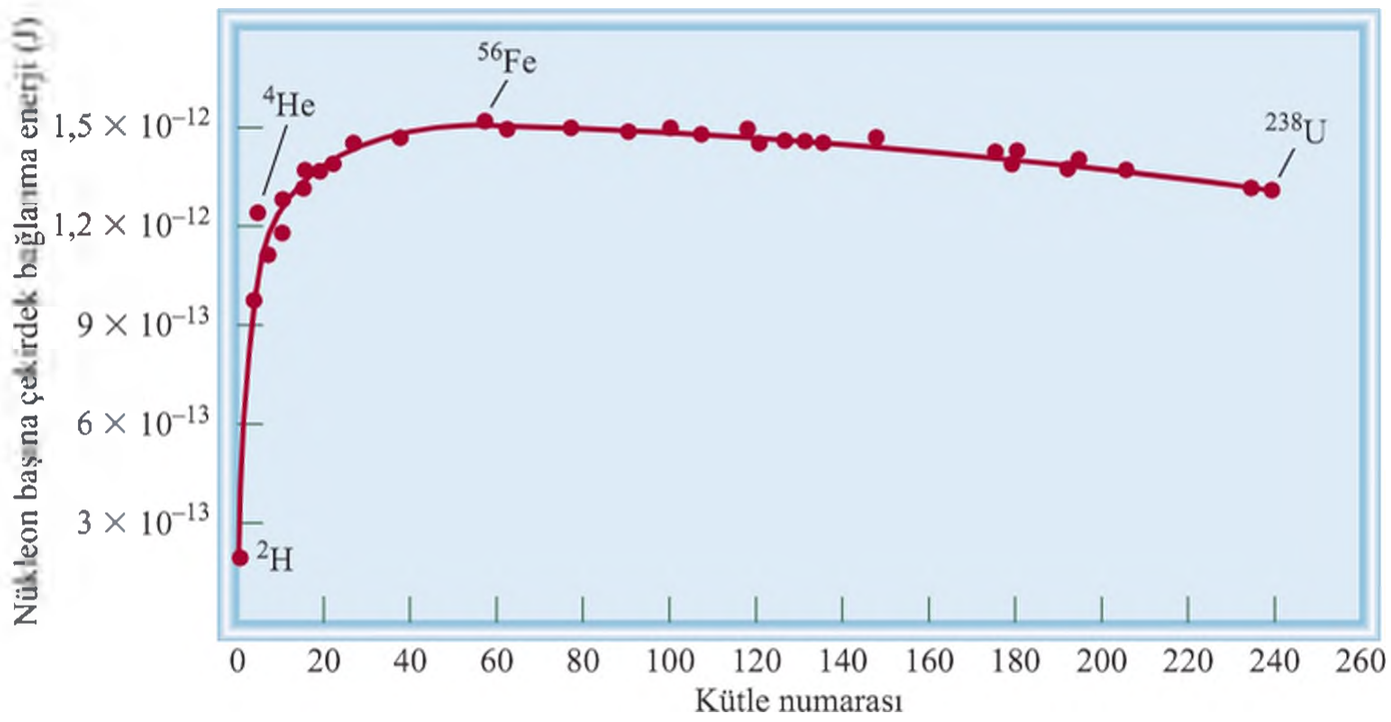
$$\begin{aligned}\Delta E &= \left(-1{,}43 \times 10^{16} \frac{\text{akb} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}\right) \times \left(\frac{1{,}00 \text{ kg}}{6{,}022 \times 10^{26} \text{akb}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2}\right) \\ &= -2{,}37 \times 10^{-11} \text{ J}\end{aligned}$$

Çekirdek bağlanma enerjisi pozitif bir niceliktir.

Bu değer, bir flor-19 çekirdeğinin 9 proton ve 10 nötrondan oluşması sırasında açığa çıkan enerjidir. Çekirdeğin, çekirdek bağlanma enerjisi $2{,}37 \times 10^{-11}$ J olup bu enerji çekirdeğin bağımsız proton ve nötronlarına ayrışabilmesi için gerekli enerjidir. Örneğin, bir mol flor çekirdeğinin oluşması sırasında açığa çıkan enerji şu şekilde hesaplanabilir:

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-2{,}37 \times 10^{-11} \text{ J})(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol}) \\ &= -1{,}43 \times 10^{13} \\ &= -1{,}43 \times 10^{10} \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$1{,}43 \times 10^{10}$ kJ olan bir mol flor-19 çekirdeğinin çekirdek bağlanma enerjisi, sıradan kimyasal tepkime entalpilerinin 200 kJ civarında olan değerleri ile karşılaştırıldığında,



Şekil 19.2 *Nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisinin kütle numarasına karşı grafiği.*

çekirdek bağlanma enerjisinin ne kadar muazzam bir enerji olduğu görülür. Buradaki hesaplamada takip ettiğimiz yöntem, diğer tüm çekirdeklerin bağlanma enerjilerinin hesabında kullanılabilir.

Söylendiği gibi, çekirdek bağlanma enerjisi, bir çekirdeğin kararlılığının bir ölçüsüdür. Ancak, herhangi bir çekirdeğin kararlılığını karşılaştırırken, onların farklı sayıda nükleona sahip olduğu gerçeğini de hesaba katmalıyız. Bu sebebten dolayı *çekirdek bağlanma enerjisini nükleon başına* vermek daha anlamlıdır.

$$\text{Nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi} = \frac{\text{Çekirdek bağlanma enerjisi}}{\text{Nükleonların sayısı}}$$

Flor-19 çekirdeği için,

$$\text{Nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi} = \frac{2{,}37 \times 10^{-11}\ \text{J}}{19\ \text{nükleon}}$$
$$= 1{,}25 \times 10^{-12}\ \text{J/nükleon}$$

Nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi tüm çekirdeklerin kararlılıklarının karşılaştırılmasında ortak bir payda oluşturur. Şekil 19.2 kütle numaralarına karşı nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisinin değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi eğri önce çok hızlı bir şekilde yükselmektedir. En yüksek nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi kütle numarası 40–100 arasındaki elementlere ait olup, en yüksek değerler demir, kobalt ve nikel elementlerine (8B Grubu elementleri) aittir. Bunun anlamı, nükleonlar arası (protonlar ve nötronlar) en yüksek *net* çekim kuvvetleri bu elementlerin çekirdeklerindedir.

Örnek 19.2'de bir iyot çekirdeğinin çekirdek bağlanma enerjisi ve nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi hesaplanmıştır.

Örnek 19.2

$^{127}_{53}$I'un atom kütlesi 126.9004 akb'dir. Bu çekirdeğin çekirdek bağlanma enerjisini ve nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisini hesaplayınız.

İzlenecek Yol Çekirdek bağlanma enerjisini hesaplayabilmek için öncelikle kütle kaybı denilen, çekirdeğin kütlesi ile proton, nötron ve elektronların toplam kütleleri arasındaki farkı belirlemeliyiz. Sonra, Einstein'in kütle-enerji eşitliğini [$\Delta E = (\Delta m)c^2$] kullanmalıyız.

(Devamı)

Çözüm İyot çekirdeğinde 53 proton ve 74 nötron vardır. 53 $^{1}_{1}$H atomunun kütlesi:

$$53 \times 1{,}007825 \text{ akb} = 53{,}41473 \text{ akb}$$

74 nötronun kütlesi:

$$74 \times 1{,}008665 \text{ akb} = 74{,}64121 \text{ akb}$$

Dolayısıyla $^{127}_{53}$I'un hesaplanan kütlesi 53,41473 + 74.64121 = 128,05594 akb olup. kütle kaybı:

$$\begin{aligned}\Delta m &= 126{,}9004 \text{ akb} - 128{,}05594 \text{ akb} \\ &= -1{,}1555 \text{ akb}\end{aligned}$$

Açığa çıkan enerji:

$$\begin{aligned}\Delta E &= (\Delta m)c^2 \\ &= (-1{,}1555 \text{ akb})(3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \\ &= -1.04 \times 10^{17} \text{ akb} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2\end{aligned}$$

Bunu. daha alışık olduğumuz J birimine çevirelim. 1 J = 1 kg m^2/s^2 olduğunu hatırlayalım. Bunun için *akb* birimini *kg* birimine çevirmemiz gerekir:

$$\Delta E = -1.04 \times 10^{17} \frac{\cancel{\text{akb}} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} \times \frac{1{,}00 \text{ g}}{6{,}022 \times 10^{23} \cancel{\text{akb}}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$$

$$= -1{,}73 \times 10^{-10} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = -1{,}73 \times 10^{-10} \text{ J}$$

Çekirdek bağlanma enerjisi $1{,}73 \times 10^{-10}$ J olup, nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi şöyle bulunur:

$$\frac{1{,}73 \times 10^{-10} \text{ J}}{127 \text{ nükleon}} = 1{,}36 \times 10^{-12} \text{ J/nükleon}$$

Nötronun protona oranı 1,4 olduğundan, iyot-127 kararlılık kuşağı içindedir.

Alıştırma $^{209}_{83}$Bi'un(208,9804 akb) çekirdek bağlanma enerjisini ve nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisini J biriminde hesaplayınız.

Benzer problemler: 19.21, 19.22.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki tepkimedeki kütle değişimi kg cinsinden nedir?

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = -890{,}4 \text{ kJ/mol}$$

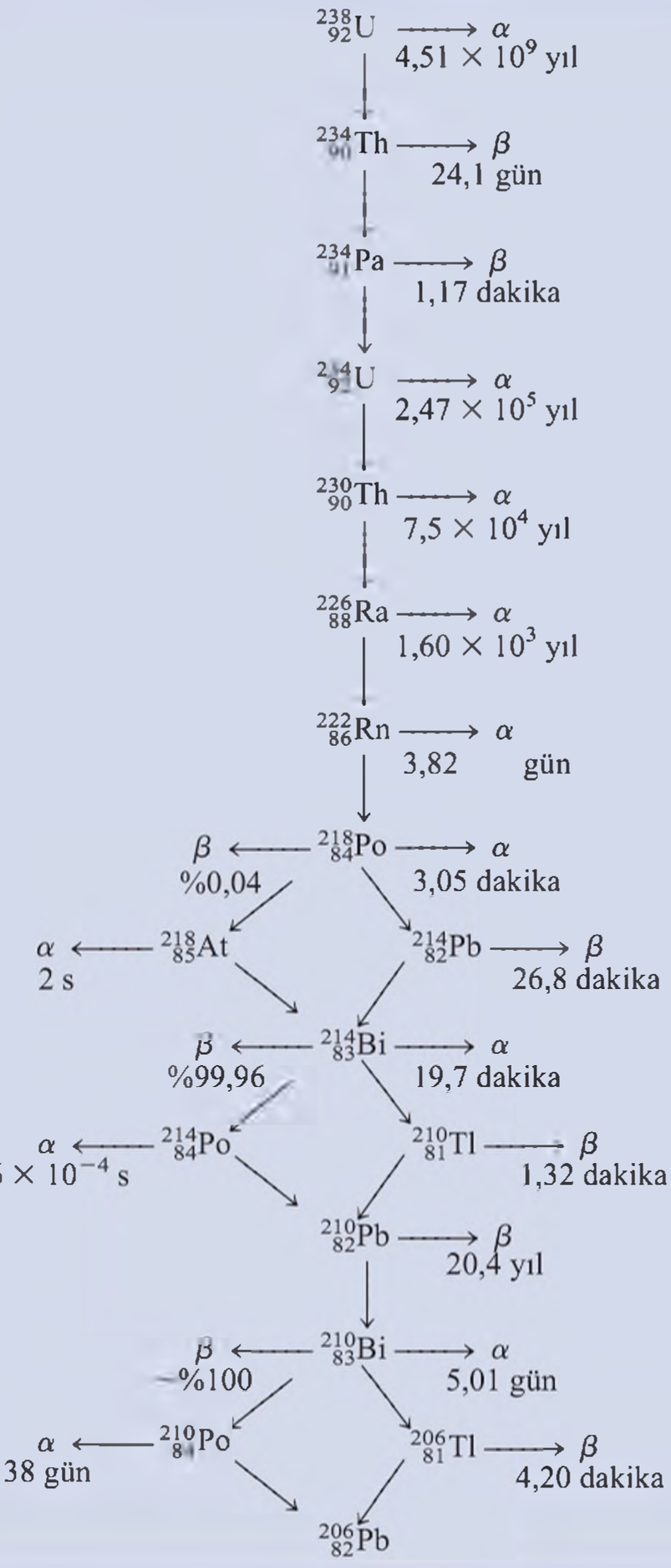
19.3 Doğal Radyoaktiflik

Kararlılık kuşağı dışında kalan çekirdekler ile proton sayısı 83'den büyük olanlar kararsızlık gösterirler. Kararsız çekirdekler kendiliğinden parçacık ve (veya) elektromanyetik ışın yayarlar. Bu olaya ***radyoaktiflik*** denir. Parçacık ve elektromanyetık ışıma türlerinin bellı başlıları α parçacıkları (ya da iki yüklü helyum çekırdeği, He^{2+}); β parçacıkları (ya da elektronlar), γ ışınları (0,1 nm–10^{-4} nm arasında çok kısa dalga boylarında elektromanyetik dalgalar), pozitron salımı ve elektron yakalanmasıdır.

Animasyon
Radyoaktif Bozunma

Radyoaktıf bir çekirdeğin bölünmesi genelde bir ***radyoaktif bozunma serisini*** başlatır ve *bir dizi zincirleme çekirdek tepkimeleri sonucunda kararlı bir izotop olu-*

Çizelge 19.3 Uranyum Bozunma Serisi*



*Çizelgede verilen süreler yarılanma süresini göstermektedir.

şur: Çizelge 19.3 doğal uranyum–238'in 14 basamaklı bozunma serisini göstermektedir. *Uranyum bozunma serisi* olarak bilinen bu bozunma şeması aynı zamanda bütün ürünlerin yarı ömürlerini de vermektedir.

Bu radyoaktif bozunma serisinde her basamaktaki tepkime denklemlerinin denkleştirilmesi önemlidir. Örneğin uranyumun bozunma serisinin ilk tepkimesi, uranyum-238'in bir α parçacığı salarak toryum-234'e dönüşmesidir. Tepkime denklemi aşağıda görüldüğü gibidir.

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}\alpha$$

Sonraki basamak ise,

$$^{234}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{234}_{91}\text{Pa} + {}^{0}_{-1}\beta$$

olup böylece devam eder. Radyoaktif bozunmalarda başlangıçtaki izotopa *ana*, ürün izotopa *kız* adı verilir.

Radyoaktif Bozunma Kinetiği

Bütün radyoaktif bozunmaların kinetiği birinci derecedendir. Dolaysıyla, radyoaktif bozunmanın her hangi bir t anındaki hızı şöyle verilir:

$$\text{Bozunmanın } t \text{ anındaki hızı} = \lambda N \tag{19.3}$$

Burada λ birinci dereceden hız sabitini, N ise t anındaki radyoaktif çekirdek sayısını simgelemektedir (Hız sabiti için k yerine çekirdek bilimcilerinin tercih ettiği λ simgesini kullanıyoruz). Eşitlik 13.3'e göre, sıfır anındaki radyoaktif çekirdek sayısı (N_0) ve t anındaki radyoaktif çekirdek sayısı (N_t) arasındaki ilişki şöyledir:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t$$

Tepkimenin yarı ömrü, Eşitlik (13.5)'e göre şöyledir:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}693}{\lambda}$$

Radyoaktif izotopların yarı ömürleri (dolaysıyla hız sabitleri) çekirdekten çekirdeğe çok değişir. Örneğin, Çizelge 19.3'ten iki uç örneğe bakalım:

Uranyum-238'in yarı ömrünü ölçmek için $4{,}51 \times 10^{9}$ yıl beklemek zorunda değiliz. Bu değer hız sabiti değerinden Eşitlik 13.5 kullanılarak hesaplanabilir.

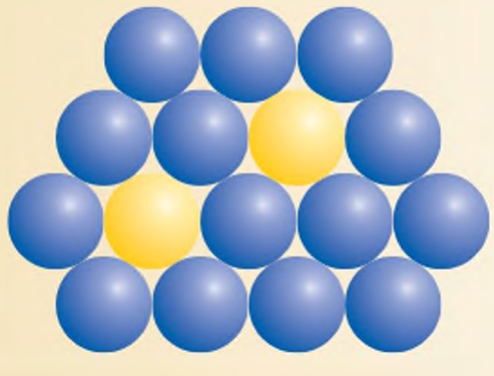
$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 4{,}51 \times 10^{9} \text{ yıl}$$

$$^{214}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{210}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 1{,}6 \times 10^{-4} \text{ s}$$

Bu iki hız sabitinin oranı aynı t birimine çevrildikten sonra 1×10^{21} gibi çok büyük bir sayıdır. Ayrıca, normal kimyasal tepkimelerin aksine çekirdek tepkimelerinin hız sabitleri sıcaklık ve basınç gibi çevre koşullarından etkilenmezler (bkz Çizelge 19.1).

Kavramların Değerlendirilmesi

Demir-59 (aşağıdaki şekilde sarı küreler) yarılanma ömrü 45,1 gün olan bir β bozunmasıyla kobalta (aşağıdaki şekilde mavi küreler) bozunuyor. (a) Bunun için denkleştirilmiş bir çekirdek eşitliği yazınız. (b) Aşağıdaki şekilden, kaç tane yarılanma ömrü geçtiğini belirleyiniz.



Radyoaktif Bozunmaya Dayalı Yaş Tayini

Radyoaktif izotopların yarı ömürleri bazı nesnelerin yaşlarının tayini için "atom saati" olarak kullanılmıştır. Radyoaktif bozunma ölçümleri kullanılarak bazı yaş tayini örneklerini burada tartışacağız.

Radyokarbon Yaş Tayini

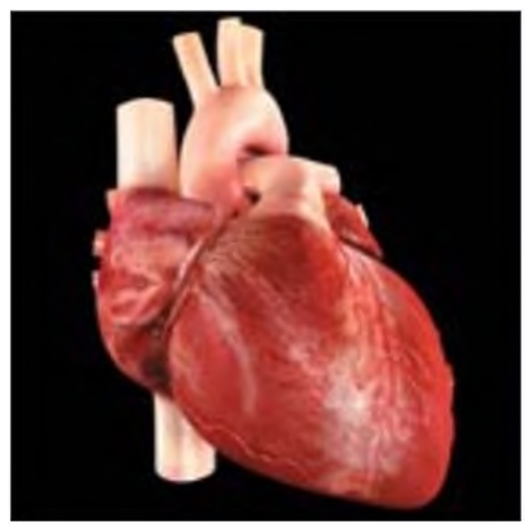
Atmosfer azotu kozmik ışınlarla bombardıman edildiğinde karbon-14 izotopu oluşur:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

Radyoaktif karbon−14 izotopunun bozunması aşağıdaki eşitliğe göre gerçekleşir:

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{0}_{-1}\beta$$

Daha önce verilen bozunma serisi sayfa 588'de açıklanan radyokarbon yaş tayin tekniğinin temelidir. 2009 yılında, İsveç bilim adamları kalp kası yenilenmesi ile ilgili tartışmayı çözmek için yeni bir teknik uyguladılar. Uzun süredir, insan kalbinin yeni kalp hücreleri üretemediği ve doğdukları kalple öldüğü görüşü mevcuttur. Bir kalp krizinden sonra kalp kaslarının bir kısmı yok olur ve kalp esas olarak skar dokuların oluşumu yoluyla iyileşir. 1955 yılına kadar atmosferdeki Karbon-14 derişimi nispeten sabit kalmıştır. 1963 yılında yeryüzündeki nükleer bomba denemelerinin yasaklanması ile ilgili antlaşmaya kadar, nükleer bomba denemeleri karbon-14 derişiminde keskin bir artışa sebep olmuştur. Daha sonra dereceli olarak azalmıştır. Nükleer patlamalardan oluşan yeni karbon-14 izotopları bitki ve hayvanların bünyesine girmiştir. Sonuçta bu izotoplar beslenme yoluyla vücudumuzda yeni hücrelerin DNA'sında ortaya çıkmış ve hücrenin yaşamı boyunca değişmeden kalmıştır. 1955 yılından önce doğan kişilerin kalp kaslarındaki karbon-14 derişimi, doğdukları yılda atmosferde bulunan karbon-14 derişiminden fazla bulunmuştur. Bu sonuç atmosferdeki karbon-14 derişiminin arttığı 1955 yılından sonra yeni kalp kası hücrelerinin oluştuğunu göstermiştir. Atmosferdeki denemeler süresince veya sonrasında doğanlar, testler durdurulduktan sonra atmosferdeki karbon-14 miktarının sürekli olarak azalmasından dolayı, daha düşük derişimde karbon-14'e sahiplerdi. Atmosferdeki karbon-14 miktarının her yıl düşmesinden dolayı, DNA'daki karbon-14 miktarı hücrenin oluşum zamanını belirlemeye yardım edebilir. Bu sonuçlar, 25 yaşına kadar her yıl kalp kası hücrelerinin yüzde 1 kadarının yenilendiğini, 75 yaşına kadar ise bu hızın kademeli olarak yüzde 1'in yarısından daha az seviyeye düştüğünü göstermiştir. Kalp kası hücrelerinin yenilenebildiğinin bilinmesi, bu yenilenme sürecinin kontrol edilebilmesi için bize bazı imkanlar sunar. Bir gün, kalp krizi geçiren hastalarda, kalp kası hücrelerini artırmak için ilaçların geliştirileceği ümit edilmektedir.



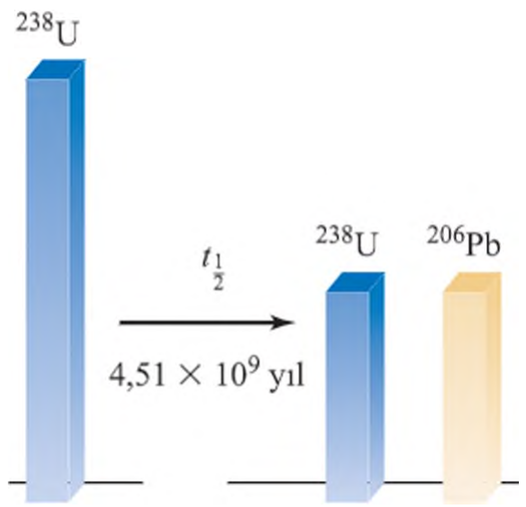
Bir insan kalbi

Uranyum-238 İzotopları ile Yaş Tayini

Uranyum bozunma serisi, bazı ara ürünlerin çok uzun yarı ömürleri (bkz Çizelge 19.3) nedeniyle, dünyaya ait kayaların ya da dünya dışından gelen benzer materyallerin yaşlarının tahmini için kullanılır. Birinci basamağın yarı ömrü ($^{238}_{92}\mathrm{U}$'dan $^{234}_{90}\mathrm{Th}$) $4{,}51 \times 10^{9}$ yıldır. Bu değer, seride ikinci en uzun yarı ömre sahip $^{234}_{92}\mathrm{U}$'dan $^{230}_{90}\mathrm{Th}$'a dönüşümün yarı ömründen ($2{,}47 \times 10^{5}$ yıl), yaklaşık 20000 kat daha büyüktür. Dolaysıyla, iyi bir varsayım olarak tüm bozunma sürecinin, yani $^{238}_{92}\mathrm{U}$'dan $^{206}_{82}\mathrm{Pb}$'ye dönüşüm sürecinin yarı ömrünü birinci basamağın belirlediği söylenebilir:

Birinci basamağı, toplam sürecin hız belirleyici basamağı olarak düşünebiliriz.

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{206}_{82}\mathrm{Pb} + 8\,{}^{4}_{2}\alpha + 6\,{}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 4{,}51 \times 10^{9}\ \text{yıl}$$



Şekil 19.3 *Uranyum-238'in başlangıç miktarının yarısı, bir yarı ömür sonunda kurşun-206 izotopuna dönüşmüştür.*

Doğada bulunan uranyum minerallerinde, radyoaktif bozunma serisi nedeniyle bir miktar $^{206}_{82}Pb$ bulunması gerekir ve gerçekten de durum böyledir. Bir uranyum mineralinin oluşumunda $^{206}_{82}Pb$ olmadığını ve sonra geçen sürede $^{206}_{82}Pb$ atomunun mineral yapısından ayrılmasına neden olacak kimyasal değişikliklerin de olmadığını kabul edersek, $^{206}_{82}Pb$ / $^{238}_{92}U$ kütle oranından giderek mineralin yaşını tahmin edebiliriz. Yukarıdaki eşitlik bize her bir mol uranyumun (238 g) tam bozunmasından bir mol kurşun (206 g) oluşacağını göstermektedir. Eğer sadece yarım mol uranyum-238'in bozunumu gerçekleşmiş olsaydı, $^{206}Pb/^{238}U$ kütle oranı şöyle olacaktı:

$$\frac{206 \text{ g}/2}{238 \text{ g}/2} = 0{,}866$$

Bu işlemin gerçekleşebilmesi için $4{,}51 \times 10^9$ yılın geçmesi gerekirdi (Şekil 19.3). 0.866'dan küçük olan oranlar kayaların yaşının $4{,}51 \times 10^9$ yıldan az, 0,866'dan büyük oranlar ise fazla olduğuna işarettir. İlginç bir şekilde gerek uranyum bozunma serisi, gerekse başka seriler kullanılarak yapılan yaş tayinleri, en eski kayaların yaşının, buna göre büyük olasılıkla dünyanın yaşının $4{,}5 \times 10^9$ yıl yani 4,5 milyar yıl olduğunu göstermiştir.

Potasyum-40 İzotopları Kullanılarak Yaş Tayini

Potasyum-40 izotopu ile yaş tayini, jeokimyada uygulanan en önemli yöntemlerden birisidir. Radyoaktif potasyum-40 çeşitli şekillerde bozunmaya uğrar. Ancak yaş tayini söz konusu olduğunda bunlardan önemli olan elektron yakalama tepkimesidir:

$$^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar \qquad t_{\frac{1}{2}} = 1{,}2 \times 10^9 \text{ yıl}$$

Diğer yandan argon-40 gaz birikimi de bir numunenin yaşını ölçmek için kullanılır. Bir mineral içindeki potasyum-40'ın radyoaktif parçalanması söz konusu olduğunda, oluşan argon-40 gazı mineral karışımı içerisinde tuzaklanır ve bu gaz ancak mineral eritilirse dışarı kaçabilir. Dolaysıyla, mineral analizi için eritme işleminin laboratuvarda yapılması gerekir. Argon-40 gazının miktarı ise tercihen bir kütle spektrometresi ile tayin edilebilir (bkz sayfa 84). Mineral içerisindeki argon-40'ın potasyum-40'a oranının bilinmesi ve ayrıca radyoaktif bozunmanın yarı ömrünün bilinmesiyle, milyonlar hatta milyarlarca yıl önce oluşan kayaların yaşlarının tayin edilmesi mümkün olmaktadır.

19.4 Çekirdek Dönüşümü

Çekirdek kimyasının kapsamı sadece doğal radyoaktif elementlerin incelenmesi ile sınırlı olsaydı bu kapsam oldukça az olurdu. 1919'da Rutherford tarafından yapılan bir deney, yapay olarak da radyoaktiflik oluşturulabileceğini gösterdi. Azot α parçacıkları ile bombardıman edilirse aşağıdaki tepkime meydana gelir:

[1] O izotopunun radyoaktif olmadığına dikkat ediniz.

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}p$$

Yukarıdaki tepkimede bir proton salımı ile birlikte bir oksijen-17 izotopu oluşur. Bu tepkime ilk defa, çekirdek dönüşümü yoluyla bir elementin başka bir elemente dönüştürülebileceğini göstermiştir. Çekirdek dönüşümünün radyoaktif bozunma olayından farkı, çekirdek dönüşümünün iki parçacığın çarpıştırılması sonucu meydana gelmesidir.

Yukarıdaki tepkime $^{14}_{7}N(\alpha,p)^{17}_{8}O$ şeklinde kısaltılabilir. Parantez içinde önce bombardıman eden parçacığın, ardında salınan parçacığın yazıldığına dikkat edin. Çekirdek dönüşümünü gösteren bu kısaltmanın kullanımı, Örnek 19.3'de gösterilmektedir.

Örnek 19.3

$^{56}_{26}Fe(d,\alpha)^{54}_{25}Mn$, çekirdek tepkimesinin denkleştirilmiş eşitliğini yazınız. Burada "d" döteryum çekirdeğini, yani $^{2}_{1}H$ izotopunu simgelemektedir.

İzlenecek Yol Denkleştirilmiş eşitliği yazarken $^{56}_{26}Fe$'in tepkimeye giren, $^{54}_{25}Mn$'ın ise ürün olduğunu hatırlayınız. Parantez içindeki birinci simge (d) bombardıman eden, ikinci simge olan (α) ise salınan parçacıktır.

Çözüm Yukarıdaki bilgiler bize demir-56'nın döteryum çekirdeği ile bombardıman edildiğini ve bunun sonucunda Mangan-54 çekirdeği ile bir α parçacığının ($^{4}_{2}He$) oluştuğunu söylemektedir. Dolayısıyla bu tepkime için eşitlik şöyle yazılabilir:

$$^{56}_{26}Fe + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{54}_{25}Mn$$

Kontrol Denklemin her iki tarafında atom numaralarının ve kütle numaralarının toplamının birbirine eşit olduğundan emin olun.

Alıştırma $^{106}_{46}Pd(\alpha,p)^{109}_{47}Ag$ için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.

Benzer problemler: 19.37, 19.38.

Hafif elementler genel olarak radyoaktif olmamalarına rağmen, çekirdekleri uygun parçacıklarla bombardıman edilerek radyoaktif hale getirilebilirler. Daha önce gördüğümüz gibi, karbon-14 izotopu azot-14'ün nötronlarla bombardımanı sonucu elde edilebilir. Trityum, $^{3}_{1}H$ aşağıdaki bombardıman ile elde edilebilir:

$$^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{4}_{2}\alpha$$

Trityum da β parçacığı salımı ile parçalanır:

$$^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 12{,}5 \text{ yıl}$$

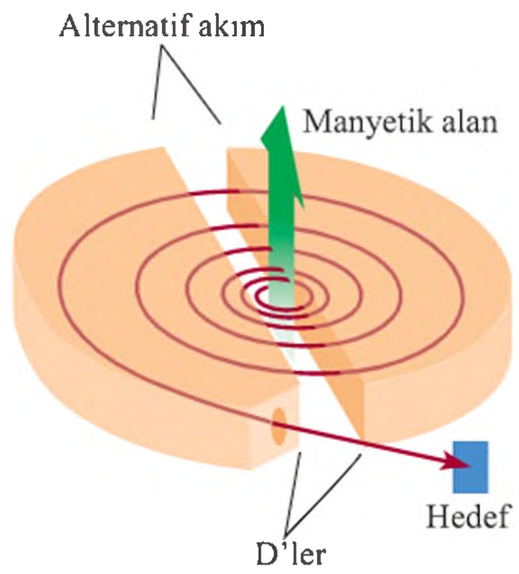
Parçacık Hızlandırıcılar

Sentetik izotopların çoğu, nötron bombardımanı ile elde edilir. Bunun için nötronların uygun olmasının sebebi, nötronların yüksüz olmaları nedeniyle hedef çekirdekler tarafından itme kuvveti ile saptırılamamalarıdır. Nötron yerine proton ya da α tanecikleri gibi pozitif yüklü tanecikler kullanıldığında, bu taneciklerin hedef çekirdeklerle kendileri arsındaki elektrostatik itmeyi yenecek büyük bir kinetik enerjiye sahip olmaları gerekmektedir. Alüminyumdan fosforun elde edilmesi buna bir örnektir:

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n$$

Bu tür bir tepkimenin olabilmesi için *parçacık hızlandırıcı*lara gerek vardır. Parçacık hızlandırıcılar yüklü taneciklerin hızını artırmak için manyetik ya da elektrik alanı kullanırlar (Şekil 19.4). Bu amaç için özel olarak oluşturulmuş tabakalar üzerindeki kutupların (+ ve –) dalgalı olarak değiştirilmesi, taneciğin spiral bir yol boyunca hızlanmasına yol açar. Bu tanecikler istenilen çekirdek tepkimesini başlatacak enerjiye sahip olduklarında, çarpışma için hedef maddeye yönlendirilirler.

Çeşitli tasarımlarda parçacık hızlandırıcılar geliştirilmiştir. Sayfa 864'te gösterilen ve dünyanın en büyük parçacık hızlandırıcısı olan Large Hadron Collider (LHC), Fransa İsviçre arasındaki sınır boyunca yerin yaklaşık 100 m altında, 27 km'lik dairesel tünel içinde oluşturulmuştur. Artık günümüzde parçacıkları ışık hızına yakın bir hızda hızlandırmak mümkündür. (Einstein'nin görecelik kuramına göre, kalan kütlesi sıfır olan fotonlar hariç, bir parçacığın ışık hızında hareket ettirilmesi mümkün değildir). Fizikçiler



Şekil 19.4 *Bir siklotron parçacık hızlandırıcısının şematik gösterimi. Hızlandırılacak olan parçacık (bir iyon) merkezden hızlandırılmaya başlanır ve yüksek hıza ulaşıncaya kadar manyetik ve elektrik alan etkisinde dairesel bir yol boyunca harekete zorlanır. Manyetik alan, içi boş ve elektrot olarak görev yapan D düzlemine diktir (D şeklinde oldukları için öyle adlandırılmıştır).*

tarafından hızlandırıcılarda oluşturulan yüksek enerjili parçacıklar, atom çekirdeklerini parçalamak için kullanılırlar. Parçalanma tepkimeleri sonucunda elde edilen kalıntılar, çekirdek yapısı ve bağlanma kuvvetleri hakkında önemli bilgiler verirler.

Transuranyum Elementleri

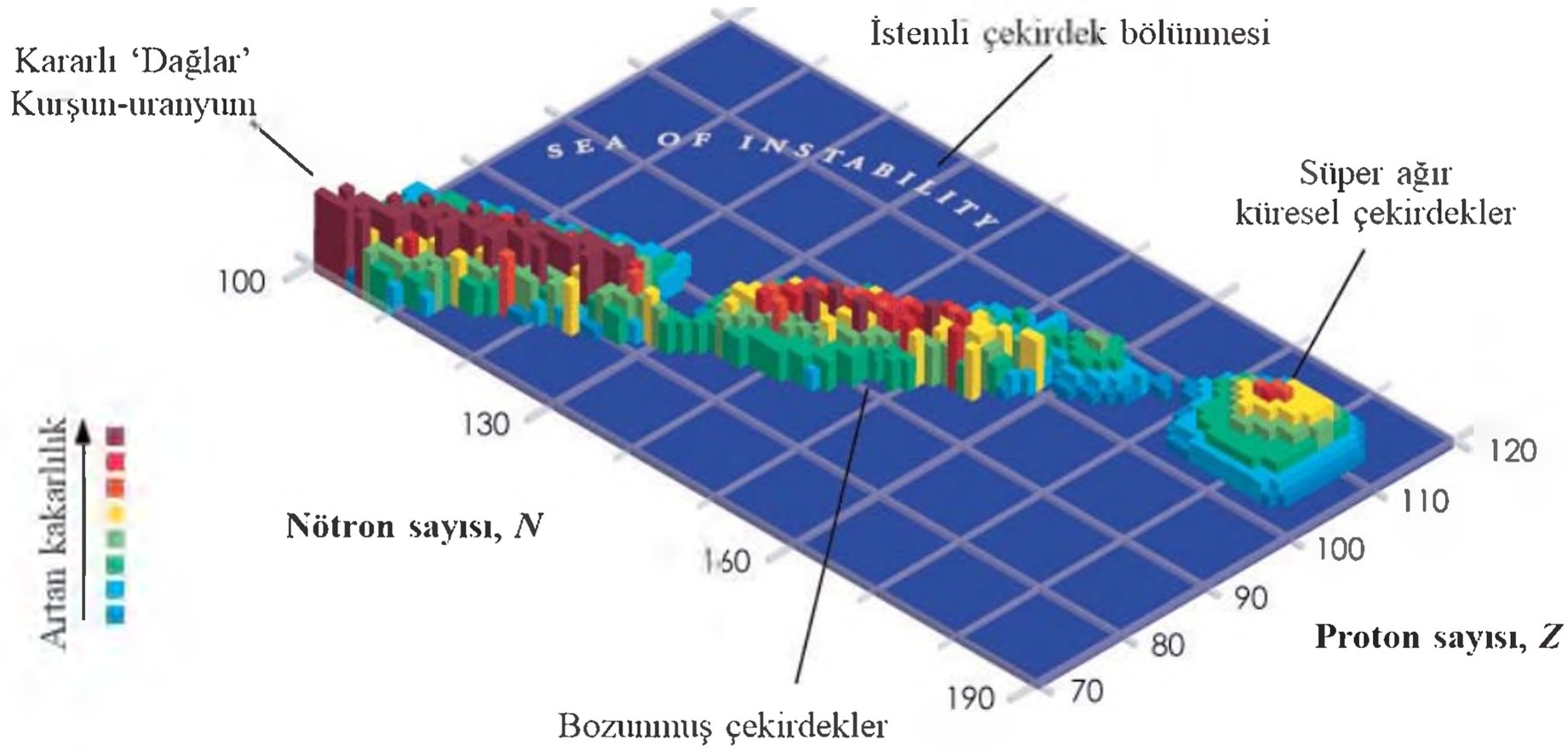
Transuranyum elementleri *olarak adlandırılan ve atom numarası 92'den büyük olan elementleri* elde etmek, tanecik hızlandırıcılarla mümkün olmuştur. Bu yolla ilk defa, 1940 yılında neptünyum ($Z = 93$) elde edildi. O zamandan bu yana, 25 tane daha transuranyum elementi sentezlenmiştir. Bu elementlerin bütün izotopları radyoaktiftir. Çizelge 19.4'te transuranyum elementleri kopernikyuma ($Z = 112$) kadar sıralanmış ve ve oluşum tepkimeleri verilmiştir.

Karalılık Adası

En son 2010 yılında sentezlenen 117 numaralı element, periyodik çizelgede önceden oluşturulmuş 118. elemente kadar olan alanı doldurmuştur. Çekirdek kimyası üzerinde çalışan bilim insanları, atomlarının yarılanma ömrü uzun olan bazı ağır elementlerin, bir "kararlılık adası" oluşturabileceklerine inanmaktadırlar (Şekil 19.5). Atomların elektronik yapısına benzer şekilde, atom çekirdekleri proton ve nötronların ortak merkezli kabukları olarak düşünülebilir. En dıştaki kabuklar dolu olduğunda en kararlı çekirdekler meydana gelir. Bazı kuramlar kararlılık adasının tahmini merkezinin 184 nötron ve 114,120 veya 126 proton ile oluşabileceğini öngörmektedirler. Önemli teknik zorluklara rağmen, bilim insanları atom numarası 119, 120 ve sonraki elementlerin bir gün sentezleneceğini umut etmektedirler. Bu elementlerin izotoplarının yarı-

Çizelge 19.4 Transuranyum elementleri

Atom Numarası	Adı	Simgesi	Oluşum Tepkimesi
93	Neptünyum	Np	$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{239}_{93}\mathrm{Np} + {}^{0}_{-1}\beta$
94	Plütonyum	Pu	$^{239}_{93}\mathrm{Np} \longrightarrow {}^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{0}_{-1}\beta$
95	Amerikyum	Am	$^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{0}_{-1}\beta$
96	Küriyum	Cm	$^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
97	Berkelyum	Bk	$^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{243}_{97}\mathrm{Bk} + 2{}^{1}_{0}\mathrm{n}$
98	Kaliforniyum	Cf	$^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{245}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
99	Einsteinyum	Es	$^{238}_{92}\mathrm{U} + 15{}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{253}_{99}\mathrm{Es} + 7{}^{0}_{-1}\beta$
100	Fermiyum	Fm	$^{238}_{92}\mathrm{U} + 17{}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{255}_{100}\mathrm{Fm} + 8{}^{0}_{-1}\beta$
101	Mendelevyum	Md	$^{253}_{99}\mathrm{Es} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{256}_{101}\mathrm{Md} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
102	Nobelyum	No	$^{246}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{254}_{102}\mathrm{No} + 4{}^{1}_{0}\mathrm{n}$
103	Lavrensiyum	Lr	$^{252}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{10}_{5}\mathrm{B} \longrightarrow {}^{257}_{103}\mathrm{Lr} + 5{}^{1}_{0}\mathrm{n}$
104	Rutherfordiyum	Rf	$^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{257}_{104}\mathrm{Rf} + 4{}^{1}_{0}\mathrm{n}$
105	Dubniyum	Db	$^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{15}_{7}\mathrm{N} \longrightarrow {}^{260}_{105}\mathrm{Db} + 4{}^{1}_{0}\mathrm{n}$
106	Seaborgiyum	Sg	$^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{18}_{8}\mathrm{O} \longrightarrow {}^{263}_{106}\mathrm{Sg} + 4{}^{1}_{0}\mathrm{n}$
107	Bohriyum	Bh	$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{54}_{24}\mathrm{Cr} \longrightarrow {}^{262}_{107}\mathrm{Bh} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
108	Hassiyum	Hs	$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{58}_{26}\mathrm{Fe} \longrightarrow {}^{265}_{108}\mathrm{Hs} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
109	Meitneryum	Mt	$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{58}_{26}\mathrm{Fe} \longrightarrow {}^{266}_{109}\mathrm{Mt} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
110	Darmstandtiyum	Ds	$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{62}_{28}\mathrm{Ni} \longrightarrow {}^{269}_{110}\mathrm{Ds} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
111	Rontgeniyum	Rg	$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{64}_{28}\mathrm{Ni} \longrightarrow {}^{272}_{111}\mathrm{Rg} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
112	Kopernikyum	Cn	$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{70}_{30}\mathrm{Zn} \longrightarrow {}^{277}_{112}\mathrm{Cn} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$



Şekil 19.5 *Karalılık adası.*

lanma ömürleri saniye, gün, hatta yıl olabilir (Bu güne kadar ki süper ağır elementlerin yarı ömürlerinin saniyenin bile kesirleri kadar olmasının tersine). Sanayi ve tıpta bunların uygulama alanı bulmaları da muhtemeldir. Bilim insanları için ilginç soru şudur: Periyodik çizelgede bir sona gelinir mi? Gelinirse, nerede sona erer?

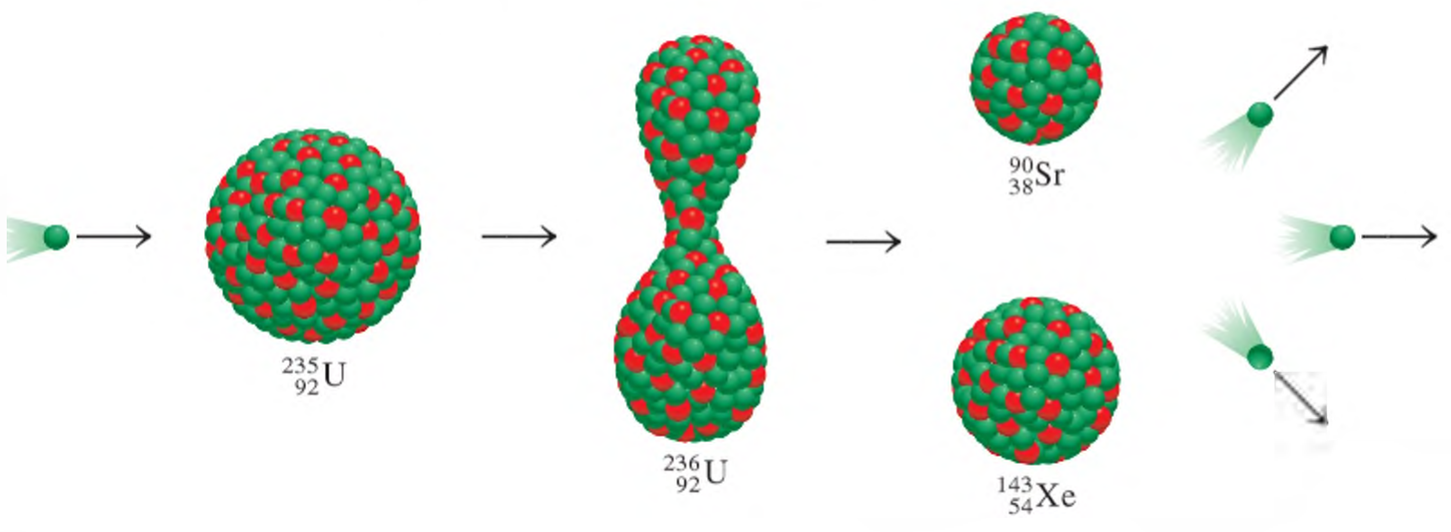
19.5 Çekirdek Bölünmesi

Ağır bir çekirdeğin (kütle numarası > 200) daha küçük kütleli çekirdeklere ve bir ya da daha fazla nötrona bölünmesi işlemine ***çekirdek bölünmesi*** denir. Ağır çekirdekler oluşan ürünlerinden daha kararsız olduklarından (bkz. Şekil 19.2), bu işlem sonucunda büyük miktarda bir enerji açığa çıkar.

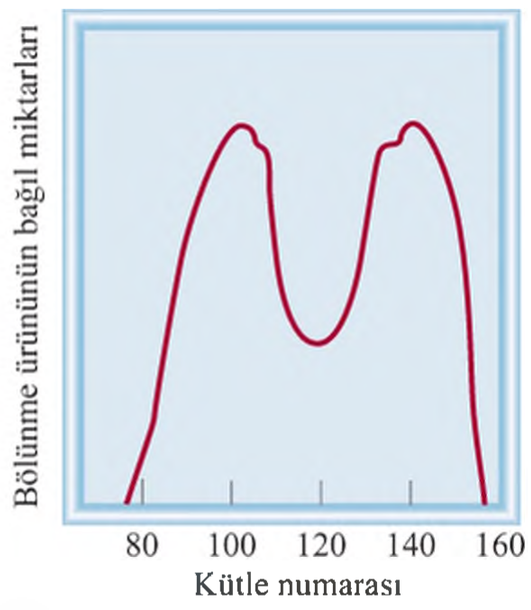
Animasyon
Çekirdek bölünmesi

Çalışılan ilk çekirdek bölünme tepkimesi uranyum-235'in yavaş nötronlarla bombardımanıdır. Bu nötronların hızı, oda sıcaklığındaki hava moleküllerinin hızı ile karşılaştırılabilir. Bahsedilen bu şartlarda, uranyum-235'in çekirdek bölünmesi Şekil 19.6'da gösterildiği gibi olur. Gerçekte bu tepkime çok karmaşıktır ve bölünme ürünleri arasında 30'dan fazla farklı element bulunmaktadır (Şekil 19.7). Bunun için temsili bir tepkime aşağıda verilmektedir:

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{90}_{38}\mathrm{Sr} + {}^{143}_{54}\mathrm{Xe} + 3\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$$



Şekil 19.6 *Uranyum^{235}'in çekirdek bölünmesi. Uranyum^{235} çekirdeği bir nötron (yeşil kure) yakaladığında bölünür ve daha küçük iki çekirdek oluşturur. Bölünen her uranyum^{-35} çekirdeğinden ortalama 2,4 nötron yayılır.*



Şekil 19.7 *Kütle numarasının bir fonksiyonu olarak Uranyum^{235}'in bölünmesinden oluşan ürünlerin bağıl olarak verimleri.*

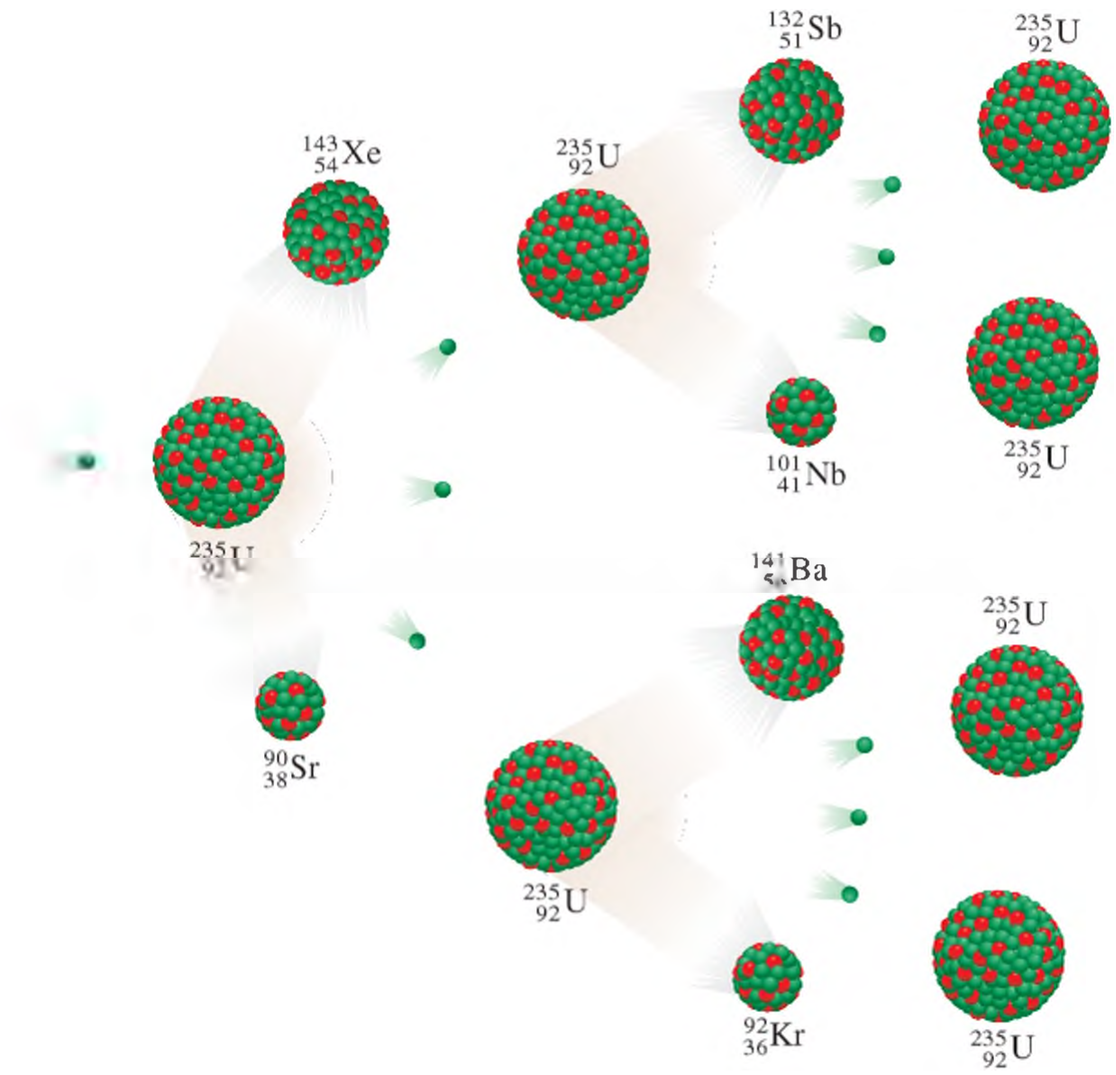
Çizelge 19.5
^{235}U'in ve Bölünme Ürünlerinin Çekirdek Bağlanma Enerjileri

	Çekirdek Bağlanma Enerjisi
^{235}U	$2,82 \times 10^{-10}$ J
^{90}Sr	$1,23 \times 10^{-10}$ J
^{143}Xe	$1,92 \times 10^{-10}$ J

Çok sayıda ağır çekirdek bölünmeye uğratılabilmesine rağmen, sadece doğal olarak bulunan uranyum-235'in ve yapay olarak bulunan plütonyum-239 izotopunun bölünmesi pratik önemi olan bölünmelerdir. Uranyum-235 ve bölünmesinden oluşan ürünlerin çekirdek bağlanma enerjileri Çizelge 19.5'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi, uranyum-235'in nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi, stronsiyum–90 ve ksenon-143'ün bağlanma enerjileri toplamından daha azdır. Bunun için, bir uranyum-235 çekirdeği daha küçük iki çekirdeğe bölünmesiyle ancak bir miktar enerji açığa çıkar. Şimdi bu enerjinin büyüklüğünü tahmin edelim. Her uranyum-235 çekirdeği için, tepkenlerin ve ürünlerin bağlanma enerjileri arasındaki fark ($1,23 \times 10^{-10} + 1,92 \times 10^{-10}$) J - ($2,82 \times 10^{-10}$) J, yani $3,3 \times 10^{-11}$ J'dür. Bir mol uranyum-235 için açığa çıkan enerji ise, ($3,3 \times 10^{-11}$) × ($6,02 \times 10^{23}$), yani 2.0×10^{13} J'dür. 1 ton kömürün yanma ısısının yaklaşık 5×10^{7} J olduğu düşünülürse, bu bölünme tepkimesinin aşırı derecede ekzotermik bir tepkime olduğu açıktır.

Uranyum-235 bölünme tepkimesinin önemi, sadece açığa çıkan büyük miktardaki enerjiden değil, aynı zamanda bu bölünmeyi başlatandan daha fazla nötron üretmesinden de kaynaklanmaktadır. Bu özellik, bir ***çekirdek zincir tepkimesi***nin meydana gelmesine ve *birbirini izleyen çekirdek bölünme tepkimelerinin kendiliğinden oluşmasına* neden olur. Bölünmenin başlangıç aşamalarında oluşan nötronlar, diğer uranyum-235 çekirdeklerinin bölünmesini tetikleyebilirler. Bu, daha fazla nötron üretimine neden olur ve işlem bu şekilde devam eder gider. Tepkime çevreye büyük miktarda ısı yayar ve bir saniyeden daha az bir sürede kontrol edilemez duruma gelir.

Bir zincir tepkimesinin meydana gelmesi için numunede nötronları yakalayabilecek miktarda uranyum-235 bulunmalıdır. Aksi takdirde nötronların çoğu örnekten uzaklaşır ve zincir tepkimesi meydana gelmez. Bu durumda örneğin kütlesi ***kritik altı kütle*** olarak adlandırılır. Şekil 19.8'de bölünebilecek olan madde miktarı kritik kütleden daha büyük ya da ona eşit olduğu zaman ne olacağı gösterilmektedir. ***Kritik kütle,*** *çekirdek zincir tepkimesinin kendiliğinden oluşabilmesi için gereken minimum bölünebilen madde miktarıdır.* Bu şartlarda, nötronların birçoğu uranyum–235 çekirdekleri tarafından yakalanabilecek ve bir zincir tepkimesi meydana gelebilecektir.



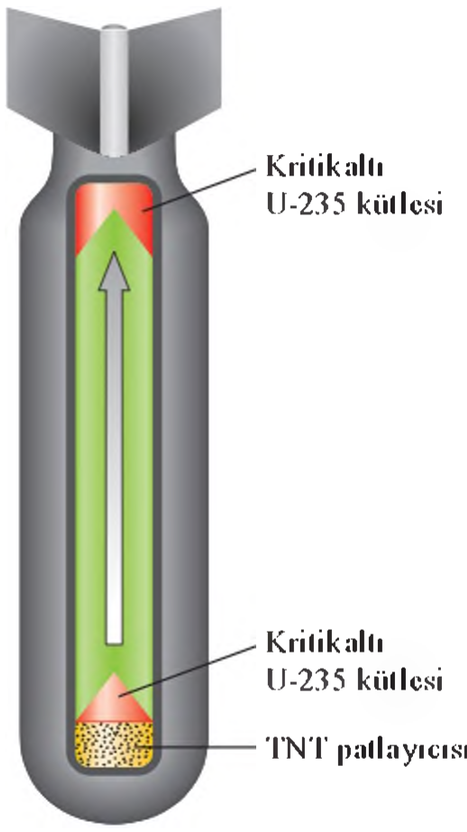
Şekil 19.8 *Eğer kritik kütle mevcutsa, bölünme süresince yayılan nötronların çoğu diğer uranyum^{235} çekirdekleri tarafından yakalanacak ve zincir tepkimesi meydana gelecektir.*

Atom Bombası

Çekirdek bölünmesinin ilk uygulaması atom bombasının yapılmasıyla olmuştur. Peki, böyle bir bomba nasıl yapılabılmekte ve patlatılabilmektedir? Bunun tasarımındaki can alıcı faktör, bomba için gereklı kritik kütlenin belirlenmesidır. Küçük bir atom bombası bıle, 20000 ton TNT'ye (trinitrotoluen) eşdeğerdir. 1 ton TNT'nin açığa çıkardığı enerji yaklaşık 4×10^9 J olduğuna göre, 20000 ton TNT 8×10^{13} J enerji üretecektir. Daha önceki incelememizde, bölünen 1 mol (veya 235 g) uranyum-235'in 2×10^{13} J'luk bir enerji yaydığını gördük. Buna göre, küçük bir bombadaki izotopların kütlesi an az şudur:

$$235 \text{ g} \times \frac{8 \times 10^{13} \text{ J}}{2{,}0 \times 10^{13} \text{ J}} \approx 1 \text{ kg}$$

Patlama tehlikesinden dolayı bir atom bombası asla kritik kütlede çekirdeğin bir araya getirılmesi ile hazırlanamaz. Bunun yerine, Şekıl 19.9'da görüldüğü gibi, ikı kritik altı U-235 kütlesi bombaya ayrı ayrı yerleştirilir ve bunları bır araya getırıp kritik kütleyi elde etmek için TNT gibi bır patlayıcıdan yararlanılır. Cihazın merkezindeki bir kaynaktan çıkan nötronlar çekirdek zincir tepkimesini başlatırlar. 6 Ağutos 1945' de Japonya'nın Hiroşima kentine atılan bombada bölünebılen madde uranyum-235 idi. Üç gün sonra Nagazaki üzerinde patlatılan bombada ise plütonyum-239 kullanılmıştı. Bu iki olayda gerçekleştirilen bölünme tepkimeleri yıkımın boyutu açısından benzerdi.



Şekil 19.9 *Bir atom bombasının şematik gösterimi. İlk önce TNT patlayıcılar ateşlenir. Patlama, çekirdek bölünmesine uğrayacak olan maddenin kısımlarını birleştirerek, kritik kütleden daha büyük bir kütle oluşturmayı sağlar.*

Nükleer Reaktörler

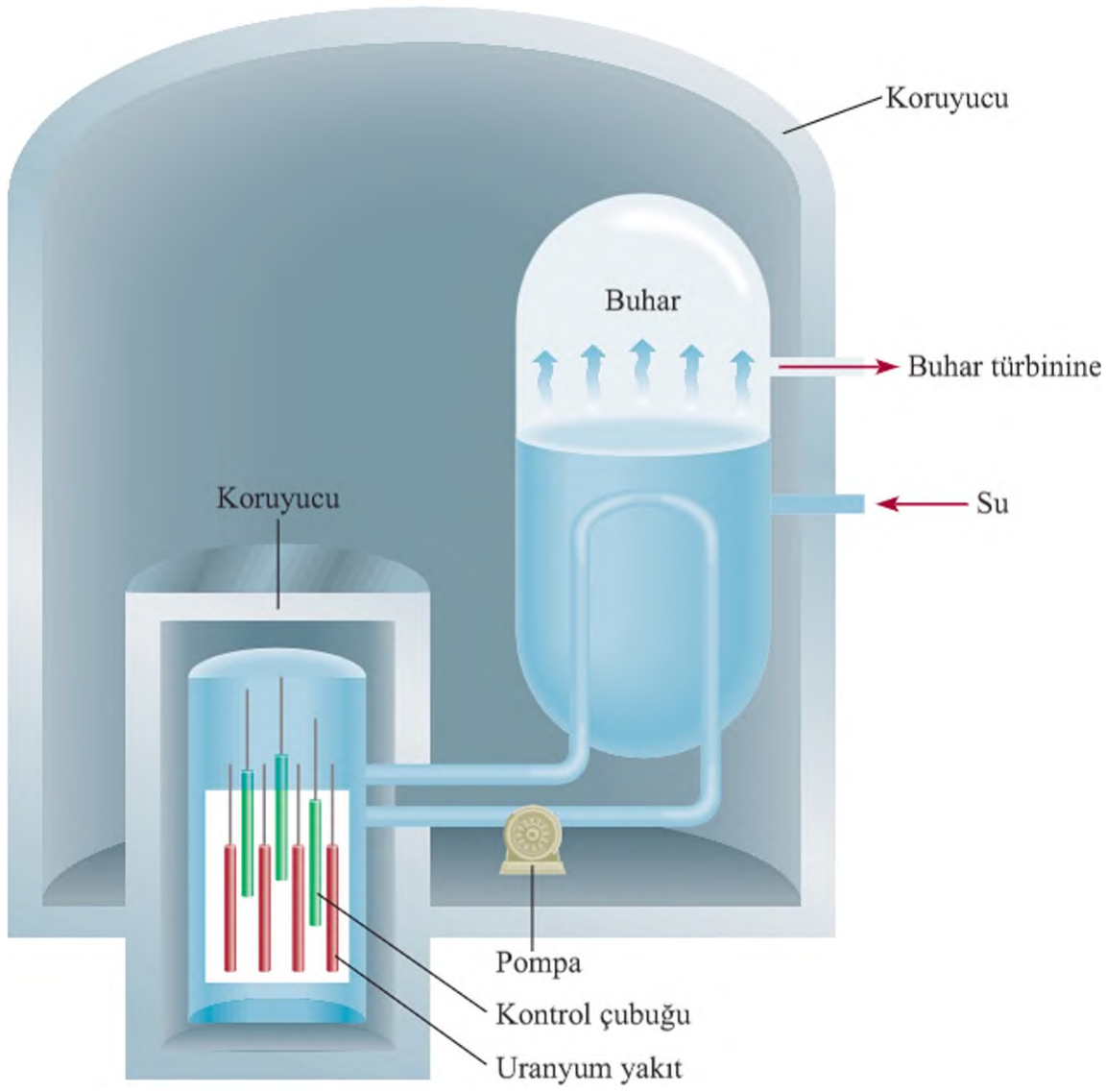
Çekirdek bölünmesinin barışçıl ancak tartışmalı bir uygulaması, bir çekirdek reaktöründe kontrollü zincir tepkimesinden açığa çıkan ısıdan elektrik enerjisi üretimidir. Halen Birleşik Devletlerde elektrik enerjisinin yaklaşık % 20'si nükleer reaktörlerden sağlanmaktadır. Bu küçük bir miktardır, ancak enerji üretimine katkısı önemsiz anlamına gelmez. Nükleer reaktörlerin birkaç farklı tıpı vardır. Biz onlardan üç tanesinin temel özelliklerini, avantaj ve dezavantajları ile birlikte inceleyeceğiz.

Hafif Su Reaktörleri

Dünyadaki nükleer reaktörlerin çoğu *hafif su reaktörüdür*. Şekıl 19.10'da böyle bir reaktörün şematik diyagramı gösterilmiştir. Şekıl 19.11 ise nükleer bir reaktörün çekirdeğindekı yakıt ikmal işlemini göstermektedir.

Çekirdek bölünmesı işleminde nötronların hızı önemlı konudur. Yavaş nötronlar uranyum-235 çekirdeklerını hızlı nötronlardan daha verimli bir şekılde parçalarlar. Bölünme tepkimeleri oldukça ekzotermik oldukları için, bu tepkimelerde oluşan nötronlar genellikle yüksek hızda hareket ederler. Çekirdek parçalanması başlatılmadan önce, nötronların daha etkılı olabılmesi için, bu nötronlar yavaşlatılmalıdır. Bu amaçla bilim insanları, *nötronların kinetik enerjisini azaltan* ve **moderatör** olarak adlandırılan maddeler kullanmaktadırlar. İyi bir moderatör birkaç gereksinimi aynı anda karşılamalıdır: Örneğin zehirli olmamalı, çok miktarda gerektığı için ucuz olmalı ve aynı zamanda nötron bombardımanı sonucu bir radyoaktıf maddeye dönüşmemelıdır. Dahası, soğutma sıvısı olarak da kullanılabilsin diye moderatörün akışkan olması bir avantajdır. Su, bu amaç için düşünülen pek çok maddeden daha uygun olmasına karşın istenenlerin tamamını aynı anda karşılayan bir madde yoktur. Moderatör olarak hafif suyun (H_2O) kullanıldığı reaktörler hafif su reaktörleri olarak adlandırılırlar. Çünkü sudakı ^1_1H, hidrojen elementinin en hafif izotopudur.

Nükleer yakıtlar genellikle uranyumun oksitleri (U_3O_8) şeklindedir (Şekıl.19.12). Doğal oluşan uranyum yaklaşık % 0,7 uranyum-235 izotopu içerir. Bu derişim, küçük ölçekte bir zincir tepkimesini devam ettirmek için bile çok düşüktür. Bir hafif su reak-



Şekil 19.10 *Bir çekirdek bölünme reaktörünün şematik gösterimi. Çekirdek bölünme işlemi kadmiyum ya da bor çubuklar ile kontrol altına alınır. İşlemde üretilen ısı buhar üretme amacıyla kullanılır. Buhar, ısı değişimi yoluyla elektrik enerjisi üretir.*



Şekil 19.11 *Bir nükleer reaktör çekirdeğine yakıt doldurulması.*



Şekil 19.12 *Uranyum oksit, U_3O_8*

törünün etkili bir şekilde çalışabilmesi için Uranyum-235 derişimi %3-4 olacak şekilde zenginleştirilmelidir. Bir atom bombası ile bir nükleer reaktör arasındaki temel fark, nükleer reaktörde meydana gelen tepkimenin her zaman kontrol altında tutulmasıdır. Tepkime hızını belirleyen faktör mevcut nötronların sayısıdır. Bu nötronların sayısı yakıt elementleri arasına kadmiyum ya da bor kontrol çubukları konularak kontrol edilebilir. Bu çubuklar aşağıdaki eşitliğe göre nötron yakalarlar:

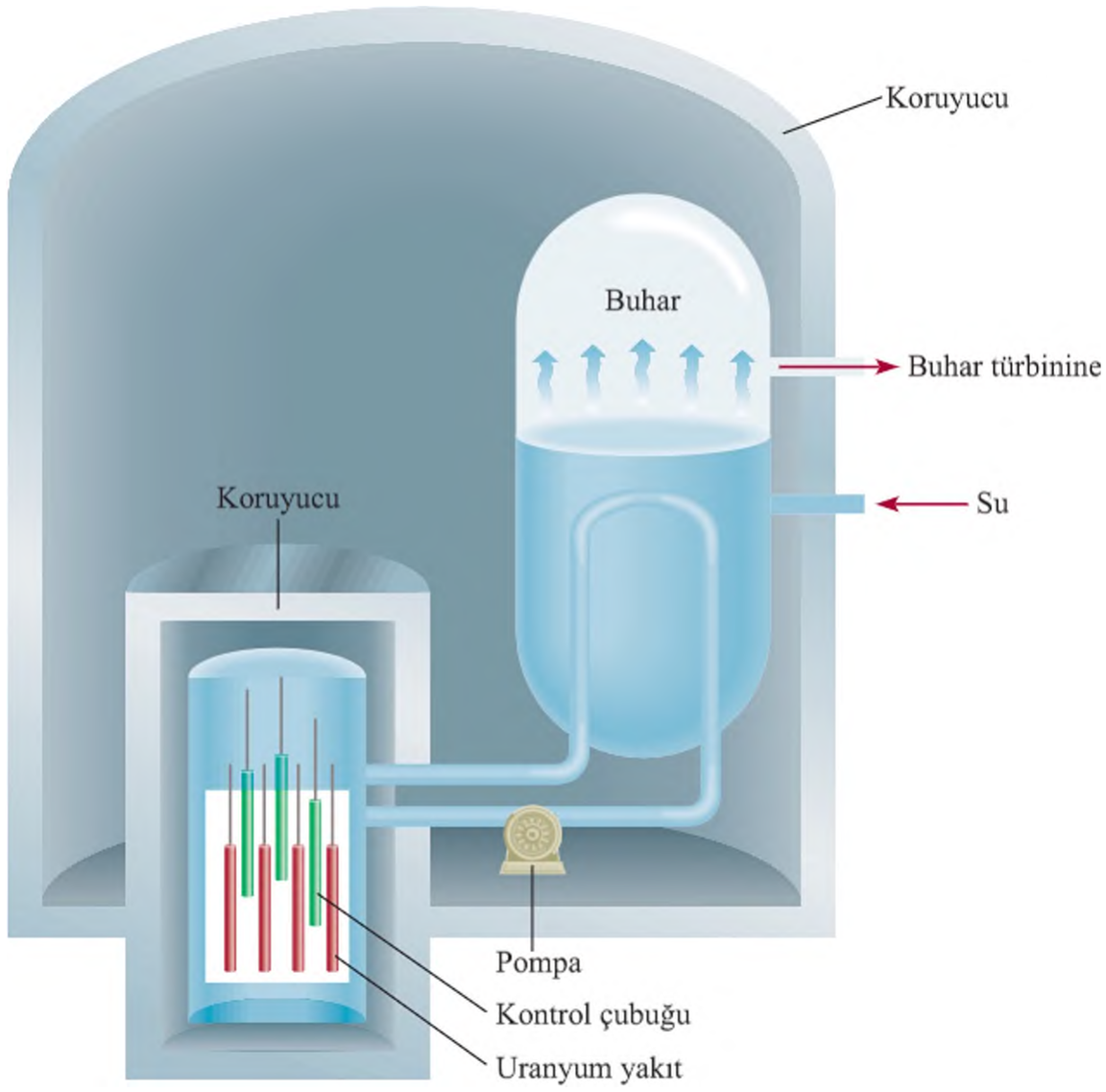
$$^{113}_{48}\text{Cd} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{114}_{48}\text{Cd} + \gamma$$
$$^{10}_{5}\text{B} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{7}_{3}\text{Li} + ^{4}_{2}\alpha$$

Burada γ, gama ışınlarını göstermektedir. Eğer kontrol çubukları olmasaydı, radyoaktif madde tarafından üretilen ve çevreye verilen ısı reaktör merkezini eritecek ve radyoaktif maddeler çevreye yayılacaktı.

Nükleer reaktörler, çekirdek tepkimeleri tarafından yayılan ısıyı soğuran ve onu reaktör dışına aktaran muazzam soğutma sistemlerine sahiptirler. Dışarıya transfer edilen bu ısı bir elektrik jeneratörünü çalıştırmak için gerekli buharı üretmede kullanılır. Bu yönüyle bir nükleer santral fosil yakıtlarıyla çalışan geleneksel elektrik santrallerine benzer. Her iki durumda da buharı yoğunlaştırmak ve yeniden kullanmak için çok büyük miktarda soğutma suyuna ihtiyaç vardır. Bu yüzden çoğu nükleer santraller ırmak veya göl yakınına inşa edilir. Ne yazık ki bu soğutma yöntemi ısısal kirliliğe neden olmaktadır (bkz.Kesim 12.4).

Ağır Su Reaktörleri

Nükleer reaktörlerin diğer bir tipinde moderatör olarak H_2O'dan daha ziyade D_2O (ağır su) kullanılır. Döteryum, nötronları sıradan hidrojene göre çok daha az soğurur ve reaktör daha az sayıda nötron soğurduğu için daha verimli çalışır. Bu durumda uranyumun zenginleştirilmesine gerek kalmaz. Ancak döteryumun daha az sayıda nötron yakalaması (etkinliği az bir moderatör olması), reaktörün çalışmasında olumsuz bir etkiye de sahiptir. Bu olumsuz etki, çok sayıda nötronun reaktörden dışarı kaçmasıdır, ancak bu çok önemli bir eksiklik değildir.



Şekil 19.10 *Bir çekirdek bölünme reaktörünün şematik gösterimi. Çekirdek bölünme işlemi kadmiyum ya da bor çubuklar ile kontrol altına alınır. İşlemde üretilen ısı buhar üretme amacıyla kullanılır. Buhar, ısı değişimi yoluyla elektrik enerjisi üretir.*



Şekil 19.11 *Bir nükleer reaktör çekirdeğine yakıt doldurulması.*



Şekil 19.12 *Uranyum oksit, U_3O_8*

törünün etkili bir şekilde çalışabilmesi için Uranyum-235 derişimi %3-4 olacak şekilde zenginleştirilmelidir. Bir atom bombası ile bir nükleer reaktör arasındaki temel fark, nükleer reaktörde meydana gelen tepkimenin her zaman kontrol altında tutulmasıdır. Tepkime hızını belirleyen faktör mevcut nötronların sayısıdır. Bu nötronların sayısı yakıt elementleri arasına kadmiyum ya da bor kontrol çubukları konularak kontrol edilebilir. Bu çubuklar aşağıdaki eşitliğe göre nötron yakalarlar:

$$^{113}_{48}\text{Cd} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{114}_{48}\text{Cd} + \gamma$$
$$^{10}_{5}\text{B} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{7}_{3}\text{Li} + ^{4}_{2}\alpha$$

Burada γ, gama ışınlarını göstermektedir. Eğer kontrol çubukları olmasaydı, radyoaktif madde tarafından üretilen ve çevreye verilen ısı reaktör merkezini eritecek ve radyoaktif maddeler çevreye yayılacaktı.

Nükleer reaktörler, çekirdek tepkimeleri tarafından yayılan ısıyı soğuran ve onu reaktör dışına aktaran muazzam soğutma sistemlerine sahiptirler. Dışarıya transfer edilen bu ısı bir elektrik jeneratörünü çalıştırmak için gerekli buharı üretmede kullanılır. Bu yönüyle bir nükleer santral fosil yakıtlarıyla çalışan geleneksel elektrik santrallerine benzer. Her iki durumda da buharı yoğunlaştırmak ve yeniden kullanmak için çok büyük miktarda soğutma suyuna ihtiyaç vardır. Bu yüzden çoğu nükleer santraller ırmak veya göl yakınına inşa edilir. Ne yazık ki bu soğutma yöntemi ısısal kirliliğe neden olmaktadır (bkz.Kesim 12.4).

Ağır Su Reaktörleri

Nükleer reaktörlerin diğer bir tipinde moderatör olarak H_2O'dan daha ziyade D_2O (ağır su) kullanılır. Döteryum, nötronları sıradan hidrojene göre çok daha az soğurur ve reaktör daha az sayıda nötron soğurduğu için daha verimli çalışır. Bu durumda uranyumun zenginleştirilmesine gerek kalmaz. Ancak döteryumun daha az sayıda nötron yakalaması (etkinliği az bir moderatör olması), reaktörün çalışmasında olumsuz bir etkiye de sahiptir. Bu olumsuz etki, çok sayıda nötronun reaktörden dışarı kaçmasıdır, ancak bu çok önemli bir eksiklik değildir.

Ağır su reaktörlerinin en önemli üstünlüğü, çok maliyet gerektiren uranyum zenginleştirme işlemlerine ihtiyaç duyulmamasıdır. Ancak, D_2O normal sudan ya ayrımsal damıtma ile ya da elektrolizle hazırlanmalıdır. Bir nükleer reaktörde kullanılan su miktarı düşünülecek olursa, bu işlem çok pahalı olabilir. Hidroelektrik gücün bol olduğu ülkelerde elektroliz ile D_2O üretiminin maliyeti düşürülebilir. Günümüzde Kanada, ağır su nükleer reaktörlerini başarılı bir şekilde kullanan birkaç ülkeden biridir. Ağır su reaktörleri zenginleştirilmiş uranyum gerektirmemesi nedeniyle, uranyumu nükleer silah teknolojisinde kullanmayı amaçlamayan ülkeler için tercih nedenidir.



Şekil 19.13 *Radyoaktif plütonyum oksitin (PuO_2) kırmızı ışıması.*

Uranyumundan kolayca ayrılabilen plütonyum-239, plütonyum oksidi oluşturur.

Besleyici Reaktörler

Besleyici reaktörlerde yakıt olarak uranyum kullanılır. Ancak geleneksel bir nükleer reaktörün aksine, bu tip reaktörler kullanılandan daha fazla çekirdek bölünmesine uğrayabilen maddeler üretirler.

Uranyum-238 hızlı nötronlarla bombardıman edildiğinde, aşağıdaki tepkimelerin meydana geldiğini biliyoruz.

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U}$$

$$^{239}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{239}_{93}\mathrm{Np} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 23{,}4 \text{ dakika}$$

$$^{239}_{93}\mathrm{Np} \longrightarrow {}^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 2{,}35 \text{ gün}$$

Bu şekilde, bölünemeyen uranyum-238 bölünebilen plütonyum-239 izotopuna dönüştürülür (Şekil 19.13).

Besleyici bir reaktörde uranyum-235 ya da plutonyum-239 içeren nükleer yakıt uranyum-238 ile karıştırılır ve böylece reaktör çekirdeğinde besleme yapılır. Her uranyum-235 (ya da plutonyum-239) çekirdeği bölünürken, uranyum-238 birden fazla nötron yakalar ve plütonyum-239 oluşturur. Böylece başlangıçtaki nükleer yakıt tükenirken bölünebilen madde stoku sürekli olarak artar. Bu sayede bir reaktöre yeniden yakıt koyma aralığı, besleyici olmayan reaktörünkine göre 7-10 yıl artar.

Diğer verimli bir izotop $^{232}_{90}\mathrm{Th}$'dır. Toryum yavaş nötronları yakalayarak, tıpkı uranyum-235 gibi bölünebilen bir izotop olan, uranyum-233'e dönüşür.

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{233}_{90}\mathrm{Th}$$

$$^{233}_{90}\mathrm{Th} \longrightarrow {}^{233}_{91}\mathrm{Pa} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 22 \text{ dakika}$$

$$^{233}_{91}\mathrm{Pa} \longrightarrow {}^{233}_{92}\mathrm{U} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 27{,}4 \text{ gün}$$

Uranyum-233 ($t_{\frac{1}{2}} = 1{,}6 \times 10^5$ yıl) uzun vadeli depolama için yeterince kararlıdır.

Yer kabuğundaki uranyum-238 ve toryum-232 miktarı göreceli olarak bol (sırasıyla 4ppm ve 12 ppm) olmasına karşın besleyici reaktörlerin gelişimi çok yavaştır. Bu gün Dünyada çok az sayıda besleyici reaktör vardır. Birleşik Devletlerde çalışan bir tane bile besleyici reaktör yokken, Fransa ve Rusya'da gibi bazı ülkelerde ise sadece bir kaç tane inşa edilmiştir. Az sayıda olmalarının nedenlerinden biri maliyettir. Besleyici reaktörleri inşa etmek, geleneksel reaktörleri inşa etmekten daha pahalıdır. Aynı zamanda bu tür reaktörlerin inşasında teknik zorluklar da vardır. Sonuç olarak, en azından Birleşik Devletlerde besleyici reaktörlerin geleceği oldukça belirsizdir.

Nükleer Enerjinin Tehlikeleri

Çevrecilerin de içinde bulunduğu pek çok kişi, çekirdek bölünmesine dayalı enerji üretiminin çok tehlikeli olduğunu düşünmektedirler. Stronsiyum-90 gibi çoğu bölünme ürünleri, yarılanma süresi uzun, tehlikeli radyoaktif izotoplardır. Nükleer yakıt olarak kullanılan ve besleyici reaktörlerde üretilen plütonyum-239, bilinen en zehirli maddelerden birisidir ve yarılanma süresi 24400 yıl olan bir alfa yayıcısıdır.

Plütonyum radyoaktif olmasının yanında zehirli bir kimyasaldır.

Tabiat'ın Kendi Çekirdek Birleşme Reaktörü

Her şey Mayıs 1972'de Fransa'nın Pierrelatte kentinde bir nükleer yakıt üretim tesisindeki rutin bir analizle başladı. Bir uranyum cevherindeki U-235 izotopunun U-238'e oranını kontrol eden bir çalışan şaşırtıcı bir sonuç elde etti. Çok uzun zamandır U-235 ve U-238'in doğal bolluklarının bağıl olarak % 0,7202 ve % 99.2798 olduğu bilinmekteydi. Ancak bu kez, U-235'in miktarı sadece % 0,7171 bulunuyordu. Bu çok küçük bir sapma gibi görülebilir, fakat ölçümler o kadar duyarlıydı ki bu farkın oldukça önemli olduğu düşünüldü. Çalışılan bu cevher Batı Afrika kıyısında küçük bir ülke olan Gabon Cumhuriyetindeki Oklo Madeninden gelmekteydi. Daha sonraki numune analizlerinde U-235'in daha da az olduğu hatta bazı örneklerde % 0,44 civarında bulunduğu görüldü.

U-235'in düşük yüzdesi için akla uygun ilk açıklama, U-235'in bir kısmının bir çekirdek bölünme tepkimesi ile madende harcanmasıydı. Fakat bu nasıl oluyordu? Böyle bir çekirdek bölünme tepkimesinin gerçekleşeceği, ihtimal olarak birkaç koşul olabilir. Örneğin ağır su varlığında zenginleştirilmemiş uranyum ile bir zincir tepkimesi mümkün olabilir. Diğeri ise, tepkime sahasında eğer uranyum cevheri ve ortam düzenleyici bazı özel geometrik zorlamalara göre düzenlenirse, ağır su olmadan da böyle bir çekirdek bölünme tepkimesi olabilir. Ancak, olasılıkların her ikisi de oldukça zorlama görünüyor. En mantıklı açıklama, başlangıçta madendeki uranyum cevheri U-235 ile zenginleşmiş ardından bilinen nükleer reaktörlerdeki gibi hafif su ile çekirdek bölünme tepkimesi meydana gelmiştir.

Daha önce de bahsedildiği gibi U-235'in doğal bolluğu %0,7202'dir ve bundan daha düşük olmamıştır. U-235 ve U-238'in yarılanma ömürleri sırasıyla 700 milyon ve 4,51 milyar yıldır. Bu, U-235'in yarılanma süresi daha kısa olduğu için geçmişte *daha bol* olması gerektiği anlamına gelmektedir. Gerçekte yeryüzü oluştuğu zamanlarda U-235'in doğal bolluğu % 17 kadar yüksek bir değerdeydi! Bir çekirdek bölünme reaktörünün çalışabilmesi için gerekli en düşük U-235 derişimi % 1 olduğuna göre, son çekirdek zincir tepkimesi 400 milyon yıl kadar önce gerçekleşmiş olmalıdır. Bilim insanları cevherdeki geriye kalan radyoaktif çekirdek bölünme ürünlerinin miktarlarını analiz ederek, Gabon"reaktörünün" yaklaşık 2 milyar yıl önce çalışmaya başladığı sonucuna vardılar.

Zenginleştirilmiş uranyum numunesi, kontrollü zincir tepkimesinin başlaması için gerekli koşullardan sadece bir tanesidir. Ayrıca yeterli miktarda cevherin ve uygun bir ortam düzenleyicinin olması gerekir. Öyle görünüyor ki, jeolojik dönüşümün sonucu olarak, uranyum cehveri yoğunlaştırılmış yataklar oluşturmak üzere sürekli olarak Oklo bölgesine yıkanarak sürüklenmektedir. Çekirdek bölünme işlemi için gerekli olan ortam düzenleyici, cevher tortulu içerisinde su kristali olarak bulunan bol miktardaki sudur.



Oklo uranyum rezervlerinde açık ocak madenciliğinin yapıldığı yeri gösteren bu fotoğraf, bir zamanlar nükleer bölünmenin olduğu, bir düzine bölgeyi göstermektedir.

Bu olağan üstü olaylar dizisi, yeryüzünde ilk yaşam koşulları ortaya çıktığı zaman doğal bir çekirdek birleşme reaktörünün çalışmaya başladığını göstermektedir. Bilimsel buluşlarda çoğu kez olduğu gibi, insanların illa da icatçı olması gerekmez, sadece doğayı taklit ederek de buluşlar gerçekleştirebilirler.

Bu güne kadar birçok nükleer kaza olmuştur. 1979'da Pennsylvania'da "Three Mile Island" reaktöründeki kaza, nükleer santrallerin tehlikesini ilk defa kamuoyunun gündemine taşımıştır. Bu olayda reaktörden çok az radyasyon sızmıştır, ancak tamirat yapılırken ve güvenlik konuları tartışılırken santral on yıldan daha fazla kapalı kalmıştır. Bundan birkaç yıl sonra, 26 Nisan 1986'da, Ukrayna'da Çernobil nükleer santralı kontrolden çıkmıştır. Patlama ve yangını takiben çok fazla miktarda radyoaktif madde çevreye yayılmıştır. Yoğun miktarda radyasyona maruz kalınması sonucu, santralın yakınlarında çalışanlar birkaç hafta içerisinde ölmüşlerdir. Ayrıca, kazadan yirmi beş yıl sonra, hala kaç kişi radyasyona bağlı kanser vakalarından öldü bilinmemektedir. Tahminler bir kaç bin ile yüzbinler arasında değişmektedir. En son büyük ölçekli nükleer santral kazası, 11 Mart 2011 tarihinde Japonya'nın Fukushima kentinde meydana geldi. Güçlü bir deprem ve onu takiben oluşan yıkıcı bir tusunami, santraldeki çekirdek reaktörlerine ciddi hasar verdi. Uzun süre çevreye sızan radyasyonun zararlı etkisi henüz tam anlamıyla değerlendirilemedi ancak Çernobil'le kıyaslanabilir olduğu düşünülmektedir.

Kaza riski yanında, güvenli işlediği düşünülen nükleer santrallerde bile henüz radyoaktif atıkların uzaklaştırılması problemi tam olarak çözülememiştir. Nükleer atıkları toprak altına, okyanusun dibine ve jeolojik oluşumların derinlerine gömmek gibi çeşitli öneriler ileri sürülmekle birlikte, bunların hiç biri uzun dönemli güvenlik sağlayamamaktadır. Örneğin, eğer radyoaktiflik yeraltı suyuna karışırsa, yakınındaki toplulukları tehlikeye sokabilir. Radyoaktif atıklardan kurtulmanın en ideal yolu, güneşe göndermek gibi görünmektedir. Zira birazcık radyasyon daha burada önemli bir fark yaratmayacaktır. Ancak bunu yapmak için yüzde 100 güvenilir bir uzay teknoloji gerekir.

Nükleer reaktörlerin geleceği bu risklerden dolayı belirsizdir. Bir zamanlar yirmi birinci yüzyılın enerji ihtiyacına kesin çözüm olarak gösterilen bu enerji, bugün hem bilimsel topluluk tarafından hem de diğer insanlar tarafından tartışılır ve sorgulanır hale gelmiştir. Öyle görünüyor ki, bu tartışma bir süre daha devam edecektir.



Gömülmeden önce nükleer atık üzerine erimiş cam dökülür.

Kavramların Değerlendirilmesi

Japonya'nın Fukushima kentındekı gibi ağır hasarlı nükleer reaktörlere neden genellikle bor bileşikleri ılave edilir?

19.6 Çekirdek Birleşmesi

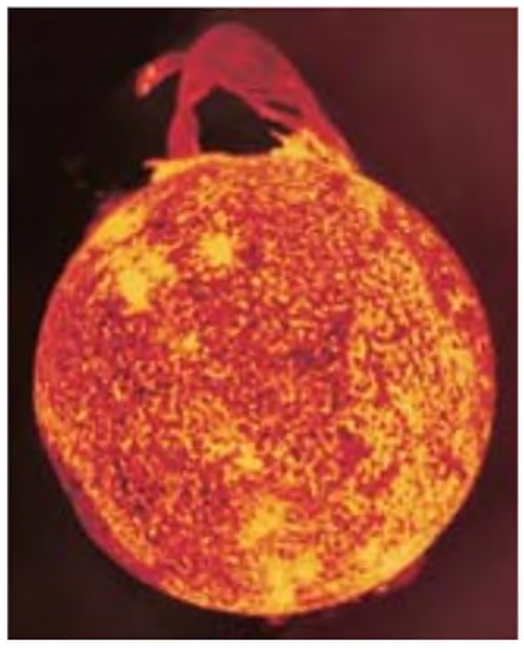
Çekirdek birleşmesi, çekirdek bölünmesinin aksine atık depolama problemi de olmayan, *küçük çekirdeklerin daha büyük bir çekirdek oluşturmak üzere birleşmesidir*.

Şekil 19.2'de gösterildiği gibi hafif elementlerde, kütle numarasının artması ile çekirdek kararlılığı artmaktadır. Bu durum gösteriyor ki, eğer iki hafif çekirdek daha büyük ve kararlı bir çekirdek oluşturmak üzere birleşirse veya birbirleriyle kaynaşırsa önemli miktarda enerji açığa çıkacaktır. Bu olay çekirdek birleşmesi ile enerji üretimi için devam eden araştırmaların temel dayanağıdır.

Çekirdek birleşmesi güneşte sürekli olarak meydana gelir. Güneş neredeyse tümüyle hidrojen ve helyumdan oluşmuştur. Yaklaşık sıcaklığın 15 milyon °C'a ulaştığı güneşin iç kısmında, aşağıdaki birleşme tepkimelerinin meydana geldiğine inanılmaktadır.

$$
\begin{aligned}
{}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} &\longrightarrow {}^{3}_{2}\mathrm{He} \\
{}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} &\longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 2\,{}^{1}_{1}\mathrm{H} \\
{}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} &\longrightarrow {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{0}_{+1}\beta
\end{aligned}
$$

Çekirdek birleşme tepkimeleri çok yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği için genellikle ***termonükleer tepkimeler*** olarak adlandırılırlar.



Çekirdek birleşmesi, güneşin iç kısmındaki sıcaklığı yaklaşık 15 milyon °C'de tutar.

Çekirdek Birleşme Reaktörleri

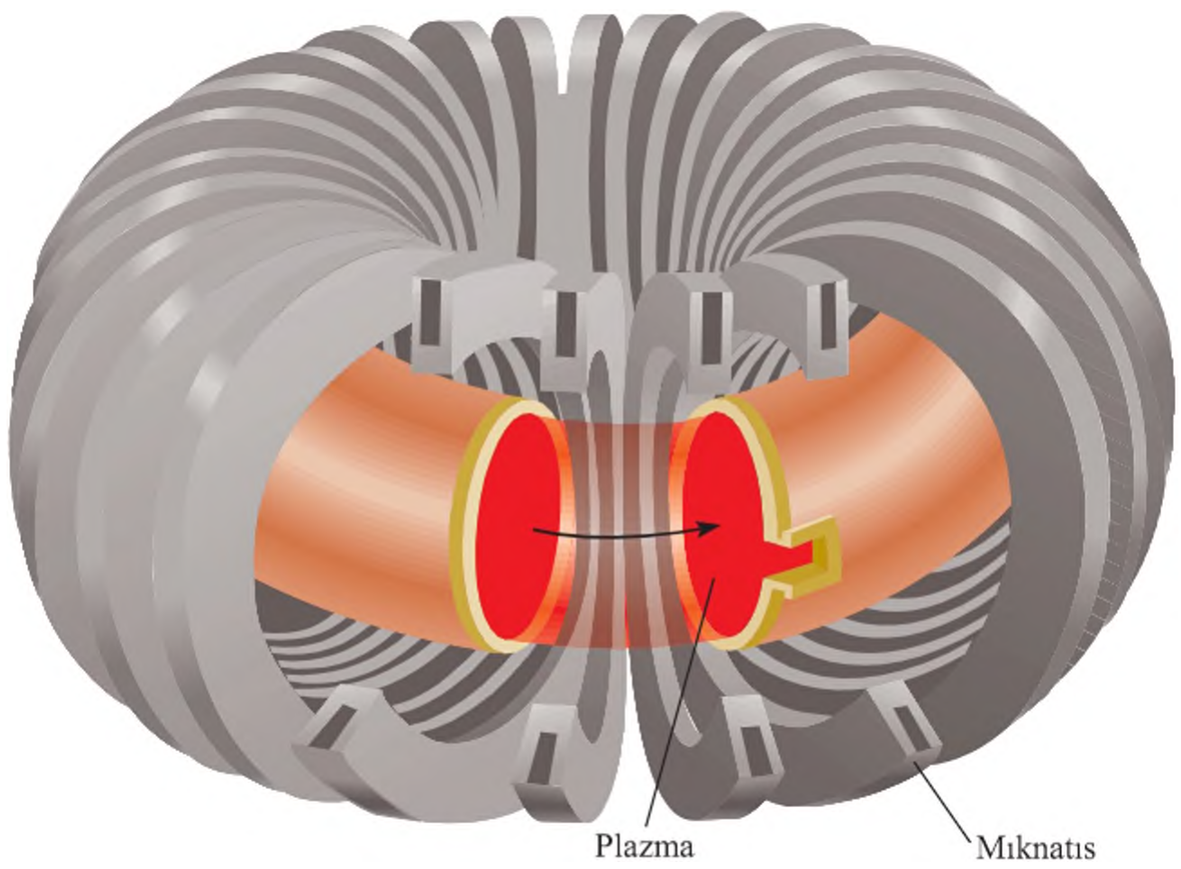
Enerji üretimi için. uygun çekirdek birleşme yönteminin seçiminde temel düşünce, sistemı çalıştırabilmek için gerekli olan sıcaklıktır. Gelecek vaat eden bazı tepkimeler aşağıda gösterilmiştir.

Tepkime	Açığa çıkan enerji
${}_1^2H + {}_1^2H \longrightarrow {}_1^3H + {}_1^1H$	$4,9 \times 10^{-13}$ J
${}_1^2H + {}_1^3H \longrightarrow {}_2^4He + {}_0^1n$	$2,8 \times 10^{-12}$ J
${}_3^6Li + {}_1^2H \longrightarrow 2\,{}_2^4He$	$3,6 \times 10^{-12}$ J

Bu tür tepkimeler, çekirdekler arasındaki ıtme kuvvetlerini yenebilmek için çok yüksek sıcaklıklarda, 100 milyonlarla ifade edilebilen derecelerde gerçekleşir. Özellikle birinci tepkime, dünyadakı döteryum kaynağı neredeyse tüketilemez miktarda olduğu için dikkat çekicidir. Yeryüzündeki suyun toplam miktarı yaklaşık olarak $1,5 \times 10^{21}$ L'dir. Döteryumun doğal bolluğu yüzde $1,5 \times 10^{-2}$ olduğuna göre, dünyada mevcut döteryumun miktarı kabaca $4,5 \times 10^{21}$ g yani 5×10^{15} ton'dur. Döteryum hazırlama maliyeti, tepkimeden açığa çıkan enerjinin değeri ile kıyaslandığında oldukça azdır.

Çekirdek bölünme tepkimesinin aksine çekirdek birleşmesi en azından "kağıt üzerinde" çok ümit verici bir enerji kaynağı gibi görünmektedir. Termal kirlilik bir sorun olmakla birlikte, çekirdek birleşmesi şu avantajlara sahiptir: (1)Yakıtları ucuz ve neredeyse tükenmezdir. (2) İşlem çok az radyoaktif atık üretir. Eğer bir çekirdek birleşme cihazı bozunmuş olsa herhangi bir erime tehlikesi olmadan tamamen ve anında devre dışı kalabilecektir.

Eğer çekirdek birleşmesi bu kadar büyük bir enerji kaynağı ise, niçin bir tane bile enerji üreten birleşme reaktörü yoktur? Çünkü böyle bir reaktörü tasarlayacak bilgiye sahip olmamıza karşın, bazı teknik sorunlar henüz çözülememiştir. Buradakı ana problem, birleşmenin meydana gelebilmesi için, çekirdekleri uzun süre ve uygun sıcaklıkta bir arada tutabilecek bir yol bulmaktır. Yaklaşık 100 milyon santigrat derece sıcaklıkta moleküller var olamazlar ve atomların çoğu ya da tamamı elektronlarından arınırlar. Maddenin bu hali, ***plazma*** olarak adlandırılan, *pozitif iyonların ve elektronların karışımından oluşan bir gazdır*. Bu plazmanın muhafaza edilebilmesi müthiş derecede zordur. Hangi kap bu sıcaklıkta var olabilir ki? Plazma çok küçük olmadıkça hiçbir kap! Böyle bir durumda bile katı yüzeye dokunan sıvı hemen soğuyarak tepkimeyi durdurur. Bu problemi çözmek için bir öneri, *manyetik kuşatma* yöntemini kullanmaktır. Plazma yüksek hızda hareket eden yüklü parçacıklardan oluştuğu için, man-



Şekil 19.14 *Tokamak olarak adlandırılan, bir manyetik plazma kuşatma tasarımı.*

Çekirdek Birleşme Reaktörleri

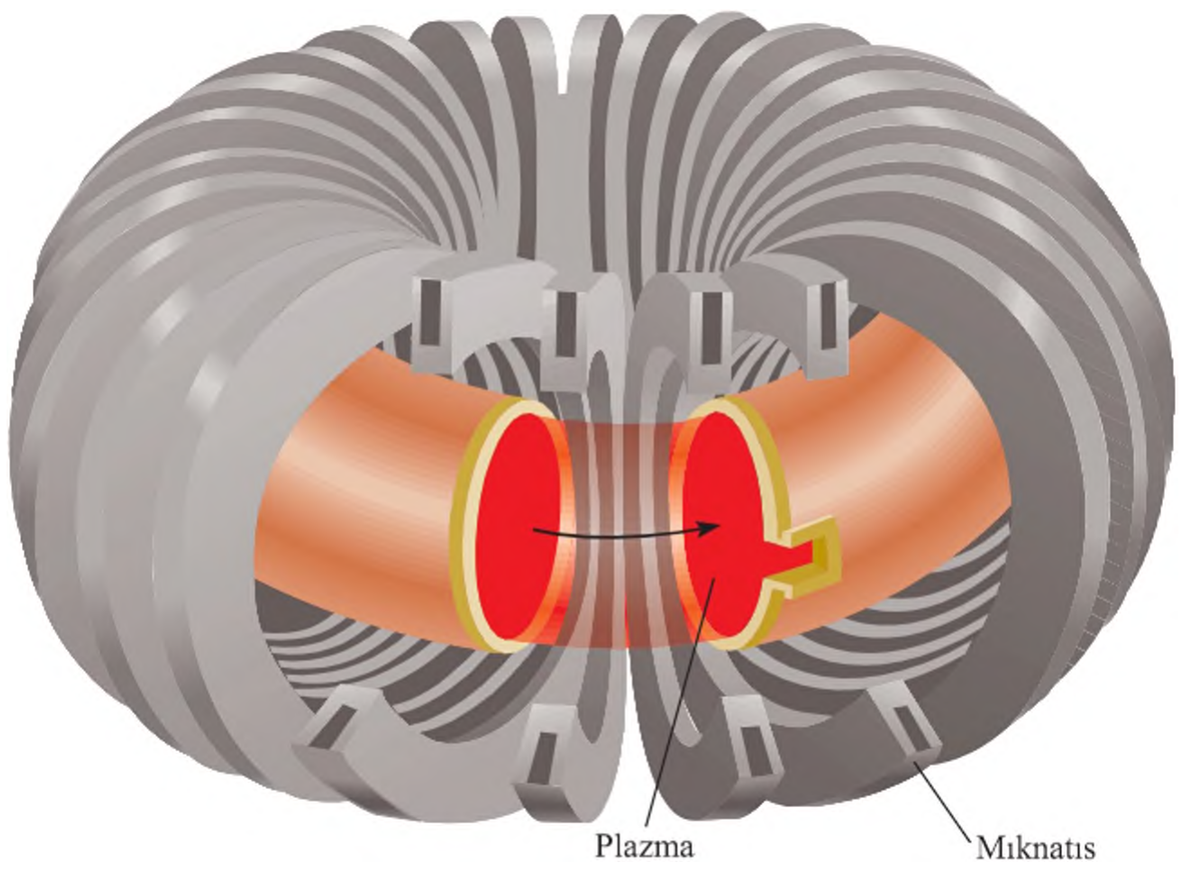
Enerji üretimi için. uygun çekirdek birleşme yönteminin seçiminde temel düşünce, sistemı çalıştırabilmek için gerekli olan sıcaklıktır. Gelecek vaat eden bazı tepkimeler aşağıda gösterilmiştir.

Tepkime	Açığa çıkan enerji
${}_1^2H + {}_1^2H \longrightarrow {}_1^3H + {}_1^1H$	$4,9 \times 10^{-13}$ J
${}_1^2H + {}_1^3H \longrightarrow {}_2^4He + {}_0^1n$	$2,8 \times 10^{-12}$ J
${}_3^6Li + {}_1^2H \longrightarrow 2\,{}_2^4He$	$3,6 \times 10^{-12}$ J

Bu tür tepkimeler, çekirdekler arasındaki ıtme kuvvetlerini yenebilmek için çok yüksek sıcaklıklarda, 100 milyonlarla ifade edilebilen derecelerde gerçekleşir. Özellikle birinci tepkime, dünyadakı döteryum kaynağı neredeyse tüketilemez miktarda olduğu için dikkat çekicidir. Yeryüzündeki suyun toplam miktarı yaklaşık olarak $1,5 \times 10^{21}$ L'dir. Döteryumun doğal bolluğu yüzde $1,5 \times 10^{-2}$ olduğuna göre, dünyada mevcut döteryumun miktarı kabaca $4,5 \times 10^{21}$ g yani 5×10^{15} ton'dur. Döteryum hazırlama maliyeti, tepkimeden açığa çıkan enerjinin değeri ile kıyaslandığında oldukça azdır.

Çekirdek bölünme tepkimesinin aksine çekirdek birleşmesi en azından "kağıt üzerinde" çok ümit verici bir enerji kaynağı gibi görünmektedir. Termal kirlilik bir sorun olmakla birlikte, çekirdek birleşmesi şu avantajlara sahiptir: (1)Yakıtları ucuz ve neredeyse tükenmezdir. (2) İşlem çok az radyoaktif atık üretir. Eğer bir çekirdek birleşme cihazı bozunmuş olsa herhangi bir erime tehlikesi olmadan tamamen ve anında devre dışı kalabilecektir.

Eğer çekirdek birleşmesi bu kadar büyük bir enerji kaynağı ise, niçin bir tane bile enerji üreten birleşme reaktörü yoktur? Çünkü böyle bir reaktörü tasarlayacak bilgiye sahip olmamıza karşın, bazı teknik sorunlar henüz çözülememiştir. Buradakı ana problem, birleşmenin meydana gelebilmesi için, çekirdekleri uzun süre ve uygun sıcaklıkta bir arada tutabilecek bir yol bulmaktır. Yaklaşık 100 milyon santigrat derece sıcaklıkta moleküller var olamazlar ve atomların çoğu ya da tamamı elektronlarından arınırlar. Maddenin bu hali, ***plazma*** olarak adlandırılan, *pozitif iyonların ve elektronların karışımından oluşan bir gazdır*. Bu plazmanın muhafaza edilebilmesi müthiş derecede zordur. Hangi kap bu sıcaklıkta var olabilir ki? Plazma çok küçük olmadıkça hiçbir kap! Böyle bir durumda bile katı yüzeye dokunan sıvı hemen soğuyarak tepkimeyi durdurur. Bu problemi çözmek için bir öneri, *manyetik kuşatma* yöntemini kullanmaktır. Plazma yüksek hızda hareket eden yüklü parçacıklardan oluştuğu için, man-



Şekil 19.14 *Tokamak olarak adlandırılan, bir manyetik plazma kuşatma tasarımı.*

Çekirdek Birleşme Reaktörleri

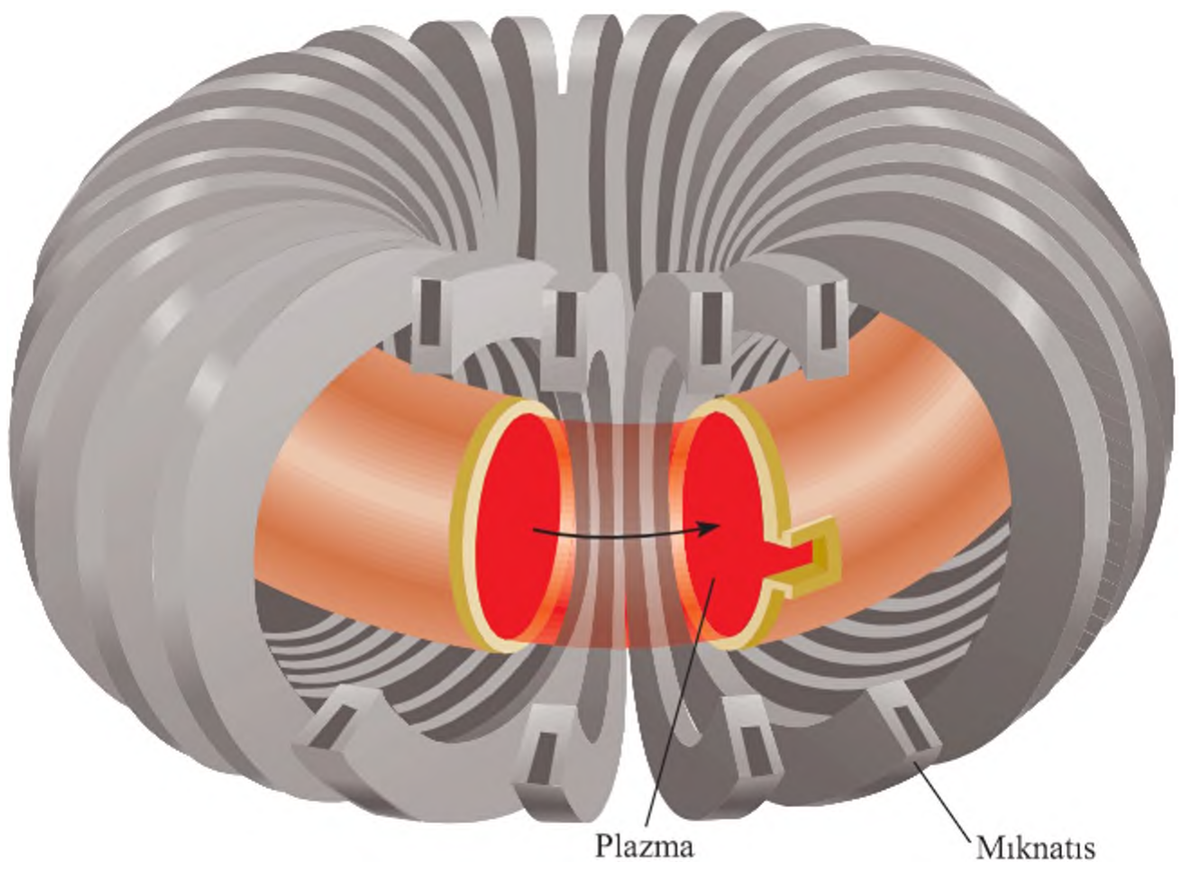
Enerji üretimi için. uygun çekirdek birleşme yönteminin seçiminde temel düşünce, sistemı çalıştırabilmek için gerekli olan sıcaklıktır. Gelecek vaat eden bazı tepkimeler aşağıda gösterilmiştir.

Tepkime	Açığa çıkan enerji
${}_1^2H + {}_1^2H \longrightarrow {}_1^3H + {}_1^1H$	$4,9 \times 10^{-13}$ J
${}_1^2H + {}_1^3H \longrightarrow {}_2^4He + {}_0^1n$	$2,8 \times 10^{-12}$ J
${}_3^6Li + {}_1^2H \longrightarrow 2\,{}_2^4He$	$3,6 \times 10^{-12}$ J

Bu tür tepkimeler, çekirdekler arasındaki ıtme kuvvetlerini yenebilmek için çok yüksek sıcaklıklarda, 100 milyonlarla ifade edilebilen derecelerde gerçekleşir. Özellikle birinci tepkime, dünyadakı döteryum kaynağı neredeyse tüketilemez miktarda olduğu için dikkat çekicidir. Yeryüzündeki suyun toplam miktarı yaklaşık olarak $1,5 \times 10^{21}$ L'dir. Döteryumun doğal bolluğu yüzde $1,5 \times 10^{-2}$ olduğuna göre, dünyada mevcut döteryumun miktarı kabaca $4,5 \times 10^{21}$ g yani 5×10^{15} ton'dur. Döteryum hazırlama maliyeti, tepkimeden açığa çıkan enerjinin değeri ile kıyaslandığında oldukça azdır.

Çekirdek bölünme tepkimesinin aksine çekirdek birleşmesi en azından "kağıt üzerinde" çok ümit verici bir enerji kaynağı gibi görünmektedir. Termal kirlilik bir sorun olmakla birlikte, çekirdek birleşmesi şu avantajlara sahiptir: (1)Yakıtları ucuz ve neredeyse tükenmezdir. (2) İşlem çok az radyoaktif atık üretir. Eğer bir çekirdek birleşme cihazı bozunmuş olsa herhangi bir erime tehlikesi olmadan tamamen ve anında devre dışı kalabilecektir.

Eğer çekirdek birleşmesi bu kadar büyük bir enerji kaynağı ise, niçin bir tane bile enerji üreten birleşme reaktörü yoktur? Çünkü böyle bir reaktörü tasarlayacak bilgiye sahip olmamıza karşın, bazı teknik sorunlar henüz çözülememiştir. Buradakı ana problem, birleşmenin meydana gelebilmesi için, çekirdekleri uzun süre ve uygun sıcaklıkta bir arada tutabilecek bir yol bulmaktır. Yaklaşık 100 milyon santigrat derece sıcaklıkta moleküller var olamazlar ve atomların çoğu ya da tamamı elektronlarından arınırlar. Maddenin bu hali, ***plazma*** olarak adlandırılan, *pozitif iyonların ve elektronların karışımından oluşan bir gazdır*. Bu plazmanın muhafaza edilebilmesi müthiş derecede zordur. Hangi kap bu sıcaklıkta var olabilir ki? Plazma çok küçük olmadıkça hiçbir kap! Böyle bir durumda bile katı yüzeye dokunan sıvı hemen soğuyarak tepkimeyi durdurur. Bu problemi çözmek için bir öneri, *manyetik kuşatma* yöntemini kullanmaktır. Plazma yüksek hızda hareket eden yüklü parçacıklardan oluştuğu için, man-



Şekil 19.14 *Tokamak olarak adlandırılan, bir manyetik plazma kuşatma tasarımı.*



Şekil 19.15 *Bu küçük ölçekli çekirdek birleşme tepkimesi, dünyanın en güçlü lazerlerinden Nova kullanılarak, Lawrence Livermore Ulusal Laboratuvarında gerçekleştirildi.*

yetik alan onun üzerinde bir güç uygulayacaktır. Şekil 19.14'de görüldüğü gibi plazma karmaşık bir manyetik alan tarafından kuşatılmış halka şeklindeki bir tünelde hareket eder. Böylece plazma asla kabın çeperleriyle temas edemez.

Diğer bir ümit verici tasarım, çekirdek birleşme tepkimesini başlatmak için yüksek güçte lazer kullanmaktır. Yapılan denemelerde, bir kısım lazer demeti enerjiyi küçük bir yakıt peletine aktararak onu ısıtır ve *içeriye patlamasına* neden olur. Yani, tüm yönlerden içeriye doğru çökerterek küçük bir hacme sıkıştırır (Şekil 19.15). Bunun sonucu olarak çekirdek birleşmesi olur. Manyetik kuşatma yöntemindeki gibi lazer ile çekirdek birleşmeleri için de, büyük ölçekte uygulamaya geçmeden önce, hala üstesinden gelinmesi gereken bir dizi teknik zorluklar bulunmaktadır.

Hidrojen Bombası

Çekirdek birleşme reaktörlerinin tasarlanmasında var olan teknik problemler, bir termonükleer bomba olarak da adlandırılan hidrojen bombasının üretimini etkilememiştir. Hidrojen bombası örneğinde amaç, tamamıyla güç üretmektir, kontrol etmek değildir. Hidrojen bombaları hidrojen ya da döteryum gazlarını değil, bunları sıkıca paketleyebilen lityum döterür (LiD) içerirler. Hidrojen bombasının patlaması, önce çekirdek bölünmesi ardından birleşmesi tepkimelerinin meydana geldiği süreçlerle, iki aşamada gerçekleşir. Çekirdek birleşmesi için gerekli sıcaklığa bir atom bombası ile ulaşılır. Atom bombası patladıktan hemen sonra, aşağıdaki çekirdek birleşme tepkimeleri büyük miktarda enerji açığa çıkarır (Şekil 19.16).

$$^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow 2{}^{4}_{2}\alpha$$

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

Bir çekirdek birleşmesi bombasında kritik kütle yoktur. Patlamanın şiddeti mevcut tepkenlerin miktarı ile sınırlıdır. Radyoaktif izotop olarak sadece zayıf β-parçacıkları ($t_{1/2}$ = 12,5 yıl) yayan trityumu ve çekirdek parçalanmasının başlangıç ürünlerini oluşturduklarından, termonükleer bombalar atom bombalarından daha "temiz" bombalar olarak tanımlanırlar. Ancak, bu bombanın yapımında yapıya kobalt gibi çekirdek bölünmesi özelliği göstermeyen bazı maddeler eklendiğinde, çevre üzerindeki zararlı etkileri ağır hale gelebilir. Kobalt-59 nötronlarla bombardıman edildiğinde, yarılanma süresi 5,2 yıl olan ve çok güçlü γ- ışınları yayan kobalt-60'a dönüştürülür. Termonükleer bir patlamadan arta kalan radyoaktif serpintide veya artıklarında radyoaktif kobalt izotoplarının bulunması, patlamada hayatta kalanlar için öldürücü bir darbe olabilecektir.



Şekil 19.16 *Bir termonükleer bombanın patlaması.*

19.7 İzotopların Kullanımı

Radyoaktif ve kararlı izotoplar fen ve tıpta pek çok uygulama alanı bulurlar. Daha önceki bölümlerde tepkime mekanizmaları çalışmalarında (Kesim 13.5) ve tarihi eserlerin yaş tayininde (Kesim.19.3 sayfa.588) izotopların kullanımından bahsetmiştik. Bu kesimde ise, birkaç örnek üzerinde daha duracağız.

Yapı Tayini

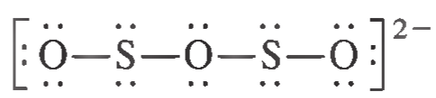
Tiyosülfat iyonunun formülü $S_2O_3^{2-}$ dür. Kimyacılar uzun yıllar, bu iyondaki iki kükürt atomunun eşdeğer konumda olup olmadığını belirleyemediler. Tiyosülfat iyonu, elementel kükürt ve sülfit iyonunun tepkimesiyle oluşturulmaktadır:

$$SO_3^{2-}(suda) + S(k) \longrightarrow S_2O_3^{2-}(suda)$$

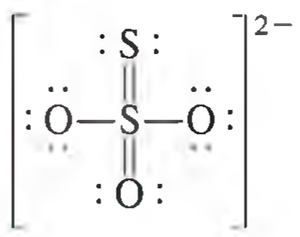
Tiyosülfat iyonu seyreltik asit ile etkileştirildiği zaman tepkime ters yönde gerçekleşir. Sülfit iyonu yeniden oluşur ve elementel kükürt çöker.

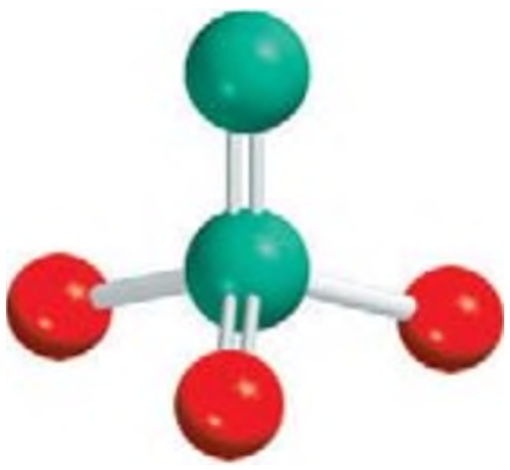
$$S_2O_3^{2-}(suda) \xrightarrow{H^+} SO_3^{2-}(suda) + S(k) \qquad (19.4)$$

Arka arkaya olan bu tepkimeler eğer radyoaktif kükürt-35 izotopuyla zenginleştirilmiş kükürt elementi ile başlatılırsa, bu izotop S atomu için bir "etiket" görevi görür. Buna göre, bütün etiketli atomlar Eşitlik 19.4'deki kükürt çökeleğinde bulunur ve hiçbir etiketli S atomu son oluşan sülfit iyonlarında bulunmaz. Öyleyse açıkça görüldüğü gibi $S_2O_3^{2-}$ deki iki kükürt atomu yapısal olarak eşdeğer değildir. Eğer eşit olsaydı, yapı aşağıdaki gibi olurdu:



Böyle bir durumda, radyoaktif izotop hem elementel kükürt çökeleğinde hem de sülfit iyonunda bulunacaktı. Spektroskopik çalışmalara dayanarak tiyosülfat iyonunun yapısının aşağıdaki gibi olduğunu bilmekteyiz:





$S_2O_3^{2-}$

Fotosentezin İncelenmesi

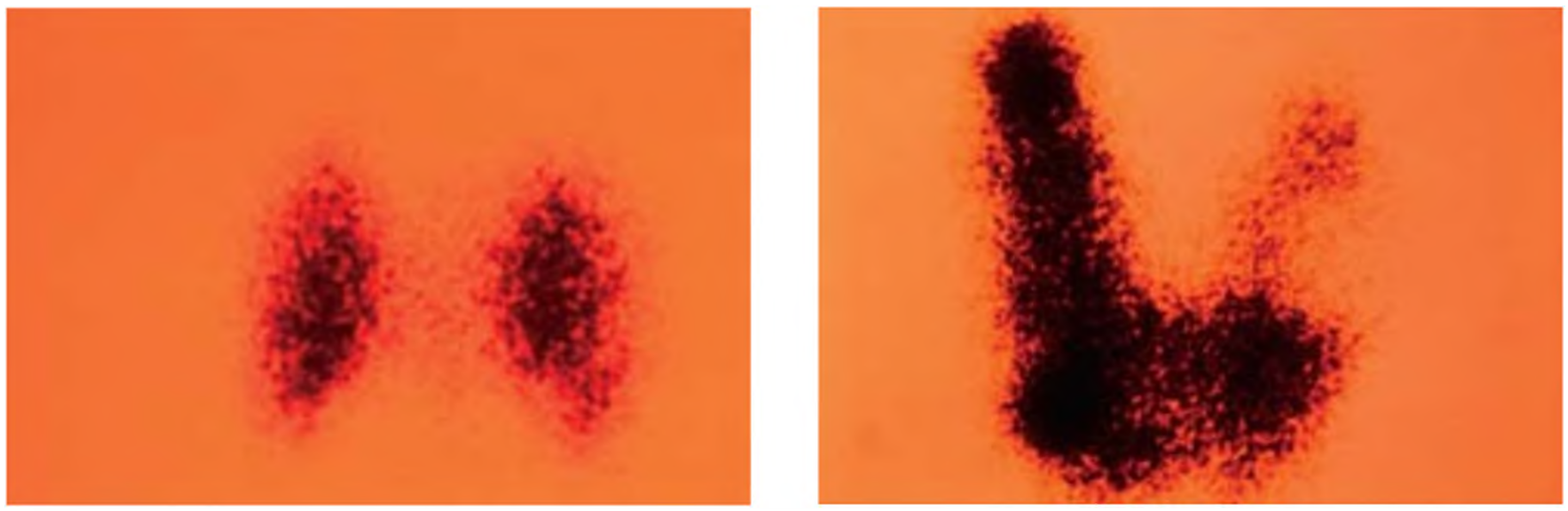
Fotosentezin izotoplarla incelenebilmesi, izotop uygulamaları için diğer bir zenginliktir. Genel olarak fotosentez tepkimesi aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O + 6O_2$$

O_2 kaynağını belirlemek için ^{18}O izotopunun kullanıldığını Bölüm 13.5'te öğrenmiştik. Radyoaktif ^{14}C izotopu yardımıyla da fotosentezdeki karbon çevrimi takip edilebilir. $^{14}CO_2$ ile başlayarak, fotosentez sırasında meydana gelen ara ürünleri incelemek ve karbon içeren her bir bileşiğin radyoaktiflik miktarını ölçmek mümkündür. Bu şekilde karbonhidrat oluşumuna kadar CO_2'in izlediği yol takip edilerek çeşitli ara ürünler belirlenebilir. *İzotoplar (özellikle radyoaktif izotoplar) bir kimyasal veya biyolojik süreci takip etmek amacıyla kullanılabilirler. Bu amaçla kullanılan izotoplara* ***izleyici izotoplar*** *denir.*

İzotopların Tıpta Kullanımı

İzleyici izotoplar aynı zamanda tıpta tanı için de kullanılırlar. Bir tuz çözeltisi halinde kan dolaşımına enjekte edilen, yarılanma süresi 14,8 saat olan bir β yayıcısı sodyum-24, kanın



Şekil 19.17 *Hastaya $Na^{131}I$ verildikten sonra, hastanın tiroid bezindeki radyoaktif iyotun alınımı bir tarayıcı yardımıyla izlenir. Fotoğraflar normal bir tiroidi(soldaki resim) ve büyümüş bir tiroidi(sağdaki resim) göstermektedir.*

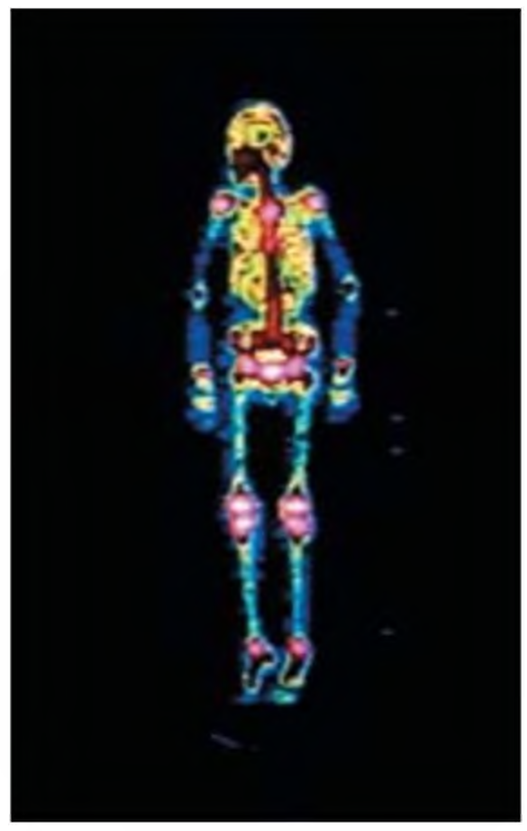
akışını izlemek ve dolaşımdaki olası daralma ya da tıkanıklıkları belirlemek için kullanılabilir. Yarılanma süresi 8 gün olan ve bir β yayıcısı olan İyot-131, tiroit aktivitesini belirlemek için kullanılmaktadır. Tiroit bozukluğu olan hastaya, belirli miktarda $Na^{131}I$ içeren çözelti verilerek tanı konulmaktadır. Bu işlemde, tiroit bezi üzerindeki iyodun radyoaktifliği ölçülerek iyot emiliminin normal hızda olup olmadığı ölçülmektedir. Elbette insan vücudunda kullanılan radyoizotopun miktarı daima çok az olmalıdır. Aksi takdirde hasta yüksek enerjili ışımadan kalıcı zarar görebilir. İyodun diğer bir radyoaktif izotopu iyot-125(bir γ ışın yayıcısı) tiroit bezinin görüntülenmesinde kullanılır(Şekil 19.7). Çizelge 19.6 bazı radyoaktif izotopların tıptaki kullanımını göstermektedir.

Yapay olarak hazırlanan ilk element olan teknetyum, nükleer tıpta kullanılan elementlerin en faydalılarından biridir. Teknetyum bir geçiş metali olmasına karşın, bütün izotopları radyoaktiftir. Laboratuarda çekirdek tepkimeleri ile hazırlanır:

$$^{98}_{42}\mathrm{Mo} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{99}_{42}\mathrm{Mo}$$

$$^{99}_{42}\mathrm{Mo} \longrightarrow {}^{99m}_{43}\mathrm{Tc} + {}^{0}_{-1}\beta$$

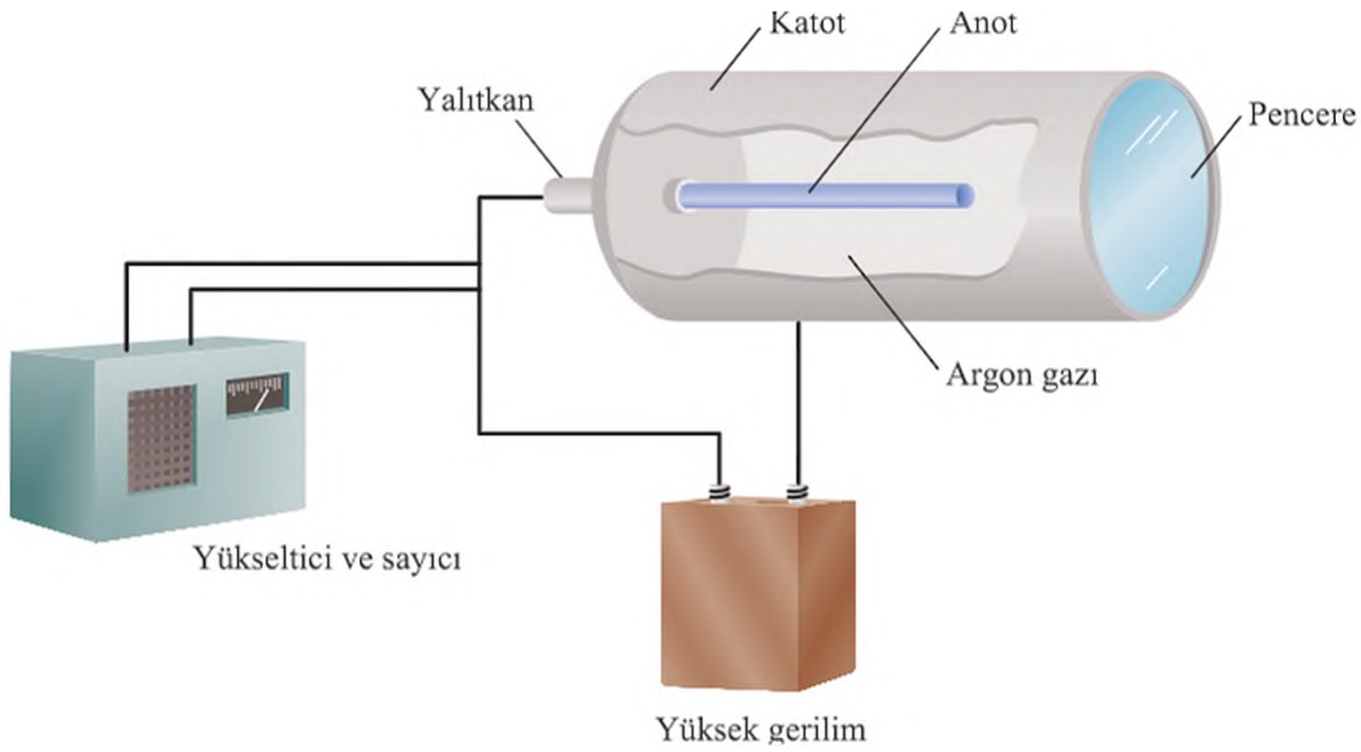
Burada *m* üst simgesi, teknetyum-99 izotopunun uyarılmış çekirdek halinde üretildiğini göstermektedir. γ ışını yayarak temel haldeki teknetyum-99'a dönüşen bu izotopun yarılanma süresi yaklaşık 6 saattir. Bunun için teknetyum değerli bir tanı aracı-



$^{99m}_{43}Tc$ kullanılarak elde edilen insan iskeletinin görünüşü.

Çizelge 19.6 Tıpta Kullanılan Bazı Radyoaktif İzotoplar

İzotop	Yarı-Ömür	Kullanım Alanı
^{18}F	1,8 saat	Beyin görüntüleme kemik tarama.
^{24}Na	15 saat	Kan dolaşımının izlenmesi.
^{32}P	14,3 gün	Göz, beyin ve deri tümörlerinin yerlerinin belirlenmesi.
^{43}K	22,4 saat	Miyokardiyal tarama.
^{47}Ca	4,5 gün	Kalsiyum metabolizmasının çalışılması.
^{51}Cr	27,8 gün	Alyuvar hacminin belirlenmesi, dalak görüntüleme, plasenta yerini belirleme.
^{60}Co	5,3 yıl	Tıbbi malzemelerin sterlizasyonu ve kanser tedavisi.
^{99m}Tc	6 saat	Çeşitli organların görüntülenmesi; kemikler, plasenta yeri.
^{125}I	60 gün	Pankreas fonksiyonu çalışması, tiroid görüntülenmesi, karaciğer fonksiyonu.
^{131}I	8 gün	Beyin görüntüleme, karaciğer fonksiyonu, tiroid aktivitesi.



Şekil 19.18 *Bir Geiger sayacının şematik gösterimi. Cihazın penceresinden giren ışın (α veya β parçacıkları veya γ ışınları) elektrotlar arasında küçük bir akım elde etmek için argon gazını iyonlaştırır. Bu akım yükseltilerek tık sesi çıkaran bir sayacı çalıştırmak ya da yanıp sönen bir ışık elde etmek için kullanılır.*

dır. Hasta, ^{99m}Tc içeren solüsyonu ya içer ya da solüsyon hastaya enjekte edilir. ^{99m}Tc'dan yayılan γ ışınlarının belirlenmesiyle doktorlar kalp, akciğer, karaciğer gibi organların görüntüsünü elde edebililer.

İzleyici olarak radyoaktif izotopların kullanılmasının esas üstünlüğü, bunların belirlenmesinin oldukça kolay olmasıdır. Çok az miktarlarda olsa bile, bu izotopların varlığı fotoğraf teknikleriyle ya da radyoaktif sayaçlar olarak bilinen cihazlarla belirlenebilir. Şekil 19.18'de şematik olarak gösterilen Geiger sayacı cihazı, tıbbi laboratuarlarda ve bilimsel çalışmalarda ışımayı belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

19.8 Işımanın Biyolojik Etkileri

Bu kesimde kısaca biyolojik sistemler üzerine ışımanın etkilerini inceleyeceğiz. Ancak, önce ışımanın nicel olarak ölçümünü tanımlamalıyız. Radyoaktifliğin temel birimi *curie* (Ci)'dir. Bir Ci tam olarak $3,70 \times 10^{10}$ çekirdek parçalanması/s'dir. Bu bozunma hızı bir gram radyumunkine eşdeğerdir. Bir *milicurie* (mCi) bir curie'nin binde biridir. Buna göre 10 mCi'lik bir karbon-14 örneği

$$(10 \times 10^{-3})(3,70 \times 10^{10}) = 3,70 \times 10^{8} \text{ parçalanma/s'dir.}$$

Işıma şiddeti, ışının türü ve enerjisi yanında bozunmanın sayısına da bağlıdır. Genel olarak ışımanın soğurulan dozu, *rad* birimi ile ifade edilir. Bir *rad,* ışınlanan maddenin kilogramı başına 1×10^{-2} J *enerji* soğurulması ile sonuçlanan ışının miktarıdır. Işımanın biyolojik etkisi, vücudun ışınlanan bölümlerine ve ışının türüne bağlıdır. Bundan dolayı, rad genellikle RBE(Relatıv Biyolojik Etkinlik) olarak adlandırılan bağıl biyolojik etkinlik faktörü ile çarpılır. RBE, gama ve beta ışıması için yaklaşık 1, alfa ışıması için 10 civarındadır. Dozun hızına, toplam doza ve etkilenen dokunun türüne bağlı olarak biyolojik hasarı ölçmek için, *rem* (Roentgen Equivalent for *Man*) olarak adlandırılan bir başka terim oluşturulmuştur:

$$\text{rem sayısı} = (\text{rad sayısı})\,(\text{RBE}) \qquad (19.5)$$

Üç tür çekirdek ışınından deliciliği en az olan çoğunlukla alfa parçacıklarıdır. Beta parçacıkları alfa parçacıklarından daha fazla, fakat gama ışınlarından daha az etkilidir. Gama ışınları çok kısa dalga boyuna ve yüksek enerjiye sahiptir. Ayrıca gama ışınları yüklü olmadığı için, alfa ve beta parçacıkları kadar kolay durdurulamazlar. Ancak eğer alfa ve beta yayıcılar yutularak sindirim sistemine geçerse, organlar sürekli olarak kapalı bir alanda ışımaya maruz kalacağından zararlı etkileri çok ağır olur. Örneğin, bir beta

Çizelge 19.7 İnsanın Maruz Kaldığı Yıllık Ortalama Işıma Dozu

Kaynak	Doz (mrem/yıl)*
Kozmik ışınlar	20–50
Yer ve çevre	25
İnsan vücudu[1]	26
Tıp ve dişçilikteki X ışınları	50–75
Hava yolculuğu	5
Silah denemeleriyle oluşan radyoaktif serpinti	5
Nükleer atık	2
Toplam	133–188

*1 mrem = 1 milirem = 1×10^{-3} rem.
[1]Vücuttaki yiyeceklerden ve havadan gelen radyoaktiflik.

yayıcısı olan stronsiyum-90 kemiklerdeki kalsiyumun yerine geçebilir ve çok büyük hasara yol açar.

Çizelge 19.7'de bir insanın yıllık olarak aldığı ortalama ışın miktarları gösterilmiştir. Kısa bir süre için 50 ile 200 rem'lik dozda ışımaya maruz kalmanın bile alyuvarların sayısında bir azalmaya neden olacağına ve başka komplikasyonlara yol açacağına dikkat çekilmelidir. Eğer bu miktar 500 rem'lik veya daha fazla bir doz olursa, birkaç hafta içinde ölümle sonuçlanabilir. Yürürlükteki güvenlik standartları, nükleer çalışma yapanlar için yıllık 5 rem'den daha fazlasına izin vermemektedir. Ayrıca, toplum sağlığı için insan kaynaklı ışımaya maruz kalma sınırını yıllık maksimum 0,5 rem olarak belirtmektedir.

Işımanın verdiği zararın kimyasal sonucu, iyonlaştırıcı ışıma ile ortaya çıkar. Parçacık veya gama ışınları olarak gelen ışıma, atomlardan ya da moleküllerden elektronları kopartabilir, radikal ya da iyonların oluşumuna yol açar. Serbest radikaller olarak da adlandırılan ***radikaller,*** *bir ya da daha fazla eşleşmemiş elektrona sahip, genellikle kısa ömürlü, oldukça reaktif moleküler parçacıklardır.* Örneğin su gama ışınları ile ışınlandığı zaman aşağıdaki tepkimeler meydana gelir:

$$H_2O \xrightarrow{\text{ışıma}} H_2O^- + e^-$$

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + \underbrace{\cdot OH}_{\text{hidroksil radikali}}$$

Elektron (hidratlaşmış şekildeki) bu tepkimelerin ardından, hidrojen atomu oluşturmak için su veya hidrojen iyonu ile; bir radikal olan süperoksit iyonunu (O_2^-) oluşturmak için oksijenle tepkimeye girebilir.

$$e^- + O_2 \longrightarrow \cdot O_2^-$$

Süper oksit iyonları ve diğer radikaller, dokulardaki enzim ve DNA molekülleri gibi birçok organik bileşiğe ve hücre zarlarına karşı saldırıya geçerler. Organik bileşikler yüksek enerjili ışınlarla doğrudan iyonlaşabilir ve bozunabilirler.

Yüksek enerjili ışınlara maruz kalmanın insanlarda ve diğer canlılarda kansere sebep olduğu uzun zamandır bilinmektedir. Kanser, kontrol edilemeyen hücre büyümesi olarak tanımlanmaktadır. Diğer yandan, kanserli hücrelerin uygun bir ışın ile muamele edilerek yok edilebildiği de bilinmektedir. Işın tedavisinde uygulanması gereken kadar doz verilmelidir. Bu uygulamadan beklenen, hastanın maruz bırakıldığı ışının sağlıklı hücreleri çok fazla öldürmeden ve başka bir kanser oluşumuna yol açmadan, kanserli hücreleri yok etmek için yeterli olmasıdır.

Işımanın canlılara verdiği zararlar genel olarak *somatik* ve *genetik* olarak sınıflandırılır. Yaşam süresi boyunca ortaya çıkan rahatsızlıklar somatik rahatsızlıklardır. Kanser, güneş yanığı, pişik, katarakt somatik rahatsızlıklara örnek olarak gösterilebilir. Genetik rahatsızlıklar, kalıtımsal değişiklikler veya gen mutasyonu anlamına gelmektedir. Örneğin, ışınımla kromozomları hasara uğratılmış veya değiştirilmiş bir kişi özürlü bir çocuğa sahip olabilir.

Kromozomlar, hücre yapısında genetik materyali (DNA) içeren kısımlardır.

Çizelge 19.7 İnsanın Maruz Kaldığı Yıllık Ortalama Işıma Dozu

Kaynak	Doz (mrem/yıl)*
Kozmik ışınlar	20–50
Yer ve çevre	25
İnsan vücudu[1]	26
Tıp ve dişçilikteki X ışınları	50–75
Hava yolculuğu	5
Silah denemeleriyle oluşan radyoaktif serpinti	5
Nükleer atık	2
Toplam	133–188

*1 mrem = 1 milirem = 1×10^{-3} rem.
[1]Vücuttaki yiyeceklerden ve havadan gelen radyoaktiflik.

yayıcısı olan stronsiyum-90 kemiklerdeki kalsiyumun yerine geçebilir ve çok büyük hasara yol açar.

Çizelge 19.7'de bir insanın yıllık olarak aldığı ortalama ışın miktarları gösterilmiştir. Kısa bir süre için 50 ile 200 rem'lik dozda ışımaya maruz kalmanın bile alyuvarların sayısında bir azalmaya neden olacağına ve başka komplikasyonlara yol açacağına dikkat çekilmelidir. Eğer bu miktar 500 rem'lik veya daha fazla bir doz olursa, birkaç hafta içinde ölümle sonuçlanabilir. Yürürlükteki güvenlik standartları, nükleer çalışma yapanlar için yıllık 5 rem'den daha fazlasına izin vermemektedir. Ayrıca, toplum sağlığı için insan kaynaklı ışımaya maruz kalma sınırını yıllık maksimum 0,5 rem olarak belirtmektedir.

Işımanın verdiği zararın kimyasal sonucu, iyonlaştırıcı ışıma ile ortaya çıkar. Parçacık veya gama ışınları olarak gelen ışıma, atomlardan ya da moleküllerden elektronları kopartabilir, radikal ya da iyonların oluşumuna yol açar. Serbest radikaller olarak da adlandırılan ***radikaller,*** *bir ya da daha fazla eşleşmemiş elektrona sahip, genellikle kısa ömürlü, oldukça reaktif moleküler parçacıklardır.* Örneğin su gama ışınları ile ışınlandığı zaman aşağıdaki tepkimeler meydana gelir:

$$H_2O \xrightarrow{\text{ışıma}} H_2O^- + e^-$$

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + \underbrace{\cdot OH}_{\text{hidroksil radikali}}$$

Elektron (hidratlaşmış şekildeki) bu tepkimelerin ardından, hidrojen atomu oluşturmak için su veya hidrojen iyonu ile; bir radikal olan süperoksit iyonunu (O_2^-) oluşturmak için oksijenle tepkimeye girebilir.

$$e^- + O_2 \longrightarrow \cdot O_2^-$$

Süper oksit iyonları ve diğer radikaller, dokulardaki enzim ve DNA molekülleri gibi birçok organik bileşiğe ve hücre zarlarına karşı saldırıya geçerler. Organik bileşikler yüksek enerjili ışınlarla doğrudan iyonlaşabilir ve bozunabilirler.

Yüksek enerjili ışınlara maruz kalmanın insanlarda ve diğer canlılarda kansere sebep olduğu uzun zamandır bilinmektedir. Kanser, kontrol edilemeyen hücre büyümesi olarak tanımlanmaktadır. Diğer yandan, kanserli hücrelerin uygun bir ışın ile muamele edilerek yok edilebildiği de bilinmektedir. Işın tedavisinde uygulanması gereken kadar doz verilmelidir. Bu uygulamadan beklenen, hastanın maruz bırakıldığı ışının sağlıklı hücreleri çok fazla öldürmeden ve başka bir kanser oluşumuna yol açmadan, kanserli hücreleri yok etmek için yeterli olmasıdır.

Işımanın canlılara verdiği zararlar genel olarak *somatik* ve *genetik* olarak sınıflandırılır. Yaşam süresi boyunca ortaya çıkan rahatsızlıklar somatik rahatsızlıklardır. Kanser, güneş yanığı, pişik, katarakt somatik rahatsızlıklara örnek olarak gösterilebilir. Genetik rahatsızlıklar, kalıtımsal değişiklikler veya gen mutasyonu anlamına gelmektedir. Örneğin, ışınımla kromozomları hasara uğratılmış veya değiştirilmiş bir kişi özürlü bir çocuğa sahip olabilir.

Kromozomlar, hücre yapısında genetik materyali (DNA) içeren kısımlardır.

Çizelge 19.7 İnsanın Maruz Kaldığı Yıllık Ortalama Işıma Dozu

Kaynak	Doz (mrem/yıl)*
Kozmik ışınlar	20–50
Yer ve çevre	25
İnsan vücudu[1]	26
Tıp ve dişçilikteki X ışınları	50–75
Hava yolculuğu	5
Silah denemeleriyle oluşan radyoaktif serpinti	5
Nükleer atık	2
Toplam	133–188

*1 mrem = 1 milirem = 1×10^{-3} rem.
[1]Vücuttaki yiyeceklerden ve havadan gelen radyoaktiflik.

yayıcısı olan stronsiyum-90 kemiklerdeki kalsiyumun yerine geçebilir ve çok büyük hasara yol açar.

Çizelge 19.7'de bir insanın yıllık olarak aldığı ortalama ışın miktarları gösterilmiştir. Kısa bir süre için 50 ile 200 rem'lik dozda ışımaya maruz kalmanın bile alyuvarların sayısında bir azalmaya neden olacağına ve başka komplikasyonlara yol açacağına dikkat çekilmelidir. Eğer bu miktar 500 rem'lik veya daha fazla bir doz olursa, birkaç hafta içinde ölümle sonuçlanabilir. Yürürlükteki güvenlik standartları, nükleer çalışma yapanlar için yıllık 5 rem'den daha fazlasına izin vermemektedir. Ayrıca, toplum sağlığı için insan kaynaklı ışımaya maruz kalma sınırını yıllık maksimum 0,5 rem olarak belirtmektedir.

Işımanın verdiği zararın kimyasal sonucu, iyonlaştırıcı ışıma ile ortaya çıkar. Parçacık veya gama ışınları olarak gelen ışıma, atomlardan ya da moleküllerden elektronları kopartabilir, radikal ya da iyonların oluşumuna yol açar. Serbest radikaller olarak da adlandırılan ***radikaller,*** *bir ya da daha fazla eşleşmemiş elektrona sahip, genellikle kısa ömürlü, oldukça reaktif moleküler parçacıklardır.* Örneğin su gama ışınları ile ışınlandığı zaman aşağıdaki tepkimeler meydana gelir:

$$H_2O \xrightarrow{\text{ışıma}} H_2O^- + e^-$$

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + \underbrace{\cdot OH}_{\text{hidroksil radikali}}$$

Elektron (hidratlaşmış şekildeki) bu tepkimelerin ardından, hidrojen atomu oluşturmak için su veya hidrojen iyonu ile; bir radikal olan süperoksit iyonunu (O_2^-) oluşturmak için oksijenle tepkimeye girebilir.

$$e^- + O_2 \longrightarrow \cdot O_2^-$$

Süper oksit iyonları ve diğer radikaller, dokulardaki enzim ve DNA molekülleri gibi birçok organik bileşiğe ve hücre zarlarına karşı saldırıya geçerler. Organik bileşikler yüksek enerjili ışınlarla doğrudan iyonlaşabilir ve bozunabilirler.

Yüksek enerjili ışınlara maruz kalmanın insanlarda ve diğer canlılarda kansere sebep olduğu uzun zamandır bilinmektedir. Kanser, kontrol edilemeyen hücre büyümesi olarak tanımlanmaktadır. Diğer yandan, kanserli hücrelerin uygun bir ışın ile muamele edilerek yok edilebildiği de bilinmektedir. Işın tedavisinde uygulanması gereken kadar doz verilmelidir. Bu uygulamadan beklenen, hastanın maruz bırakıldığı ışının sağlıklı hücreleri çok fazla öldürmeden ve başka bir kanser oluşumuna yol açmadan, kanserli hücreleri yok etmek için yeterli olmasıdır.

Işımanın canlılara verdiği zararlar genel olarak *somatik* ve *genetik* olarak sınıflandırılır. Yaşam süresi boyunca ortaya çıkan rahatsızlıklar somatik rahatsızlıklardır. Kanser, güneş yanığı, pişik, katarakt somatik rahatsızlıklara örnek olarak gösterilebilir. Genetik rahatsızlıklar, kalıtımsal değişiklikler veya gen mutasyonu anlamına gelmektedir. Örneğin, ışınımla kromozomları hasara uğratılmış veya değiştirilmiş bir kişi özürlü bir çocuğa sahip olabilir.

Kromozomlar, hücre yapısında genetik materyali (DNA) içeren kısımlardır.



Besinlerin Işınlanması

Eğer işlenmiş gıda yediyseniz muhtemelen radyoaktif ışınlara maruz kalmış yiyecekler yemişsinizdir. Birleşik Devletlerde bitki ve baharatların % 10 kadar kısmı, küflenmeyi önlemek için 1 doz X ışını ile bombardıman edilmektedir. Bu ışın 60 milyon göğüs kafesi röntgenindeki kadar X ışınına eşittir. Bir ülkede gıda ışınlaması öyle ya da böyle elli yıldan daha fazla bir zamandır kullanıldığında, ülkenin geleceği bazı belirsizliklerle karşı karşıya olabilecektir.

1953 yılında ABD ordusu, askeri birlikleri soğutucu olmaksızın taze yiyeceğe sahip olsunlar diye bir yiyecek ışınlama deneysel programı başlattı. Bu işlem oldukça basit olup, zararlı bakterileri ve böcekleri öldürmek için besin maddeleri yüksek seviyede radyasyona maruz bırakılmaktadır. Daha sonra bu gıda ürünleri hava geçirmez kaplar içerisinde paketlenmekte ve bozunmaksızın aylarca saklanabilmektedir. Gıda ürünlerini ışınlamak için X ışınları ve elektron ışın demetleri de kullanılabilmesine rağmen, pek çok yiyeceğin korunması için radyasyon kaynağı olarak γ yayıcısı olan kobalt-60 ve sezyum-137 kullanılmaktadır.

Gıda ışınlamanın faydaları o kadar barizdir ki, örneğin soğutma ihtiyacı olmadan ve enerji gereksinimini azaltarak yoksul ülkeler için hayati önem taşıyan çeşitli yiyeceklerin raf ömrü uzatılabilmektedir. Ancak bu uygulamaya bazı nedenlerle karşı çıkan önemli bir kesim de vardır. Bu nedenlerden birincisi, ışınlanmış yiyeceğin kendisinin radyoaktif olabileceği korkusudur. Ancak böyle bir kanıt henüz bulunamamıştır. Daha ciddi bir sorun ise,



200 kilorad dozla ışınlanmış çilekler(sağda), 15 gün 4°C'de bekletildikten sonra bile hala tazedir; ışınlanmamış olanlar ise küflenmiştir.

aminoasitler ve vitaminler gibi besinler ışınlama ile parçalanabilir. Bundan başka, iyonlaştırıcı ışınlar hidroksil radikali gibi reaktif türleri oluşturabilmekte ve bu türler organik moleküllerle tepkimeye girerek potansiyel olarak zararlı türleri oluşturmaktadır. İlginçtir ki, besin maddeleri ısı ile pişirildiğinde de aynı etkiler ortaya çıkmaktadır.

Besin Işınlama Dozları ve Etkileri*

Doz	Etkisi
Düşük Doz (100 kilorad'a kadar)	Patates, soğan ve sarımsağın çimlenmesini önler
	Domuzdaki paraziti etkisizleştirir.
	Hasattan sonra sebze, meyve ve tahıllarda oluşan böcekleri öldürür ya da üremesini engeller.
Orta Doz (100'den 1000 kilorad'a kadar)	Mikroorganizmaları öldürerek et, tavuk ve balıktaki bozunmaları geciktirir.
	Et, balık ve tavuktaki bağırsak bakterileri ve gıda kaynaklı patojenleri azaltır.
	Çilek ve diğer bazı meyvelerde küflenmeyi geciktirerek raf ömrünü uzatır.
Yüksek Doz(1000'den 10000 kilorad'a kadar)	Et, tavuk, balık ve diğer bazı yiyecekleri sterilize eder.
	Baharatlardaki böcek ve mikroorganizmaları öldürür.

*Kaynak: Chemical & Engineering News, May 5 (1986).

Anahtar Eşitlikler

$E = mc^2$ (19.1) Eintein'ın kütle-enerji eşitliği

$\Delta E = (\Delta m)c^2$ (19.2) Kütle kaybı ve açığa çıkan enerji arasındaki ilişki



Besinlerin Işınlanması

Eğer işlenmiş gıda yediyseniz muhtemelen radyoaktif ışınlara maruz kalmış yiyecekler yemişsinizdir. Birleşik Devletlerde bitki ve baharatların % 10 kadar kısmı, küflenmeyi önlemek için 1 doz X ışını ile bombardıman edilmektedir. Bu ışın 60 milyon göğüs kafesi röntgenindeki kadar X ışınına eşittir. Bir ülkede gıda ışınlaması öyle ya da böyle elli yıldan daha fazla bir zamandır kullanıldığında, ülkenin geleceği bazı belirsizliklerle karşı karşıya olabilecektir.

1953 yılında ABD ordusu, askeri birlikleri soğutucu olmaksızın taze yiyeceğe sahip olsunlar diye bir yiyecek ışınlama deneysel programı başlattı. Bu işlem oldukça basit olup, zararlı bakterileri ve böcekleri öldürmek için besin maddeleri yüksek seviyede radyasyona maruz bırakılmaktadır. Daha sonra bu gıda ürünleri hava geçirmez kaplar içerisinde paketlenmekte ve bozunmaksızın aylarca saklanabilmektedir. Gıda ürünlerini ışınlamak için X ışınları ve elektron ışın demetleri de kullanılabilmesine rağmen, pek çok yiyeceğin korunması için radyasyon kaynağı olarak γ yayıcısı olan kobalt-60 ve sezyum-137 kullanılmaktadır.

Gıda ışınlamanın faydaları o kadar barizdir ki, örneğin soğutma ihtiyacı olmadan ve enerji gereksinimini azaltarak yoksul ülkeler için hayati önem taşıyan çeşitli yiyeceklerin raf ömrü uzatılabilmektedir. Ancak bu uygulamaya bazı nedenlerle karşı çıkan önemli bir kesim de vardır. Bu nedenlerden birincisi, ışınlanmış yiyeceğin kendisinin radyoaktif olabileceği korkusudur. Ancak böyle bir kanıt henüz bulunamamıştır. Daha ciddi bir sorun ise,



200 kilorad dozla ışınlanmış çilekler(sağda), 15 gün 4°C'de bekletildikten sonra bile hala tazedir; ışınlanmamış olanlar ise küflenmiştir.

aminoasitler ve vitaminler gibi besinler ışınlama ile parçalanabilir. Bundan başka, iyonlaştırıcı ışınlar hidroksil radikali gibi reaktif türleri oluşturabilmekte ve bu türler organik moleküllerle tepkimeye girerek potansiyel olarak zararlı türleri oluşturmaktadır. İlginçtir ki, besin maddeleri ısı ile pişirildiğinde de aynı etkiler ortaya çıkmaktadır.

Besin Işınlama Dozları ve Etkileri*

Doz	Etkisi
Düşük Doz (100 kilorad'a kadar)	Patates, soğan ve sarımsağın çimlenmesini önler
	Domuzdaki paraziti etkisizleştirir.
	Hasattan sonra sebze, meyve ve tahıllarda oluşan böcekleri öldürür ya da üremesini engeller.
Orta Doz (100'den 1000 kilorad'a kadar)	Mikroorganizmaları öldürerek et, tavuk ve balıktaki bozunmaları geciktirir.
	Et, balık ve tavuktaki bağırsak bakterileri ve gıda kaynaklı patojenleri azaltır.
	Çilek ve diğer bazı meyvelerde küflenmeyi geciktirerek raf ömrünü uzatır.
Yüksek Doz(1000'den 10000 kilorad'a kadar)	Et, tavuk, balık ve diğer bazı yiyecekleri sterilize eder.
	Baharatlardaki böcek ve mikroorganizmaları öldürür.

*Kaynak: Chemical & Engineering News, May 5 (1986).

Anahtar Eşitlikler

$E = mc^2$ (19.1) Eintein'ın kütle-enerji eşitliği

$\Delta E = (\Delta m)c^2$ (19.2) Kütle kaybı ve açığa çıkan enerji arasındaki ilişki

Bor Nötron Yakalama Terapisi

Dünyada her yıl yarım milyondan daha fazla kişi beyin tümörüne yakalanmakta ve bunlardan yaklaşık 2000 kadarı bu hastalıktan ölmektedir. Tümörün kötü huylu olarak gelişmesi cerrahi müdahaleyi çok zor veya imkansız kılmaktadır. Bu yüzden beyin tümörünün tedavisi kanser vakaları içinde tedavisi en zor olanlarından biridir. Diğer yandan, kafatasının dışından X ışınları veya γ ışınları kullanarak yapılan geleneksel ışın terapisi de nadiren etkili olmaktadır.

Bu soruna akıllıca bir yaklaşım ise bor nötron yakalama terapisi (BNCT) olarak adlandırılan tekniktir. Bu teknik, hücrelerde bağımsız olarak çok az zararlı etkiye sahip olan iki bileşeni bir araya getirir. İlk bileşen, tümör hücrelerinde konsantre olabilen kararlı bor izotopunu(^{11}B)içeren bir bileşiği kullanır. İkinci bileşen düşük enerjili bir nötron ışınıdır. Bu olayda bir nötron yakalanarak, aşağıdaki çekirdek tepkimesi gerçekleşir.

$$^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\alpha$$

Açığa çıkan α taneciği ve lityum çekirdeği ikisi birlikte yaklaşık $3{,}8 \times 10^{-13}$ J enerji taşımaktadırlar. Bu yüksek enerjili parçacıklar sadece bir kaç μm (hücre çapı kadar) alana uygulandığından, çevredeki dokulara zarar vermeden seçimli olarak tümör hücrelerini yok edebilirler. ^{10}B geniş bir nötron soğurma kesitine sahip olduğundan bu uygulama için özellikle uygundur. X ışınları gibi iyonlaştırıcı ışınlar, biyolojik etkinliği ve reaktifliği oldukça yüksek olan hidroksil ve süperoksit radikallerini üretmek için oksijene ihtiyaç duyarlar. Bununla birlikte, hızla genişleyen tümör genellikle kan miktarını dolaysıyla da oksijen içeriğini tüketir. BNCT oksijen gerektirmez ve bu nedenle bu sınırlamadan etkilenmez. BNCT tekniği halen kimyacılar, nükleer fizikçiler ve hekimlerin işbirliği içinde olduğu aktif bir araştırma alanıdır.



Massachusetts teknoloji enstitüsünde yanal BNCT beyin ışınlanması. Bu teknikte 12 cm diyafram çaplı epitermal nötron ışınına dayalı fizyon dönüştürücü kullanılmaktadır.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Atom numarası küçük olan kararlı çekirdekler için nötronun protona oranı 1'e yakındır. Daha ağır çekirdekler için oran 1'den daha büyüktür. 84 veya daha fazla protonu olan çekirdekler kararsız ve radyoaktiftir. Atom numarası çift olan çekirdekler, atom numarası tek olan çekidekilerden çok daha fazla sayıda kararlı izotoplara sahiptirler.
2. Çekirdek bağlanma enerjisi, çekirdek kararlılığının nicel bir ölçüsüdür. Bu enerji çekirdeklerin kütlelerindeki azalmanın bilinmesiyle hesaplanabilir.
3. Radyoaktif çekirdekler α parçacıkları, β parçacıkları, pozitron veya γ ışınları yayarlar. Bir çekirdek tepkimesi eşitliğinde yayılan parçacıklar yazılarak hem kütle numaraları hem de atom numaraları dengelenmelidir.
4. Uranyum-238 doğal radyoaktif bozunma serisinin ana kaynağıdır ve kayaların yaşını belirlemek için kullanılabilir.
5. Diğer elementlerin hızlandırılmış nötron, proton ya da α parçacıkları ile bombardımanından yapay radyoaktif elementler oluşturulur.
6. Çekirdek bozunması büyük bir çekirdeğin daha küçük çekirdeklere, bir veya daha fazla nötrona parçalanmasıdır. Bu nötronlar diğer çekirdekler tarafından uygun bir şekilde yakalanırsa zincir tepkimeleri meydana gelebilir.
7. Nükleer reaktörler, kontrollü bir çekirdek bozunması tepkimesinde oluşan ısıyı güç üretmek amacıyla kullanırlar. Hafif su reaktörleri, ağır su reaktörleri ve besleyici reaktörler olmak üzere üç tip önemli reaktör vardır.
8. Güneşte meydana gelen bir tepkime türü olan çekirdek birleşmesi, iki hafif çekirdeğin bir ağır çekirdek oluşturmak üzere birleşmesidir. Birleşme sadece çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Bu sıcaklık o kadar yüksektir ki, şu ana kadar kontrol edilebilen büyük ölçekli bir çekirdek birleşmesi başarılamamıştır.
9. Radyoaktif izotopları tespit etmek kolaydır. Bu sebeple, tıpta ve kimyasal tepkimelerde radyoaktif izotoplar mükemmel birer izleyicidirler.
10. Yüksek enerjili ışınlar iyonlaşmaya ve reaktif radikallerin oluşumuna yol açarak canlı sistemlere zarar verirler.

Anahtar Kelimeler

Besleyici reaktör, s. 883
Çekirdek, s. 869
Çekirdek bağlanma enerjisi, s. 869
Çekirdek birleşmesi, s. 885
Çekirdek bozunması, s. 879
Çekirdek transmutasyonu, s. 865
Çekirdek zincir tepkimesi, s. 880
İzleyiciler, s. 888
Kritik kütle, s. 880
Kütle azalması, s. 870
Moderatörler(ortam düzenleyiciler), s. 881
Plazma, s. 886
Pozitron, s. 866
Radikal, s. 891
Radyoaktif bozunma serisi, s. 872
Termonükleer tepkime, s. 885
Transuranyum elementleri, s. 878

Sorular ve Problemler

Çekirdek Tepkimeleri

Tarama Soruları

19.1 Çekirdek tepkimelerinin sıradan kimyasal tepkimelerden fakı nedir?

19.2 Çekirdek tepkimelerini denkleştirmedeki adımlar nelerdir?

19.3 ${}^{0}_{+1}e$ ve ${}^{0}_{-1}\beta$ arasındaki fark nedir?

19.4 Bir elektron ile bir pozitron arasındaki fark nedir?

19.5 Aşağıdaki parçacıkların oluşturduğu bozunma tepkimelerinin hangilerinde daha büyük atom numarasına sahip bir kız çekirdek oluşur. γ, ${}^{0}_{-1}\beta$, ${}^{0}_{+1}\beta$, α

19.6 Aşağıdaki çizelge çekirdek bozunmasının farklı türlerinin bir özetini içermektedir. Her bir durum için atom numarası(Z), nötron sayısı(N) ve kütle numarasındaki(A) değişimleri çizelgedeki uygun yerlere yazınız. Artış için "+", azalma için "−", değişiklik yoksa "0" sembollerini kullanınız.

Bozunma türü	Değişme		
	Z	N	A
α bozunma			
${}^{0}_{-1}\beta$ bozunma			
${}^{0}_{+1}\beta$ bozunma			
e^- yakalama			

Problemler

19.7 Aşağıdaki çekirdek tepkimelerini tamamlayarak her birinde X'i bulunuz.

(a) ${}^{23}_{12}\mathrm{Mg} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + \mathrm{X}$
(b) ${}^{59}_{27}\mathrm{Co} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{60}_{27}\mathrm{Co} + \mathrm{X}$
(c) ${}^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{94}_{36}\mathrm{Kr} + {}^{139}_{56}\mathrm{Ba} + 3\mathrm{X}$
(d) ${}^{53}_{24}\mathrm{Cr} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + \mathrm{X}$
(e) ${}^{20}_{8}\mathrm{O} \longrightarrow {}^{20}_{9}\mathrm{F} + \mathrm{X}$

19.8 Aşağıdaki çekirdek tepkimelerini tamamlayarak her birinde X'i bulunuz.

(a) ${}^{135}_{53}\mathrm{I} \longrightarrow {}^{135}_{54}\mathrm{Xe} + \mathrm{X}$
(b) ${}^{40}_{19}\mathrm{K} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\beta + \mathrm{X}$
(c) ${}^{59}_{27}\mathrm{Co} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{59}_{25}\mathrm{Mn} + \mathrm{X}$
(d) ${}^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{99}_{40}\mathrm{Zr} + {}^{135}_{52}\mathrm{Te} + 2\mathrm{X}$

Çekirdek Kararlılığı

Tarama Soruları

19.9 Çekirdek karalılığını tahmin etmek için temel kuralları belirtiniz.

19.10 Karalılık kuşağı ne demektir? Açıklayınız.

19.11 ${}^{2}_{2}\mathrm{He}$ izotopunun oluşması niçin imkansızdır?

19.12 Çekirdek bağlanma enerjisi, kütle azalması ve nükleon ifadelerini açıklayınız.

19.13 Einstein'nın $E = mc^2$ eşitliği çekirdek bağlanma enerjisini hesaplamada bize nasıl kolaylık sağlar?

19.14 Farklı çekirdeklerin kararlılıklarını kıyaslamak için nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisini kullanmak niçin tercih edilir?

Problemler

19.15 Uranyum-235 çekirdeğinin yarıçapı yaklaşık olarak 7.0×10^{-3} pm'dir. Çekirdeğin yoğunluğunu g/cm^3 olarak hesaplayınız. (Atom kütlesini 235 akb olarak alınız.)

19.16 Aşağıda verilen izotop çiftlerinin her biri için en az kararlı olanı belirtiniz. (a) ${}^{6}_{3}\mathrm{Li}$ ya da ${}^{9}_{3}\mathrm{Li}$, (b) ${}^{23}_{11}\mathrm{Na}$ ya da ${}^{25}_{11}\mathrm{Na}$, (c) ${}^{48}_{20}\mathrm{Ca}$ ya da ${}^{48}_{21}\mathrm{Sc}$.

19.17 Aşağıda verilen element çiftlerinden hangisinin daha kararlı bir izotopa sahip olduğunu belirtiniz. (a) Co ya da Ni, (b) F ya da Se, (c) Ag ya da Cd.

19.18 Aşağıda verilen izotop çiftlerinden hangisinin radyoaktif olduğunu tahmin ediniz. (a) ${}^{20}_{10}\mathrm{Ne}$ ve ${}^{17}_{10}\mathrm{Ne}$, (b) ${}^{40}_{21}\mathrm{Ca}$ ve ${}^{45}_{20}\mathrm{Ca}$, (c) ${}^{95}_{42}\mathrm{Mo}$ ave ${}^{92}_{43}\mathrm{Tc}$, (d) ${}^{195}_{80}\mathrm{Hg}$ ve ${}^{196}_{80}\mathrm{Hg}$, (e) ${}^{209}_{83}\mathrm{Bi}$ ve ${}^{242}_{96}\mathrm{Cm}$.

19.19 Aşağıda verilen denkleme göre oluşan H_2'nin mol başına kütle değişimini kg cinsinden hesaplayınız.

$$\mathrm{H}(g) + \mathrm{H}(g) \longrightarrow \mathrm{H_2}(g) \quad \Delta H^\circ = -436.4\ \mathrm{kJ/mol}$$

19.20 Tahminler güneşin enerji veriminin 5×10^{26} J/s olduğunu gösteriyor. Güneşte buna karşılık gelen kütle kaybı (kg/s cinsinden) ne kadardır?

19.21 Aşağıdaki izotopların çekirdek bağlanma enerjilerini (Joule cinsinden) ve nükleon başına çekirdek bağlanma enerjilerini hesaplayınız. (a) ${}^{7}\mathrm{Li}$ (7.01600 akb) ve (b) ${}^{35}_{17}\mathrm{Cl}$ (34.95952 akb).

19.22 Aşağıdaki izotopların çekirdek bağlanma enerjilerini (Joule cinsinden) ve nükleon başına çekirdek bağlanma enerjilerini hesaplayınız. a) ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$ (4.0026 akb) ve b) ${}^{184}_{74}\mathrm{W}$(183,9510 akb)

Doğal Radyoaktiflik

Tarama Soruları

19.23 Çekirdek bozunmasına yol açan faktörleri belirtiniz.

19.24 Radyoaktif izotoplar kullanılarak yapılan yaş tayininin temelini ana hatlarıyla belirtiniz.

Problemler

19.25 Aşağıda verilen radyoaktif bozunma serilerindeki boşlukları doldurunuz.

(a) $^{232}Th \xrightarrow{\alpha} ____ \xrightarrow{\beta} ____ \xrightarrow{\beta} {}^{228}Th$

(b) $^{235}U \xrightarrow{\alpha} ____ \xrightarrow{\beta} ____ \xrightarrow{\alpha} {}^{227}Ac$

(c) $____ \xrightarrow{\alpha} {}^{233}Pa \xrightarrow{\beta} ____ \xrightarrow{\alpha} ____$

19.26 Radyoaktif bir madde aşağıdaki gibi bozunmaya uğruyor

Zaman (gün)	Kütle (g)
0	500
1	389
2	303
3	236
4	184
5	143
6	112

Tepkimenin yarılanma süresini ve birinci derece bozunma sabitini hesaplayınız.

19.27 Tl-206'nın Pb-206'ya radyoaktif dönüşümünün yarılanma süresi 4.20 dakikadır. 5.00×10^{22} tane Tl-206 atomu ile başlayan bozunmada, 42.0 dakika sonra kalan atomların sayısını hesaplayınız.

19.28 Yeni izole edilmiş ^{90}Y örneğinin aktifliği 3 Kasım 2000 saat 13:00'de 9.8×10^5 parçalanma / dakika olarak bulunmuştur. Aynı maddenin aktifliği 17 Kasım 2000 saat 14:15'de yeniden ölçülmüş ve 2.6×10^4 parçalanma / dakika olarak bulunmuştur. ^{90}Y örneğinin yarılanma süresini bulunuz.

19.29 Radyoaktif bozunma serilerinin kinetiği niçin birinci derecedendir?

19.30 Radyoaktif bozunma serisinde, toryum-232 toplam 10 aşamada *6* α parçacığı ve *4* β parçacığı kaybeder. Sonuçta oluşan izotop nedir?

19.31 Stronsiyum-90 uranyum-235'in bozunma ürünlerinden biridir. Bu izotop radyoaktiftir ve yarılanma süresi 28.1 yıldır. 1.00 g izotopun bozunarak 0.200 g kalması için geçecek süreyi yıl olarak hesaplayınız.

19.32 Aşağıdaki bozunma serisinde A, B ve C yarılanma süreleri sırasıyla 4.50 s, 15.0 gün ve 1.00 s olan radyoaktif izotoplardır. D ise radyoaktif değildir.

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$$

1mol A ile başlandığında (B, C ve D başlangıçta hiç yok) 30 gün sonra ki A, B, C ve D'nin mol sayılarını bulunuz.

19.33 X ve Y radyoaktif izotopları $t = 0$ anında aynı kütleye sahiptirler. Bir hafta sonra ise X'in kütlesi Y'nin kütlesinin dört katı olarak belirleniyor. Eğer X'in yarılanma süresi 2 gün ise Y'nin yarılanma süresi gün cinsinden ne kadardır?

19.34 $^{A}_{Z}X$ ile sembolize edilen bir çekirdeğin α bozunma ürünleri, $^{220}_{85}At$'nin $^{0}_{-1}\beta$ bozunma ürünleri ile aynıdır. Buna göre X'in sembolü nedir?

Çekirdek Transmutasyonu

Tarama Soruları

19.35 Radyoaktif bozunma ile çekirdek transmutasyonu arasında ne fark vardır?

19.36 Çekirdek transmutasyonu pratikte nasıl gerçekleştirilir?

Problemler

19.37 Aşağıdaki çekirdek tepkimeleri için denkleştirilmiş eşitlikleri yazarak X'in ne olduğunu belirleyiniz.

(a) $X(p, \alpha)^{12}_{6}C$, (b) $^{27}_{13}Al(d, \alpha)X$, (c) $^{55}_{25}Mn(n, \gamma)X$

19.38 Aşağıdaki çekirdek tepkimeleri için denkleştirilmiş eşitlikleri yazarak X'in ne olduğunu belirleyiniz

(a) $^{80}_{34}Se(d,p)X$, (b) $X(d,2p)^{9}_{3}Li$, (c) $^{10}_{5}B(n,\alpha)X$

19.39 Bizmut-209'dan başlayarak astatin-211'in nasıl sentezlenebileceğini açıklayınız.

19.40 Ucuz ve bol bulunan elementlerden altın elde etmek bir zamanlar bütün kimyacıların hayali olmuştur. Bu hayal sonunda, $^{198}_{80}Hg$'nın nötron bombardımanı ile altına dönüştürülmesi ile gerçekleşmiştir. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.

Çekirdek Bölünmesi

Tarama Soruları

19.41 Çekirdek bölünmesi, çekirdek zincir tepkimesini ve kritik kütleyi tanımlayınız.

19.42 Hangi izotoplar çekirdek bölünme tepkimesi verebilirler?

19.43 Atom bombasının nasıl çalıştığını anlatınız.

19.44 Nükleer bir reaktördeki kontrol çubuğunun ve ortam düzenleyicinin işlevlerini açıklayınız.

19.45 Bir ağır su çekirdek bölünme reaktörü ile, hafif su çekirdek bölünme reaktörü arasındaki farkları belirtiniz. Besleyici bir reaktörün geleneksel çekirdek bölünme reaktörüne göre avantajları nelerdir?

19.46 Risk içermeyen hiçbir enerji üretimi yoktur. Kömür yakıtı ile çalışan ve elektrik üreten geleneksel bir santral ile yine elektrik üreten bir nükleer santralin oluşturabileceği toplumsal riskleri sıralayınız.

Çekirdek Birleşmesi

Tarama Soruları

19.47 Çekirdek birleşmesi, termonükleer tepkime ve plazmayı tanımlayınız.

19.48 Niçin hidrojen ve lityum gibi hafif elementler füzyon(birleşme) tepkimesi verirken, uranyum gibi ağır elementler fizyon(bölünme) tepkimesi verirler?

19.49 Hidrojen bombasının nasıl oluştuğunu açıklayınız.

19.50 Bir füzyon (birleşme) reaktörünün fizyon(bölünme) reaktörüne göre avantajları nelerdir? Büyük ölçekte bir birleşme reaktörünün çalıştırılmasındaki zorluklar pratikte nelerdir?

İzotopların Kullanımı

Problemler

19.51 Radyoaktif iyot izotopunun aşağıdaki işlemin dinamik bir denge olduğunu göstermek için nasıl kullanılabileceğini açıklayınız:

$$PbI_2(k) \rightleftharpoons Pb^{2+}(suda) + 2I^-(suda)$$

19.52 Aşağıda verilen redoks tepkimesine göre:

$$IO_4^-(suda) + 2I^-(suda) + H_2O(s) \longrightarrow I_2(k) + IO_3^-(suda) + 2OH^-(suda)$$

Radyoaktif iyot-128 ile etiketlenmiş iyodür iyonları içeren sulu çözeltiye KIO_4 ilave edildiğinde bütün radyoaktif iyodun IO_3^- iyonunda değil, I_2'de olduğu gözlenmektedir. Redoks tepkimesinin mekanizması hakkında ne söyleyebilirsiniz?

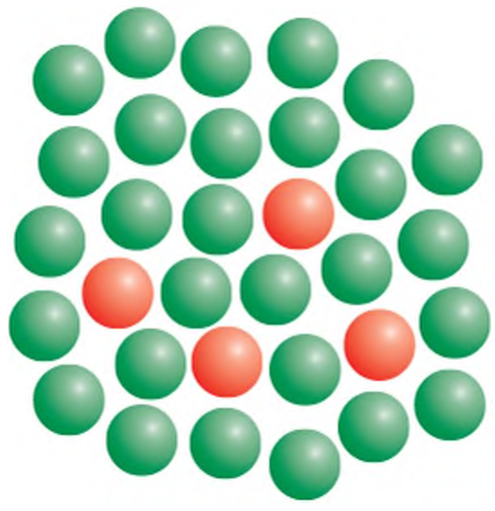
19.53 Kristallerdeki iyonların tamamen hareketsiz olmadığını göstermek için, radyoaktif bir izleyicinin nasıl kullanılabileceğini açıklayınız.

19.54 Kandaki oksijen taşıyıcısı olan hemoglobinin her molekülü dört demir atomu içerir. Bazı yiyeceklerdeki demirin hemoglobine dönüştürüldüğünü göstermek için radyoaktif $^{59}_{26}Fe$ ($t_{\frac{1}{2}} = 46$ gün) izotopunu nasıl kullanabileceğinizi açıklayınız.

Ek Problemler

19.55 Bu bölümde yani 19.bölümde, "curie biriminin"1 g radyum için saniyede tam olarak $3,70 \times 10^{10}$ adet çekirdek bölünmesine karşılık geldiğini gördük. $^{226}_{88}Ra$'un yarılanma ömrü $1,6 \times 10^3$ yıl olarak verildiğine göre, bunu curie birime göre türetiniz.

19.56 Mangan-50 (kırmızı küreler) izotopu 0,282 s yarı ömürle $+^0_1\beta$ parçacığı emisyonu yaparak bozunmaktadır. (a) Bu işlem için denkleştirilmiş bir çekirdek eşitliği yazınız. (b) Aşağıda verilen gösterime göre, kaç yarı ömür geçtiğini belirleyiniz?(Yeşil küreler bozunan ürünü göstermektedir).



19.57 Geiger sayacı nasıl çalışır?

19.58 Protonlarının ve nötronlarının sayısı çift olan çekirdekler protonlarının ve (veya) nötronlarının sayısı tek olan çekirdeklerden daha kararlıdırlar. Bu olayda proton ve nötron sayılarının çift olmasının önemi nedir?

19.59 Trityum (^3H) radyoaktiftir ve elektron yayarak bozunur. Yarılanma süresi 12,5 yıldır. Sudaki ^1H atomlarının ^3H atomlarına oranı $1,0 \times 10^{17}$'e 1'dir. (a) Trityumun bozunmasına ait denkleştirilmiş bir çekirdek tepkimesi yazınız. (b) 1.00 kg su örneğinde bir dakikada gözlenecek parçalanma ne kadardır?

19.60 (a) 0.500 g $^{237}_{93}Np$ örneğinin aktivitesi milicurie cinsinden nedir? (Bu izotop α parçacıkları yayarak bozunur ve yarılanma süresi $2,2 \times 10^6$ yıldır.) (b) $^{237}_{93}Np$'un bozunması ile ilgili denkleştirilmiş bir çekirdek tepkimesi yazınız.

19.61 Aşağıda verilen eşitlikler atom bombasının patlaması sırasında oluştuğu bilinen çekirdek tepkimeleridir. Bu tepkimelerdeki X'i belirleyiniz.

(a) $^{235}_{92}U + ^1_0n \longrightarrow ^{140}_{56}Ba + 3^1_0n + X$

(b) $^{235}_{92}U + ^1_0n \longrightarrow ^{144}_{55}Cs + ^{90}_{37}Rb + 2X$

(c) $^{235}_{92}U + ^1_0n \longrightarrow ^{87}_{35}Br + 3^1_0n + X$

(d) $^{235}_{92}U + ^1_0n \longrightarrow ^{160}_{62}Sm + ^{72}_{30}Zn + 4X$

19.62 Aşağıda verilenler için çekirdek bağlanma enerjilerini J/nükleon cinsinden hesaplayınız (a) ^{10}B (10.0129 akb), (b) ^{11}B (11,00931 akb), (c) ^{14}N (14.00307 akb), (d) ^{56}Fe (55,9349 akb).

19.63 Aşağıda verilen işlemler için çekirdek eşitliklerini tam olarak yazınız. a) Trityum (^3H), β bozunmasına maruz kalıyor; b) ^{242}Pu, α parçacığı yayıyor; c) ^{131}I, β bozunmasına maruz kalıyor; d) ^{251}Cf bir α parçacığı yayıyor.

19.64 Azot-18 çekirdeği kararlılık kuşağının üstünde yer alır. Azot-18'in kararlı hale ulaşabileceği bir çekirdek tepkimesi eşitliği yazınız.

19.65 Niçin özellikle stronsiyum-90 izotopu insanlar için tehlikelidir.

19.66 Bilim adamları fosillerin yaşını nasıl hesaplayabilirler.

19.67 Çernobil kazasından sonra nükleer santrale yakın yerlerde oturan insanlardan önlem olarak büyük miktarda potasyum iyodür almaları istendi. Bu olayın kimyasal dayanağı nedir?

19.68 7A Grubunun sonundaki astatin, bizmut-209'nın α parçacıkları ile bombardımanıyla elde edilebilir. (a) Bu tepkime için bir eşitlik yazınız. (b) Kesim 19.4'deki gibi, bu eşitliği kısaltılmış olarak gösteriniz.

19.69 Uçakla yapılan bomba kaçakçılığını belirlemek amacıyla, Federal Havacılık Kurumu (FAA) çok yakında Birleşik Devletlerdeki bütün büyük hava alanlarına termal nötron analizörü yerleştirecektir. Termal nötron analizör, bagajları düşük enerjili nötronlarla bombardıman edecek, bu işlem bir kısım azot-14 çekirdeğinin azot-15

çekirdeğine dönüşmesi ve aynı anda γ ışımasıyla sonuçlanacaktır. Patlayıcılarda azot içeriği genellikle fazla olduğu için, bu nötron bombardımanı ile yüksek dozda γ ışını açığa çıkacak ve bagajdaki bomba tespit edilecektir. (a) Bu nükleer işlem için bir eşitlik yazınız. (b) Bu tekniği bilinen X ışınları detektörü ile kıyaslayınız.

19.70 Neden laboratuarda çekirdek birleşmesi(nükleer füzyon) gerçekleştirmek için yaklaşık 100 milyon°C sıcaklık gerektiğini açıklayınız. (Bu sıcaklığın güneşin sıcaklığı olan 15 milyon °C'nin çok üzerine olduğunu hatırlayınız.)

19.71 Trityum bir proton ve iki nötron içerir. Çekirdekte proton-proton itmesi yoktur. Öyleyse neden trityum radyoaktiftir?

19.72 Taze bir ağaçtan elde edilen bir örneğin karbon-14 bozunma hızı 0,260 parçalanma/saniye g'dır. Bir arkeolojik kazıda bulunan odun örneğinin bozunma hızı ise 0.186 parçalanma/saniye g olarak veriliyor. Arkeolojik kazıdan elde edilen nesnenin yaşı nedir?

19.73 Radyoaktif karbonla yaş tayini 50 000 yıldan daha eski olmayan nesnelerle sınırlıdır. 50 000 yılı esas alırsak, bu zaman periyodunda, başlangıç örneğinde bulunan karbon-14'ün yüzde kaçı geriye kalır?

19.74 Radyoaktif potasyum-40 izotopu 1.2×10^{9} yıl yarılanma süresi ile argon-40'a bozunur. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. Aydaki bir kaya örneğinin kütlece %18 potasyum-40 ve %82 argon içerdiği bulunmuştur. Kayanın yaşını yıl olarak hesaplayınız.

19.75 Hem baryum (Ba) hem de radyum (Ra) benzer kimyasal özellikleri göstermesi beklenen 2A Grubu elementleridir. Ancak, baryum filizinde radyum bulunmamasına rağmen uranyum filizinde bulunur. Bu durumu nasıl açıklarsınız?

19.76 Nükleer atığın depolanması nükleer endüstrinin temel problemlerinden bir tanesidir. Atık depolamak için güvenli ve uygun bir çevre seçiminde, nükleer bozunma sırasında açığa çıkan ısı göz önünde bulundurulmalıdır. Bir örnek olarak ^{90}Sr (89,907738 akb) izotopunun β bozunması düşünülürse:

$$^{90}_{38}\text{Sr} \longrightarrow {}^{90}_{39}\text{Y} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 28.1 \text{ yıl}$$

^{90}Y (89,907152 akb) aşağıdaki gibi daha ileri basamaklara bozunur:

$$^{90}_{39}\text{Y} \longrightarrow {}^{90}_{40}\text{Zr} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 64 \text{ h}$$

Zirkonyum-90 (89,904703) kararlı bir izotoptur. (a) Birbirini takip eden iki bozunmanın her birinde açığa çıkan enerjiyi(J) hesaplamak için kütle azalmasını kullanınız. (Elektronun kütlesi 5.4857×10^{-4} akb'dir) (b) 1 mol ^{90}Sr ile başlandığında, 1 yılda bozunacak ^{90}Sr'un mol sayısını hesaplayınız. (c) b şıkkındaki ^{90}Sr'un ^{90}Zr'a bozunmasında hesaplanan mol sayısına göre açığa çıkan ısı miktarını kJ olarak bulunuz.

19.77 Aşağıdaki çekirdek birleşme tepkimesinde açığa çıkan enerjiyi joule cinsinden hesaplayınız.

$$^{2}_{1}\text{H} + {}^{3}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{1}_{0}\text{n}$$

Atom kütleleri: $^{2}_{1}$H = 2,0140 akb; $^{3}_{1}$H = 3.01603 akb; ^{4}He = 4.00260 akb; $^{1}_{0}$n =1,008665'tır.

19.78 Çernobil nükleer kazasında yayılan radyasyonun bir sonucu olarak bir kişinin vücudundaki iyot-131 miktarı 7,4 mCi'dir (1 mCi = 1×10^{-3} Ci). Hız = λN bağıntısını kullanarak bu radyoaktiviteye karşılık gelen iyot-131 atomlarının sayısını hesaplayınız. (İyot-131'in yarılanma süresi 8,1 gündür.)

19.79 Sayfa 892'deki "Kimya İşbaşında" okuma parçasına baktığımızda, ışınlanmış yiyeceklerde radyoaktivitenin neden son derece düşük olacağı düşünülmektedir.

19.80 ^{226}Ra'nın mol kütlesi 226.03 g/mol ve yarılanma süresi $1,6 \times 10^{3}$ yıldır. Verilenlerden yararlanarak ve curie'nin tanımını kullanarak Avogadro sayısını hesaplayınız.

19.81 2011 yılı itibariyle, atom numarası 113'den 118'e kadar tüm elementler sentezlenmiştir. 113 numaralı element(Uut), 115numaralı elementin(Uup) alfa bozunmasıyla elde edilmiştir: 114 numaralı element(Uuq).^{244}P'ün ^{48}Ca ile bombardımanıyla elde edilmiştir; 115 numaralı element(Uup), ^{243}Am'un ^{48}Ca ile bombardımanıyla elde edilmiştir: 116 numaralı element(Uuh), ^{248}Cm'in ^{48}Ca ile bombardımanıyla elde edilmiştir; 117 numaralı element(Uus), ^{249}Bk'in^{48}Ca ile bombardımanıyla elde edilmiştir; 118 numaralı element(Uuo), ^{249}Cf'un ^{48}Ca ile bombardımanıyla elde edilmiştir. Her bir sentez için uygun bir eşitlik yazınız. Bu elementlerin kimyasal özelliklerini tahmin ediniz. (Transuranyum elementlerine uygun isimler verilmeden önce, U harfi ile başlayan üç harfli sembollerle geçici olarak gösterilmişlerdir.)

19.82 Yeryüzündeki enerji kaynakları güneş, rüzgâr, çekirdek bölünmesi, çekirdek birleşmesi, hidroelektrik, yerçekimi, jeotermal ve fosil yakıtlarını içine alır. Bunlardan hangileri doğrudan ya da dolaylı olarak nükleer çıkışlıdır?

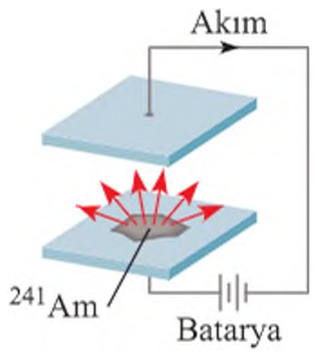
19.83 Dekoratif bir küp şeklinde, isimsiz bir hediye alan bir adam, hediyeyi masasının üzerinde bir yere koyuyor. Kişi birkaç ay sonra hastalanıyor ve ardından kısa bir süre sonra da ölüyor. Gerekli incelemelerden sonra ölüm sebebinin kutu ile bağlantılı olduğu kanıtlanıyor. Kutuda zehirli kimyasalların olmadığı ve hava geçirmediği belirleniyor. Adamı, ne öldürmüş olabilir?

19.84 Yeryüzünde en bol bulunan radyoaktif elementlerden ikisini belirleyiniz. Bu elementlerin niçin hala var olduğunu açıklayınız. (Faydalanmak için bir kimya el kitabına bakabilirsiniz.)

19.85 (a) ^{238}U izotopu ^{234}Th'e bozunduğunda açığa çıkan enerjiyi hesaplayınız. Atom kütleleri şöyledir: ^{238}U : 238.0508 akb; ^{234}Th: 234.0436 akb; ^{4}He: 4,0026 akb (b) "a" şıkkında açığa çıkan enerji ^{234}Th çekirdeğinin ve α parçacıklarının geri tepmesi için kinetik enerjiye dönüştürülüyor. Hangisi daha hızlı hareket eder? Açıklayınız.

19.86 Kobalt-60 kanser tedavisinde ve tıpta teşhis amacıyla kullanılan bir izotoptur. Bu izotop γ ışınları yayarak bozunur. Eğer γ ışınlarının enerjisi 2.4×10^{-13} J/foton ise, ışının dalga boyunu nanometre cinsinden hesaplayınız.

19.87 Amerikyum-241 izotopu uzun bir yarılanma süresine (458 yıl) sahip olması ve yaydığı α parçacıklarının hava moleküllerini iyonlaştırmak için yeterli enerjiye sahip olması nedeniyle, duman detektörlerinde kullanılır. Yanda şematik olarak gösterilen bir duman detektörünün nasıl çalıştığını açıklayınız.



19.88 Şarabın bileşiminde diğer elementlerin yanında karbon, hidrojen ve oksijen atomları da bulunmaktadır. Bir şişe şarap altı yıl kadar önce hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Şarabın yaşını teyit etmek için radyoaktif yaş tayininde hangi elementi seçersiniz? İzotopların yarılanma süreleri ^{13}C için 5730 yıl, ^{15}O için: 124 s, ^{3}H için12,5 yıldır. Şişe kapatıldığında izotopların aktifliklerinin bilindiğini varsayınız.

19.89 Nükleer bir denizaltının konvansiyonel bir denizatlıya göre avantajlarından ikisini belirtiniz.

19.90 1997'de Rusya'daki bir nükleer araştırma merkezinde bir bilim adamı önemli oranda zenginleştirilmiş uranyum-235 üzerine ince bir bakır levha koyuyor. Aniden muazzam bir ışın boşalması gerçekleşiyor ve havanın rengi maviye dönüyor. Üç gün sonra bilim adamı aldığı radyasyondan dolayı ölüyor. Kazanın sebebinin ne olduğunu açıklayınız. (*İpucu*: Bakır nötronları yansıtan etkili bir metaldir.)

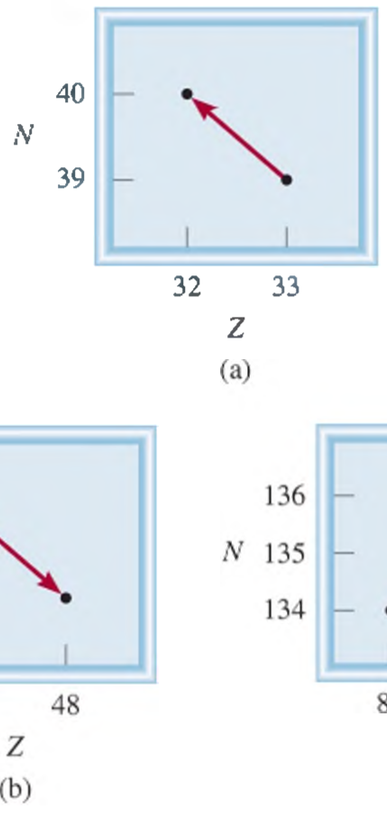
19.91 Bakırın radyoaktif bir izotopu aşağıdaki gibi bozunur:

$$^{64}\text{Cu} \longrightarrow {}^{64}\text{Zn} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 12{,}8 \text{ saat}$$

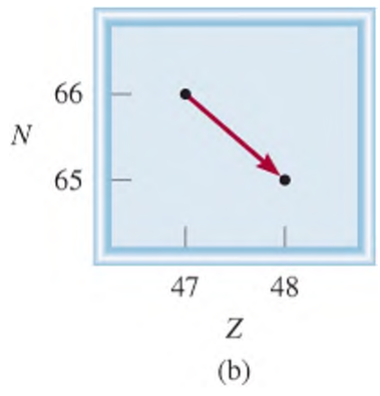
84,0 g ^{64}Cu ile başlandığında 18,4 saat sonra oluşan ^{64}Zn'ün miktarını hesaplayınız

19.92 Yarılanma süresi $1{,}3 \times 10^{9}$ yıl olan 0,0100 g'lık bir radyoaktif izotop örneğinin bozunma hızı $2{,}9 \times 10^{4}$ dpm (saniyedeki parçalanma sayısı)'dir. İzotopun mol kütlesini hesaplayınız.

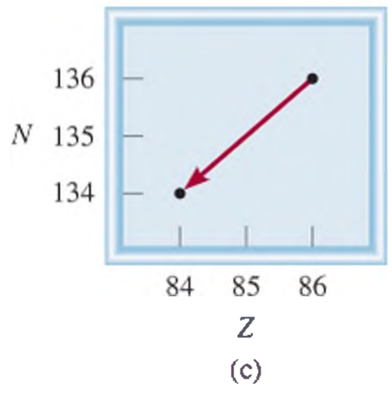
19.93 Aşağıda gösterilen çizimlerin her birinde yer alan izotopları ve bozunma işleminin türünü belirleyiniz. Her bir izotop için ${}^{A}_{Z}X$ sembolünü kullanınız.



(a)

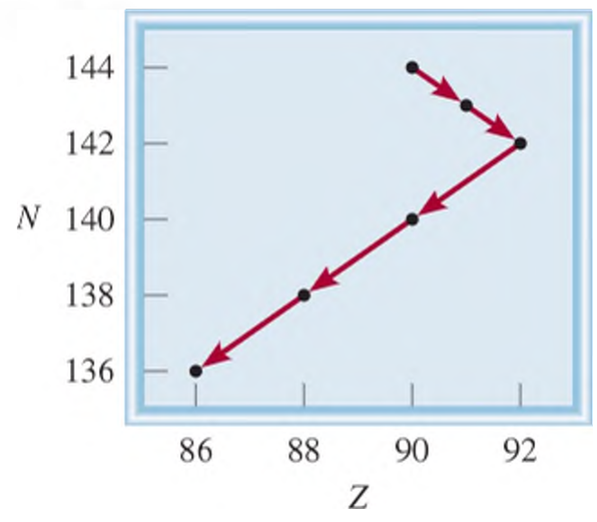


(b)



(c)

19.94 Aşağıdaki çizim toryumun bozunma serisinin bir kısmını göstermektedir. Bozunmanın her basamağı için uygun çekirdek tepkimesini yazınız. Her bir izotop için ${}^{A}_{Z}X$ sembolünü kullanınız.



19.95 Magnezyum-27'nin yarılanma ömrü 9,50 dakikadır (a) Başlangıçta 4.20×10^{12} magnezyum-27 çekirdeği mevcut olduğuna göre, 30.0 dakika sonra kaç tane magnezyum-27 çekirdeği kalır? (b) $t = 0$ ve $t =$ 30,0 dakika için magnezyumun aktifliğini *Ci* cinsinden hesaplayınız. (c) Herhangi bir tek ^{27}Mg çekirdeğinin 1s aralığında bozunma olasılığı nedir? Bu hesaplamada hangi kabul yapılır?

19.96 Kalp pili olarak kullanılan ^{238}Pu, yarılanma ömrü 86 yıl olan ve α parçacığı yayarak bozunan radyoaktif bir izotoptur.(a) Bozunma işlemi için uygun bir eşitlik yazınız. (b) Yayılan alfa parçacığının enerjisi bozunma başına $9{,}0 \times 10^{-13}$ J'dür. Tüm alfa parçacığı enerjilerinin kalp pilini çalıştırmak için kullanıldığını varsayarak, $t = 0$ ve $t = 10$ yıl için açığa çıkan gücü hesaplayınız. Başlangıçta kalp pilinde 1,0 mg ^{238}Pu mevcuttur. (*İpucu*: 10 yıl sonunda, izotopun aktivitesi yüzde 8,0 oranında azalır. Güç, watt veya J/s olarak ölçülür).

19.97 (a) Çekirdeklerin küresel olduğunu varsayarak, çekirdek yarıçaplarının(r) kütle numarasının(A) küp kökü ile orantılı olduğunu gösteriniz.(b) Genel olarak, bir çekirdeğin yarıçapı $r = r_0 A^{\frac{1}{3}}$ olarak verilir ve burada r_0 değeri 1.2×10^{-15} m olarak verilen bir orantı sabitidir. Buna göre ^{238}U çekirdeğinin hacmini hesaplayınız.

19.98 Genellikle bir radyoaktif maddenin miktarı kütlesinden ziyade aktivitesi-curie veya milicurie - ile ölçülür. Bir beyin tarama işleminde, 70 kg'lık bir hastaya yarılanma ömrü 6,0 saat olan ve γ ışın fotonları yayarak bozunan ^{99m}Tc'dan 20,0 *mCi* enjekte edilir. Bu fotonların RBE (Bağıl biyolojik etki) değerinin 0,98 olduğu ve bunların sadece üçte ikisinin vücut tarafından soğurulduğu veriliyor. Hasta tarafından alınan radyasyonun dozunu rem cinsinden hesaplayınız. Bütün ^{99m}Tc çekirdeklerinin vücutta iken bozunduğunu varsayınız. Bir gama fotonun enerjisi 2.29×10^{-14} J'dür.

19.99 Soy gazların(He, Ne, Ar, Kr, Xe ve Rn) oluşumuna yol açan çekirdek tepkimelerini uygun eşitlikleri yazarak gösteriniz. (*İpucu*: Helyum radyoaktif bozunma ile oluşmakta ve neon ^{22}Na'nın pozitron yaymasıyla oluşmaktadır. Ar, Xe ve Rn'nun oluşumları

ise bu bölüm içerisinde verilmiştir. Kr ise ^{235}U'in parçalanmasıyla oluşur)

19.100 Son zamanlarda yapılan atom bombaları: patlamanın gücünü arttırmak için, uranyum veya plütonyuma ek olarak az miktarda, trityum ve döteryum içerir. Bu bombalarda trityumun ve döteryumun rolü nedir?

19.101 Dünya üzerindeki volkanik faaliyetlerin ısı kaynağı nedir?

19.102 Radyoaktif bozunma sırasında oluşan alfa parçacıkları, helyum atomlarını oluşturmak üzere çevredeki elektronları yakalamaktadır. 1,00 g saf ^{226}Ra 100 yıl kapalı bir kapta saklanırsa, NŞA'da oluşacak olan helyumun hacmini (mL) hesaplayınız. (*İpucu*: Sadece 100 yıla göre daha kısa yarı ömürlere odaklanarak ve Çizelge 19.3'deki önemsiz bozunmaları ihmal ederek, öncelikle ^{226}Ra'nın ^{206}Pb'ya ulaşması için ^{226}Ra başına 5 α parçacığı gerektiğini gösteriniz.)

19.103 2006 yılında, eski bir KGB ajanı Londra'da öldürüldü. Daha sonra yapılan incelemede ölüm nedeninin, ajanın yiyeceğine yada içeceğine ilave edilen radyoaktif ^{210}Po izotopu ile zehirlenme olduğu belirlendi. (a) ^{210}Po izotopu ^{209}Bi'un nötronlarla bombardımanıyla elde edilir. Bu tepkime için bir eşitlik yazınız. (b) Polonyum elementini kim keşfetti? (*İpucu*: Bkz. Ek-1). (c) ^{210}Po izotopunun yarılanma süresi 138 gündür ve bir alfa parçacığı yayarak bozunur. Bozunma süreci ile ilgili bir eşitlik yazınız. (d) Yayılan bir α parçacığın enerjisini hesaplayınız. Hem ebeveyn(kaynak) hem de kız(üretilen) çekirdeklerin kinetik enerjilerinin sıfır olduğunu varsayınız. Atom kütleleri: ^{210}Po (209.98285 akb), ^{206}Pb (205,97444 akb), $^{4}_{2}\alpha$ (4,00150 akb) dır. (e) 1 μg ^{210}Po yutmak ölümcül olabilir. Bu miktarda ^{210}Po tarafından yayımlanan toplam enerji ne kadardır?

19.104 Bir pozitron ve bir elektron parçacık hızlandırıcıda çarpıştırılmadan önce ışık hızına yakın hızda hızlandırılırlar. Çarpışmayı takiben protonun kütlesinin defalarca katı büyüklükte kütleye sahip ilginç bir parçacık oluşur. Bu sonuç kütlenin korunumu yasasına aykırımıdır?

19.105 Bir atomun çekirdeğinin hacmi $1,33 \times 10^{-42}$ m^3 tür ve çekirdeğinde 110 nötron bulunmaktadır. Bu atomu belirleyerek sembolünü $^{A}_{Z}X$ şeklinde yazınız. (*İpucu:* Bkz. Problem 19.97.)

19.106 Herhangi bir çekirdeğin kararlılığını belirleyen çekirdek bağlanma enerjisinin nasıl hesaplanacağını bu bölümde öğrendik. Tek bir nükleonun(nötron veya proton) çekirdeğin geri kalanına bağlanma enerjisini de tahmin etmek mümkündür. (a) Aşağıdaki verilen çekirdek kütlelerinden ve tepkimelerinden faydalanarak tek bir nötronun bağlanma enerjisini hesaplayınız. (*Gerekli bilgi*: ^{14}N: 14,003074 akb; ^{13}N: 13,005738 akb; $^{1}_{0}n$: 1,00866 akb).

$$^{14}_{7}N \longrightarrow {}^{13}_{7}N + {}^{1}_{0}n$$

(b) Benzer şekilde aşağıda verilen tepkimeye göre tek bir protonun bağlanma enerjisini hesaplayabiliriz. (*Gerekli bilgi*: $^{13}_{6}C$: 13,003355 akb; $^{1}_{1}p$: 1,00794 akb).

$$^{14}_{7}N \longrightarrow {}^{13}_{6}C + {}^{1}_{1}p$$

Bulduğunuz sonuçları yorumlayınız.

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

19.107 Aşağıdakilerden hangisi daha büyük bir sağlık tehlikesi oluşturur: yarılanma ömrü kısa olan bir radyoaktif izotop mu, yoksa yarılanma ömrü uzun olan bir radyoaktif izotop mu? İzotopların eş molar miktarda olduklarını, aynı tip ışıma yaptıklarını ve yayımlanan parçacık başına karşılaştırılabilir enerjilere sahip olduklarını varsayınız.

19.108 Bir döteryum-döteryum çekirdek birleşmesi tepkimesini başlatmak için, her bir çekirdeğin $4,0 \times 10^{14}$ J başlangıç kinetik enerjisine sahip olması gerektiği hesaplanmıştır. Bu işleme karşılık gelen sıcaklık ne olacaktır? Bu sıcaklık değeri neden abartılıdır?

19.109 Bir bilim kurgu romanında, bir nükleer mühendis döteryum-döteryum çekirdek birleşmesi ile çalışan bir otomobil tasarladı. Belirli bir sürede, araba 0.2 gram döteryum yakıtı tüketti. Bu kadar döteryum yakıtının oluşturduğu enerjiyi karşılamak için kaç galon(1 galon =3.78 L) benzin yakmak gerekecekti? (bezinin enerji içeriği için gerekli bilgi: bkz. Problem 17.73).

19.110 Japonya-Fukushima'da 2011 yılında olduğu gibi, bir nükleer reaktör arızalandığında çevreye yayılan radyoaktif madde sızıntısı, nükleer santraldeki hidrojen gazının sebep olduğu patlamalarla daha da kötü bir duruma oluşturur. Hidrojen patlamasına neyin sebep olduğunu açıklayınız.(*Faydalı bilgi*: nükleer yakıt çubukları zirkonyum alaşımı tüplerde tutulmaktadır).

Alıştırmaların Cevapları

19.1 $^{78}_{34}Se$. **19.2** 2.63×10^{-10} J; 1.26×10^{-12} J/nükleon
19.3 $^{106}_{46}Pd + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{109}_{47}Ag + {}^{1}_{1}p$.

KİMYANIN Gizemi

Yirminci Yüzyılın Sanat Kalpazanlığı

Yapılan teknik analizlere bakıldığında Han van Meegeren şu ana kadar karşılaşılan bir kaç ilginç kalpazandan biri olmalıdır. Meegeren. 1945 yılında Hollandalı sanatçı Jan Vermeer'in (1632-1675) bir tablosunu Nazi Almanya'sına satmak suçlamasıyla Hollanda polisi tarafından yakalandı. Bu ölüm cezasını gerektiren bir suçtu. Van Meegeren, sadece bu tabloyu değil, diğer Vermeer tablolarını da taklit ettiğini savundu.

Van Meegeren suçsuzluğunu ispatlamak ve yeteneklerini göstermek amacıyla, Hollandalı sanatçının bir başka Vermeer eseri olan İsa ve Emmaus havarileri tablosunun sahtesini yaptı. Bu sayede düşmanla işbirliği yapmak suçundan beraat etti, fakat sahtekârlıktan ceza aldı. Aldığı bir yıllık hapis cezası dolmadan bir kalp krizi sonucu öldü. Van Meegeren'in ölümünden sonraki 20 yıl, sanatta uzman kişilerce, sözde onun eserlerinden biri olan İsa ve havarilerinin gerçek olup olmadığı tartışıldı. Bu gizem 1968 yılında bir radyokimyasal teknik kullanılarak çözüldü.

Yüzyıllar boyunca sanatçılar, beyaz kurşunu yani kurşun hidroksi karbonat[$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$] isimli pigmenti kullanmışlardır. Bu bileşikteki kurşun metali, galenit (PbS) olarak adlandırılan bir cevherden elde edilir. Bu cevher aynı zamanda uranyum ve parçalanma ürünlerini radyoaktif bir dengede içerir. Radyoaktif dengeden kasıt, parçalanma serisindeki belirli bir izotopun azalma hızına eşit miktarda bir önce gelenden oluştuğu ve dolayısıyla iztopun derişiminin ve radyoaktivitesin değişmeden kaldığıdır. Ancak bu radyoaktif denge, cevherden kurşunun kimyasal olarak ekstraksiyonu ile bozulur. Bu süreçte, uranyumun bozunma serisindeki iki izotop özellikle önemlidir. Bunlar $^{226}Ra(t_{\frac{1}{2}} = 1600$ yıl) ve $^{210}Pb(t_{\frac{1}{2}} = 21$ yıl) izotoplarıdır(Bkz. Çizelde 19.3). Cevherden kurşun çıkarma sırasında ^{226}Ra'nın büyük çoğunluğu uzaklaştırılır. Ancak ^{210}Pb en sonunda kurşunun kararlı izotopu olan beyaz kurşundaki ^{206}Pb ile sonlanır. Artık daha uzun ömürlü olan atası ^{226}Ra tarafından desteklenmeyen ^{210}Pb yerine yenisi oluşmadan bozunmaya başlar. Bu işlem, ayrıştırma sırasında kalan çok az miktardaki ^{226}Ra ile aktif ^{210}Pb arasında bir kez daha denge kurulana kadar devam eder. Ekstraksiyondan sonra numunedeki ^{210}Pb'un ^{226}Ra'ya oranının 100:1 olduğu varsayılırsa, ^{210}Pb için yeniden bir radyoaktif dengenin kurulması 270 yıl sürecektir.

Eğer Vermeer *Emmaus* tablosunu on yedinci yüzyılın ortalarında yapmış olsaydı, beyaz kurşun pigmentindeki radyaaktif denge 1960 yılına kadar kurulacaktı. Ama durum böyle değildi. Sonuç olarak, radyokimyasal analizler tabloda kullanılan boyanın 100 yıldan daha eski olmadığını göstermiştir. Buna göre, tablo Vermeer'in eseri olamazdı.

Kimyasal İpuçları

1. ^{226}Ra'nın ^{210}Pb'a radyoaktif bozunma eşitliğini yazınız.
2. Aşağıdaki ardışık bozunma serisini göz önüne alınız:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$



"İsa ve Emmaus havarileri" Han van Meegeren'e atfedilen bir resim.

Burada A ve B radyoaktif izotoplar olup, C kararlı bir izotoptur. A'nın yarı ömrü B'nin yarı ömrünün 100 katı olarak verildiğine göre, *aynı* grafik üzerinde tüm türlerin derişime karşı zaman grafiklerini çiziniz. Eğer başlangıçta sadece A olsaydı, hangi tür radyoaktif dengeye ulaşacaktı?

3. 1968 yılında Emmaus'dan alınan beyaz kurşun boyasındaki ^{210}Pb ve ^{226}Ra'nın radyoaktif bozunma hızları sırasıyla 8,5 ve 0.8 dpm/g ölçülmüştür(dpm/g= gram başına dakikadaki parçalanma). (a) 1660 ile 1968 yılları arasında ^{210}Pb'un kaç yarı ömrü geçmiştir? *Emmaus*'u Vermeer boyasaydı, 1660'daki ^{210}Pb'un radyoaktif bozunma hızı ne olacaktı? Bu bozunma hızını mantıklılık açısından yorumlayınız.

4. van Meegeren sahte resminin otantik görünmesi için, eski resimlerin tuvallerini tekrar kullanmıştır. Resimlerde çatlak oluşturarak onları eski bir çalışmaymış gibi göstermek için, van Meegeren resimlerinden birini onların üzerinde silindir gibi gezdirmiştir. Onun yaptığı resimlerin X- ışını incelemeleri, sadece resmin alt yüzeyini değil, onların içerisindeki çatlakları da göstermektedir. Bu bulgu, bilim insanlarına resmin üzerindeki boyanın son zamanlara ait olduğunu nasıl göstermiştir?

Bölüm 20

Atmosfer Kimyası



Şimşek çakması atmosferdeki azot ve oksijenin azot okside dönüşmesine neden olur ve azot oksit sonunda nitratlara dönüştürülür.

Bölüm Başlıkları

20.1 Dünyanın Atmosferi
20.2 Atmosferin Dış Tabakalarındaki Olaylar
20.3 Stratosferde Ozonun Azalışı
20.4 Volkanlar
20.5 Sera Etkisi
20.6 Asit Yağmuru
20.7 Fotokimyasal Duman
20.8 Evsel Kirlilik

Toplu Bakış

- Dünya atmosferinin katmanlarını ve bileşenlerini inceleyerek başlayacağız. (20.1)
- Daha sonra atmosferin dış tabakalarında doğal bir olay olan kuzey ışıklarını ve yapay bir olay olan uzay araçlarının parıldamasını inceleyeceğiz. (20.2)
- Sonra stratosferdeki ozonun azalışını, bu azalışın olumsuz etkilerini ve ilerlemesini yavaşlatma yollarını inceleyeceğiz. (20.3)
- Troposferdeki olaylara odaklanarak, volkanik patlamaları inceleyeceğiz. (20.4)
- Sera gazlarının nedeni ve etkilerini, karbon dioksit ve diğer zararlı gazların yayılmasını azaltma yollarını inceleyeceğiz. (20.5)
- Asit yağmurlarının çoğunlukla fosil yakıtlarının yakılmasıyla ve metal sülfitlerin kavrulmasıyla gerçekleşen insan aktivitelerinden kaynaklandığını göreceğiz. Bunun için, kükürt dioksit ve azot oksit üretiminin azaltılması yollarını tartışacağız. (20.6)
- Diğer bir insan-kaynaklı kirlilik ise duman oluşumudur. Bu, otomobillerin yoğun olarak kullanılmasından kaynaklanır. Duman oluşumunun mekanizmasını ve kirliliği azaltma yollarını inceleyeceğiz. (20.7)
- Son olarak evsel kirliliğe örnek oluşturan radon, karbon dioksit, karbon monoksit ve formaldehit gibi bazı kirlilikleri inceleyeceğiz. (20.8)

Daha önce kimyanın bazı temel tanımlarını ve gazların, sıvıların, katıların veya çözeltilerin özelliklerini incelendik. Kimyasal bağları ve moleküller arası kuvvetleri inceledik. Kimyasal kinetik ve kimyasal denge kavramlarının kimyasal tepkimeleri anlamada nasıl yardımcı olduğunu gördük. Bu bölümde, öğrendiğimiz bu bilgileri oldukça önemli bir sistem olan atmosferin incelenmesi için kullanmak yerinde olacaktır. Dünya atmosferi bileşenleri bakımından oldukça basit olmasına rağmen, kimyası oldukça karışıktır ve tam olarak anlaşılamamıştır. Atmosferimizde gerçekleşen kimyasal olaylar güneş enerjisi ile uyarılmakta, ancak dünya üzerindeki doğal olaylar ve insan aktiviteleri ile yakından ilişkili olduğu bilinmektedir.

Bu bölümde atmosferin yapısı ve bileşimini, orada gerçekleşen bazı kimyasal olaylarla birlikte tartışacağız. Buna ek olarak, hava kirliliğine neden olan ana etkenler ve bu etkenlerin gelecekteki kontrol yolları incelenecektir.

20.1 Dünyanın Atmosferi

Dünya, güneş sistemimizdeki gezegenler arasında kimyasal olarak aktif ve oksijence zengin bir atmosfere sahip olan tek gezegendir. Örneğin Mars, yaklaşık %90 oranında karbon dioksit içeren oldukça ince bir atmosfere sahiptir. Diğer tarafta Jüpiter katı yüzeye sahip değildir; %90 hidrojen, %9 helyum ve %1 diğer maddelerden oluşur.

Genel olarak dünya atmosferinin 3 ile 4 milyar yıl öncesinde ana bileşenlerinin amonyak, metan ve sudan oluştuğuna inanılmaktadır. Eğer varsa da çok az serbest oksijen vardı. Güneşteki ultraviyole(UV) ışınlar büyük ihtimalle dünya atmosferini delerek dünya yüzeyine ulaşmış ve steril bir yüzey oluşturmuşlardı. Bununla beraber, aynı UV ışınları, kimyasal tepkimeleri uyararak (belkide yüzeyin altında) Dünyada yaşamın oluşmasına neden olmuş olabilir. İlkel organizmalar volkanik aktivitelerce üretilen karbon dioksiti güneş enerjisi yardımıyla parçalayarak karbon elde eder. Bu karbonu kendi hücrelerinde kullanırlar. *Fotosentez* olarak adlandırılan bu sürecin ana yan ürünü oksijendir. Oksijenin diğer önemli bir kaynağı UV ışığı yardımıyla su buharlarının *foto bozunmasıdır*. Zaman içerisinde amonyak ve metan gibi aktif gazlar çoğunlukla yok oldular. Günümüzde atmosfer çoğunlukla oksijen ve azot gazlarını içerir. Biri reaktif (oksijen) ve bir diğeri reaktif olmayan (azot) bu gazların atmosferdeki derişimleri çoğunlukla biyolojik süreçlerce belirlenir.

Çizelge 20.1 deniz seviyesindeki kuru havanın bileşimini göstermektedir. Atmosferin toplam kütlesi yaklaşık $5{,}3 \times 10^{18}$ kg'dır. Suyun havadaki derişimi bölgeden bölgeye önemli oranda farklılık gösterdiğinden, suya çizelgede yer verilmemiştir.

Doğada azot çevriminin içerdiği ana süreçler, Şekil 20.1'de gösterilmektedir. Moleküler azot yaptığı üçlü bağ sayesinde kararlı bir moleküldür. Bununla beraber, *moleküler azotun azot bileşiklerine dönüşümü olarak tanımlanan,* biyolojik ve endüstriyel ***azot bağlama*** aracılığıyla, atmosferik azot gazı algler ve bitkilerce kullanılabilecek uygun türler olan nitratlara ve diğer bileşiklere dönüştürülür. Azot gazından nitratları oluşturan diğer önemli bir mekanizma ise şimşek çakmasıdır. Buradaki tepkime basamakları şöyledir:

$$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow[\text{enerji}]{\text{elektrik}} 2NO(g)$$

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

$$2NO_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow HNO_2(suda) + HNO_3(suda)$$

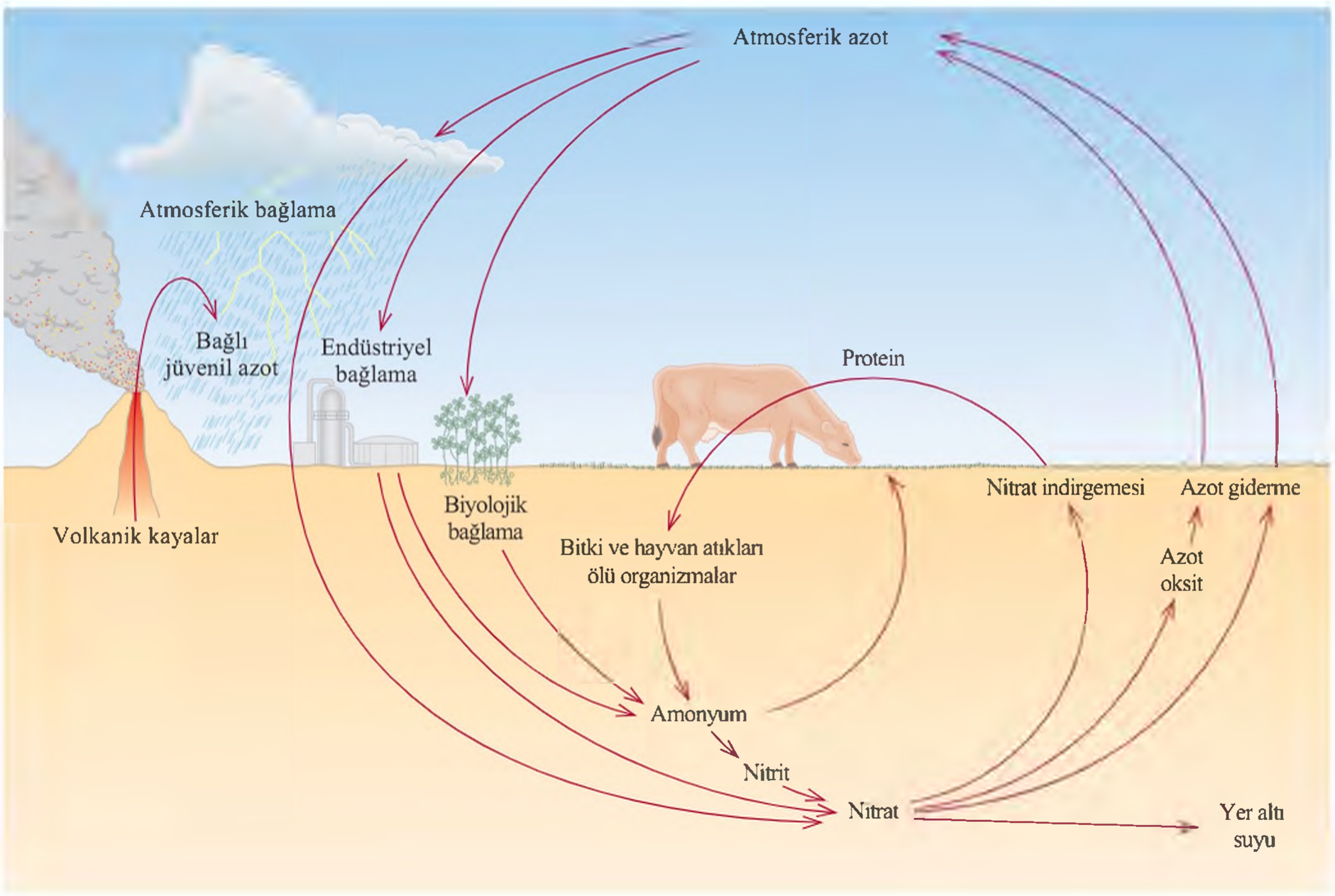
Bu yolla yıllık olarak yaklaşık 30 milyon ton HNO_3 üretilir. Nitrik asit toprakta nitrat tuzlarına dönüştürülür. Bu besin tuzları bitkiler tarafından alınır ve sonunda hayvanlar tarafından yendiğinde sindirilir. Hayvanlar bitkilerden elde ettikleri bu besin tuzlarını protein ve diğer gerekli biyomolekülleri yapmada kullanırlar. Denitrifikasyon işleminde ise, azot bağlama süreci tersine çevrilerek çevrim tamamlanır. Örneğin, bazı oksijensiz (anaerobik) solunum yapan organizmalar, hayvansal atıkları veya ölü bitkiler ile ölü hayvanları parçalayarak nitratlardan serbest azot moleküllerini üretirler.

Küresel oksijen çevriminin ana basamakları Çizelge 20.2'de gösterilmiştir. Oksijen oldukça farklı kimyasal yapılarda yer aldığından, bu çevrim karmaşık görünmektedir.

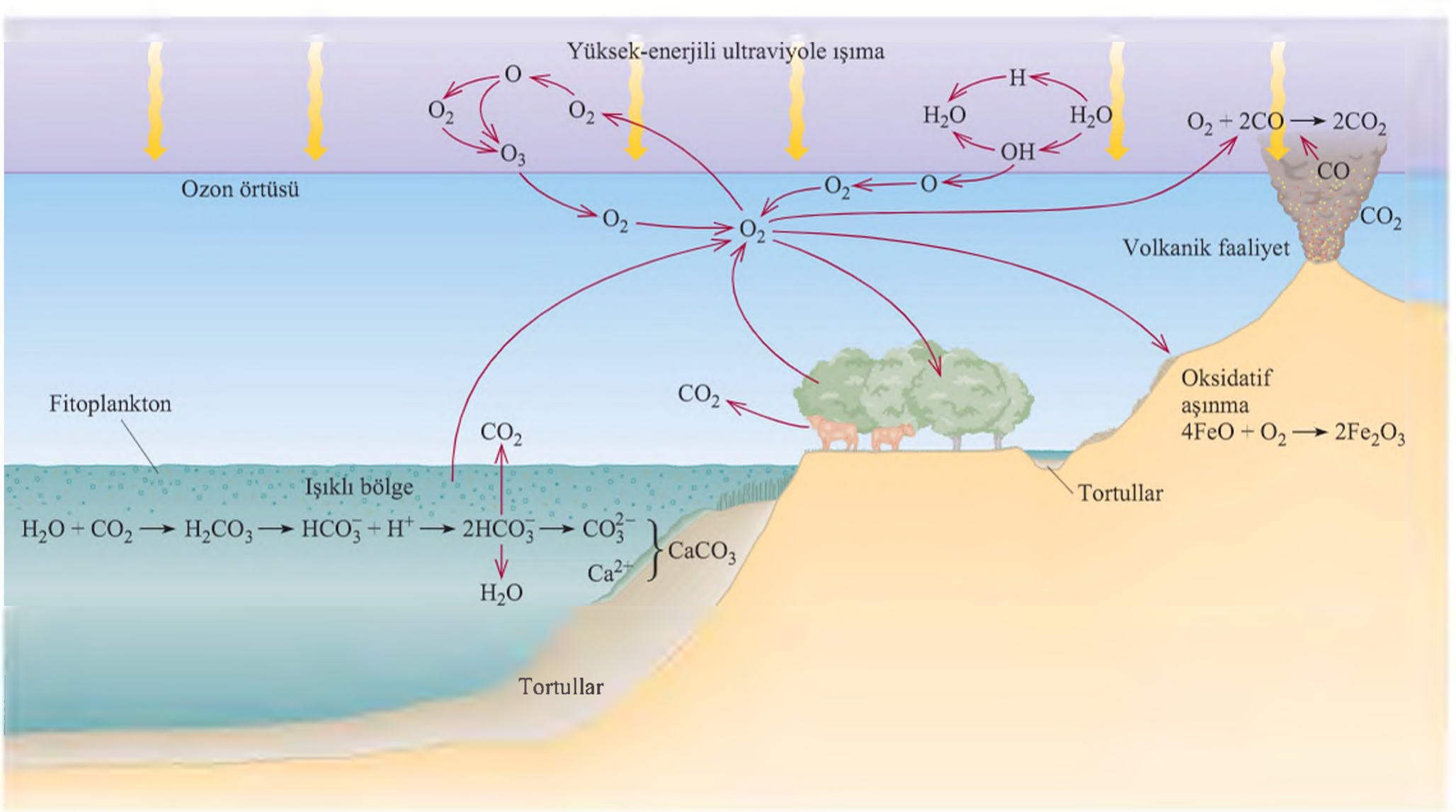
Çizelge 20.1

Deniz Seviyesindeki Kuru Havanın Bileşimi

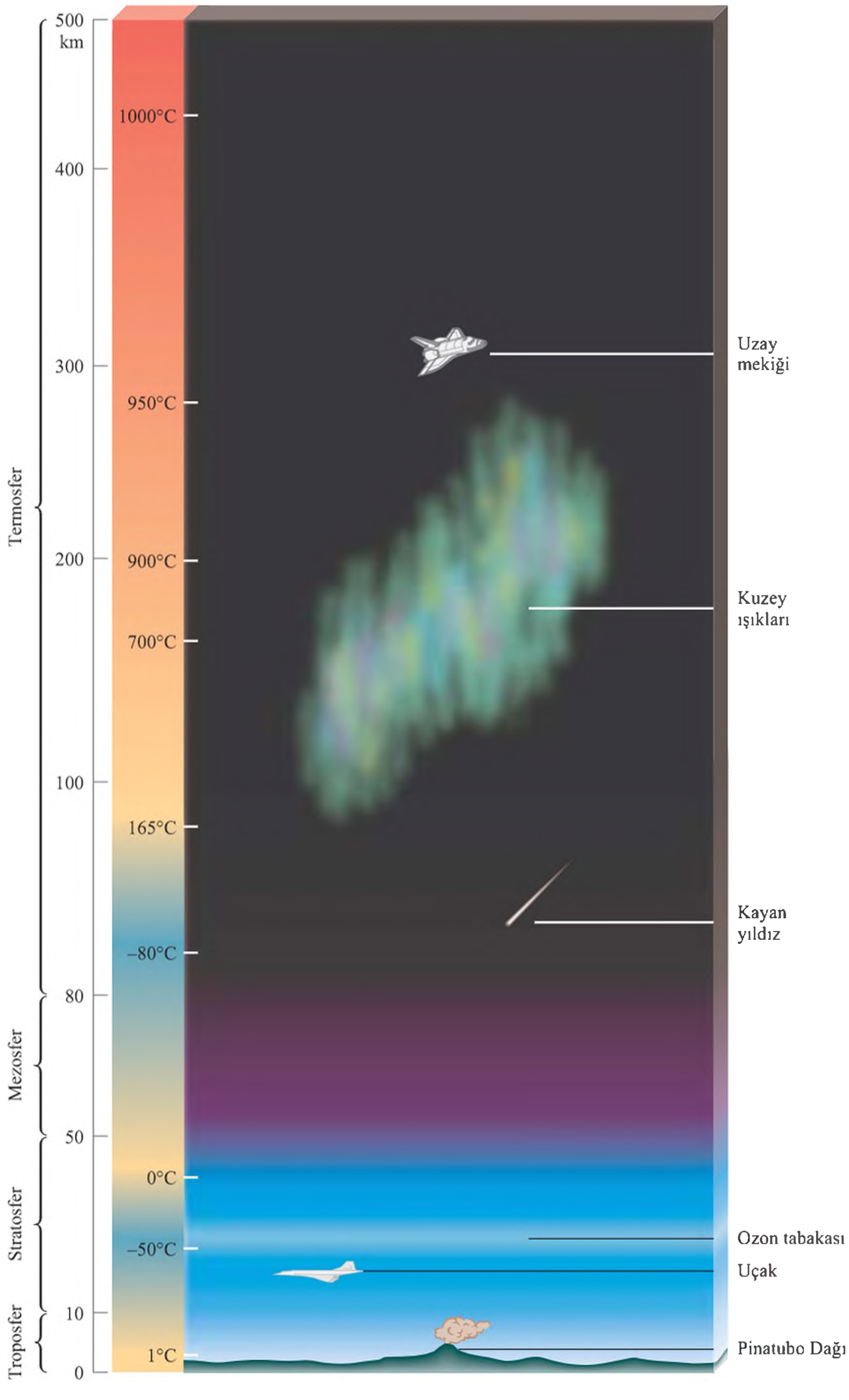
Gaz	Bileşen (% hacim)
N_2	78,03
O_2	20,99
Ar	0,94
CO_2	0,033
Ne	0,0015
He	0,000524
Kr	0,00014
Xe	0,000006



Şekil 20.1 *Azot çevrimi. Atmosferdeki azot kaynağı neredeyse sonsuz olmasına karşın, azot molekülü hayvanlar tarafından tüketilen bitkilerce sindirilmeden önce, hidrojen veya oksijen ile birleşmek zorundadır. Jüvenil azot, azot döngüsünde daha önce yer almayan azottur.*



Şekil 20.2 *Oksijen çevrimi. Oksijen, moleküler oksijen başta olmak üzere suda, organik ve inorganik bileşiklerde bir çok farklı kimyasal biçimde ve bileşimde bulunduğundan,bu çevrim oldukça karmaşıktır.*



Şekil 20.3 *Dünya atmosferinin katmanları. Yükseldikçe sıcaklıktaki değişimlere dikkatediniz. Burada gösterilen olayların çoğu bölüm içerisinde tartışılmıştır.*

Atmosferdeki oksijen, solunum yoluyla ve çeşitli endüstriyel işlemlerle(çoğunlukla yanma) karbon dioksite dönüştürülerek tüketilmektedir. Moleküler oksijenin karbon dioksit ve sudan tekrar üretildiği ana mekanizma ise fotosentezdir.

Atmosferdeki oksijen, solunum yoluyla ve çeşitli endüstriyel işlemlerle (çoğunlukla yanma) karbon dioksite dönüştürülerek tüketilmektedir. Moleküler oksijenin kar-

bon dioksit ve sudan tekrar üretildiği ana mekanizma ise fotosentezdir. Atmosfer bilim insanlarınca sıcaklık değişimleri ve bileşenlerine göre çok farklı tabakalara ayrılır (Şekil 20.3). Normalde görünebildiğimiz olaylar düşünüldüğünde, en aktif bölge ***troposfer*** olup bu katman *toplam havanın yaklaşık %80'ini ve atmosferdeki su buharının neredeyse tamamını içerir*. Troposfer atmosferin en ince tabakasıdır (10 km) ancak yağmur, şimşek çakması, fırtına gibi bütün önemli hava olaylarının gerçekleştiği yerdir. Bu bölgede sıcaklık yükseklikle hemen hemen doğru orantılı olarak azalır.

Troposferin üstü azot, oksijen ve ozon içeren ***stratosfer****dir*. Stratosferdeki hava sıcaklığı yükseklikle artar. Bu ılıman etki güneşten elde edilen UV ışımasının tetiklediği ekzotermik tepkimelerin bir sonucudur (Bölüm 20.3'te tartışılacaktır). Bu tepkime dizisinin bir ürünü, az sonra göreceğimiz zararlı UV dalgalarının dünya yüzeyine ulaşmasını engelleme görevi gören ozondur (O_3).

Mezosfer *stratosferin üzerindedir*. Burada ozon ve diğer gazların derişimi düşüktür ve yükseklik artıkça sıcaklık azalır. **Termosfer** ya da **iyonosfer,** *atmosferin en üst tabakasıdır*. Bu bölgedeki sıcaklık artışı; güneşten gelen elektron ve proton gibi enerji yüklü taneciklerin moleküler oksijen, azot ve atomik türleri bombardıman etmesi sonucu oluşur. Bununla ilgili bazı tepkimeler şunlardır:

$$N_2 \longrightarrow 2N \qquad \Delta H^\circ = 941{,}4 \text{ kJ/mol}$$
$$N \longrightarrow N^+ + e^- \qquad \Delta H^\circ = 1400 \text{ kJ/mol}$$
$$O_2 \longrightarrow O_2^+ + e^- \qquad \Delta H^\circ = 1176 \text{ kJ/mol}$$

Tersi işlemlerde bu tepkimeler eşdeğer miktarda enerjiyi çoğunlukla ısı olarak salıverir. İyonlaşmış parçacıklar radyo dalgalarının dünyaya doğru geri yansımasından sorumludurlar.

20.2 Atmosferin Dış Tabakalarındaki Olaylar

Bu bölümde, atmosferin dış bölgelerinde meydana gelen baş döndürücü iki olayı tartışacağız. Biri doğal olaydır. Diğeri ise insanın uzay yolculuğu merakının bir yan ürünüdür.

Kuzey ve Güney Işıkları

Güneş yüzeyindeki şiddetli patlamalar, *güneş patlamaları* olarak adlandırılır. Bu patlamalar sayısız elektron ve protonun uzaya salıverilmesi ile sonuçlanır. Bu tanecikler radyo iletişimini bozarlar ve ayrıca bizlere *kutup ışıkları* (Şekil 20.4) olarak bilinen görkemli semavi ışık gösterileri sunarlar. Bu elektronlar ve protonlar dünyanın üst atmosferindeki molekül ve atomlarla çarpışarak, onların iyonlaşmasına ve elektrikçe uyarılmalarına neden olurlar. Sonunda uyarılmış moleküller ve atomlar ışık salınımı yaparak temel hallerine döner. Örneğin, uyarılmış bir oksijen atomu dalga boyu 558 nm (yeşil) ve dalga boyları 630 nm ve 636 nm (kırmızı) arasında değişen ışımalar yapar.

$$O^* \longrightarrow O + h\nu$$

Yukarıdaki yıldız işareti elektrikçe uyarılmış bir türü ve $h\nu$ ise salınan fotonu (bkz. Bölüm 7.2) gösterir. Benzer biçimde, kutup ışıklarında sıklıkla gözlenen mavi ve mor renkler iyonize azot molekülündeki geçişler sonucu oluşur:

$$N_2^+* \longrightarrow N_2^+ + h\nu$$

Bu geçişte dalga boyları 391 ve 470 nm aralığına düşmektedir.



Şekil 20.4 *Kuzey kutup ışıkları olarak adlandırılan ışıma.*

Güneşten saçılan proton ve elektron demeti Dünya'nın manyetik alanı tarafından yönlendirilir ve bunun sonucunda kutup ışıklarının çoğu Kuzey ve Güney kutupları merkez olmak üzere yaklaşık 2000 km çapında simit şeklindeki bölgeler oluşturarak meydana gelir. Bu ışık olaylarına kuzey yarımkürede *kuzey ışıkları* adı verilir. Güney yarım kürede ise *kuzey ışıkları* olarak adlandırılır. Bazen güneşten saçılan bu tanecikllerin sayısı o kadar çoktur ki, bu durumda kutup ışıkları Dünyanın diğer bölgelerinden bile görülebilir.

Örnek 20.1

O_2'nin bağ enerjisi 498,7 kJ/mol'dür. Bir O_2 molekülünün ayrışmasına neden olabilecek fotonun maksimum dalga boyunu (nm) hesaplayınız?

İzlenecek Yol Bir O=O bağının kırılmasına neden olabilecek bir fotonun dalga boyunun hesaplanması isteniyor. Bu yüzden bir oksijen molekülünün bağ enerjisini bilmemiz gerekir. O_2'nin bağ enerjisi soruda kJ/mol biriminde verilmektedir. Ancak biz bu birim J/molekül olarak çevirmeliyiz. Bir O_2 bağının enerjisini bildiğimizde, bir O_2 molekülünü ayrıştırmak için gerekli olan maksimum frekans ve maksimum dalga boyunu hesaplayabiliriz. Birim çevirme basamakları şöyledir:

$$\text{kJ/mol} \longrightarrow \text{J/molekül} \longrightarrow \text{fotonun frekansı} \longrightarrow \text{fotonun dalga boyu}$$

Çözüm İlk olarak O=O bağını kırmak için gerekli enerji hesaplanır:

$$\frac{498{,}7 \times 10^3 \text{ J}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ molekül}} = 8{,}281 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molekül}}$$

Bir fotonun enerjisi $E = h\nu$ [Eşitlik (7.2)] ile verilir. Böylece,

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8{,}281 \times 10^{-19} \text{ J}}{6{,}63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}$$
$$= 1{,}25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

(Devamı)

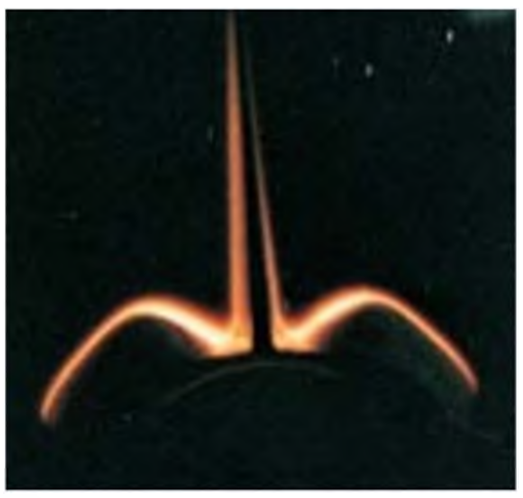
Sonuçta fotonun dalga boyu, $\lambda = c/\nu$ [bkz. Eşitlik (7.1)] formülü ile aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1.25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}}$$
$$= 2.40 \times 10^{-7} \text{ m} = 240 \text{ nm}$$

Yorum Esasen 240 nm veya *daha kısa* olan dalga boyundaki herhangi bir foton O_2 molekülünü ayrıştırabilir.

Alıştırma Bir O_3 molekülünü ayrıştırmak için gerekli olan fotonun dalga boyunu (nm cinsinden) hesaplayınız:

$$O_3 \longrightarrow O + O_2 \qquad \Delta H^\circ = 107.2 \text{ kJ/mol}$$



Şekil 20.5 *Bir uzay gemisinin içinden görüntülenen parlayan kuyruk kısmının görünümü.*

Uzay Mekiklerinin Gizemli Parlaması

Son birkaç yıldır bilim insanlarını şaşırtan gökyüzündeki ışık gösterisi, Dünya yörüngesine dönen insan yapımı uzay mekikleri tarafından üretilmektedir. 1983 yılında, astronotlar ilk olarak Dünyanın yaklaşık 300 km üzerindeki yükseklikte uzay mekiklerinin dış yüzeyinde esrarengiz turuncu renkli bir parlama fark ettiler(Şekil 20.5). Genellikle koruyucu silika ısı döşemelerden ve diğer yüzey materyallerinden 10 cm uzayan ışık, en fazla geminin hareket yönü doğrultusundaki kısımları üzerinde belirginleşmiştir. Bu gerçek, bilim insanlarını, atmosferdeki oksijen atomları ile hızla hareket eden uzay mekiğinin çarpışarak turuncu ışığı oluşturduğu yorumlarını geliştirmelerine neden oldu. Bu parlamanın spektroskopik ölçümleri ile laboratuar testleri, azot monoksit (NO) ve azot dioksit (NO_2) moleküllerinin de bu olayda rol oynadıklarını ortaya koydu. Buna göre, oksijen atomlarının geminin yüzeyine adsorbe (bağlı) olan azot oksit molekülleri ile etkileşerek, elektronik olarak uyarılan azot dioksiti oluşturduğuna inanılmaktadır:

$$O + NO \longrightarrow NO_2^*$$

NO_2^* uzay aracının yüzeyinden ayrıldıkça, dalga boyu 680 nm (turuncu) olan fotonları yaymaktadır.

$$NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu$$

Bu açıklamaya destek, 1991 yılında farkında olmadan *Discovery* mekiğinden geldi. Astronotlarca yapılan bu olaydan bağımsız bir deneyde, kargo kısmından aralarında karbon dioksit, neon, ksenon ve azot oksidinde olduğu çeşitli gazlar serbest bırakıldı. Bir anda bırakılan bu gazlar mekiğin kuyruk yüzeyine dağıldılar. Azot monoksit normal mekik parlaması şiddetinin önemli ölçüde artmasına neden oldu, fakat diğer gazların herhangi bir etkisi görülmedi.

Peki, uzay araçlarının dış yüzeyindeki azot oksitlerin kaynağı nedir? Bilim insanları, bunun bir kısmının uzay araçlarının roketleri tarafından uzaklaştırılan egzoz gazlarından geldiğine ve diğer bir kısmının ise çevre atmosferlerinde mevcut olduğuna inanmaktadır. Mekik parlaması araca zarar vermemekte, ancak uzay mekiği tarafından çok uzaklardaki gök cisimlerini incelemek için yapılan spektroskopik ölçümlerde bozucu girişim etkisi göstermektedir.

20.3 Stratosferde Ozonun Azalışı

Fotoayrışma, ışık enerjisiyle kimyasal bağların kırılması olayıdır.

Daha önce belirtildiği gibi, stratosferdeki ozon güneş tarafından salınan UV ışınlarının Dünya yüzeyine erişmesini engeller. Bu bölgedeki ozon oluşumu 240 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip güneş ışınlarınca oksijen moleküllerinin *foto ayrışması* ile başlar:

$$O_2 \xrightarrow[< 240 \text{ nm}]{\text{UV}} O + O \qquad (20.1)$$

Oldukça reaktif olan O atomları oksijen molekülü ile birleşerek aşağıdaki şekilde ozonu oluşturur:

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M \qquad (20.2)$$

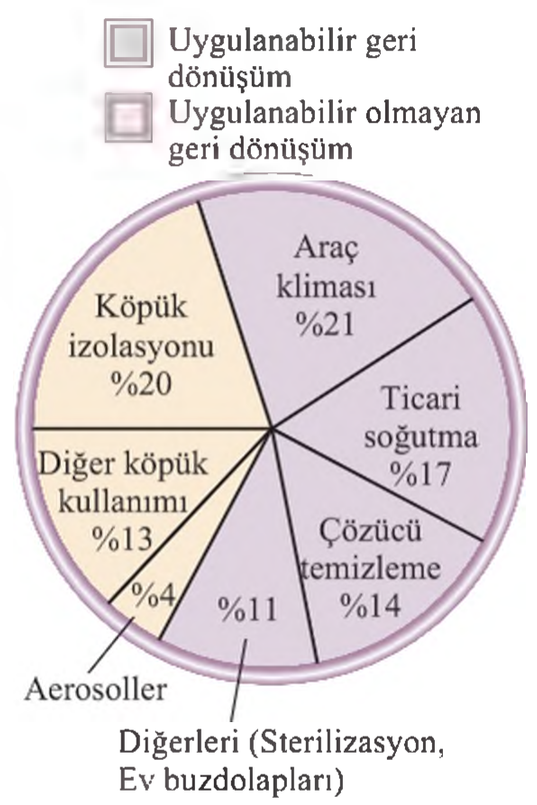
Burada M simgesi N_2 gibi inert bir moleküldür. M'nin bu ekzotermik tepkimedeki görevi açığa çıkan enerjinin bir kısmını soğurmak ve O_3 molekülünün kendiliğinden bozunmasını önlemektir. M tarafından soğurulmayan enerji ise ısı olarak açığa çıkar. (M molekülleri kendileri de uyarıldığında çevreye daha fazla ısı salımı). Ayrıca, ozonun kendisinde dalga boyu 200 nm ile 300 nm arasındaki UV ışığını soğurur:

$$O_3 \xrightarrow{UV} O + O_2 \qquad (20.3)$$

Bu süreç eşitlik (20.2)'de gösterildiği gibi O ve O_2 birleşerek tekrar O_3 oluşturmak üzere devam eder, stratosferi daha fazla ısıtır.

Eğer stratosferdeki bütün ozon normal koşullarda(STP'de), Dünya yüzeyinde tek bir tabaka halinde sıkıştırılmış olsaydı, bu tabaka sadece yaklaşık 3 mm kalınlığında olurdu! Stratosferdeki ozon derişimi çok düşük olmasına rağmen, 200 ile 300 nm arasında [bkz. Eşitlik (20.3)] değişen güneş ışımalarını süzmek (soğurmak) için yeterlidir. Stratosferdeki ozon deri kanserine, genetik değişikliklere, tarla ürünlerinin bozunmasına ve bitki örtüsüne zarar veren UV ışımalarına karşı kalkan görevi görür.

Doğal yollarla ozonun üretimi ve tüketimi dinamik bir denge halinde olup bu yolla stratosferdeki ozonun derişimi sabit kalır. 1970'li yılların ortasından sonra bilim insanları ozon tabakası üzerinde bazı kloroflorokarbonların (CFC) zararlı etkileri konusunda endişe duymaya başladılar. Ticari isimleri genellikle Freonlar olarak bilinen CFC'lar ilk olarak 1930'lu yıllarda sentezlendi. Bunların yaygın olarak kullanılanlarından bazıları; $CFCl_3$ (Freon 11), CF_2Cl_2 (Freon 12), $C_2F_3Cl_3$ (Freon 113) ve $C_2F_4Cl_2$ (Freon 114)'dür. Bu bileşikler kolay sıvılaştırılabilir, oldukça inert, zehirsiz, yanmaz ve uçucu olmaları nedeniyle buzdolaplarında ve klimalarda soğutucu olarak zehirli olan sülfür dioksit (SO_2) ve amonyak (NH_3) yerine kullanılmaktadırlar. CFC'lar büyük oranda, tek kullanımlık bardak, tabak gibi köpük ürünlerin imalatında, itici aerosol olarak spreylerde, çözücü olarak yeni lehimlenmiş elektronik devre kartlarının temizlenmesinde kullanılır(Şekil 20.6). Üretimin zirve yaptığı 1977 yılında, Amerika Birleşik Devletleri'nde yaklaşık 1.5×10^6 ton CFC üretildi. Ticari ve endüstriyel kullanım için üretilen CFC'ların büyük bir kısmı sonuç olarak atmosfere bırakılmaktadır.



Şekil 20.6 *CFC'ların kullanımı. Birleşik Devletlerde 1978'den beri aerosol püskürtücülerin kullanımı yasaklanmıştır.*

Oldukça inert olduklarından CFC'lar stratosfere kadar değişmeden yavaşça yayılırlar. Orada dalga boyları 175 ile 220 nm arasında değişen UV ışımaları CFC'ların bozunmasına neden olur:

$$CFCl_3 \longrightarrow CFCl_2 + Cl$$
$$CF_2Cl_2 \longrightarrow CF_2Cl + Cl$$

Oldukça reaktif olan klor atomları daha sonra aşağıdaki tepkimelere neden olur:

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \qquad (20.4)$$

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2 \qquad (20.5)$$

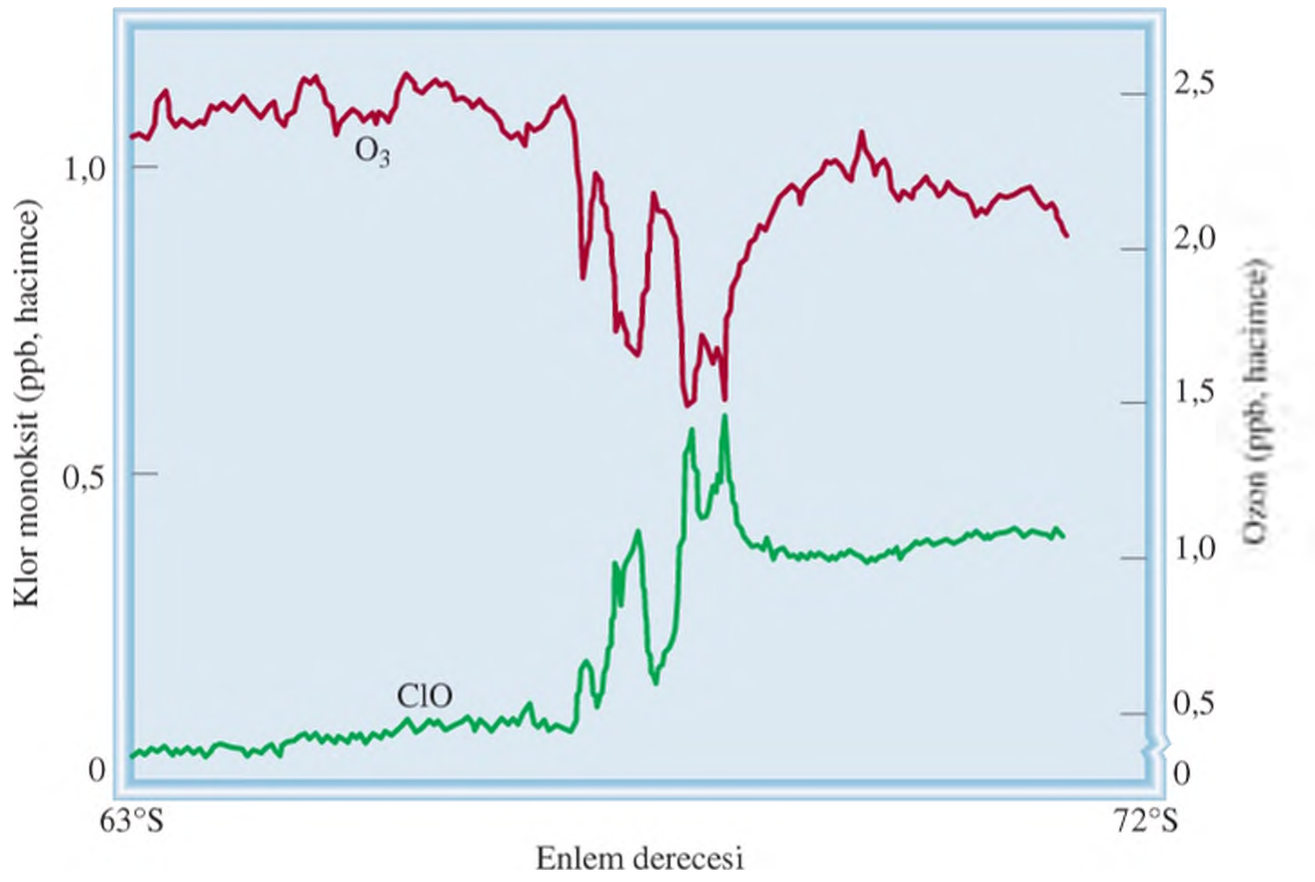
CFC'ların stratosfere ulaşması yıllar alabilir.

Sonuç olarak toplam tepkide [Eşitlikler (20.4) ve (20.5)'in toplamı] bir O_3 molekülü stratosferden uzaklaştırılmış olur:

Cl homojen bir katalizatördür.

$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2 \qquad (20.6)$$

Eşitlik (20.5)'teki oksijen atomları daha önce açıklandığı gibi moleküler oksijen ve ozonun fotokimyasal bozunması ile sağlanır. Eşitlik (20.4) ve (20.5)'deki tepkime mekanizmasında gösterilen Cl'un tepkimede tükenmediğine ve aynı mekanizmada tekrar kullanılabileceğine, bu nedenle bir katalizör olarak işlev gördüğüne dikkat edi-



Şekil 20.7 *Enlemler ile ClO ve O_3 derişimlerindeki değişimler.*

niz. Başka bir tepkimeyle uzaklaştırılmadan önce, bir tek Cl atomu 100000 kadar O_3 molekülünü yok edebilir. Burada ClO (klor monoksit) türü ara üründür, çünkü ilk basit adımda [Eşitlik (20.4)] üretilir ve ikinci adımda [Eşitlik (20.5)] tüketilir. Ozonun parçalanması için önerilen yukarıdaki mekanizma, son yıllarda stratosferde ClO'nun tespit edilmesi ile desteklenmiştir (Şekil 20.7). Anlaşıldığı üzere, O_3 derişimi ClO'nun yüksek oranlarda olduğu bölgelerde azalır.

Stratosferde bulunan ozonu parçalayabilen bir diğer grup, genelde NO_x ile gösterilen(NO ve NO_2 gibi) azot oksit bileşikleridir. Bu bileşikler oldukça yüksekten uçan süpersonik uçakların egzoz gazlarından, Dünya üzerindeki insan kaynaklı veya doğal işlevlerden kaynaklanmaktadır. Güneşten gelen radyasyon aşağıda gösterildiği gibi önemli miktardaki diğer azot oksitleri, ozonun yıkımına katılan azot monoksite (NO) dönüştürür:

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O$$
$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$
$$\underline{NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2}$$
Toplam: $$2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

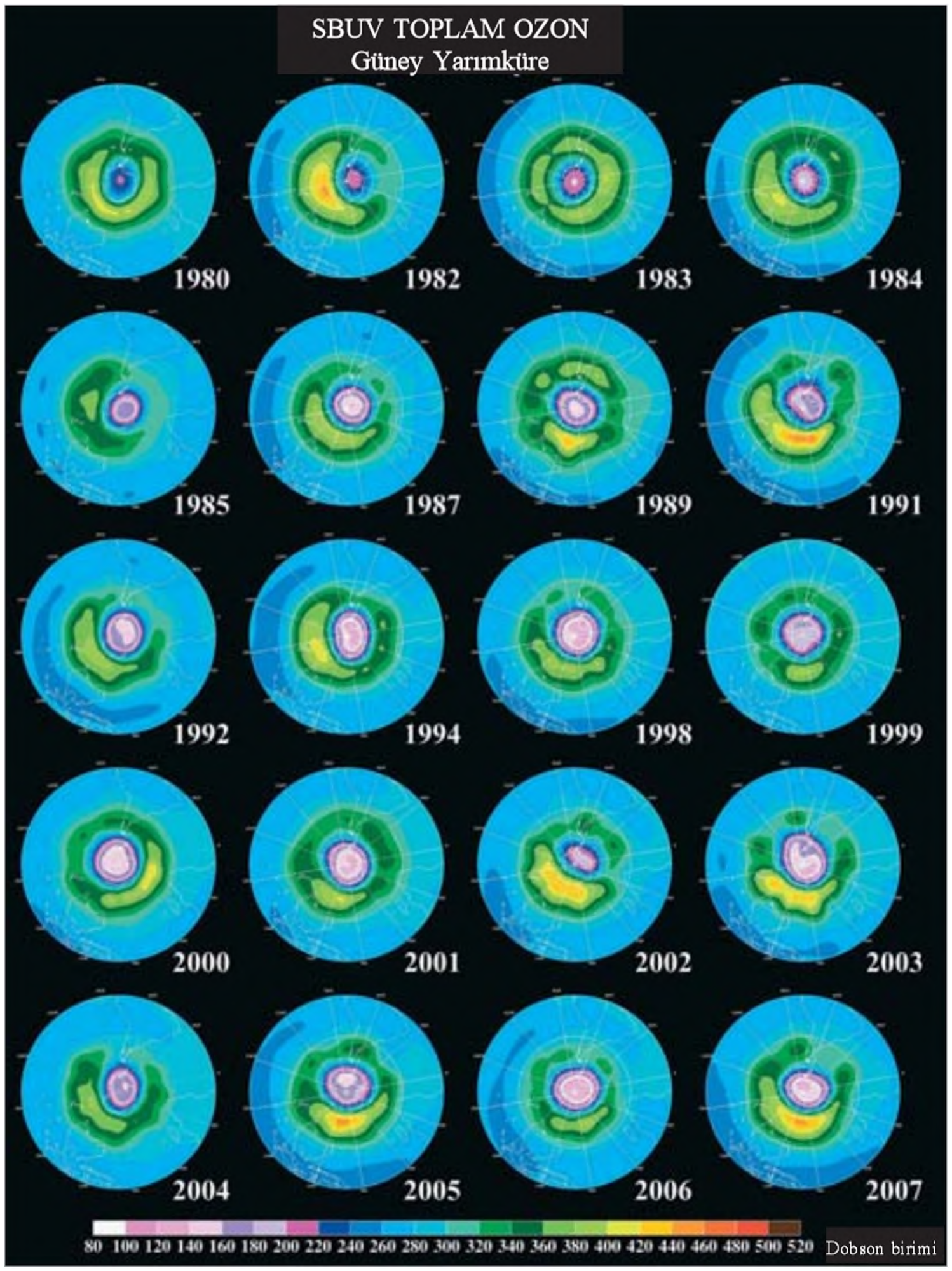
Burada, NO bir katalizör ve NO_2 bu ara üründür. Ayrıca, azot dioksit (NO_2) klor monoksit ile tepkimeye girerek klor nitratı oluşturur:

$$ClO + NO_2 \longrightarrow ClONO_2$$

Klor nitrat oldukça kararlıdır ve "klor havuzu" görevi görür. Klor havuzu, Kuzey ve Güney Kutupları üzerindeki stratosferde ozon azalmasında rol oynar.

Kutuptaki Ozon Delikleri

1980'lı yılların ortasında kış sonuna doğru, Antarktika üzerindeki stratosferde ozonun %50 kadar inceldiği(Şekil 20.8) ve "Antarktik ozon deliği" oluştuğu ile ilgili kanıtlar toplanmaya başlandı. Stratosferde "kutup girdabı" olarak bilinen bir hava akımı kışın Antarktika'yı çevreler. Kutup geceleri boyunca, bu girdap içinde hapsedilen hava, son derece soğur. Bu durum, kutup stratosfer bulutları (PSCs) (Şekil 20.9) olarak bilinen



Şekil 20.8 *Son yıllarda, bilim insanları Güney kutbu üzerinde stratosferde ozon tabakasının inceldiğini tespit ettiler. Yıllar içerisinde toplanan verilere göre hazırlanan bu haritada, ozonun azalışı mor renkte gösterilmiştir.*
(Kaynak: NASA/Goddard Uzay Uçuş Merkezi)

buz parçacıklarının oluşmasına neden olur. Heterojen bir katalizör olarak işlev gören PSC'ler, HCl (dünyadan yayılır) ve klor nitratı, daha reaktif klor moleküllerine dönüştüren tepkimelere bir yüzey sağlar:

$$HCl + ClONO_2 \longrightarrow Cl_2 + HNO_3$$

İlkbaharda güneş ışıkları moleküler kloru klor atomlarına ayrıştırır,

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl$$

ve önceden bahsedildiği gibi bu atomlar ozon moleküllerine saldırır.

Bu durum girdabın uzun sürmediği daha ılıman olan kutupsal bölgelerde çok ciddi değildir. Yapılan çalışmalar bu bölgelerdeki ozon tabakası azalmanın son 10 yılda %4



Şekil 20.9 *Buz kristalleri içeren kutup stratosferindeki bulutlar, Cl atomlarının oluşumunu katalizleyebilir ve ozonun parçalanmasına sebep olur.*

ile %8 arasında olduğunu göstermiştir. Volkanik patlamalar, örneğin 1991 yılında Filipinlerdeki Pinatubu Yanardağı, büyük miktarlardaki toz parçacıklarını ve sülfürik asit aerosollerini (bkz. s. 549) atmosfere salmıştır. Bu parçacıklar Güney kutbundaki buz kristalleri gibi aynı katalitik etkiyi gösterebilmektedirler. Sonuçta, önümüzdeki birkaç yılda kutuplardaki bu deliğin daha fazla genişleyeceği tahmin edilmektedir.

Stratosferdeki ozon kaybının ciddi etkileri düşünüldüğünde, bütün Dünyada ulusların CFC üretimlerini acilen azaltması veya tamamen durdurması gerektiği bildirilmiştir. Buna göre, 1978 yılında Birleşik Devletler saç spreyleri ve diğer püskürtücülerde CFC kullanımını yasaklayan birkaç ülkeden biriydi. Uluslar arası bir sözleşme olan "Montreal Protokolü" sanayileşmiş ülkeler tarafından 1987 yılında imzalandı. Bu sözleşmeye göre, CFC üretiminin kısıtlanması ve 2000 yılına kadar bu maddelerin kullanımının tamamen durdurulması hedeflenmişti. Bu kapsamda bazı ilerlemeler kaydedilmekle beraber birçok ülke CFC'ların ülke ekonomileri açısından öneminden dolayı protokole uymamıştır. CFC'ların atmosfere yayılmalarını önlemede geri dönüşüm önemli bir destekleyici rol oynayabilir. Şekil 20.6'da gösterilen, kullanımdaki CFC miktarının yarısından fazlası geri kazanılabilirdir.

Etkili soğutucu özelliği taşıyan fakat ozon tabakasına zararlı olmayan CFC türevlerinin elde edilme yolları ile ilgili önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlar içerisinde ümit verici bileşik, hidroklorofloro karbon134a veya HCFC-134a(CH_2FCF_3) bileşiğidir. Bileşikteki hidrojen atomlarının varlığı onu atmosferin alt tabakalarında yükseltgenmeye karşı daha duyarlı yapar ve böylece bu gazlar stratosfere asla ulaşmaz. Troposferdeki hidroksil radikali bu tür CFC'larla tepkimeye girer:

$$CH_2FCF_3 + OH \longrightarrow CHFCF_3 + H_2O$$

Troposferde güneş ışınlarıyla, bir seri kompleks tepkime sonucunda OH radikalleri oluşur.

Oluşan $CHFCF_3$ parçacıkları oksijenle tepkimeye girer ve sonuç olarak CO_2, su ve hidrojen florüre dönüşür. Bunlarda yağmur sularınca uzaklaştırılır.

Bu CFC'ların atmosfere ulaştıkları açık olmamakla beraber, sonuçta Dünya üzerindeki yaşama yıkıcı etkileri olacaktır. Dolayısıyla ozon tabakası incelmesinin Cl atomları mevcudiyetinin düşürülmesi ile yavaşlatılabileceği mantıklı görünmektedir. Bu amaçla gerçektende bazı kimyacılar 50000 ton etan (C_2H_6) veya propan (C_3H_8) gazını bir uçak filosuyla Güney kutbu üzerindeki atmosfere yayarak, ozon tabakasındaki deliğin onarılmasını önerdiler. Çünkü reaktif bir tür olan Cl atomu hidrokarbonlar ile aşağıdaki tepkimeleri verir:

$$Cl + C_2H_6 \longrightarrow HCl + C_2H_5$$
$$Cl + C_3H_8 \longrightarrow HCl + C_3H_7$$

Bu tepkimelerin ürünleri ozon konsantrasyonunu etkilemeyecektir. Daha az gerçekçi olan bir diğer plan ise, büyük miktarlarda ozon üretmek ve üretilen bu ozonu uçaklarla stratosfere bırakarak ozon tabakasını yenilemektir. Teknik olarak bu çözüm uygulanabilir, fakat son derece pahalı olup pek çok ülkenin işbirliği yapmasını gerektirmektedir.

Yeryüzü atmosferinin daha dış bölgelerindeki kimyayı tartıştıktan sonra, Bölüm 20.4'den 20.8'in sonuna kadar bize yakın olan troposferdeki olaylara odaklanacağız.

20.4 Volkanlar

Dünyanın en olağanüstü doğal enerji gösterisi olan volkanik patlamalar yer kabuğunun büyük bir kısmının oluşumunda rol oynamıştır. Yerkabuğun hemen altındaki üst manto neredeyse bir eriyiktir. Bir yerkabuğu plakasının diğerinin altına hareketi ile üretilen az miktardaki bir ısı kayaların erimesini sağlar. Erimiş kaya *magma* olarak adlandırılır ve yüzeye yükselerek bazı volkanik patlamaları meydana getirir (Şekil 20.10).

Aktif haldeki volkan gazları, sıvıları ve katıları püskürtür. Atmosfere püskürtülen başlıca gazlar N_2, CO_2, HCl, HF, H_2S ve su buharıdır. Havadaki kükürdün yaklaşık üçte ikisinin kaynağının volkanlar olduğu tahmin edilmektedir. En son 1980 yılında patlayan St. Helens Dağının yamaçlarındaki elementel kükürt yatakları gözle görülebilmektedir. Volkanlar tarafından dışarıya bırakılan hidrojen sülfür gazı, yüksek sıcaklıkta havada yükseltgenir:

$$2H_2S(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2SO_2(g) + 2H_2O(g)$$

SO_2'nin bir kısmı ise volkandan üretilen aşırı H_2S tarafından kükürt elementine ve suya indirgenir:

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3S(k) + 2H_2O(g)$$

Geriye kalan SO_2 atmosfere salınır ve atmosferde suyla birleşerek asit yağmurunu oluşturur (bkz. Bölüm 20.6).

Volkanik patlamanın muazzam kuvveti, büyük miktardaki gaz kütlesini stratosfere taşır. Orada, SO_2 molekülü SO_3 molekülüne yükseltgenir ve sonunda bir seri karmaşık mekanizmalarla sülfürik aside(aeresol) dönüştürülür. Bu aerosoller stratosferde ozon tabakasına zarar vermenin yanı sıra (bkz. s. 912) iklimi de etkileyebilir. Stratosfer yaşadığımız hava atmosferinin daha üzerinde olduğundan, aerosol bulutları genelde



Volkanik bir sahada kükürt tabakaları.



Şekil 20.10 *Hawaii adasındaki bir volkanik patlama.*

bir yıldan fazla asılı kalır ve güneş ışığını soğurarak yeryüzünde sıcaklığın düşmesine neden olurlar. Volkanik patlamaların sıklılığına ve meydana geldiği bölgelere bağlı olduğundan, bu soğutma etkisi küresel değil yereldir.

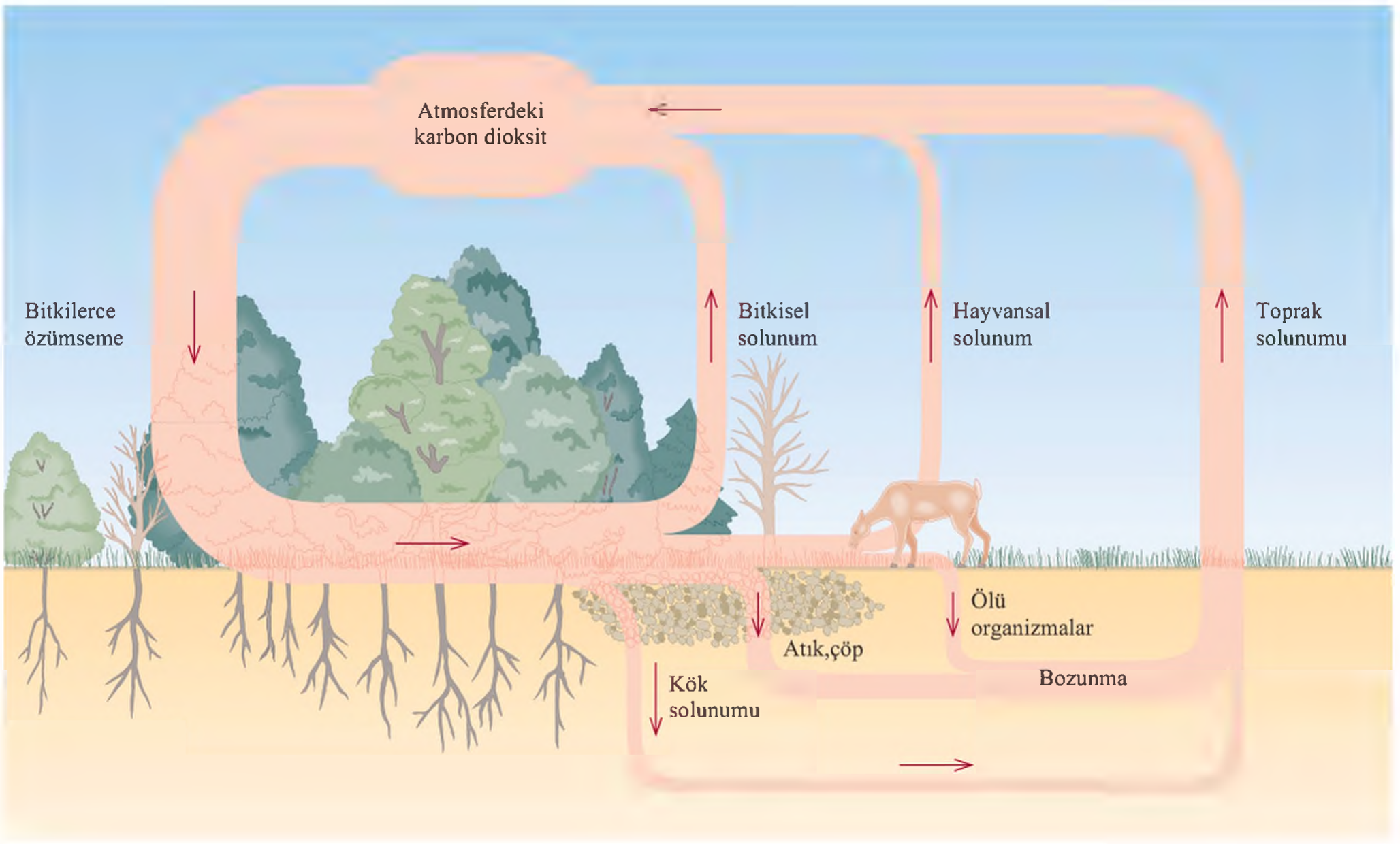
20.5 Sera Etkisi

Sera etkisinin çarpıcı bir örneği, atmosferinin %97'si CO_2 ve atmosfer basıncı 9×10^6 Pa (89 atm) olan Venüs'tür. Venüs'ün yüzey sıcaklığı yaklaşık 730 K'dir!

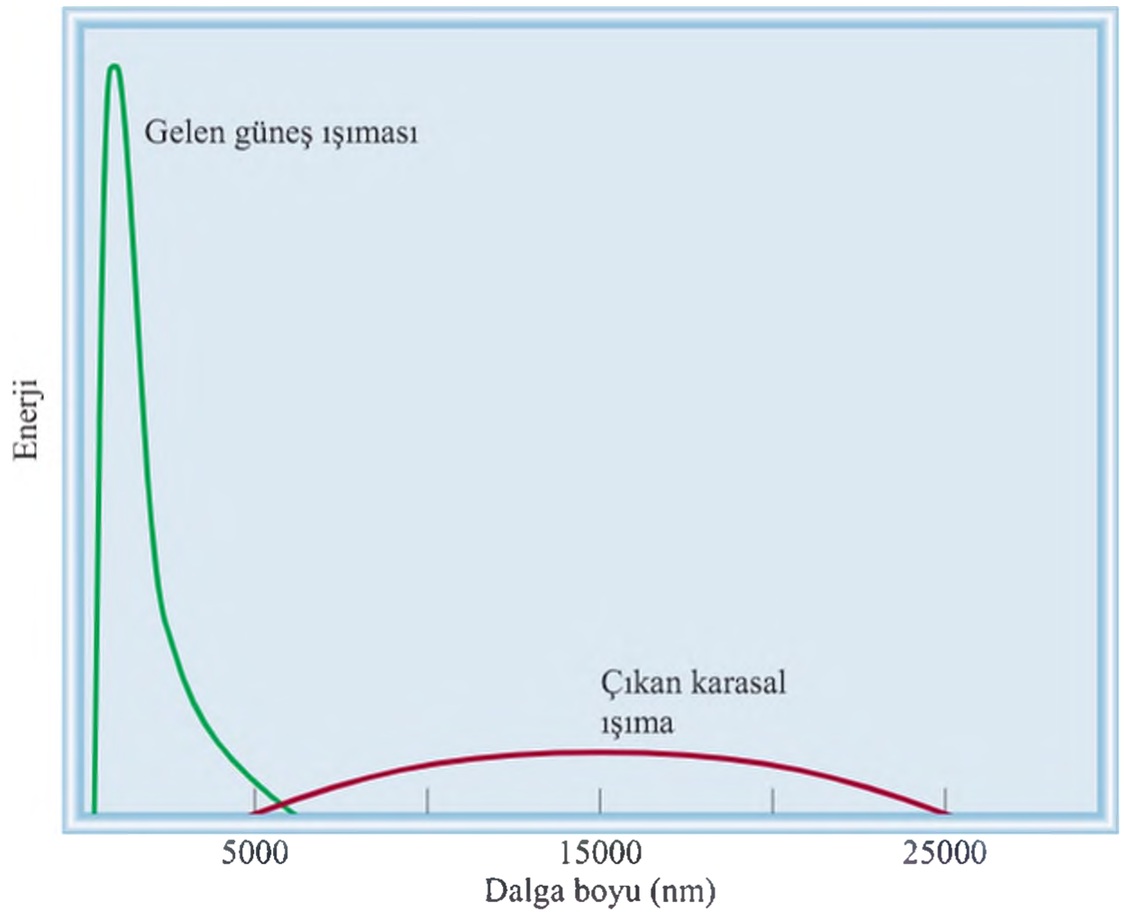
Karbon dioksit yeryüzü atmosferinde hacimce yaklaşık %0,033 gibi oldukça küçük miktarda bulunmasına rağmen(bkz. Çizelge 20.1), iklimimizi kontrol etmede kritik bir rol oynar. ***Sera etkisi*** olarak da adlandırılan bu durum başta *karbon dioksit olmak üzere atmosferdeki gazlar tarafından yeryüzü yüzeyine yakın ısının hapsedilmesi olarak bilinir.* Bir seranın camlı çatısı, görünür güneş ışığını geçirir ve dışarı giden bir kısım kızıl ötesi(IR) ışımalarını soğurur ve böylece ısıyı tutar. Sıcaklık artışının esasen içerideki kısıtlı hava sirkülasyonundan kaynaklanması haricinde, karbon dioksit kısmen seradaki cam çatı işlevini görür. Hesaplamalar atmosferin karbon dioksiti içermemesi durumunda Dünyanın 30°C daha soğuk olacağını göstermiştir!

Şekil 20.11 küresel ekosistemdeki karbon döngüsünü gösterir. Karbondioksitin atmosfere aktarımı ve atmosferden aktarımı, karbon döngüsünün vazgeçilmez bir parçasıdır. Karbon dioksit, herhangi bir karbonun veya karbon içeren bileşiğin aşırı oksijen ile yanması sonucu oluşur. Karbonatların çoğu ısıtıldığında CO_2 oluştururlar. Bütün karbonatlar asit ile muamele edildiğinde CO_2 açığa çıkarırlar.

$$CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$$
$$CaCO_3(k) + 2HCl(suda) \longrightarrow CaCl_2(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$$



Şekil 20.11 *Karbon döngüsü.*



Şekil 20.12 *Güneşten gelen ışıma ve dünya yüzeyinden çıkan ışıma.*

Karbon dioksit şeker mayalanmasının da bir yan ürünüdür:

$$\underset{\text{glukoz}}{C_6H_{12}O_6(suda)} \xrightarrow{\text{maya}} \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5OH(suda)} + 2CO_2(g)$$

Karbonhidratlar ve diğer karbon içeren karmaşık moleküller hayvanlar tarafından tüketilir ve solunum ile metabolizmalarının son ürünü olarak CO_2 verilir:

$$C_6H_{12}O_6(suda) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(s)$$

Daha önce bahsedildiği gibi, CO_2'in bir diğer ana kaynağı volkanik faaliyetlerdir.

Karbon dioksit atmosferden fotosentez yapan bitkiler ve bazı mikroorganizmalar tarafından uzaklaştırılır:

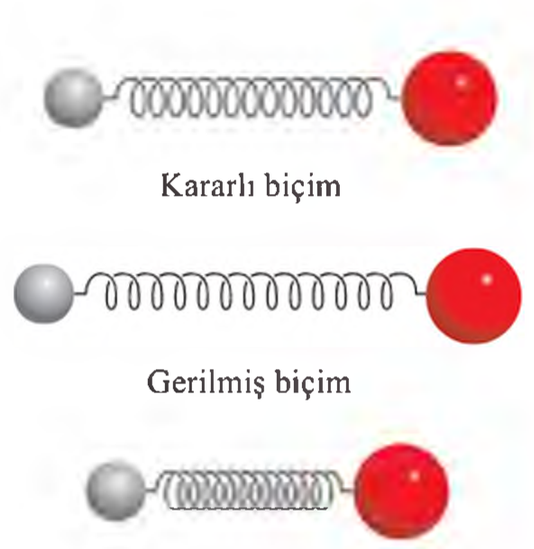
$$6CO_2(g) + 6H_2O(s) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(suda) + 6O_2(g)$$

Bu tepkime ışık enerjisi gerektirir (görünür ışık).

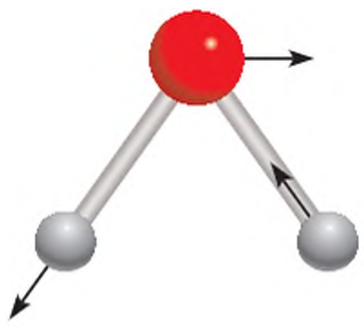
Bitkiler ve hayvanlar öldükten sonra, dokularındaki karbon CO_2'e yükseltgenir ve bu CO_2 atmosfere döner. Buna ilave olarak atmosferdeki CO_2 ile deniz ve göllerdeki karbonatlar arasında dinamik bir denge vardır.

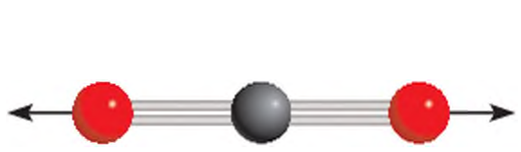
Dünyanın aldığı güneş ışığı enerjisi, 100 ile 5000 nm dalga boyları arasında değişen bir banda yayılmıştır. Ancak, bunun büyük bir kısmı spektrumun görünür bölgesi(Şekil 20.12) olan 400 ile 700 nm arasında yoğunlaşmıştır. Buna karşın, güneşle karşılaştırıldığında Dünya yüzeyinin çok daha düşük ortalama yüzey sıcaklığına sahip olması sebebiyle, Dünya yüzeyince salıverilen termal ışımanın dalga boyları 4000 nm'den (IR bölgesi) daha uzundur. Dışarı giden IR ışıması azot ve oksijen tarafından değil, su ve karbon dioksit tarafından soğurulabilir.

Bütün moleküller, en düşük sıcaklıklarda bile titreşim yaparlar. Atom ve moleküllerin elektronik enerjilerinde olduğu gibi, moleküler titreşimlere eşlik eden enerjide kuantlıdır. Bir molekül daha enerjili bir titreşim yapmak için, IR bölgesindeki belirli bir fotonu soğurmak zorundadır. Bunun yanında, titreşim boyunca dipol momenti de değişmek *zorundadır*. [Bir molekülün dipol momentinin yükün ve yükler arasındaki uzaklığın bir çarpımı olduğunu hatırlayınız (bkz. s. 425)]. Şekil 20.13

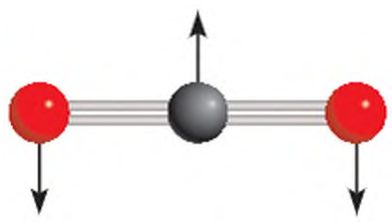


Şekil 20.13 *İki atomlu bir molekülün titreşim hareketi. Kimyasal bağlar bir yay gibi gerilebilir ve sıkıştırılabilir.*



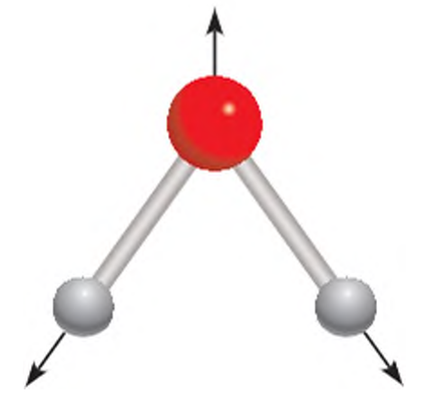


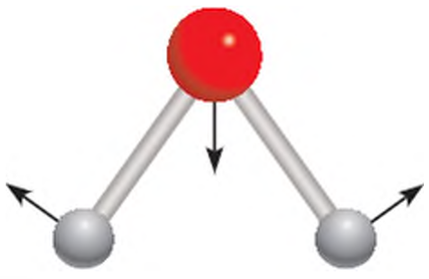
(a)



(b)

Şekil 20.15 *Karbon dioksit molekülünün titreşim yapabileceği dört yoldan ikisi. (a)'daki titreşim dipol momentte bir değişime neden olmaz, fakat (b)'deki titreşim molekülü IR aktif yapar.*





Şekil 20.14 *Bir su molekülünün üç farklı titreşim şekli. Her bir titreşim şekli, atomların gösterilen ok boyunca hareketi ve daha sonra tersi yönde hareketlenmesi olarak düşünülebilir.*

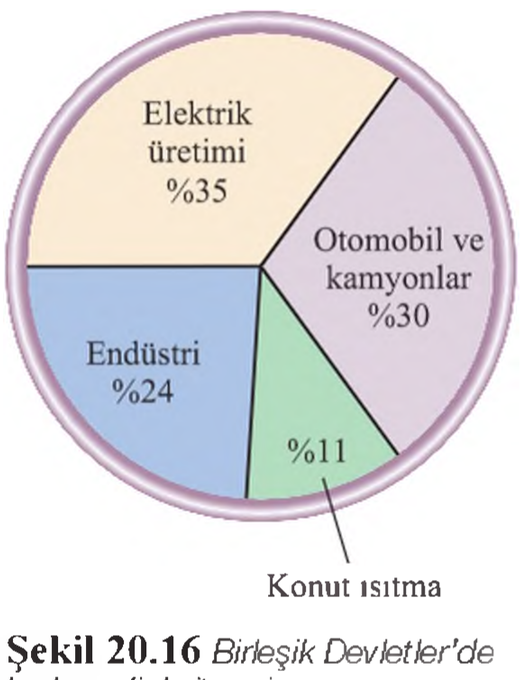
iki atomlu bir molekülün nasıl titreşebileceğini gösterir. Eğer molekül N_2 ve O_2 gibi eş çekirdekli ise, iki atomun birbirine ne kadar uzak veya yakın olduklarının bir önemi olmaksızın, dipol momentte bir değişim olmaz ve molekülün dipol momenti sıfırdır. Bu tür moleküller IR ışımasını soğuramadığından, IR açıdan aktif olmayan moleküller olarak adlandırılırlar. Diğer yandan, eş çekirdekli olmayan iki atomlu tüm moleküller IR olarak aktiftirler. Bu moleküllerin dipol momentleri bağ uzunlukları değiştikçe sürekli değiştiğinden, IR ışımasını soğurabilirler.

Çok atomlu bir molekül birden fazla yolla titreşim yapabilir. Örneğin su, Şekil 20.14'te gösterildiği gibi üç farklı yolla titreşebilir. Su polar bir moleküldür ve bu titreşimlerden her birinin, bağ uzunluğundaki değişmeyle dipol momentte bir değişim meydana getirdiğini görmek kolaydır. Bu yüzden bir H_2O molekülü IR aktiftir. Diğer yandan CO_2 doğrusal bir geometriye sahiptir ve polar değildir. Şekil 20.15'de bir CO_2 molekülünün titreşim yapabileceği dört yoldan ikisi görülmektedir. Bunlardan birinde [Şekil 20.15(a)], atomlar ağırlık merkezinde simetrik olarak yer değiştirir ve bir dipol moment ortaya çıkmaz. Ancak, diğer titreşim [Şekil 20.15(b)] IR-aktiftir çünkü, dipol moment bir yönde sıfırdan maksimum bir değere değişir ve daha sonra diğer uç konuma dönüştüğünde aynı maksimum değere ulaşır.

H_2O veya CO_2 molekülü IR bölgesinde bir foton aldığında, daha yüksek titreşimli bir enerji seviyesine uyarılır:

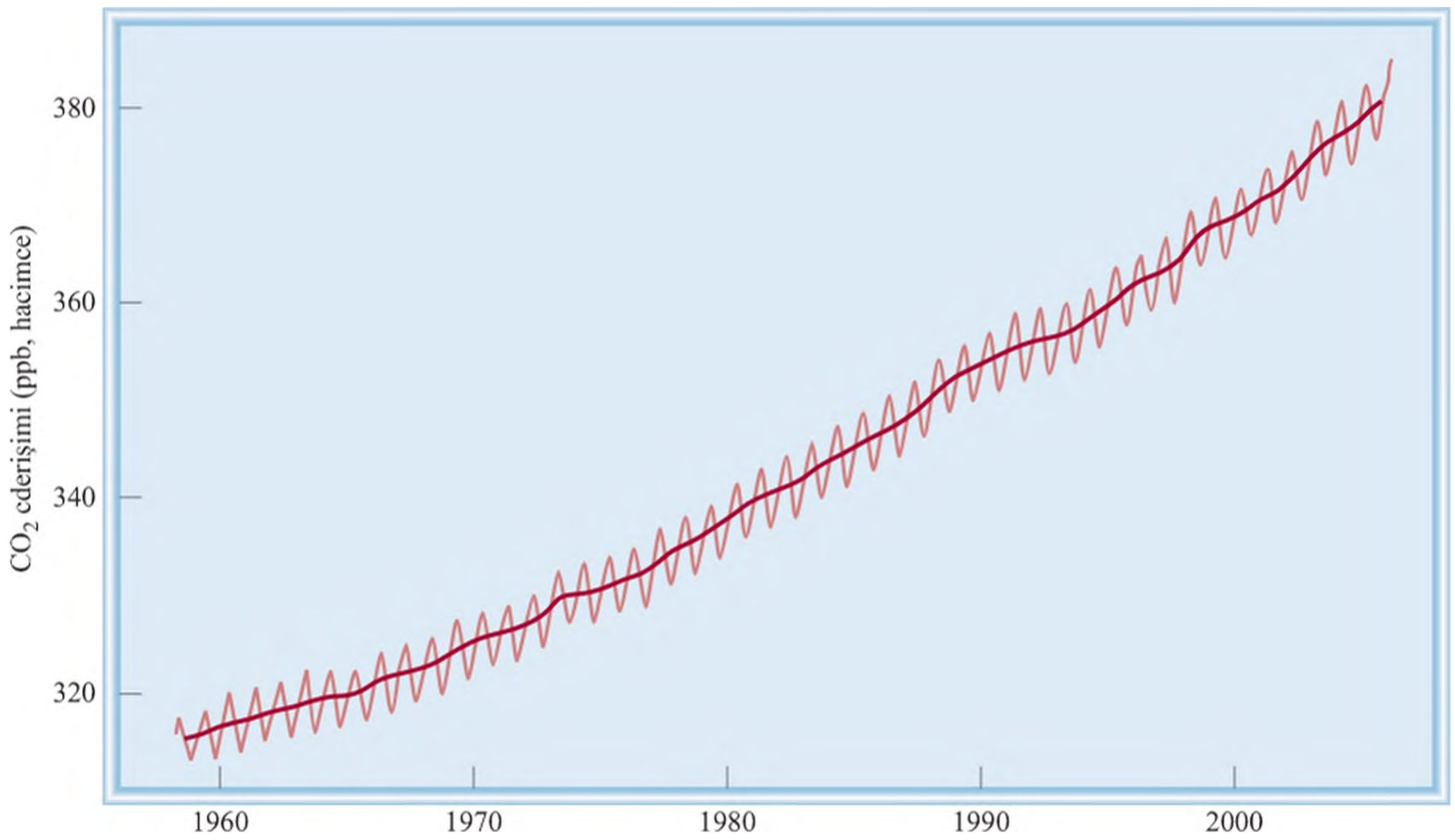
$$H_2O + h\nu \longrightarrow H_2O^*$$
$$CO_2 + h\nu \longrightarrow CO_2^*$$

(yıldız işareti titreşimle uyarılmış bir molekülü ifade eder). Enerji olarak uyarılmış olan bu moleküller fazla enerjilerini hemen diğer moleküllerle çarpışarak veya istemli ışımalar yaparak kaybeder. Bu ışımaların bir kısmı uzaya salınır ve bir kısmı ise dünya yüzeyine döner.



Şekil 20.16 *Birleşik Devletler'de karbon dioksit emisyonunun kaynakları. Salınan bütün CO_2'nin atmosfere gitmediğine dikkat ediniz. Bir kısmı, okyanus gibi karbon dioksit "soğurucu" tarafından alınır.*

Atmosferimizdeki toplam su buharı miktarı yıllardır önemli düzeyde değişmemesine rağmen, CO_2 derişimi 20. yüzyıl başlarından beri, fosil yakıtlarının (petrol, doğalgaz ve kömür) kullanımından dolayı sürekli olarak artmaktadır. 1998 yılında Birleşik Devletlerde insan faaliyetleri sonucu açığa çıkan CO_2 yüzdesi Şekil 20.16'da. Havai'de belirli yıllarda ölçülen CO_2 derişimindeki farklılıklar ise Şekil 20.17'de gösterilmektedir. Kuzey Yarımküre'deki mevsimsel CO_2 değişimlerine, bitki örtüsünün büyüme sezonunda, fotosentezle karbon dioksiti uzaklaştırması ile güz ve kış ayları boyunca üretilmesi sebebiyet vermektedir. Ancak net olarak eğilim CO_2'nin artışı yönündedir. Bu günkü artış oranı yılda hacimce yaklaşık 1 ppm'dir (bir milyon birim havada 1 kısım CO_2) ve bu değer 9×10^9 ton CO_2'e eşdeğerdir! Bilim insanları CO_2 seviyesinin 2014 yılına kadar endüstrileşmeden önceki düzeyin %40 fazlasına yükseleceğini hesaplamaktadırlar.



Şekil 20.17 *Mauna Loa'da(Hawai), karbon dioksit derişiminin yıllık değişimi. Genel eğilim açıkça atmosferdeki karbon dioksit artışına işaret etmektedir.*

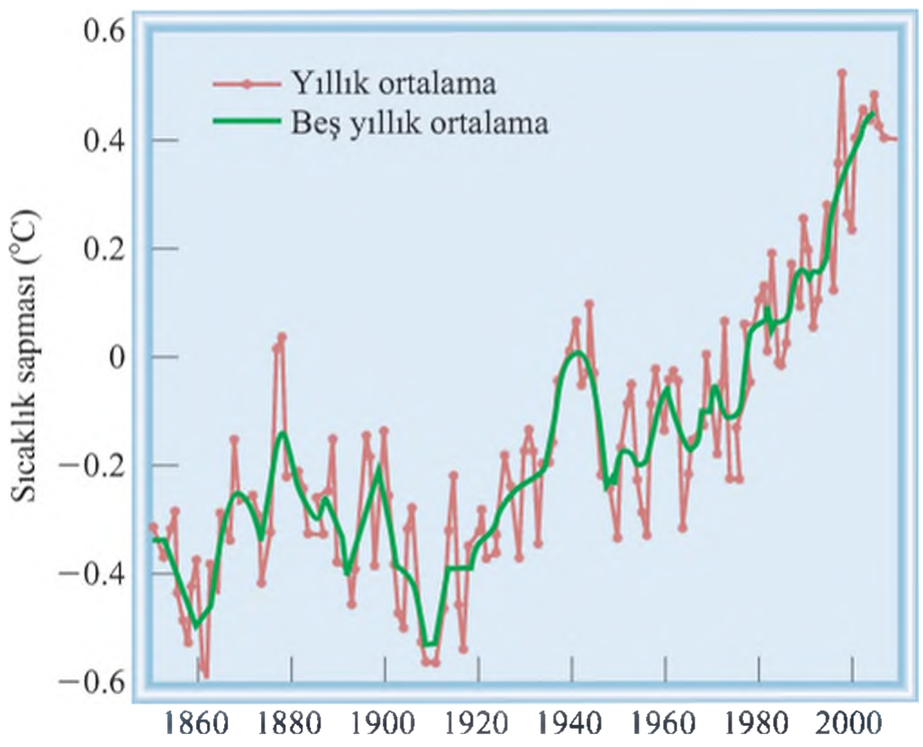
CO_2 ve H_2O'ya ilave olarak CFC'lar, CH_4, NO_x ve N_2O gibi diğer sera gazları da küresel ısınmaya önemli ölçüde katkıda bulunur. Şekil 20.18 yıllara göre sıcaklıktaki kademeli artışları, Şekil 20.19 ise küresel ısınmaya sera gazlarının bağıl olarak katkılarını göstermektedir.

Bugün ve son buzul çağı arasındaki küresel sıcaklık farkı sadece 4-5 °C'dir.

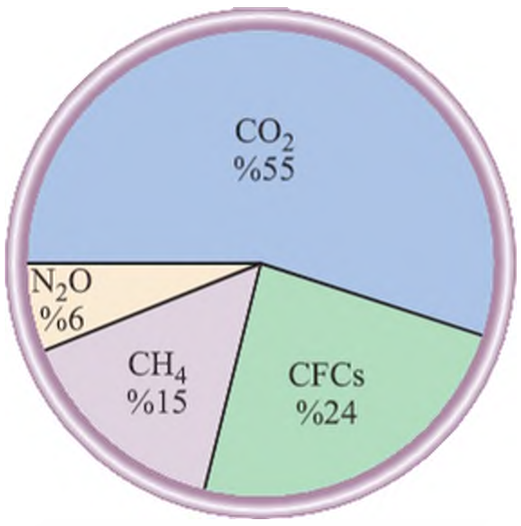
Bazı meteoroloji uzmanları tarafından sera gazlarının oluşumunun bu hızla devam etmesi durumunda dünyanın ortalama sıcaklığının bu yüzyılda yaklaşık 1 ile 3 °C artacağı tahmin edilmektedir. Birkaç derecelik sıcaklık artışı önemsiz görünmesine rağmen, dünya üzerindeki hassas ısı dengesini bozmak için yeterli büyüklüktedir ve buzulların ve buz tabakalarının erimesine neden olabilir. Bunun sonucunda deniz seviyesi yükselebilir ve kıyı bölgeleri su altında kalabilir.

Daha fazla ülke sanayileştikçe, CO_2 üretimi de önemli oranda artacaktır.

Sera etkisi ile mücadele etmek için karbon dioksit emisyonunu azaltmalıyız. Bu ancak, otomobillerde enerji ve evlerde ısıtma ve aydınlatma verimliliğini artırarak, fotovoltaik hücreler gibi kaynağı fosil yakıtları olmayan enerji kaynakları geliştirilerek yapılabilir. Diğer yandan, nükleer enerji uygulanabilir bir alternatiftir, ancak kullanımı



Şekil 20.18 *1850'den 2008'e kadar küresel sıcaklıklardaki değişim* (Kaynak: NASA Goddart Enstitüsü, Uzay Çalışmaları)



Şekil 20.19 *Çeşitli sera gazlarının küresel ısınmaya katkıları. CFC ve metan derişimleri karbon dioksit derişiminden oldukça düşüktür. Buna rağmen, IR ışımalarını CO_2'e oranla daha etkili soğurabildiklerinden, toplam küresel ısınma etkisine önemli ölçüde katkı yaparlar.*

oldukça tartışmalıdır. Bu durum radyoaktif atıkların uzaklaştırılmasındaki zorluklar ve nükleer güç istasyonlarının geleneksel güç istasyonlarına oranla kazalara daha fazla eğilimli olmasından kaynaklanmaktadır (bkz. Bölüm 19). En etkili sera gazı olan CFC'ların kullanımının durdurulması, küresel ısınmayı yavaşlatmaya yardımcı olacaktır. Çöp depolama alanlarından üretilen metan gazının geri kazanılması ve doğal gaz sızıntılarının azaltılması CO_2 emisyonunu kontrol etmede kullanılabilecek diğer adımlardır. Son olarak, Amazon ormanlarının, Güneydoğu Asya'daki tropikal ormanların ve diğer büyük ormanların korunması, atmosferdeki CO_2 miktarının kararlı bir şekilde sabit tutmada hayati önem taşımaktadır. Ormanların tarım arazilerine ve hayvanlar için meralara dönüştürülmesi son derece nazik olan ekosisteme tamir edilmesi zor zararlar verebilir ve kalıcı olarak Dünya üzerindeki iklim düzenini değiştirebilir.

Örnek 20.2

Verilen gazlardan hangisi bir sera gazı olarak adlandırılabilir: CO, NO, NO_2, Cl_2, H_2, N_2?

İzlenecek Yol Bir sera gazı olarak davranmak için, molekül ya dipol momente sahip olmalıdır ya da bazı titreşim hareketleri geçici bir dipol moment oluşturmalıdır. Bu koşullara uymayan eş çekirdeğe sahip iki atomlu moleküller ve atomik türler dışarıda bırakır.

Çözüm Sadece polar olan CO, NO ve NO_2 molekülleri sera gazı özelliği gösterebilir. Cl_2 ve H_2'nin her ikisi de eş çekirdeğe sahip iki atomlu moleküllerdir ve Ne ise atomik bir türdür. Bu üç türün tamamı IR olarak aktif olmayan türlerdir.

Alıştırma Verilenlerden hangisi daha etkili bir sera gazıdır: CO veya H_2O?

Benzer problem: 20.36.

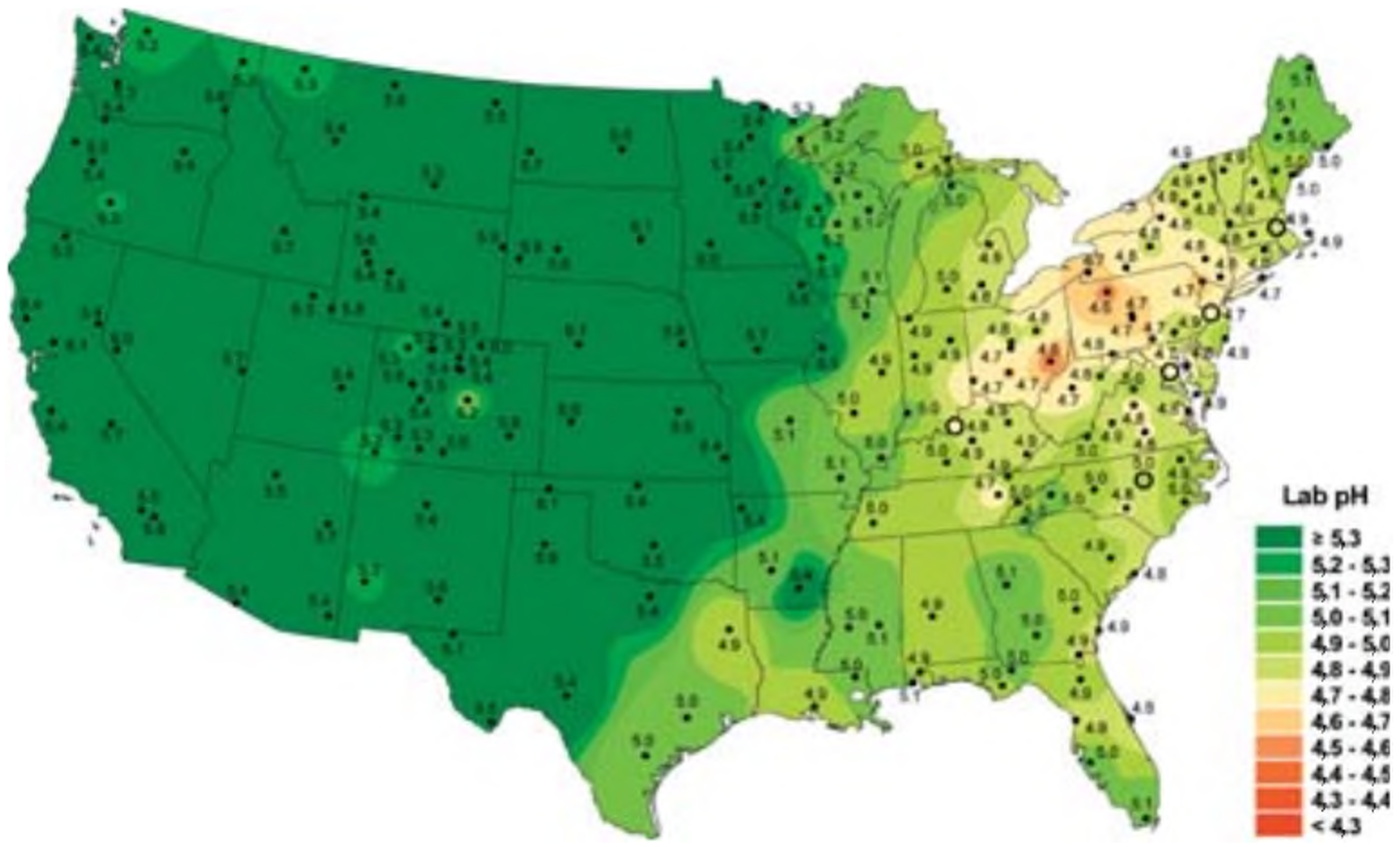
20.6 Asit Yağmuru

Bilim insanları asit yağmurlarını 19. yy sonlarından beri bilmektedirler. Ancak, yaklaşık olarak son 30 yıldır toplumun dikkatini çekebilmişlerdir.

Asit yağmuru dünya genelinde her yıl, taş binalara ve heykellere yüzlerce milyon dolarlık zarar vermektedir. Çevre kimyacıları tarafından asit yağmurlarının neden olduğu taş korozyonunu (Şekil 20.20) tanımlamak amacıyla "taş cüzzamı" kavramı kullanılmaktadır. Asit yağmuru bitki örtüsü ve su yaşamı içinde zehirlidir. Asit yağmurlarının tarım arazilerine ve ormanlık alanlara nasıl zarar verdiğini ve suda yaşayan organizmaları nasıl öldürdüğünü, ortaya konulan iyi belgelenmiş birçok vaka bu olayın etkilerini bariz bir şekilde göstermektedir (bkz. Şekil 15.10).



Şekil 20.20 *George Washington'un New York şehrinde, Washington meydanındaki mermer heykeli üzerine asit yağmurunun etkisi. Fotoğraflar 50 yıl ara ile çekilmiştir(1944-1994).*



Şekil 20.21 *Birleşik Devletlerde 2009 yılında yağan yağmurların ortalama pH değerleri. Çoğu SO_2 orta batıdaki eyaletlerden gelmektedir. Etkili rüzgarlar kuzeydoğu üzerindeki asit damlacıklarını taşırlar. Azot oksitlerde asit yağmuru oluşumuna katkı yapar.*

Birleşik Devletleri'nin kuzeydoğusunda yağan yağmur ortalama olarak yaklaşık pH 4,3 değerine sahiptir (Şekil 20.21). Ebetteki yağmur suyu ile denge halinde olan atmosferdeki CO_2'in pH 5,5'den daha büyük bir pH değerini oluşturması beklenemez. Ayrıca, otomobillerin çevreye saldığı kükürt dioksitin (SO_2) ve azda olsa azot oksitlerin, yağmur suyunun yüksek asitliğinden sorumlu oldukları bilinmektedir. SO_2 gibi asit oksitler suyla tepkimeye girerek ilişkili asitleri oluştururlar. Atmosferdeki SO_2'nin çeşitli kaynakları vardır. Doğanın kendisi volkanik patlamalarla SO_2 derişiminin artmasına katkıda bulunur. Ayrıca çoğu metal doğada sülfür bileşikleri halinde bulunur. Bu cevherlerden metal elde etmek için genellikle *eritme* veya *kavurma* işlemlerini yapmak gerekmektedir. Başka bir deyişle, bu işlem metal sülfürlerin havada ısıtılarak metal oksit ve SO_2 oluşturması ile gerçekleştirilir. Örneğin,

$$2ZnS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(k) + 2SO_2(g)$$

Metal oksitler metal sülfürlere göre serbest metallere daha kolay indirgenebilirler(daha aktif bir metal ile veya bazı durumlarda karbon ile).

SO_2'nin ana kaynağı eritme olmasına rağmen endüstride, güç santrallerinde ve evlerde kullanılan fosil yakıtları atmosfere bırakılan SO_2'nin büyük bir kısmından sorumludur. Kömür madeninin sülfür içeriği, maden kaynaklarına bağlı olarak kütlece %0,5 ile 5 arasında değişmektedir. Diğer fosil yakıtlarındaki sülfür içerikleri de benzer değişkenlikler gösterir. Örneğin, Ortadoğu'daki petrolün sülfür içeriği düşükken Venezüella'daki petrol yüksek sülfür içeriğine sahiptir. Petrol ve kömürdeki azot içeren bileşikler belirli bir dereceye kadar azot oksitlere dönüştürülür. Bu azot oksitlerde yağmur suyunun asitliğini artırabilir.

Sonuç olarak, her yıl 50 milyon ile 60 milyon ton aralığında SO_2 atmosfere bırakılmaktadır! Troposferde, SO_2'nin neredeyse tamamı aerosol halinde H_2SO_4'e yükseltgenir ve buda sonuçta nemli tortu veya asit yağmurlarına dönüşür. SO_2'nin H_2SO_4'e dönüşüm mekanizması oldukça karmaşıktır ve tam olarak anlaşılamamıştır. Tepkimenin bir hidroksil radikali (OH) tarafından başlatıldığına inanılmaktadır:

$$OH + SO_2 \longrightarrow HOSO_2$$

$HOSO_2$ radikali SO_3'ye yükseltgenir:

$$HOSO_2 + O_2 \longrightarrow HO_2 + SO_3$$

Oluşan kükürt trioksit daha sonra hızlıca suyla tepkimeye girerek sülfürik asidi oluşturabilir:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

Heterojen kataliz tanecikler üzerinde de SO_2 bileşiği SO_3'e yükseltgenebilir ve daha sonra H_2SO_4'e dönüştürülebilir. Sonuç olarak oluşan asit yağmuru kireç taşı ve mermerleri ($CaCO_3$) aşındırabilir. Bununla ilgili tipik bir tepkime aşağıda verilmiştir:

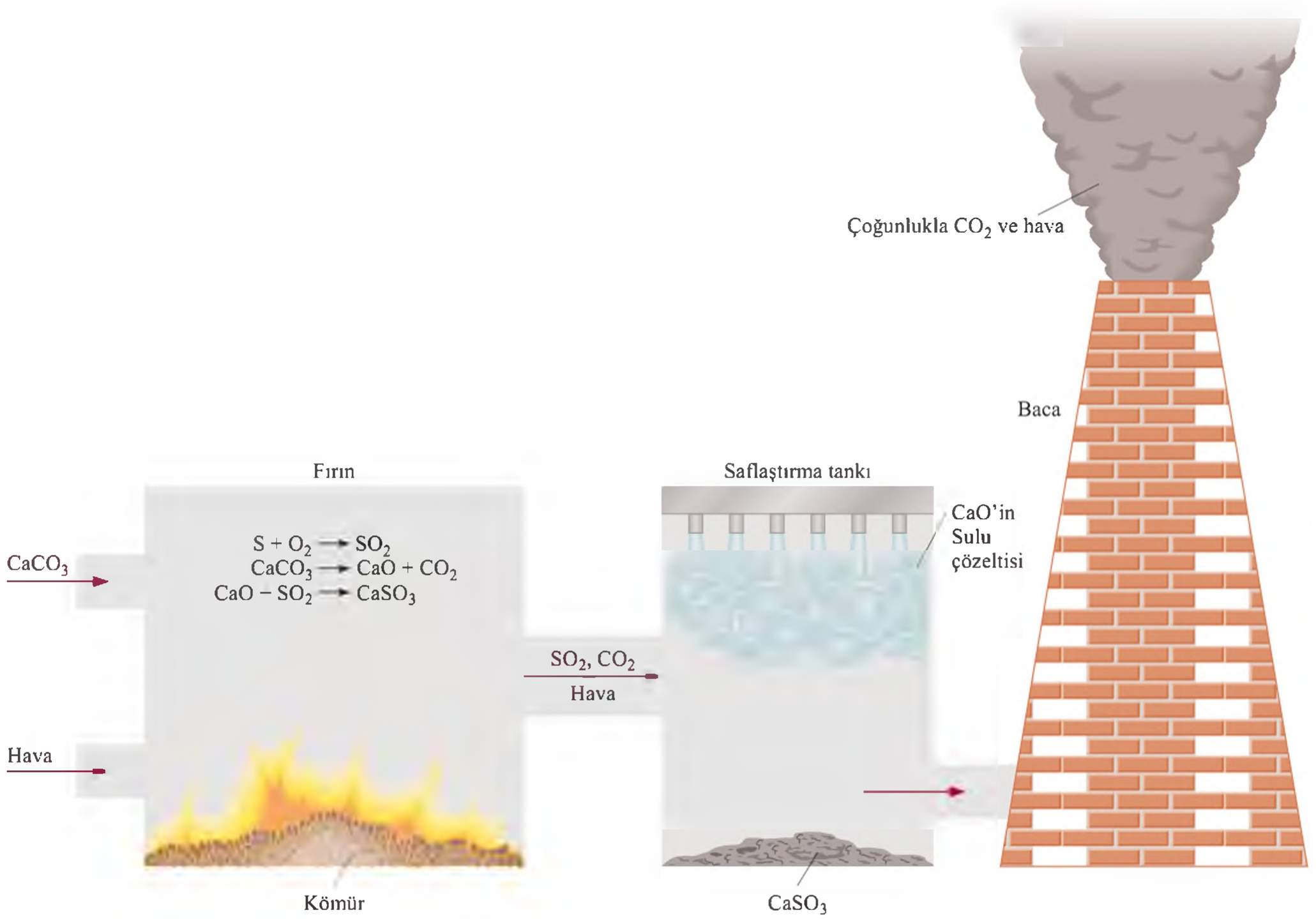
$$CaCO_3(k) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow CaSO_4(k) + H_2O(s) + CO_2(g)$$

Kükürt dioksit kalsiyum karbonat ile doğrudan tepkimeye de girebilir:

$$2CaCO_3(k) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(k) + 2CO_2(g)$$

SO_2 kirliliğinin etkilerini en düşük seviyeye indirmek için iki yol vardır. En doğrudan yaklaşım, teknolojik açıdan gerçekleştirilmesi zorluklar içeren fosil yakıtlarındaki kükürdü yakmadan önce uzaklaştırmaktır. Daha az maliyetli fakat daha az etkili bir yol ise SO_2'nin oluştukça uzaklaştırılmasıdır. Örneğin, bunun için yapılan bir işlemde, toz haline getirilmiş kireç taşı güç santralı kaynatıcı tankına veya fırın içerisine kömür ile birlikte ilave edilir(Şekil 20.22).Yüksek sıcaklıklarda aşağıdaki bozunma tepkimesi meydana gelir:

$$\underset{\text{kireç taşı}}{CaCO_3(k)} \longrightarrow \underset{\text{sönmemiş kireç}}{CaO(k) + CO_2(g)}$$



Şekil 20.22 *Yanan fosil yakıtlarından SO_2'nin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan işlem. Toz haline getirilmiş kireç taşı CaO'e bozunur ve CaO ile SO_2 tepkimeye girerek $CaSO_3$ oluşturur. Artan SO_2, CaO'in sulu süspansiyonu ile tepkimeye girerek $CaSO_3$ oluşur.*



Şekil 20.23 *Asidik haldeki toprak üzerine kalsiyum oksidin (CaO) yayılması. Bu işlem kireçleme olarak adlandırılır.*

Sönmemiş kireç, SO_2 ile tepkimeye girerek kalsiyum sülfit ve bazı kalsiyum sülfatları oluşturur:

$$CaO(k) + SO_2(g) \longrightarrow CaSO_3(k)$$
$$2CaO(k) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(k)$$

Kalan SO_2'yi uzaklaştırmak için, duman yığını ile kaçmadan önce, sönmemiş kirecin sulu süspansiyonu saflaştırma tankına ilave edilir. Ayrıca sönmemiş kireç asitliği azaltmak için *kireçleme* olarak adlandırılan bir işlemle göllere ve toprağa da ilave edilir (Şekil 20.23).

Metal filizlerinin arıtıldığı alanlara yakın bir sülfürik asit fabrikasının kurulması, SO_2 emisyonunu azaltmada diğer bir etkili yoldur. Çünkü metal sülfürlerin kavrulması ile üretilen SO_2 gazı, sülfürik asidin sentezi için kullanılabilir. Bu durum, bir işlemin atığı olan maddenin diğer bir işlem için başlangıç maddesi olması bakımından oldukça mantıklı bir yoldur!

20.7 Fotokimyasal Sisli Duman

"Dumanlı Sis" kelimesi, 1950'li yıllarda Londra'yı örten duman ve sis karışımını tanımlamak amacıyla kullanılmıştır. Bu tehlikeli bulutların ana nedeni kükürt dioksitti. Bugün ise, *güneş ışığı varlığında otomobil egzoz gazları ile tepkimelerin* oluşturduğu ***fotokimyasal sis*** terimine daha aşinayız.

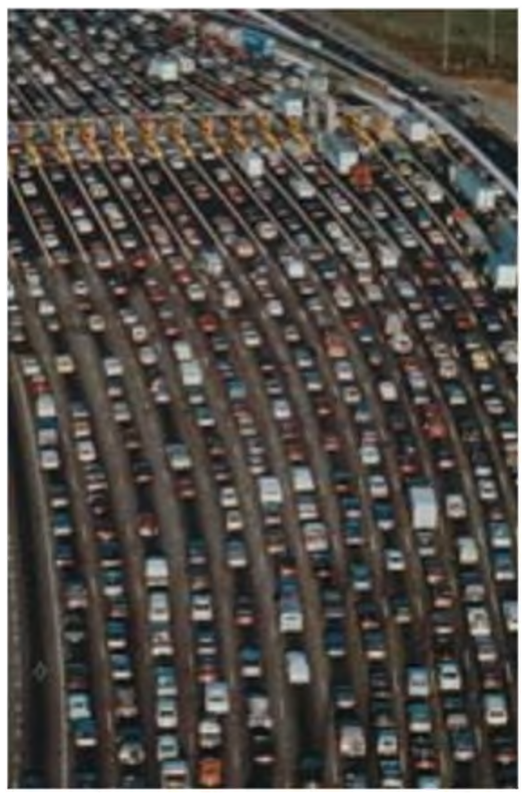
Araba egzoz gazları başlıca NO, CO ve çeşitli yanmamış hidrokarbonları içerir. Bu gazlar *birincil kirleticiler* olarak adlandırılır, çünkü bir seri fotokimyasal tepkimeleri etkinleştirerek *ikincil kirleticileri* üretirler. Başlıca ikincil kirleticiler olan NO_2 ve O_3, sisli dumanın oluşumundan sorumludur.

Azot monoksit, bir otomobil motorunda yüksek sıcaklıklarda atmosferdeki azot ve oksijenin tepkimeye girmesi sonucu oluşan bir üründür:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

Atmosfere bırakıldığında, azot monoksit azot dioksite yükseltgenir:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$



Otomobillerin yoğun kullanımı fotokimyasal duman oluşumuna neden olur.

Dalga boyu 400 nm'den daha kısa olan güneş ışığı, NO_2 molekülünün fotokimyasal olarak NO ve O'ya bozunmasına neden olur:

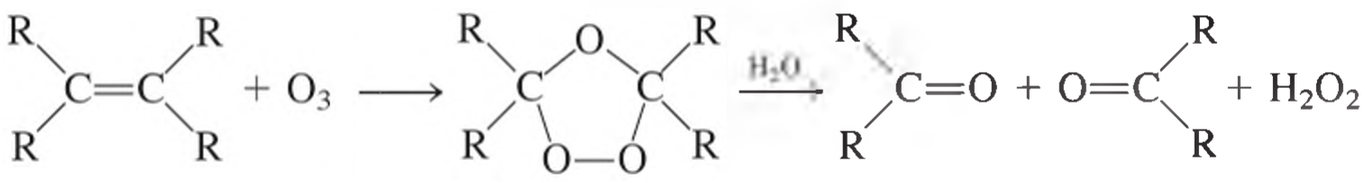
$$NO_2(g) + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g)$$

Atom halindeki oksijen oldukça aktif bir tür olup bir dizi önemli tepkimeleri başlatabilir. Bunlardan bir tanesi ozonun oluşumudur:

$$O(g) + O_2(g) + M \longrightarrow O_3(g) + M$$

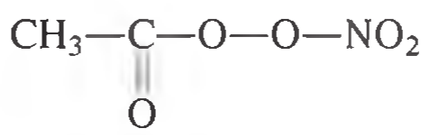
Ozon atmosferde ikili rol oynar: Stratosferde Dr. Jeckyll ve troposferde Dr. Hyde'dir.

Burada M simgesi, N_2 gazı gibi bazı inert molekülleri ifade eder. Ozon, lastiklerdeki C=C bağına saldırarak aşağıdaki tepkimeyi verir:

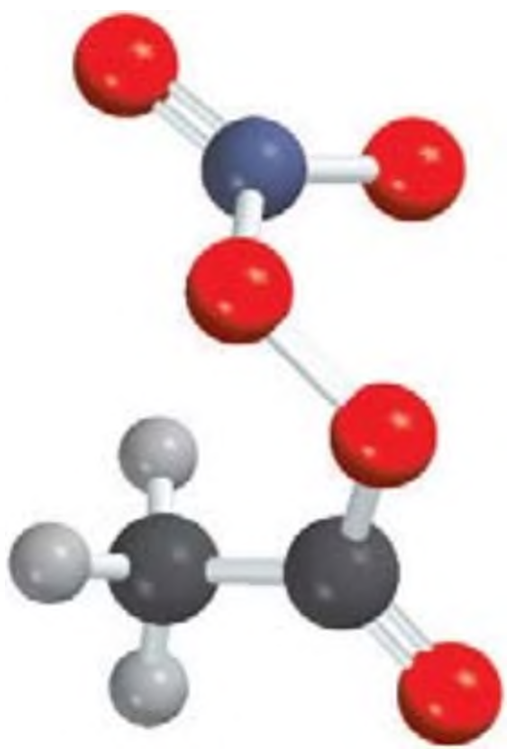


Burada R simgesi C ve O atom gruplarını göstermektedir. Sis basmış alanlarda bu tepkime otomobil tekerleklerinin çatlamasına neden olabilir. Benzer tepkimeler, akciğer dokularına ve diğer biyolojik moleküllere de zarar vermektedir.

Yanmamış hidrokarbonlar, azot oksitler ve oksijenin yer aldığı bir seri karmaşık tepkime ile de ozon üretilebilir. Bu tepkime ürünlerinden biri peroksiasetil nitrattır (PAN):

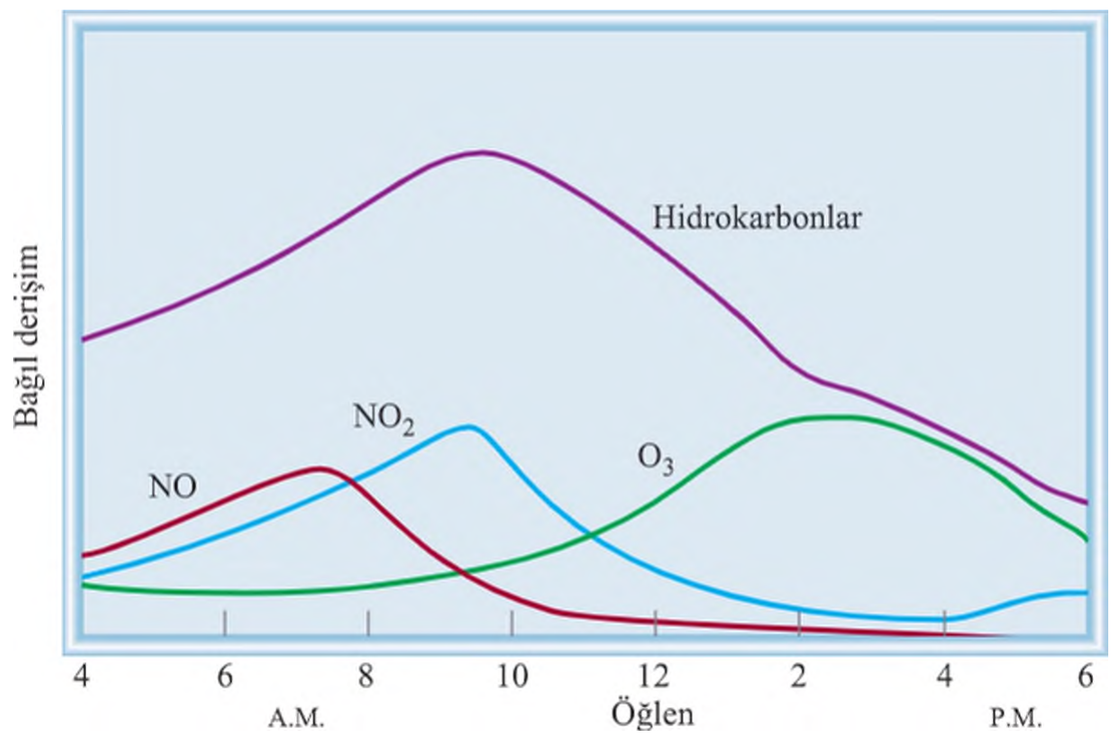


PAN güçlü bir göz yaşartıcı madde veya göz yaşartıcısıdır ve nefes alma güçlüklerine neden olur.



PAN

Şekil 20.24, zamana bağlı olarak birincil ve ikincil kirleticilerin değişimlerini göstermektedir. Başlangıçta, NO_2 derişimi oldukça düşüktür. Güneş ışıması atmosferden geçer geçmez NO ve O_2'den daha fazla NO_2 üretilir. Sabah erken saatlerde ozon derişiminin düşük seviyede oldukça sabit kaldığına dikkat ediniz. Yanmamış hidrokarbonların ve aldehitlerin havadaki derişimleri artıkça, NO_2 ve O_3 derişimleri de hızlıca artar. Ebetteki gerçek miktarlar, bulunan bölgeye, trafiğe ve hava koşullarına bağlıdır. Ancak, bütün bunların varlığında daima sis gerçekleşir(Şekil 20.25). Hidrokarbonların



Şekil 20.24 *Sisli bir günde hava kirleticilerinin derişimlerinin zamana bağlı olarak değişimi.*



Şekil 20.25 *New York şehrinde sisli bir gün.*

yükseltgenmesi, kendilerinden daha az uçucu olan alkoller ve karboksilli asitler gibi çeşitli organik ara ürünleri oluşturur. Bu maddeler sonuç olarak küçük sıvı damlacıkları halinde yoğunlaşırlar. Bu damlacıkların havadaki dağılımı, *aerosol* olarak adlandırılır. Aerosoller güneş ışığını dağıtarak görüş mesafesini azaltırlar ve bu etkileşim havanın puslu görünmesini de sağlar.

Fotokimyasal sis oluşumunun mekanizması daha iyi anlaşıldıkça, birincil kirleticilerin azaltılması için daha fazla çaba gösterilmiştir. Örneğin günümüzde çoğu otomobil, CO ve yanmamış hidrokarbonları CO_2 ve H_2O bileşiklerine yükseltgeyen, aynı zamanda NO ve NO_2 bileşiklerini N_2 ve O_2 türlerine indirgeyen katalitik dönüştürücüler ile donatılmıştır (bkz. Bölüm 13.6). Diğer yandan, daha verimli çalışan otomobil motorları ile uygun toplumsal ulaşım sistemlerinin kullanımı yerleşim bölgelerindeki hava kirliliğini azaltmaya yardımcı olabilir. Fotokimyasal dumanla mücadelede en yeni teknolojik buluş, otomobil radyatörleri ve klima kompresörlerinin platin bir katalizör ile kaplanmasıdır. Uygun bir donanımla, hareket halindeki bir arabanın kaputunun altından geçen hava, ozon ve karbon monoksit bileşiklerini oksijen ve karbon dioksite dönüştürerek arıtabilir:

$$O_3(g) + CO(g) \xrightarrow{Pt} O_2(g) + CO_2(g)$$

Los Angeles gibi, bir günde kat edilen yolun yaklaşık 300 milyon mile eşit olduğu şehirlerde, bu yaklaşım hava kalitesini düzeltebilir ve o şehirlerde yaşayan insanlara sık sık yapılan "yüksek-ozon seviyesi" uyarılarını azaltabilir. Bir bakıma, otoyolda araba kullanan bir sürücü havanın temizlenmesine katkı sağlayabilir!



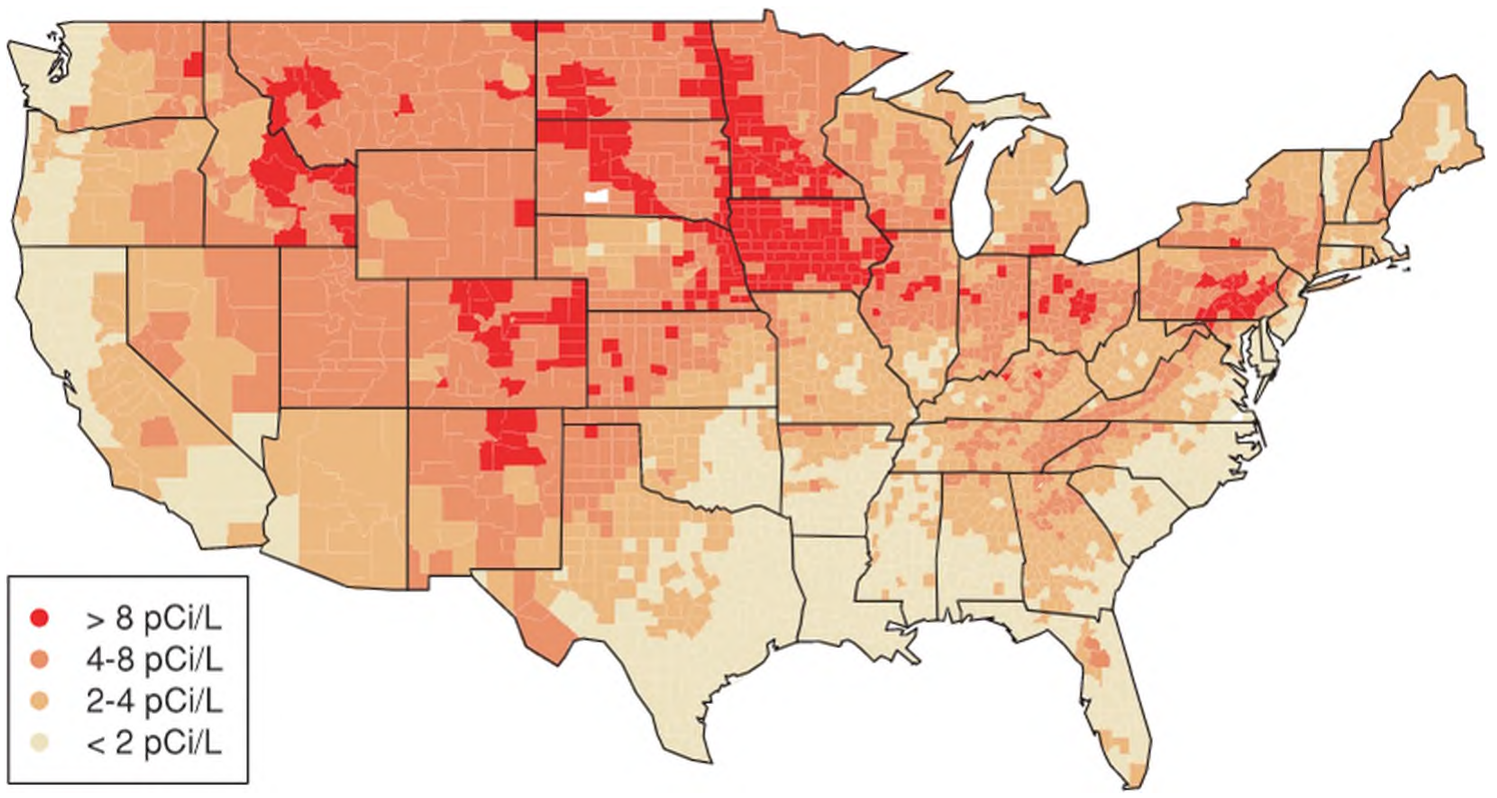
Smoky dağlarının üzerindeki ince dumana, çam ağaçları tarafından yayılan hidrokarbonların yükseltgenmesi ile üretilen aerosoller neden olmuştur.

20.8 Evsel Kirlilik

Dışarıdaki hava kirliliğinden kaçınmak ne kadar zorsa, evsel kirlilikten kaçınmak da o kadar kolay değildir. Evlerde ve işyerlerindeki hava kalitesi, insan faaliyetleri, inşaat malzemeleri ve çevremizdeki diğer etmenler tarafından etkilemektedir. Radon, karbon monoksit, karbon dioksit ve formaldehit yaygın evsel kirleticileri arasında yer almaktadır.

Radon'dan Kaynaklanan Tehlike

1980'lerin ortalarında kamuoyunda büyük ölçüde tartışılan bir olayda, Pennsylvania Limerick Nükleer Santrali'nde, bir işçide monitör taramasıyla radyasyon tespit edilmiştir. Ancak şaşırtıcı bir şekilde, bunun bulaşma kaynağının güç santralinden değil evindeki radondan kaynaklandığı ortaya çıkmıştır!



Şekil 20.26 *Birleşik Devletlerde litre başına havada ölçülen radon emisyonunun haritası(pCi/L yani picocurie/L olarak)*

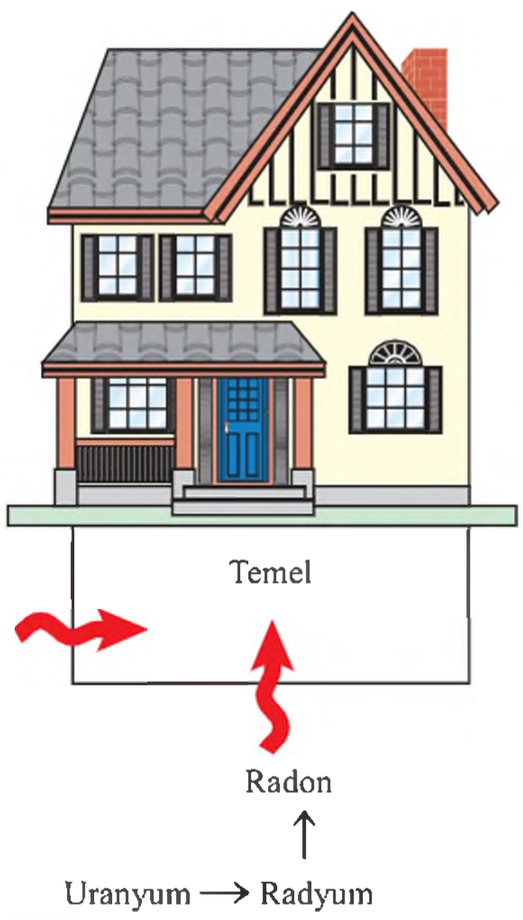
Bir hava kirleticisi olarak radonun potansiyel tehlikeleri hakkında birçok şey söylendi ve yazıldı. Peki, neden sadece Radon? Radon nereden gelmektedir? Sağlığımızı nasıl etkiler?

Uranyum bozunma serileri 19. Bölüm'de incelenmiştir.

Radon bir 8A grubu (Soy gaz) elementidir. Radon, uranyum-238'in radyoaktif bozunmasının bir ara ürünüdür. Radonun bütün izotopları radyoaktiftir, ancak yarılanma ömrü en uzun olan radon-222 (3,8 gün) en tehlikeli olanıdır. Yeryüzündeki radyoaktifliğin yarıdan fazlasından sorumlu olan radon, genellikle uranyumun fosfat tuzları tarafından üretilmektedir (Şekil 20.26).

Birleşik Devletlerde, radon sigaradan sonra akciğer kanserine sebebiyet veren en önemli etkendir ve muhtemelen her yıl gerçekleşen 20000 ölümden sorumludur.

Uranyum işleme madenlerinden kazanılmış araziler üzerine inşa edilen evlerde 1970'li yıllardan beri yüksek seviyede radon tespit edilmiştir. Renksiz, kokusuz ve tatsız olan radon gazı, bodrum katlarındaki ufacık bir çatlaktan evlere girer (Şekil 20.27). Suda az çözünür, bu yüzden farklı ortamlara yayılabilir. Radon-222 bir α-yayıcısıdır. Bozunduğunda, radyoaktif polonyum-214 ve polonyum-218 üretir ve bunlarda kapalı alanlarda yüksek oranda birikebilirler. Bu katı radyoaktif parçacıklar havayla gelen toza ve dumana tutunabilir ve akciğerlere solunarak solunum sisteminde birikirler. Uzun bir süre sonra, radyoaktif olan polonyum ve onun bozunma ürünleri tarafından salınan α parçacıkları akciğer kanserine neden olabilir.



Şekil 20.27 *Radon evlere genellikle zeminden veya bodrum katı duvarlarından girer.*

Evsel radon kirliliği ile nasıl mücadele edilebilir? İlk adım, güvenilir bir ölçüm kıtı ile zemindeki radon seviyesini ölçmektir. Kısa süreli ve uzun süreli ölçüm kitleri bulunmaktadır(Şekil 20.28). Kısa süreli testlerde, aktif kömür (ısıl işlem görmüş kömür) yoluyla birkaç günlük sürede radonun bozunma ürünleri toplanmaktadır. Toplayıcı kap bir laboratuara gönderilir. Burada teknisyen radonun bozunma ürünleri olan kurşun-214 ve bizmut-214'ün radyoaktifliğini (γ dalgaları) ölçer. Maruz kalma süresi bilindiğine göre, laboratuar teknisyeni geriye dönük olarak radon derişimini belirlemek için hesaplama yapar. Uzun süreli test kitlerinde, özel bir polimer film parçası kullanılır ve α parçacıkları bu film üzerinde bir "iz" bırakır. Birkaç aylık maruz bırakılmadan sonra, film sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve izler sayılır. Maruz kalma süresinin bilinmesi teknisyenin radon derişimini hesaplamasına olanak sağlar. Radon seviyesinin kabul edilemeyecek derecede yüksek olduğu durumlarda ev düzenli olarak havalandırılmak zorundadır. Bu tedbir özellikle son dönemlerde iyi izole edilerek inşa edilmiş evler için çok önemlidir. Radon kirliliğini önlemede diğer bir etkili yol, radon gazı eve girmeden önce yönünü değiştirmektir. Örneğin binanın zemindeki havayı dışarıya atmak için bir havalandırma kanalının kurulmasıyla bu gerçekleştirilebilir.



Şekil 20.28 *Ev radon detektörleri: Uzun süreli iz aşındırma (solda), kısa süreli karbon kutu (sağda).*

Günümüzde radonun sağlığa etkileri konusunda önemli tartışmalar bulunmaktadır. Radonun insan sağlığına etkileri konusundaki ilk kapsamlı araştırma, uranyum madencilerinde anormal oranda akciğer varlığının tespit edildiği 1950'li yıllarda gerçekleştirildi. Bazı bilim insanları, madencilerin aynı zamanda sigara içtiklerini öne sürüp sonuçların geçerliliğine itiraz ettiler. Sigara içimi ve radona maruz kalma bir araya geldiğinde, muhtemelen akciğer kanseri oluşumunda sinerji etkisi yapmaktadır. Akciğerlerdeki tütün ziftlerine sadece radonun bozunma ürünleri değil, sigara dumanındaki katı parçacıklarda tutunmaktadır. Bu parçacıklar sigara içen ve içmeyenlerce solunmaktadır. Radonun çevreye olan etkilerini değerlendirebilmek için daha sistematik çalışmalara gerek vardır. Bu arada, Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, EPA) havada radondan kaynaklanan radyoaktiflik düzeyinin litre başına 4 pCi'yi(picocurie) geçtiği yerlerde önlem alınması gerektiğini bildirmektedir. (Bir curie, saniyede $3{,}70 \times 10^{10}$ radyoaktif çekirdeğin bozunmasına karşılık gelmektedir; bir pCi ise, 1Ci'nin trilyonda biri olup saniyede $3{,}70 \times 10^{-2}$ bozunmadır.)

Örnek 20.3

Rn-222'nin yarılanma süresi 3,8 gündür. 1,0 g Rn-222 ile başlandığında, 10 yarılanma süresinden sonra ne kadar geriye kalır? Radyoaktif bozunmaların birinci derece kinetiğe uygunluk gösterdiğini hatırlayınız.

İzlenecek Yol Bütün radyoaktif bozunmalar birinci derece kinetiğe uyar. Bu yüzden yarılanma ömrü başlangıç derişimine bağlı değildir.

Çözüm Birinci yarılanmadan sonra kalan Rn miktarı $0{,}5 \times 1.0$ g veya 0,5 g'dır. İki yarılanmadan sonra sadece 0,25 g Rn kalır. n tane yarılanma süresi sonrası geriye kalan izotopun kesri için $(1/2)^n$ genelleştirmesi yapılırsa, $n = 10$ olduğunda, aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$\text{Kalan Rn-222 miktarı} = 1{,}0 \text{ g} \times \left(\frac{1}{2}\right)^{10}$$
$$= 9{,}8 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Diğer bir alternatif çözüm de ise, yarılanma süresi kullanılarak birinci derece hız sabiti hesaplanır. Daha sonra, Eşitlik 13.3 kullanılarak 10 yarılanmadan sonraki radon derişimi bulunur. Bu çözümüde deneyiniz.

Alıştırma Bir evin bodrum katındaki Rn-222 derişimi 1.8×10^{-6} mol/L'dir. 2.4 gün sonraki radon derişimini, havanın sabit kaldığını kabul ederek hesaplayınız.

Benzer problem: 20.73.

Karbon Dioksit ve Karbon Monoksit

Karbon dioksit (CO_2) ve karbon monoksitin (CO) her ikisi yanma ürünleridir. Bol miktarda oksijen varlığındaki yanma olayında CO_2, sınırlı miktardaki oksijen varlığında ise CO ve CO_2'nin her ikisi birlikte oluşur. Bu gazların evsel kaynakları gaz ocakları, odun sobaları, oda ısıtıcıları, tütün dumanı, insan solunumu ve garajda bulunan arabaların egzoz dumanlarıdır. Karbon dioksit zehirli bir gaz değildir ancak boğucu bir etkiye sahiptir (bkz. s. 533, Kimya İşbaşında). Hava sızdırmayan binalarda CO_2 derişimi hacimce 2000 ppm değerine kadar ulaşabilir (dışarıdaki 300 ppm değeri ile kıyaslayınız). Gökdelenlerde ve diğer kapalı yerlerde yüksek CO_2 derişimine maruz kalan çalışanlar, çok daha çabuk yorulur ve konsantrasyon güçlüğü yaşarlar. CO_2 kirliliğinin çözüm yolu ise yeterince havalandırmadır.

Sürekli sigara içenlerin kanlarındaki karboksihemoglobin derişimi sigara içmeyenlere oranla 2 ile 5 kat daha fazladır.

Tıpkı CO_2 gibi CO renksiz ve kokusuz bir gazdır. Ancak CO_2'den farklı olarak CO oldukça zehirlidir. CO'ın zehirliliği, kandaki oksijen taşıyıcısı olan hemoglobine çok güçlü bağlanabilmesinden kaynaklanır. Hemoglobindeki Fe(II) iyonuna O_2 ve CO'nin her ikisi bağlanabilir, ancak CO'ın hemoglobine bağlanma eğilimi O_2'nin bağlanma eğilimine oranla 200 kattan daha fazladır (bkz. Bölüm 25). Hemoglobin moleküllerine CO kuvvetle bağlandığında (karboksihemoglobin olarak adlandırılır), hemoglobın metabolik süreçler için gerekli oksijeni taşıyamaz hale gelir. Az bir miktardaki CO bile uyuşukluk ve baş ağrısına sebebiyet verebilir. Hemoglobin moleküllerinin yaklaşık yarısı CO ile kompleks oluşturduğunda, ölümle neticelenebilir. CO zehirlenmesine karşı en iyi ilk yardım uygulaması, etkilenen kişiyi oksijenin bol miktarda bulunduğu açık bir alana çıkarmak veya ağızdan ağza suni solunum sağlamaktır.

Formaldehit



CH_2O

Formaldehit (CH_2O), laboratuar numunelerini koruma amaçlı kullanılan nahoş kokulu bir sıvıdır. Endüstriyel kullanım olarak formaldehit reçineleri, inşaatlarda yapay ahşap ve sunta gibi mobilya yapı malzemelerinde bağlayıcı ajan olarak kullanılır. Ayrıca, duvar boşluklarını doldurmada üre-formaldehit yalıtım köpükleri kullanılır. Ancak özellikle asit ve nemli ortamlarda formaldehit reçineleri ve köpükler yavaşça bozunarak formaldehiti serbest bırakırlar. Formaldehitin havadaki derişiminin düşük olması uyku sersemliği, kusma, baş ağrısı ve diğer solunum rahatsızlıklarına neden olabilir. Diğer yandan, laboratuar testleri yüksek derişimde formaldehit solumanın hayvanlarda kanser oluşumunu tetikleyebileceğini göstermiştir. Formaldehit günümüzde kanser yapıcı bir madde olarak sınıflandırılmıştır. Formaldehitin iç mekanlardaki havada güvenli standardı hacimce 0.1 ppm olarak belirlenmiştir.

Formaldehit indirgen bir madde olduğundan, redoks tepkimesiyle uzaklaştırılabilmesi için cihazlarlar imal edilmiştir. Bu cihazlarla iç mekan havası $Al_2O_3/KMnO_4$ gibi yükseltgen içeren bir hava filtresinden geçirildiğinde, formaldehit daha az tehlikeli ve daha az uçucu olan formik aside (HCOOH) dönüştürülür. Formaldehiti uzaklaştırmada en iyi yol uygun havalandırmadır. Ancak, bir odadaki hava çok aceleyle uzaklaştırılmamalı ve odadaki havanın yenilenmesine dikkat edilmelidir. Çünkü düşük basınç, formaldehit reçinelerinin daha hızlı bozunmasına neden olur. Böylece daha fazla formaldehit serbest kalabilir.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Dünyanın atmosferi başlıca azot ve oksijen gazları yanında az miktarda çeşitli gazlardan oluşur. Atmosferde devam eden kimyasal olaylar güneş ışınları, volkanik patlamalar ve insan faaliyetlerince etkilenir.
2. Atmosferin dış bölgelerinde güneşten gelen tanecikler tarafından moleküllerin ve atomların bombardıman edilmesiyle kutup ışınları oluşur. Uzay mekikleri üzerindeki parlama, mekik yüzeyine tutunmuş olan moleküllerin uyarılması sonucu oluşur.
3. Stratosferdeki ozon, 200 ile 300 nm aralığında değişen zararlı UV ışımalarını soğurur ve altındaki yaşamı korur. Kloroflorokarbonlar ozon tabakasına yıllarca zarar vermektedir.

4. Volkanik patlamalar hava kirliliğine neden olabilir, stratosferdeki ozon miktarını azaltabilir ve iklimi etkileyebilir.
5. Karbon dioksitin kızıl ötesi ışımalarını soğurması sayesinde, dünyadan çıkan ışınların bir kısmı tuzaklanır ve böylece yeryüzü ısınır. CFC ve metan gibi diğer gazlarda küresel ısınmaya katkı sağlarlar.
6. Asit yağmurlarına, genellikle fosil yakıtlarının yanması ve metal sülfitlerin kavrulması sonucu oluşan kükürt dioksit ve birazda azot oksitler neden olur.
7. Fotokimyasal sisli duman, otomobil egzozlarından çıkan gazların güneş ışığı ile fotokimyasal tepkimeleri sonucu oluşur ve azot oksitleri, ozonu ve hidrokarbonları içeren karmaşık bir tepkimedir.
8. Evsel hava kirliliği radyoaktif bir gaz olan uranyumun bozunması sonucu olaşan radondan, yanma ürünleri olan karbon monoksit ve karbon dioksitten, inşaat malzemesi olarak kullanılan reçinelerin açığa çıkardığı ve uçucu bir organik molekül olan formaldehitten kaynaklanır. .

Anahtar Kelimeler

Sera etkisi, s. 914
Fotokimyasal duman, s. 921
İyonosfer, s. 906
Stratosfer, s. 906
Mezosfer, s. 906
Termosfer, s. 906
Azot bağlanması, s. 903
Troposfer, s. 906

Sorular ve Problemler

Dünya'nın Atmosferi

Tarama Soruları

20.1 Dünya atmosferinin katmanlarını açıklayınız.

20.2 Azot ve oksijen çevrimlerinin başlıca aşamalarını kısaca özetleyiniz.

20.3 Stratosferde süpersonik uçakların, maksimum performans için niçin yüksek irtifada uçtuklarını açıklayınız.

20.4 Jüpiter'in atmosferi başlıca hidrojen (%90) ve helyum (%9) içerir. Bu gaz karışımı dünya atmosferinin bileşimi ile nasıl farklılık gösterir? Neden dünya ve Jüpiter atmosferinin bileşimleri farklıdır?

Problemler

20.5 Çizelge 20.1'e bakarak, CO_2'nin mol kesrini ve hacimce ppm cinsinden derişimini hesaplayınız.

20.6 Atmosfer basıncının 754 mmHg olduğu kuru havadaki CO_2'nin kısmi basıncını (atm) hesaplayınız.

20.7 Stratosferin ısınması ile sonuçlanan süreçleri açıklayınız.

20.8 Atmosferdeki azot, oksijen ve karbon dioksit gazlarının toplam kütlesini (kg cinsinden) hesaplayınız. (*İpucu:* Problem 5.106'ya ve Çizelge 20.1'e bakınız. Havanın mol kütlesi için 29.0 g/mol değerini kullanınız.)

Atmosferin Dış Tabakalarındaki Olaylar

Tarama Soruları

20.9 Hangi süreçler kuzey ve güney kutup ışıklarına sebebiyet verir?

20.10 Uzay mekiklerinin parlama mekanizmasını test etmede astronotlar niçin oksijen gazını kullanamazlar?

Problemler

20.11 Çok reaktif olan OH radikalının (eşleşmemiş elektron içerir) atmosferdeki bazı tepkimelerde yer aldığına inanılmaktadır. O–H oksijen-hidrojen bağ entalpisi Çizelge 9.4'de 460 kJ/mol olarak verilmiştir. Buna göre aşağıdaki tepkimeyi meydana getirebilecek en yüksek dalga boylu ışımayı (nm cinsinden) hesaplayınız.

$$OH(g) \longrightarrow O(g) + H(g)$$

20.12 Kuzey ışıklarında gözlene yeşil renk, 558 nm'de elektronik olarak uyarılmış olan oksijen atomunun bir fotonu tarafından üretilir. Bu emisyona ait iki seviye arasındaki enerji farkını hesaplayınız.

Stratosferde Ozonun Azalışı

Tarama Soruları

20.13 Stratosferdeki O_2 ve O_3 molekülleri tarafından güneş ışınlarının soğurulmasını kısaca açıklayınız.

20.14 Stratosferde ısınma etkisi gösteren işlemleri açıklayınız.

20.15 CFC'ların özelliklerini sıralayınız ve bu bileşiklerin dört ana kullanım alanını yazınız.

20.16 CFC ve azot oksitler stratosferde ozonu nasıl tahrip eder?

20.17 Kutuptaki ozon deliklerine ne sebep olur?

20.18 Ozon tahribatına volkanik patlamalar nasıl yer alırlar?

20.19 Stratosferde ozon tahribatını kontrol altına alma yollarını açıklayınız.

20.20 Bazı CFC türevlerinin etkinliğini tartışınız.

Problemler

20.21 Stratosferdeki ozon miktarının, normal koşullarda(STP) yeryüzünde 3 mm kalınlığındaki bir tabakaya eşdeğer olduğunu farz edelim. Stratosferdeki ozon moleküllerinin sayısını ve kilogram cinsinden kütlesini hesaplayınız. (*İpucu*: Dünyanın yarıçapı 6371 km ve bir kürenin yüzey alanı $4\pi r^2$ dir. r yarıçaptır)

20.22 Problem 20.21'deki cevaba istinaden ve stratosferdeki ozon seviyesinin şimdiden %6 oranında düştüğünü kabul ederek, 100 yıllık sürede ozonu önceki seviyesine geri getirmek için günlük üretilmesi gereken ozonun kilogram miktarını hesaplayınız. Ozon $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$ tepkimesiyle üretilirse, bunun için kaç kJ enerjiye ihtiyaç duyulur?

20.23 Freon-11 ve Freon-12'nin her ikiside karbon tetraklorürün (CCl_4) hidrojen florür ile tepkimesi sonucu oluşur. Bu tepkimelerin eşitliklerini yazınız.

20.24 Troposferde UV ışımaları tarafından CFC'lar niçin bozunmazlar?

20.25 C—Cl ve C—F bağlarının ortalama bağ enerjileri sırasıyla 340 kJ/mol ve 485 kJ/mol'dür. Bu bilgi ışığında, neden güneş ışıması(250 nm) tarafından bir CFC molekülündeki C—Cl bağının tercihen kırıldığını açıklayınız.

20.26 CFC'larda olduğu gibi, CF_3Br gibi bazı brom içeren bileşiklerde, Br atomu ile başlayan benzer bir mekanizma ile ozonun bozunmasına katkıda bulunabilir:

$$CF_3Br \longrightarrow CF_3 + Br$$

C—Br bağ entalpisi 276 kJ/mol olarak verildiğine göre, bu bağı kırmak için gerekli olan en uzun dalga boylu ışığı hesaplayınız. Bu bileşik yalnızca troposferde mı yoksa hem troposfer hem de stratosferde mi bozunur?

20.27 Klor nitrat ($ClONO_2$) ve klor monoksit (ClO) moleküllerinin Lewis yapılarını yazınız.

20.28 HCFC-123 (CF_3CHCl_2) ve CF_3CFH_2 moleküllerinin Lewis yapılarını yazınız.

Volkanlar

Tarama Soruları

20.29 Volkanik patlamaların iklim üzerindeki etkileri nelerdir?

20.30 Volkanik patlama bölgelerinde sülfür oluşumuna neden olan H_2S ve SO_2 arasındaki tepkimeyi sınıflandırınız.

Sera Etkisi

Tarama Soruları

20.31 Sera etkisi ne demektir? Bir gazı sera gazı olarak sınıflandırmak için ölçütler nelerdir?

20.32 Sera etkisine, neden sudan ziyade karbon dioksitin rolü üzerine vurgu yapılmıştır?

20.33 Karbon dioksit üreten üç insan faaliyetini açıklayınız. Karbon dıoksit boşaltımı için iki temel mekanizma yazınız.

20.34 Ormanların yok olması sera etkisine iki yolla katkıda bulunur. Bu yollar nelerdir?

20.35 Dünya nüfusundaki artış sera etkisini nasıl artırır?

20.36 Ozon bir sera gazımıdır? Eğer öyleyse, ozon molekülünün titreşim yapabileceği üç şema çiziniz?

20.37 CFC ve türevlerinin yeryüzü sıcaklığı üzerine etkileri nelerdir?

20.38 Metan ve karbon dioksite oranla CFC'lar niçin daha etkili sera gazlarıdır?

Problemler

20.39 Çinko sülfürün (ZnS) yıllık üretimi 4.0×10^4 tondur. Çinko metali elde etmek için bu kadar ZnS'ün kavrulmasıyla açığa çıkan SO_2 miktarını ton cinsinden hesaplayınız.

20.40 Kalsiyum oksit ya da sönmemiş kireç (CaO) çelik yapımı, çimento üretimi ve kirlilik kontrolünde kullanılır. Sönmemiş kireç $CaCO_3$'ün termal bozunması ile üretilir:

$$CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$$

Birleşik Devletlerde yıllık CaO üretimi 1.7×10^{10} kg olduğuna göre, bir yılda atmosfere salınan CO_2 miktarını (kg olarak) hesaplayınız.

20.41 İki atomlu bir molekülün molar ısı kapasitesi 29,1 J/K · mol'dür. Atmosferin sadece azot gazı içerdiğini ve ısı kaybının olmadığını farz edelim. Atmosferin gelecek 50 yıl boyunca 3°C ısınması durumunda, bunun için toplam ısı girişini kJ biriminde hesaplayınız. 1.8×10^{20} mol iki atomlu molekül varsa, bu miktar ısı, 0°C'deki kaç kilogram buzu (Kuzey ve Güney Kutbunda) eritecektir? (Suyun molar erime ısısı 6,01 kJ/mol'dür.)

20.42 Bölümde de bahsedildiği gibi, etan ve propan gibi hidrokarbonların stratosfere püskürtülmesiyle Cl atomları ortadan kaldırılabilir. Bu yöntemin büyük ölçekte ve uzun bir süre kullanılması durumunda sakıncaları nelerdir?

Asit Yağmuru

Tarama Soruları

20.43 Asit yağmuru olayından en çok sorumlu olan gazı adlandırınız?

20.44 Asit yağmurlarının üç zararlı etkisini sıralayınız.

20.45 Asit yağmuruna neden olan iki sanayi işlemini kısaca tartışınız.

20.46 Asit yağmurunu kontrol etme yollarını tartışınız.

20.47 Su ve kükürt dioksitin her ikiside polar moleküllerdir ve geometrileri benzerdir. SO_2 niçin temel bir sera gazı olarak düşünülmez?

20.48 Bir asit-baz tepkimesi ile SO_2'nin CaO tarafından uzaklaştırılmasını ($CaSO_3$ oluşur) açıklayınız.

Problemler

20.49 Bir elektrik güç santrali yıllık olarak, kütlece %2,4 kükürt içeren $3,1 \times 10^7$ kg kömür yakmaktadır. Normal koşullarda(STP) salınan SO_2 hacmini hesaplayınız.

20.50 Stratosferdeki belirli bir bölgede SO_2 derişimi hacimce 0,16 ppm'dir. SO_2 gazı yağmur suyunda aşağıdaki gibi çözünür:

$$SO_2(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons H^+(suda) + HSO_3^-(suda)$$

Bu tepkimenin denge sabiti $1,3 \times 10^{-2}$ olarak verildiğine göre, yağmur suyunun pH değerini hesaplayınız. Tepkimenin SO_2'nin kısmi basıncını etkilemediğini kabul ediniz.

Fotokimyasal Sisli Duman

Tarama Soruları

20.51 Fotokimyasal duman nedir? Fotokimyasal duman oluşumuna neden olan etkenleri sıralayınız.

20.52 Birincil ve ikincil kirleticiler nelerdir?

20.53 Fotokimyasal dumanın kahverengi olmasından sorumlu olan gazı belirtiniz.

20.54 Ozon ve karbon monoksitin güvenli sınırları hacimce 120 ppb ve 9 ppm'dir. Ozon neden daha düşük bir limite sahiptir?

20.55 Fotokimyasal duman oluşumunu en aza indirmek için yollar öneriniz.

20.56 Atmosferin hangi bölgesinde ozon yararlıdır? Hangi bölgesinde zararlıdır?

Problemler

20.57 Azot dioksit oluşumunu:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

basit bir tepkime kabul edelim (a) Bu tepkimenin hız yasasını yazınız. (b) Belirli bir sıcaklıkta bir hava numunesi, hacimce 2,0 ppm NO ile kirlenmiştir. Bu koşullar altında hız yasası basitleştirilebilir mi? Eğer basitleştirilebilirse, basitleştirilmiş hız yasasını yazınız. (c) (b)'de tanımlanan koşullar altında, tepkimenin yarılanma ömrü $6,4 \times 10^3$ dakika olarak hesaplanmıştır. Eğer NO'nun başlangıç derişimi 10 ppm olsaydı, yarılanma ömrü ne olurdu?

20.58 Peroksiasetil nitrat (PAN)'ın gaz fazı bozunması birinci derece kinetiğe uymaktadır:

$$CH_3COOONO_2 \longrightarrow CH_3COOO + NO_2$$

Bu tepkimenin hız sabiti $4,9 \times 10^{-4}$ s^{-1}'dir. PAN derişimi hacimce 0,55 ppm olduğunda, tepkimenin bozunma hızını *M/s* olarak hesaplayınız. Tepkimenin STP'de olduğunu kabul ediniz.

20.59 Bir şehirde, dumanlı bir günde ozon derişimi hacimce 0,42 ppm olarak verilmiştir. Sıcaklık ve basınç sırasıyla 20,0°C ve 748 mmHg olduğunda, ozonun kısmi basıncını (atm) ve her bir litre havada bulunan ozon moleküllerinin sayısını hesaplayınız.

20.60 Aşağıdaki koşullardan hangisi fotokimyasal duman oluşumu için en uygundur? (a) Haziran ayı gecesinde Gobi çölü. (b) Temmuz ayı saat 1.0'de New York şehri. (c) Ocak ayı gecesinde Boston. Seçiminizi açıklayınız.

Evsel Kirlilik

Tarama Soruları

20.61 Başlıca evsel kirlilikleri ve kaynaklarını sıralayınız.

20.62 Evsel kirlilikle mücadele etmenin en iyi yolu nedir?

20.63 Garaj gibi zayıf havalandırmaya sahip bir yerde araba motorunu başıboş çalışır durumda bırakmanın tehlikesi nedir?

20.64 Radonu evsel bir kirlilik yapan özelliklerini açıklayınız. Eğer ^{222}Rn daha uzun bir yarılanma ömrüne sahip olsaydı, daha çok tehlikeli olurmuydu?

Problemler

20.65 Hacimce $8,00 \times 10^2$ ppm CO derişimi insanlar için öldürücü olarak kabul edilir. 17,6 m uzunluğunda, 8.80 m genişliğinde ve 2.64 m yüksekliğindeki kapalı bir odada öldürücü derişimde bulunan, minimum CO kütlesini gram olarak hesaplayınız.

20.66 18,0°C ve 747 mmHg'daki 5,0 L'lik bir kuru hava, kireçli sudan [$Ca(OH)_2$'in sulu bir çözeltisi] geçirilmiş, böylece mevcut CO_2'in tamamı $CaCO_3$ olarak çöktürülmüştür. Çöken $CaCO_3$ miktarı 0.026 g ise, hava numunesindeki CO_2'nin hacimce yüzdesini hesaplayınız.

Ek Problemler

20.67 Aşağıdaki moleküllerin zararlı etkilerini kısaca açıklayınız: O_3, SO_2, NO_2, CO, $CH_3COOONO_2$ (PAN), Rn.

20.68 Aşağıdaki tepkimenin denge sabiti (K_p) 25°C'de 4.0×10^{-31} ve 1100°C'de $2,6 \times 10^{-6}$ olarak verilmiştir:

$$N_2(g) + O2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Bu tepkime endotermik mi yoksa ekzotermik midir? (1100°C sıcaklık, çalışan bir otomobilin motor sıcaklığıdır.)

20.69 Bölümde içerisinde bahsedildiği gibi, karbon monoksitin hemoglobine karşı ilgisi oksijene oranla çok daha fazladır. (a) Aşağıdaki tepkime için denge sabiti ifadesini (K_d) yazınız:

$$CO(g) + HbO_2(suda) \rightleftharpoons O2(g) + HbCO(suda)$$

Burada, HbO_2 ve HbCO sırasıyla oksijenli hemoglobin ve karboksihemoglobindir. (b) Sigara içen bir insanın solumuş olduğu havanın bileşimi $1,9 \times 10^{-6}$ mol/L CO ve $8,6 \times 10^{-3}$ mol/L O_2'dir. K_d değeri 37°C'de 212 olarak verildiğinde, $[HbCO]/[HbO_2]$ oranını hesaplayınız.

20.70 Bilim insanlarının atmosferdeki CO_2 derişiminin giderek arttığı gerçeğini desteklemek amacıyla, karbon dioksiti izlemek yerine diğer bir gaz öneriniz.

20.71 1991 yılında naylon sentezi sırasında azot oksitin de (N_2O) üretildiği ortaya çıktı. Atmosfere karışan bu bileşik, *hem* stratosferde ozonun incelmesine *hem de* sera etkisine katkıda bulunur. (a) Stratosferde N_2O ve oksijen atomları arasındaki tepkime sonucu azot oksit (NO) oluşturan eşitliği yazınız. NO daha sonra ozon tarafından yükseltgenerek azot dioksiti oluşturur. (b) N_2O, karbon dioksitten daha etkili bir sera gazımıdır? Açıklayınız. (c) Naylon üretiminde ara ürünlerden biride adipik asittir [$HOOC(CH_2)_4COOH$]. Her yıl yaklaşık $2,2 \times 10^9$ kg adipik asit tüketilir. Üretilen her bir mol adipik asit başına 1 mol N_2O'nun oluştuğu tahmin edilmektedir. Bu işlem sonucu her yıl parçalanabilecek olan O_3'ün maksimum mol sayısı nedir?

20.72 Başlangıçta pH'sı 7,0 olan bir bardak su, deniz seviyesinde 20°C'de kuru havaya maruz bırakılmıştır. Atmosferdeki CO_2 ile suda çözünen CO_2 dengeye ulaştığında, suyun pH'sını hesaplayınız. 20°C'de CO_2 için Henri kanunu sabiti 0.032 mol/L atm olarak verilmiştir. (*İpucu*: Buharlaşma sonucu su kaybının olmadığını kabul ediniz ve Çizelge 20.1'i kullanarak CO_2'in kısmi basıncını hesaplayınız. (Cevabınız kabaca yağmur suyunun pH'sına eşdeğer olmalıdır.)

20.73 14 m x 10 m x 3 m ölçülerindeki bir zemin kat, yüksek bir radon içeriğine sahiptir. Zemin katın çevresinden izole edildiği ve herhangi bir hava değişiminin olmadığı bir günde, ^{222}Rn'nin kısmi basıncı $1,2 \times 10^{-6}$ mmHg olarak ölçülmüştür. Başlangıçtaki ve 31 gün sonundaki ^{222}Rn izotoplarının ($t_{1/2} = 3,8$ gün) sayısını hesaplayınız. STP koşullarını kabul ediniz.

20.74 Troposferde ozon aşağıdaki adımlar sonucu oluşur:

$$NO_2 \longrightarrow NO + O \qquad (1)$$

$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \qquad (2)$$

İlk basamak görünür ışığın soğurulması ile başlar (NO_2 kahverengi bir gazdır). 25°C'de basamak (1)'in gerçekleşmesi için gerekli olan en uzun dalga boyunu hesaplayınız [*İpucu*: İlk olarak basamak (1) için ΔH ve ΔU hesaplanır. Daha sonra ΔU'dan NO_2 bozunması için dalga boyunu tespit ediniz.]

20.75 Hidroksil radikali (OH) troposferde sadece eser miktarda bulunmasına rağmen, atmosfer kimyasında merkezi bir rol oynar. Çünkü OH radikali güçlü bir yükseltgen olup bazı CFC türevlerinin(bkz. s. 912) yanı sıra çoğu kirleticiler ile tepkimeye girebilir. Hidroksil radikali aşağıdaki tepkime sonucu oluşur:

$$O_3 \xrightarrow{\lambda < 320\ nm} O^* + O_2$$

$$O + H_2O \longrightarrow 2OH$$

Burada O* elektronik olarak uyarılmış bir atomu gösterir. (a) Troposferde O_3 ve H_2O derişimleri oldukça büyük olmasına rağmen OH derişiminin niçin çok küçük olduğunu açıklayınız. (b) OH radikalini hangi özelliği güçlü bir yükseltgen reaktif yapar? (c) OH ve NO_2 arasındaki tepkime asit yağmuruna katkı yapar. Bu işlem için bir tepkime yazınız. (d) Hidroksil radikali SO_2'yi H_2SO_4'e yükseltgeyebilir. Bunun için ilk adım nötür H_2SO_3'ün oluşumudur. Bu daha sonra O_2 ve H_2O ile tepkimeye girerek H_2SO_4 ve hidroperoksil radikali (HO_2) oluşturur. Bu işlemlerin tepkimelerini yazınız.

20.76 Aşağıdaki tepkimenin

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

denge sabiti (K_p) 25°C'de $1,4 \times 10^{90}$ olarak verilmiştir. Bu çok büyük değere rağmen, troposferde CO niçin tamamen CO_2'e dönüştürülmez?

20.77 İyi izole edilmiş bir kabinde, birisi karbon monoksit zehirlenmesi sonucu ölü olarak bulunmuştur. Araştırmalar, bir bütan ısıtıcısı üzerinde suyu ısıtmak için kararmış bir kovanın kullanıldığını göstermiştir. Isıtıcının herhangi bir sızıntısının olmadığı ve normal çalışır bir vaziyette olduğu anlaşılmıştır. Bu kişinin ölüm nedenini, uygun bir eşitlik yazarak açıklayınız.

20.78 Günümüzde atmosferdeki karbon dioksit miktarı genellikle endüstrileşmeden önceki günlerle karşılaştırılmaktadır. Ağaç halkalarını ve kutup buzlarında hapsedilmiş havayı kullanarak, bilim insanlarının bu kıyaslamayı nasıl yaptıklarını açıklayınız.

20.79 Aşağıdaki karikatürde komik olan nedir?



20.80 Aşağıdaki bağ entalpilerini kullanarak ClO'nun standart oluşum entalpisini (ΔH°_{ol}) hesaplayınız: Cl_2: 242,7 kJ/mol: O_2: 498,7 kJ/mol: ClO: 206 kJ/mol.

20.81 Metil bromür (CH_3Br, k.n. 3,6°C) böcekleri ve yabancı otları kontrol etmek için bir toprak tütsüsü olarak kullanılır, aynı zamanda denize ait bir yan üründür. C—Br bağının foto ayrışması sonucu oluşan Br atomları, ozon ile tepkime verebilir. Bu tepkime Cl ile ozonun tepkimesine benzer fakat daha etkili gerçekleşir. Troposferde CH_3Br'ün foto ayrışmaya uğraması beklenebilir mi? C—Br bağının bağ entalpisi yaklaşık 293 kJ/mol'dür.

20.82 Dünya üzerindeki birim alana gelen etkin güneş ışıması 342 W/m^2 dir. Bu ışımanın 6,7 W/m^2 si atmosferde 14993 nm dalga boyunda, CO_2 tarafından soğurulur. 1 m^2 lik bir alanda, bu dalga boyunda CO_2 tarafından saniyede kaç tane foton soğurulur? (1W = 1 J/s)

20.83 Bölüm içerisinde bahsedildiği gibi, her yıl yaklaşık 50 milyon ton kükürt dioksit atmosfere bırakılmaktadır. (a) Sonuçta SO_2'nin %20'si H_2SO_4'e dönüştüğü düşünülürse, oluşan asit yağmurunun zarar verebileceği 480 kg'lık mermer heykel sayısını hesaplayınız. Hesaplamada, asit yağmurunun heykellerin toplam kütlesinin sadece %5'ini oluşturan yüzey alanına zarar verdiğini kabul ediniz. (b) Asit yağmurunun verdiği zarar açısından, diğer arzu edilmeyen sonuç nedir?

20.84 Peroksiasetil nitrat (PAN) aşağıdaki gibi ısısal bozunmaya uğrar:

$$CH_3(CO)OONO_2 \longrightarrow CH_3(CO)OO + NO_2$$

Tepkimenin 25°C'deki hız sabiti $3,0 \times 10^{-4}$ s^{-1} dir. Sıcaklığın yaklaşık − 40°C olduğu troposfer ve stratosfer arasındaki sınırda hız sabiti $2,6 \times 10^{-7}$ s^{-1} e düşmektedir. (a) PAN bozunmasının aktivasyon enerjisini hesaplayınız. (b) Tepkimenin 25°C'de yarılanma ömrü (dakika olarak) nedir?

20.85 Arktik veya Antartika'dan elde edilen buz çekirdeklerinden, geçmişe ait sıcaklıklar nasıl belirlenmektedir. (*İpucu*: Hidrojen ve oksijenin kararlı izotoplarına bakınız. Buharlaşma için gerekli enerji, farklı izotoplar içeren H_2O moleküllerinin kütlesine nasıl bağlıdır? Bir buz çekirdeğinin yaşını nasıl belirlersiniz?)

20.86 Troposferdeki SO_2 ve SO_3 arasındaki denge, asit yağmur oluşumunu anlamamız için önemlidir. 25°C'de aşağıdaki bilgileri kullanarak:

$$S(k) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) \qquad K_1 = 4,2 \times 10^{52}$$

$$2S(k) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad K_2 = 9,8 \times 10^{128}$$

şu tepkimenin denge sabitini hesaplayınız:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

20.87 Sayfa 919'da incelenen SO_2'nin H_2SO_4'e dönüşüm tepkimesinde, her adımdaki türlerin Lewis yapılarını çiziniz.

20.88 Eskiden HO_3 radikali, atmosferdeki OH radikallerinin geçici kaynağı olarak düşünülmüştü. Bu türlerin Lewis yapılarını çiziniz.

20.89 Hava durumu ve iklim arasındaki fark nedir? Washington D.C.'nin doğu kıyılarından Güney eyaletlerine kadar olan bölgeye 2010 yılının kış aylarında rekor sayıda kar düşmüştür. Bu vaka küresel ısınmaya, karşı bir delil olarak alınabilir mi? Küresel ısınmanın gerçekten sorumlu olabileceği bir olay önerebilirmisiniz?

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

20.90 Birleşik Devletlerde bir yolcu arabasının ürettiği yıllık ortalama karbon dioksit üretimini (kg olarak) hesaplayınız.

20.91 Aşağıdakiler stratosferde yaygın olan tepkimelerdir:

(a) $NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + O(g)$

(b) $N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + O(g)$

(c) $H_2(g) + O(g) \longrightarrow OH(g) + H(g)$

(d) $CH_4(g) + O(g) \longrightarrow OH(g) + CH_3(g)$

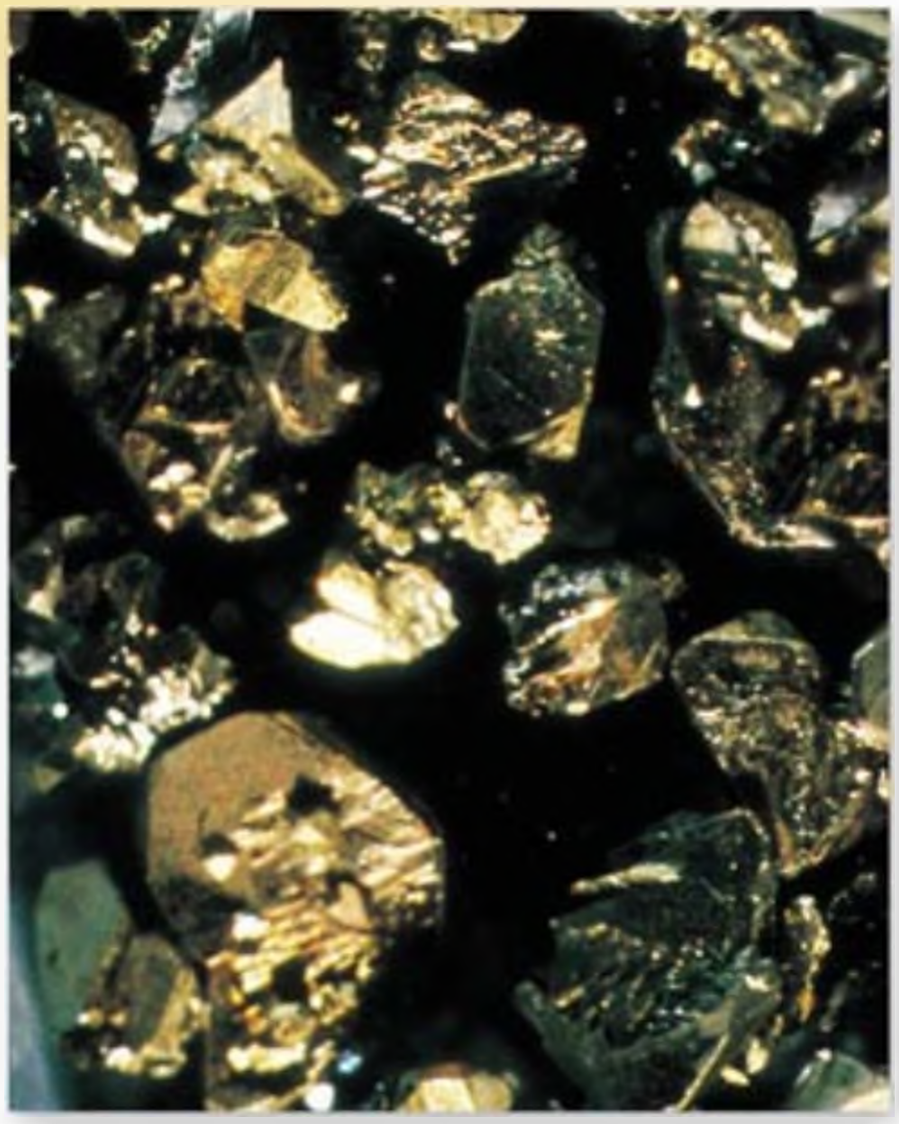
Öncelikle, hesaplama yapmadan her bir tepkimenin ekzotermik mi veya endotermik mi olduğunu tahmin ediniz. Daha sonra tepkimelerin ΔH° değerlerini hesaplayınız, tahminleriniz ve hesapladığınız değerleri yorumlayınız.

Alıştırmaların Cevapları

20.1 $1,12 \times 10^3$ nm. **20.2** H_2O. **20.3** $1,2 \times 10^{-6}$ mol/L.

Bölüm 21

Metalurji ve Metaller Kimyası



Taç eteri olarak adlandırılan bir organik bileşiğin sodyum katyonu kompleksi ve sodyum anyonundan oluşan tuz kristalleri.

Bölüm Başlıkları

21.1 Metallerin Bulunuşu

21.2 Metalurjik Süreçler

21.3 Elektriksel İletkenliğin Band Kuramı

21.4 Metalik Özelliklerde Periyodik Eğilimler

21.5 Alkali Metaller

21.6 Toprak Alkali Metaller

21.7 Alüminyum

Toplu Bakış

- Önce çeşitli metalleri içeren cevherlerin oluşumunu inceleyeceğiz. (21.1)
- Sonra cevher hazırlamadan başlayarak metallerin üretimine kadar işlem basamaklarını inceleyeceğiz. Daha çok, demir metalurjisine ve çelik üretimine odaklanacağız. Ancak, bazı metal saflaştırma yöntemlerini de inceleyeceğiz. (21.2)
- Ardından katıların özelliklerini ve band kuramının iletkenler (metaller) ve yalıtkanlar arasındaki farkı nasıl açıkladığını göreceğiz. Daha sonra yarı iletkenlerin özgül özelliklerini inceleyeceğiz. (21.3)
- Metalik özelliklerdeki periyodik eğilimlere kısaca göz atacağız. (21.4)
- Alkali metallerden sodyum ve potasyumu tartışarak bunların özellikleri, bileşikleri ve kullanım alanları üzerine yoğunlaşacağız. (21.5)
- Toprak alkali metallerden magnezyum ve kalsiyumu tartışarak bunların özellikleri, bileşikleri ve kullanım alanları üzerine yoğunlaşacağız. (21.6)
- Son olarak 3A Grubu metali alüminyumun elde edilmesi, özellikleri, bileşikleri ve kullanım alanlarını inceleyeceğiz. (21.7)

Buraya kadar çoğunlukla kimyasal bağ kuramları, moleküller arası kuvvetler, kimyasal tepkime hızları ve mekanizmaları, denge, termodinamik yasaları ve elektrokimyanın temel ilkeleri üzerinde durduk. Bu konuların kavranması için baş grup metal elementleri ve bunların bileşiklerinin incelenmesi gerekir.

Metal üretimi ve kullanımı insanlık tarihinin erken dönemlerine kadar uzanır. Örneğin arkeologlar, Sri Lanka tarihi yerleşimlerinde MS ilk bin yıla ait çelik üretim fırınlarını ve bunları çalıştırmak için muson rüzgarlarının kullanıldığına dair kanıtları bulmuşlardır. Bu fırınlar keskinliği ve dayanıklılığı bilinen destansı şam kılıçlarının yapıldığı çelik üretiminde yıllarca kullanılmıştır.

Bu bölümde baş grup metal elementlerinin çıkarılması, arındırılması ve saflaştırılması yöntemlerini inceleyerek bazı özelliklerine göz atacağız. Özellikle (1) metallerin bulunuşu ve üretimi (2) bazı bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (3) çağdaş toplumlarda kullanışları ve biyolojik sistemlerdeki rollerini vurgulayacağız.

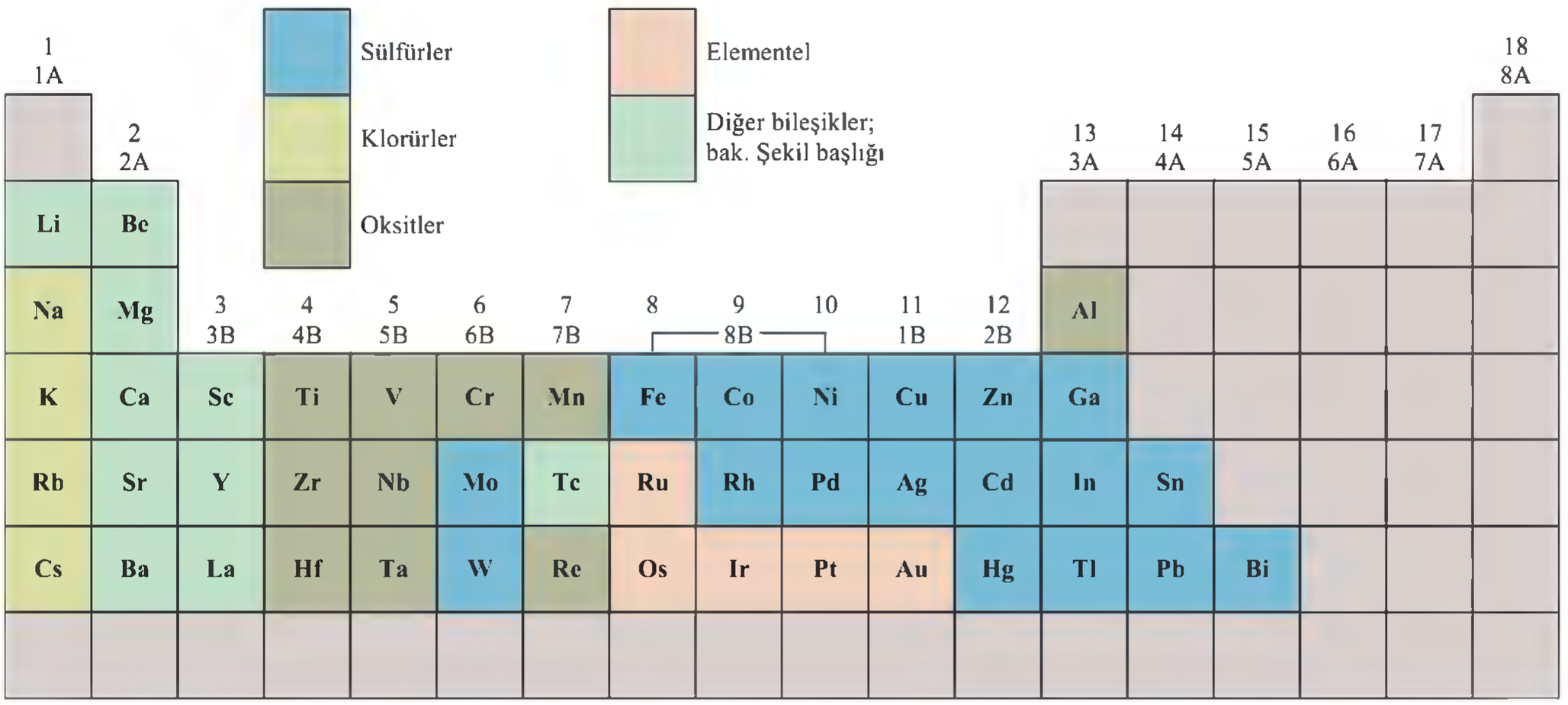
21.1 Metallerin Bulunuşu

Çoğu metaller minerallerinden elde edilirler. ***Mineral*** *bir kimyasal bileşim aralığında doğal olarak bulunan bir maddedir. Elde edilmek istenen bir metalin ekonomik üretimi için yeterince metal içeren mineral* ***cevher*** *olarak bilinir.* Çizelge 21.1'de başlıca mineral türleri, Şekil 21.1'de ise metallerin minerallerine göre sınıflandırılması verilmektedir.

Yer kabuğunda mineralleri halinde en çok bulunan metaller alüminyum, demir, kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum, titan ve mangandır (bak. s. 49). Deniz suyu, Na^{1}, Mg^{2+} ve Ca^{2+} gibi bazı metal iyonlarını içeren zengin bir metal iyonları kaynağıdır. Ayrıca okyanus dibinin engin alanları, başta mangan olmak üzere demir, nikel, bakır ve kobaltı kimyasal olarak birleşmiş halde içeren *mangan nodülleriyle* kaplıdır. (Şekil 21.2).

Çizelge 21.1 Başlıca Mineral Türleri

Tür	Mineraller
Elementel metaller	Ag, Au, Bi, Cu, Pd, Pt
Karbonatlar	$BaCO_3$ (viterit), $CaCO_3$ (kalsit, kireçtaşı), $MgCO_3$ (magnezit), $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomit), $PbCO_3$ (kerusit), $ZnCO_3$ (simitsonit)
Halojenürler	CaF_2 (florit), NaCl (halit), KCl (silvit), Na_3AlF_6 (kriyolit)
Oksitler	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (boksit), Al_2O_3 (korundum), Fe_2O_3 (hematit), Fe_3O_4 (magnetit), Cu_2O (kuprit), MnO_2 (pirolusit), SnO_2 (kasiterit), TiO_2 (rutil), ZnO (zinkit)
Fosfatlar	$Ca_3(PO_4)_2$ (fosfat kayası), $Ca_5(PO_4)_3OH$ (hidroksiapatit)
Silikatlar	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (beril), $ZrSiO_4$ (zirkon), $NaAlSi_3O_8$ (albit), $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ (talk)
Sülfürler	Ag_2S (arjentit), CdS (grinokit), Cu_2S (kalkosit), FeS_2 (pirit), HgS (sinnabar), PbS (galen), ZnS (sifalerit)
Sülfatlar	$BaSO_4$ (barit), $CaSO_4$ (anhidrit), $PbSO_4$ (anglesit), $SrSO_4$ (selestit), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomit))



Şekil 21.1 *Metaller ve çok bilinen mineralleri. Lityum spodumen'de ($LiAlSi_2O_6$) bulunur, berilyum ise beril'de bulunur (bak. Çizelge 21.1). Diğer toprak alkali metaller ise karbonat ve sülfat minerallerinde bulunurlar. Sc, Y, ve La mineralleri fosfatlardır. Bazı metallerin birden fazla önemli mineralleri vardır. Örneğin demir, sülfürlerinden başka, demir oksitleri halinde hematit (Fe_2O_3) ve magnetit (Fe_3O_4) olarak bulunur; alüminyum, oksit dışında, beril'de bulunur. Teknesyum (Tc) yapay bir elementtir.*



Şekil 21.2 *Okyanus dibinde mangan yumruları.*

21.2 Matalurjik İşlemler

Metalurji, *metalleri cevherlerinden ayırma ve alaşım oluşturma bilim ve teknolojisidir.* ***Alaşım,*** *iki ya da daha çok metalin veya metal ya da metallerin bir veya daha çok ametal ile katı çözeltisidir.*

Bir metalı cevherinden elde etmenin üç ana basamağı: (1) cevher hazırlama, (2) metal üretimi ve (3) metalın saflaştırılması basamaklarıdır.

Cevher Hazırlama

Cevher hazırlamada ilk işlem, elde edilmek istenilen mineralin, *gang* işlemi denilen işlemle ham maddeden(sıklıkla kil ve silikat mineralleri) ayırılmasıdır. Bu tür ayırmaları gerçekleştirmenin başarılı bir yöntemi *yüzdürmedir(flotasyon)*. Bu işlemde ince halde öğütülen cevher yağ ve deterjan içeren suya aktarılır. Karışım daha sonra köpüklendirilmek üzere karıştırılır ya da karışıma hava üflenir. Yağ seçimli olarak mineral taneciklerini sararak üstteki köpük tabakasına doğru sürüklerken gang dibe çöker. Daha sonra köpük üstten süpürülerek alınır ve mineral tanecikleri çöktürüldükten sonra kurutulur.

Bir diğer fiziksel ayırma işleminde ise bazı minerallerin manyetik özelliklerinden yararlanır. ***Ferromanyetik*** *metaller mıknatıs tarafından kuvvetle çekilirler.* Magnetit minerali (Fe_3O_4), kuvvetli bir elektromıknatıs kullanılarak gangdan ayrılabilir. Bir diğer ferromagnetik metal ise kobalttır.

Altın ve gümüş gibi soy metaller siyanür iyonlarıyla cevherden özütlenebilirler (bak. Kesim 22.3)

Cıva bazı metallerle amalgamlar oluşturur. ***Amalgam,*** *cıvanın metal ya da metallerle alaşımıdır.* Bu nedenle cıva, cevherlerden metal özütlenmesi işleminde kullanılabilir. Cıva, bir cevherdeki altın ve gümüşü sıvı amalgam oluşturarak çözer ve cevherin geri kalanından kolayca ayrılamasını sağlar.

Çizelge 21.2 Bazı Yaygın Metallerin İndirgenme Yöntemleri

	Metal	İndirgenme Yöntemi
Metal aktifliği azalır ↓	Lityum, sodyum, magnezyum, kalsiyum	Erimiş klorürlerin elektrolitik indirgenmesi
	Alüminyum	Susuz oksitin elektrolitik indirgenmesi (kriyolitte erimiş)
	Krom, mangan, titanyum, vanadyum, demir, çinko	Metal oksitlerin daha elektropozitif bir metal ya da kok ve karbon monoksit ile indirgenmesi
	Cıva, gümüş, platin, bakır, altın	Bu metaller elementel (bileşikleri halinde değil) olarak bulunur ya da sülfürlerinin kavrulmasıyla elde edilirler

Metal Üretimi

Metaller bileşiklerinde her zaman pozitif yükseltgenme basamaklarında olduklarından, serbest metal eldesi bir indirgeme işleminden ibaret olur. Bunun için cevher öncelikle indirgenmeye daha uygun bir hale dönüştürülmelidir. Örneğin cevher uçucu safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla ve aynı zamanda karbonat ve sülfürlerin kolayca saf metallere indirgenebilecek oksitlere dönüştürülmesi için *kavrulabilir*:

$$CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$$
$$2PbS(k) + 3O_2(g) \longrightarrow 2PbO(k) + 2SO_2(g)$$

Bu son eşitlik, sülfürlerin oksitlere dönüştürülmesi işleminin, kötü şöhretli bir hava kirletici olan kükürt dioksitin ana kaynağı olduğunu göstermektedir (s.919).

Saf metalin bileşiği indirgemeyle nasıl elde edileceği o metalin standart indirgenme potansiyeline bağlıdır (bak. Çizelge 18.1). Çizelge 21.2 bazı metallerin indirgenmesi için uygulanabilecek olan işlemleri göstermektedir. Günümüzde en önemli metalurjik işlemler, *yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen* ***pirometalurji***dir. Bu işlemlerde indirgeme olayı kimyasal ya da elektrolitik olarak yapılabilir.

Kimyasal İndirgeme

Daha elektropozitif bir metali, elektropozitifliği az olan bir metalin bileşiğinden ayırması için, indirgeme reaktifi olarak yüksek sıcaklıkta kullanabiliriz:

Daha elektropozitif metal daha negatif standart indirgenme elektrot potansiyeline sahiptir (bak. Çizelge 18.1)

$$V_2O_5(k) + 5Ca(s) \longrightarrow 2V(s) + 5CaO(k)$$
$$TiCl_4(g) + 2Mg(s) \longrightarrow Ti(k) + 2MgCl_2(s)$$
$$Cr_2O_3(k) + 2Al(k) \longrightarrow 2Cr(s) + Al_2O_3(k)$$
$$3Mn_3O_4(k) + 8Al(k) \longrightarrow 9Mn(s) + 4Al_2O\ (k)$$

Bazen, tungsten (VI) oksitten metalik tungsten (ampüllerde kullanılır) üretiminde olduğu gibi moleküler hidrojen bile indirgeme reatifi olarak kullanılabilir:

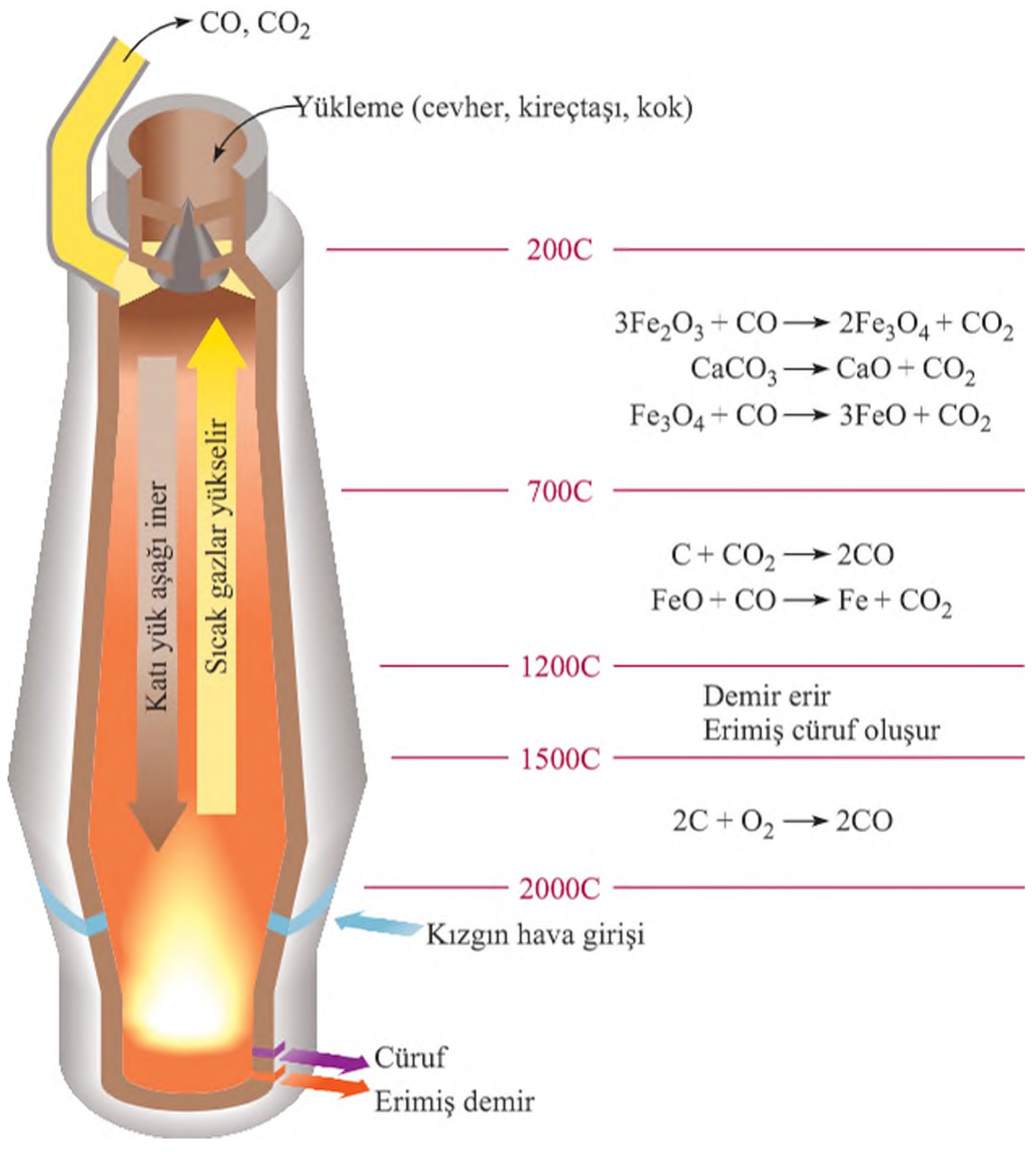
$$WO_3(k) + 3H_2(g) \longrightarrow W(k) + 3H_2O(g)$$

Elektrolitik İndirgeme

Elektrolitik indirgeme sodyum, magnezyum ve alüminyum gibi çok elektropozitif metaller için uygundur. İşlem çoğunlukla eritilmiş metal oksit ya da metal halojenürler üzerinde gerçekleştirilir:

$$2MO(s) \longrightarrow 2M\ (\text{katotta}) + O_2\ (\text{anotta})$$
$$2MCl(s) \longrightarrow 2M\ (\text{katotta}) + Cl_2\ (\text{anotta})$$

Bu özel işlemler bu bölümde daha sonra açıklanacaktır.



Şekil 21.3 *Yüksek fırın. Demir cevheri, kireç taşı ve kok üstten yüklenir. Demir, cevherden karbonla indirgenerek elde edilir.*

Demir Metalurjisi

FeS_2'den demir üretimi SO_2 oluşumu ve asit yağmurlarına yol açar (bak. Kesim 20.6).

Demir yer kabuğunda pirit (FeS_2), siderit ($FeCO_3$),hematit (Fe_2O_3) ve magnetit (Fe_3O_4, genellikle $FeO{\cdot}Fe_2O_3$ biçiminde gösterilir) gibi bir çok mineralde bulunur. Bunlar içinde özellikle hematit ve magnetit demir üretimi için daha uygundur. Demirin metalurjik olarak işlenmesi bu minerallerin karbonla (kok olarak) yüksek fırında kimyasal yolla indirgenmesini kapsar (Şekil 21.3). Zenginleştirilmiş demir cevheri, kireç taşı($CaCO_3$) ve kok üstten fırına yüklenir. Fırın tabanından kavurucu hava yukarıya doğru basılır ve *yüksek fırın* adı buradan gelir. Oksijen gazı koktaki karbonla daha çok karbon monoksit olmak üzere bir miktarda karbon dioksit oluşturur. Bu tepkimeler oldukça ekzotermiktir ve sıcak CO ve CO_2 gazları yükseldikçe, farklı sıcaklık bölgelerinde demir oksitlerle Şekil 21.3'te gösterilen tepkimeleri verir. Demir üretiminde kilit adımlar şunlardır:

$$3Fe_2O_3(k) + CO(g) \longrightarrow 2Fe_3O_4(k) + CO_2(g)$$
$$Fe_3O_4(k) + CO(g) \longrightarrow 3FeO(k) + CO_2(g)$$
$$FeO(k) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

Cevherdeki safsızlıklar ile eriyik karışımı oluşturarak safsızlıkların kolayca uzaklaştırılmasında kullanılan $CaCO_3$ ve diğer bileşikler, *artıkan* olarak adlandırılır.

Kireç taşı fırında şöyle bozunur:

$$CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$$

Daha sonra, kalsiyum oksit demirdeki başlıca safsızlıklar olan kum (SiO_2) ve alüminyum oksitle (Al_2O_3) aşağıdaki tepkimeleri verir:

$$CaO(k) + SiO_2(k) \longrightarrow CaSiO_3(s)$$
$$CaO(k) + Al_2O_3(k) \longrightarrow Ca(AlO_2)_2(s)$$

Kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat karışımı fırın sıcaklığında erimiş halde kalır ve *cüruf* olarak adlandırılır.

Cevher fırın tabanına doğru ilerledikçe büyük bir bölümü demire indirgenmiş olur. Fırının alt bölümlerindeki sıcaklık saf olmayan demirin erime noktasının üzerinde olduğundan daha alt seviyedeki erimiş demir toplama kaplarına doğru itilir. Daha düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle cüruf erimiş demirin üstünde bir tabaka oluşturur ve Şekil 21.3'te gösterildiği gibi bu düzeyden alınır.

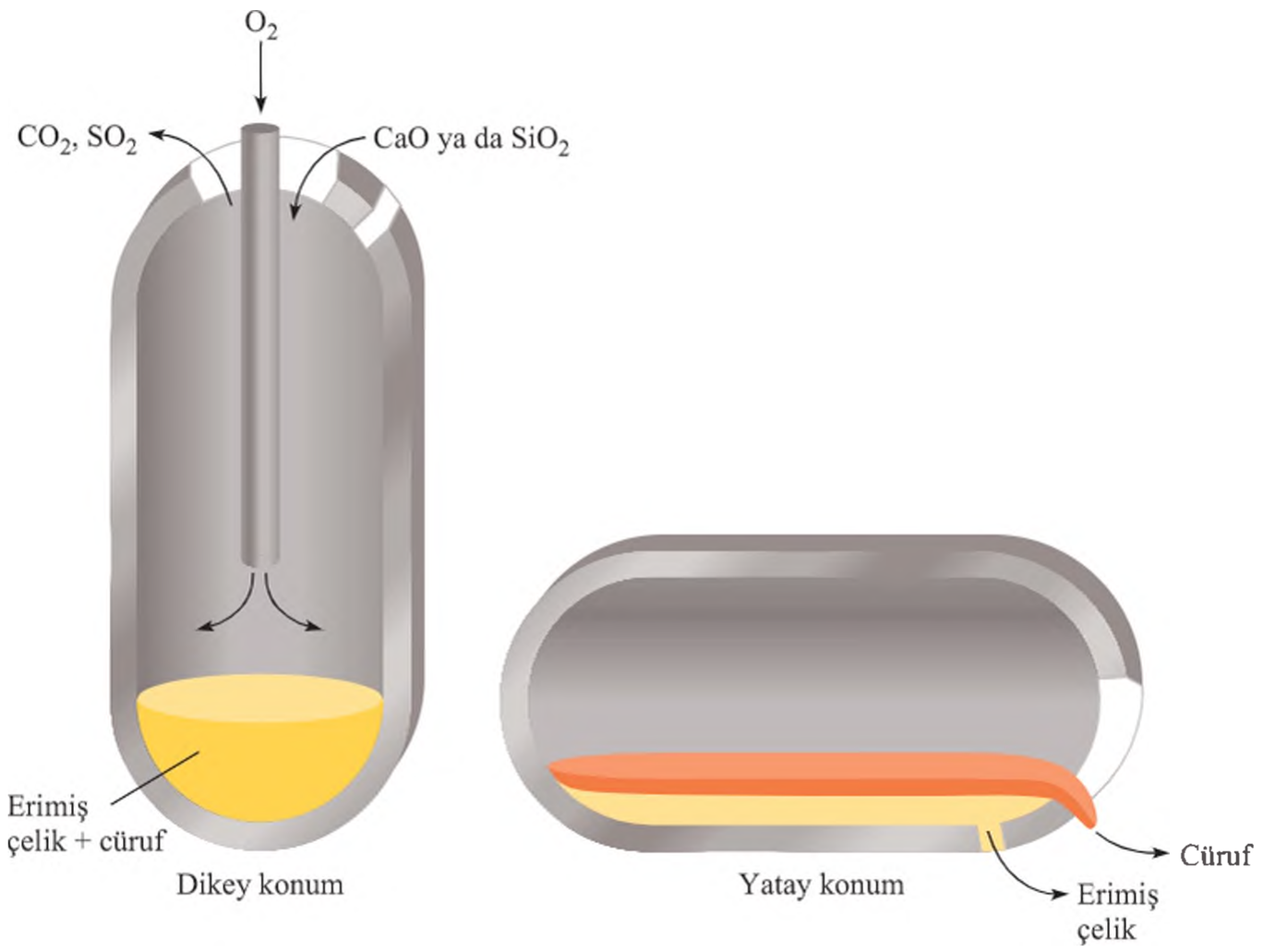
Bu yolla elde edilen demir pek çok safsızlıklar içerir ve buna *pik demir* denir. Bu demir, % 5'ten çok karbon ve bir miktar silisyum, fosfor, mangan ve kükürt içerebilir. Bu safsızlıkların bir bölümü silikat ve fosfat minerallerinden gelirken karbon ve kükürt koktan gelir. Pik demir tanecikli ve kırılgandır. Göreceli olarak düşük erime noktasına sahiptir (1180 °C dolayında) ve bu nedenle eritilip çeşitli biçimlerde kalıplanabilir. *Dökme demir* de denilmesinin nedeni budur.

Çelik Üretimi

Çelik üretimi en önemli metal endüstrilerinden biridir. Birleşek Devletler'de yıllık çelik tüketimi 100 milyon tonun üzerindedir. Çelik yüzde 0,03-1,4 arasında karbonla birlikte değişen miktarlarda diğer elemenleri içeren demir alaşımıdır. Geniş kullanım alanı sağlayan elverişli özellikleri, çeliğin kimyasal bileşimine ve özel bir çelik türünün ısıl işlenmesine bağlıdır.

Demir üretimi esas olarak bir indirgeme işlemiyken (demir oksitlerin metalik demire dönüştürülmesi), demirin çeliğe dönüştürülmesi temel anlamda, istenmeyen safsızlıkların oksijen gazı ile tepkimeye sokularak giderildiği bir yükseltgeme işlemidir. Çelik yapımında kullanılan bir kaç yöntemden biri *temel oksijen işlemidir*. Kolay işlem olması ve büyük ölçekli (yüzlerce ton) dönüşümler için kısa süre (20 dakika dolayında) gerektirmesi nedeniyle temel oksijen işlemi günümüz çelik üretiminde açık ara en yaygın yöntemdir.

Şekil 21.4 temel oksijen işlemini göstermektedir. Yüksek fırından gelen erimiş demir dikey silindirik bir kaba aktarılır. Su soğutmalı bir boru yardımıyla erimiş meta-



Şekil 21.4 *Çelik üretiminde temel oksijen işlemi. Tipik bir silindir 100 ton dökme demir kapasitesindedir.*

Şekil 21.5 *Çelik üretimi.*



lin üzerine basınçlı oksijen verilir. Bu koşullarda, karbon gibi mangan, fosfor ve silisyum da oksitlerine dönüşür. Bu oksitler daha sonra uygun arıtıcılarla (örneğin CaO ya da SiO_2) cüruf oluşturmak üzere tepkime verirler. Arıtıcı türü demirin bileşimine göre seçilir. Eğer ana safsızlıklar silisyum ve fosfor ise, demire CaO gibi bazik bir arıtkan ilave edilir:

$$SiO_2(k) + CaO(k) \longrightarrow CaSiO_3(s)$$
$$P_4O_{10}(s) + 6CaO(k) \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2(s)$$

Diğer yandan eğer ana safsızlık mangan ise, cüruf oluşturmak için SiO_2 gibi asidik bir arıtkan gerekir:

$$MnO(k) + SiO_2(k) \longrightarrow MnSiO_3(s)$$

Bu erimiş çelikten aralıklarla numune alınır. İstenen karbon ve diğer safsızlık oranlarına ulaşıldığında, silindirik kap yatay duruma getirilerek erimiş çelik boşaltılır (Şekil 21.5).

Çeliğin özellikleri sadece onun kimyasal bileşimine değil, aynı zamanda uygulanan ısıl işleme de bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda çelikteki demir ve karbon *sementit* denilen demir karbür, Fe_3C, oluşturmak üzere birleşirler:

$$3Fe(k) + C(k) \rightleftharpoons Fe_3C(k)$$

İleri doğru tepkime endotermiktir ve bu yüzden yüksek sıcaklıklarda sementit oluşumu daha baskındır. Sementit içeren çelik yavaş yavaş soğutulduğunda başlangıçtaki denge sola doğru kayar ve karbon, çeliğe gri bir renk veren küçük grafit tanecikleri halinde ayrılır (sementitin oda sıcaklığında çok yavaş bozunması da söz konusudur). Eğer çelik hızla soğutulursa, dengeye ulaşılamaz ve karbon büyük ölçüde sementit, Fe_3C halinde kalır.Sementit içeren çelik açık renklidir ve grafit içeren çelikten daha sert ve daha kırılgandır.

Çeliğin bazı uygun sıcaklıklara kısa bir süre ısıtılarak hızla soğutulması, istenen mekanik özelliklerin kazandırılması için yapılan ve "tavlama" olarak bilinen bir işlem-

Çizelge 21.3 Çelik Türleri

Tür	Bileşim (Kütlece Yüzde)*								Kullanım Alanları
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Diğer	
Düz	1,35	1,65	0.04	0,05	0,06	—	—	Cu (0,2–0,6)	Levha ürünler, alet edevat
Yüksek-dirençli	0,25	1,65	0.04	0,05	0,15–0,9	0,4–1,0	0,3–1,3	Cu (0,01–0,08)	İnşaat, buhar türbini
Paslanmaz	0,03–1,2	1,0–10	0,04–0,06	0,03	1–3	1–22	4,0–27	—	Mutfak gereçleri, traş bıçakları

*Aralık verilmeyen tek rakam, mevcut maddenin maksimum miktarını gösterir.

dir. Bu yolla grafit ve sementit halinde bulunan karbon oranı büyük ölçüde değiştirilebilir. Çizelge 21.3 çeşitli çelik türlerinin bileşimlerini, özelliklerini ve kullanım alanlarını göstermektedir.

Metallerin Saflaştırılması

İndirgemeyle elde edilen metallerden safsızlıkların giderilmesi için genellikle ek işlemlere gerek duyulur. Bu saflaştırmanın derecesi kuşkusuz metalin nerede ve nasıl kullanılacağına bağlıdır. Yaygın olarak kullanılan üç saflaştırma işlemi: damıtma, elektroliz ve bölgesel arıtma işlemidir.

Damıtma

Cıva, magnezyum ve çinko gibi düşük kaynama noktasına sahip metaller, diğer metallerden ayrımsal damıtmayla ayrılabilir. Ayrımsal damıtmanın iyi bilinen bir yöntemi nikel saflaştırmasında kullanılan *Mond*[1] *işlemidir*. Bu yöntemde, saf olmayan nikel metali üzerinden 70 °C dolayında karbon monoksit gazı geçirilir ve meydana gelen oldukça zehirli ve uçucu bir madde olan tetrakarbonilnikel (k.n. 43°C) uçuculuğu az olan safsızlıklardan damıtma ile ayrılır:

$$Ni(k) + 4CO(g) \longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

Daha sonra saf metalik nikel, $Ni(CO)_4$ bileşiği 200°C'de ısıtılarak elde edilir:

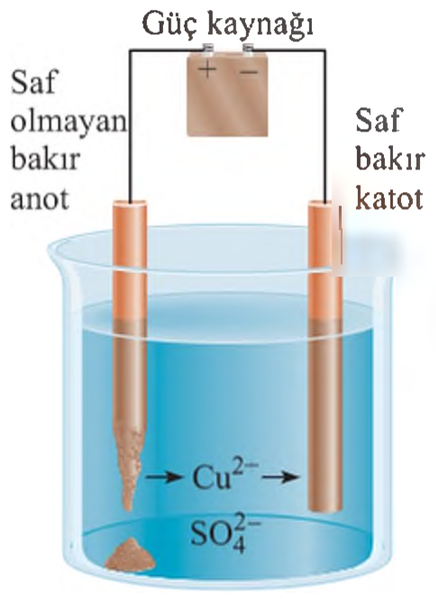
$$Ni(CO)_4(g) \longrightarrow Ni(k) + 4CO(g)$$

Yukarıda açığa çıkan karbon monoksit yeniden çevrime verilerek tekrar kullanılır.

Elektroliz

Elektroliz bir başka saflaştırma tekniğidir. Çinko, demir, gümüş ve altın gibi safsızlıklar içeren bakır sülfürün kavrulmasıyla, bakır metali elde edilir. Elektrolit olarak Cu^{2+} iyonları içeren sülfürik asit çözeltisindeki elektropozitif metaller, saf olmayan bakırın anot ve *saf* bakırın katot olarak görev yaptığı bir elektrolizle uzaklaştırılır(Şekil 21.6). Tepkimeler şöyledir:

$$\text{Anot (yükseltgenme):} \quad Cu(k) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2e^-$$
$$\text{Katot (indirgenme):} \quad Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$$



Şekil 21.6 *Bakırın elektrolitik saflaştırılması.*

[1]Ludwig Mond (1839–1909). Alman asıllı İngiliz kimyacı. Mond endüstri kimyasına önemli katkılarda bulunmuştur. Nikelin, uçucu $Ni(CO)_4$ bileşiğine dönüştürülerek saflaştırılması yöntemi, metale "kanat takmak" olarak nitelendirilmiştir.



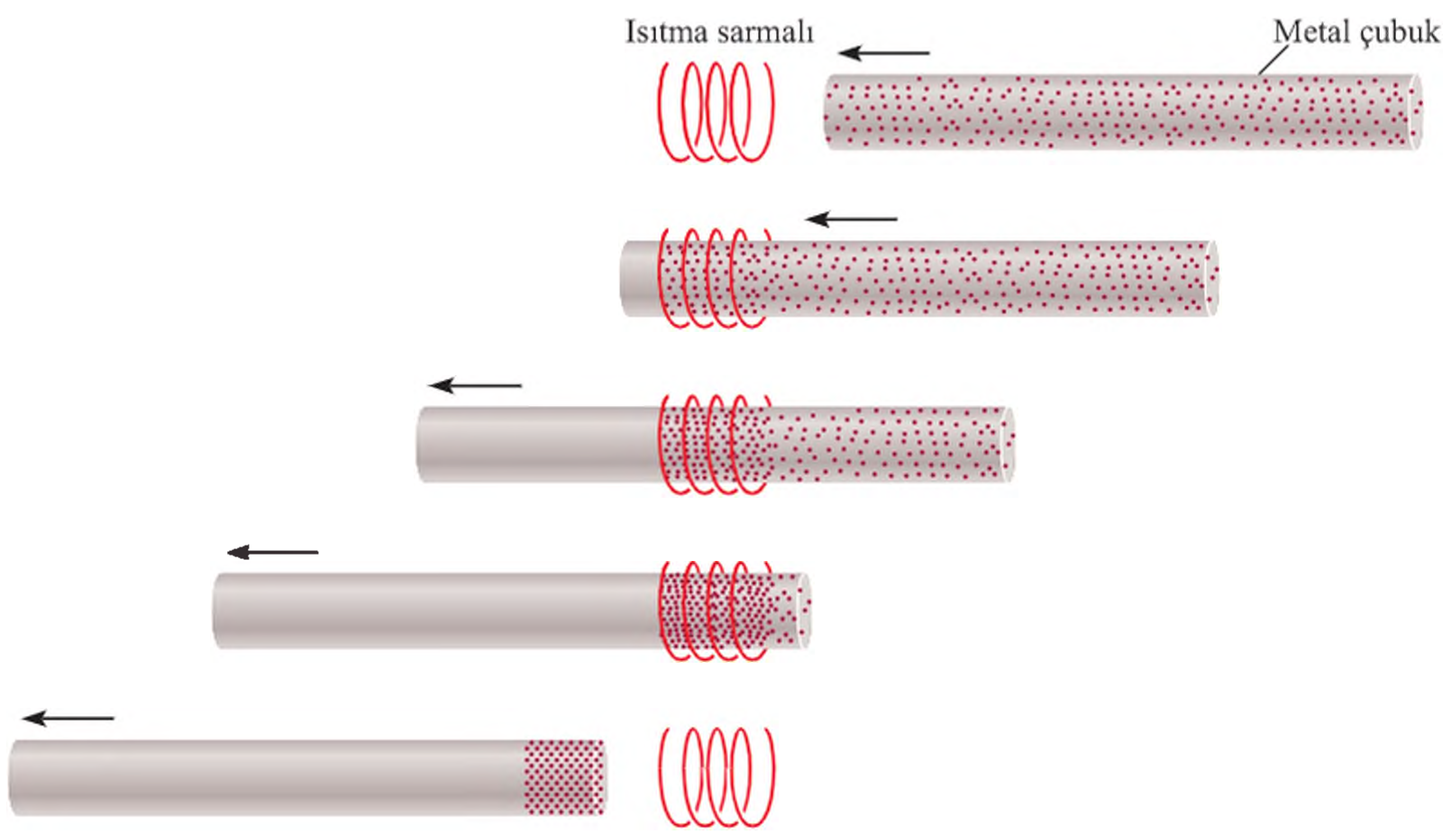
Şekil 21.7 *Elektrolitik arıtma işleminde bakır katotlar kullanılır.*

Bakır anottan ayrılan metal safsızlıklar değerli yan ürünlerdir ve satışları elektroliz için harcanan elektrik masrafını genellikle karşılar.

Demir ve çinko gibi reaktif metaller de bakır anotta yükseltgenirler ve çözeltiye Fe^{2+} ve Zn^{2+} iyonları olarak geçerler, ancak bunlar katotta indirgenmezler. Altın ve gümüş gibi daha az elektropozitif metaller anotta yükseltgenmezler. Sonunda, bakır anot çözündükçe bu metaller hücrenin dibine çökerler. Böylece, bakır elektroliz işlemiyle anottan katoda doğru aktarılır. Bu yöntemle elde edilen bakır % 99,5'in üzerinde saflığa sahiptir (Şekil 21.7).

Bölgesel Arıtma

Çok saf metal elde etmekte sık kullanılan bir diğer yöntem bölgesel arıtma işlemidir. Bu işlemde bir miktar safsızlık içeren metal çubuk, metali eriten bir elektriksel ısıtma sarmalından geçirilir (Şekil 21.8). Safsızlıkların çoğu erimiş metalde çözünür. Metal çubuk ısıtma sarmalından çıktıkça soğur ve saf metal kristallenir. Safsızlıklar hala ısıtma sarmalında bulunan erimiş metal bölümündedir (Bu işlem tıpkı deniz suyunun



Şekil 21.8 *Metallerin saflaştırılmasında bölge-arıtma tekniği. Üstten aşağıya: saf olmayan metal çubuk ısıtma sarmalı boyunca yavaş yavaş ilerler. Metal çubuk ilerledikçe, safsızlıklar erimiş metal bölgesinde çözünürler, saf metal erimiş bölgenin önünde kristallenir.*

donmasıyla ayrılan katının saf su olmasına benzer. Bölgesel arıtmada ise sıvı metal çözücü olarak, safsızlıklar ise çözünen olarak rol oynarlar). Safsızlıklar erimiş bölgede uca doğru taşındıkça safsızlık derişimi artar, çubuğun ucuna gelindiğinde ise soğumasına izin verilerek bu bölge kesilir. Bu işlemin defalarca tekrarlanmasıyla yüzde 99,99 saflıkta metal üretir.

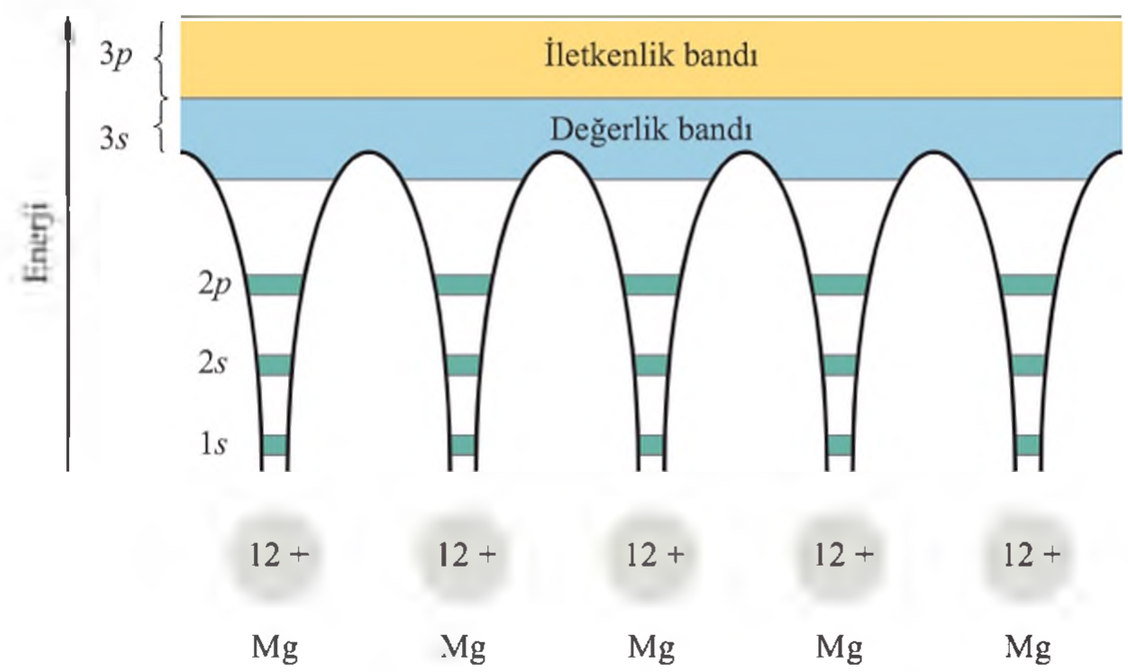
21.3 Elektriksel İletkenliğin Band Kuramı

Kesim 11.6'da metallerin ısı ve elektriği iletebilmesinin molekül orbital kuramıyla açıklanabildiğini görmüştük. Metallerin iletkenlik özelliklerinin daha iyi anlaşılması için kuantum mekaniği bilgilerimizi de kullanmalıyız. Metalik bağların incelemesinde kullanacağımız model ***band kuramıdır*** ve buna göre *delokalize elektronlar, moleküler orbitallerin örtüşmesiyle oluşan "bandlar"da serbestçe hareket ederler.* Band kuramını yarı iletken elementlere de uygulayacağız.

İletkenler

Metaller yüksek elektriksel iletkenlikleriyle nitelendirilirler. Örneğin magnezyumu ele alalım. Mg'un elektron dağılımı [Ne]$3s^2$ olup buna göre her atomun 3s orbitalinde iki elektron vardır. Bir metalik kristalde atomlar sık istiflenmişlerdir. Bu nedenle her magnezyum atomunun enerji düzeyi, orbital örtüşmesinin sonucu olarak en yakın komşu tarafından etkilenir. Bölüm 10'da molekül orbital kuramı bağlamında, iki atom orbitalinin etkileşimiyle bir bağlayıcı ve bir karşıt bağlayıcı molekül orbitali oluşumuna yol açtığını gördük. Küçük bir magnezyum parçacığında bile magnezyum atomlarının sayısı muazzam miktarda olduğundan (10^{20} atom mertebesinde), bunların oluşturduğu molekül orbitaller de muazzam düzeydedir. Bu molekül orbitalleri enerji ölçeğinde o kadar yakın konumlanmışlardır ki, bunların "band" olarak tanımlaması uygun olmaktadır (Şekil 21.9). Bu sık istifli *dolu* enerji düzeyleri, *değerlik bandını* oluşturur. Enerji düzeylerinin boş olan üst yarısı 3*p* orbitallerinin örtüşmesiyle oluşan dekolalize molekül orbitalleridir. Bu *boş* enerji düzeyleri setine *iletkenlik bandı* denir.

Bir metal kristalini, delokalize değerlik elektronları denizine daldırılmış pozitif iyonlar düzeneği olarak canlandırabiliriz (bak. Şekil 11.30). Bu delokalizasyondan doğan büyük kohezif kuvvet, kısmen metallerin dayanıklığından sorumludur. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik olduğundan, bir elektronu değerlik bandından iletkenlik bandına uyarmak için gereken enerji miktarı ihmal edilebilir düzeyde-



Şekil 21.9 *Magnezyumda iletkenlik bandlarının oluşumu. 1s, 2s ve 2p orbitalindeki elektronlar her bir Mg atomunun üzerinde lokalize olur. Ancak, 3s ve 3p orbitalleri örtüşerek delokalize molekuler orbitalleri oluşturur. Bu orbitallerdeki elektronlar metal içinde serbestçe hareket ederler ve metalin elektriksel iletkenliğini sağlarlar.*



Şekil 21.10 *Bir metalin, yariiletkenin ve yalıtkanın değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji boşluklarının karşılaştırılması. Bir metalde neredeyse böyle bir boşluk yoktur. Yarıilitkende enerji boşluğu küçüktür. Bir yalıtkanda ise, bu boşluk bir elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılmasını zorlaştıracak kadar büyüktür.*

dir. İletkenlik bandı elektron açısından boş olduğu için elektron metal içinde serbestçe hareket edebilir. Metalleri iyi ***iletken*** yapan, yani *elektrik akımını iletebilme özelliğine sahip kılan* bu serbest hareket sistemidir.

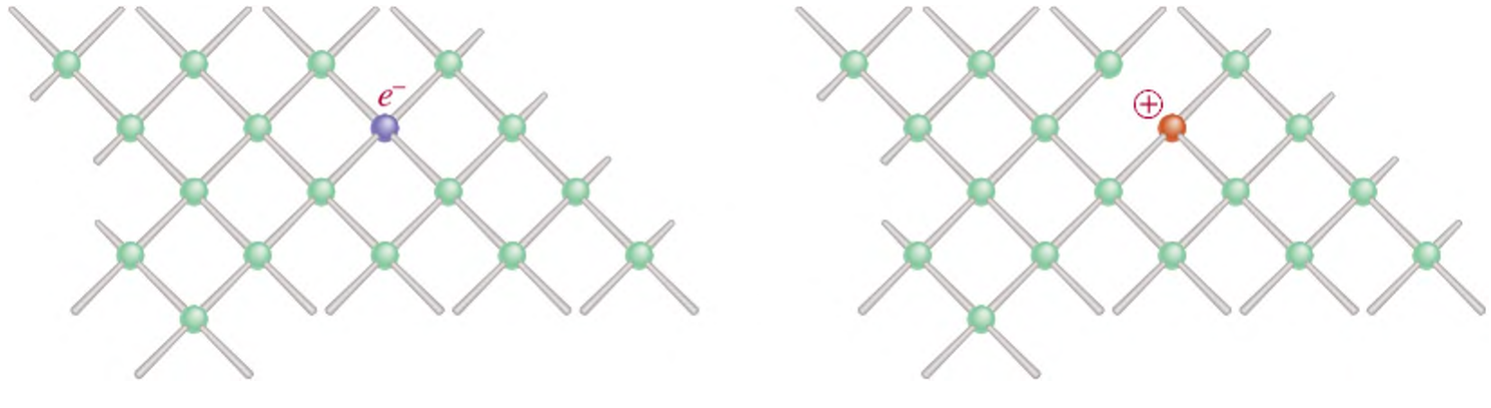
Neden tahta ve cam gibi maddeler elektriği metaller gibi iletmez? Şekil 21.10 bu soruya bir yanıt sağlar. Temelde bir katının elektriksel iletkenliği enerji bandlarının konumuna ve doluluk haline bağlıdır. Magnezyumda ve diğer metallerde değerlik bandları ile iletkenlik bandları bitişiktir ve bu nedenle bu metaller kolaylıkla iletkenlik görevini yerine getirirler. Öte yandan tahta ve camda değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki aralık bir metalde olduğundan önemli ölçüde daha büyüktür. Sonuç olarak bir elektronu iletkenlik bandına uyarmak daha çok enerji gerektirir. Bu enerji sağlanmadan elektronlar serbestçe hareket edemez. Bu yüzden bu tür maddeler ***yalıtkandırlar*** *ve elektriksel iletken olarak etkin değildirler.*

Yarı İletkenler

Bazı elementler **yarı iletkendirler** yani *normal olarak iletken değildirler fakat sıcaklık arttıkça ya da az miktarlarda diğer elementler katılınca elektriği iletirler.* Özellikle 4A Grubu elementlerinden silisyum ve germanyum bu işe uygundur. Son zamanlarda elektronik donanımların minyatürleşmesine yol açarak, elektronik endüstrisinde devrim yaratan transistör ve güneş pillerinde yarı iletkenlerin kullanımı bu alanda anılması gereken iki önemli uygulamadır.

Bu katılarda dolu ve boş bandlar arasındaki enerji eşiği yalıtkanlardakinden çok küçüktür (bak. Şekil 21.10). Eğer elektronları değerlik bandından iletkenlik bandına uyarmak için gereken enerji sağlanırsa, katı iletken hale gelir. Bu davranışın metal davranışın tersi olduğuna dikkat ediniz. Bir metalin iletme yeteneği sıcaklığın artmasıyla *azalır* yüksek sıcaklıklarda atomların titreşiminin artması elektron akışını engeller.

Bir elementin yarı iletkenliği ***doplama*** denilen, bu elemente belirli safsızlıkların katılmasıyla da artabilir. Katı silisyuma eser miktarda bor ya da fosfor eklendiğinde neler olacağına bakalım. (Her bir milyon Si atomundan sadece 5 kadarı B ya da P atomlarıyla yer değiştirecektir.) Katı silisyumun yapısı elmasınkine benzer; her Si atomu diğer dört Si atomuna kovalent bağlarla bağlanmıştır. Fosfor ($[Ne]3s^23p^3$) silisyumdan ($[Ne]3s^23p^2$) bir fazla değerlik elektronuna sahiptir ve bu yüzden silisyumla kovalent bağlar oluştuktan sonra geriye bir değerlik elektronu kalır (Şekil 21.11). Katıya bir voltaj uygulandığında bu fazla elektron fosfor atomundan ayrılabilir. Bu serbest elektron yapı içinde hareket edebilir ve iletim elektronu olarak görev yapar. Bu tür safsızlıklar ***verici(donor)*** safsızlıklar olarak bilinir, çünkü *iletkenlik elektronu sağlamaktadırlar. Verici safsızlıklar içeren katılara* ***n-tipi yarı iletkenler*** denir, burada *n* negatif yükü ("fazla" elektronun yükü) ifade eder.



(a) (b)

Şekil 21.11 *(a) Fosfor doplanmış bir silisyum kristali. (b) Bor doplanmış silisyum kristali. (a)'da negatif (b)'de pozitif merkez oluşumuna dikkat ediniz.*

Eğer silisyuma fosfor yerine bor eklenirse ters bir etki oluşur. Bor atomu üç değerlik elektronuna sahiptir ($1s^2 2s^2 2p^1$). Bu yüzden silisyum kristalındeki her bor atomu için bağ orbitalinde bir *boşluk* vardır. Yakın bir Si atomundan bu boş orbitale bir elektronun uyarılması mümkündür. Bu boşluğa elektronunu veren Si atomunda oluşan boşluk bir başka komşu Si atomunun elektronu tarafından doldurulur ve bu böyle sürer. Böylece kristal içinde elektronların bir yönde, boşlukların ya da "pozitif oyukların" ters yönde hareketiyle katı iletken hale gelir. *Elektron eksiği olan safsızlıklara* ***alıcı safsızlıklar*** denir. *Alıcı safsızlıklar içeren* yarı iletkenlere ***p-tipi yarı iletkenler*** denir. burada *p* pozitifi işaret etmektedir.

Hem *p*-tipi hem de *n*-tipi yarı iletkenlerde, değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji eşiği etkin biçimde düşmüştür ve bu nedenle elektronların uyarılması için sadece küçük miktarda enerji gerekir. Tıpik olarak bir yarı iletkenin iletkenliği söz konusu safsızlık atomlarının varlığında 100 000 kat dolayında artar.

Yarı iletken endüsrisindeki gelişme 1960'ların ilk yıllarında dikkate değer olmuştur. Günümüzde yarı iletkenler, televizyon ve radyodan, hesap makinelerine, bilgisayarlara kadar hemen her elektronik donanımın temel bileşenidir. Katı-hal aygıtlarının eski vakum-tüplü elektronik araçlara asıl üstünlüğü, bir silisyum "çip"in kurşun kalemin ucundaki bir silgi kesitinden daha büyük olmamasıdır. Bunun sonucu olarak hesap makineleri, mikroişlemciler gibi uzay yolculuğunda da özel önemi olan pek çok donanım cepte taşınabilir boyutlara küçülmüştür.

21.4 Metalik Özelliklerde Periyodik Eğilimler

Metaller parlak görünümlü olup oda sıcaklığında katıdırlar (cıva dışında), ısı ve elektriği iyi iletirler, dövülebilir ve çekilebilirler (levha ve tel haline gelebilirler). Şekil 21.12, A grubu ve 2B grubu metallerinin periyodik çizelgedeki konumlarını göstermektedir. (Geçiş metalleri 23. Bölümde ele alınacaktır). Şekil 9.5'te gördüğümüz gibi elementlerin elektronegatifliği periyotlar boyunca soldan sağa ve grup içinde aşağıdan yukarı artar. Metallerin metalik karakterleri ise ters yönde artar, yani periyotlarda sağdan sola ve grup içinde yukarıdan aşağıya artar. Metaller genel olarak düşük elektronegatifliğe sahip olduklarından, katyon oluşturma eğilimindedirler ve bileşiklerinde hemen hemen her zaman pozitif yükseltgenme basamaklarındadırlar. Bununla birlikte 2A Grubundaki berilyum ve magnezyum, 3A Grubu ve ötesindeki metaller, kovalent bağlı bileşikler de oluştururlar.

21.5, 21.6 ve 21.7 Kesimlerinde 1A Grubundan (alkali metaller) 2A Grubundan (toprak alkali metaller) ve 3A Grubundan seçilmiş (alüminyum) metallerinin kimyasını inceleyeceğiz.

1 1A																	18 8A
H	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						

Şekil 21.12 *A Grubu ve 2B Grubu metallerinin periyodik çizelgedeki konumları.*

21.5 Alkali Metaller

Grup olarak alkalı metaller (1A Grubu elementleri) bilinen en elektropozitif (ya da en az elektronegatif) elementlerdir. Bazıları Çizelge 21.4'te gösterilen pek çok benzer özellikler gösterirler. Elektron dağılımlarından bileşiklerinde bu elementlerin, +1 yükseltgenme basamağında olmalarını bekleriz. Çünkü bu durumda katyonları soy gazlarla aynı elektronik yapıdadır. Durum gerçekte de böyledir.

Alkali metaller düşük erime noktalarına sahiptirler ve bıçakla kesilebilecek kadar yumaşaktırlar (bak. Şekil 8.4). Bu metallerin hepsi de düşük istiflenme kapasiteli iç-merkezli kübik kristal yapısındadırlar (bak. Şekil 11.29). Metaller içinde en az yoğunluğa sahip olmalarının nedeni budur. Lityum bilinen en hafif metaldir.Alkali metaller kimyasal olarak oldukça aktif olduklarından. doğada asla elementel halde bulunamazlar; halojen, sülfat. karbonat ve silikat iyonlarıyla bileşik halinde bulunurlar. Bu kesimde 1A Grubunun iki üyesinin -sodyum ve potasyum kimyası ele alına-

Çizelge 21.4 Alkali Metallerin Özellikleri

	Li	Na	K	Rb	Cs
Değerlik elektron dağılımı	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Yoğunluk (g/cm^3)	0,534	0.97	0.86	1,53	1,87
Erime noktası (°C)	179	97,6	63	39	28
Kaynama noktası (°C)	1317	892	770	688	678
Atom yarıçapı (pm)	152	186	227	248	265
İyon yarıçapı (pm)*	78	98	133	148	165
İyonlaşma enerjisi (kJ/mol)	520	496	419	403	375
Elektronegatiflik	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
Standart indirgenme potansiyeli (V)[1]	−3,05	−2,71	−2,93	−2,93	−2,92

*M alkali metal atomudur ve M^+ onun katyonudur.
[1]Yarı tepkime M^+ (*suda*)+ e $\longrightarrow$ M(A).

caktır. Lityum, rubidyum ve sezyum kimyası daha az önemli olup, grubun kalan üyeleri radyoaktıftır.

Sodyum ve potasyumun doğadaki bolluğu yaklaşık olarak eşittir. Albit($NaAlSi_3O_8$) ve ortoklaz ($KAlSi_3O_8$) gibi silikat minerallerinde bulunurlar. Çok uzun sürelerde (jeolojik ölçekte) silikat mineralleri rüzgar ve yağmurla yavaş yavaş bozunarak sodyum ve potasyum iyonları daha çözünür bileşiklere dönüştürler. Sonunda yağmur bu bileşikleri topraktan yıkayarak denizlere taşır. Şimdi deniz suyunun bileşimine baktığımızda sodyumun potasyuma oranını 28' e karşı 1 buluruz. Bu dengesiz dağılımın nedeni, potasyumun bitki gelişiminde gerekli element olmasına rağmen sodyumun aynı konumda olmamasıdır. Bu bozunma-yıkanma sürecinde bitkiler potasyumun çoğunu tüketirken sodyum denizlere doğru serbestçe yol almaktadır. Sodyum ya da potasyum içeren diğer mineraller şunlardır: halit (NaCl) Şekil 21.13'te gösterilmiştir, Şili güherçilesi ($NaNO_3$) ve silvit (KCl). Sodyum klorür kaya tuzundandan da elde edilir (bak. s. 378).



Şekil 21.13 *Halit (NaCl).*

Metalık sodyum Downs hücresinde erimiş sodyum klorürün elektroliziyle çok kolaylıkla elde edilir (bak. Kesim 18.8). Sodyum klorürün erime noktası oldukça yüksektir (801°C) ve büyük miktarda maddeyi erimiş halde tutmak çok enerji gerektirir. $CaCl_2$ gibi uygun bir madde katılmasıyla erime noktası elektroliz için çok elverişli olan 600°C dolayına düşürülür.

Ca^{2+} indirgenmesinin Na^+ dan daha zor olduğunu hatırlayınız!.

Metalik potasyum erimiş KCl'ün eletkroliziyle kolayca elde edilemez. Çünkü potasyum erimiş KCl içinde çok çözünündüğünden hücre üzerinde yüzerek ayrılan bir faz oluşturamaz. Ayrıca çalışma sıcaklığında kolayca buharlaşarak tehlikeli bir ortam oluşturur. Potasyum, elektroliz yerine 892 °C'de sodyum buharı varlığında erimiş KCl'ün damıtılmasıyla elde edilir. Bu sıcaklıkta oluşan tepkime,

$$Na(g) + KCl(s) \rightleftharpoons NaCl(s) + K(g)$$

İndirgenmenin elektrolitik olmaktan ziyade kimyasal olduğuna dikkat ediniz.

Potasyum sodyumdan daha kuvvetli bir indirgen olduğundan bu tepkime garip karşılanabilir (bak. Çizelge 21.4). Ancak potasyum(k.n.770°C) sodyumdan(k.n.892°C) daha düşük bir kaynama noktasına sahip olduğundan 892°C'de daha uçucudur ve buna göre daha kolay damıtılır. Le Chatelier ilkesine göre potasyum buharının düzenli olarak ortamdan çekilmesi yukarıdaki dengeyi, metalik potasyum üretimini sağlayacak biçimde soldan sağa kaydırır.

Sodyum ve potasyumun her ikisi de çok aktiftir ancak bu ikisinden potasyum daha da aktifdir. Her ikisi de su ile hidroksitlerini oluşturmak üzere tepkime verirler. Oksijenin yetersiz olduğu koşullarda sodyum yanarak sodyum oksit oluşturur (Na_2O). Buna karşın, aşırı oksijen varlığında sodyum, açık yeşil sodyum peroksit oluşturur:

$$2Na(k) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(k)$$

Sodyum peroksit su ile bazik çözelti ve hidrojen peroksit vermek üzere etkileşir:

$$Na_2O_2(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2NaOH(suda) + H_2O_2(suda)$$

Sodyum gibi potasyum da peroksit oluşturur, ayrıca potasyum havada yandığında süperoksit de oluşturur:

$$K(k) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(k)$$

Potasyum süperoksit su ile etkileştiğinde oksijen gazı çıkar:

$$2KO_2(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2KOH(suda) + O_2(g) + H_2O_2(suda)$$

Bu tepkime solunum cihazlarında kullanılır (Şekil 21.14) Solunmuş hava hem nem hem de karbon dioksit içerir. Bu nem cihazdaki KO_2 ile bir önceki tepkimede göste-

Şekil 21.14 *Solunum cihazı.*



rildiği gibi oksijen vermek üzere tepkimeye girer. Ayrıca KO_2 solunmuş havadaki CO_2 ile de daha çok oksijen vermek üzere tepkimeye girer:

$$4KO_2(k) + 2CO_2(g) \longrightarrow 2K_2CO_3(k) + 3O_2(g)$$

Böylece, solunum cihazı kullanan kişi dışarının zehirli dumanlarına maruz kalmadan oksijen soluyabilmeye devam eder.

Sodyum ve potasyum metalleri sıvı amonyakta çözünerek hoş bir mavi çözelti oluştururlar:

$$Na \xrightarrow{NH_3} Na^+ + e^-$$
$$K \xrightarrow{NH_3} K^+ + e^-$$

Her iki katyon ve elektronlar solvatize haldedirler; bu solvatize elektronlar bu tür çözeltilerin kendine özgü olan mavi renklerinden sorumludurlar. Metal-amonyum çözeltileri güçlü indirgenlerdir (çünkü serbest elektronlar içerirler) ve hem organik hem de inorganik bileşiklerin sentezinde kullanılırlar. Bu tür çözeltilerde şimdiye dek bilinmeyen alkali metal anyonları keşfedilmiş olup M^- iyonları da oluşmaktadır. Bu demektir ki, bir alkali metalin amonyak çözeltisi, Na^+Na^- ve K^+K^- gibi iyon çiftleri içermektedir!(yüksek katyon ilgisine sahip bir organik bileşik olan *taç* eter ile metal katyonun bir kompleks iyon halinde bulunduğunu unutmayınız). Gerçekte bu "tuzlar" kristal halde izole edilebilecek kadar kararlıdırlar (bak. s .932). Alkali metallerin normal bileşiklerinde −1 yükseltgenme basamağı görünmemesine rağmen, açıkça −1 yükseltgenme basamağı göstermesi nedeniyle bu tuzlar kuramsal açıdan oldukça dikkat çekicidir.

Sodyum ve potassyum canlılar için gerekli elementlerdir. Sodyum iyonları ve potasyum iyonları hücre içi ve hücreler arası sıvılarda bulunurlar, ayrıca enzim işlevleri ve ozmotik denge için temel önemdedirler. Şimdi, sodyum ve potasyumun bir kaç önemli bileşiğinin elde edilmesi ve kullanım yerlerini anlatacağız.

Sodyum Klorür

Sodyum klorür kaynakları, özellikleri ve kullanıldığı yerler 9. Bölümde ele alınmıştır (bak. s. 378).

Sodyum Karbonat

Sodyum karbonat (soda olarak adlandırılır), su arıtımında, sabun üretiminde . deterjan üretiminde, ilaç ve besin sektöründe katkı olarak her tür endüstriyel işlemde kullanılır. Günümüzde üretilen Na_2CO_3'ın yaklaşık yarısı cam üretiminde kullanılmaktadır (soda-kireç camı bak. Kesim 11.7). Birleşik Devletler'de üretilen kimyasallar içinde sodyum karbonat onbirinci sıradadır (2010'da 11 milyon ton). Na_2CO_3 yıllarca, amonyağın ilk basamakta doygun sodyum klorür çözeltisinde çözüldüğü Solvay işlemiyle üretilmiştir. Bu çözeltiden karbon dioksit geçirilmesi aşağıdaki gibi sodyum bikarbonat çökelmesine yol açar:

$$NH_3(suda) + NaCl(suda) + H_2CO_3(suda) \longrightarrow NaHCO_3(k) + NH_4Cl(suda)$$

Daha sonra sodyum bikarbonat çözeltiden ayrılır ve sodyum karbonat vermek üzere ısıtılır:

$$2NaHCO_3(k) \longrightarrow Na_2CO_3(k) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Ancak, amonyak fiyatlarının yükselmesi ve yan ürünlerden doğan çevre sorunları kimyacıları, başka sodyum karbanot kaynakları arayışlarına itmiştir. Bu kaynaklardan biri, büyük rezervlere sahip *trona* [$Na_5(CO_3)_2(HCO_3) \cdot 2H_2O$], mineralidir. Bu mineral Wyoming'de yüksek rezervlerde bulunur ve trona minerali öğütülüp ısıtıldığında şöyle bozunur:

ABD'de Solvay işlemiyle çalışan son fabrika 1986'da kapatılmıştır.

$$2Na_5(CO_3)_2(HCO_3) \cdot 2H_2O(k) \longrightarrow 5Na_2CO_3(k) + CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

Bu yolla elde edilen sodyum karbonat suda çözülür, çözünmeyen safsızlıklardan ayrılmak için süzülür ve sodyum karbonat $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ şeklinde yeniden kristallendirilir. Son olarak bu hidrat tuzu, susuz sodyum karbonat vermek üzere ısıtılır.

Sodyum Hidroksit ve Potasyum Hidroksit

Sodyum hidroksit ve potasyum hidroksidin özellikleri birbirine çok benzer. Bu hidroksitler NaCl ve KCl çözeltilerinin elektroliziyle elde edilir (bak. Kesim 18.8). Her iki hidroksit de kuvvetli bazdır ve suda çok çözünür. Sodyum hidroksit sabun ve pek çok organik ve inorganik bileşiğin üretiminde kullanılır. Potasyum hidroksit bazı pillerde elektrolik olarak kullanılır. Sulu potasyum hidroksit havadan karbondioksit ve kükürt dioksit gideriminde kullanılır.

Sodyum Nitrat ve Potasyum Nitrat

Şili'de sodyum nitrat rezervleri (*Şili güherçilesi*) büyük oranda bulunur. Sodyum nitrat 500°C'de oksijen çıkışıyla bozunur:

$$2NaNO_3(k) \longrightarrow 2NaNO_2(k) + O_2(g)$$

Potasyum nitrat (*güherçile*) aşağıdaki başlangıç "tepkime"siyle elde edilir.

$$KCl(suda) + NaNO_3(suda) \longrightarrow KNO_3(suda) + NaCl(suda)$$

---

[1]Ernest Solvay (1838–1922). Belçikalı kimyacı. Solvay'in endüstri kimyasına başlıca katkısı, adını taşıyan sodyum karbonat üretim işlemini geliştirmiş olmasıdır.

Bu işlem 100°C'ın hemen altında gerçekleştirilir. KNO_3 oda sıcaklığında en az çözünen tuz olduğundan bu çözeltiden ayrımsal kristallendirmeyle ayrılır. Sodyum nitrat gibi potasyum nitrat da ısıtıldığında bozunur.

Barut; potasyum nitrat, odun kömürü ve kükürtten yaklaşık 6:1:1 oranlarında hazırlanır. Barut ısıtıldığında tepkime şöyle olur:

$$2KNO_3(k) + S(s) + 3C(k) \longrightarrow K_2S(k) + N_2(g) + 3CO_2(g)$$

Sıcak gazların aniden oluşup genleşmesi patlamaya neden olur.

21.6 Toprak Alkali Metaller

Toprak alkali metaller, alkali metallerden biraz daha düşük elektropozitifliğe ve aktifliğe sahiptirler. Grubun ilk üyesi olan ve bazı yönlerden 3A Grubu metali olan alüminyuma benzeyen berilyum dışında, toprak alkali metaller benzer kimyasal özelliklere sahiptirler. Bunların M^{2+} iyonları kendilerini izleyen asal gazların kararlı elektron dağılımına ulaştığından, toprak alkali metaller hemen her zaman +2 yükseltgenme basamağında bileşik oluştururlar. Çizelge 21.5 bu metallerin bazı ortak özelliklerini göstermektedir. Radyum izotoplarının tümü radyoaktif olduğundan, 2A Grubunun bu elementinin incelenmesi zor ve pahalı işlemlere dayalı olup radyum bu çizelgeye dahil edilmemiştir.

Magnezyum

Magnezyum (bak. Şekil 8.15) yer kabuğunda bolluk bakımından altıncı elementtir (kütlece yaklaşık yüzde 2,5). Başlıca magnezyum filizleri, brusit [$Mg(OH)_2$] ,dolomit [$CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (Şekil 21.15)] ve epsomit [$MgSO_4 \cdot 7H_2O$] dır. Deniz suyu iyi bir magnezyum kaynağıdır. Deniz suyunda kilogram başına 1,3 g dolayında magnezyum bulunur. Çoğu alkali ve toprak alkali metalin eldesi gibi metalik magnezyum da elektrolizle elde edilir, ancak burada deniz suyundan elde edilen $MgCl_2$ eritilmiş olarak kullanılır (bak. s.156).

Çizelge 21.5 Toprak Alkali Metallerin Özellikleri

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Değerlik elektron dağılımı	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
Yoğunluk (g/cm^3)	1,86	1,74	1,55	2,6	3,5
Erime noktası (°C)	1280	650	838	770	714
Kaynama noktası (°C)	2770	1107	1484	1380	1640
Atom yarıçapı (pm)	112	160	197	215	222
İyon yarıçapı (pm)*	34	78	106	127	143
Birinci ve ikinci iyonlaşma enerjileri (kJ/mol)	899 1757	738 1450	590 1145	548 1058	502 958
Elektronegatiflik	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Standart indirgenme potansiyeli (V)[1]	−1,85	−2,37	−2,87	−2,89	−2,90

*M toprak alkali metalidir ve M^{2+} onun katyonudur.
[1]Yarı tepkime, $M^{2+}(sulu) + 2e^- \rightarrow M(k)$



Şekil 21.15 *Dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).*

Magnezyum kimyası berilyum ile 2A Grubunun daha ağır olan diğer elementleri arasında kalır. Magnezyum soğuk su ile tepkime vermez ancak buharla yavaşça etkileşir:

$$Mg(k) + H_2O(g) \longrightarrow MgO(k) + H_2(g)$$

Havada parlak bir alevle yanarak, magnezyum oksit ve magnesyum nitrür oluşturur (bak. Şekil 4.9):

$$2Mg(k) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(k)$$

$$3Mg(k) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(k)$$

Bu özellik magnezyumu (ince şerit ya da lif halinde) fotoğraf flaşında ve işaret fişeklerinde kullanışlı hale getirir.

Magnezyum oksit su ile çok yavaş bir tepkimeyle, mide asidi tedavisinde kullanılan *magnezya sütü* denilen beyaz katı magnezyum hidroksit süspansiyonu oluşturur (bak. s .755):

$$MgO(k) + H_2O(s) \longrightarrow Mg(OH)_2(k)$$

Magnezyum, hidroksiti kuvvetli bir baz olan tipik bir toprak alkali metaldir. [Kuvvetli baz olmayan tek toprak alkali hidroksiti amfoterik $Be(OH)_2$ tir.]

Magnezyumun en çok kullanıldığı yerler: hafif yapı alaşımları, katodik koruma (bak. Kesim 18.7), organik sentez ve pillerdir. Magnezyum bitki ve hayvan yaşamında gerekli bir elementtir. Mg^{2+} iyonları zehirli değildir. Ortalama bir yetişkinin günde 0,3 g magnezyum aldığı hesaplanmıştır. Magnezyum canlılarda bir kaç önemli biyolojik rol oynar. Hücre içi ve hücreler arası sıvılarda bulunur. Magnezyum iyonları bir çok enzimin uygun işlev göstermesi için gereklidir. Magnezyum fotosentezde önemli bir rol oynayan ve klorofil denilen yeşil bitki pigmentlerinde de bulunur.

Kalsiyum

Yer kabuğu kütlece yüzde 3,4 kalsiyum içerir (bak. Şekil 8.15). Kalsiyum kireç taşı, kalsit, tebeşir ve mermerde $CaCO_3$, dolomit de $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (bak. Şekil 21.15), alçı taşında $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ve florit'te CaF_2 (Şekil 21.16) olarak bulunur. Metalik kalsiyum en iyi erimiş kalsiyum klorürün ($CaCl_2$) elektroliziyle elde edilir.

2A Grubunda, berilyumdan baryuma doğru gidildikçe metalik özelliklerin artması dikkatimizi çekmektedir. Berilyum ve magnezyumdan farklı olarak, stronsiyum ve baryum gibi kalsiyum da soğuk su ile tepkime vererek hidroksidini oluşturur. Ancak tepkime alkali metallerinkine göre çok daha yavaştır. (bak. Şekil 4.14):

$$Ca(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow Ca(OH)_2(sulu) + H_2(g)$$

Kalsiyum hidroksit [$Ca(OH)_2$] yaygın olarak sönmüş kireç ya da hidratize kireç olarak bilinir.

Sönmemiş kireç olarakta bilinen kireç (CaO) insanlığın bildiği en eski materyallerden biridir. Sönmemiş kireç kalsiyum karbonatın ısıl bozundurulmasıyla elde edilir (bak. Kesim 17.5):

$$CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$$



Şekil 21.16 *Florit (CaF_2).*

Sönmüş kireç ise sönmemiş kirecin su ile tepkimesinden elde edilir:

$$CaO(k) + H_2O(s) \longrightarrow Ca(OH)_2(suda)$$

Sönmemiş kireç metalurjide (bak. Kesim 21.2) ve fosil yakıtlar yakıldığında ortaya çıkan SO_2 uzaklaştırılmasında kullanılır (bak. s. 920). Sönmüş kireç ise su arıtımında kullanılır.

Çiftçiler uzun yıllardır topraklarının asitliğini düşürmek için kireç kullanmışlardır (bu işleme *kireçleme* denir). Günümüzde ise kireç asit yağmurundan etkilenen göllere de uygulanır (bak. Kesim 20.6)

Metalik kalsiyum doğrudan kullanımı oldukça sınırlıdır. Ancak, alüminyum ve bakır gibi metallerle alaşım yapmak ya da berilyum bileşiklerinden metalik berilyum elde etmek için kullanılmaktadır. Organik çözücülerden su uzaklaştırılması amacıyla da kullanılmaktadır.

Kalsiyum canlılar için gerekli elementtir. Kemik ve dişlerin ana bileşeni olup burada kalsiyum iyonu, hidroksiapatit [$Ca_5(PO_4)_3OH$] adlı bir fosfat tuzu kompleksi şeklinde bulunur. Ca^{2+} iyonunun canlı sistemlerdeki karakteristik işlevi, çeşitli metabolik işlemlerin etkinleştirilmesidir. Kalbin çalışmasında, kanın pıhtılaşmasında, kasların kasılmasında ve sinir uyarılarının iletiminde kalsiyum yaşamsal bir rol oynar.

21.7 Alüminyum

Alüminyum (bak. Şekil 8.16) yer kabuğunda en bol bulunan metaldir ve üçüncü en çok bulunan elementtir (kütlece yüzde7,5). Doğada elementel halde bulunmaz. Başlıca filizi boksit'dir($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$). Alüminyum içeren diğer mineraller ise: ortoklaz ($KAlSi_3O_8$), beril ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$), kriyolit (Na_3AlF_6), ve korundum'dur (Al_2O_3) (Şekil 21.17).



Şekil 21.17 *Korundum (Al_2O_3).*

Alüminyum çoğunlukla silikat (SiO_2), demir oksit ve titanyum(IV) oksit safsızlıkları içeren boksit'ten elde edilir. Filiz, önce sodyum hidroksit çözeltisinde silikatın çözünür silikatlere dönüştürülmesi için ısıtılır:

$$SiO_2(k) + 2OH^-(suda) \longrightarrow SiO_3^{2-}(suda) + H_2O(s)$$

Yukarıdaki işlemle aynı zamanda alüminyum oksit, alüminat iyonuna dönüşür (AlO_2^-):

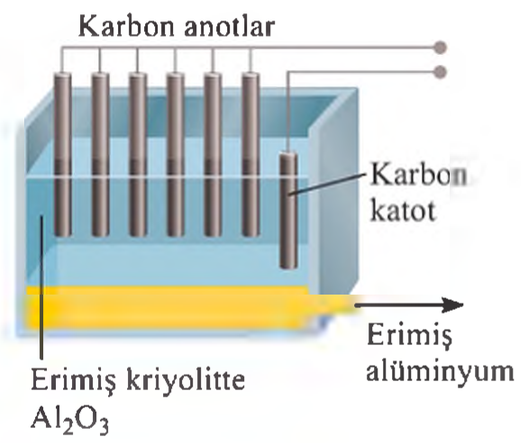
$$Al_2O_3(k) + 2OH^-(suda) \longrightarrow 2AlO_2^-(suda) + H_2O(s)$$

Demir oksit ve titanyum oksit bu işlemden etkilenmez ve süzülerek ayrılır. Daha sonra çözünmeyen alüminyum hidroksiti çöktürmek için çözelti asitle etkileştirilir:

$$AlO_2^-(suda) + H_3O^+(suda) \longrightarrow Al(OH)_3(k)$$

Süzme işleminden sonra, bu alüminyum hidroksit alüminyum okside dönüştürülmek üzere ısıtılır:

$$2Al(OH)_3(k) \longrightarrow Al_2O_3(k) + 3H_2O(g)$$



Şekil 21.18 *Hall işlemineyle alüminyumun elektrolitik üretimi.*

Susuz alüminyum oksit ya da korundum, Hall† işlemi ile alüminyuma indirgenir. Karbon anotlar dizisi içeren Hall elektroliz hücresi Şekil 21.18'de gösterilmektedir. Katot da, hücre içini kaplayacak biçimde karbondan yapılmıştır. Hall işleminde anah-

†Charles Martin Hall (1863–1914). Amerikalı mucit. Hall Oberlin Kolej'de lisans öğrencisiyken alüminyum eldesinin ucuz yolunu aramaya koyuldu. Mezuniyetinden kısa süre sonra 22 yaşında evinin arka bahçesindeki odunlukta alüminyum oksitten alüminyum elde etmeyi başardı. Şaşırtıcı bir biçimde aynı icat hemen hemen aynı zamanda Fransa'da bir başka 22 yaşındaki mucit Paul Heroult tarafından da benzer derme çatma bir laboratuvarda yapıldı.

tar basamak, alüminyum oksit (e.n. 2045°C) için çözücü olarak kriyolit, Na_3AlF_6 (e.n. 1000°C) kullanımıdır. Karışım alüminyum ve oksijen gazı üretmek üzere elektroliz edilir:

Erimiş kriyolit elektroliz için iyi bir iletken ortam sağlar.

$$\text{Anot (yükseltgenme):} \quad 3[2O^{2-} \longrightarrow O_2(g) + 4e^-]$$
$$\text{Katot (indirgenme):} \quad 4[Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al(s)]$$
$$\text{Toplam:} \quad 2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al(s) + 3O_2(g)$$

Oksijen gazı karbon anotla yüksek sıcaklıklarda tepkime vererek karbon monoksit oluşturur ve bu gaz olarak çıkar. Sıvı alüminyum metali (e.n. 660,2°C) kabın dibine doğru gider ve işlem sırasında oradan zaman zaman akıtılarak alınır.

Alüminyum kullanılan metallar arasında çok yönlülüğü en fazla olan bir metaldir. Düşük bir yoğunluğa (2,7 g/cm^3) ve yüksek mukavemete (uzatılabilir ve çekilebilir) sahiptir. Alüminyum, biçimlendirilebilir ve folyo haline getirilebilir. Mükemmel bir elektrik iletkenidir. İletkenliği bakırın iletkenliğinin yüzde altmışbeşi kadardır. Ancak, alüminyum ucuz ve hafif olduğundan yüksek-voltaj hatlarında yaygın biçimde kullanılır. Alüminyumun asıl kullanımı uçak yapımı olmasına karşın, saf metalin kendisi çok yumuşak ve zorlanma karşısında direnci zayıftır. Ancak, küçük miktarlarda bakır, magnezyum, mangan ya da silisyum ile alaşımlanarak mekanik özellikleri büyük ölçüde iyileştirilir. Alüminyum canlılar tarafından kullanılmaz ve genel olarak zehirsiz olarak bilinir.

Film
Alüminyum Üretimi

Periyodik çizelgede belli bir periyot boyunca soldan sağa gidildikçe metalik özelliklerin kademeli olarak azaldığı görülür. Buna göre alüminyum aktif bir metal olarak değerlendirilmesine karşın, su ile sodyum ve kalsiyumun etkileştiği gibi etkileşmez. Alüminyum, hidroklorik asit ve kuvvetli bazlarla aşağıda verildiği gibi etkileşir:

$$2Al(k) + 6HCl(suda) \longrightarrow 2AlCl_3(suda) + 3H_2(g)$$
$$2Al(k) + 2NaOH(suda) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2NaAlO_2(suda) + 3H_2(g)$$

Alüminyum havaya maruz bırakıldığında, kolayca oksit [Al_2O_3] oluşturur:

$$4Al(k) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(k)$$

Bu dirençli oksit katmanı, metalik alüminyumu daha fazla korozyondan korur ve ona beklenmedik bir inertlik kazandırır.

Alüminyum oksit çok büyük bir ekzotermik oluşum entalpisine sahiptir (ΔH°_{ol} = −1670 kJ/mol). Bu özellik alüminyumu katı itici olarak roketlerde, bazı uzay mekiklerinde kullanılmaya elverişli hale getirir. Alüminyum ve amonyum perklorat (NH_4ClO_4) karışımı ateşlendiğinde, alüminyum Al_2O_3'e yükseltgenir ve tepkime sonucu açığa çıkan ısı gazların büyük bir kuvvetle genleşmesine yol açar.Bu etki roketi yukarıya doğru hareket ettirir.

Alüminyumun oksijene karşı büyük ilgisi sayesinde, toz halindeki alüminyum ile bazı metal oksitler (özellikle geçiş metali oksitleri) ilgili metalı oluşturmak üzere tepkime verir. Bu tipik tepkime şöyle gösterilebilir,

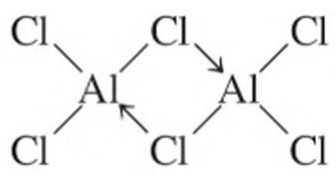
$$2Al(k) + Fe_2O_3(k) \longrightarrow Al_2O_3(k) + 2Fe(s) \qquad \Delta H^\circ = -822{,}8 \text{ kJ/mol}$$

ve 3000°C'ye ulaşan sıcaklık yükselmesiyle sonuçlanır. *Termit tepkimesi* denilen bu tepkime demir ve çeliğin kaynak yapılmasında kullanılır (Şekil 21.19).



Şekil 21.19 *Termit tepkimesinin sıcaklığı 3000°C'a çıkabilir.*

Alüminyum klorür dimer halde bulunur:





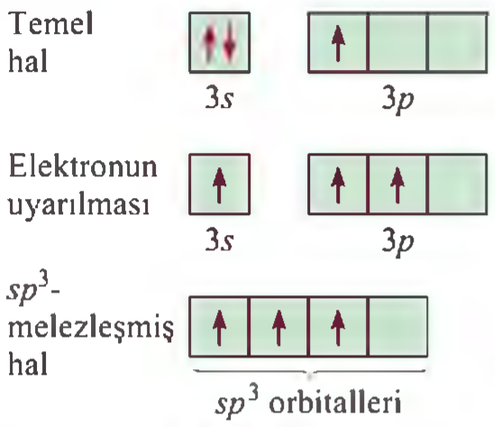
Alüminyum Geri Dönüşümü

Alüminyum kutuları 1960'ta hemen hemen hiç bilinmiyordu; 1970'lerin henüz başlarında bu kutular için kullanılan alüminyum yaklaşık 0,6 milyon tondur.İçecek endüstrisinde alüminyumun bu kadar yaygın olmasının nedenleri; zehirsiz, kokusuz, tatsız ve ağırlıkça hafif olmasıdır. Ayrıca alüminyum ısıl iletkendir ve içindeki sıvı kolayca soğutulabilir.





Solda: Geri dönüşüm için toplanmış alüminyum kutular.
Sağda: geri dönüşüme giren alüminyumun eritilmesi ve saflaştırılması.



Şekil 21.20 *Al_2Cl_6'da bir Al atomunun sp^3 melezleşmesi. Her bir Al atomu, bir çift Cl atomu elektronunu kabul edebilecek boş sp^3 orbitaline sahiptir.*

2002'de, kimyacılar diboran (B_2H_6) gibi köprüleşmiş hidrojen atomlarına sahip, alüminyum hidrürün (Al_2H_6) ilk üyesini elde ettiler.

Klor atomları köprüsünün her biri, iki alüminyum atomuyla bir normal kovalent bağ ve bir koordine kovalent bağ (→ ile gösterilen) oluşturur. Her alüminyum atomunun sp^3-melezleşmesi yaptığı, böylece boş sp^3 melez orbitalinin klor atomunun bir elektron çiftini alabildiği varsayılır (Şekil 21.20). Alüminyum klorür şöyle hidroliz olur:

$$AlCl_3(k) + 3H_2O(s) \longrightarrow Al(OH)_3(k) + 3HCl(suda)$$

Alüminyum hidroksit tıpkı $Be(OH)_2$ gibi amfoteriktir:

$$Al(OH)_3(k) + 3H^+(suda) \longrightarrow Al^{3+}(suda) + 3H_2O(s)$$
$$Al(OH)_3(k) + OH^-(suda) \longrightarrow Al(OH)_4^-(suda)$$

Yapıları iyi bilinen bor hidrür bileşiklerinin tersine, alüminyum hidrür herbir atomunun hidrojen köprüsü ile sekizyüzlü biçiminde sarıldığı bir polimerdir (Şekil 21.21).

Alüminyum sülfat ve potasyum sülfatın sulu karışımı yavaş yavaş buharlaştırıldığında $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kristalleri oluşur. Benzer kristaller K^+ iyonunun NH_4^+ veya

Bununla birlikte, alüminyum talebindeki bu muazzam artışın bir de geri dönüşü vardır. ABD'de yılda 1,36 milyon tondan fazla metal kutu ve folyo çöpe atılmaktadır. Bütün bunlar çevreyi ve toprağı kirletmektedir. Bu çevre sorununun ve sınırlı kaynakların hızla tükenmesinin önlenmesinin en iyi çözümü bunları geri dönüşüme sokmaktır.

Atık alüminyumun geri dönüştürülmesindeki ekonomik kazanç nedir? Şimdi, boksitten alüminyum üretilmesi ile tüketilen enerjiyi atık alüminyumun yeniden işlenmesinde tüketilen enerji ile karşılaştıralım. Hall işlemi için toplam tepkime şöyle gösterilebilir:

$$Al_2O_3 \text{ (erimiş kriyolit içinde)} + 3C(k) \longrightarrow 2Al(s) + 3CO(g)$$

1000 °C'de $\Delta H^\circ = 1340$ kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 586$ J/K · mol, tepkimenin standart serbest enerji değişimi,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= 1340 \text{ kJ/mol} - (1273 \text{ K})\left(\frac{586 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right) \\ &= 594 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

ile verilir. Eşitlik (18.3) $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$; olduğundan boksitten 1 mol alüminyum üretmek için gereken elektrik enerji miktarı 594 kJ/2 ya da 297 kJ'dür.

Geri kazanımda ise, sadece metalı erime sıcaklığına (660°C) kadar ısıtma ile erime ısısını (10,7 kJ/mol) sağlayacak kadar enerji gerektirir. 1 mol alüminyumu 25°C'den 660°C'ye ısıtmak için gereken ısı:

$$\begin{aligned}\text{ısı girişi} &= \mathcal{M}s\Delta t \\ &= (27,0 \text{ g})(0,900 \text{ J/g} \cdot {}^\circ\text{C})(660 - 25)^\circ\text{C} \\ &= 15,4 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Burada $\mathcal{M}$ mol kütlesi, s Al için özgül ısı ve Δt sıcaklık değişimidir. Buna göre 1 mol alüminyumun geri dönüşümü için gereken toplam enerji şöyle hesaplanır:

$$\begin{aligned}\text{toplam enerji} &= 15,4 \text{ kJ} + 10.7 \text{ kJ} \\ &= 26.1 \text{ kJ}\end{aligned}$$

İki yöntemin harcadığı enerjileri karşılaştırmak için şu işlemi yapabiliriz:

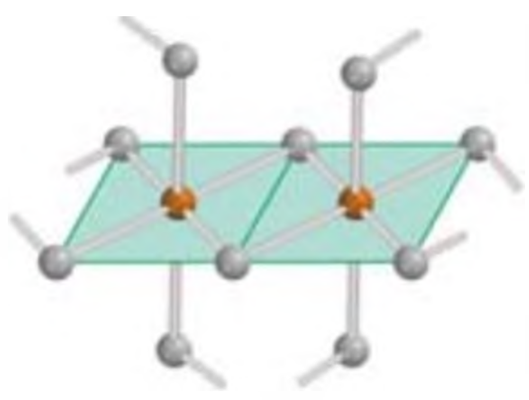
$$\frac{\text{1 mol Al'un geri dönüşümü için gerekli enerji}}{\text{elektirolizle 1 mol Al üretmek için gerekli enerji}} = \frac{26.1 \text{ kJ}}{297 \text{ kJ}} \times \%100 = \%8,8$$

Buna göre alüminyum kutuların geri dönüşümü, boksitten alüminyum üretimine göre % 91 enerji tasarrufu sağlar. Alüminyum geri dönüşümü ABD'de her yıl 20 milyar kilowatt-saat, yani yıllık tüketiminin yüzde biri kadar tasarruf sağlar (Watt güç birimidir, 1 watt = 1 J/s).

NH_4^+ iyonlarıyla ve Al^{3+} iyonunun Cr^{3+} veya Fe^{3+} ile yer değiştirmesiyle de oluşabilir. Bu bileşiklere *şap* denir ve genel formülleri şöyledir:

$$M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \qquad \begin{matrix} M^+: K^+, Na^+, NH_4^+ \\ M^{3+}: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} \end{matrix}$$

Şaplar çift tuzlardır, yani iki farklı katyon içeren tuzlardır.



Şekil 21.21 *Alüminyum hidrürün yapısı. Bileşiğin bir polimer olduğuna dikkat ediniz. Her Al atomu altı hidrojen köprüsüyle sekizyüzlü biçiminde sarılmıştır.*

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Reaktifliklerine bağlı olarak metaller doğada serbest ya da bileşikleri halinde bulunurlar.
2. Metallerin cevherlerinden elde edilmesi üç aşamalı bir işlemdir. İlk olarak cevher hazırlanır. ikinci olarak çoğunlukla bir indirgeme işlemiyle metal elde edilir ve son olarak saflaştırılır.
3. Metallerin saflaştırılmasında yaygın kullanılan yöntemler damıtma. elektroliz ve bölgesel arıtmadır.
4. Metalik bağlar, elektron denizine daldırılmış pozitif iyonlar arasındaki kuvvetler olarak düşünülebilir. Band kuramına göre atom orbitalleri enerji bandları oluşturmak üzere kaynaşırlar. Elektronları. madde içinde serbestçe hareket edebilecekleri iletkenlik bandına kolayca geçebilen maddeler iletkendirler.
5. Yalıtkanlar. değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji eşiği, elektronların kolayca iletkenlik bandına itilemeyeceği kadar yüksek olan maddelerdir. Yarı iletkenlerde elektronlar enerji eşiğini yüksek sıcaklıklarda geçebilirler ve bu nedenle iletkenlik. sıcaklığın artamasıyla daha çok elektronun iletkenlik bandına geçmesiyle artar.
6. *n*-tipi yarı iletkenler verici(donor) safsızlıklar ve fazladan elektron içerirler. *p*-tipi yarı iletkenler alıcı safsızlıklar ve "pozitif oyuklar" içerirler.
7. Alkali metaller en aktif metalik elementlerdir. Bileşiklerinde +1 yükseltgenme basamağındadırlar. Özel koşullar altında bunlardan bazıları bir değerli negatif iyonlar da oluşturur.
8. Toprak alkali metaller. alkali metallerden biraz daha az aktiftirler. Bileşiklerinde her zaman +2 yükseltgenme basamağındadırlar. Periyodik çizelgede, grup içinde toprak alkali metallerin metalik özellikleri yukarıdan aşağıya doğru artar.
9. Koruyucu oksit oluşumu nedeniyle alüminyum su ile tepkime vermez: hidroksiti amfoteriktir.

Anahtar Kelimeler

Alıcı safsızlık, s. 943
Alaşım, s. 934
Amalgam, s. 934
Band kuramı, s. 941
İletken, s. 942
Verici(donor) safsızlık. s. 942
Ferromanyetik, s. 934
Yalıtkan, s. 942
Metalurji, s. 934
Mineral, s. 933
n-Tipi yarı iletken, s. 942
Cevher, s. 933
p-Tipi yarı iletken. s. 943
Pirometaluri,s. 935
Yarı iletkenler, s. 942

Sorular ve Problemler

Metallerin Bulunuşu

Tarama Soruları

21.1 Mineral. cevher ve metalurji terimlerini tanımlayınız.

21.2 Doğada çoğunlukla elementel halde bulunan metalleri ve doğada her zaman bileşikleri halinde bulunan üç metali belirtiniz.

21.3 Verilen minerallerin formüllerini yazınız: (a) kalsit, (b) dolomit. (c) florit. (d) halit (e) korundum, (f) magnetit, (g) beril. (h) galen. (i) epsomit. (j) anhidrit.

21.4 Formülü verilen mineralleri adlandırınız: (a) $MgCO_3$, (b) Na_3AlF_6, (c) Al_2O_3, (d) Ag_2S, (e) HgS, (f) ZnS, (g) $SrSO_4$. (h) $PbCO_3$, (i) MnO_2, (j) TiO_2.

Metalurjik İşlemler

Tarama Soruları

21.5 Cevher hazırlamanın ana aşamalarını açıklayınız.

21.6 Metalurjide "kavurma" ne demektir? Kavurma neden hava kirlenmesi ve asit yağmurlarının ana kaynağıdır?

21.7 Metal üretiminde kullanılan kimyasal ve elektrolitik indirgeme işlemlerini örneklerle açıklayınız.

21.8 Metal saflaştırmasının ana basamaklarını açıklayınız.

21.9 Yüksek fırında demir elde edilmesini açıklayınız.

21.10 Çelik üretim işlemlerini kısaca açıklayınız.

Problemler

21.11 Nikel saflaştırması için Mond işleminde metalik nikel üzerinden $Ni(CO)_4$ oluşturmak için CO geçirilir:

$$Ni(k) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

$CO(g)$ ve $Ni(CO)_4(g)$'ın standart serbest oluşum enerjileri sırayla −137.3 kJ/mol ve −587.4 kJ/moldür. 80°C'de tepkimenin denge sabitini hesaplayınız. ($\Delta G°_{ol}$ değerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayınız.)

21.12 Bakır elektrolizle saflaştırılır (bak. Şekil 21.6). 5.00 kg'lık bir anodun kullanıldığı hücrede akım 37,8 A'dir. Bu anodun tamamen çözülmesi ve saf bakırın

katotta toplanması için ne kadar süre(saat) akım geçmelidir?

21.13 Şekil 21.6'da açıklanan bakırın elektrolitik saflaştırılması işlemini göz önüne alınız. Bakırın şu safsızlıkları içerdiğini varsayınız: Fe, Ag, Zn, Au, Co, Pt, ve Pb. Hangi metaller yükseltgenecek ve çözeltide çözünecektir, hangileri elementel olarak hücre dibindeki çamura geçecektir?

21.14 Sfalarit'ten (ZnS) çinkoyu nasıl elde edersiniz?

21.15 Rutil'den (TiO_2) başlayarak saf titanyum metalinin nasıl elde edileceğini açıklayınız. (*İpucu:* önce TiO_2, $TiCl_4$ dönüştürülür. Sonra $TiCl_4$, Mg ile indirgenir. $TiCl_4$, Mg, ve $MgCl_2$ ün fiziksel özellikleri bir kimya el kitabında bulanabilir.)

21.16 Bir maden kalkopirit'ten ($CuFeS_2$) yılda 2.03×10^8 kg bakır üretmektedir. Cevher kütlece sadece yüzde 0.80 Cu içermektedir. (a) Eğer cevher yoğunluğu 2.8 g/cm^3 ise, yılda tüketilen cevherin hacmini cm^3 olarak hesaplayınız. (b) Kavurma sonucu salınan SO_2'in kütlesini hesaplayınız (tek kükürt kaynağının kalkopirit olduğunu varsayınız).

21.17 Aşağıda verilen bileşiklerden hangilerinde, elementel metal elde etmek için elektroliz gereklidir? Ag_2S, $CaCl_2$, NaCl, Fe_2O_3, Al_2O_3, $TiCl_4$.

21.18 Demir, yeryüzünde alüminyumun üçte ikisi kadar bolluğa sahip olmasına rağmen, aynı miktarları karşılaştırıldığında, demirin üretim maliyeti alüminyumun dörtte biridir. Neden?

Elektriksel İletkenliğin Bağ Kuramı

Tarama Soruları

21.19 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: iletken, yalıtkan, yarı iletken element,verici(donor) safsızlıklar, alıcı safsızlıklar, *n*-tipi yarı iletkenler, *p*-tipi yarı iletkenler.

21.20 Metallerde, yalıtkanlarda ve yarı iletken elementlerde, bağların doğasını kısaca açıklayınız.

21.21 *n*-tipi yarı iletkenler ve *p*-tipi yarı iletkenlerin genel niteliklerini açıklayınız.

21.22 Silisyumun aşağıdaki elementlerle *n*-tipi yarı iletkenler mi yoksa *p*-tipi yarı iletkenler mi oluşturacağını belirtiniz.

Alkali Metaller

Tarama Soruları

21.23 Ticari sodyum nasıl elde edilir?

21.24 Potasyum, tuzlarından niçin elektrolitik olarak elde edilmez?

21.25 Aşağıdaki bileşiklerin kullanıldığı yerleri açıklayınız. Na_2CO_3, NaOH, KOH, KO_2.

21.26 Hangi koşullarda sodyum ve potasyum, Na^+ ve K^+ iyonları oluşturur?

Problemler

21.27 Aşağıdaki eşitleri tamamlayınız ve denkleştiriniz:

(a) $K(k) + H_2O(s) \longrightarrow$

(b) $NaH(k) + H_2O(s) \longrightarrow$

(c) $Na(k) + O_2(g) \longrightarrow$

(d) $K(k) + O_2(g) \longrightarrow$

21.28 Aşağıdaki tepkimeler için denkleştirilmiş eşitlikler yazınız: (a) sodyumun su ile tepkimesi; (b) NaOH'in sulu çözeltisinin CO_2 ile tepkimesi; (c) katı Na_2CO_3'ın HCl çözeltisi ile tepkimesi; (d) katı $NaHCO_3$'ın HCl çözeltisi ile tepkimesi; (e) katı $NaHCO_3$'ın ısıtılmasıyla oluşan tepkime.

21.29 Sodyum hidrür (NaH) bir çok organik çözücü için kurutucu olarak kullanılabilir. Bunun nasıl gerçekleştiğini açıklayınız.

21.30 25.0 g Na_2CO_3'ın aşırı miktarda hidroklorik asitle etkileşiminden elde edilen CO_2'in 10.0°C ve 746 mmHg basınçta hacmini hesaplayınız.

Toprak Alkali Metaller

Tarama Soruları

21.31 Yaygın olarak bulunan magnezyum ve kalsiyumun cevherlerini sıralayınız.

21.32 Ticari olarak kalsiyum ve magnezyum metalleri nasıl elde edilir?

Problemler

21.33 Ek 3'teki termodinamik verileri kullanarak aşağıdaki bozunmalar için ΔH° değerlerini hesaplayınız:

(a) $MgCO_3(k) \longrightarrow MgO(k) + CO_2(g)$

(b) $CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$

Hangi bileşik ısıyla daha kolay bozunur?

21.34 Magnezyum ve derişik nitrik asitten başlayarak, magnezyum oksidin nasıl elde edileceğini açıklayınız. [*İpucu:* önce Mg, $Mg(NO_3)_2$'a dönüştürülür ardından $Mg(NO_3)_2$'ın ısıtılmasıyla MgO elde edilebilir.]

21.35 Magnezyum klorür elde etmenin iki yolunu açıklayınız.

21.36 Magnezyumun ikinci iyonlaşma enerjisi ilkinin yaklaşık iki katıyken, üçüncü iyonlaşma enerjisi 10 kat büyüklüktedir. Üçüncü elektronun koparılması niçin bu kadar çok enerji gerektirir?

21.37 2A Grubu metallerinin sülfatlarını sudaki çözünürlüklerine göre sıralayınız. Sıralamayı açıklayınız. (*İpucu:* Bir kimya el kitabına başvurmanız gerekir.)

21.38 Helyumun dış kabuğunda toprak alkali metallerin dış kabuğundaki kadar elektron vardır. 2A Grubu metalleri inert değilken, helyumun niçin inert olduğunu açıklayınız.

21.39 Kalsiyum havaya maruz kaldığında önce kalsiyum oksite sonra kalsiyum hidrokside en sonunda da kalsiyum karbonata dönüşür. Her bir basamak için denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız.

21.40 (a) sönmemiş kireç, (b) sönmüş kireç, (c) kireç suyunun formüllerini yazınız.

Alüminyum

Tarama Soruları

21.41 Hall işlemiyle alüminyum üretimini açıklayınız.

21.42 Alüminyumu inert yapan nedir?

Problemler

21.43 Hall elektroliz işlemi bulunmadan önce, alüminyum eldesi alüminyum klorürünün bir aktif metalle indirgenmesiyle gerçekleştirilirdi. Bu yolla alüminyum üretmek için hangi metalleri kullanır dınız?

21.44 32,6 A akım uygulanarak Hall işlemiyle 664 g Al eldesi kaç saat alır?

21.45 Alüminyum, $AlCl_4^-$ ve AlF_6^{3-} kompleks iyonlarını oluşturur. Bu iyonların molekül şeklini açıklayınız. $AlCl_6^{3-}$ kompleksi oluşmaz. Neden? (*İpucu:* Al^{3+}, F^- ve Cl^- iyonlarının birbirine göre büyüklüklerini göz önünde bulundurunuz.)

21.46 Hall işlemiyle alüminyumun elektrolitik üretiminin toplam tepkimesi aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$Al_2O_3(k) + 3C(k) \longrightarrow 2Al(s) + 3CO(g)$$

1000°C'de bu tepkimenin standart serbest enerjisi 594 kJ/mol'dür. (a) Bu sıcaklıkta 1 mol Al üretmek için gereken minimum voltajı hesaplayınız. (b) Gerçek voltaj bu ideal değerin tam üç katıysa, bir kg metal üretmek için gereken enerjiyi hesaplayınız.

21.47 Bazık çözeltide alüminyum metali kuvvetli bir indirgen reaktiftir ve AlO_2^- iyonuna yükseltgenir. Bazik çözeltide Al'un aşağıdakilerle tepkimeleri için denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız: (a) $NaNO_3$, amonyak oluşumu; (b) su, hidrojen çıkışı; (c) Na_2SnO_3, metalik kalay oluşumu.

21.48 Alüminyum nitratın ısıl olarak bozunarak, alüminyum oksit, azot dioksit ve oksijen gazı vererek bozunması için denkleştirilmiş eşitliği yazınız.

21.49 Alüminyumu bilinen metaller içerisinde en çok yönlü bir metal yapan bazı özelliklerini açıklayınız.

21.50 Gaz halindeki Al_2Cl_6 bir ideal gaz gibi davranmasına karşın, basıncı sıcaklık artışı ile ideal gaz denkleminden beklenenden çok daha hızlı yükselir. Açıklayınız.

21.51 Alüminyumla başlayarak aşağıdakilerin nasıl elde edileceğini denkleştirilmiş eşitlikleri yazarak açıklayınız (a) Al_2Cl_6, (b) Al_2O_3, (c) $Al_2(SO_4)_3$, (d) $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

21.52 Gaz fazındaki Al_2Cl_6 bileşiği $AlCl_3$ oluşturmak üzere ayrıştığında bağ değişimini açıklayınız.

Ek problemler

21.53 Çelik üretiminde P, S ve Si gibi safsızlıklar ametal oksitlerine dönüşerek uzaklaşır. Fırın içine $CaCO_3$ ve $MgCO_3$ döşenmiştir ve bunlar yüksek sıcaklıkta bozunarak CaO ve MgO oluşturur. CaO ve MgO söz konusu ametal oksitlerin giderilmesine nasıl yardımcı olur?

21.54 1,164 g metal sülfür havada kavrulduğunda 0,972 g metal oksit oluşuyor. Eğer bu metalin yükselgenme basamağı +2 ise metalin mol kütlesini hesaplayınız.

21.55 Metalik bağı açıklayan eski bir görüşe göre, metalik bağ metal atomları arasında ortaklaşılan lokalize elektron çiftlerinden ibarettir. Bu bakış açısına karşı çıkmak için hangi kanıtlar size yardımcı olabilir?

21.56 Şekil 21.6'ya bakarak H_2O ve H^+'nın katotta indirgenmisini mi H_2O'un anotta yükseltgenmesini mi beklersiniz?

21.57 0,450 g çelik numunesi safsızlık olarak mangan içermektedir. Numune, asidik çözeltide çözülmüş ve mangan, MnO_4^- iyonuna yükseltgenmiştir. Bu MnO_4^- 50,0 mL 0,0800 M $FeSO_4$ çözeltisiyle Mn^{2+} ye indirgenmiştir. Artan Fe^{2+} iyonları 22,4 mL 0,0100 M $K_2Cr_2O_7$ ile Fe^{3+} e yükseltgenmiştir. Örnekteki manganın kütlece yüzdesini hesaplayınız.

21.58 $\Delta G^\circ_f(Fe_2O_3)$ değeri –741.0 kJ/mol ve $\Delta G^\circ_f(Al_2O_3)$ değeri –1576,4 kJ/mol olduğuna göre, aşağıdaki tepkimelerin 25°C'de ΔG° değerlerini hesaplayınız:

(a) $2Fe_2O_3(k) \longrightarrow 4Fe(k) + 3O_2(g)$

(b) $2Al_2O_3(k) \longrightarrow 4Al(k) + 3O_2(g)$

21.59 Alüminyum bileşiklerini örnek alarak, amfoterliğin ne anlama geldiğini açıklayınız.

21.60 Metalurjik işlem inert bir atmosfer gerektirdiğinde bunu sağlamak için genellikle azot kullanılır. Ancak, $TiCl_4$'ün magnezyumla tepkimesinde helyum kullanılır. Bu işlem için azotun neden uygun olmadığını açıklayınız.

21.61 Sodyumun buhar fazında Na_2 türlerinin oluştuğu gösterilmiştir. Molekül orbital enerji-düzeyi diyagramıyla "disodyum molekülü" oluşumunu açıklayınız. Toprak alkali metallerin benzer bir özellik göstermeleri beklenebilir mi?

21.62 Aşağıdaki gözlemleri açıklayınız: (a) $AlCl_3$ sulu çözeltisi asidiktir. (b) $Al(OH)_3$ bileşiği NaOH çözeltisinde çözünür ama NH_3 çözeltisinde çözünmez.

21.63 Verilen tepkimeler için denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız: (a) alüminyum karbonatın ısıtılması; (b) $AlCl_3$ ve K arasındaki tepkime; (c) Na_2CO_3 ve $Ca(OH)_2$ çözeltileri arasındaki tepkime.

21.64 Kalsiyum oksitin seyreltik HCl ile tepkimesi için denkleştirilmiş eşitliği yazınız.

21.65 Magnezyum elde etmek için aşağıdaki işlemde yanlış olan nedir?

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO(k) + CO_2(g)$$
$$MgO(k) + CO(g) \longrightarrow Mg(k) + CO_2(g)$$

21.66 Metallerin çoğunun parlak görünmesini açıklayınız.

21.67 1A Grubunun son üyesi fransiyumun kimyasal özelliklerini tahmin ediniz.

21.68 Aşağıdaki bileşiklerin her birinin tıbbi ya da sağlıkla ilgili uygulamalarını açıklayınız: NaF, Li_2CO_3, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $BaSO_4$, $Al(OH)_2NaCO_3$. (Bileşiklerden bazıları için internet araştırması yapmanız gerekebilir.)

21.69 Aşağıdaki iki tepkime şeması magnezyumla ilgilidir. *Şema I:* Magnezyum oksijenle yakıldığında beyaz bir katı (A) oluşur. A katısı 1*M* HCl de çözünürek renksiz bir çözelti oluşturur(B). B'ye Na_2CO_3 katılmasıyla beyaz bir çökelek oluşur (C). C ısıtılırsa D ve renksiz bir gaz (E) oluşturarak bozunur. E kireç suyundan [sulu $Ca(OH)_2$ süspansiyonu] geçirilirse, beyaz bir çökelek (F) oluşur. *Şema II:* Magnezyumun 1 *M* H_2SO_4 ile tepkimesi sonucu renksiz bir çözelti (G) oluşur. G aşırı NaOH ile tepkimesi beyaz bir çökelek (H) oluşturur. H çökeleği 1*M* HNO_3'de çözünerek renksiz bir çözelti oluşturur. Bu çözelti yavaşça buharlaştığında beyaz katı (I) kalır. I katısı ısıtılırsa kahverengi bir gaz çıkar. A'dan I'ya kadar türlerin tanısını yapınız ve ilgili tepkimelerin denklemlerini yazınız.

21.70 Lityum ve magnezyum bazı kimyasal özellikler yönünden çapraz bir ilişki sergilerler. Lityum ve magnezyum, oksijen ve azot ile tepkimeleri açısından nasıl birbirine benzerler? Bir kimya elkitabına bakarak bu iki metalin karbonat, florür ve fosfatlarının çözünürlüklerini karşılaştırınız.

21.71 Oksit, peroksit ve süper oksitlerinin oluşumunu önlemek için alkali metaller bazen inert bir atmosferde saklanır. Lityum için şu gazlardan hangisi kullanılamaz? Neden? Ne, Ar, N_2, Kr.

21.72 Şu metallerden hangisi doğada elementel halde bulunamaz: Ag, Cu, Zn, Au, Pt?

21.73 Bir metal yüzeyi ısıtıldıktan sonra (tava gibi) suya damlamış yağ görüntüsüne benzer görünüm alır. Niçin?

21.74 A, B, C, ve D metalleri ile yapılan deneyler aşağıdaki sonuçları verir.

(a) Sadece B ve C metalleri 0.5 *M* HCl ile H_2 çıkışı vererek tepkime verir.

(b) B metali A, C, ve D metallerinin iyonlarını içeren bir çözeltiye atıldığında metalik A, C, ve D oluşur.

(c) A metali 6 *M* HNO_3 ile etkileşir ama D etkileşmez.

Bu metalleri artan indirgeme güçlerine göre sıralayınız. A, B, C, ve D metallerine uyan 4 metal öneriniz.

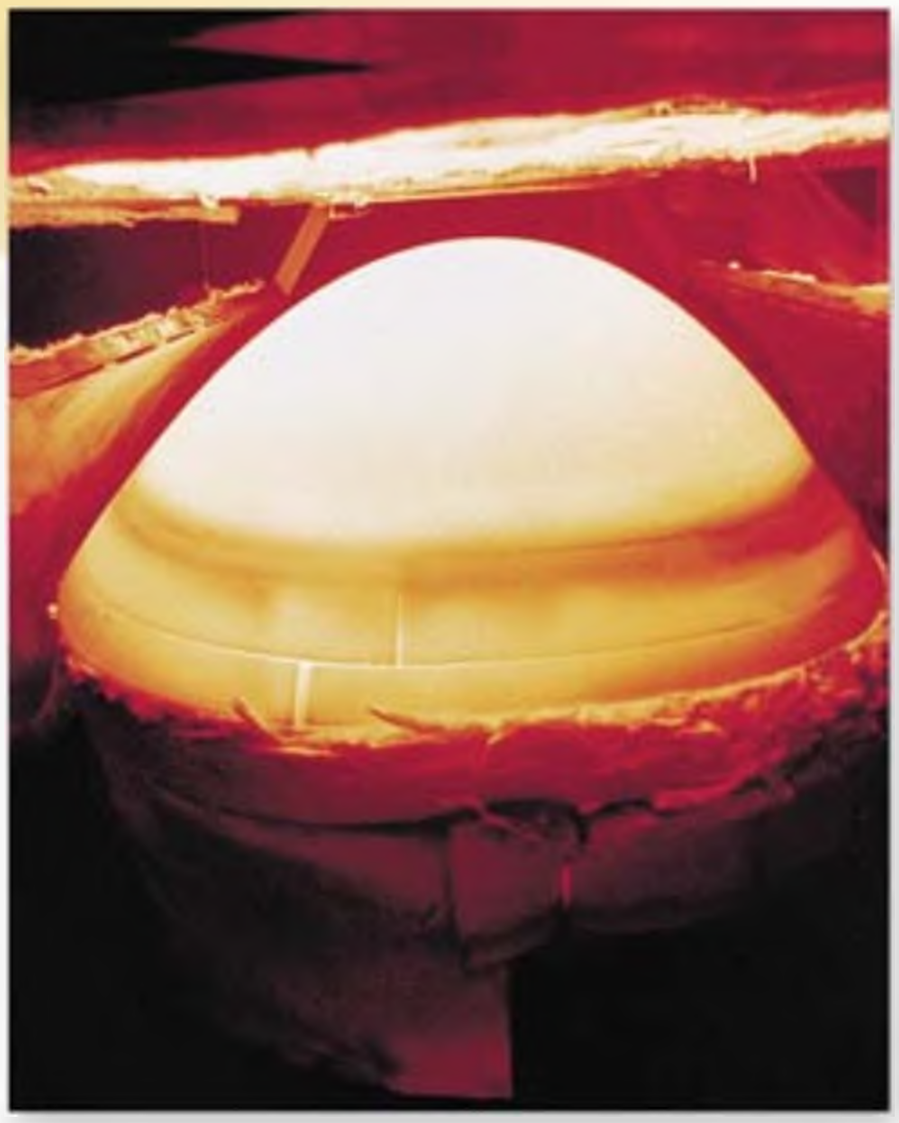
21.75 Bakır metalinin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla azalırken $CuSO_4$ çözeltisinin iletkenliği sıcaklıkla artar. Neden?

21.76 Bölüm içinde belirtildiği gibi, potasyum superoksit (KO_2) solunum cihazında kullanılan yararlı bir oksijen kaynağıdır. 20°C'de saklanan ve yoğunluğu KO_2 yoğunluğuna eşit olan oksijen gazının basıncını hesaplayınız. 20°C'de KO_2 yoğunluğu 2,15 g/cm^3 dür.

21.77 10.00 g sodyum, oksijenle tepkime vererek 13.83 g of sodyum oksit (Na_2O) ve sodium peroksit (Na_2O_2) oluşturuyor. Karışımın yüzde bileşimini hesaplayınız.

Bölüm 22

Ametaller ve Bileşikleri



Bu uzay mekiğinin burun kısmı grafit ve silisyum karbürden yapılmıştır ve bu sayede araç Dünya atmosferine girdiğinde oluşan muazzam ısıya karşı dayanıklıdır.

Bölüm Başlıkları

22.1 Ametallerin Genel Özellikleri
22.2 Hidrojen
22.3 Karbon
22.4 Azot ve Fosfor
22.5 Oksijen ve Kükürt
22.6 Halojenler

Toplu Bakış

- Bu bölüm, ametallerin genel özelliklerinin incelenmesi ile başlar. (22.1)
- Periodik çizelgede hidrojenin belirli bir yere sahip olmadığını görmekteyiz. Hidrojenin eldesini ve hidrojen içeren bazı bileşikleri göreceğiz. Ayrıca, hidrojenleme tepkimelerini ve enerji üretiminde hidrojenin rolünü tartışacağız. (22.2)
- Karbürler, siyanürler, karbon monoksit ve karbon dioksitteki karbonun inorganik dünyası üzerinde duracağız. (22.3)
- Azot, atmosferde en bol bulunan elementtir. En önemli bileşikleri, amonyak, hidrazin ve bazı oksitlerdir. Nitrik asit, güçlü bir yükseltgendir ve kimya endüstrisinde çok önemlidir. Fosfor, 5A Grubundaki diğer bir önemli elementtir. Fosfor bileşikleri deoksiribonükleik asit (DNA), ribonükleik asit (RNA) gibi genetik yapılarda yer aldığı gibi, diş ve kemiğinde önemli bir bileşenidir. Fosfor bileşikleri, hidrür ve oksitleri de içerir. Fosforik asitin birçok ticari uygulama alanları da vardır. (22.4)
- Oksijen, yer kabuğunda en bol bulunan elementtir. Başka elementlerle oksitler, peroksitler ve superoksitler gibi bileşikleri vardır. Oksijenin allotropu olan ozon, çok kuvvetli bir yükseltgendir. Kükürt 6A Grubunun ikinci üyesidir, birçok metal ve ametalerle bileşikleri vardır. Sülfürik asit, dünyada en önemli bir sanayi kimyasalıdır. (22.5)
- Halojenler, en elektronegatif ve en reaktif ametallerdir. Halojenlerin eldesi, özellikleri, tepkimeleri ve ayrıca bileşiklerinin uygulamaları üzerinde duracağız. (22.6)

118 elementten sadece 25'i ametaldir.Ametaller, metallere benzemez ve bu elementlerin kimyası farklıdır. Nispeten az sayıda olmalarına rağmen, biyolojik sistemlerde en temel elementler ametallerdir (H, C, N, P, O, S, Cl ve I). Ayrıca ametallerin bu grubu, reaktif olmayan elementleri—soy gazları- içerir. Hidrojenin eşsiz özelliği, onu periyodik çizelgede geri kalan elementlerden farklı bir yere koyar. Kimyanın büyük bir dalı—organik kimya—karbon bileşiklerini temel alır.

Bu bölümde, ametaller üzerine yoğunlaşarak bu elementleri incelemeye devam edeceğiz. Ayrıca endüstride, kimyasal ve biyolojik süreçlerde ametal ve bileşiklerinin rolleri, önemli kimyasal özellikleri üzerine tekrar vurgu yapacağız.

22.1 Ametallerin Genel Özellikleri

Ametallerin özellikleri, metallere göre daha çeşitlidir. Ametallerin bir kısmı, element halinde gazdır: hidrojen, oksijen, azot, flor, klor ve soygazlar. Sadece biri, brom sıvıdır. Diğer ametallerin tümü, oda sıcaklığında katıdır. Metallerden farklı olarak, ametaller ısı ve elektriği çok az iletirler; hem pozitif ve hem de negatif yükseltgenme basamaklarında bulunurlar.

Elementlerin küçük bir grubu, metaloidler (yarı metaller) olarak isimlendirilir. Bunlar, hem metal ve hem de ametallerin karakteristik özelliklerine sahiptir. Metalloidlerden, bor, silisyum, germenyum ve arsenik yarı iletken elementlerdir (bak. Kesim 21.3).

Ametaller, metallerden daha elektronegatiftir. Elementlerin elektronegatiflikleri, periyodik çizelgede herhangi bir grup içinde yukarıdan aşağıya ve herhangi bir periyot boyunca soldan sağa doğru artar (bak. Şekil 9.5). Hidrojen hariç, ametaller periyodik çizelgenin yukarı sağ köşesinde yoğunlaşmışlardır (Şekil 22.1). Metal ve ametallerin birleşmesiyle meydana gelen bileşikler, metal katyonu ve ametal anyonuna sahiptir ve iyonik olma eğilimindedirler.

Periyodik çizelgede, hidrojen için tam uygun bir konumun olmadığını hatırlayınız.

Bu bölümde, bilinen önemli ametallerin kimyası üzerinde duracağız: hidrojen; karbon (Grup 4A); azot ve fosfor (Grup 5A); oksijen ve kükürt (Grup 6A); flor, klor, brom ve iyot (Grup 7A).

1 1A																	18 8A
1 H	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118

Şekil 22.1 *Baş grup ametal elementleri (mavi) ve metaloidler (gri).*

22.2 Hidrojen

Hidrojen en basit element olarak bilinir— en iyi bilinen atom yapısında bir proton ve bir elektron vardır. Aslında, hidrojenin bu atom yapısı, sadece çok yüksek sıcaklıklarda oluşur. Normalde elementel hidrojen, iki atomlu bir moleküldür ve H atomları arasındaki ekzotermik bir tepkimenin ürünüdür:

$$H(g) + H(g) \longrightarrow H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -436{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Moleküler hidrojen renksiz, kokusuz ve zehirsiz bir gazdır. 1 atm'de sıvı hidrojen -252,9 °C'de (20,3 K) kaynar.

Hidrojen evrende en çok bulunan elementtir ve evrenin toplam kütlesinin yaklaşık yüzde 70'i hidrojendir. Yerkabuğunda, diğer elementlerle bileşikleri en çok bulunan onuncu elementtir. Jüpiter ve Satürn'den farklı olarak Dünya, hafif H_2 molekülünü çekeçek kadar yeterli çekim gücüne sahip olmadığından atmosferimizde hidrojen gazı bulunmaz.

Hidrojen bileşiklerinde +1 yükseltgenme basamağına, fakat iyonik hidrürlerinde –1 yükseltgenme basamağına sahiptir.

H'nin temel hal elektron dağılımı $1s^1$'dir. Sulu çözeltilerde hidrat yapısında olan H^+ iyonuna yükseltgenebilir. Bu bakımdan alkali metallere benzer. Diğer taraftan hidrojen, helyum ($1s^2$)'un izoelektroniği olan negatif yüklü hidrür iyonu (H^-)oluşturur ve bu bakımdan halojenlere benzer. Hidrojenin çok sayıda kovalent bağlı bileşikleri vardır. Ayrıca, mükemmel hidrojen bağı oluşturma kapasitesine de sahiptir (bak. Kesim 11.2).

Hidrojen gazı, endüstriyel işlemlerde önemli bir rol oynar. Üretilen hidrojenin yaklaşık yüzde 95'i, fabrikalarda ya da yakınlarında üretildiği gibi endüstriyel işlemlerde kullanılır, örneğin amonyağın eldesinde olduğu gibi. Büyük ölçekli endüstriyel sentezi 900°C'de ve katalizör varlığında, propan (doğal gaz ve ayrıca petrol damıtma ürünü) ile su buharı arasındaki tepkime ile gerçekleştirilir:

$$C_3H_8(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow 3CO(g) + 7H_2(g)$$

Diğer bir işlem de ise sıcak kok kömürü yatağı üzerinden su buharı geçirilir:

$$C(k) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

Bu tepkimede oluşan karbon monoksit ve hidrojen gazı karışımı, genelde *su gazı* olarak bilinir. Havada CO ve H_2, yani her ikisi de yandığı için, su gazı senelerdir yakıt olarak kullanılmıştır. Ancak, CO zehirli olduğu için su gazının yerini metan ve propan gibi gazları içeren doğal gazlar almıştır.

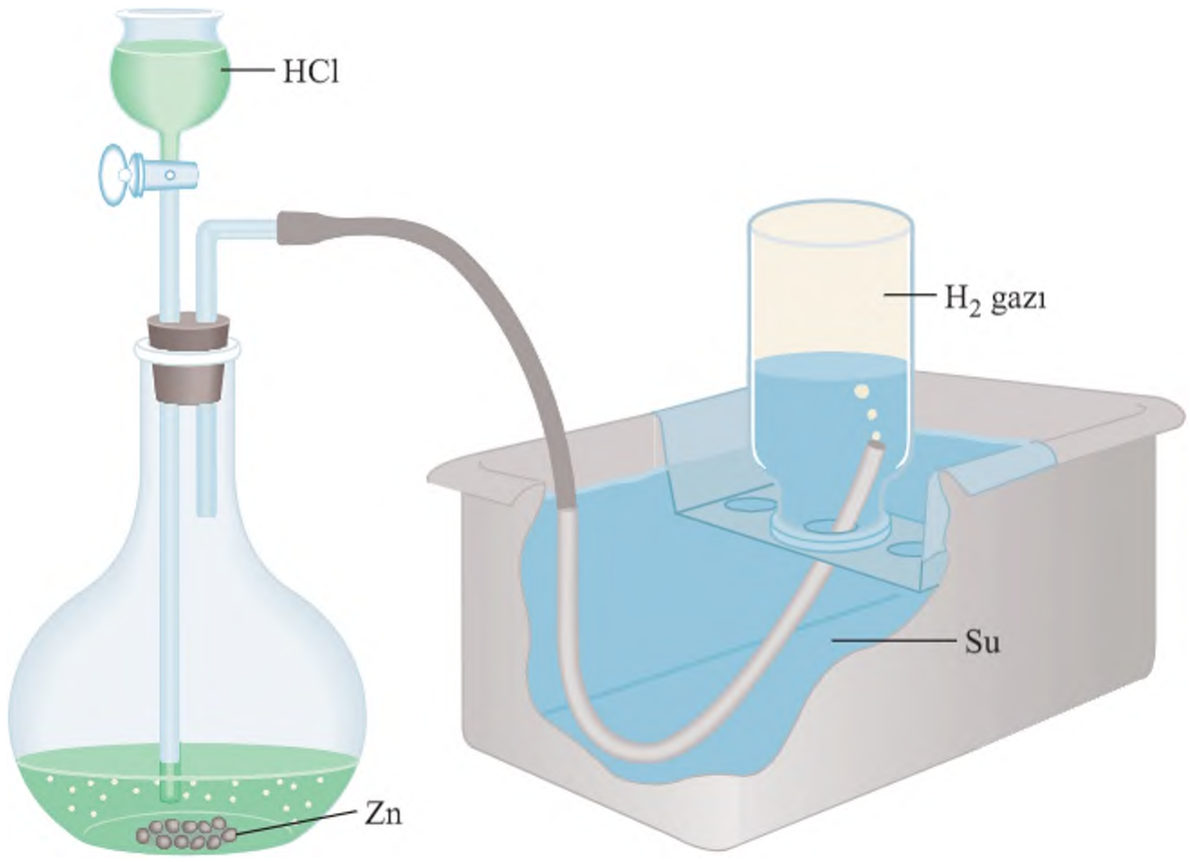
Az miktarlardaki hidrojen gazı, laboratuvarda çinko ve seyreltik hidroklorik asitin tepkimesinden elde edilir (Şekil 22.2):

$$Zn(k) + 2HCl(suda) \longrightarrow ZnCl_2(suda) + H_2(g)$$

Hidrojen gazı, ayrıca bir alkali ya da bir toprak alkali metal (Ca veya Ba) ile su arasındaki tepkime ile sentezlenebilir (bak. Kesim 4.4),ancak hidrojen gazının laboratuvarda uygun bir şekilde sentezi için bu tepkimeler çok şiddetlidir. Çok saf hidrojen gazı, suyun elektrolizinden elde edilebilir. Ancak bu yöntem pratik olsa bile büyük ölçeklerde çok fazla enerji tüketir.

İkili Hidrürler

İkili hidrürler, hidrojen ve başka bir element (metal veya ametal) içeren bileşiklerdir. Yapı ve özellikleriine göre hidrürler kabaca üç türe ayrılır: (1) iyonik hidrürler, (2) kovalent hidrürler ve (3) interstisyel hidrürler.



Şekil 22.2 *Laboratuvarda hidrojen gazının elde edildiği cihaz. Gaz su üzerinde toplanır, aynı durum oksijen gazı için de geçerlidir (bak. Şekil 5.12).*

İyonik hidrürler

İyonik hidrürler, moleküler hidrojenin herhangi bir alkali metal ya da Ca, Sr, Ba gibi toprak alkali metallerle doğrudan birleşmesiyle oluşurlar:

$$2Li(k) + H_2(g) \longrightarrow 2LiH(k)$$
$$Ca(k) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(k)$$

Bütün iyonik hidrürler, iyonik bileşiklerin özelliği olan yüksek erime noktasına sahip katılardır. Bu bileşiklerdeki anyon, çok güçlü Brønsted bazı olan H^-, hidrür iyonudur. Su gibi bir proton vericilerden kolayca proton alır:

$$H^-(suda) + H_2O(s) \longrightarrow OH^-(suda) + H_2(g)$$

Suya karşı yüksek reaktifliklerinden dolayı iyonik hidrürler, çoğunlukla organik çözücülerden eser miktardaki suyu uzaklaştırmak için kullanılır.

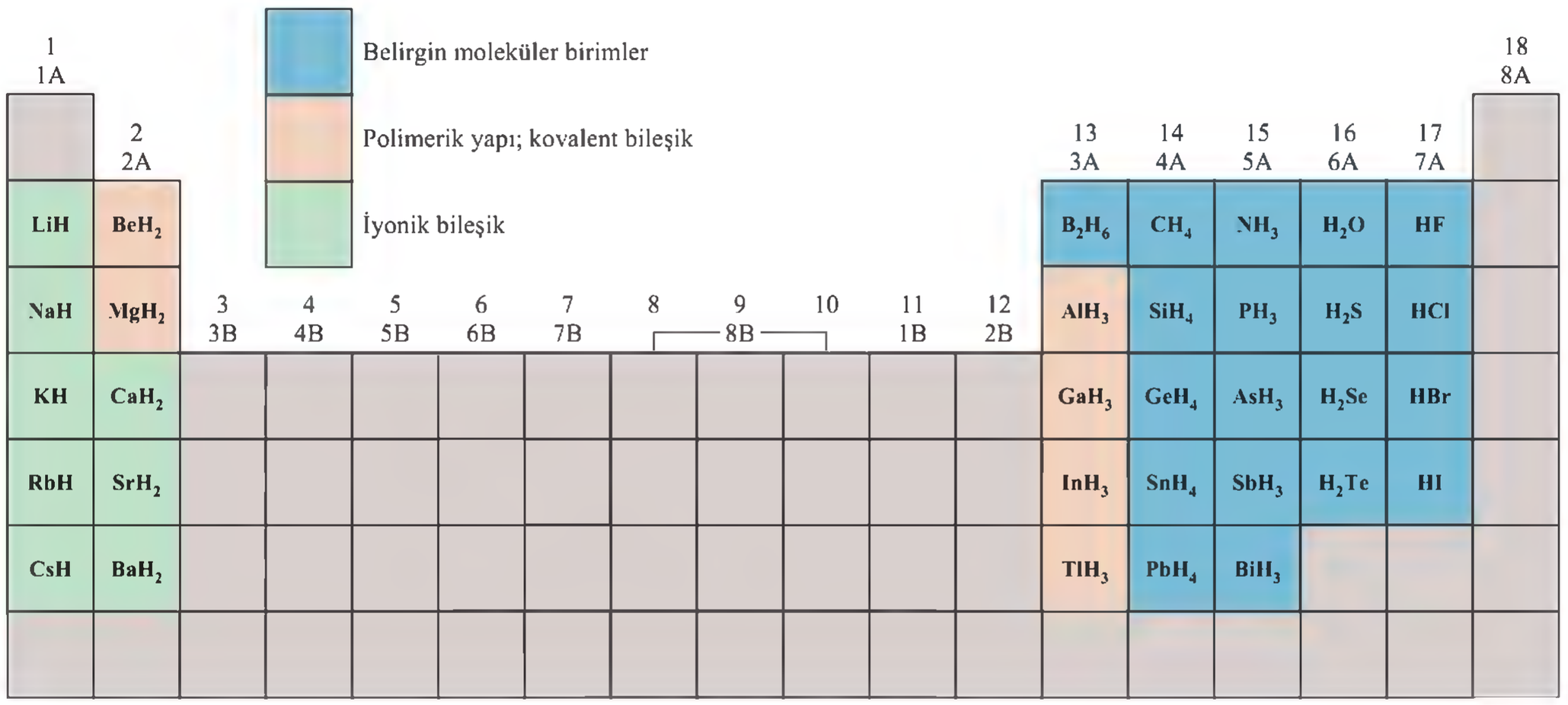
Kovalent Hidrürler

*Kovalent hidrürler*de, hidrojen atomu diğer bir elementin atomuna kovalent olarak bağlıdır. İki çeşit kovalent hidrür vardır; CH_4 ve NH_3 gibi farklı ayrı ayrı moleküler birimler içerenler ve $(BeH_2)_x$ ve $(AlH_3)_x$ gibi (x çok büyük sayı) kompleks polimerik yapılar içerenler.

Be ve Al arasındaki çapraz ilişkiye benzer bir örnektir (bak. s. 350).

Çizelge 22.3, baş grup elementlerinin ikili iyonik ve kovalent hidrürlerini göstermektedir. Bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilen bir periyot boyunca iyonikten kovalente değişir. Örneğin, ikinci periyot elementlerinin hidrürlerini göz önüne alalım: LiH, BeH_2, B_2H_6, CH_4, NH_3, H_2O ve HF . LiH yüksek kaynama noktalı (680°C) iyonik bir bileşiktir. BeH_2'nin yapısı (katı halde) polimeriktir; kovalent bir bileşiktir. B_2H_6 ve CH_4 molekülleri apolardır. Aksine NH_3, H_2O ve HF, polar bağın *pozitif* ucunda hidrojen atomunun yer aldığı polar moleküllerdir. Hidrürlerin bu grubunda (NH_3, H_2O ve HF) sadece HF, suda asit özelliği gösterir.

Şekil 22.3'de herhangi bir grupta aşağı doğru inersek, bileşikler kovalentten iyoniğe değişir. Grup 2A'da örneğin, BeH_2 ve MgH_2 kovalenttir, fakat CaH_2, SrH_2 ve BaH_2 iyoniktir.



Şekil 22.3 *Baş grup elementlerinin ikili hidrürleri. Hidrojenin, aynı elementle birden fazla bileşik oluşturduğu durumlarda, sadece en basit hidrür formüllü gösterilmiştir. Birçok geçiş metal hidrürün özellikleri çok iyi ortaya konulamamaktadır.*

İnterstisyel bileşikler bazen stokiyometrik olmayan bileşikler olarak isimlendirilir. Sabit oranlar yasasına uymadığına dikkat ediniz.(bak. Kesim 2.1).

İnterstisyel Hidrürler

Moleküler hidrojen, geçiş metalleri ile bir kaç hidrür oluşturur. Bu bileşiklerin bazılarında, hidrojen atomlarının metal atomlarına oranı sabit *değildir*. Bu tür bileşikler *interstisyel hidrürler* olarak isimlendirilir. Örneğin, şartlara bağlı olarak titanyum hidrürün formülü, $TiH_{1.8}$ ve TiH_2 arasında değişebilir.

İnterstisyel hidrürlerin çoğu, elektriksel iletkenlik gibi metalik özelliklere sahiptir. Bu bileşiklerde hidrojenin kesinlikle metale bağlandığı bilinmekle beraber bağlanmanın gerçek yapısı çoğu kez açık değildir.

Moleküler hidrojen palladyum (Pd) ile benzersiz bir şekilde etkileşir. Hidrojen gazı, palladyum metal yüzeyinde kolayca adsorplanır, hidrojen atomlarına ayrılır. Sonra, H atomları metalde "çözünür". Metalin bir tarafında, H_2 gazı basıncı altında ve ısıtılarak, bu atomlar metale yayılır ve moleküler hidrojeni oluşturmak üzere tekrar birleşirler, gaz diğer taraftan çıkar. Başka bir gaz palladyum ile böyle etkileşmediğinden, bu işlem küçük ölçekte hidrojen gazını diğer gazlardan ayırmak için kullanılır.

Hidrojenin İzotopları

$^1_1$H izotopu, protyum olarak da isimlendirilir. İzotopları farklı isimlerden oluşan tek element hidrojendir.

Hidrojenin üç izotopu vardır: $^1_1$H (hidrojen), $^2_1$H (döteryum, simge D), ve $^3_1$H (trityum, simge T). Kararlı hidrojen izotoplarının doğal bolluğu; % 99,985 hidrojen ve %0,0015 döteryumdur. Trityum, yarı ömrü 12,5 yıl olan radyoaktif bir izotoptur.

Çizelge 22.1'de H_2O ve D_2O'nun genel özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Döteryum oksit, veya çok kullanılan adıyla ağır su, bazı nükleer reaktörlerde soğutucu ve nükleer tepkimelerde yönlendirici olarak kullanılır (bak. Bölüm 19). D_2O, Çizelge 22.1'de gösterildiği gibi H_2O'dan daha düşük sıcaklıkta kaynadığından ayrımsal damıtma ile H_2O'dan ayrılabilir. D_2O'yu ayırmak için diğer bir teknik, suyun elektrolizidir. Elektroliz esnasında H_2, D_2'den sekiz kat daha hızlı oluştuğundan elektroliz hücresinde kalan su, D_2O bakımından git gide daha zengin hale gelir. İlginç bir

Çizelge 22.1 H_2O ve D_2O'nin Özellikleri

Özellik	H_2O	D_2O
Mol kütlesi (g/mol)	18,02	20,03
Erime noktası (°C)	0	3,8
Kaynama noktası (°C)	100	101,4
4°C'de yoğunluk (g/cm^3)	1.000	1,108

şekilde, buharlaşma dışında hiç bir şekilde su giriş ve çıkışı olmayan Ölü Deniz'de $[D_2O]/[H_2O]$ oranı, başka yerlerde bulunan sulardan daha yüksektir.

D_2O kimyasal olarak birçok açıdan H_2O'ya benzemesine rağmen zehirli bir maddedir. Bu durum döteryumun hidrojenden daha ağır olmasındandır; hidrojenin ağır izotop bileşikleri genellikle hafif izotop bileşiklerinden daha yavaş tepkime verirler. Düzenli olarak H_2O yerine D_2O içilmesi enzim katalizinin yer aldığı asit-baz tepkimelerinde D^+ aktarım hızının, H^+ aktarım hızından yavaş olması nedeniyle ölümcül olabilir. Bu *kinetik izotop etkisi* asit iyonlaşma sabitlerinde de açıkça bellidir. Örneğin, asetik asitin iyonlaşma sabiti,

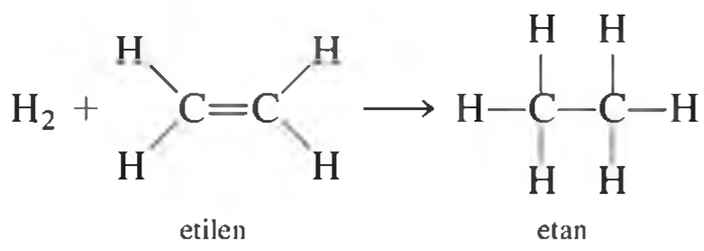
$$CH_3COOH(suda) \rightleftharpoons CH_3COO^-(suda) + H^+(suda) \quad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

döteroasetik asitten yaklaşık üç kat daha büyüktür.

$$CH_3COOD(suda) \rightleftharpoons CH_3COO^-(suda) + D^+(suda) \quad K_a = 6 \times 10^{-6}$$

Hidrojenlenme

Hidrojenleme, *özellikle C=C ve C≡C bağları gibi çoklu bağlar içeren bileşiklere hidrojenin katılmasıdır.* En basit hidrojenleme tepkimesi etilenin etana dönüşümüdür:



Bu tepkime normal koşullarda oldukça yavaştır, fakat nikel ve platin gibi katalizörlerin varlığında hız büyük ölçüde artırılabilir. Amonyağın Haber sentezinde olduğu gibi (bak. Kesim 13.6) katalizörün ana işlevi H—H bağını zayıflatmak ve tepkimeyi kolaylaştırmaktır.



Hidrojenlemede kullanılan alimüna (Al_2O_3) üzerindeki platin katalizör.

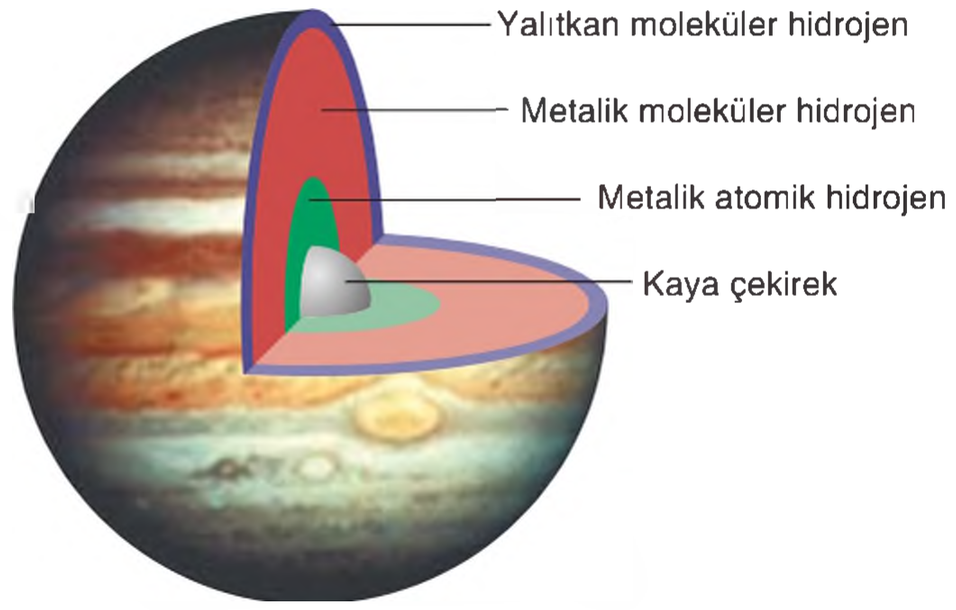
Hidrojenleme gıda endüstrisinde önemli bir işlemdir. Bitkisel yağlar önemli besin değerine sahiptir, fakat bazı yağlar hoş olmayan tadı ve uygun olmayan molekül yapıları (yani, çok sayıda C=C bağı olması) nedeniyle kullanılmadan önce hidrojenlenmelidir. Birçok doymamış bağ içeren bu moleküller (yani, çok sayıda C=C bağı olan moleküller) havaya maruz kalırlarsa istenmeyen tatta ürünler vererek oksidasyona uğrarlar (okside olmuş bu yağa küflü, kokmuş yağ denir). Hidrojenleme işleminde az bir miktarda nikel (yaklaşık kütlece % 0,1) yağa ilave edilir ve karışım yüksek sıcaklık ve basınçta hidrojen gazına maruz tutulur. İşlem tamamlandıktan sonra nikel süzülerek ayrılır. Hidrojenleme, moleküldeki çift bağların sayısını azaltır fakat onları tamamen yok etmez. Eğer bütün çift bağlar giderilirse yağ, katı ve kırılgan hale gelir. Kontrollü şartlar altında hidrojenleme ile uygun yemeklik yağ ve margarin; çiğit, mısır ve soyadan özütlenmiş bitkisel yağlardan hazırlanabilir.



Metalik Hidrojen

Bilim adamları uzun süre hidrojen dahil ametal yapıların, son derece yüksek basınç altında nasıl davrandığıyla ilgilenmişlerdir. Bu atomlar veya moleküller sıkıştırıldığında, metalik bir hal oluşturarak bağ elektronlarının delokalize olabileceği ileri sürülmüştür. 1996 yılında, Lawrence Livermore Laboratuvarı'nda fizikçiler, sıvı hidrojenin ince (0,5 mm) bir tabakası üzerinde şok sıkıştırma oluşturmak için yaklaşık 18 metre uzunluğunda bir tabanca kullandılar. Bir an için 0,9 ve 1,4 milyon atm arasındaki basınçlarda hidrojen örneğinin elektriksel iletkenliğini ölçmeyi başardılar ve bunun 2000 K'deki sezyum metalininki ile karşılaştırılabileceğini buldular (hidrojen örneğinin sıcaklığı, moleküler formda kalmasına rağmen sıkıştırma sonucunda yükselmiştir). Basınç hızla düştüğünde hidrojenin metalik hali kaybolmuştur.

Livermore deneyi metalik hidrojenin, eğer kararlı halde tutulabilirse, oda sıcaklığında süperiletken olarak davranabileceğini ortaya koymuştur. Yukarıda bahsedilen basınçtan daha düşük basınçlarda da hidrojenin metalik hale getirilebileceği gerçeği, gezegen bilimine yeni bir bakış açısı kazandırmıştır. Dünya'nınkinden 20 kat daha güçlü olan Jupiter'in manyetik alanı, bilim adamları için yıllardır hep bir bilmeceydi. Bir gezegenin manyetik alanı, merkezindeki elektriksel iletken sıvının konveksiyon hareketinin sonucudur.



Jupiter'in iç yapısı.

Örneğin, Dünya'nın manyetik alanı, merkezindeki sıvı demirin ısı güdümlü hareketinden kaynaklanmaktadır. Metal olmayan, moleküler hidrojenden meydana gelen Jüpiter'in dış tabakasından merkeze doğru, metalik sıvı hidrojene sürekli olarak aktarım olur. Moleküler hidrojeni metalik hidrojene dönüştürmek için gerekli basınç daha önce düşündüğü kadar yüksek olmadığından, günümüzde bu metalik tabakanın yüzeye çok daha yakın olduğuna inanılmaktadır. Jüpiter'in olağandışı güçlü manyetik alanı bu şekilde açıklanabilmektedir.

Hidrojen Ekonomisi

Dünya fosil yakıt rezervleri korkunç bir hızla tükenmektedir. Yüz yüze kalınan bu güç durum nedeniyle, bilim adamları son yıllarda alternatif enerji kaynağı olarak hidrojen gazı elde etmenin metodlarını geliştirmeye yönelik büyük gayretler göstermekedirler. Hidrojen gazı, daha güçlü otomobillerde benzinin yerini alabilir (elbette, önemli motor yeniliklerinden sonra) ya da elektrik üretmek için yakıt hücrelerinde oksijen gazı ile kullanılabilir (bak. s.837). Bu şekilde hidrojen gazının kullanılmasındaki büyük avantaj, hava kirliliği yaratmamasıdır; hidrojen ile çalışan bir motor ya da bir yakıt hücresinde, havada hidrojen gazının yanmasındaki nihai ürün su olacaktır:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(s)$$

Şüphesiz, hidrojen ekonomisinin başarısı, hidrojen gazının nasıl ucuza üretileceğine ve kolaylıkla nasıl depolanacağına bağlıdır.

Suyun elektrolizi, büyük ölçekli uygulamalarda çok fazla enerji tüketmesine rağmen, eğer bilim adamları su moleküllerini "ayıran" daha pratik bir metod geliştirebilselerdi, deniz suyundan büyük miktarlarda hidrojen elde edebilirdik. Şu sıralarda gelişme

Okyanus suyunun toplam hacmi yaklaşık 1×10^{21} Litredir. Bu nedenle, okyanus tükenmez bir hidrojen kaynağıdır.

aşamasındaki bir yaklaşım güneş enerjisi kullanımıdır. Bu tasarıda, bir katalizör (rutenyum gibi bir veya birden fazla geçiş metali içeren kompleks bir molekül) güneş ışımasından bir foton soğurarak uyarılır. Uyarılmış haldeki enerjili katalizör, suyu moleküler hidrojene indirgeme kapasitesine sahiptir.

Daha önce tartıştığımız bazı interstisyel hidrürler, hidrojeni depolamak için uygun bileşiklerdir. Bu hidrürleri oluşturan tepkimeler genellikle tersinirdir. dolayısıyla metal üzerindeki hidrojen gazı basıncını düşürerek kolaylıkla hidrojen gazı elde edilebilir. İnterstisyel hidrürleri kullanmanın şu avantajları vardır: (1) bir çok metal yüksek hidrojen gazı taşıma kapasitesine sahiptir (bazen mevcut metal atomunlarının üç katına kadar hidrojen atomu); ve (2) bu hidrürler katı olduklarından gazlara ve sıvılara göre daha kolay depolanabilir ve taşınabilirler.

Sayfa 964'deki "Kimya İşbaşında" okuma parçasında basınç altında hidrojene ne olduğu anlatılmaktadır.

22.3 Karbon

Karbon çevrimi s.914'de tartışılmıştır.

Yerkabuğu bileşiminin kütlece yalnızca % 0.09'u karbon olmasına rağmen, karbon yaşayan canlılar için son derece gerekli olan bir elementtir. Karbon, serbest halde elmas ve grafit yapısında bulunur (bak. Çizelge 8.7) ve doğal gaz, petrol ve kömürün de bileşenlerinden biridir. (Kömür, koyu-kahverengi- siyah doğal bir katıdır ve yakıt olarak kullanılır; fosilleşmiş bitkilerden oluşur, değişik organik ve bazı inorganik bileşiklerin yer aldığı amorf karbon içerir). Karbon, atmosferdeki oksijen ile karbon dioksiti oluşturmak üzere birleşir, kireç taşı ve tebeşirde karbonat olarak bulunur.

Elmas ve grafitin yapıları Şekil 11.28'de gösterilmiştir.

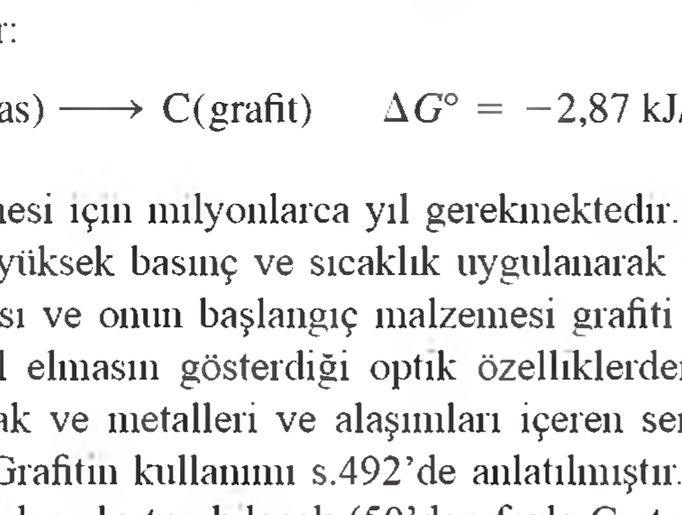
Elmas ve grafit karbonun allotroplarıdır. Karbonun faz diyagramı Şekil 22.4'de gösterilmektedir. 1 atm ve 25°C'de karbonun kararlı hali grafit olmasına rağmen, elmas sahiplerinin telaşlanmasına gerek yoktur. Çünkü, bu istemli dönüşüm sürecinin hızı son derece yavaştır:

$$\text{C(elmas)} \longrightarrow \text{C(grafit)} \qquad \Delta G^\circ = -2{,}87 \text{ kJ/mol}$$

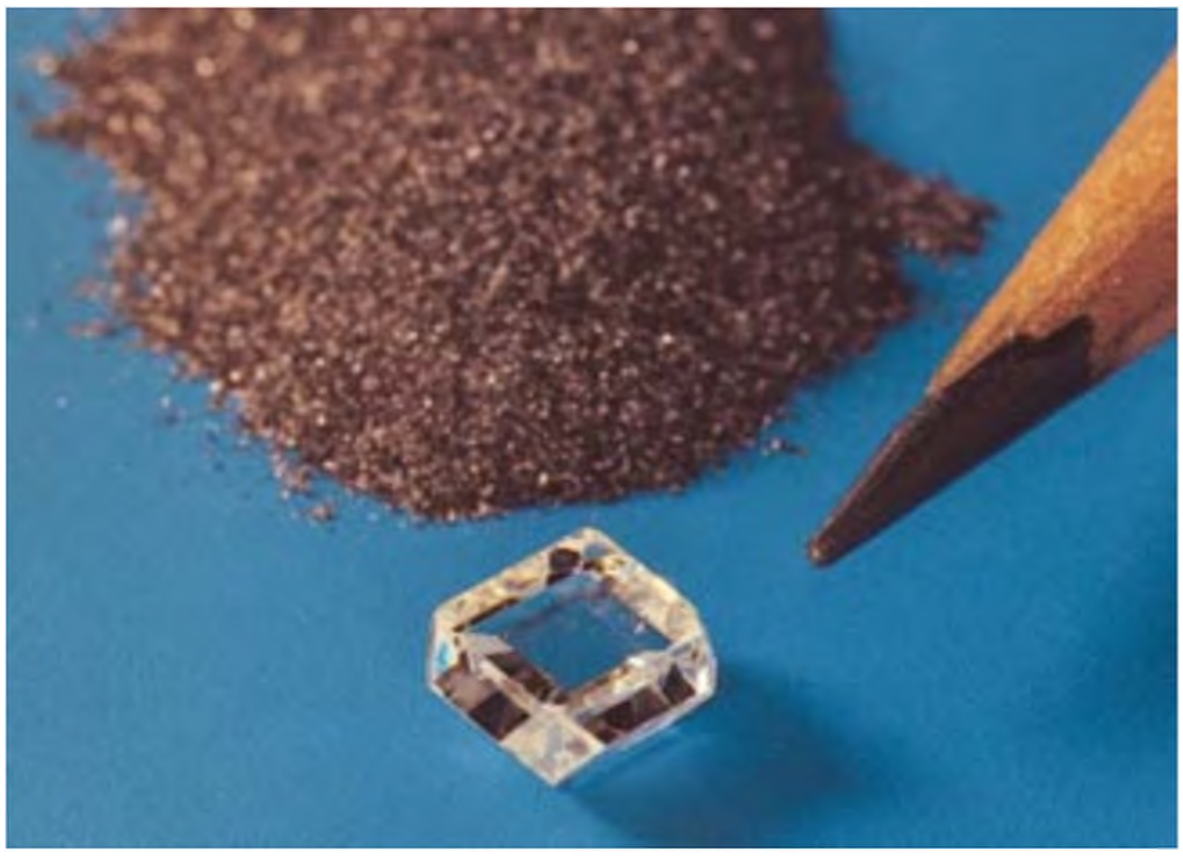
Elmasın grafite dönüşmesi için milyonlarca yıl gerekmektedir.

Yapay elmas, çok yüksek basınç ve sıcaklık uygulanarak grafitten hazırlanabilir. Şekil 22.5, yapay elması ve onun başlangıç malzemesi grafiti göstermektedir. Yapay elmas, genellikle doğal elmasın gösterdiği optik özelliklerden yoksundur. Bununla beraber, aşındırıcı olarak ve metalleri ve alaşımları içeren sert ve yoğun maddeleri kesmede kullanışlıdır. Grafitin kullanımı s.492'de anlatılmıştır.

Karbon, uzun zincirler oluşturabilecek (50'den fazla C atomu içeren), beş ve altı üyeli kararlı halka yapabilecek eşsiz bir yeteneğe sahiptir. Bu olay *benzer atomların bağlanması*, ***katenleşme*** olarak adlandırılır. Yeryüzünde bulunan milyonlarca organik



Şekil 22.4 *Karbonun faz diyagramı. Atmosfer koşullarında karbonun kararlı hali grafittir.*



Şekil 22.5 *Yapay elmas ve başlangıç malzemesi olan grafit .*

bileşiğin (karbon ve hıdrojen veya karbon ile oksijen, azot ve halojen gibi diğer elementlerden oluşmuş) varlığı, karbonun bu çok yönlülüğü nedeniyledir. Organik bileşiklerin kimyası Bölüm 24'de ele alınmıştır.

Karbürler ve Siyanürler

Karbon, metallerle ***karbürler*** *olarak adlandırılan iyonik bileşikleri oluşturmak üzere birleşir.* CaC_2 ve Be_2C gibi bu bileşiklerde karbon, C_2^{2-} veya C^{4-} iyonları şeklinde bulunur. Bu iyonlar kuvvetli Brønsted bazları olup su ile aşağıdaki gibi tepkimeye girerler:

$$C_2^{2-}(suda) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2OH^-(suda) + C_2H_2(g)$$
$$C^{4-}(suda) + 4H_2O(s) \longrightarrow 4OH^-(suda) + CH_4(g)$$

Karbon, silisyum ile de kovalent bir bileşik oluşturur. Silisyum karbür, SiC, *karborundum* olarak adlandırılır ve aşağıdaki verildiği gibi elde edilir:

$$SiO_2(k) + 3C(k) \longrightarrow SiC(k) + 2CO(g)$$

Karborundum, silisyumun karbon ile 1500°C'de ısıtmasıyla da elde edilir. Karborundum hemen hemen elmas kadar serttir ve elmas yapısına sahiptir; herbir karbon atomu dört silisyum atomuna tetrahedral olarak bağlıdır (ve silisyumda aynı şekilde). Genel olarak metal ve camları kesmede, aşındırmada ve parlatmada kullanılır.

Karbon bileşiklerinin diğer önemli sınıfı olan *siyanürler* $:C{\equiv}N:^-$ *anyon grubunu içerirler*. Siyanür iyonları, metobolik işlemlerde anahtar bir enzim olan sitokrom oksidaz yapısındaki Fe (III) iyonu ile tersinmez bir şekilde bağlandığından oldukça zehirlidir. Hidrojen siyanür, acıbadem kokusunda, uçuculuğu (k.n. 26°C) nedeniyle çok daha tehlikelidir. Hacimce % 1 HCN içeren havanın çok az miktarı bir kaç dakika içerisinde ölüme neden olabilir. Hidrojen siyanür, sodyum siyanür veya potasyum siyanürün asit ile muamalesinden elde edilebilir:

HCN, infaz gaz odalarında kullanılan gazdır.

$$NaCN(k) + HCl(suda) \longrightarrow NaCl(suda) + HCN(suda)$$

HCN (çözeltide, hidrosiyanik asit olarak adlandırılır) çok zayıf bir asittir ($K_a = 4{,}9 \times 10^{-10}$). Dolayısıyla bu tepkimeden elde edilen HCN'nin çoğu iyonlaşmamış haldedir ve çözeltiden hidrojen siyanür gazı olarak ayrılır. Bu nedenle uygun havalandırmanın olmadığı laboratuvar ortamlarında asitlerle metal siyanürler asla karıştırılmamalıdır.



Şekil 22.6 *Metal cevherinden altının çıkartıldığı bir siyanür havuzu.*

Siyanür iyonları altın ve gümüşü özütlemek için kullanılır. Bu metaller doğada genellikle bileşik oluşturmadan bulunmalarına rağmen diğer metal cevherlerinde düşük derişimlerde bulunabilir ve özütlenmesi çok zordur. Özgün bir prosesde öğütülmüş cevher, sulu siyanür çözeltisi ile hava varlığında muamele edilir ve altın, çözünür bir kompleks iyona. $[Au(CN)_2]^-$, dönüştürülür:

$$4Au(k) + 8CN^-(suda) + O_2(g) + 2H_2O(s) \longrightarrow 4[Au(CN)_2]^-(suda) + 4OH^-(suda)$$

Kompleks iyon $[Au(CN)_2]^-$ (Na^+ gibi bazı katyonlarla birlikte, süzülerek diğer çözünmemiş maddelerden ayrılır ve çinko gibi elektropozitif metaller ile etkileştirilerek altın geri kazanılır:

$$Zn(k) + 2[Au(CN)_2]^-(suda) \longrightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}(suda) + 2Au(k)$$

Şekil 22.6'de altını özütlemek için kullanılan siyanür göletlerinin havadan görüntüsü yer almaktadır.

Karbon Oksitleri

Karbonun bir çok oksitinden en önemlileri karbon monoksit (CO) ve karbon dioksittır (CO_2). Karbon monoksit, karbonun veya karbon bileşiğinin tam yanmaması sonucu oluşan renksiz, kokusuz bir gazdır:

$$2C(k) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$$

Korbon monoksit metalurji işlemlerinde nikelin özütlenmesinde (bak.s. 939), organik sentezlerde ve hidrojen ile hidrokarbon yakıtlarının üretiminde kullanılır. Endüstriyel olarak ısıtılmış kok kömürünün üzerinden su buharı geçirilerek elde edilir. Karbon monoksit oksijen ile karbon dioksit oluşturmak üzere hızla yanar:

CO'in kapalı alan hava kirliliğindeki rolü s.926'de verilmiştir.

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -566 \text{ kJ/mol}$$

Karbon monoksit bir asit oksit değildir (bu bakımdan karbon dioksitten farklıdır) ve suda çok az çözünür.

Karbon dioksit renksiz ve kokusuz bir gazdır. Karbon monoksite benzemez, CO_2 zehirli değildir. Asıdik bir oksittir (bak.s. 705). Karbon dıoksıt meşrubatlarda, yangın söndürücülerde, kabartma tozu (Na_2HCO_3) ve soda (Na_2CO_3) üretiminde kullanılır. *Kuru buz* diye adlandırılan katı karbondioksit soğutucu olarak kullanılır (bak. Şekil 11.42).

Karbon dioksit birincil sera gazıdır. (bak. s. 914).

Kömürden Sentetik Gaz

Teknolojik toplumumuzun varlığı, enerjiyi sağlayan kaynakların bolluğuna bağlıdır. Amerika Birleşik Devletleri, dünya nüfusunun yüzde 5'ine sahip olmasına rağmen, dünya enerjisinin yaklaşık yüzde 20'sini tüketmektedir! Şu anda kullanılan iki temel enerji kaynağı,nükleer fisyon ve fosil yakıtlarıdır (sırasıyla Bölüm 19 ve 24'de tartışılmıştır). Kömür, petrol ve doğal gaz (çoğunlukla metan) on milyon yıldan daha uzun sürede ya da yüz milyon yıl boyunca bitki ve hayvanların bozunması sonucu oluştuklarından, fosil yakıtları olarak bilinirler. Petrol ve doğal gaz daha temiz yanar ve kömürden daha etkilidir. Bu nedenle bir çok amaç için tercih edilirler. Ancak, petrol ve doğal gaz kaynakları endişe verici bir hızla tükenmektedir. Kömürü çok yönlü enerji kaynağı yapmak için araştırmalar devam etmektedir.

Kömür aynı zamanda oksijen, hidrojen ve çok az miktarlarda azot ve kükürt içeren yüksek mol kütleli karbon bileşiklerinden oluşur. Kömür, dünyanın fosil yakıt rezervlerinin yaklaşık yüzde 90'nını oluşturmaktadır. Yüzyıllar boyunca kömür, ev ve sanayide yakıt olarak kullanılmıştır. Ancak, yer altı kömür madenciliği, pahalı ve tehlikelidir. Kazı madenciliği de (yani, toprak ve kaya çıkarıldıktan sonra bir açık ocak madenciliği) çevreye son derece zararlıdır. Başka bir problem ise kömürün yanmasında kükürt-içeren bileşiklerden kükürt dioksitin (SO_2) oluşmasıdır. Bu işlem "asit yağmuru" oluşumuna yol açar ve bu konu s. 918'de tartışılmıştır.

En umut verici yöntemlerden biri, kömürden *sentez gazı* olarak isimlendirilen daha verimli ve daha temiz bir yakıt olan "sentetik gaz"ın elde edilmesidir. Bu süreçe *kömürün gazlaştırılması* denir. Çok sıcak buhar ve hava varlığında, kömür aşağıda basitleştirilmiş şemaya göre parçalanarak tepkimeye girer:

$$C(k) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$
$$C(k) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$$

Sentez gazının temel bileşeni metandır. Buna ek olarak, birinci tepkime hidrojen ve karbon monoksit gazını ve diğer yan ürünleri verir. Uygun koşullar altında CO ve H_2, metanol oluşturmak üzere birleşir:

$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(s)$$

Metanolün bir çok kullanım alanı vardır. Örneğin, plastikler için çözücü ve başlangıç maddesi olarak kullanılır. Sentez gazını saklamak ve taşımak kömürden daha kolaydır. Dahası, kükürt gazlaştırma sürecinde uzaklaştırıldığından hava kirliliği oluşturmaz.



Yeraltı kömür madenciliği.

22.4 Azot ve Fosfor

Azot

Havanın hacimce yaklaşık %78'i azottur. Azotun en önemli mineral kaynağı güherçile (KNO_3) ve Şili güherçilesi ($NaNO_3$) dir. Azot yaşamın temel elementlerinden biridir ve protein ve nükleik asitlerin yapısında yer alır.

Azot çevrimi s.903'de tartışılmıştır.

Moleküler azot, havanın ayrımsal damıtılmasıyla elde edilir (azotun ve oksijenin kaynama noktaları sırasıyla −196°C ve −183°C'dir). Çok saf azot laboratuvarda amonyum nitritin ısıl bozunmasıyla elde edilebilir:

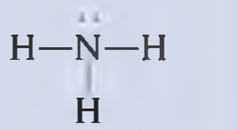
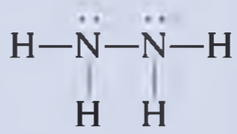
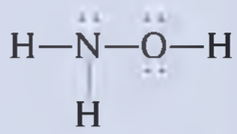
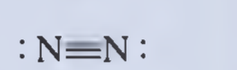
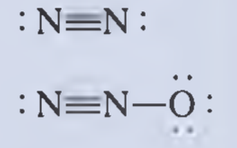
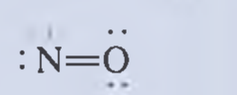
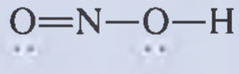
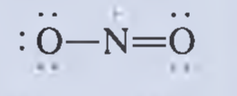
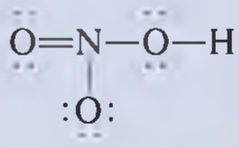
Moleküler azot, sıvı havanın ayrımsal damıtılması sırasında, moleküler oksijenden önce kaynayıp gidecektir.

$$NH_4NO_2(k) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$$

N_2 molekülü üçlü bağ içerir ve çok kararlıdır. Azot, oksijen ve hidrojenle yükseltgenme basamağı −3'den +5 kadar değişen çok sayıda bileşik oluşturur (Çizelge 22.2). Azot bileşiklerinin çoğu kovalenttir, ancak bellı metallerle ısıtıldığında azot, N^{3-} iyonu içeren iyonik nitrürler oluşturur:

$$6Li(k) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(k)$$

Çizelge 22.2 Yaygın Azot Bileşikleri

Yükseltgenme Basamağı	Bileşik	Formül	Yapı
−3	Amonyak	NH_3	
−2	Hidrazin	N_2H_4	
−1	Hidroksilamin	NH_2OH	
0	Azot* (diazot)	N_2	
+1	Nitröz oksit (diazot monoksit)	N_2O	
+2	Nitrik oksit (azot monoksit)	NO	
+3	Nitröz asit	HNO_2	
+4	Azot dioksit	NO_2	
+5	Nitrik asit	HNO_3	

*Bu element referans olarak verildi.

Nitrür iyonu kuvvetli bir Brønsted bazıdır ve suyla amonyak ve hidroksit iyonu oluşturmak üzere tepkimeye girer:

$$N^{3-}(suda) + 3H_2O(s) \longrightarrow NH_3(g) + 3OH^-(suda)$$

Amonyak

Amonyak, en çok bilinen bir azot bileşiğidir. Endüstriyel olarak, azot ve hidrojenden Haber prosesi ile elde edilir (bak. Kesim 13.6 ve s. 603). Laboratuvarda amonyum klorür ile sodyum hidroksit muamele edilerek elde edilebilir:

$$NH_4Cl(suda) + NaOH(suda) \longrightarrow NaCl(suda) + H_2O(s) + NH_3(g)$$

Amonyak tahriş edici kokulu renksiz bir gazdır (k.n. − 33,4°C). Amerika'da bir yılda üretilen (2010 yılında 18 milyon ton) amonyağın dörtte üçü gübrelerde kullanılır.

Sıvı amonyak, su gibi kendi kendine iyonlaşır:

$$2NH_3(s) \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

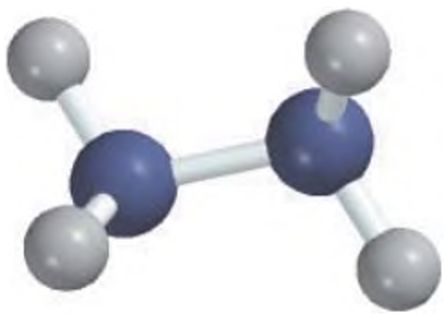
veya basitçe

$$NH_3(s) \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-$$

Amit iyonu, güçlü bir Bronsted bazıdır ve suda bulunmaz.

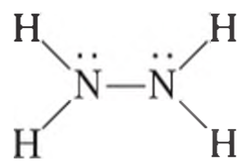
ve burada NH_2^- *amit iyonu* olarak adlandırılır. H^+ ve NH_2^- iyonlarının her ikisinin de amonyak molekülleri ile sarıldığına dikkat ediniz. (İyon-dipol etkileşimine bir örnektir.) − 50°C'de iyon çarpımı, $[H^+][NH_2^-]$ yaklaşık 1×10^{-33} dür ve suyun 25°C'deki 1×10^{-14} değerinden önemli derecede küçüktür. Özellikle daha bazik ortam gerektiğinde ya da eğer çözünen, su ile tepkimeye girerse yine de sıvı amonyak birçok elektrolit için uygun bir çözücüdür. Sıvı amonyağın alkali metalleri çözme yeteneği Kesim 21.5'de tartışılmıştır.

Hidrazin



N_2H_4

Azotun diğer önemli bir hidrürü hidrazindir:



Her bir N atomu sp^3-melezleşmiştir. Hidrazin amonyak gibi kokan renksiz bir sıvıdır. 2°C'de erir ve 114°C'de kaynar.

Hidrazin bir bazdır ve $N_2H_5^+$ ile $N_2H_6^{2+}$ iyonları oluşturmak üzere protonlanabilir. İndirgen olarak, Fe^{3+} iyonunu Fe^{2+} ye, MnO_4^- iyonunu Mn^{2+} ye ve I_2'yu I^- iyonuna indirgeyebilir. Oksijenle ile tepkimesi çok ekzotermiktir:

$$N_2H_4(s) + O_2(g)N_2(g) + 2H_2O(s) \quad \Delta H^\circ = -666.6 \text{ kJ/mol}$$

Hidrazin ve türevi metilhidrazin, $N_2H_3(CH_3)$, yükseltgen diazot tetraoksit (N_2O_4) ile birlikte roket yakıtı olarak kullanılır. Hidrazin polimer sentezinde ve böcek ilaçları üretiminde de rol alır.

Azot Oksitleri ve Oksiasitleri

Bir çok azot oksit vardır, fakat üçü özellikle çok önemlidir: nitröz oksit, nitrik oksit ve azot dioksit.

Nitröz oksit, N_2O, hoş kokulu ve şeker tadında renksiz bir gazdır. Amonyum nitratın yaklaşık 270°C'de ısıtılmasıyla elde edilir:

$$NH_4NO_3(k) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$$

Nitröz oksit, yanma tepkimelerini desteklemesi bakımından moleküler hidrojene benzer. Isıtıldığında moleküler azot ve moleküler oksijene parçalanır:

$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

Başlıca dişçilikte ve diğer küçük tedavilerde bir anestezik olarak kullanılır. Nitröz oksit "güldürücü gaz" olarak bilinir, çünkü bir kişi bu gazı içine çekerse, bir şekilde gevşeme meydana gelir. Bu alışılmadık psikolojik sonuç için henüz tatmin edici bir açıklama yoktur. Nitröz oksit krem şanti karışımı içinde iyi çözündüğünden krem şanti kutularında itici gaz olarak da kullanılır.

Nitrik oksit, NO, renkiz bir gazdır. N_2 ve O_2'nin atmosferdeki tepkimesi, bir azot sabitleme şeklidir (bak. s. 903).

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \qquad \Delta G^\circ = 173{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Yukarıdaki tepkimenin denge sabiti oda sıcaklığında çok küçüktür: K_p değeri 25°C'de yalnızca 4.0×10^{-31} dir, yani bu sıcaklıkta çok az NO oluşacaktır. Ancak sıcaklık artışıyla, örneğin çalışan bir otomobil motorunda denge sabiti hızla artar. Şimşek çakmasıyla atmosferde oldukça çok miktarda NO oluşur. Bu gaz labaratuvarda seyreltik nitrik asitin bakır ile indirgenmesiyle de oluşturulabilir:

$$3Cu(k) + 8HNO_3(suda) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2(suda) + 4H_2O(s) + 2NO(g)$$

Bir eşleşmemiş elektron içeren nitrik oksit molekülü, paramanyetiktir. Bu yapı aşağıdaki rezonans formülleriyle gösterilebilir:

$$\ddot{N}=\ddot{O} \longleftrightarrow {}^{-}\ddot{N}=O^{+}$$

Bölüm 9'da belirtiğimiz gibi bu molekül oktet kuralına uymaz. Nitrik oksitin özellikleri s. 399'da tartışılmıştır.

Nitröz oksit ve nitrik okside benzemeyen azot dioksit, çok zehirli yeşil-kahverengi boğucu bir gazdır. Azot dioksit laboratuvarda derişik nitrik asitin bakır ile tepkimesinden elde edilir (Çizelge 22.7):

$$Cu(k) + 4HNO_3(suda) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(suda) + 2H_2O(s) + 2NO_2(g)$$

Azot dioksit paramanyetiktir. Dimerleşerek diyamanyetik bir molekül olan diazot tetraoksite dönüşme eğilimi kuvvetlidir:

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

Bu tepkime hem gaz fazında ve hem de sıvı fazda meydana gelir.

Azot dioksit bir asit oksittir; soğuk suyla hem nitröz asit, HNO_2 hem de nitrik asit oluşturmak üzere hızla tepkimeye girer:

$$2NO_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow HNO_2(suda) + HNO_3(suda)$$

Bu tepkime, azotun yükseltgenme basamağının NO_2'deki +4'den hem HNO_2'deki +3'e ve hemde HNO_3'deki +5'e değiştiği bir yarılma tepkimesidir (bak. s. 142). Bu tepkime CO_2 ve H_2O ile yalnızca tek bir asidin oluştuğu (karbonik asit) tepkimeden oldukça farklıdır.



Şekil 22.7 *Bakırın derişik nitrik asit ile tepkimesinden NO_2 gazının oluşumu.*

Le Châtelier ilkesine göre, ısıtma ile ileri yöndeki endotermik tepkime yeğlenir.

Dumanlı sis oluşumunda NO_2'nin rolü s.922'de verilmiştir

N_2O ve NO su ile tepkimeye girmez.

Nitrik asit, en önemli inorganik asitlerden biridir. Nitrik asit sıvıdır (k.n. 82,6°C), ancak aşağıda verildiği gibi kendiliğinden belli bir oranda ayrıştığından, saf sıvı halde bulunmaz:

$$4HNO_3(s) \longrightarrow 4NO_2(g) + 2H_2O(s) + O_2(g)$$

Derişik nitrik asit çözeltisi bekletilirse, NO_2 oluşumundan dolayı hafifce sarıya döner.

Nitrik asitin endüstriyel olarak üretiminde kullanılan en önemli yöntem, Kesim 13.6'da tartışılan Ostwald yöntemidir. Laboratuvarda kullanılan derişik nitrik asit kütlece %68'lik HNO_3 olup yoğunluğu 1,42 g/cm^3 ve molar deişimi 15,7 *M*'dır.

Nitrik asit, kuvvetli bir yükseltgendir. HNO_3'de azotun yükseltgenme basamağı +5'dır. Nitrik asitin en bilinen indirgenme ürünleri NO_2 (azotun yükseltgenme basamağı +4), NO (azotun yükseltgenme basamağı +2), ve NH_4^+ (azotun yükseltgenme basamağı −3) dür. Nitrik asit etkinlik serisinde (Şekil 4.16) hidrojenin hem altında hemde üstünde yer alan metalleri yükseltgeyebilir. Örneğin daha önce tartışıldığı gibi bakır, derişik nitrik asitle yükseltgenir.

Çinko metali gibi kuvvetli bir indergen varlığında nitrik asit amonyum iyonları vererek indirgenebilir:

$$4Zn(k) + 10H^+(suda) + NO_3^-(suda) \longrightarrow 4Zn^{2+}(suda) + NH_4^+(suda) + 3H_2O(s)$$

Derişik nitrik asit altını yükselgeyemez. Ancak bu asit, hacimce 1:3 oranında derişik hidroklorik asite eklenirse (bir hacim HNO_3 üç hacim HCl'e) elde edilen çözeltiye *kral suyu* denir ve aşağıda verildiği gibi altını yükselgeyebilir:

$$Au(k) + 3HNO_3(suda) + 4HCl(suda) \longrightarrow HAuCl_4(suda) + 3H_2O(s) + 3NO_2(g)$$

Au'nun yükseltgenmesi, Cl iyonunun kompleks yapabilmesiyle desteklenir ($AuCl_4^-$ iyonu oluşturmak için).

Derişik nitrik asit, birçok ametali de bu ametallerin oksiasitlerine yükseltger:

$$P_4(k) + 20HNO_3(suda) \longrightarrow 4H_3PO_4(suda) + 20NO_2(g) + 4H_2O(s)$$
$$S(k) + 6HNO_3(suda) \longrightarrow H_2SO_4(suda) + 6NO_2(g) + 2H_2O(s)$$

Nitrik asit; gübre, boya, ilaç ve patlayıcıların üretiminde kullanılır. Sayfa 976'daki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında, azot içeren gübrenin çok kuvvetli bir patlayıcı olabileceği anlatılmıştır.

Fosfor

Azot gibi fosfor da Grup 5A ailesinin bir üyesidir. Bazı durumlarda fosforun kimyası azotun kimyasına benzer. Fosfor, doğada çoğunlukla *fosfat kayaları* şeklinde bulunur. Bu kayalar çoğunlukla kalsiyum fosfat, $Ca_3(PO_4)_2$ ve floroapetit, $Ca_5(PO_4)_3F$ halindedir (Şekil 22.8). Elementel fosfor, kok ve silisyum kumu ile kalsiyum fosfatın ısıtılmasından elde edilir:

$$2Ca_3(PO_4)_2(k) + 10C(k) + 6SiO_2(k) \longrightarrow 6CaSiO_3(k) + 10CO(g) + P_4(k)$$

Fosforun birçok allotropu vardır, ancak sadece beyaz ve kırmızı fosfor (bak. Şekil 8.18)önemlidir. Beyaz fosfor, belirgin dörtyüzlü P_4 moleküllerinden oluşur (Şekil 22.9). Katı beyaz fosfor (e.n. 44.2°C) suda çözünmezken, kloroform ($CHCl_3$) gibi organik çözücülerde ve karbon disülfürde (CS_2) tamamen çözünür. Beyaz fosfor oldukça zehirli bir maddedir. Hava ile temas ettiğinde kendiliğinden alevlenerek patlar. Bu yüzden yangın ve el bombalarında kullanılır:

$$P_4(k) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(k)$$



Şekil 22.8 *Fosfat madenciliği.*

Beyaz fosforun bu yüksek etkinliği, yapısal gerginliğine dayandırılır: P—P bağları, dörtyüzlü P_4 molekülünde sıkışıktır. Beyaz fosfor bir zamanlar kibritlerde kullanılırdı. Ancak zehirli olduğundan dolayı yerini tetrafosfor trisülfür (P_4S_3) almıştır.

Havasız bir ortamda, yaklaşık 300°C'de ısıtıldığında, beyaz fosfor yavaşça kırmızı fosfora dönüşür:

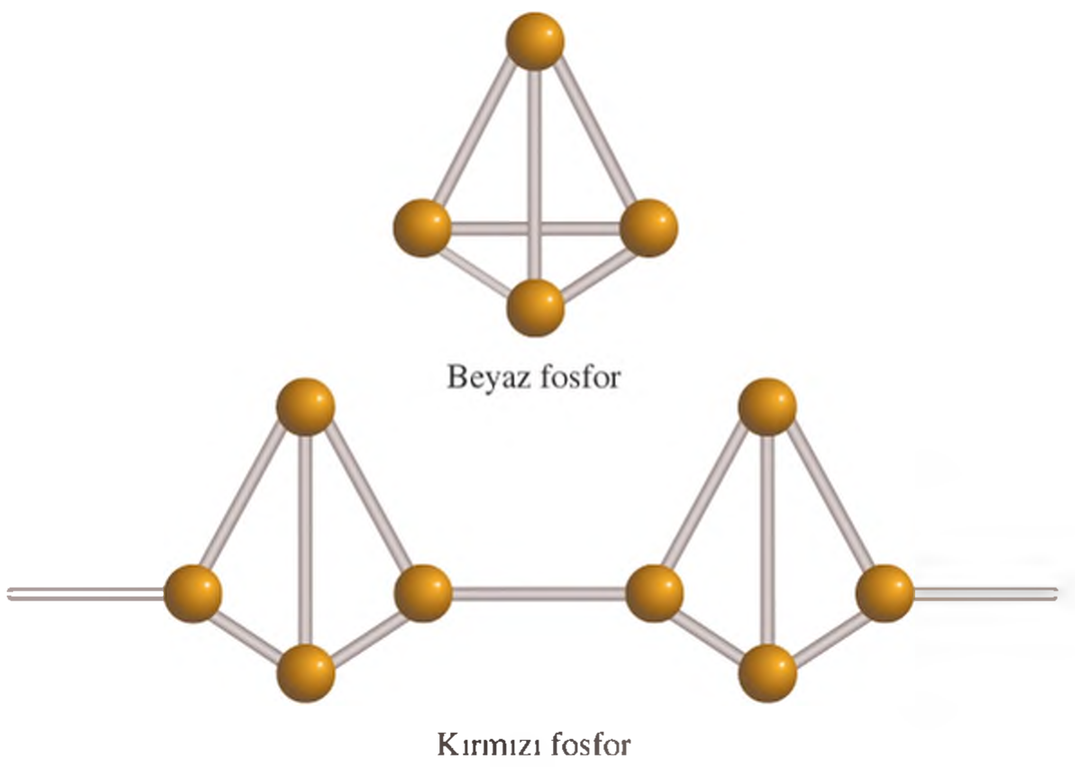
$$nP_4 \text{ (beyaz fosfor)} \longrightarrow (P_4)_n \text{ (kırmızı fosfor)}$$

Kırmızı fosfor polimer yapısındadır (bak. Şekil 22.9) ve beyaz fosfordan daha kararlı ve daha az ucucudur.

Fosfor Hidrürleri

En önemli fosfor hidrürü olan fosfin (PH_3) renksizdir. Beyaz fosfor derişik sodyum hidroksit ile ısıtıldığında çok zehirli fosfin gazı oluşur:

$$P_4(k) + 3NaOH(suda) + 3H_2O(s) \longrightarrow 3NaH_2PO_2(suda) + PH_3(g)$$



Şekil 22.9 *Beyaz ve kırmızı fosfor yapıları. Kırmızı fosfor, görüldüğü gibi zincir yapısındadır.*

Fosfin, suda kısmen ve karbon disülfür ve organik çözücülerde daha çok çözünür. Sulu çözeltisi nötraldir, amonyak çözeltisine benzemez. Sıvı amonyakta fosfin, $NH_4^+PH_2^-$ vermek üzere çözünür. Fosfin, güçlü bir indirgendir, birçok metal tuzlarını metallerine indirger. Fosfin gazı havada yanar:

$$PH_3(g) + 2O_2(g) \longrightarrow H_3PO_4(k)$$

Fosfor Halojenürleri

Fosfor, halojenler ile ikili bileşikler oluşturur. Örneğin X halojen atomu olmak üzere, trihalojenürler yani PX_3 ve pentahalojenürler yani PX_5 oluştururlar. Bunun tersine azot ise sadece trihalojenürleri (NX_3) oluşturur. Azota benzemeyen fosfor, değerlik kabuğu genişlemesinde kullanılan. $3d$ altkabuğuna sahiptir. PCl_5'deki bağlanmayı, fosforun $3s$, $3p$, ve $3d$ orbitalleriyle sp^3d melezleşmesi verdiğini kabul ederek açıklayabiliriz (bak. Örnek 10.4). Ayrıca, beş sp^3d melez orbitali PCl_5 molekülünün üçgen bipramit geometrisinden sorumludur (bak. Çizelge 10.4).

Fosfor triklorür, klor gazı ile beyaz fosforun ısıtılması sonucunda elde edilir:

$$P_4(s) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4PCl_3(g)$$

Renksiz bir sıvı olan PCl_3 (k.n. 76°C) aşağıdaki eşitliğe göre hidroliz olur:

$$PCl_3(s) + 3H_2O(s) \longrightarrow H_3PO_3(suda) + 3HCl(g)$$

Aşırı klor gazı varlığında PCl_3, açık sarı renkte bir katı olan fosfor pentaklorüre dönüşür:

$$PCl_3(s) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(k)$$

X-ışınları çalışmaları, katı fosfor pentaklorürün $[PCl_4^+][PCl_6^-]$, olarak bulunduğunu göstermektedir. PCl_4^+ iyonu dörtyüzlü geometriye, PCl_6^- iyonu ise sekizyüzlü geometriye sahiptir. Üçgen bipramit geometriye sahip olan PCl_5 gaz fazında PCl_3 ve Cl_2 ile dengededir:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Fosfor pentaklorür su ile aşağıdaki gibi tepkimeye girer:

$$PCl_5(k) + 4H_2O(s) \longrightarrow H_3PO_4(suda) + 5HCl(suda)$$

Fosfor Oksitleri ve Oksiasitleri

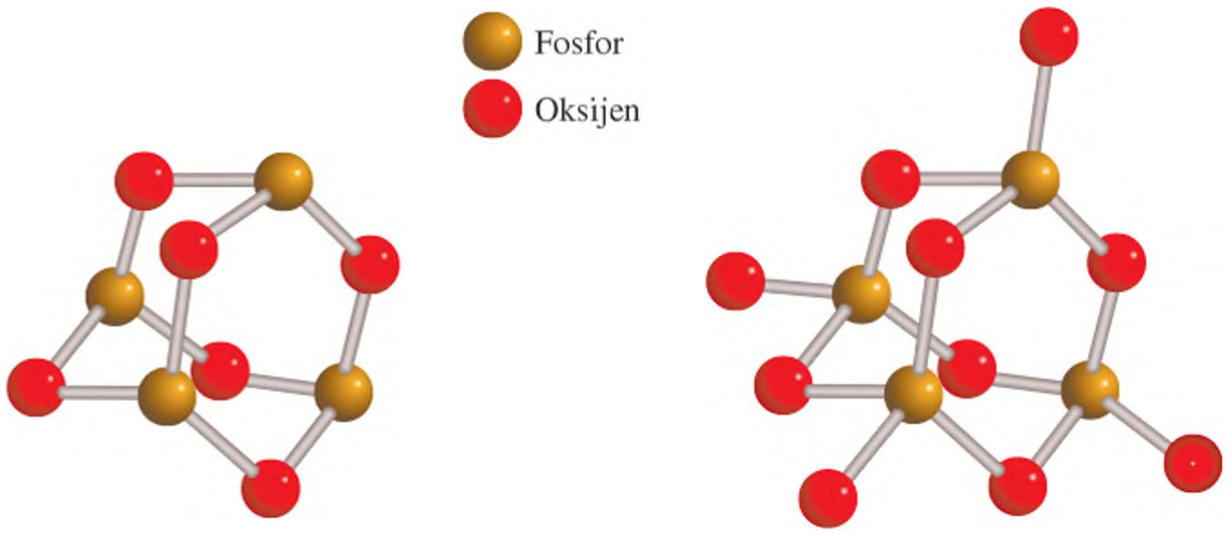
Fosforun iki önemli oksiti tetrafosfor hekzaoksit, P_4O_6 ve tetrafosfor dekaoksittir, P_4O_{10} (Çizelge 22.10). Bu oksitler aşağıdaki gibi, beyaz fosforun sınırlı miktarda oksijenle yanmasıyla veya aşırı miktarda oksijenle yanmasıyla elde edilir:

$$P_4(k) + 3O_2(k) \longrightarrow P_4O_6(k)$$
$$P_4(k) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(k)$$

Her iki oksitte asidiktir. Yani suda asitlerine dönüştürler. P_4O_{10} bileşiği, topaklı bir tozdur (e.n. 420°C) ve suya karşı aşırı ilgi gösterir:

$$P_4O_{10}(k) + 6H_2O(s) \longrightarrow 4H_3PO_4(suda)$$

Bu yüzden, sık sık gazları kurutmak ve çözücülerden suyu uzaklaştırılmak için kullanılır.



Şekil 22.10 *P_4O_6 ve P_4O_{10} yapıları. P_4O_{10}'de P atomlarının dörtyüzlü düzenlenmesine dikkat ediniz*

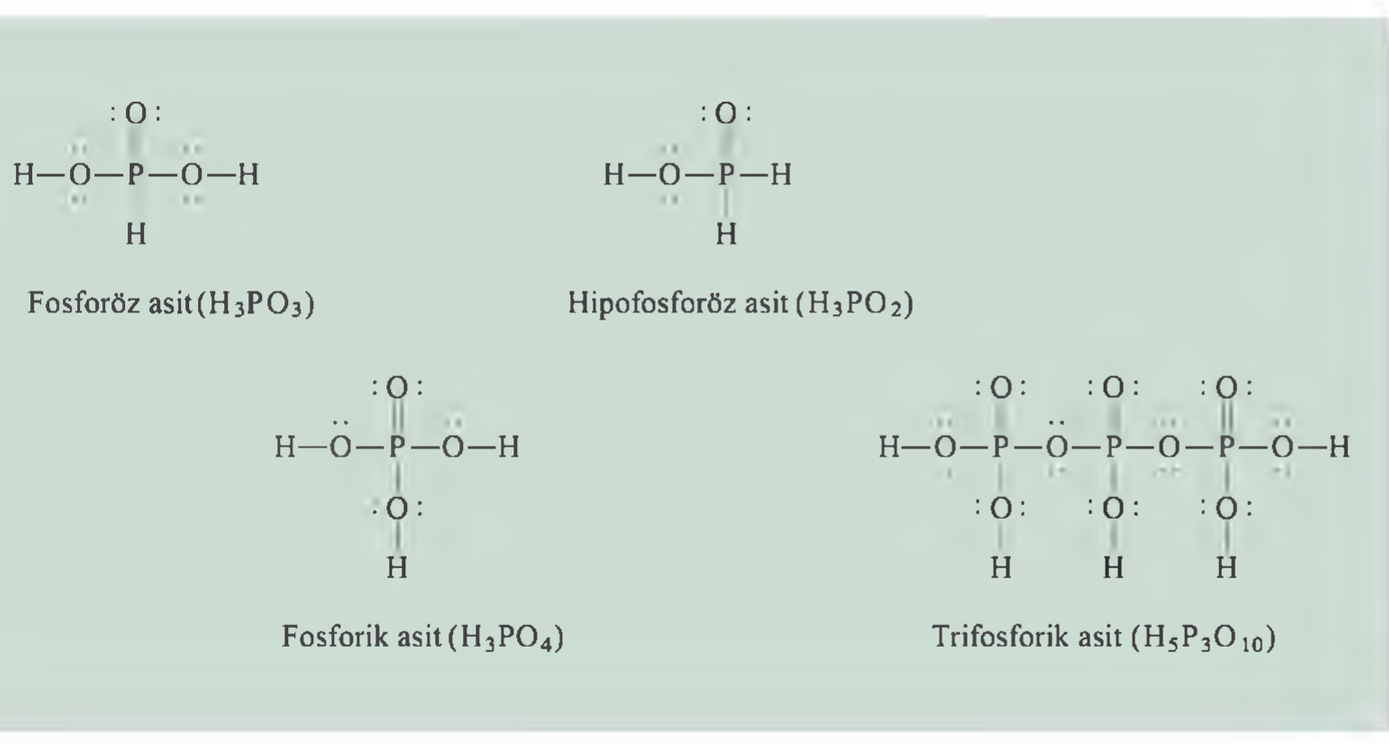
Fosfor içeren birçok oksiasit vardır. Fosforöz asit H_3PO_3, fosforik asit H_3PO_4, hipofosforöz asit H_3PO_2 ve trifosforik asit $H_5P_3O_{10}$. (Şekil 22.11) bunlardan bir kaçıdır. Ayrıca, fosforik asit, ortofosforik asit olarak da isimlendirilir ve üç protonlu zayıf bir asittir (bak. s. 694). Endüstriyel olarak, kalsiyum fosfatın sülfürik asit ile tepkimesinden elde edilir:

Fosforik asit ,fosfor içeren en önemli oksiasittir.

$$Ca_3(PO_4)_2(k) + 3H_2SO_4(suda) \longrightarrow 2H_3PO_4(suda) + 3CaSO_4(k)$$

Fosforik asit saf halde renksiz bir katıdır (e.n. 42,2°C). Laboratuvarda, %82'lik H_3PO_4 çözeltisini (kütlece) kullanırız. Fosforik asit ve fosfatlar; deterjanlar, gübreler, alev geciktiriciler ve diş macunlarında ve karbonatlı içeceklerde tampon olarak birçok sanayi uygulamalarında kullanılır.

Azot gibi, fosfor da yaşantımızın vazgeçilmez bir elementidir. İnsan vücudunun kütlece sadece yüzde 1'ini oluşturmaktadır. fakat bu yüzde 1 çok önemlidir. İnsan iskeletinin yaklaşık yüzde 23'ü mineral maddedir. Bu mineral maddenin fosfor içeriği, kalsiyum fosfat $Ca_3(PO_4)_2$, yüzde 20'dir. Dişlerimiz esas olarak $Ca_3(PO_4)_2$ ve $Ca_5(PO_4)_3OH$'dır. Ayrıca, fosfatlar deoksiribonükleik asit (DNA) ve ribonükleik asit (RNA) genetik yapılarının önemli bileşenlerindendir.



Şekil 22.11 *Bazı çok bilinen, fosfor içeren oksiasitlerin yapıları.*

Ammonyum Nitrat—Patlayıcı Gübre

Amonyum nitrat dünyanın en önemli gübresidir (bak. s. 105). 2009 yılında Birleşik Devletlerde (8 milyon ton) üretilen endüstriyel kimyasallar arasında on beşinci sırada yer almıştır. Ne yazık ki, aynı zamanda güçlü bir patlayıcıdır. 1947 yılında, Teksas'da gübre yüklü olan bir gemide bir patlama gerçekleşmişti. Gübre, kağıt torbaların içindeydi ve denizciler bir kapakla kapatarak geminin ambarındaki yangını durdurmaya çalıştılar. Ancak, sıkıştırma patlama için gerekli ısıyı oluşturdu. Dolayısıyla, daha sonra patlama oldu ve 600'den fazla kişi kaza sonucu öldü. Amonyum nitrat içeren daha yeni felaketler ise, 1993 yılında New York Şehri'nde Dünya Ticaret Merkezinde ve 1995 yılında Oklahoma Şehri'nde Alfred P. Murrah Federal Bina'sında gerçekleşti.

Güçlü bir yükseltgen olan amonyum nitrat, oda sıcaklığında kararlıdır. 250 °C'de, aşağıdaki gibi bozunmaya başlar:

$$NH_4NO_3(g) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$$

300°C'de değişik gaz ürünler oluşur ve daha fazla ısı salınır:

$$2NH_4NO_3(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 4H_2O(g) + O_2(g)$$

Parçalanan bileşiğin gramı başına yaklaşık 1,46 kJ ısı salınmaktadır. Akaryakıt gibi, yanıcı malzeme ile birleştirilirse, salınan enerji nerdeyse üç kat artar. Amonyum nitrat, aynı zamanda bir patlayıcı oluşturmak üzere kömür, un, şeker, kükürt, reçine ve parafin ile karıştırılabilir. Patlamadaki yoğun ısı, gazların hızla genleşmesine neden olur ve kendi yolundaki nesneleri yok eden şok dalgalar üretir.

Federal yasalar, yol yapımı ve madencilikdeki ticari patlatmaların yüzde 95'inde kullanılan amonyum nitrat satışını düzenlemektedir. Ancak, amonyum nitrat ve patlayıcı gücü arttıran diğer maddelerin büyük miktarlardaki geniş kullanımı, bomba yapmak isteyen herkes için olanak sağlamaktadır. Oklahoma Şehri'nde federal binayı tahrip eden bombanın, küçük başka patlayıcı bir aygıt ile birlikte yaklaşık 1800 kg amonyum nitrat ve akaryakıt içerdiği sanılmaktadır.

Peki, teröristler tarafından kullanılan amonyum nitrat kullanımı nasıl önlenebilir? En mantıklı yaklaşım, bileşiğin patlayıcı hassasiyetini azaltmak veya nötralize etmektir. Ancak gübrenin değerini azaltmadan bunu yapmak henüz istenilen düzeyde değildir. Daha pasif bir yöntem ise, *taggant* olarak bilinen izleyiciyi gübreye eklemektir. Taggant, amonyum nitrat patlamasının izinin sürülmesinde emniyet kuvvetlerine yardımcı olmaktadır. Şimdi bazı Avrupa ülkelerinde taggant olmadan amonyum nitrat satışı yasaktır. Ancak ABD Kongresi böyle bir yasayı henüz onaylamamıştır.



Bir amonyum nitrat bombasının neden olduğu ölümcül patlamadan sonra Alfred P. Murrah binası.



Patlayıcı olarak etiketlenmiş bir amonyum nitrat gübre paketi.

22.5 Oksijen ve Kükürt

Oksijen

Oksijen, yerkabuğunda en çok bulunan elementtir ve yaklaşık onun yüzde 46'sını oluşturur. Buna ek olarak, atmosfer yaklaşık hacimce yüzde 21 molekül oksijen içerir (kütlece yüzde 23). Azot gibi, serbest halde oksijen de bir diatomik moleküldür (O_2). Laboratuvarda oksijen, potasyum klorattın ısıtılmasıyla elde edilebilir (bak. Şekil 5.15):

Oksijen döngüsü s.904'de tartışılmıştır.

$$2KClO_3(k) \longrightarrow 2KCl(k) + 3O_2(g)$$

Tepkime genellikle mangan (IV) dioksit yani MnO_2 tarafından katalizlenir. Saf oksijen gazı, suyun elektrolizinden elde edilebilir (s.844). Endüstriyel olarak oksijen gazı, sıvı havanın ayrımsal damıtılmasıyla elde edilir (s. 537). Oksijen gazı renksiz ve kokusuzdur.

Canlı sistemlerdeki atomların yaklaşık dörtte biri oksijendir. Oksijen neredeyse bütün biyomoleküllerin yapıtaşıdır. Moleküler oksijen, gıda moleküllerinin metabolik bozunmalarında temel indirgendir. Oksijen olmaksızın, insanoğlu birkaç dakikadan fazla yaşayamaz.

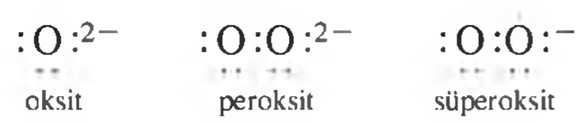
Diatomik Oksijenin Özellikleri

Oksijenin iki allotropu, O_2 ve O_3, olmasına karşın oksijen dendiğinde O_2'yi anlarız. Ozon yani O_3, oksijenden yani O_2'den daha az kararlıdır. O_2 molekülü iki eşleşmemiş elektron içerdiğinden paramanyetiktir (bak. Kesim 10.7).

Güçlü bir yükseltgen olan moleküler oksijen, en çok kullanılan endüstriyel kimyasallardan biridir. Oksijen, başlıca çelik endüstrisinde (bak. Kesim 21.2) ve atık su arıtma tesislerinde kullanılır. Ayrıca, kağıt ve kağıt hamuru için bir ağartıcı olarak, tıpta solunum güçlüğünü hafifletmek için oksijen tüplerinde, asetilen lambalarında ve çok sayıda inorganik ve organik tepkimelerde yükseltgen olarak kullanılır.

Oksitler, Peroksitler ve Süperoksitler

Oksijen, üç çeşit oksit oluşturur: O^{2-} iyonuna sahip olan normal oksit (ya da basitçe oksit); O_2^{2-} iyonu içeren peroksit ve O_2^- iyonu içeren süperoksit:

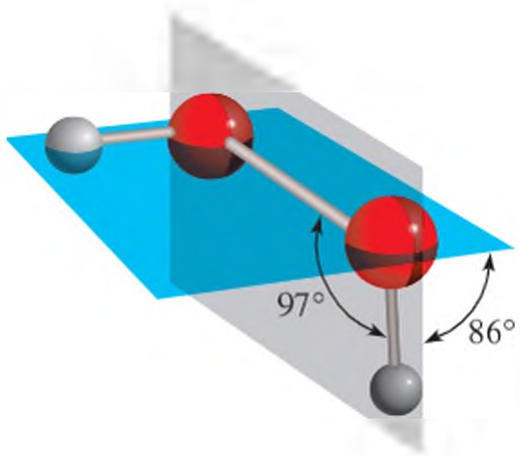


Bu iyonların tümü güçlü Brønsted bazıdır ve aşağıdaki gibi su ile tepkimeye girerler:

$$\text{Oksit:} \quad O^{2-}(suda) + H_2O(s) \longrightarrow 2OH^-(suda)$$
$$\text{Peroksit:} \quad 2O_2^{2-}(suda) + 2H_2O(s) \longrightarrow O_2(g) + 4OH^-(suda)$$
$$\text{Süperoksit:} \quad 4O_2^-(suda) + 2H_2O(s) \longrightarrow 3O_2(g) + 4OH^-(suda)$$

O^{2-} nin su ile tepkimesinin bir hidroliz tepkimesi olduğuna, ancak O_2^{2-} ve O_2^- tepkimelerinin redoks işlemleri olduğuna dikkat ediniz

Oksit bağlarının özellikleri, periyodik çizelgede herhangi bir periyot boyunca değişir (bak. Şekil 15.8). Alkali metal ve toprak alkali metallerin oksitlerinde olduğu gibi, periyodik çizelgenin sol kısmındaki elementlerin oksitleri genellikle yüksek erime noktalı iyonik katılardır. Metalloidlerin yanı yarı metallerin oksitleri ve periyodik çizelgenin ortasına doğru yer alan metallerin oksitleri de katıdır, ancak daha az iyonik karaktere sahiptirler. Ametallerin oksitleri, genellikle oda sıcaklığında gaz ya da sıvı olan kovalent bileşiklerdir. Oksitlerin asidik karekteri soldan sağa artar.



Şekil 22.12 H_2O_2 yapısı.

Aşağıdaki üçüncü periyot elementlerinin oksitlerini düşününüz (bak. Çizelge 8.4):

$$\underbrace{Na_2O \quad MgO}_{\text{bazik}} \qquad \underbrace{Al_2O_3}_{\text{amfoterik}} \qquad \underbrace{SiO_2 \quad P_4O_{10} \quad SO_3 \quad Cl_2O_7}_{\text{asidik}}$$

Periyodik çizelgedeki belirli bir grupda, oksitlerin bazikliği yukarıdan aşağıya doğru artar. MgO su ile tepkimeye girmez, ancak asit ile aşağıdaki gibi tepkimeye girer:

$$MgO(k) + 2H^+(suda) \longrightarrow Mg^{2+}(suda) + H_2O(s)$$

Diğer taraftan daha bazik olan BaO, hidroksitini oluşturmak üzere hidrolize uğrar:

$$BaO(k) + H_2O(s) \longrightarrow Ba(OH)_2(suda)$$

En bilinen peroksit, hidrojen peroksittir (H_2O_2). Renksiz, şurup gibi bir sıvıdır (e.n. −0,9°C) ve laboratuvarda baryum peroksit oktahidrat üzerine soğuk seyreltik sülfürik asit eklenerek elde edilir:

$$BaO_2 \cdot 8H_2O(k) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow BaSO_4(k) + H_2O_2(suda) + 8H_2O(s)$$

Hidrojen peroksitin yapısı, Şekil 22.12'de verilmektedir. VSEPR yöntemi kullanılarak H—O ve O—O bağlarının, suyun yapısına benzer bir konfigürasyonda her oksijen atomu etrafında büküldüğünü görürüz. Yalın elektron çifti-bağlayıcı elektron çifti itmesi, H_2O_2'de H_2O'dakinden daha fazladır ve böylece HOO açısı sadece 97°dir (H_2O'daki HOH için 104,5° ile karşılaştırıldığında). Hidrojen peroksit polar bir moleküldür (μ = 2,16 D).

Hidrojen peroksit, toz parçacıkları ya da demir ve bakır gibi metal parçaçıkları varlığında ısıtıldığında veya güneş ışığına maruz kaldığında kolayca bozunur:

$$2H_2O_2(s) \longrightarrow 2H_2O(s) + O_2(g) \quad \Delta H^\circ = -196{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Bunun bir yarılma tepkimesi olduğuna dikkat ediniz. Oksijenin yükseltgenme basamağı −1'den −2'ye ve 0'a değişmektedir.

Hidrojen peroksit su ile hidrojen bağı yaptığı için, suda her oranda çözünür. Seyreltik hidrojen peroksit çözeltisi (kütlece yüzde 3'lük), eczanelerde vardır ve hafif bir antiseptik olarak kullanılır. Daha derişik H_2O_2 çözeltisi, tekstil, kürk, ve saç için ağartıcı madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, hidrojen peroksitin bozunma ısısı yüksektir ve dolayısıyla roket yakıtı için uygun bir bileşendir.

Hidrojen peroksit güçlü bir yükseltgendir; asidik çözeltide Fe^{2+} iyonlarını Fe^{3+} iyonlarına yükseltgeyebilir:

$$H_2O_2(suda) + 2Fe^{2+}(suda) + 2H^-(suda) \longrightarrow 2Fe^{3+}(suda) + 2H_2O(s)$$

Ayrıca, SO_3^{2-} iyonlarını SO_4^{2-} iyonlarına yükseltger:

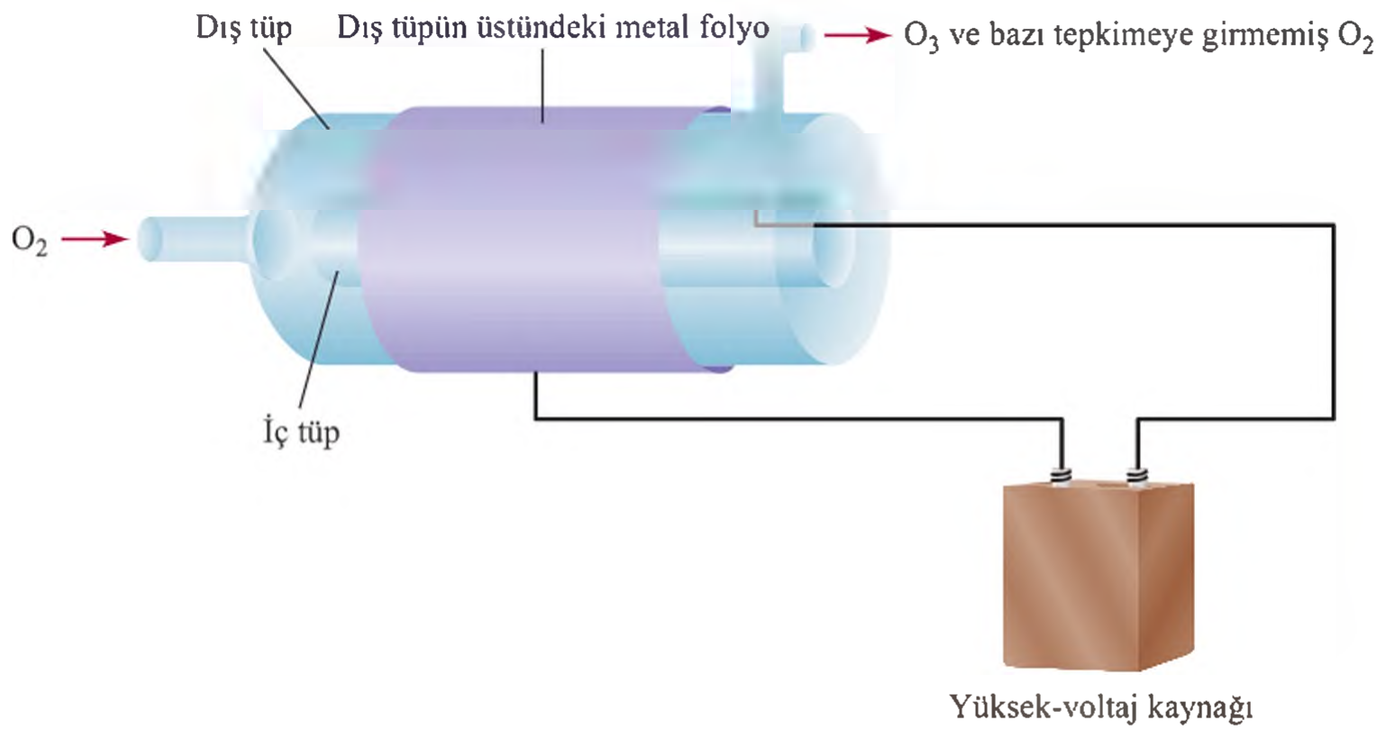
$$H_2O_2(suda) + SO_3^{2-}(suda) \longrightarrow SO_4^{2-}(suda) + H_2O(s)$$

Bunlara ek olarak, hidrojen peroksit kendisinden daha güçlü yükseltgen maddelere karşı indirgen madde olarak davranabilir. Örneğin, hidrojen peroksit gümüş oksiti metalik gümüşe indirger:

$$H_2O_2(suda) + Ag_2O(k) \longrightarrow 2Ag(k) + H_2O(s) + O_2(g)$$

ve asidik çözeltide, permanganatı (MnO_4^-), mangan (II)'ye indirgenir:

$$5H_2O_2(suda) + 2MnO_4^-(suda) + 6H^-(suda) \longrightarrow 2Mn^{2-}(suda) + 5O_2(g) + 8H_2O(s)$$



Şekil 22.13 *Elektriksel deşarj yolu ile O_2'den O_3'nun elde edilmesi. Dış tüpün dış kısmı ve iç tüpün iç kısmı, bir yüksek gerilim kaynağına bağlı olan metal folyolarla kaplanır. (İç tüpün içkısmındaki metal folyo gösterilmemiştir.) Elektriksel deşarj sırasında O_2 gazı tüpten geçirilir. Oluşan O_3 gazı tepkimeye girmemiş az miktardaki O_2 gazı ile birlikte, sağ üst tüpten çıkar.*

Hidrojen peroksit derişimini saptamak istiyorsak, standart permanganat çözeltisi kullanarak bu tepkimeyi redoks titrasyonunda kullanabiliriz.

Nispeten daha az bilinen bazı süperoksitler, yani O_2^- iyonu içeren bileşikler vardır. Genel olarak, sadece en etkin alkali metaller (K, Rb, ve Cs), süperoksit oluştururlar.

Hem peroksit ve hem de süperoksit iyonunun, metabolizmanın yan ürünleri olduğu gerçeğini göz önüne almalıyız. Çünkü bu iyonlar oldukça reaktiftir, canlı hücrelere çok büyük zarar verirler. Neyse ki vücudumuz zehirli maddeleri su ve moleküler oksijene dönüştüren katalaz, peroksidaz ve süperoksit dismutaz enzimleri ile donatılmıştır.

Ozon

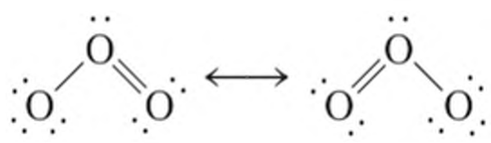
Ozon oldukça zehirli ve açık mavi bir gazdır (k.n. − 111,3°C). Ozonun keskin kokusu, belirli elektrik deşarj kaynaklarının çevresinde (örneğin metro gibi) hissedilir. Ozon moleküler oksijenden, fotokimyasal olarak ya da O_2'nin bir elektriksel deşarja tabi tutulmasıyla elde edilir (Çizelge 22.13):

$$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g) \qquad \Delta G^\circ = 326{,}8 \text{ kJ/mol}$$



Sıvı ozon.

Ozonun standart oluşum serbest enerjisi oldukça pozitif bir değer olduğu için [ΔG°_f = (326,8/2) kJ/mol yani 163,4 kJ/mol] moleküler oksijenden daha az kararlıdır. Ozon molekülü, bağ açısı 116,5° olan bükülmüş bir yapıya sahiptir:



Ozon, özellikle içme suyunu saflaştırmak, hava ve kanalizasyon gaz kokusunu gidermek için ve ağartıcı olarak mumlarda, yağlarda ve tekstilde kullanılır.

Ozon çok güçlü bir yükseltgendir ve yükseltgeme gücünü sadece moleküler flor geçebilir (bak. Çizelge 18.1). Örneğin, birçok metalin sülfürlerini, sülfatlarına yükseltger:

$$4O_3(g) + PbS(k) \longrightarrow PbSO_4(k) + 4O_2(g)$$

Ozon, altın ve platin hariç tüm bilinen metalleri yükseltger. Aslında ozon için uygun bir test, cıva üzerindeki etkisidir. Cıva, ozona maruz kaldığında, cam boru içinde



Şekil 22.14 *Pirit (FeS_2), altın parlaklığında olduğu için genellikle "aptal altını" olarak isimlendirilir.*

metalik parlaklığını kaybeder ve yüzeye yapışır (serbestçe akma yerine). Bu davranış, cıva (II) oksit oluşumunun neden olduğu yüzey gerilim değişikliğine bağlanmaktadır:

$$O_3(g) + 3Hg(s) \longrightarrow 3HgO(k)$$

Ozonun stratosferdeki olumlu etkisi ve dumanlı sis oluşumundaki istenmeyen davranışı Bölüm 20'de tartışılmıştır.

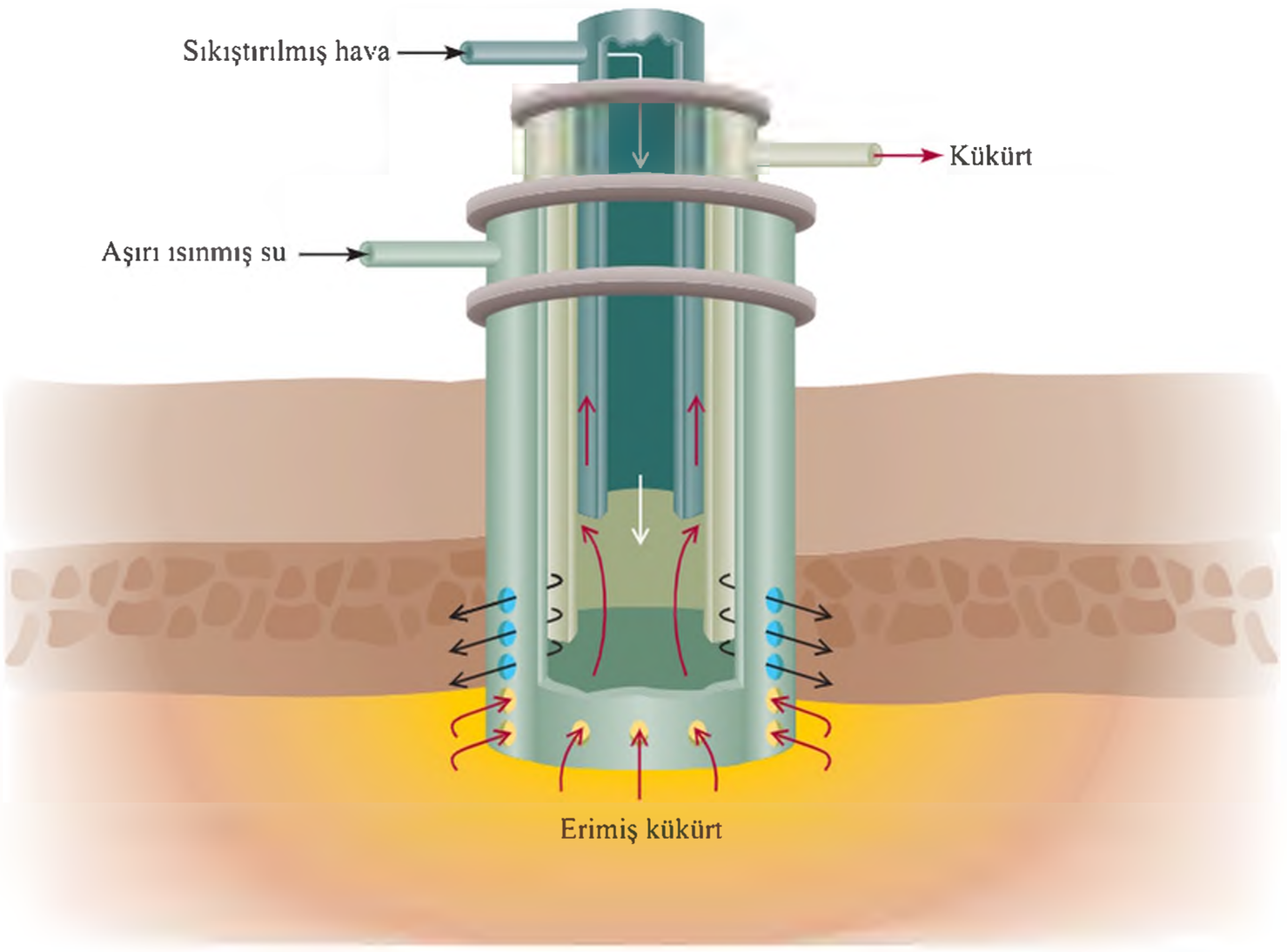
Kükürt

Kükürt, doğal bolluğu çok olan bir element olmasada (yerkabuğunun sadece kütlece yüzde 0.06'sını oluşturmaktadır), tabiatta elementel halde bulunabildiğinden, kolay elde edilebilir. Kükürdün bilinen en büyük rezervleri, tortul yataklardır. Buna ek olarak, alçı ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ve pirit (FeS_2) (Şekil 22.14) gibi çeşitli kükürt minerallerinde yaygın olarak bulunur. Ayrıca kükürt, doğal gazda, H_2S, SO_2 ve diğer kükürt içeren bileşikler şeklinde mevcuttur.

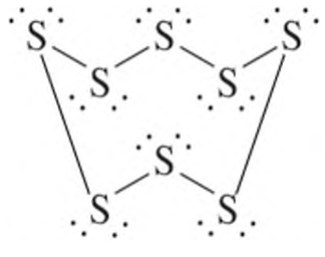
Şekil 22.15'de gösterildiği gibi, kükürt *Frasch*[1] *işlemi* ile yeraltı kaynaklarından özütlenir. Bu süreçte, aşırı ısınmış su (yaklaşık 160°C'de, sıvı su kaynamayı önlemek için yüksek basınç altında ısıtılır) kükürdü eritmek için dış borudan aşağıya pompalanır. Daha sonra, basınçlı hava en içteki borudan aşağıya basınç yapar. Hava ile karışık sıvı kükürt, sudan daha az yoğun olan bir emülsiyon oluşturur ve bu yüzden orta borudan yüzeye kadar yükselir. Bu şekilde kükürt, yılda yaklaşık 10 milyon ton civarında, yüzde 99,5'lik bir saflıkta üretilir.

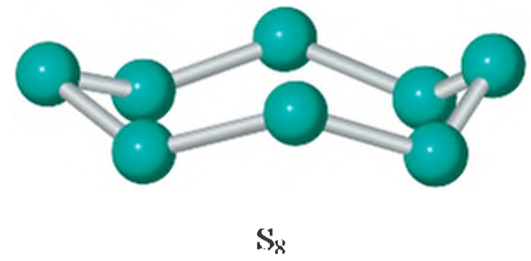
[1]Herman Frasch (1851–1914). Alman Kimya Mühendisi. Saf kükürt eldesi için bir yöntem bulmasının yanısıra, petrol rafinesi için de yöntem geliştirmiştir.

Şekil 22.15 *Frasch işlemi. Üç merkezli boru, kükürt birikintisine doğru aşağı açılan bir deliğe yerleştirilir. Aşırı ısınmış su kükürtü eritmek için aşağıya dış borudan pompalanır. Erimiş kükürt daha sonra, sıkıştırılmış hava yoluyla orta borudan yukarı doğru pompalanır.*



Kükürdün çeşitli allotropları vardır, en önemli olan rombik ve monoklinik kükürttür. Rombik kükürt termodinamik olarak en kararlıdır; büzülmüş S_8 halka yapısına sahiptir:





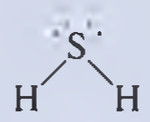
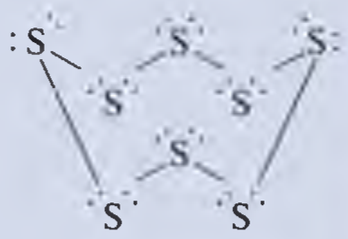
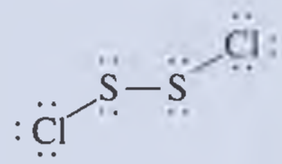
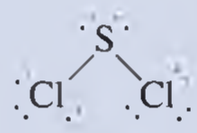
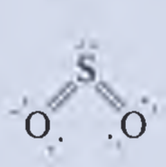
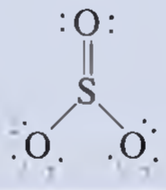
S_8

Kükürt, suda çözünmeyen ancak karbon disülfür içinde çözünen, sarı, tatsız, kokusuz ve katı bir maddedir (e. n. 112°C) (bak. Şekil 8.19). Isıtıldığında, yavaş yavaş S_8 birimlerini de içeren monoklinik kükürt (e. n. 119°C) yapısına dönüşür. Sıvı kükürt 150°C üzerinde ısıtıldığında, halka kırılmaya başlar ve kükürt zincirlerinin uzamasıyla sıvının viskozitesinde hızlı bir artış olur. Daha fazla ısıtıldığında, zincirler kopar ve viskozite düşer.

Azot gibi, kükürdün de bileşiklerinde yükseltgenme basamağı geniş bir çeşitlilik (Çizelge 22.3) gösterir. Kükürtün en iyi bilinen hidrojen bileşiği, hidrojen sülfürdür ve bir sülfürün bir asit ile tepkimesinden elde edilir. Örneğin:

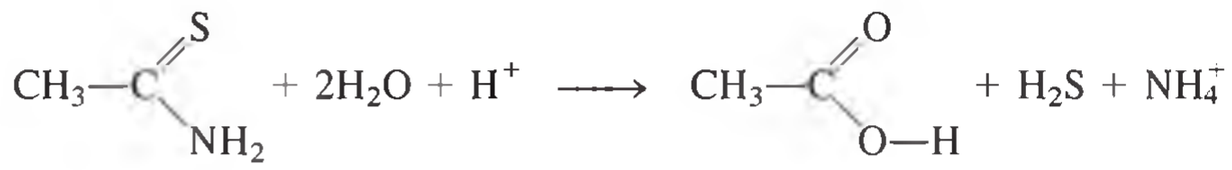
$$FeS(k) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow FeSO_4(suda) + H_2S(g)$$

Çizelge 22.3 Yaygın Kükürt Bileşikleri

Yükseltgenme Basamağı	Bileşik	Formül	Yapı
−2	Hidrojen sülfür	H_2S	
0	Kükürt*	S_8	
+1	Dikükürt diklorür	S_2Cl_2	
+2	Kükürt diklorür	SCl_2	
+4	Kükürt dioksit	SO_2	
+6	Kükürt trioksit	SO_3	

*Bu element referans olarak çizelgede yer almıştır.

Günümüzde, nicel analizlerde kullanılan hidrojen sülfür (bak. Kesim 16.11), tiyoasetamitin hidrolizinden elde edilir:



tiyoasetamit asetik asit

Hidrojen sülfür çürük yumurta gibi kokan, renksiz bir gazdır (k.n. − 60,2°C). (Çürük yumurta kokusu aslında kükürt içeren proteinlerin bakteriyel bozunmasıyla oluşan hidrojen sülfürden kaynaklanmaktadır.) Hidrojen sülfür hidrojen siyanür gibi, solunum enzimlerine saldıran son derece zehirli bir maddedir ve çok zayıf iki protonlu bir asittir (bak. Çizelge15.5). Bazik çözeltide, H_2S indirgen bir maddedir. Örneğin, permanganat tarafından elementel kükürte yükseltgenir:

$$3H_2S(suda) + 2MnO_4^-(suda) \longrightarrow 3S(k) + 2MnO_2(k) + 2H_2O(s) + 2OH^-(suda)$$

Kükürt Oksitleri

Kükürtün iki önemli oksiti vardır: kükürt dioksit (SO_2) ve kükürt trioksit (SO_3). Kükürt dioksit, kükürtün havada yanmasıyla oluşur:

$$S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Laboratuvarda, herhangi bir sülfitin bir asit ile etkileşmesinden; örneğin,

$$2HCl(suda) + Na_2SO_3(suda) \longrightarrow 2NaCl(suda) + H_2O(s) + SO_2(g)$$

ya da bakırın derişik sülfürik asitle etkileşmesiyle elde edilebilir:

$$Cu(k) + 2H_2SO_4(suda) \longrightarrow CuSO_4(suda) + 2H_2O(s) + SO_2(g)$$

Suda sülfüroz asitin, H_2SO_3, oluşumu için bir kanıt yoktur.

Kükürt dioksit (k.n. − 10°C), keskin kokulu, oldukça zehirli, renksiz bir gazdır. Bir asit oksit olarak, aşağıdaki gibi su ile tepkimeye girer:

$$SO_2(g) + H_2O(k) \rightleftharpoons H^+(suda) + HSO_3^-(suda)$$

Kükürt dioksit yavaşça kükürt trioksite yükseltgenir. Ancak tepkime hızı platin ya da vanadyum katalizörleri ile büyük ölçüde artırılabilir (bak. Kesim 13.6):

$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

Kükürt trioksit, suda sülfürik asiti oluşturmak üzere çözünür:

$$SO_3(g) + H_2O(s) \longrightarrow H_2SO_4(suda)$$

Asit yağmurlarına kükürt dioksitin katkısı *s.* 919'da tartışılmıştır.

Sülfürik Asit

Sülfürik asit, dünyanın en önemli sanayi kimyasalıdır. Endüstriyel olarak eldesine, önce kükürtün havada yakılmasıyla başlanır:

$$S(k) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Sülfürik asit, Amerika Birleşik Devletleri'nde her yıl yaklaşık 50 milyon ton üretilmektedir.

Bunu takiben, kükürt dioksiti kükürt trioksite dönüştürme işlemi kilit basamaktır:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

Vanadyum (V) oksit (V_2O_5), ikinci basamakta kullanılan katalizördür. Çünkü, kükürt dioksit ve oksijen molekülleri katı V_2O_5 yüzeyi ile temasa ederek tepkimeye girer. Bu işlem *kontak işlemi* olarak tanımlanır.

Sülfürik asiti oluşturmak üzere kükürt trioksit su ile tepkimeye girebilmesine rağmen, su buharı ile ince H_2SO_4 damlacıklarının bir buğusunu oluşturur ve bunu yoğunlaştırmak zordur. Bunun yerine önce kükürt trioksit, *oleum* ($H_2S_2O_7$),oluşturmak üzere yüzde 98'lik sülfürik asitte çözülür:

$$SO_3(g) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow H_2S_2O_7(suda)$$

Bu ürün su ile muamele edildiğinde, derişik sülfürik asit meydana gelir:

$$H_2S_2O_7(suda) + H_2O(s) \longrightarrow 2H_2SO_4(suda)$$



Alimüna (Al_2O_3) üzerinde vanadyum oksit.

Sülfürik asit, iki protonlu bir asittir (bak. Çizelge 15.5) ve renksiz, viskoz bir sıvıdır (e.n. 10,4°C). Laboratuvarda kullandığımız derişik sülfürik asit (yoğunluk: 1,84 g/cm^3), kütlece yüzde 98'lik H_2SO_4 ve 18 *M* dır. Sülfürik asitin yükseltgeme gücü sıcaklık ve derişimine bağlıdır. Soğuk seyreltik sülfürik asit çözeltisi, etkinlik serisinde hidrojenin üstündeki metallerle tepkimeye girer (bak. Şekil 4.15) ve dolayısıyla, yer değiştirme tepkimesi ile moleküler hidrojen açığa çıkar:

$$Mg(k) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow MgSO_4(suda) + H_2(g)$$

Bu, bir asit ile bir aktif metalin tipik bir tepkimesidir. Sülfürik asit hem sıcak ve hem de derişik olduğunda, yükseltgen gücü büyük ölçüde artırılır. Böyle bir çözeltide yükseltgen, aslında hidratlanmış proton, H^+ (*suda*)'dan ziyade sülfat iyonudur. Bu nedenle, bakır aşağıdaki gibi derişik sülfürik asit ile tepkimeye girer:

$$Cu(k) + 2H_2SO_4(suda) \longrightarrow CuSO_4(suda) + SO_2(g) + 2H_2O(s)$$

İndirgenin doğasına bağlı olarak, sülfat iyonu daha ileri elementel kükürt ya da sülfür iyonuna indirgenebilir. Örneğin, H_2SO_4'ün HI ile indirgenmesi, H_2S ve I_2 verir:

$$8HI(suda) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow H_2S(suda) + 4I_2(k) + 4H_2O(s)$$

Derişik sülfürik asit, ametalleri yükseltger. Örneğin, karbonu karbon dioksite ve kükürdü kükürt dioksite yükseltger:

$$C(k) + 2H_2SO_4(suda) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g) + 2H_2O(s)$$
$$S(k) + 2H_2SO_4(suda) \longrightarrow 3SO_2(g) + 2H_2O(s)$$

Diğer Kükürt Bileşikleri

Karbon disülfür, renksiz, yanıcı bir sıvıdır (k.n. 46°C) ve yüksek sıcaklıkta karbon ve kükürtün ısıtılması ile elde edilir:

$$C(k) + 2S(s) \longrightarrow CS_2(s)$$

Suda çok az çözünür. Karbon disülfür, kükürt, fosfor, iyot ve mum, kauçuk gibi apolar maddeler için iyi çözücüdür.

Kükürtün diğer ilginç bir bileşiği, kükürt hekzaflorürdür, SF_6 . Flor gazının atmosferde kükürt ile ısıtılmasıyla elde edilir:

$$S(s) + 3F_2(g) \longrightarrow SF_6(g)$$

Kükürt hekzaflorür, zehirli olmayan renksiz bir gazdır (k.n. − 63,8°C). Bütün kükürt bileşiklerinden en inert olanı, kükürt hekzaflorürdür; erimiş KOH'le bile tepkime ver-

mez. SF_6'ün yapısı ve bağlanması Bölüm 9 ve 10'da incelenmiş ve Bölüm 11'de kritik bir olgusu gösterilmiştir (bak. Şekil 11.37).

22.6 Halojenler

Genellikle bir grubun ilk üyesinin özelliklerinin, diğer kalan grup üyelerinkinden farklı olduğunu hatırlayınız (bak.s.350).

Halojenler—flor, klor, brom ve iyot—etkin ametallerdir (bak. Şekil 8.20). Çizelge 22.4, bu elementlerin bazı özelliklerini göstermektedir. Bütün halojenler son derece etkin ve zehirlidir. Genellikle bu özelliklerinin gücü flordan iyoda doğru gidildikçe azalır. Florun kimyası, aşağıdaki durumlarda verildiği gibi diğer halojenlerinkinden farklıdır:

1. Tüm halojenlerin en etkini flordur. Flor ve klor arasında etkinlikteki fark klor ve brom arasındakinden daha büyüktür. Çizelge 22.4, F—F bağının Cl—Cl bağından oldukça daha zayıf olduğunu göstermektedir. F_2'daki zayıf bağ, F atomları üzerindeki yalın elektron çiftleriyle açıklanabilir:



   Flor atomlarının küçük boyutu, her F atomundaki üç yalın elektron çiftinin birbirine yaklaşmasına neden olur ve bu da boyutu daha büyük olan Cl_2'un atomlarınkinden çok daha büyük bir itme ile sonuçlanır.
2. Moleküller arası hidrojen bağı yaptığı için hidrojen florürün (HF) kaynama noktası yüksektir (19,5°C). Oysa tüm diğer hidrojen halojenürler daha düşük kaynama noktalarına sahiptir (bak. Şekil 11.6).
3. Hidroflorik asit zayıf bir asittir. Ancak diğer tüm hidrohalık asitler (HCl, HBr ve HI) güçlü asitlerdir.
4. Flor, aşağıdaki gibi oksijen florürü oluşturmak üzere soğuk sodyum hidroksit çözeltisi ile tepkimeye girer:

$$2F_2(g) + 2NaOH(suda) \longrightarrow 2NaF(suda) + H_2O(s) + OF_2(g)$$

Çizelge 22.4 Halojenlerin Özellikleri

Özellik	F	Cl	Br	I
Değerlik elektron dağılımı	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
Erime noktası (°C)	−223	−102	−7	114
Kaynama noktası (°C)	−187	−35	59	183
Görünüm*	Açık-sarı gaz	Sarı-yeşil gaz	Kırmızı-kahve sıvı	Siyah-mor buhar Siyah metalimsi-görünümlü katı
Atom çapı (pm)	72	99	114	133
İyon çapı (pm)[1]	133	181	195	220
İyonlaşma enerjisi (kJ/mol)	1680	1251	1139	1003
Elektronegatiflik	4,0	3,0	2,8	2,5
Standart indirgenme potansiyeli (V)*	2,87	1,36	1,07	0,53
Bağ entalpisi (kJ/mol)*	150,6	242,7	192,5	151,0

*Bu değerler ve tanımlamalar iki atomlu türlere, X_2, uygulanır ve X halojen atomunu temsil eder. Yarı-tepkime $X_2(g) + 2e^- \rightarrow 2X^-(suda)$.
[1]X^- anyonu temsil eder.

Diğer taraftan, klor ya da brom ile aynı tepkime, bir halojenür ve bir de hipohalit verir:

$$X_2(g) + 2NaOH(suda) \longrightarrow NaX(suda) + NaXO(suda) + H_2O(s)$$

Burada, X simgesi Cl ya da Br'dur. İyot aynı şartlarda tepkimeye girmez.

5. Gümüş florür (AgF) çözünür bir maddedir. Diğer tüm gümüş halojenürler (AgCl, AgBr ve AgI) çözünmezler (bak. Çizelge 4.2).

Ayrıca astatin elementi Grup 7A ailesinin bir üyesidir. Ancak, astatinin tüm izotopları radyoaktiftir. En uzun ömürlü izotopu astatin-210'dur ve yarı ömrü 8,3 saattir. Bu yüzden, laboratuvarlarda astatin ile çalışmak çok zor ve pahalıdır.

Halojenlerin çok sayıda bileşikleri bulunmaktadır. Elementel halde, iki atomlu molekül, X_2, yapısındadırlar. Yüksek etkinliklerinden dolayı, doğada holejenler daima diğer elementlerde birleşmiş halde bulunur. Klor, brom ve iyot deniz suyunda halojenür olarak, flor ise florit (CaF_2) (bak. Şekil 21.16) ve kriyolit (Na_3AlF_6), mınareli şeklinde bulunur.

Halojenlerin Hazırlanması ve Genel Özellikleri

Flor ve klor güçlü birer yükseltgen olduklarından bu halojenler florür ve klorür iyonlarının kimyasal olarak yükseltgenmesiyle değil, elektrolizle elde edilmelidirler. Elektroliz, florürlerin sulu çözeltilerinde yapılmaz, çünkü flor oksijenden daha güçlü yükseltgendir. Çizelge 18.1'den,

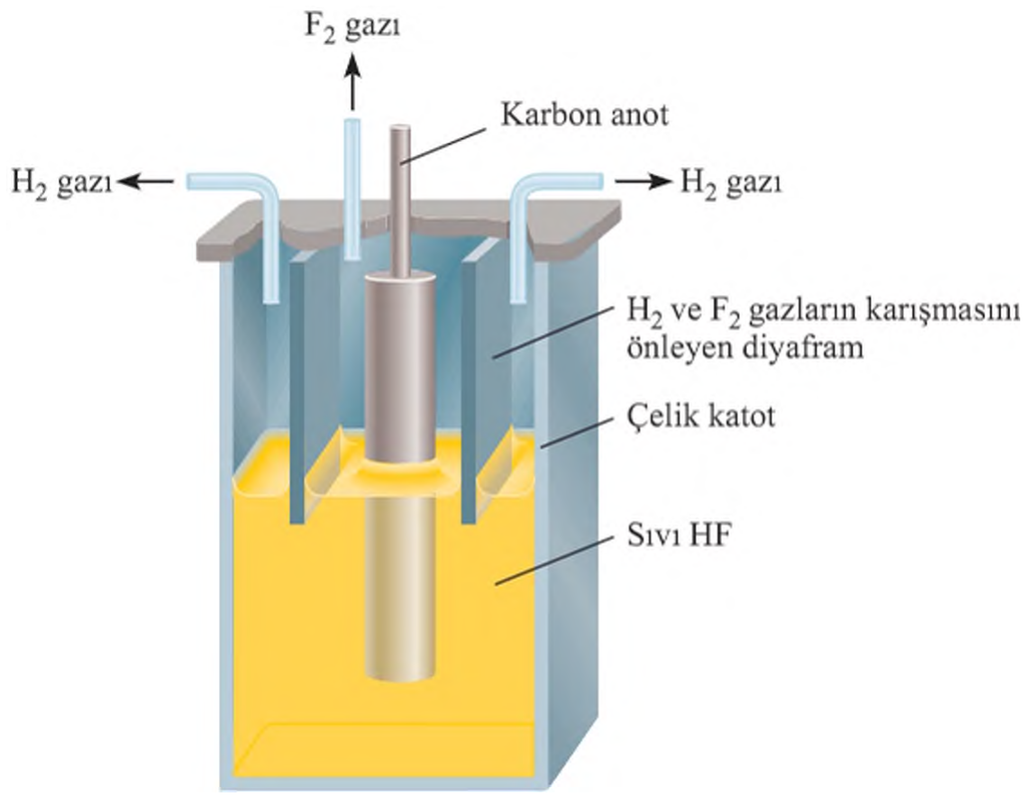
$$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(suda) \qquad E^\circ = 2{,}87\ V$$
$$O_2(g) + 4H^-(suda) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(s) \qquad E^\circ = 1{,}23\ V$$

olduğu görülür. Eğer F_2, sulu florür çözeltisinin elektrolizi ile oluşsaydı, suyu oksijene hızlı bir şekilde yükseltgerdi. Bu nedenden dolayı, flor, yaklaşık 70°C'de iletkenliği arttırmak için potasyum florür içeren sıvı hidrojen florürün elektrolizi ile elde edilir (Şekil 22.16):

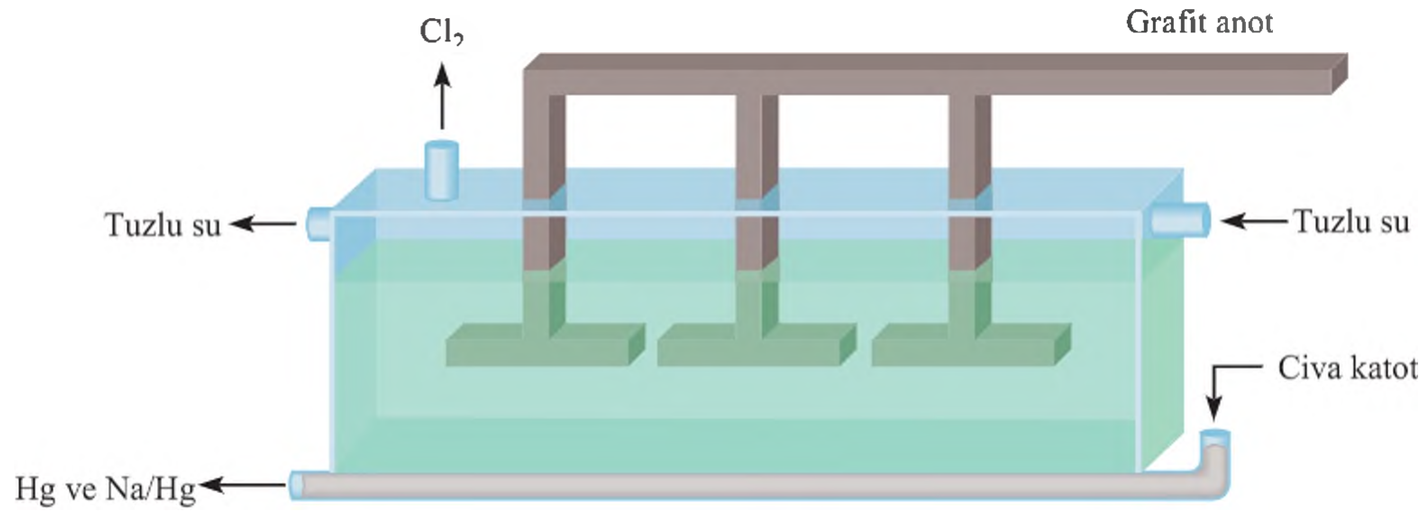
Anot (yükseltgenme): $2F^- \longrightarrow F_2(g) + 2e^-$

Katot (indirgenme): $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$

Toplu tepkime: $2HF(l) \longrightarrow H_2(g) + F_2(g)$



Şekil 22.16 *Flor gazının elde edilmesi için elektrolitik hücre. H_2 ve F_2, patlayıcı bir karışım oluşturduğundan, bu gazların birbirlerinden ayrı tutulması gerektiğine dikkat ediniz.*



Şekil 22.17 *Klor-alkali işleminde kullanılan civa hücresi. Katot civa içerir. Sodyum-civa amalgamı, sodyum hidroksit ve hidrojen gazı üretmek için hücre dışında su ile muamele edilir.*

Klor gazı (Cl_2) erimiş NaCl'ün elektrolizi (bak. Kesim 18.8) veya ***klor-alkali işlemi*** *diye bilinen derişik sulu NaCl çözeltisinin* (derişik tuzlu su) *elektrolizi* ile endüstriyel olarak elde edilir. (*Klor,* klorür ve *alkali,* alkalı metal anlamına gelir, sodyum gibi). Klor-alkali işleminde kullanılan iki hücre, cıva ve diyafram hücreleridir. Her iki hücrede toplu tepkime:

$$2NaCl(suda) + 2H_2O(s) \xrightarrow{\text{elektroliz}} 2NaOH(suda) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Görüldüğü gibi bu tepkime faydalı iki yan ürün, NaOH ve H_2 vermektedir. Hücreler, sodyum hidroksit çözeltisinden molekülei klorü ayırmak ve aşağıdaki gibi moleküler hidrojenin yan tepkimelerini önleyecek şekilde kurulurlar:

$$2NaOH(suda) + Cl_2(g) \longrightarrow NaOCl(suda) + NaCl(suda) + H_2O(s)$$
$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

Bu tepkimeler istenilen ürünleri tüketir. ayrıca H_2 ve Cl_2 karışımı patlayıcı olduğundan tehlike yaratabilir.

Çizelge 22.17, klor-alkali işleminde kullanılan bir cıva hücresini göstermektedir. Katot, hücrenin tabanında bir sıvı cıva havuzudur, anot platin ile kaplanmış ya grafit ya da titanyumdan yapılmıştır. Derişik tuzlu su, diyagramda gösterildiği gibi devamlı hücreden geçirilir. Elektrot tepkimeleri:

$$\text{Anot (yükseltgenme):} \quad 2Cl^-(suda) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$
$$\text{Katot (indirgenme):} \quad 2Na^+(suda) + 2e^- \xrightarrow{Hg(s)} 2Na/Hg$$
$$\text{Toplu tepkime:} \quad 2NaCl(suda) \longrightarrow 2Na/Hg + Cl_2(g)$$

Na/Hg, sodyum amalgam oluşumu anlamındadır. Bu yolla elde edilen klor gazı çok saftır. Sodyum amalgamı tuzlu su çözeltisi ile tepkimeye girmez, ancak hücre dışında saf su ile muamele edilirse, aşağıda gösterildiği gibi parçalanır:

$$2Na/Hg + 2H_2O(s) \longrightarrow 2NaOH(suda) + H_2(g) + 2Hg(s)$$

Yan ürünler sodyum hidroksit ve hidrojen gazıdır. Cıva yeniden kullanım için hücreye geri döndürülse de, bir kısmı her zaman cıva kirliliği ile sonuçlanan, çevreye atık çözeltiler olarak atılır. Bu cıva hücreleri daima büyük bir sorundur. Şekil 22.18'de klor gazının sanayide üretimi gösterilmektedir.

Bir diyafram hücresindeki yarı-hücre tepkimeleri Şekil 22.19'da gösterilmiştir. Asbest diyafram, iyonları geçirir fakat klor ve hidrojen gazlarını geçirmez, böylece bir karışımdan gazların geçmesini engeller. Elektroliz sırasında pozitif bir basınç, katot bölmesinden OH^- iyonlarının göç etmesini önlemek için anot bölmesi tarafına uygulanır. Periyodik olarak, taze derişik tuzlu su çözeltisi hücreye ilave edilir ve Şekil



Şekil 22.18 *Klor gazının endüstriyel üretimi.*

22.19'da gösterildiği gibi sodyum hidroksit çözeltisi akıp gider. Diyafram hücrede kirlilik sorunu yoktur. Başlıca dezavantajı, sodyum hidroksit çözeltisinin tepkimeye girmemiş sodyum klorür ile kirlenmesidir.

Klorla yükseltgeyerek deniz suyundan moleküler brom ve iyot elde edilmesi Kesim 4.4'de tartışılmıştır. Laboratuvarda klor, brom ve iyot, mangan (IV) oksit varlığında derişik sülfürik asit içerisinde alkali halojenürlerin (NaCl, KBr, ya da KI) ısıtılması ile elde edilebilir. Örnek bir tepkime şöyledir:

Çizelge 18.1'de, yükseltgeme gücünün Cl_2'dan Br_2'a ve I_2'a gidildikçe azaldığını görürüz.

$$MnO_2(k) + 2H_2SO_4(suda) + 2NaCl(suda) \longrightarrow MnSO_4(suda) + Na_2SO_4(suda) + 2H_2O(s) + Cl_2(g)$$

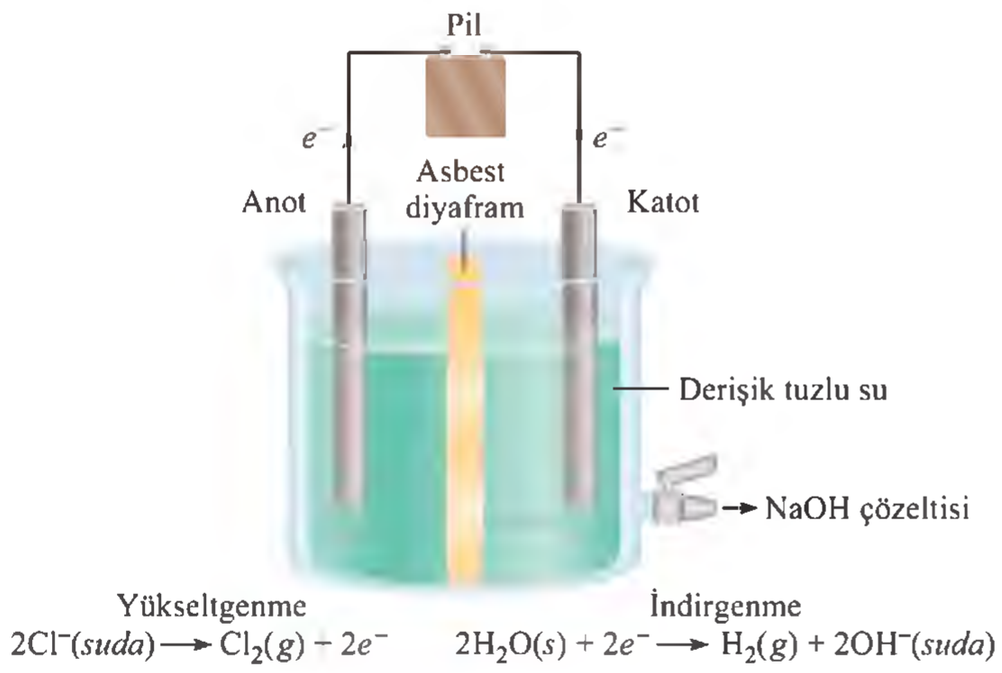
Halojen Bileşikleri

Halojenürlerin çoğu iki sınıfa ayrılabilir. Çok sayıda metalik elementin florür ve klorürleri, özellikle alkali metal ve alkali toprak metal (berilyum hariç) ailesine ait olanlar iyonik bileşiklerdir. Kükürt ve fosfor gibi ametal halojenürlerin çoğu kovalent bileşiklerdir. Şekil 4.10'da gösterildiği gibi, halojenlerin yükseltgenme basamağı −1 ile +7 arasında değişebilir. Bunun tek istisnası flordur. Çünkü flor en elektronegatif element olduğu için, bileşiklerinde sadece iki yükseltgenme basamağına sahiptir. Bunlar, F_2'de olduğu gibi 0 ve bileşiklerinde olduğu gibi −1'dir.

Hidrojen Halojenürler

Halojen bileşiklerin önemli bir sınıfı olan hidrojen halojenürler, elementlerinin doğrudan birleşmesi ile oluşturulabilir:

$$H_2(g) + X_2(g) \rightleftharpoons 2HX(g)$$



Şekil 22.19 *Klor-alkali işleminde kullanılan diyafram hücre.*

Burada X, bir halojen atomunu temsil eder. Bu tepkimeler (özellikle F_2 ve Cl_2 ile ilgili olanlar) şiddetli bir patlama ile meydana gelebilir. Endüstriyel olarak hidrojen klorür, klorlanmış hidrokarbonların üretiminde bir yan ürün olarak elde edilmektedir:

$$C_2H_6(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_5Cl(g) + HCl(g)$$

Laboratuvarda hidrojen florür ve hidrojen klorür, derişik sülfürik asit ile tepkimeye giren metal halojenürler ile elde edilebilir:

$$CaF_2(k) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow 2HF(g) + CaSO_4(k)$$
$$2NaCl(k) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow 2HCl(g) + Na_2SO_4(suda)$$

Hidrojen bromür ve hidrojen iyodür bu yolla elde edilemezler, çünkü hemen elementel broma ve iyoda yükseltgenirler. Örneğin NaBr ve H_2SO_4 arasındaki tepkime gibi:

$$2NaBr(k) + 2H_2SO_4(suda) \longrightarrow Br_2(s) + SO_2(g) + Na_2SO_4(suda) + 2H_2O(s)$$

Bunun yerine hidrojen bromür elde etmek için, önce fosfor ile brom tepkimeye sokularak fosfor tribromür oluşturulur:

$$P_4(k) + 6Br_2(s) \longrightarrow 4PBr_3(s)$$

Daha sonra PBr_3bileşiği HBr'yi vermek üzere su ile muamele edilir:

$$PBr_3(s) + 3H_2O(s) \longrightarrow 3HBr(g) + H_3PO_3(suda)$$

Hidrojen iyodür de benzer şekilde hazırlanabilir.

HF'ün yüksek etkinliği, silika ve silikatlarla bile tepkime vermesi ile kanıtlanmıştır:

$$6HF(suda) + SiO_2(k) \longrightarrow H_2SiF_6(suda) + 2H_2O(s)$$

Bu özelliği ile HF, cam aşındırma işlemleri için uygundur ve bu nedenle hidrojen florür plastik veya inert metal (örneğin, Pt) kaplarda muhafaza edilir. Hidrojen florür Freonların üretiminde de (bak. Bölüm 20) kullanılır; örneğin,

$$CCl_4(s) + HF(g) \longrightarrow CFCl_3(g) + HCl(g)$$
$$CFCl_3(g) + HF(g) \longrightarrow CF_2Cl_2(g) + HCl(g)$$

Ayrıca, alüminyum eldesinde de (bak. Kesim 21.7) önemlidir. Hidrojen klorür, hidroklorik asit ve inorganik klorürlerin hazırlanmasında ve çeşitli metalurjik işlemlerde kullanılır. Hidrojen bromür ve hidrojen iyodürün herhangi bir büyük endüstriyel kullanımları yoktur.

Hidrojen halojenürlerin sulu çözeltileri asidiktir. Asitlerin güçü aşağıdaki sırada artar:

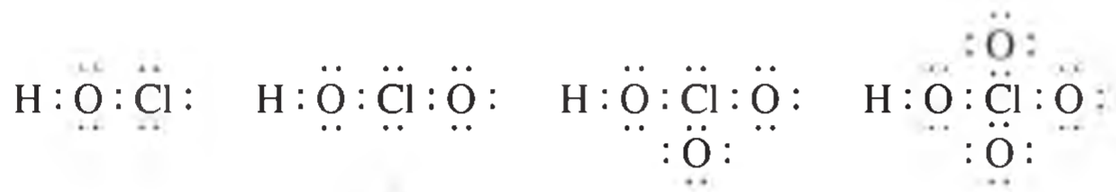
$$HF \ll HCl < HBr < HI$$

Halojenlerin Oksiasitleri

Halojenler, ayrıca aşağıda genel formülleri verilen oksiasit serilerini oluştururlar:

HXO	HXO_2	HXO_3	HXO_4
hipohalöz asit	**halöz asit**	**halik asit**	**perhalik asit**

Sadece kloröz asit ($HClO_2$)bilinen bir halöz asittir. Flor hariç, tüm halojenürler halik ve perhalik asitleri oluştururlar. Klor oksiasitlerin Lewis yapıları şöyledir:



hipokloröz asit | kloröz asit | klorik asit | perklorik asit

Verilen bir halojen için, asit gücü perhalik asitten hipohalöz asite azalır; bu eğilimin açıklanması Kesim 15.9'da yapılmıştır.

Çizelge 22.5, bazı halojen bileşiklerini göstermektedir. Periyodik asit (HIO_4)saf halde izole edilemediğinden gözlenmez. Onun için, H_5IO_6 formülü periodik asiti göstermek için kullanılır.

Halojenlerin Kullanımı

Flor

Halojen ve bileşiklerinin sanayideki uygulamaları sağlık ve diğer alanlarda yaygındır. Örneğin, diş çürümesini azaltmak için içme suyuna NaF gibi florürlerden az miktarda eklenerek (kütlece yaklaşık 1 ppm) florür takviyesi yapılır.

En önemli inorganik florürlerden biri, uranyum izotoplarının (U-235 ve U-238) ayrılması için gaz difüzyon işlemlerinde gerekli olan uranyum hekzaflorürdür. UF_6. Endüstriyel olarak florür, politetrafloroetilen üretiminde kullanılır ve bu Teflon olarak iyi bilinen bir polimerdir:

$$-(CF_2—CF_2)-_n$$

Burada n büyük bir sayıdır. Teflon, elektriksel yalıtkan, yüksek-sıcaklık plastikleri, pişirme kapları gibi alanlarda kullanılır.

Klor

Klorür insan vücudundaki hücre içi ve hücre dışı sıvılarda temel anyon olduğu için, klor biyolojik bir öneme sahiptir. Klor, yaygın olarak kağıt ve tekstil için endüstriyel bir ağartıcı olarak kullanılır. Olağan ev tipi çamaşır suyu içindeki aktif bileşen sod-

Çizelge 22.5 Yaygın Halojen Bileşikleri*

Bileşik	F	Cl	Br	I
Hidrojen halojenür	HF (−1)	HCl (−1)	HBr (−1)	HI (−1)
Oksitler	OF_2 (−1)	Cl_2O (+1)	Br_2O (+1)	I_2O_5 (+5)
		ClO_2 (+4)	BrO_2 (+4)	
		Cl_2O_7 (+7)		
Oksiasitler	HFO (−1)	HClO (+1)	HBrO (+1)	HIO (+1)
		$HClO_2$ (+3)		
		$HClO_3$ (+5)	$HBrO_3$ (+5)	HIO_3 (+5)
		$HClO_4$ (+7)	$HBrO_4$ (+7)	H_5IO_6 (+7)

*Parentez içindeki sayı halojenin yükseltgenme basamağını belirtmektedir.

yum hipoklorittir (kütlece yaklaşık yüzde 5) ve soğuk sodyum hidroksit çözeltisi ile klor gazının tepkimesinden elde edilir:

$$Cl_2(g) + 2NaOH(suda) \longrightarrow NaCl(suda) + NaClO(suda) + H_2O(s)$$

Klor, aynı zamanda suyu arıtmak ve yüzme havuzlarını dezenfekte etmek için kullanılır. Klor suda çözündüğü zaman aşağıdaki tepkime gerçekleşmektedir:

$$Cl_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow HCl(suda) + HClO(suda)$$

ClO^- iyonlarının bakterilerin içindeki yaşamı devam ettiren bileşikleri yükseltgeyerek bakterileri öldürdüğü düşünülmektedir.

Karbon tetraklorür ve kloroform gibi klorlanmış metanlar, yararlı organik çözücülerdir. Büyük miktarlarda klor, DDT gibi böcek öldürücü maddelerin üretiminde kullanılır. Bununla birlikte bu yolla çevreye zarar vermeleri açısından, bu bileşiklerin çoğunun kullanımı büyük ölçüde ABD'de sınırlandırılmıştır. Ayrıca klor, poli (vinil klorür) gibi polimerlerin üretiminde de kullanılmaktadır.

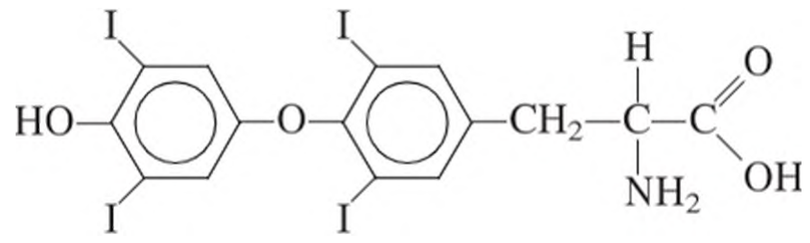
Brom

Bildiğimiz gibi, brom bileşikleri sadece bazı deniz canlılarında doğal olarak bulunur. Deniz suyundaki bromür derişimi, 1×10^{-3} M Br^- kadardır. Buna göre, deniz suyu temel brom kaynağıdır. Brom, etilen dibromür ($BrCH_2CH_2Br$) eldesinde kullanılır. Etilen dibromür böcek ilacı olarak ve motorlardan kurşun birikintilerini uzaklaştırmada benzindeki kurşunu tutmak (kurşun ile birleştirmek için) amacıyla kullanılır. Bilimsel çalışmalar, etilen dibromürün çok güçlü bir kanserojen madde olduğunu göstermiştir.

Fotoğraf filmlerde kullanılan gümüş bromürü ($AgBr$) elde etmek için brom doğrudan gümüş ile birleştirilir.

İyot

İyot, diğer halojenler gibi çok kullanılmaz. İyodun kütlece yüzde 50'lik alkol çözeltisi, *tentürdiyot* olarak bilinir ve tıpta antiseptik olarak kullanılır. İyot, tiroit hormonu tiroksinin temel bileşenidir:



Diyette iyot eksikliği, tiroit bezinin (guatır olarak bilinir) büyümesine yol açar. Birleşik Devletlerde genellikle yüzde 0,01 KI ya da NaI içeren iyotlu tablet tuzlar satılır. Bu miktar ise, insan vücudunda tiroksin oluşumu için haftada yeterli olan 1 mg iyot için gereğinden daha fazladır.

Anılmaya değer bir diğer iyot bileşiği, gümüş iyodürdür (AgI). Gümüş iyodürdür ışığa maruz kaldığında koyulaşan açık-sarı katı bir maddedir. Bu yönüyle gümüş bromüre benzer. Gümüş iyodür bazen bulut tohumlamada kullanılır ve bu işlem küçük ölçekli yağışı (Şekil 22.20) harekete geçirir. Gümüş iyodür kullanmanın avantajı, çok sayıda çekirdeklerin (yani, buz kristallerinin oluşmasına sebep olan küçük gümüş iyodür tanecikleri) mevcut olmasıdır. Yaklaşık 10^{15} çekirdek, 1 g AgI'den sıcak bir alevde gümüş iyodürün asetondaki çözeltisinin buharlaştırmayla üretilir. Çekirdekler, daha sonra uçaktan bulutların içine dağıtılır.



Şekil 22.20 *Agl tanecikleri kullanılarak bulut tohumlama.*

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Hidrojen atomları bir proton ve bir elektron içerir ve bunlar en basit atomlardır. Hidrojen, hidrürleri oluşturmak için birçok metal ve ametallerle birleşir; bazı hidrürler iyonik ve bazıları kovalenttir.
2. Hidrojenin üç izotopu vardır: $^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$ (döteryum), ve $^{3}_{1}H$ (trityum). Ağır su döteryum içerir.
3. Karbonun önemli inorganik bileşikleri karbürlerdir; siyanürlerin çoğu son derece zehirlidir; karbon monoksit de, zehirlidır ve hava kirliliğine neden olur; karbonat ve bikarbonatlar; ve karbon dioksit, metabolizmanın son ürünüdür ve küresel karbon döngüsünün bir bileşenidir.
4. Elementel azot, N_2, üçlü bağ içerir ve çok kararlıdır. −3 ile +5 arasında yükseltgenme basamaklarına sahip olan azotlu bileşikler, azot ve hidrojen ve/veya oksijen atomları arasında oluşur. Amonyak, NH_3, yaygın olarak gübrelerde kullanılır.
5. Beyaz fosfor, P_4, çok zehirli, çok reaktif ve yanıcıdır; polimerik kırmızı fosfor, $(P_4)_n$, daha kararlıdır. Fosfor, +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında oksitler ve halojenürler ve birkaç oksoasitler oluşturur. Fosfatlar en önemli fosfor bileşikleridir.
6. Elementel oksijen, O_2, paramanyetiktir ve iki ortaklanmamış elektron çifti içerir. Oksijen, ozon (O_3), oksitler (O^{2-}), peroksitler (O_2^{2-}) ve süperoksitleri (O^{2-}) oluşturur. Yerkabuğunda en çok bulunan element olan oksijen, yeryüzündeki yaşam için gereklidir.
7. Kükürt, Frasch yöntemiyle erimiş bir sıvı olarak yerkabuğundan çıkarılır. Kükürdün çeşitli allotropları vardır ve bileşiklerinde yükseltgenme basamakları değişkendir.
8. Sülfürik asit kimya sanayinin temel taşıdır; kükürtten, kükürt dioksit ve kükürt trioksit yoluyla kontak yöntemi ile elde edilir.
9. Halojenler, zehirlidır ve sadece diğer elementlerle oluşturdukları bileşiklerinde bulunan reaktif elementlerdir. Flor ve klor kuvvetli yükseltgendir ve elektrolizle elde edilirler.
10. Halojenlerin etkinliği, zehirli özelliği ve yükseltgeme yeteneği flordan iyota gittikçe azalır. Halojenlerin tümü ikili asitler (HX) ve bir dizi oksoasitler oluşturur.

Anahtar Kelimeler

Hidrojenleme, s. 963
Karbür, s. 966
Katenleşme s. 965
Klor-alkali işlemi, s. 986
Siyanür, s. 966

Sorular ve Problemler

Ametallerin Genel Özellikleri

Tarama Soruları

22.1 Şekil 22.1'e başvurmadan, aşağıdaki her bir elementin metal, metalloid ya da ametal olup olmadığını söyleyiniz: (a) Cs, (b) Ge, (c) I, (d) Kr, (e) W, (f) Ga, (g) Te, (h) Bi.

22.2 Bir ametalden bir metali ayırt eden iki kimyasal ve iki fiziksel özelliği listeleyiniz.

22.3 Klor (Cl_2) ve magnezyumun fiziksel ve kimyasal özelliklerini listeleyiniz. Birinin bir metal ve diğerinin de bir ametal olduğunu düşünerek farkları yorumlayınız.

22.4 Karbon genellikle ametal olarak sınıflandırılır. Ancak, "kurşun" kalemde kullanılan grafit elektriği iletir. Bir kaleme bakınız ve grafitin iki ametal özelliğini belirtiniz.

Hidrojen

Tarama Soruları

22.5 Hidrojen periyodik çizelgede neden özel bir konuma sahiptir, açıklayınız.

22.6 Hidrojenin eldesi için iki laboratuvar ve iki endüstriyel yöntem açıklayınız.

22.7 Hidrojen, bileşiklerinde üç tür bağ sergiler. Birer örnek vererek bağ türlerini tanımlayınız.

22.8 İnterstisyel hidrür nedir?

22.9 (a) Bir iyonik hidrür ve (b) bir kovalent hidrür adı veriniz. Her iki durumda da bileşiğin yapısını ve eldesini belirtiniz.

22.10 "Hidrojen ekonomisi" nedir, tanımlayınız.

Problemler

22.11 Atom numarası 17 ve 20 olan elementler, hidrojen ile bileşikler oluştururlar. Bu iki bileşiğin formülünü yazınız ve sudaki kimyasal davranışlarını karşılaştırınız.

22.12 Hidrojenin (a) yükseltgen ve (b) indirgen olmasına birer örnek veriniz.

22.13 Na, Ca, C, N, O, Cl elementleri hidrürlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini karşılaştırınız.

22.14 Neon gazından hidrojeni ayırmak için fiziksel bir yöntem öneriniz.

22.15 CaH_2 ve H_2O arasındaki tepkimeyi gösteren denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. 20°C ve 746 mmHg'de 26,4 L H_2 gazı elde etmek için kaç gram CaH_2 gereklidir?

22.16 25°C ve 0,90 atm'de 2,0 L D_2 elde etmek için, kaç kilogram su işlenme tabi tutulmalıdır? Döteryumun yüzde bolluğunun 0,015 ve geri kazanma yüzdesinin ise 80 olduğunu varsayınız.

22.17 Aşağıdaki tepkimelerin ürünlerini yazınız:

(a) $CuO(k) + H_2(g) \longrightarrow$

(b) $Na_2O(k) + H_2(g) \longrightarrow$

22.18 Başlangıç maddesi olarak H_2'den (a) HCl, (b) NH_3, (c) LiOH bileşiklerini nasıl elde edersiniz, açıklayınız.

Karbon

Tarama Soruları

22.19 Karbür ve siyanüre birer örnek veriniz.

22.20 Siyanür iyonları metalurjide nasıl kullanılır?

22.21 Karbon monoksit ve karbon dioksit eldesini ve özelliklerini kısaca açıklayınız.

22.22 Kömür nedir?

22.23 Kömürün gazlaştırılması ne anlama gelmektedir, açıklayınız.

22.24 CO ve CO_2 arasındaki iki kimyasal farkı belirtiniz.

Problemler

22.25 s. 707'de gösterildiği gibi, Lewis asit-baz tanımını kullanarak CO_2 ve OH^- arasında gerçekleşen bir tepkime yazınız.

22.26 C_2^{2-} iyonunun Lewis yapısını çiziniz.

22.27 Aşağıdaki eşitlikleri denkleştiriniz:

(a) $Be_2C(k) + H_2O(s) \longrightarrow$

(b) $CaC_2(k) + H_2O(s) \longrightarrow$

22.28 $CaCO_3$'ın aksine ısıtıldığında Na_2CO_3, kolayca CO_2 vermez. Diğer taraftan $NaHCO_3$, CO_2 ve Na_2CO_3 vermek üzere ısıl bozunmaya uğrar. (a) Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. (b) Tepkimeden CO_2 çıktığını nasıl test edersiniz? [*İpucu:* bu gazı kireç suyu (sulu Ca $(OH)_2$ çözeltisi) ile muamele ediniz.]

22.29 İki çözelti A ve B olarak etiketlenmiştir. A çözeltisi, Na_2CO_3 ve B çözeltisi $NaHCO_3$ içermektedir. Bir $MgCl_2$ çözeltiniz varsa bu iki çözelti arasındaki farkı nasıl anlatırsınız. (*İpucu:* $MgCO_3$ ve $MgHCO_3$'ın çözünürlüklerini bilmeniz gerekir.)

22.30 Magnezyum klorür, sodyum bikarbonat içeren bir çözeltide çözünür. Isıtıldığında, beyaz bir çökelek oluşur. Bu çökmenin nedenini açıklayınız.

22.31 Birkaç damla derişik amonyak, beyaz çökelek vermek üzere sodyum bikarbonat çözeltisine damlatılmaktadır. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.

22.32 Sodyum hidroksit nem çekicidir, yani atmosfere maruz bırakıldığında havadaki nemi absorplar. Bir

öğrenci saat camına bir tablet NaOH koyduğunda, bir kaç gün sonra tabletin beyaz bir katı ile örtüldüğünü görür. Bu katı nedir? (*İpucu:* Hava CO_2 içerir.)

22.33 Bir parça kırmızı-sıcak magnezyum şeridi CO_2 atmosferinde yanmaya devam etmektedir. CO_2 yanmayı desteklemediğine göre olayı açıklayınız.

22.34 Karbon monoksit, azotla (N_2) izoelektronik midir?

Azot ve Fosfor

Tarama Soruları

22.35 Azot gazının laboratuvarda ve endüstride elde edilişini anlatınız.

22.36 Azot sabitleme ne anlama gelmektedir? Endüstriyel ölçekte azot sabitleme için bir yöntem açıklayınız.

22.37 Fosforun endüstriyel eldesini açıklayınız.

22.38 Neden P_4 molekülü kararsızdır?

Problemler

22.39 Azot, (a) kırmızı-sıcak bakır (II) oksitin üzerinden amonyak geçirilerek ve (b) amonyum dikromatın ısıtılmasıyla elde edilebilir. [ürünlerden biri Cr (III) oksittir]. Her bir elde için denkleştirilmiş eşitlik yazınız.

22.40 (a) Sodyum nitratı ısıtarak (b) karbon ile sodyum nitratı ısıtarak, sodyum nitrit eldesi için denkleştirilmiş eşitlikler yazınız.

22.41 Sodyum amit ($NaNH_2$), sodyum hidroksit ve amonyağı vermek üzere su ile tepkimeye girer. Bu tepkimeyi bir Brønsted asit-baz tepkimesi olarak açıklayınız.

22.42 Karbon dioksit ve amonyaktan üretin, $(NH_2)_2CO$, oluşumu için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. Maksimum verimde üre elde etmek için tepkime yüksek ya da düşük basınçda mı gerçekleştirilmelidir?

22.43 Bazı çiftçiler, daha iyi bir ürün üretmede yıldırımın yardımcı olduğunu düşünürler. Bu inancın bilimsel temeli nedir?

22.44 620 K'de, amonyum klorürün buhar yoğunluğu, aynı sıcaklık ve basınç şartları altında hidrojene (H_2) göre, 14,5'dir. Ancak, formül kütlesine göre buhar yoğunluğu 26.8 olmalıdır. Bu çelişkiyi nasıl açıklarsınız?

22.45 Niçin nitröz asit hem yükseltgen ve hem de indirgen olarak davranır, birer örnek vererek açıklayınız.

22.46 Nitrik asit indirgendir, ancak yükseltgenemez, nedenini açıklayınız.

22.47 Takip eden işlemlerin her biri için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız: (a) Amonyum nitratın ısıtılması ile nitröz oksit oluşumu. (b) Potasyum nitratın ısıtılması ile potasyum nitrit ve oksijen gazı oluşumu. (c) Kurşun nitratın ısıtılması ile kurşun (II) oksit, azot dioksit (NO_2) ve oksijen gazı oluşumu.

22.48 Normal koşullarda, nitrik asitin çinko ile tepkimesi hidrojen gazı vermez, niçin açıklayınız.

22.49 Potasyum nitrit, potasyum nitrat ve karbon karışımının ısıtılması ile elde edilebilir. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. 57.0 g KNO_3 ile aşırı karbonun ısıtılması sonucunda oluşan KNO_2'in kuramsal verimini hesaplayınız.

22.50 VSEPR yöntemi ile N_2O'nin geometrisini bulunuz ve molekülün rezonans yapılarını çiziniz (*İpucu:* Atomlar NNO sırasındadır).

22.51 Aşağıdaki tepkimeyi gözönüne alınız.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

298 K'de tepkimenin $\Delta G°$ değeri 173,4 kJ/mol olarak verilmektedir. (a) NO'in standart oluşum serbest enerjini, (b) tepkime için K_p'yi ve (c) tepkime için K_c'yi hesaplayınız.

22.52 Ek 3'deki bilgilerden, 25°C'de NO'nun (nitrik asit üretiminde ilk basamak olan) sentezi için $\Delta H°$ değerini hesaplayınız:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(s)$$

22.53 Niçin iki N atomu, ikili ya da üçlü bağ yapabilirken iki P atomu sadece tekli bağ yapabilmektedir, açıklayınız.

22.54 1.645 g beyaz fosfor, 75.5 g CS_2'de çözüldüğünde çözelti 46,709°C'de kaynamaktadır, oysa saf CS_2, 46,300°C'de kaynar. Molal kaynama-noktası yükselmesi sabiti CS_2 için 2,34°C/*m*'dir. Beyaz fosforun mol kütlesini hesaplayınız ve molekül formülünü bulunuz.

22.55 Elementel fosfordan, P_4, başlayarak fosforik asiti nasıl elde edersiniz, gösteriniz.

22.56 Diazot pentaoksit, P_4O_{10} ile HNO_3 tepkimesinden elde edilir. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. 79.4 g P_4O_{10} aşırı HNO_3 ile tepkimeye girerse N_2O_5'in kuramsal verimi nedir? (*İpucu:* HPO_3 ürünlerden biridir.)

22.57 Neden, (a) NH_3, PH_3'den daha baziktir. (b) NH_3, PH_3'den daha yüksek kaynama noktasına sahiptir. (c) PCl_5 bileşiği vardır fakat NCl_5 yoktur. (d) N_2, P_4'den daha merttir, açıklayınız.

22.58 PH_4^+ iyonunda, fosfor ne tür melezleşme yapar?

Oksijen ve Kükürt

Tarama Soruları

22.59 O_2'nin endüstride ve laboratuvarda elde edilişini birer yöntemle anlatınız.

22.60 Bilinen çeşitli oksit türlerini yazınız ve her birine ikişer örnek veriniz.

22.61 Hidrojen peroksit, sülfürik asit ile baryum peroksitin tepkimesinden elde edilebilir. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.

22.62 Kükürt eldesinde Frasch yöntemini açıklayınız.

22.63 Sülfürik asit üretiminde kontak yöntemini açıklayınız.

22.64 Laboratuvarda hidrojen sülfür nasıl elde edilir?

Problemler

22.65 O_2, O_2 ve O_2^{2-} için moleküler orbital enerji diagramlarını çiziniz.

22.66 Stratosferde nitrik oksit tarafından ozonun tüketilmesindeki basamaklardan biri aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

Ek- 3'deki verilerden yararlanarak, bu tepkime için 25°C'de $\Delta G°$, K_p, ve K_d değerlerini hesaplayınız.

22.67 Hidrojen peroksit kararsızdır ve kolayca bozunur:

$$2H_2O_2(suda) \longrightarrow 2H_2O(s) + O_2(g)$$

Bu tepkime ısı, ışık ya da katalizör tarafından hızlanır. (a) Niçin hidrojen peroksit eczanelerde koyu renkli şişelerde satılır, açıklayınız. (b) Derişik sulu hidrojen peroksit çözeltileri kütlece yüzde olarak tanımlanır. Hidrojen peroksitin bozunmasıyla 15.0 g yüzde 7.50'luk hidrojen peroksit çözeltisinden STP'de kaç litre oksijen gazı oluşur?

22.68 HFO'da O ve F'un yükseltgenme basamakları nedir?

22.69 Oksijen, O_2'de ikili bağ oluşturur, ancak kükürt S_8'de tekli bağ oluşturur. Açıklayınız.

22.70 2008'de Birleşmiş Devletler'de yaklaşık 48 milyon ton sülfürik asit üretilmiştir. Belirtilen miktarda sülfürik asit üretmek için gerekli kükürt miktarını (gram ve mol olarak) hesaplayınız.

22.71 Sülfürik asit su-çekici bir maddedir. Sülfürik asit ve aşağıdaki bileşikler arasındaki tepkimeler için denkleştirilmiş eşitlikler yazınız: (a) HCOOH, (b) H_3PO_4, (c) HNO_3, (d) $HClO_3$. (*İpucu:* Sülfürik asit su-çekme işleminde parçalanmaz.)

22.72 Bir elektrik santrali tarafından yayılan 50.6 g SO_2 ile kaç gram $CaCO_3$ tepkimeye girer?

22.73 SF_6 bileşiği vardır, fakat OF_6 yoktur. Açıklayınız.

22.74 Niçin SCl_6, SBr_6, ve SI_6 elde edilemez, açıklayınız.

22.75 H_2O ve H_2S'in fiziksel ve kimyasal özelliklerini karşılaştırınız.

22.76 Hidrojen sülfür içeren suyun kötü kokusu klor gazı tarafından uzaklaştırılabilir. Tepkime:

$$H_2S(suda) + Cl_2(suda) \longrightarrow 2HCl(suda) + S(k)$$

Suya karışan hidrojen sülfür miktarı kütlece 22 ppm ise 2.0×10^2 galon sudan, tüm H_2S'i uzaklaştırmak için gerekli Cl_2 (gram olarak) miktarını hesaplayınız. (1 gallon = 3,785 L.)

22.77 Sülfürik asitin yükseltgen olarak davrandığı iki tepkime tanımlayınız.

22.78 Derişik sülfürik asit, sodyum iyodür ile moleküler iyot, hidrojen sülfür ve sodyum hidrojen sülfat oluşturmak üzere tepkimeye girer. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.

Halojenler

Tarama Soruları

22.79 Her bir halojenin eldesi için endüstriyel bir yöntem veriniz.

22.80 Halojenlerin başlıca kullanım alanlarını yazınız.

Problemler

22.81 Metal klorürler birçok yolla hazırlanabilir: (a) metal ve moleküler klorun doğrudan birleştirilmesi ile, (b) metal ve hidroklorik asit arasındaki tepkime ile, (c) asit-baz nötralleşmesi ile, (d) metal karbonatın hidroklorik asit ile muamelesi ile, (e) çöktürme tepkimeleri ile. Her bir hazırlanış için birer örnek veriniz.

22.82 Sülfürik asit, hidroklorik asitten daha zayıf bir asittir. Sodyum klorüre derişik sülfürik asit katıldığında, hala hidrojen klorür uzaklaşır. Açıklayınız.

22.83 Klor, brom ve iyodun (a) hidrojenle etkileşmede (b) gümüş tuzlarının oluşumunda (c) yükseltgeyici reaktifler olarak (d) sodyum hidroksit ile etkileşmede neden farklı davranışlar sergilediklerini gösteriniz. (e) Flor hangi açıdan tipik bir halojen değildir?

22.84 375-galon bir tank, Br^- iyonları şeklinde 167 g brom içeren su ile doludur. 1.00 atm ve 20°C'de kaç litre Cl_2 gazı, bromür iyonunu moleküler broma yükseltger?

22.85 (a) $(HF)_2$ ve (b) HF_2^- yapılarını çiziniz.

22.86 Hidrojen florür, sodyum florür ile sülfürik asitin tepkimesinden hazırlanabilir. Niçin hidrojen bromür, aynı asitle sodyum bromürden hazırlanamaz, açıklayınız.

22.87 Sulu bakır (II) sülfat çözeltisi mavidir. Sulu potasyum florür, $CuSO_4$ çözeltisine katıldığında, yeşil çökelek oluşur. Sulu potasyum klorür çözeltisi katılırsa, bu durumda çok açık yeşil çözelti oluşur. Her bir durumda ne olduğunu açıklayınız.

22.88 15°C ve 760 mmHg'de 2.00 L kuru klor gazı (Cl_2) potasyum bromür çözeltisi tarafından absorplandığında oluşan brom (Br_2) buhar hacmi nedir?

22.89 VSEPR metodunu kullanarak, verilen şu türlerin geometrilerini bulunuz: (a) I_3^-, (b) $SiCl_4$, (c) PF_5, (d) SF_4.

22.90 İyot pentaoksit, I_2O_5, bazen havadan karbon monoksitin uzaklaştırılmasında kullanılır ve ürün olarak karbon dioksit ve iyot oluşur. Bu tepkime için bir eşitlik yazınız ve indirgenen ve yükseltgenen türleri belirleyiniz.

Ek Problemler

22.91 Verilen şu tepkimelerin herbiri için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız: (a) Fosforöz asitin ısıtılması, fosforik asit ve fosfini verir (PH_3). (b) Lityum karbür hidroklorik asit ile tepkimeye girerek lityum klorür ve metanı verir. (c) Sulu HNO_2 çözeltisinden HI kabarcıkları geçirildiğinde moleküler iyot ve nitrik oksit oluşur. (d) Hidrojen sülfür klorla yükseltgendiğinde HCl ve SCl_2 verir.

22.92 (a) Verilen şu bileşiklerden hangisi en yüksek iyonik karakktere sahiptir? PCl_5, $SiCl_4$, CCl_4, BCl_3. (b) Verilen şu iyonlardan hangisi en küçük iyon çapına sahiptir? F^-, C^{4-}, N^{3-}, O^{2-}. (c) Verilen şu atomlardan hangisi en yüksek iyonlaşma enerjisine sahiptir? F, Cl, Br, I . (d) Verilen şu oksitlerden hangisi en asidiktir? H_2O, SiO_2, CO_2.

22.93 N_2O ve O_2, her ikisi de yanmayı destekler. İki gaz arasındaki farkı göstermek için bir fiziksel ve bir de kimyasal test öneriniz.

22.94 Aşağıdaki tepkimede yükseltgenme basamağındaki değişim nedir?

$$3O_2 \longrightarrow 2O_3$$

22.95 Molekül orbital kuramını kullanarak C_2^{2-} iyonundaki bağlanmayı gösteriniz.

22.96 Döteryum oksitten, (D_2O), başlayarak; (a) NaOD, (b) DCl, (c) ND_3, (d) C_2D_2, (e) CD_4, (f) D_2SO_4'ü nasıl hazırlarsınız, gösteriniz.

22.97 Katı PCl_5, $[PCl_4^+][PCl_6^-]$ şeklinde bulunur. Bu iyonların Lewis yapılarını çiziniz. P atomlarının melezleşme durumunu gösteriniz.

22.98 Frasch işlemini düşününüz. (a) Suyu buharlaştırmadan 100° C'nin üzerinde suyu ısıtmak nasıl mümkündür? (b) Dış borudan aşağıya su niçin gönderilir? (c) Madeni kazıp, kükürdü çıkartarak elde etmek neden tehlikeli olur?

22.99 Grup 7A'nın son üyesi ve radyoaktif bir element olan astatinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirtiniz.

22.100 Saatlerde kullanılan yağlayıcı maddeler genellikle uzun-zincirli hidrokarbonlardan oluşur. Hava tarafından yükseltgenirse, yağlayıcıların etkinliği bozulur ve katı polimerler oluşur. Yükseltgenmede ilk basamaklardan birisi, hidrojen atomunun uzaklaştığı (hidrojen soyutlama) basamak olarak bilinir. Aktif kısımdaki hidrojenler, döteryum atomları ile değiştirilirse toplam yükseltgenme hızı düşer. Niçin? (*İpucu:* Kinetik izotop etkisini düşününüz.)

22.101 Buzlu ampül nasıldır? (*İpucu:* Hidroflorik asitin silisyum dioksitten yapılan cam ile etkileşmesini düşününüz.)

22.102 Yaşam, çevreye uyum sağlayarak gelişir. Bu bağlamda, niçin hayatta kalmak için doğada çok bulunan azot yerine daha fazla oksijene ihtiyaç duyulmaktadır, açıklayınız.

22.103 Bölüm 3'de belirtildiği gibi amonyum nitrat dünyada en çok kullanılan azot içerikli gübredir. Başlangıç maddesi olarak sadece hava ve su ile, herhangi bir araç gereç veya katalizör verilmeden, amonyum nitratı nasıl elde edersiniz, açıklayınız. Şartlarınıza göre her basamakta verimi nasıl artırabileceğinizi belirtiniz.

22.104 Kesim 21.2'de gördüğümüz gibi demir oksitin indirgenmesi, indirgen olarak karbon monoksitin kullanılmasıyla başarılmaktadır. Yüksek fırında kok ile başlandığında aşağıdaki denge demirin özütlenmesinde önemli bir rol oynar:

$$C(k) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

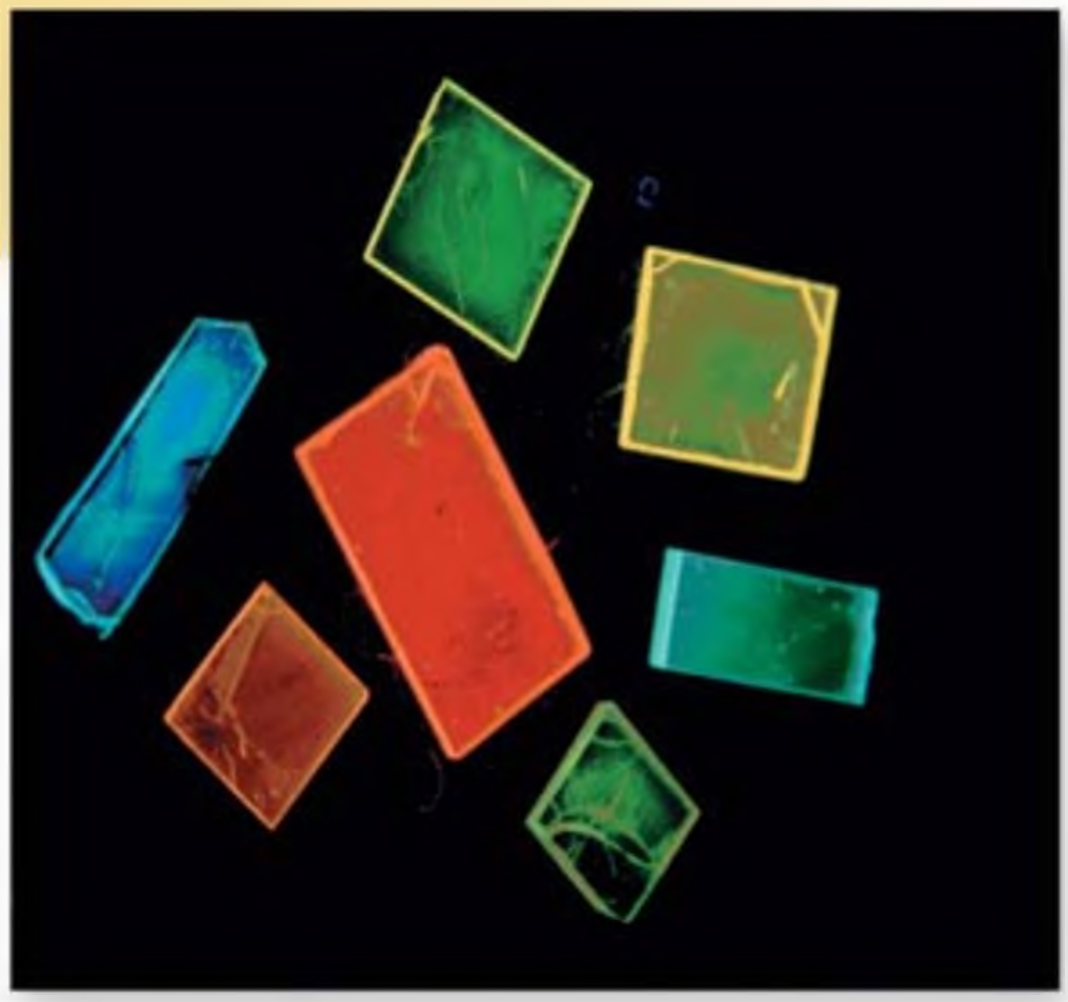
Ek 3'deki verileri kullanarak 25°C ve 1000°C'deki denge sabitini hesaplayınız. $\Delta H°$ ve $\Delta S°$'nin sıcaklıktan bağımsız olduğunu kabul ediniz.

22.105 İdeal davrandığını kabul ederek, normal kaynama noktasında (19,5°C) HF gazının yoğunluğunu hesaplayınız. Deneysel olarak aynı şartlar altında ölçülen yoğunluk 3,10 g/L'dır. Hesapladığınız değer ile deneysel sonuç arasındaki uyuşmazlığı açıklayınız.

22.106 10.0 g beyaz fosfor örneği, aşırı oksijen ile yakılmıştır. 500 mL çözelti hazırlamak için bu ürün yeteri kadar suda çözülmüştür. 25°C'de çözeltinin pH'sını hesaplayınız.

Bölüm 23

Geçiş Metalleri Kimyası ve Koordinasyon Bileşikleri



Al_2O_3 içerisine aşılanmış bakır iyonları UV ışınları ile uyarıldığında görünür bölgede ışın yayarlar. Az miktarda başka elementler ilavesiyle, yayılan ışığın rengi değiştirilebilir.

Bölüm Başlıkları

23.1 Geçiş Metallerinin Özellikleri

23.2 Demir ve Bakır Kimyası

23.3 Koordinasyon Bileşikleri

23.4 Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı

23.5 Koordinasyon Bileşiklerinde Bağlanma: Kristal Alan Kuramı

23.6 Koordinasyon Bileşiklerinin Tepkimeleri

23.7 Koordinasyon Bileşiklerinin Uygulamaları

Toplu Bakış

- Elektron dağılımlarına ve yükseltgenme basamaklarına odaklanarak öncelikle geçiş metallerinin genel özelliklerini inceleyeceğiz. (23.1)
- Ardından tipik iki geçiş metali olan demir ve bakır kimyasını inceleyeceğiz (23.2)
- Daha sonra ligantların yapısına bağlı olarak koordinasyon bileşiklerinin genel özelliklerini, bu bileşiklerin adlandırılmalarını da kapsayacak şekilde inceleyeceğiz. (23.3)
- Koordinasyon bileşiklerinin geometrik ve/veya optik izomerlerinin oluşmasına neden olan yapıları göreceğiz. Optik izomerleri incelemek için polarimetrenin nasıl kullanıldığını öğreneceğiz. (23.4)
- Kristal alan kuramının sekizyüzlü, dörtyüzlü ve kare düzlem komplekslerinin renk ve manyetik özelliklerini başarılı bir şekilde açıklayabileceğini öğreneceğiz. (23.5)
- Koordinasyon bileşiklerinin reaktifliklerini inceleyeceğiz ve onların ligand yer değiştirme tepkimelerine göre kararsız veya inert olarak sınıflandırılabileceklerini göreceğiz. (23.6)
- Bu bölümde koordinasyon bileşiklerinin çeşitli uygulamaları da tartışılacaktır. (23.7)

Periyodik çizelgede *d* ve *f* altkabuklarının adım adım dolduğu element serileri, geçiş elementleri olarak adlandırılır. Yaklaşık 50 geçiş elementi vardır ve bunlar geniş bir aralıkta değişen çok ilgi çekici özelliklere sahiptirler. Her geçiş elementinin bir tek ilginç özelliğini sunmak bile bu kitabın kapsamının dışına çıkılmasını gerektirir. Bundan dolayı konuyu dolmamış *d* altkabuğuna sahip geçiş elementlerinin incelenmesi ile sınırlayacağız ve bunların en tanınmış özellikleri olan-kompleks iyon verme yatkınlıklarını- inceleyeceğiz.

23.1 Geçiş Metallerinin Özellikleri

Geçiş metallerinin tipik özelliği, tam dolu olmayan *d* orbitallerine sahip olmaları veya kolayca tam dolu olmayan *d* orbitallerine sahip iyonlar vermeleridir (Şekil 23.1). (2B Grubu metalleri—Zn, Cd ve Hg—bazen geçiş metalleri olarak adlandırılsa da gerçekte yukarıdaki karakteristik elektron dağılımına sahip olmadıklarından, bu sınıfa girmezler.) Geçiş metalleri tam dolu olmayan *d* orbitalleri nedeniyle; ayırt edici renklilik, paramanyetik bileşikler verme, katalitik etki gösterme ve özellikle de kompleks iyon oluşturma gibi bir çok önemli özelliğe sahiptirler. Bu bölümde, en çok bilinen geçiş metalleri olan skandiyumdan bakıra kadar, birinci sıra geçiş metalleri üzerinde durulacaktır. Çizelge 23.1'de geçiş metallerinin bazı özellikleri sıralanmıştır.

Bilindiği gibi, bir periyot boyunca soldan sağa doğru atom numaraları artar. Elektronlar en dış kabuğa eklenir ve protonların eklenmesi nedeniyle çekirdek yükü artar. Üçüncü periyot elementlerinde—sodyumdan argona—en dıştaki elektronlar artan çekirdek yüküne karşı bir diğerini zayıfça perdelerler. Böylece atom yarıçapları sodyumdan argona doğru hızla azalır. Elektronegatiflikleri ve iyonlaşma enerjileri düzgün bir şekilde artar (bak.Şekil 8.5, 8.11 ve 9.5).

Geçiş metalleri için bu eğilimler farklıdır. Çizege 23.1 incelendiğinde, beklendiği gibi çekirdek yükünün skandiyumdan bakıra doğru arttığı, ancak elektonların daha içteki 3*d* alt kabuğuna eklendiği görülmektedir. 3*d* elektronları, 4*s* elektronlarını artan çekirdek yüküne karşı perdeler. Bu perdeleme etkisi dış kabuk elektronlarının birbirini perdeleme etkisinden biraz daha fazladır. Böylece atom yarıçaplarının azalma hızı yavaşlar. Aynı nedenle, elektonegatiflik ve iyonlaşma enerjileri de, sodyumdan argona doğru olan artma hızı ile karşılaştırıldığında, skandiyumdan bakıra çok düşük bir hızla artar.

1 1A																	18 8A
1 **H**	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 **He**
3 **Li**	4 **Be**											5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**
11 **Na**	12 **Mg**	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**
19 **K**	20 **Ca**	21 **Sc**	22 **Ti**	23 **V**	24 **Cr**	25 **Mn**	26 **Fe**	27 **Co**	28 **Ni**	29 **Cu**	30 **Zn**	31 **Ga**	32 **Ge**	33 **As**	34 **Se**	35 **Br**	36 **Kr**
37 **Rb**	38 **Sr**	39 **Y**	40 **Zr**	41 **Nb**	42 **Mo**	43 **Tc**	44 **Ru**	45 **Rh**	46 **Pd**	47 **Ag**	48 **Cd**	49 **In**	50 **Sn**	51 **Sb**	52 **Te**	53 **I**	54 **Xe**
55 **Cs**	56 **Ba**	57 **La**	72 **Hf**	73 **Ta**	74 **W**	75 **Re**	76 **Os**	77 **Ir**	78 **Pt**	79 **Au**	80 **Hg**	81 **Tl**	82 **Pb**	83 **Bi**	84 **Po**	85 **At**	86 **Rn**
87 **Fr**	88 **Ra**	89 **Ac**	104 **Rf**	105 **Db**	106 **Sg**	107 **Bh**	108 **Hs**	109 **Mt**	110 **Ds**	111 **Rg**	112 **Cn**	113	114	115	116	117	118

Şekil 23.1 *Geçiş metalleri (mavi kareler). 2B Grubu elementleri (Zn, Cd, Hg) bazı kimyacılar tarafından geçiş metalleri olarak tanımlanmalarına karşın, metallerin kendileri de, iyonları da tam dolu olmayan d orbitallerine sahip değildir.*

Çizelge 23.1 Birinci-Sıra Geçiş Metallerinin Elektron Dağılımları ve Diğer Özellikleri

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Elektron dağılımı									
M	$4s^2 3d^1$	$4s^2 3d^2$	$4s^2 3d^3$	$4s^1 3d^5$	$4s^2 3d^5$	$4s^2 3d^6$	$4s^2 3d^7$	$4s^2 3d^8$	$4s^1 3d^{10}$
M^{2+}	—	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$
Elektronegatiflik	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,9	1,9	1,9
İyonlaşma enerjisi (kJ/mol)									
Birinci	631	658	650	652	717	759	760	736	745
İkinci	1235	1309	1413	1591	1509	1561	1645	1751	1958
Üçüncü	2389	2650	2828	2986	3250	2956	3231	3393	3578
Yarıçap (pm)									
M	162	147	134	130	135	126	125	124	128
M^{2+}	—	90	88	85	91	82	82	78	72
M^{3+}	83	68	74	64	66	67	64	—	—
Standart indirgenme potansiyeli (V)*	−2,08	−1,63	−1.2	−0,74	−1,18	−0,44	−0,28	−0,25	0,34

*Yarı tepkime: $M^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow M(k)$.(Sc ve Cr hariç, iyonlar sırasıyla Sc^{3+} ve Cr^{3+}).

Geçiş metalleri alkali ve toprak alkali metallerden daha az elektropozitif (veya daha elektronegatif) olmalarına karşın, standart indirgenme potansiyelleri hepsinin(bakır hariç) hidroklorik asit gibi kuvvetli asitlerle hidrojen gazı oluşturmaları gerektiğini göstermektedir. Halbuki, geçiş metallerinin çoğu asitlerle tepkime vermez veya çok yavaş verir. Bu durum koruyucu bir oksit tabakasının oluşmasındandır. Krom buna bir örnektir: oldukça negatif standart indirgenme potansiyeline karşın, yüzeyinin krom(III) oksit(Cr_2O_3) ile kaplanması nedeniyle kimyasal olarak tamamıyla inerttir. Bu nedenle krom, diğer metallerin üzerine koruyucu ve korozyonu engelleyici olarak kaplanır. Araba tamponları ve metal aksesuarlarında krom kaplama, işlevsel amaçlı olduğu kadar dekoratif olarak da uygundur.

Genel Fiziksel Özellikler

Geçiş metallerinin çoğu, her bir atomun koordinasyon sayısının 12 olduğu, sık istiflenmiş yapıya sahiptir (bak. Şekil 11.29). Ayrıca bu elementlerin atom yarıçapları da oldukça küçüktür. Bu iki etkinin birleşmesi güçlü metalik bağlar oluşması ile sonuçlanır. Bundan dolayı geçiş metallerinin yoğunlukları, erime ve kaynama noktaları daha yüksektir. Erime ve buharlaşma ısıları da Grup 1A, 2A, ve 2B metallerinden yüksektir (Çizelge 23.2).

Elektron Dağılımları

Birinci sıra geçiş metallerinin elektron dağılımları Kesim 7.9'da incelenmişti. Kalsiyum $[Ar]4s^2$ elektron dağılımına sahiptir. Skandiyumdan bakıra doğru gidildikçe elektronlar $3d$ orbitallerine eklenir. Bundan dolayı skandiyumun elektron dağılımı $4s^2 3d^1$, titanyumun $4s^2 3d^2$ dir ve bu şekilde devam eder. Krom ve bakır iki istisnadır, elektron dağılımları sırasıyla $4s^1\ 3d^5$ ve $4s^1\ 3d^{10}$ şeklindedir. Bu düzensizlik yarı dolu ve tam dolu $3d$ alt kabuğunun ekstra kararlılığının sonucudur.

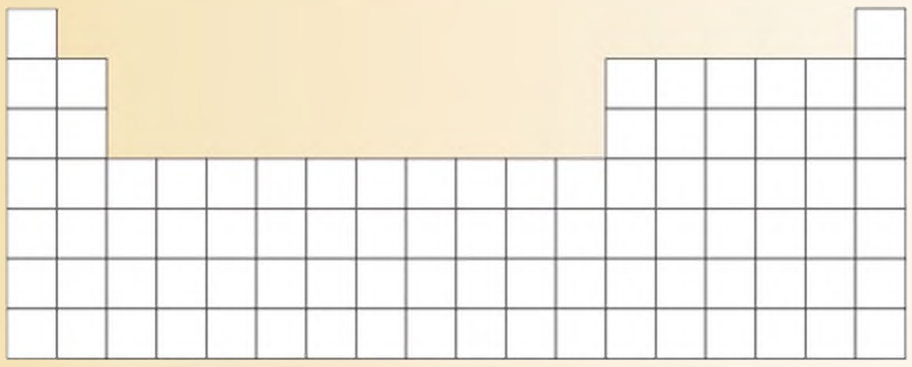
Çizelge 23.2 K'dan Zn'ya Elementlerin Fiziksel Özellikleri

	1A	2A	Geçiş Metalleri									2B
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Atom yarıçapı (pm)	227	197	162	147	134	130	135	126	125	124	128	138
Erime noktası (°C)	63,7	838	1539	1668	1900	1875	1245	1536	1495	1453	1083	419,5
Kaynama noktası (°C)	760	1440	2730	3260	3450	2665	2150	3000	2900	2730	2595	906
Yoğunluk (g/cm^3)	0.86	1,54	3,0	4,51	6.1	7.19	7,43	7,86	8,9	8,9	8.96	7,14

Birinci sıra geçiş metalleri katyon oluştururken, elektronlar önce 4*s* sonra da 3*d* orbitallerinden ayrılır (bu nötür atomlarda orbitallerin doldurulus sırasının tersidir). Örneğin Fe^{2+} nın elektron dağılımı $4s^23d^4$ değil $3d^6$ dır.

Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdakı geçiş metal atomlarını ve iyonlarını verilen boş periyodık çizelgede yerlerine yerleştiriniz. Atomlar: (1) $[Kr]5s^24d^5$. (2) $[Xe]6s^24f^{14}5d^4$. İyonlar: (3) $[Ar]3d^5$ (+4 yüklü iyon). (4) $[Xe]\ 4f^{14}5d^8$ (+3 yüklü iyon). (Bak. Çizelge 7.3.)



Yükseltgenme Basamakları

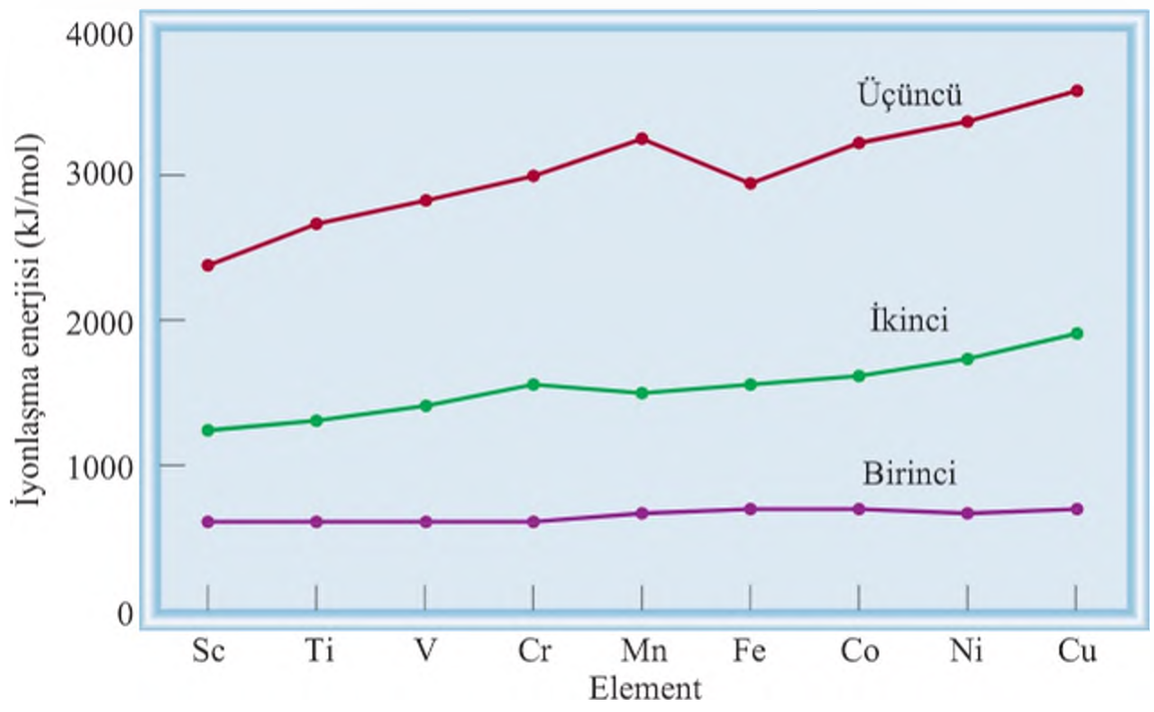
Geçiş metalleri, bileşiklerinde çeşitli yükseltgenme basamaklarına sahip olurlar. Şekil 23.2 skandiyumdan bakıra kadar olan elementlerin yükseltgenme basamaklarını göstermektedir. Her element için en çok rastlanan yükseltgenme basamağı +2, +3 (veya ikisi de)dir. Serinin başlarında +3 yükseltgenme basamağı daha kararlı iken, sonlara doğru +2 yükseltgenme basamağı daha kararlı olur. Bu eğilimin nedeni Şekil 23.3'deki iyonlaşma enerji eğrilerinin incelenmesi ile kolayca anlaşılır. Genel olarak iyonlaşma enerjileri soldan sağa doğru artar. Buna karşılık üçüncü iyonlaşma enerjisi (bir elektron 3*d* orbtalinden ayrıldığında) birinci ve ikinci iyonlaşma enerjilerine göre aniden artar. Çünkü sıranın sonlarında bulunan metallerden üçüncü elektronun uzaklaştırılması, başlarda olan bir metale göre daha zordur. Bu nedenle sıranın sonlarındaki metaller M^{3+} iyonları yerine M^{2+} iyonları oluşturmaya daha yatkındır.

Geçiş metalı için en yüksek yükseltgenme basamağı +7 olup mangana ($4s^23d^5$) aittir. Mn'ın sağında bulunan elementlerin (Fe'den Cu'a) yükseltgenme basamağı daha düşüktür. Geçiş metalleri en yüksek yükseltgenme basamağını, genellikle oksijen ve flor gibi elektronegatifliği büyük olan elementlerle verdikleri bileşiklerde gösterirler. Bunlara örnek olarak V_2O_5, CrO_3 ve Mn_2O_7 verilebilir.

Metalin yükseltgenme basamağının yüksek olduğu oksitlerin kovalent ve asidik; düşük olduğu oksitlerin ise iyonik ve bazik olduğunu hatırlayınız (bak. Kesim 15.11).

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1

Şekil 23.2 *Birinci-sıra geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları. En kararlı yükseltgenme basamağı renkli gösterilmiştir. $Ni(CO)_4$ ve $Fe(CO)_5$ gibi bazı bileşiklerde sıfır yükseltgenme basamağı da olabilir.*



Şekil 23.3 *Birinci-sıra geçiş metallerinin birinci, ikinci ve üçüncü iyonlaşma enerjilerinin değişimi.*

23.2 Demir ve Bakır Kimyası

Şekil 23.4'de birinci sıra geçiş metalleri görülmektedir. Bu kesimde bu elementlerden ikisi (demir ve bakır) kısaca incelenecektir. Özellikle doğada bulunuş, elde ediliş, kullanılış ve önemli bileşikleri üzerinde durulacaktır.

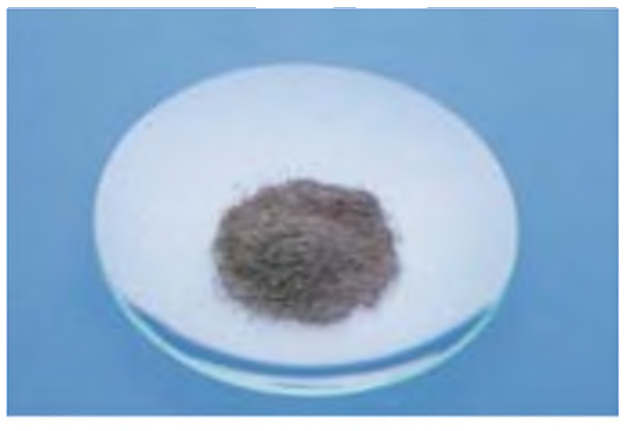
Demir

Alüminyumdan sonra yer kabuğunda en çok bulunan elementtir (kütlece yüzde 6,2). Birçok filizde bulunur. Önemli bir kaç tanesi: *hematit* (Fe_2O_3), *siderit* ($FeCO_3$) ve *magnetit* (Fe_3O_4) (Şekil 23.5).

Demirin yüksek fırında elde edilişi ve çelik yapımı Kesim 21.2'de incelenmiştir. Saf demir gri bir metaldir ve çok sert değildir. Canlı sistemler için demir temel bir elementtir.

Demir, hidroklorik asitle hidrojen gazı vermek üzere tepkimeye girer:

$$Fe(k) + 2H^+(suda) \longrightarrow Fe^{2+}(suda) + H_2(g)$$



Skandiyum (Sc)



Titanyum (Ti)



Vanadyum (V)



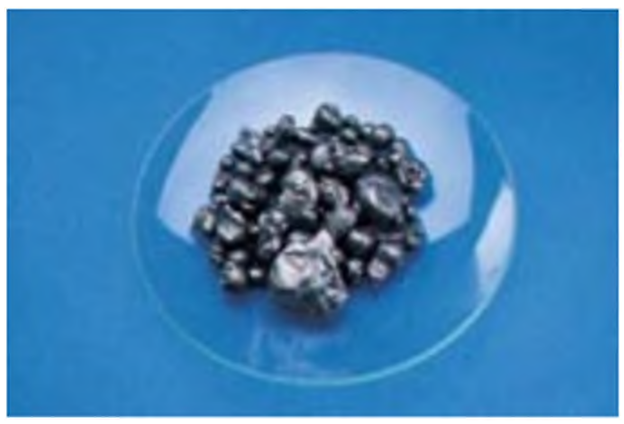
Krom (Cr)



Mangan (Mn)



Demir (Fe)



Kobalt (Co)



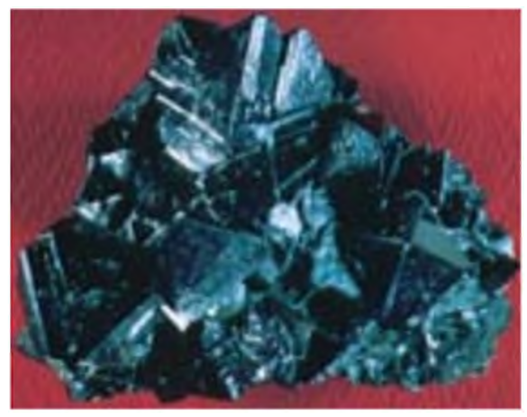
Nikel (Ni)



Bakır (Cu)

Şekil 23.4 *Birinci sıra geçiş metalleri.*

Derişik sülfürik asit metali Fe^{3+} iyonuna yükseltger. Ancak derişik nitrik asit, yüzeyinde ince bir tabaka Fe_3O_4 oluşturarak metalı "pasif" hale getirir. Demirin en bilinen tepkimelerinden biri pas oluşmasıdır. (bak. Kesim 18.7). Demirin iki yükseltgenme basamağı +2 ve +3'tür. Demir(II)bileşikleri arasında FeO(siyah), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (yeşil), $FeCl_2$ (sarı) ve FeS (siyah) sayılabilir. Oksijen varlığında çözeltideki Fe^{2+} iyonları kolayca Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenir. Demir(III) oksit kırmızı kahverengi, demir(III) klorür ise kahve siyah renklidir.



Şekil 23.5 *Demir filizi magnetit, Fe_3O_4.*

Bakır

Bakır nadir elementtir ve yer kabuğunda kütlece yüzde $6{,}8 \times 10^{-3}$ oranında bulunur (Şekil 23.6). Doğada kalkopirit $CuFeS_2$ gibi filizleri halinde veya birleşmemiş yani saf halde bulunabilir. Kalkopirit filizi önce Cu_2S, ardından metalık bakır vermek üzere kavrulur, kırmızı kahve renkli metal elde edilir:

$$2CuFeS_2(k) + 4O_2(g) \longrightarrow Cu_2S(k) + 2FeO(k) + 3SO_2(g)$$
$$Cu_2S(k) + O_2(g) \longrightarrow 2Cu(s) + SO_2(g)$$

Saf olmayan bakır elektroliz ile saflaştırılabilir (bak. Kesim 21.2). Bakır, gümüşten sonra en yüksek iletkenliğe sahip metaldir. Gümüş ise iletken amaçlı kullanım için



Şekil 23.6 *Kalkopirit, $CuFeS_2$.*

çok pahalıdır. Bakırın ısı iletkenliği de çok iyidir. Çeşitli alaşımlar içinde, elektrik kablolarında. tesisat borularında ve metal paralarda kullanılır.

Bakır sadece derişik sülfürik asit ve nitrik asit ile tepkime verir (bak. Şekil 22.7). İki önemli yükseltgenme basamağı +1 ve +2'dir. +1 hali daha kararsızdır ve çözeltide yarılır (disproporsiyonlanır):

$$2Cu^{+}(suda) \longrightarrow Cu(k) + Cu^{2+}(suda)$$

Kırmızı renkli Cu_2O hariç bütün Cu(I) bileşikleri diyamanyetik ve renksizdir. Cu(II) bileşiklerinin hepsi renkli ve paramanyetiktir. Hidratlaşmış Cu^{2+} iyonu mavi renklidir. Bazı önemli Cu(II) bileşikleri şunlardır; CuO (siyah), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (mavi) ve CuS (siyah)dır.

23.3 Koordinasyon Bileşikleri

Kompleks iyonun bir veya daha fazla sayıda iyon ya da molekül bağlanmış bir merkez metal iyonu içerdiğini unutmayınız (bak. Kesim 16.10).

Geçiş metalleri kompleks iyonlar oluşturmaya büyük eğilim gösterirler (bak. s. 758). *Tipik bir* ***koordinasyon bileşiği*** *bir kompleks iyon ile bir karşıt iyondan oluşur.* [$Fe(CO)_5$ gibi bazı koordinasyon bileşikleri kompleks iyon içermez.] Koordinasyon bileşiklerinin tabiatı hakkındaki bazı önemli kavramlar, birçok koordinasyon bileşiğini sentezleyip yapısını aydınlatmış olan Alfred Werner[1] in çalışmalarından gelmektedir. Werner 1893'de henüz 26 yaşında iken. bugün genellikle *Werner koordinasyon kuramı* olarak adlandırılan kuramı önermiştir.

Ondokuzuncu yüzyıl kimyacıları için, değerlik kuramına uymadığı düşünülen bazı tepkimelere açıklık getirmek oldukça zordu. Örneğin kobalt(III) klorürde ve amonyakta elementlerin değerlik kabukları tamamen doldurulmuştur. Yine de bu ikisi $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ formülüne sahip bir bileşik oluşturmak üzere tepkime vermektedir. Werner bu davranışı açıklamak için bütün elementlerin iki tip değerliğe sahip olduğunu ileri sürdü, *birincil* ve *ikincil* değerlik. Modern terminolojide birincil değerlik elementin yükseltgenme basamağına, ikincil değerlik de koordinasyon sayısına karşılık gelir. Werner'e göre $CoCl_3 \cdot 6NH_3$'da kobaltın birincil değerliği 3, ikincil değerliği ise 6'dır.

Bugün amonyak molekülleri ile kobalt atomunun bir kompleks iyon oluşturduğunu göstermek için $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ formülü kullanılır. Burada klorür iyonları kompleksin bir bölümü olmayıp sadece iyonik çekim kuvvetleri ile tutulurlar. Koordinasyon bileşiklerindeki metallerin büyük çoğunluğu (fakat hepsi değil) geçiş metalleridir.

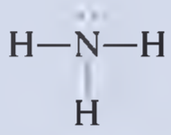
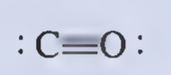
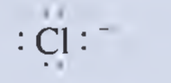
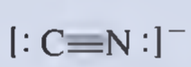
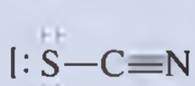
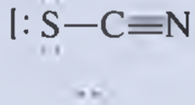
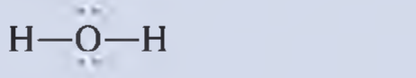
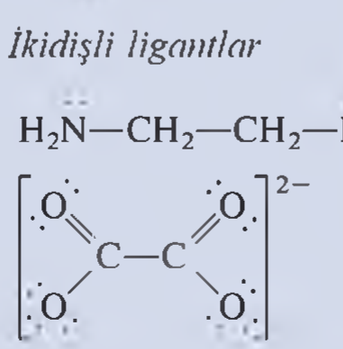
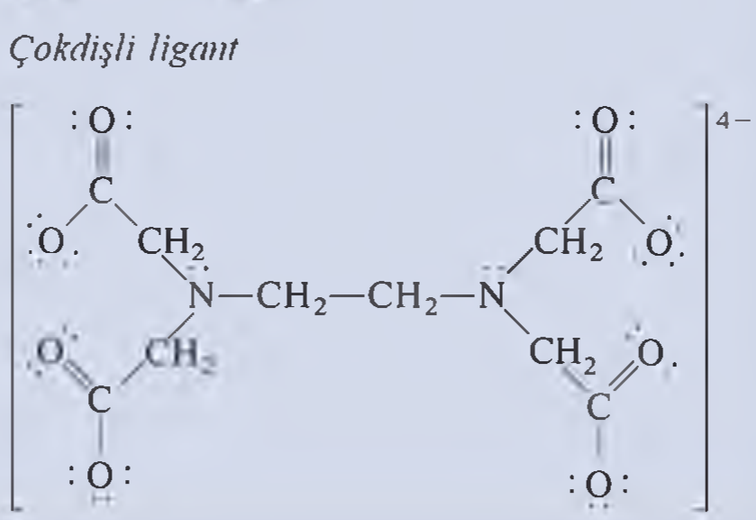
Ligantlar, Lewis asidi olarak davranan metallere elektron çifti vererek, Lewis bazları olarak davranırlar.

Bir kompleks iyonda metalin çevresini saran molekül ya da iyonlara ***ligant*** denir (Çizelge 23.3). Bir metal atomu ile ligantları arasındaki etkileşme Lewis asit-baz tepkimesi olarak düşünülebilir. Kesim 16.11'de görüldüğü gibi Lewis bazları bir ya da daha fazla elektron çifti verebilen maddelerdir. Aşağıdaki örneklerde görüldüğü gibi, her ligant en az bir ortaklaşmamış değerlik elektronu çiftine sahip olmalıdır:

Böylece ligant Lewis bazı olarak davranır. Diğer taraftan bir geçiş metali atomu (nötür ya da pozitif yüklü) Lewis bazından elektron çifti alır (ya da paylaşır) ve Lewis asidi olarak davranır. Bundan dolayı metal-ligant bağları genellikle koordine kovalent bağlardır. (bak. Kesım 9.9).

[1] Alfred Werner (1866-1919).İsviçreli kimyacı. Werner bir organik kimyacı olarak başlamasına rağmen koordinasyon kimyasına ilgi duydu. Kendisine ait koordinasyon bileşikleri kuramı nedeniyle, 1913 Nobel Kimya Ödülünü aldı.

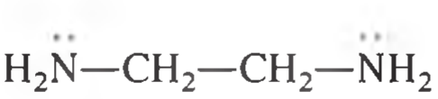
Çizelge 23.3 Bazı Yaygın Ligantlar

Adı	Yapısı
	Tekdişli ligantlar
Amonyak	
Karbon monoksit	
Klorür iyonu	
Siyanür iyonu	
Tiyosiyanat iyonu	
Su	
	İkidişli ligantlar
Etilendiamin	
Okzalat iyonu	
	Çokdişli ligant
Etilendiaminetetraasetat iyonu (EDTA)	

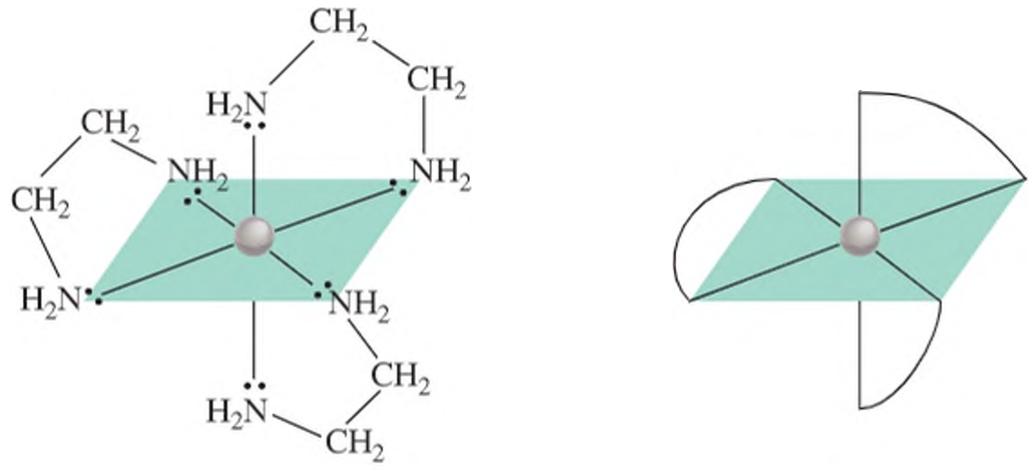
Bir ligantta doğrudan metal atomuna bağlanan atom ***donör (verici)*** *atom* olarak adlandırılır. Örneğin $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonunda azot donör (verici) atomdur. *Bir kompleks iyonda merkez metal atomunu çevreleyen donör (verici) atomlarının sayısına* ***koordinasyon sayısı*** denir. Örneğin $[Ag(NH_3)_2]^+$ da Ag^+ ün koordinasyon sayısı 2; $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ de Cu^{2+} ın 4; ve $[Fe(CN)_6]^{3-}$ de Fe^{3+} ün 6'dır. En çok rastlanan koordinasyon sayıları 4 ve 6'dır. Ancak 2 ve 5 gibi koordinasyon sayıları da bilinmektedir.

Bir kristal örgüsünde bir atomun (veya iyonun) koordinasyon sayısı bu atomun (veya iyonun) çevresindeki atomların (veya iyonların) sayısı olarak tanımlanır.

Sundukları donör atomların sayısına bağlı olarak, ligantlar *tek dişli, iki dişli* veya *çok dişli* olarak sınıflandırılırlar (bak. Çizelge 23.3). H_2O ve NH_3 sadece tek donör atomu bulundurduklarından tek dişli ligantlardır. Etilendiamin ("en" şeklinde kısaltılır) iki dişli bir liganttır:



İki azot atomu, metal atomuna Şekil 23.7'de görüldüğü gibi koordine olabilir.



(a) (b)

Şekil 23.7 *(a) $[Co(en)_3]^{2-}$ gibi bir metal-etilendiamin kompleks katyonunun yapısı. Her etilendiamin molekülü iki verici (donör) azot atomu sağlar, bundan dolayı iki dişli liganttır. (b) Aynı kompleks katyonun basit gösterimi.*

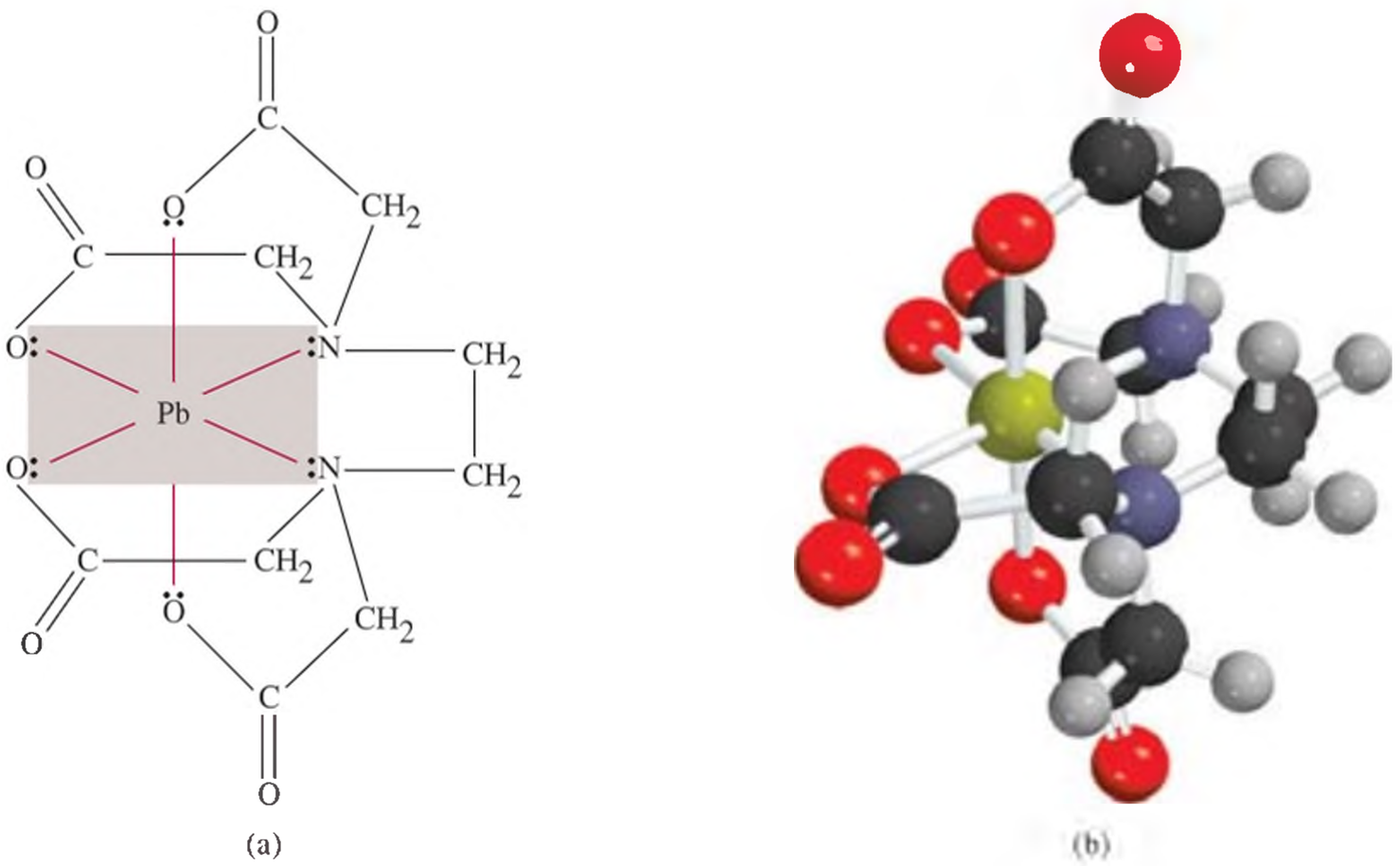
İki dişli ve çok dişli ligantlara, metal atomunu bir kıskaç gibi sardıkları için ***şelat yapan ligantlar*** *(*veya ***şelatlaştırıcılar)*** da denir (*şelat* kelimesi latince yengeç kıskacı anlamına gelir). Metal zehirlenmelerinde tedavi edici çok dişli bir ligant olarak kullanılan etilendiamintetraasetat iyonu (EDTA) şelatlara bir örnektir (Şekil 23.8). Altı donör atomu olan EDTA kurşun ile çok kararlı bir kompleks oluşturur ve böylece kurşunu kandan uzaklaştırılarak vücuttan atılmasını sağlar. EDTA, radyoaktif metal serpintilerini temizlemekte de kullanılır.

Kavramların Değerlendirilmesi

$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ bileşikleri arasındaki fark nedir?

Koordinasyon Bileşiklerinde Metalin Yükseltgenme Basamağı

Koordinasyon bileşiklerinin diğer önemli bir özelliği de merkez metal atomunun yükseltgenme basamağıdır.Bu kompleks iyonun net yükü merkez metal atomu ile çevresindeki ligantların yüklerinin toplamıdır. Örneğin $[PtCl_6]^{2}$ iyonunda klorların her birinin yükseltgenme basamağı –1 olduğundan Pt'in yükseltgenme basamağı +4 olmalı-



(a) (b)

Şekil 23.8 *Kurşun(II)'nin EDTA kompleksi. Kompleks net –2 yüklüdür. Çünkü her oksijen donör atomu –1 , kurşun iyonu da +2 yüke sahiptir.Sadece bağlanmada kullanılan elektron çifti gösterilmiştir. Pb^{2+} iyonu çevresinde sekizyüzlü geometri vardır. (b) Pb^{2+}–EDTA kompleksinin molekül modeli. Yeşil küre Pb^{2+} iyonudur.*

dır. Ligantlar net bir yük taşımıyorsa, metalin yükseltgenme basamağı kompleksin yüküne eşittir.Örneğin $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ da NH_3 nötür olduğu için Cu'ın yükseltgenme basamağı +2'dır.

Örnek 23.1 koordinasyon bileşiklerindeki metallerin yükseltgenme basamaklarıyla ilgilidir.

Örnek 23.1

Aşağıdaki bileşiklerin her birinde merkez metal atomunun yüksetgenme basamağını bulunuz: (a) $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]Cl_2$, (b) $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, (c) $[Fe(CO)_5]$ ve (d) $K_4[Fe(CN)_6]$.

İzlenecek Yol Metalin yüksetgenme basamağı yüküne eşittir. Önce kompleks iyonun yükünü belirleyen anyon ve katyona bakılır. Böylece kompleks iyonun net yükü bulunur. Sonra ligantların yapısına göre (yüklü veya nötür) metal atomunun net yükü ya da yükseltgenme basamağı bulunur.

Çözüm (a) NH_3 ve H_2O nötürdür. Klorür iyonları −1 yük taşıdığından ve iki Cl^- olduğundan Ru'un yükseltgenme basamağı +2 olmalıdır.

(b) Her nitrat iyonu −1 yüklü olduğundan katyon $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ olmalıdır. NH_3 nötür olduğundan Cr'un yükseltgenme basamağı +3'dür.

(c) CO nötür olduğundan Fe'in yükseltgenme basamağı sıfırdır.

(d) Her potasyum iyonu +1 yüklü olduğundan anyon $[Fe(CN)_6]^{4-}$ dir. Her siyanür grubu −1 yük taşıdığından Fe'in yükseltgenme basamağı +2 olmalıdır.

Alıştırma $K[Au(OH)_4]$ bileşiğinde metalin yükseltgenme basamağını bulunuz.

Benzer problemler: 23.13, 23.14.

Koordinasyon Bileşiklerinin Adlandırılması

Çeşitli tiplerdeki ligantları ve metallerin yükseltgenme basamaklarını tartıştıktan sonraki adım, bu koordinasyon bileşiklerinin nasıl adlandırıldığıdır. Bununla ilgili kurallar aşağıdadır:

1. Diğer iyonik bileşiklerde olduğu gibi, katyon anyondan önce adlandırılır. Bu kural kompleks iyonun pozitif ya da negatif yüklü olmasına bağlı değildir. Örneğin $K_3[Fe(CN)_6]$ ve $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ bileşiklerinde önce K^+ ve $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ katyonları adlandırılır.
2. Bir kompleks iyonda önce ligantların adı alfabetik sırayla söylenir, sonra metal iyonu adlandırılır.
3. Anyonik ligantların adlandırılmasında ligantın adının sonuna *o* son eki getirilir. Nötür ligantlar genellikle molekülün adıyla söylenir. İstisnalar H_2O (akua), CO (karbonil) ve NH_3 (ammin)dir. Çizelge 23.3'de yaygın ligantlar görülmektedir.
4. Aynı liganttan birkaç tane varsa adlandırmada Yunanca *di-, tri-, tetra-, penta-* ve *hekza-* önekleri kullanılır. Böylece $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ katyonundaki ligantlar 'tetraammindikloro'olarak söylenir. (Ligantlar alfabetik olarak sıralanırken önekler dikkate alınmaz.) Eğer ligantın adında Yunanca önekler varsa ligantın sayısını belirtmekte *bis* (2), *tris* (3) ve *tetrakis* (4) önekleri kullanılır. Örneğin etilendiamin ligantı zaten *di* içerir ve bu liganttan iki tane bulunduğunda ise *bis(etilendiamin)* olarak adlandırılır.
5. Metalın yükseltgenme basamağı, metalin adından sonra Romen rakamları ile belirtilir. Örneğin $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ tetraammindiklorokrom(III) iyonudur. Romen

Çizelge 23.4 Koordinasyon Bileşiklerindeki Yaygın Ligantların Adları

Ligant	Ligantın Koordinasyon Bileşiğindeki Adı
Bromür, Br^-	Bromo
Klorür, Cl^-	Kloro
Siyanür, CN^-	Siyano
Hidroksit, OH^-	Hidrokso
Oksit, O^{2-}	Okso
Karbonat, CO_3^{2-}	Karbonato
Nitrit, NO_2^-	Nitro
Okzalat, $C_2O_4^{2-}$	Okzalato
Amonyak, NH_3	Ammino
Karbon monoksit, CO	Karbonil
Su, H_2O	Akua
Etilendiamin	Etilendiamin
Etilendiamintetraasetat	Etilendiamintetraasetato

rakamı III, kromun +3 yükseltgenme basamağını gösterir.

6. Eğer kompleks bir anyon ise, adı *–at* ile sonlanır. Örneğin $K_4[Fe(CN)_6]$'deki $[Fe(CN)_6]^4$ anyonu hekzasiyanoferrat(II) iyonu olarak adlandırılır. Romen rakamı II, demirin yükseltgenme basamağını gösterir. Çizelge 23.5'de metal atomu içeren anyonların adlandırılması verilmiştir.

Örnek 23.2 ve 23.3 koordinasyon bileşiklerinin adlandırılması ile ilgilidir.

Çizelge 23.5 Metal Atomu İçeren Anyonların Adları

Metal	Anyonik Komplekstaki Metalin Adı
Aluminyum	Aluminat
Krom	Kromat
Kobalt	Kobaltat
Bakır	Kuprat
Altın	Aurat
Demir	Ferrat
Kurşun	Plumbat
Mangan	Manganat
Molibden	Molibdat
Nikel	Nikelat
Gümüş	Arjantat
Kalay	Stannat
Tungsten	Tungstat
Çinko	Çinkat

Örnek 23.2

Aşağıdaki koordinasyon bileşiklerini adlandırınız: (a) $Ni(CO)_4$, (b) $NaAuF_4$, (c) $K_3[Fe(CN)_6]$, (d) $[Cr(en)_3]Cl_3$.

İzlenecek Yol Koordinasyon bileşiklerinin adlandırılması için Çizelge 23.4 ile 23.5'de verilen ligantların ve metal atomu içeren anyonların adlandırılması ile ilgili kurallar izlenir.

Çözüm (a) CO ligantları nötür olduğundan Ni atomu net yük taşımaz. Bileşik tetrakarbonilnikel(0) veya daha yaygın şekliyle nikeltetrakarbonil diye adlandırılır.

(b) Sodyum katyonu pozitif yüklü olduğundan kompleks anyon negatif yüklüdür (AuF_4^-). Her bir florür eksi bir yüklü olduğundan altının yükseltgenme basamağı +3 olmalıdır (toplamda −1 yük için). Bileşik sodyum tetrafloroaurat(III) olarak adlandırılır.

(c) Kompleks iyon anyon olup eksi üç yüke sahiptir, çünkü her potasyum iyonu +1 yük taşır. $[Fe(CN)_6]^3$ incelendiğinde her bir siyanür iyonu −1 yüklü olduğundan (toplam − 6), Fe'in +3 olması gerektiği görülür. Bileşik potasyum hekzasiyanoferrat(III)'dür. Bu bileşik genellikle potasyum ferrisiyanür olarak adlandırılır.

(Devamı)

(d) Daha önce belirtildiği gibi *en* etilendiamin ligantının kısaltılmış gösterimidir. Her biri −1 yük taşıyan üç tane klorür iyonu olduğundan, katyon $[Cr(en)_3]^{3+}$'dür. *en* ligantları nötür olduğundan Cr'un yükseltgenme basamağı +3 olmalıdır. Üç tane *en* grubu olduğundan ve ligantın adı *di* eki içerdiğinden (kural 4), bileşik *tris* (etilendiamin)krom(III) klorür olarak adlandırılır.

Benzer problemler: 23.15, 23.16.

Alıştırma $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$'ün sistemetik adı nedir?

Örnek 23.3

Aşağıdaki bileşiklerin formüllerini yazınız: (a) pentaamminklorokobalt(III)klorür, (b) bis(etilendiamin)dikloroplatin(IV) nitrat, (c) sodyum hekzanitrokobaltat(III).

İzlenecek Yol Yukarıda verilen sıra ve Çizelge 23.4 ile 23.5'de verilen ligantların ve metal atomu içeren anyonların adlandırılması ile ilgili kurallar izlenir.

Çözüm (a) Kompleks katyon beş NH_3 grubu, bir Cl iyonu ve bir +3 yükseltgenme basamağında Co iyonu içerir. Katyonun net yükü +2 olmalıdır, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Pozitif yükü dengelemek için iki klorür iyonuna ihtiyaç vardır. Böylece bileşiğin formülü $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$'dir.

(b) İki klorür iyonu (her biri −1), iki *en* grubu (nötür) ve +4 yükseltgenme basamağında bir Pb iyonu vardır. Katyonun net yükü +2 olmalıdır, $[Pt(en)_2Cl_2]^{2+}$. Kompleks katyonun +2 yükünü dengelemek için iki nitrat iyonu gereklidir. Böylece bileşiğin formülü $[Pt(en)_2Cl_2](NO_3)_2$'dir.

(c) Kompeks anyon altı nitro grubu (her biri −1) ve +3 yükseltgemne basamağında bir kobalt iyonu içerir. Kompleks anyonun net yükü −3 olmalıdır. $[Co(NO_2)_6]^{3-}$. Kompleks anyonun −3 yükünü dengelemek için üç sodyum iyonuna gerek vardır. Böylece bileşiğin formülü $Na_3[Co(NO_2)_6]$'dir.

Benzer problemler: 23.17, 23.18.

Alıştırma Şu bileşiğin fomülünü yazınız: *tris*(etilendiamin)kobalt(III) sülfat.

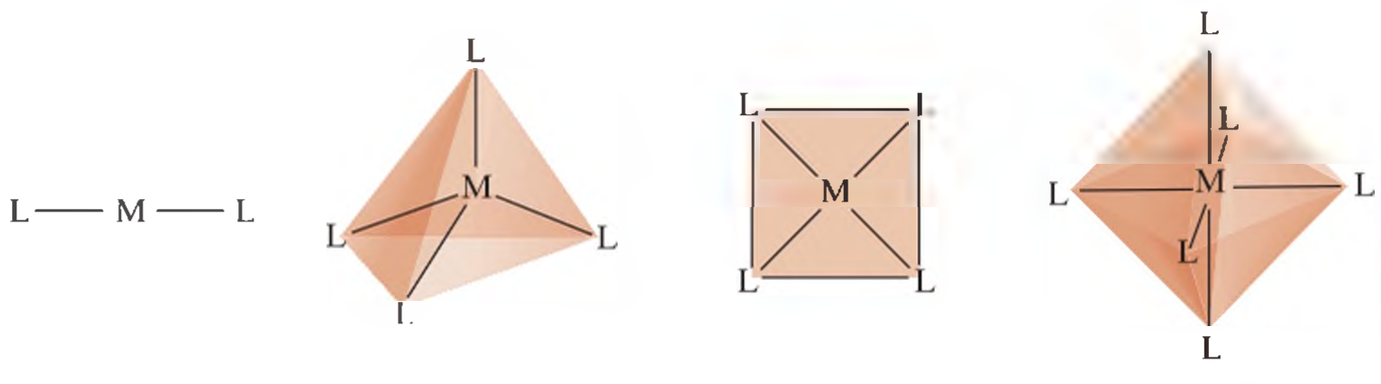
Kavramların Değerlendirilmesi

Bir öğrenci $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ bileşiğini "diklorotetraakuakrom klorür" olarak adlandırmıştır. Adlandırma doğru mudur? Değilse nasıldır?

23.4 Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı

Koordinasyon bileşiklerinin geometrilerini incelediğimizde genellikle merkez atomu çevresinde ligantları düzenlemek için bir kaç yol olduğunu görürüz. Farklı biçimde düzenlenmiş bu bileşikler kesinlikle farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Şekil 23.9 metal atomları için tek dişli ligantlarla dört farklı geometrik düzenlemeyi göstermektedir. Bu diyagramlarda yapı ile metalin koordinasyon sayısının aşağıdaki şekilde birbiriyle bağlantılı olduğu görülmektedir.

Koordinasyon sayısı	Yapı
2	Doğrusal
4	Dörtyüzlü veya kare düzlem
6	Sekizyüzlü



Doğrusal Dörtyüzlü Kare düzlem Sekizyüzlü

Şekil 23.9 *Kompleks iyonların sık rastlanan geometrileri. Her birinde M metal, L ise tek dişli liganttır.*

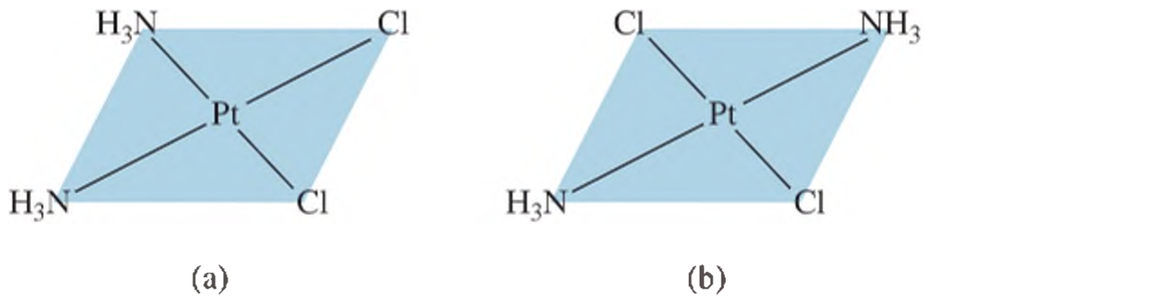
Stereoizomerler *aynı sayıda ve türdeki atomlardan aynı biçimde dizilmiş, fakat uzaydaki düzenlenmesi farklı olan bileşiklerdir.* İki tür stereoizomer vardır: geometrik izomerler ve optik izomerler. Koordinasyon bileşikleri bu izomerlik türlerinden tek birini veya ikisini birden gösterebilirler. Yine de pek çok koordinasyon bileşiğinin izomerlik göstermediği belirtilmelidir.



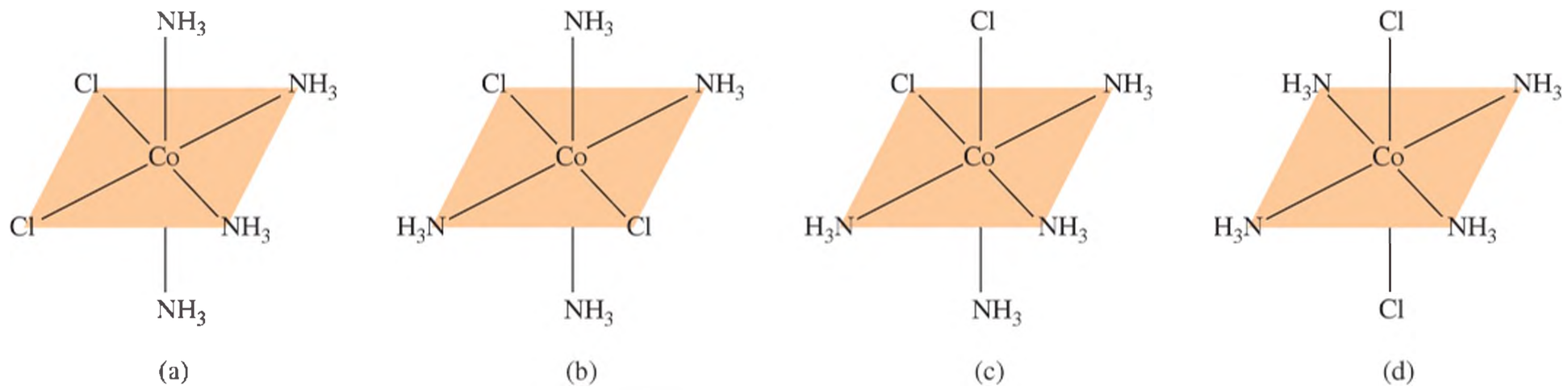
cis-tetraammindiklorokobalt(III) klorür (solda) ve *trans*-tetraammindiklorokobalt(III) klorür (sağda).

Geometrik İzomerler

Geometrik izomerler *bir bağ kopması olmaksızın birbirine dönüşemeyen stereoizomerlerdir.* Geometrik izomerler genellikle çiftler halinde bulunurlar. Bir geometrik izomeri diğerinden ayırt etmek için *cis* ve *trans* terimlerini kullanırız. Yapısal formülde belirli iki atom (veya atom grubu) birbirine komşu olduğunda *cis* terimini, atomlar (veya atom grubu) birbirine zıt köşelerde olduğunda ise *trans* terimini kullanırız. Koordinasyon bileşiklerinin *cis* ve *trans* izomerleri genellikle farklı renk, erime noktası, dipol momenti ve kimyasal etkinliğe sahiptir. Şekil 23.10 diammindikloroplatin(II) nin *cis* ve *trans* izomerlerini göstermektedir. Her iki izomerde de bağ türleri aynı olmasına rağmen (iki Pt—N ve iki Pt—Cl bağı), uzayda düzenlenmeleri farklıdır. Diğer bir örnek de Şekil 23.11'de görülen tetraammindiklorokobalt(III) iyonudur.



Şekil 23.10 *Diammindikloroplatin(II), $Pt(NH_3)_2Cl_2$'nin (a) cis ve (b) trans izomerleri. İki klor atomu birbirine komşu durumda olduğunda, cis izomer, birbiriyle karşılıklı, çapraz durumda olduğunda trans izomer olduğuna dikkat edilmelidir.*

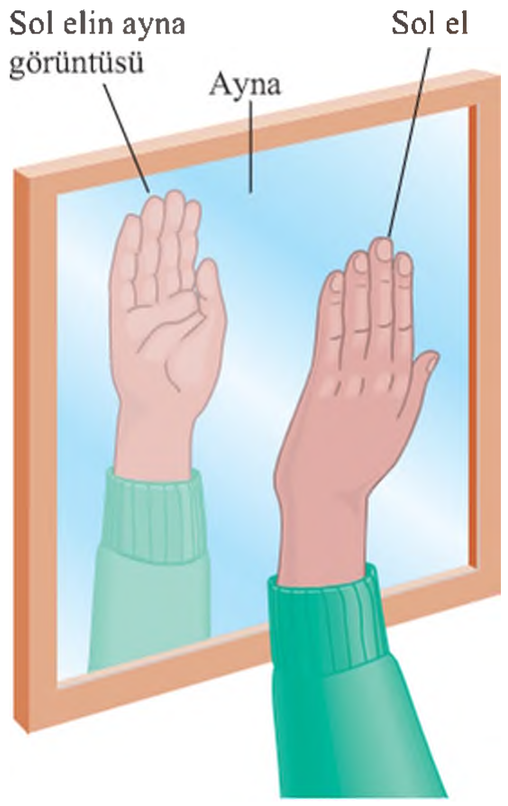


Şekil 23.11 *Tetraammindiklorokobalt(III), $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ iyonunun (a) cis ve (b) trans izomerleri. (c)'de görülen yapı (a)'nın döndürülmesi ile (d)'de görülen yapı ise (b)'nin döndürülmesi ile elde edilebilir. İyon sadece iki geometrik izomere sahiptir. (a) [veya (c)] ve (b) [veya (d)].*

Optik İzomerler

Optik izomerler *birbiri üzerine çakışmayan ayna görüntüleridir.* Geometrik izomerler gibi optik izomerler de çiftler halinde bulunurlar. Ancak bir bileşiğin optik izomerleri, sanki izomerlik yokmuş gibi tamamen birbirinin aynı, *özdeş* fiziksel ve kimyasal özelliklere(erime ve kaynama noktası, dipol moment ve kimyasal etkinlik gibi) sahiptir. Optik izomerler, az sonra göreceğimiz gibi, düzlem-polarize ışıkla etkileşmeleri bakımından birbirinden farklıdırlar.

İki optik izomer arasındaki yapısal ilişki sağ ve sol eller arasındaki ilişkiye benzer. Sol elinizi bir aynanın önüne tuttuğunuzda görüntü sağ elinizin görüntüsü olur (Şekil 23.12). Yani sol ve sağ elleriniz birbirinin ayna görüntüsüdür. Fakat birbiri üzerine çakışmazlar, çünkü sol elinizi sağ elinizin üstüne koyduğunuzda (her iki avuç içi de aşağı bakacak şekilde) uyuşmaz.



Şekil 23.12 *Bir sol el ve onun sağ el gibi görünen ayna görüntüsü.*

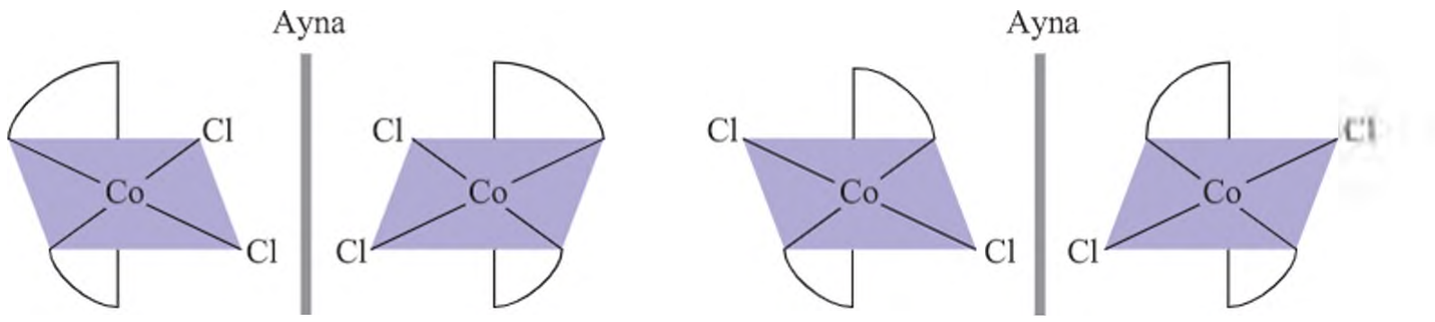
Animasyon
Kirallik

Şekil 23.13'de diklorobis(etillendiamin)-kobalt(III) iyonunun *cis* ve *trans* izomerleri ve ayna görüntüleri görülmektedir. Dikkatle incelendiğinde *trans* izomer ve ayna görüntüsünün birbiri üzerine çakıştığı, buna karşılık *cis* izomer ve ayna görüntüsünün çakışmadığı görülmektedir. Yani *cis* izomer ile onun ayna görüntüsü birbirinin optik izomerleridir.

Optik izomerler ***kiral*** (Yunanca "el"anlamına gelir) olarak tanımlanır. Çünkü sağ ve sol eller gibi kiral moleküller de birbiri üzerine çakışmazlar. Birbiri üzerine çakışan izomerlere *akiral* (kiral olmayan)denir. Kiral moleküller biyolojik sistemlerdeki enzim tepkimelerinde çok önemli rol oynar. Bazı ilaç etkin maddeleri kiraldir. Sıklıkla, kiral izomer çiftlerinden sadece birinin biyolojik etkinliğe sahip olması ilginçtir.

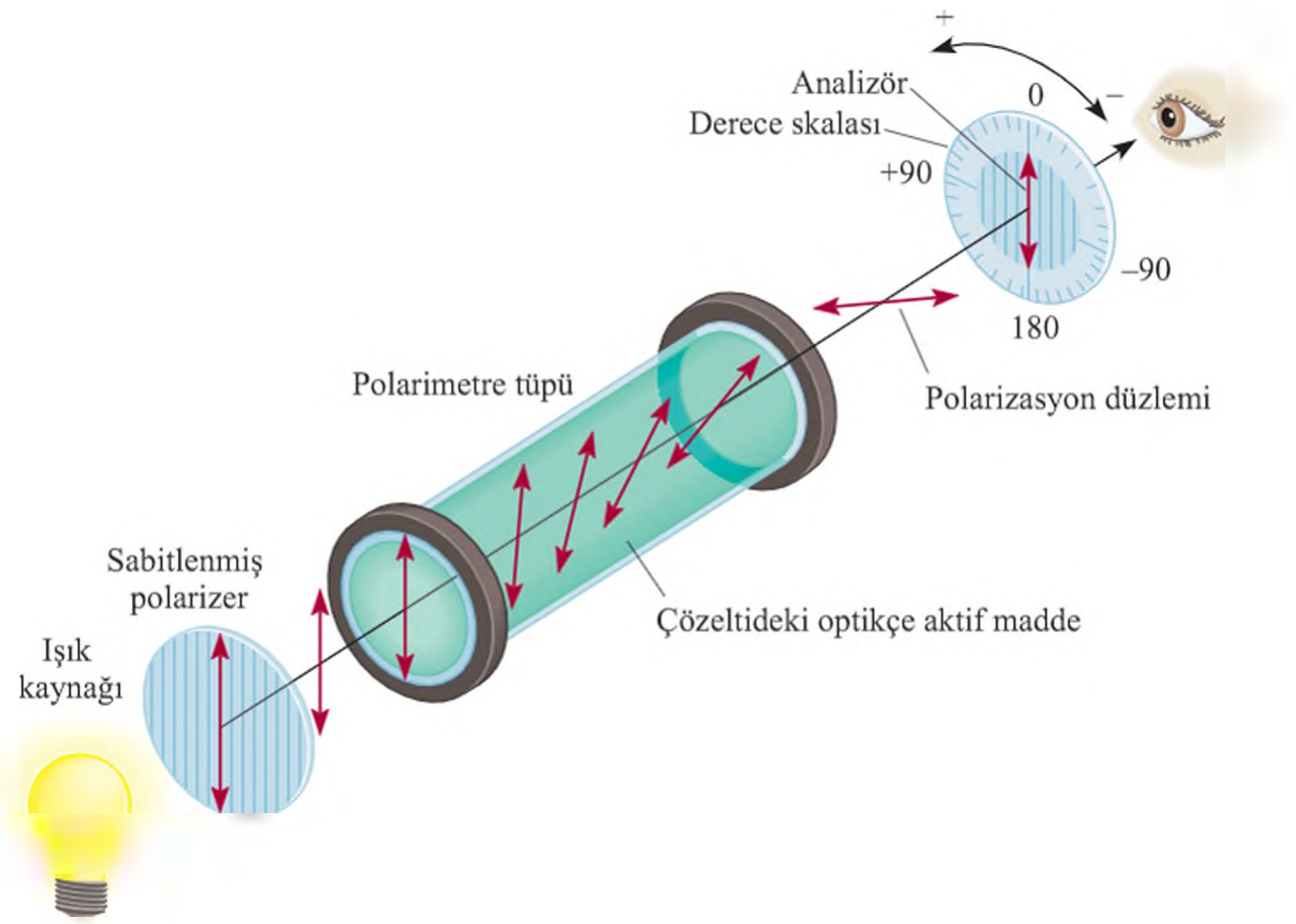
Kiral moleküller, içlerinden geçen polarize ışığın polarizasyon düzlemini değiştirebildikleri için optikçe aktif olarak tanımlanırlar. Her yönde titreşen alelade ışığın aksine, *düzlem-polarize* ışık tek bir düzlem içinde titreşir. *Polarize ışığın optik izomerler tarafından döndürülmesini ölçmek* için ***polarimetre*** kullanılır (Şekil 23.14). Polarize olmayan bir ışın demeti önce polarizer denen polarizleyici bir levhadan, sonra da içinde optikçe aktif, kiral bileşiğin bulunduğu örnek tüpünden geçirilir. Polarize ışık örnek tüpünden geçince polarizasyon düzlemi sağa veya sola döner. Cihazın analizörünün ışık geçirgenliği minimum olana kadar uygun yönde döndürülmesi ile dönme miktarı ölçülebilir (Şekil 23.15). Polarizasyon düzlemi sağa dönmüşse, izomere *dekstro(d), sağaçeviren*; sola dönmüşse *levo(l), sola çeviren* denir. *Kiral bir bileşiğin d ve l izomerlerine* ***enantiyomerler*** denir. Enantiyomerler ışığı aynı miktarda, fakat zıt yönlerde çevirirler. *İki enantiyomerin eşit mol miktarındaki karışımına* ***rasemik karışım*** denir, net dönme sıfırdır.

Polaroid levhalar, Polaroid camların yapılmasında kullanılır.



(a) (b)

Şekil 23.13 *Diklorobis (etilenediamin) kobalt (III) iyonunun (a) cis ve (b) trans izomerleri ve ayna görüntüleri. (b)'deki ayna görüntüsünü dikey eksende saat yönünüde 90° döndürüp trans izomer ile üst üste getirldiğinde ikisinin çakıştığı görülür. Ancak (a)'daki cis izomer ile ayna görüntüsü nasıl döndürülürse döndürülsün çakışmazlar.*



Şekil 23.14 *Polarimetrenin çalışması. Önce tüp kiral olmayan bir madde ile doldurulur. Analizör döndürülerek polarizasyon düzlemi polarizerinkine dik hale getirilir. Bu şartlarda gözlemciye hiç ışık ulaşmaz. Sonra tüpe kiral bileşik konur. Işık tüpten geçerken polarizasyon düzlemi döner ve gözlemciye bir miktar ışık ulaşır. Analizörü gözlemciye hiç ışık gelmeyene kadar(sağa veya sola) döndürerek optik çevirme açısı ölçülebilir.*



Şekil 23.15 *Resim üzerinde bir Polaroid levha ile ışık doğrudan geçer. İlkinin üzerine ikinci bir Polaroid levha, polarizasyon düzlemleri birbirine dik olacak şekilde yerleştirildiğinde ışık çok az geçer veya hiç geçmez. İki levhanın polarizasyon eksenleri paralel olsaydı, ışık geçerdi.*

Kavramların Değerlendirilmesi

$[CoBr_2(en)(NH_3)_2]^{+}$ iyonunun olası geometrik izomerleri kaç tanedir?

23.5 Koordinasyon Bileşiklerinde Bağlanma: Kristal Alan Kuramı

Koordinasyon bileşiklerinde bağlanma ile ilgili kuram, renk ve manyetizma gibi özellikler yanında, stereokimya ve bağ kuvvetini de açıklamalıdır. Bu özelliklerin tümünü açıklamakta tek bir kuram yeterli değildir ve geçiş metal komplekslerine farklı yaklaşımlarda uygulanır. Burada bu yaklaşımlardan sadece birisi—kristal alan kuramı—incelenecektir. Çünkü bu kuram koordinasyon bileşiklerinin bir çoğunun renk ve manyetik özelliklerini açıklayabilmektedir.

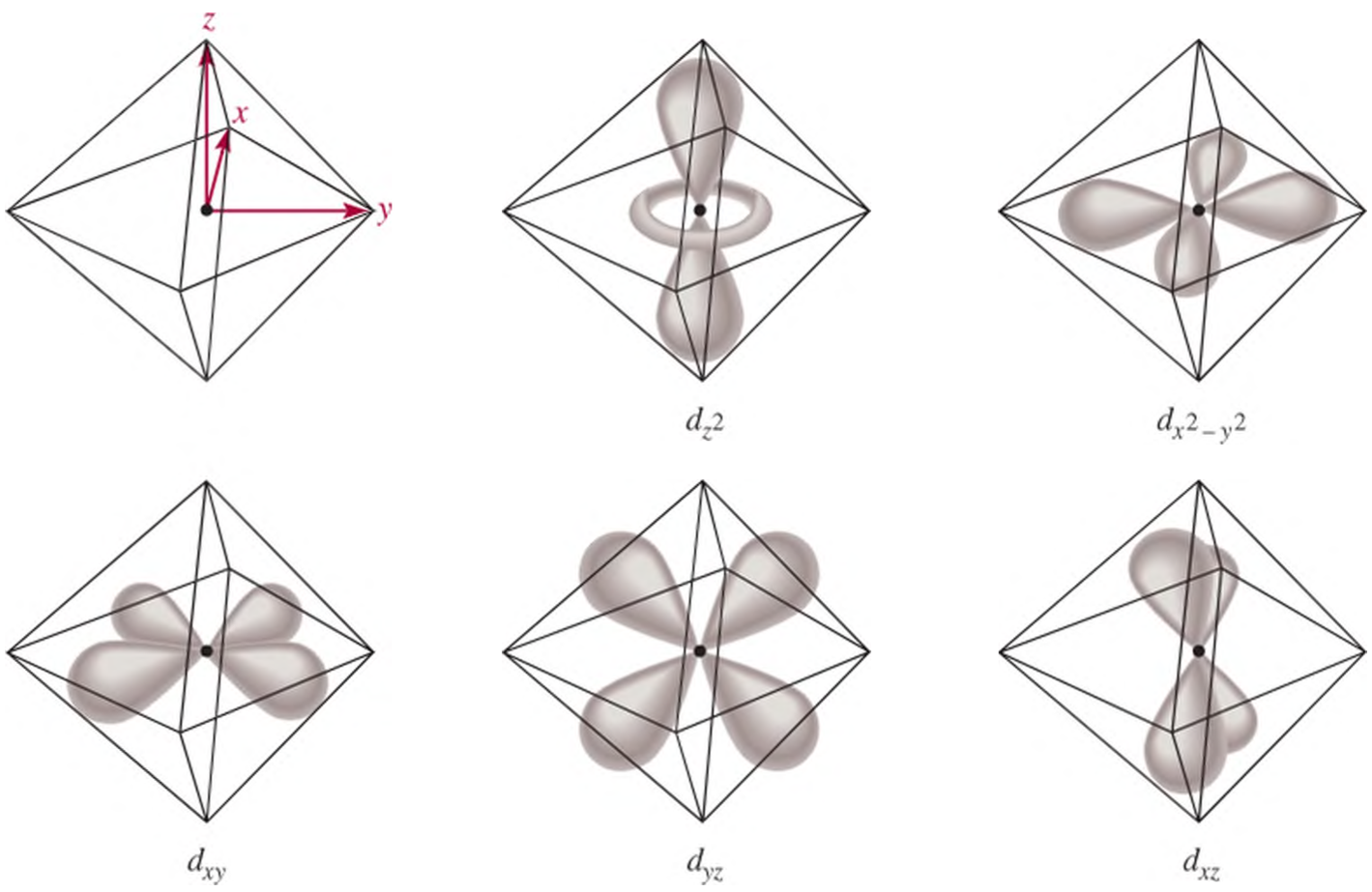
Şimdi kristal alan kuramının incelenmesine en kestirme şekliyle sekizyüzlü geometriye sahip iyonları inceleyerek başlayacağız. Ardından dörtyüzlü ve kare düzlem komplekslere nasıl uygulandığını göreceğiz.

Sekizyüzlü Komplekslerde Kristal Alan Yarılması

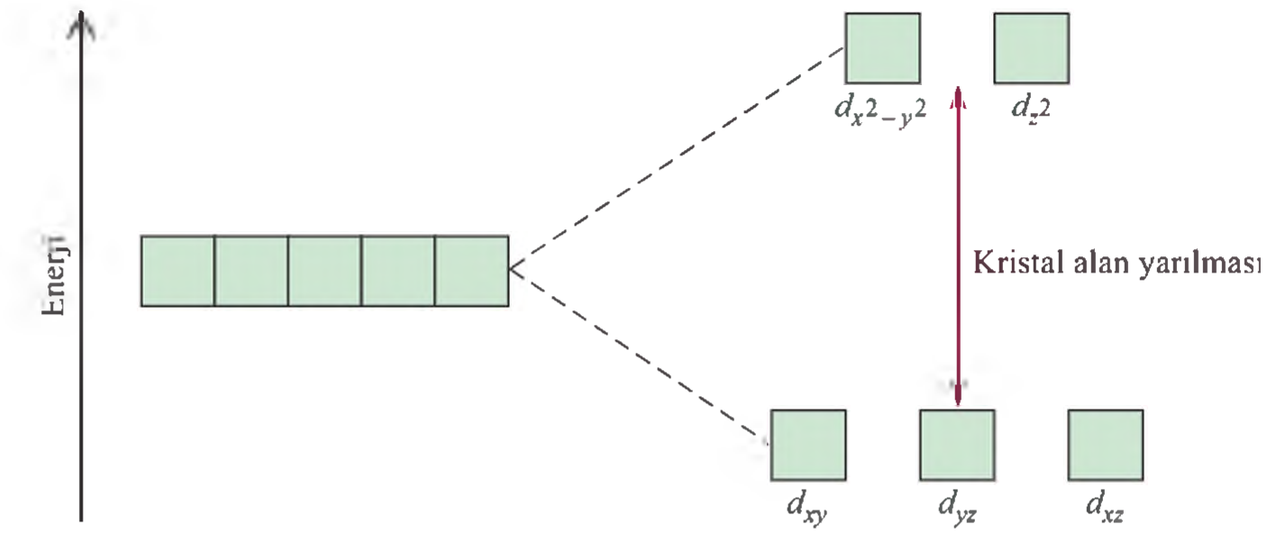
Kristal alan kuramı komplekslerdeki bağlanmayı sadece elektrostatik kuvvetlere bağlı olarak açıklar. Bir kompleks iyonda iki tür elektostatik etkileşim rol oynar. İlki pozitif metal iyonu ile negatif yüklü ligant ya da polar ligantın negatif ucu arasındaki çekimdir. Bu, ligantları metale bağlı tutan kuvvettir. İkinci tür etkileşim metalın *d* orbitallerindeki elektronlarla ligantların yalın elektron çiftleri arasındaki elektrostatik itmedir.

"Kristal alan" adı kristal yapılı katıların özelliklerini açıklamak için kullanılan kuramdan gelmektedir. Koordinasyon bileşiklerini açıklamak için de aynı kuram kullanılır.

Bölüm 7'de görüldüğü gibi, *d* orbitalleri farklı yönlenmişlerdir. Ancak, bir dış etki olmadıkça hepsi aynı enerjiye sahiptir. Bir sekizyüzlü komplekste merkez metal atomu (altı liganttan gelen) altı ortaklanmamış elektron çifti ile sarılmıştır. Böylece *d* orbitallerinin hepsi elektrostatik itmeden etkilenir. Bu itmenin büyüklüğü *d* orbitallerinin yönlenmesine bağlıdır. Örnek olarak $d_{x2} - _{y2}$ orbitalini ele alalım. Şekil 23.16'da bu orbitalin loblarının *x* ve *y* eksenleri boyunca bir sekizyüzlünün (oktahedron) köşelerine doğru uzandığı görülmektedir; ortaklanmamış elektron çiftleri de aynı yöndedir. Böylece,



Şekil 23.16 *Sekizyüzlü çevrede beş d orbitali. Metal atomu (veya iyonu) sekizyüzlünün merkezindedir ve ligantın donör atomlarındaki ortaklanmamış elektron çiftleri köşelerdedir.*



Şekil 23.17 *Bir sekizyüzlü komplekste d orbitalleri arasındaki kristal alan yarılması.*

bu orbitalde bulunan bir elektron. d_{xy} orbitalindeki bir elektrona göre ligantlar tarafından daha büyük bir kuvvetle itilir. Bu nedenle $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin enerjisi d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerine göre artar. d_{z^2} orbitalinin enerjisi de daha yüksektir, çünkü lobları z ekseni boyunca yerleşmiş ligantlara yönelmiştir.

Bu metal-ligant etkileşiminin sonucunda. bir sekizyüzlü komplekste beş d orbitali enerji düzeyleri farklı olan iki gruba ayrılır. Bunlar Şekil 23.17'de görüldüğü gibi eş enerjili iki orbital içeren ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}) yüksek düzey ve üç eş enerjili orbital içeren (d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz}) düşük düzey orbitalleridir. *Ligantların varlığında bir metal atomunun d orbitallerinin, enerjice farklı iki gruba ayrılmasına,* ***kristal alan yarılması*** **(Δ)** denir. Δ'nın büyüklüğü metal ile ligantın yapısına bağlı olup kompleks iyonların renk ve manyetik özelikleri üzerinde doğrudan etkilidir.

Renk

Bölüm 7'de beyaz ışığın (gün ışığı gibi) tüm renklerin birleşimi olduğunu görmüştük. Bir madde, üzerine düşen görünür ışığın tamamını soğurursa siyah gözükür. Eğer görünür ışığı hiç soğurmazsa beyaz ya da renksizdir. Bir cisim tüm ışığı soğurup sadece yeşil bileşeni yansıtırsa yeşil görünür. Ek olarak. bir cisim yeşilin *tamamlayıcı* rengi olan kırmızı hariç, tüm renkleri yansıtırsa da yeşil gözükür (Şekil 23.18).

Animasyon
Absorption of Color

Yansıyan ışık için söylenenler ortamdan geçen ışık (örneğin, bir çözeltinin içinden geçen ışık) için de söylenebilir. Örneğin, hidratlaşmış bakır iyonu $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ spektrumun turuncu bölgesindeki ışığı soğurur ve bundan dolayı $CuSO_4$ çözeltisi mavi görünür. Tekrar Bölüm 7'ye dönersek, bir fotonun enerjisi temel hal ile uyarılmış hal arasındaki farka eşit olduğundan, fotonun atoma (veya iyon; ya da bileşik) çarpması ile soğurma olur ve bir elektron daha yüksek enerjili düzeye sıçrar. Bu bilgi, elektron geçişinden kaynaklanan enerji değişimini hesaplayabilmemizi sağlar. Bir fotonun enerjisi Eşitlik (7.2)'de aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$E = h\nu$$

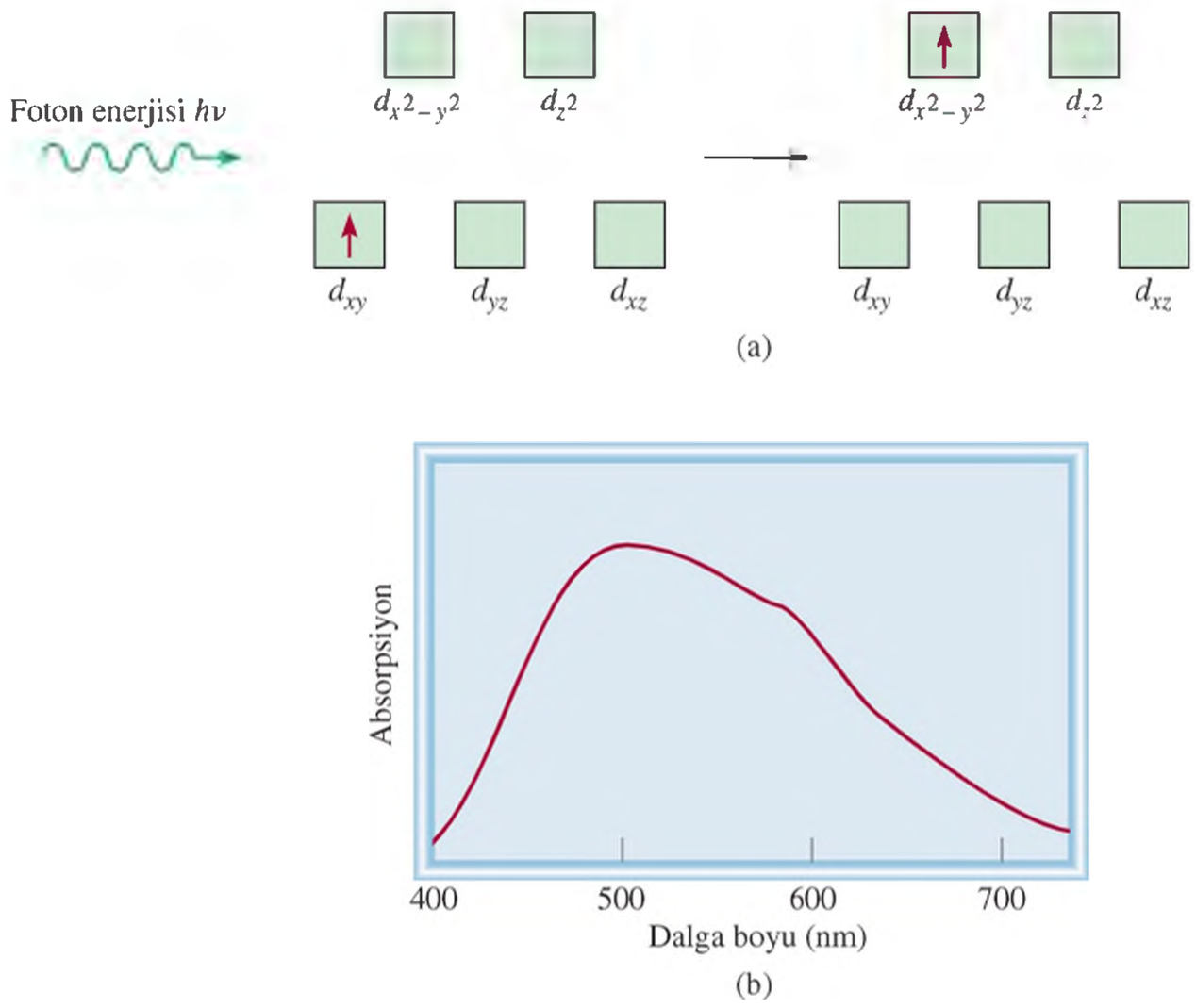


Şekil 23.18 *Görünür dalga boyları ile bir renk çarkı. Yeşil rengi soğuran bir madde kırmızı görünür, kırmızı yeşilin tamamlayıcı rengidir.*

Bu eşitlikte h, Planck sabiti ($6{,}63 \times 10^{-34}$ J·s) ve ν, ışımanın frekansıdır. 600 nm dalga boyu için frekans $5{,}00 \times 10^{14}$/s'dir. Burada $E = \Delta$ olduğundan,

$$\begin{aligned}\Delta &= h\nu \\ &= (6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(5{,}00 \times 10^{14}/\text{s}) \\ &= 3{,}32 \times 10^{-19}\ \text{J}\end{aligned}$$

(Bu değer bir *tek* iyon tarafından soğurulan enerjidir). Bir iyon tarafından soğurulan fotonun dalga boyu, görünür bölgenin dışında kaldığında, geçen ışık gelen ışıkla aynı —beyaz— görünür ve iyon renksiz gözükür.



Şekil 23.19 *(a) Foton soğurulması işlemi ve (b) $[Ti(H_2O)_6]^{3-}$ için soğurma spektrumu. Gelen fotonun enerjisi kristal alan yarılmasına eşittir. Maksimum sağurma piki görünür bölgede, 498 nm'de ortaya çıkar.*

Kristal alan yarılmasını ölçmek için en iyi yol, ışığın soğurulduğu dalga boyunu belirlemek için spektroskopiyi kullanmaktır. Bunun için $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ iyonu iyi bir örnektir, çünkü Ti^{3+} ün sadece bir tane $3d$ elektronu vardır (Şekil 23.19a). $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ iyonu spektrumun görünür bölgesinden ışık soğurur (Şekil 23.20). Maksimum soğurmanın dalga boyu 498 nm'dedir [Şekil 23.19(b)]. Bu bilgiler ile kristal alan yarılması aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

Renkli bir geçiş metal kompleksinde *d*-*d* geçişi mutlaka görülür. d^0 ve d^{10} elektron dağılımlı iyonlar bu nedenle genellikle renksizdir.

$$\Delta = h\nu \tag{23.1}$$

ve

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

Eşitlikteki c ışık hızı ve λ dalga boyudur. Böylece:

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{(498\ \text{nm})(1 \times 10^{-9}\ \text{m}/1\ \text{nm})}$$
$$= 3{,}99 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Eşitlik (7.3), $E = hc/\lambda$ olduğunu gösterir.



Şekil 23.20 *Bazı birinci sıra geçiş metallerinin çözeltilerinin renkleri. Soldan sağa: Ti^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2-}, Ni^{2+}, Cu^{2+}. Sc^{3+} ve V^{5+} iyonları renksizdir.*

Bu enerji *bir tek* $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ iyonunu uyarmak içindir. Eğer enerji farkı daha tanınan bir birim olan kJ/mol'e çevrilirse

$$\begin{aligned}\Delta &= (3{,}99 \times 10^{-19}\ \text{J/ion})(6{,}02 \times 10^{23}\ \text{iyon/mol}) \\ &= 240{,}000\ \text{J/mol} \\ &= 240\ \text{kJ/mol}\ \text{yazılabilir.}\end{aligned}$$

Aynı metalın farklı ligantlarla oluşturduğu çok sayıda kompleksin spektroskopik verilerini inceleyen kimyacılar, her ligant için kristal alan yarılmasını hesaplayarak spektokimyasal seriyi oluşturmuşlardır. ***Spektrokimyasal seri****, ligantların, d orbital enerji düzeylerini yarma yeteneklerinin artışına göre sıralanması ile oluşur.*

Spektrokimyasal serideki sıralama hangi metal atomu (veya iyonu) olursa olsun aynıdır.

$$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < NH_3 < en < CN^- < CO$$

Bu ligantlar Δ'nın artan değerlerine göre sıralanmıştır. CO ve CN^- *kuvvetli alan ligantlarıdır*. Çünkü *d* orbital enerji düzeylerinde büyük bir yarılmaya neden olurlar. Halojenür iyonları ve hidroksit iyonu *zayıf alan ligantlarıdır*. Çünkü *d* orbitallerini daha az miktarda yararlar.

Kavramların Değerlendirilmesi

Cr^{3+} iyonu, nötür X ve Y ligantları ile sekizyüzlü kompleksler oluşturur. CrX_6^{3+} mavi, CrY_6^{3-} ise sarı renklidir. Hangisi kuvvetli alan ligantıdır?

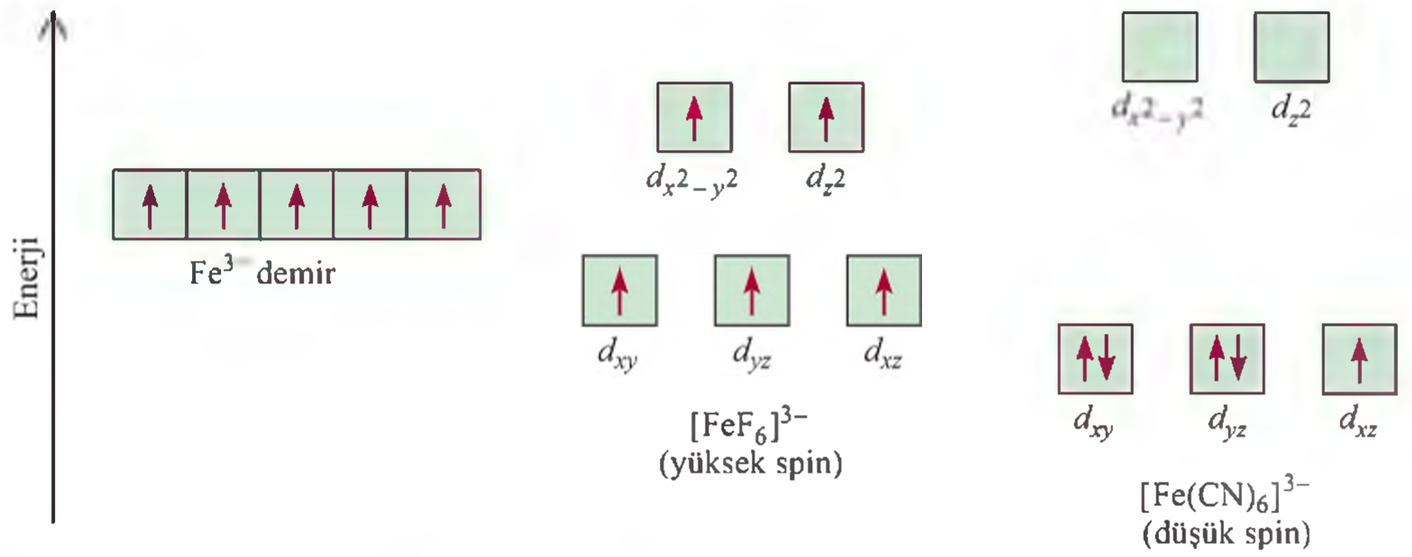
Manyetik Özellikler

Kristal alan yarılmasının büyüklüğü bir kompleks iyonun manyetik özelliklerini de belirler. $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ iyonu, sadece bir tane *d* elektronu taşıdığından, her zaman paramanyetiktir. Fakat birkaç tane *d* elektronu olan bir iyon için durum çok kesin değildir. Örnek olarak sekizyüzlü kompleksler, $[FeF_6]^{3-}$ ve $[Fe(CN)_6]^{3-}$ verilebilir (Şekil 23.21). Fe^{3+} ün elektron dağılımı $[Ar]3d^5$ dir ve beş *d* elektronunu *d* orbitalleri arasında dağıtmak için olası iki yol mevcuttur. Hund kuralına (bak. Kesim 7.8) göre elektronlar 5 ayrı orbitale paralel spinli olarak yerleştiğinde maksimum kararlılık ortaya çıkar. Fakat bu düzenleme ancak, beş *d* elektronundan ikisinin daha yüksek enerjili $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerine çıkartılması ile başarılabilir. Eğer beş elektronun hepsi d_{xy}, d_{yz} ve d_{xz} orbitallerine girerse böyle bir enerji ihtiyacı ortaya çıkmaz. Bu durumda Pauli dışlama ilkesine (s. 305) göre sadece bir eşleşmemiş elektron vardır.

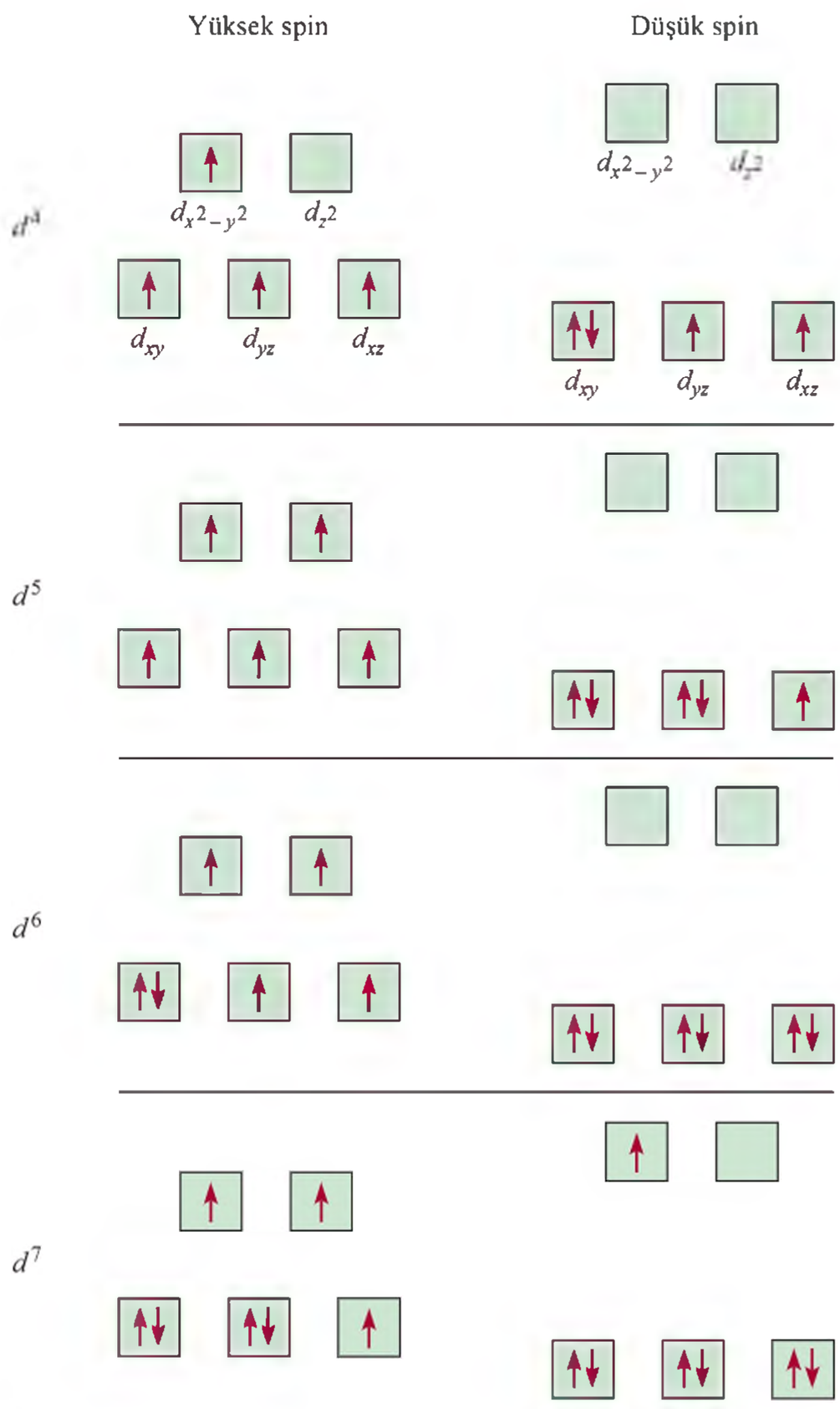
Şekil 23.22 düşük ve yüksek spin komplekslerinin sonucu olarak, elektronların *d* orbitalleri arasında dağılımını göstermektedir. Elektronların gerçek düzenlenmesini şu iki etkinin yarışması belirler: maksimum sayıda paralel spine sahip olmanın kazandırdığı kararlılığın büyüklüğü ve elektronları daha yüksekteki *d* orbitallerine yerleştirmek için gerekli enerji miktarı. F^-, bir zayıf-alan ligantı olduğundan beş *d* elektronu, beş ayrı *d* orbitaline paralel spinli olarak girer ve yüksek spin kompleksi oluşur (bak. Şekil 23.21). Diğer taraftan siyanür iyonu kuvvetli-alan ligantıdır. bu nedenle *d* elektronlarının beşinin de daha aşağıdaki *d* orbitallerine girmesi enerji açısından tercih edilir ve böylece bir düşük-spin kompleksi oluşur. Yüksek spin kompleksleri, düşük spin komplekslerinden daha paramanyetiktir.

Bir kompleksteki eşleşmemiş elektronların (veya spinlerin) sayısı manyetik ölçümlerle bulunabilir ve genellikle deneysel bulgular kristal alan yarılmasına daya-

Bir kompleks iyonun manyetik özellikleri, eşleşmemiş elektronların sayısına bağlıdır.



Şekil 23.21 *Fe^{3+} iyonu, $[FeF_6]^{3-}$ ve $[Fe(CN)_6]^{3-}$ kompleks iyonları için enerji düzeyi diyagramları.*



Şekil 23.22 *d^4, d^5, d^6 ve d^7 elektron dizilişine sahip sekizyüzlü komplekslerde yüksek spin ve düşük spin için orbital diyagramları. d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 ve d^{10} için böyle bir ayrım ortaya çıkmaz.*

narak yapılan tahminleri destekler. Ayrıca yüksek ve düşük spin kompleksleri arasındaki ayırım. Şekil 23.22'de görüldüğü gibi, sadece metal iyonunun üçten fazla ve sekizden az *d* elektronu içerdiği durumlarda ortaya çıkar.

Örnek 23.4

$[Cr(en)_3]^{2+}$ iyonundaki eşleşmemiş spinlerin(elektronların) sayısını öngörünüz.

İzlenecek Yol Bir kompleks iyonun manyetik özellikleri ligantların kuvvetine bağlıdır. *d* orbital enerji düzeyleri arasında büyük bir yarılmaya sebep olan kuvvetli alan ligantları düşük spin kompleksleri oluşturur. *d* orbital enerji düzeyleri arasında daha az miktarda yarılmaya sebep olan zayıf alan ligantları yüksek spin kompleksleri oluşturur.

Çözüm Cr^{2-} nin elektron dağılımı $[Ar]3d^4$ dür. "*en*" kuvvetli alan ligantı olduğundan $[Cr(en)_3]^{2+}$ nin düşük spinli bir kompleks olacağı tahmin edilebilir. Şekil 23.22'ye göre dört *d* elektorunun hepsi düşük enerjili *d* orbitallerinde (d_{xy}, d_{yz} ve d_{xz}) bulunacağından. iki eşleşmemiş spin (elektron) olacaktır.

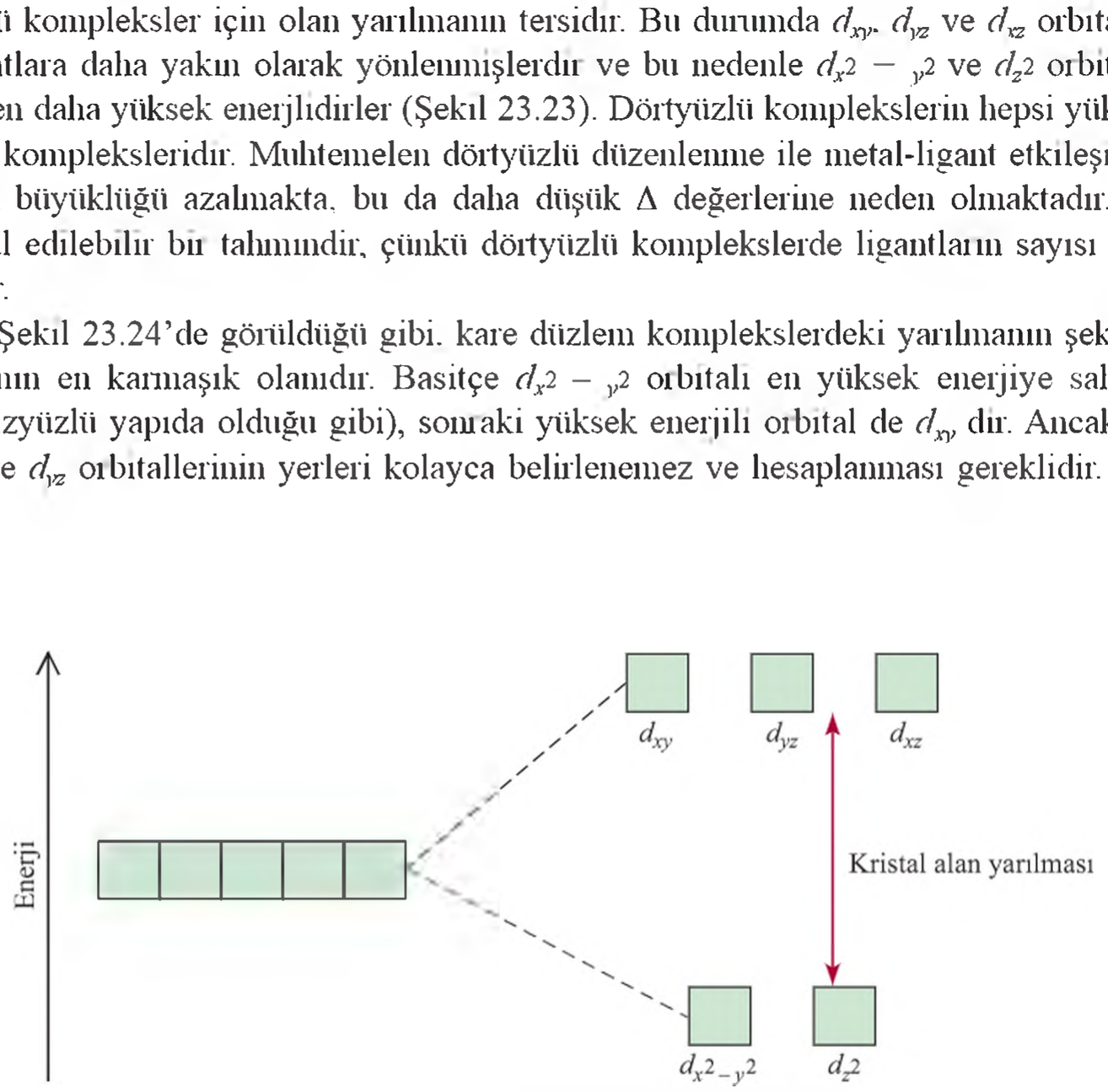
Alıştırma $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ de kaç tane eşleşmemiş elektron vardır? (H_2O zayıf alan ligantıdır.)

Benzer problem: 23.35

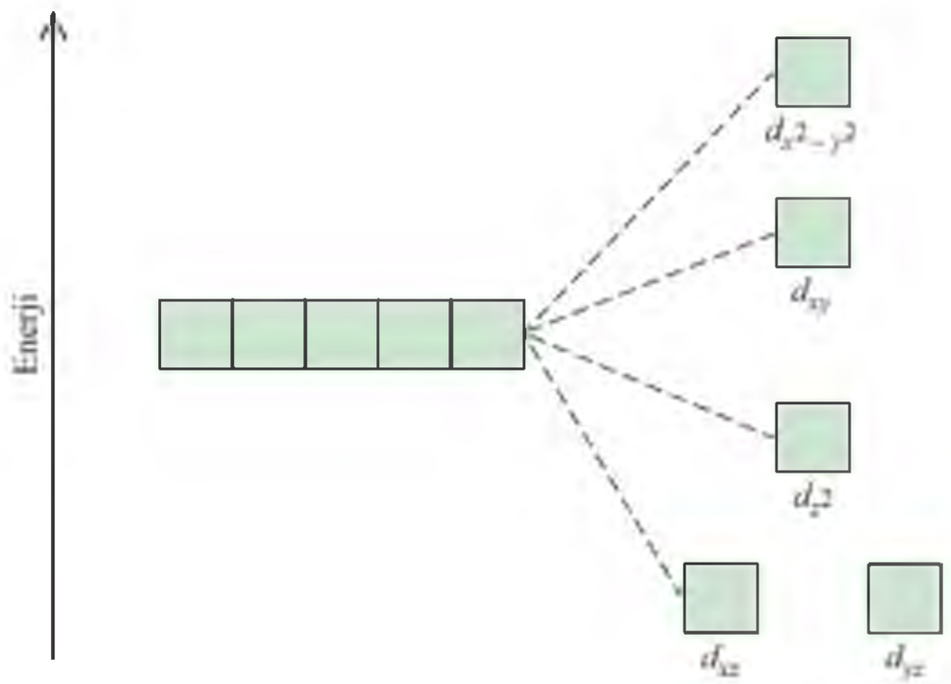
Dörtyüzlü ve Kare Düzlem Kompleksler

Buraya kadar sekizyüzlü kompleksler üzerine durduk. Diğer iki tip komplekste de —dörtyüzlü ve kare düzlem— *d* orbital enerji düzeyinin yarılması, kristal alan kuramı ile başarılı bir şekilde açıklanabilir. Gerçekte bir dörtyüzlü iyon için yarılma, sekizyüzlü kompleksler için olan yarılmanın tersidir. Bu durumda d_{xy}, d_{yz} ve d_{xz} orbitalleri ligantlara daha yakın olarak yönlenmişlerdir ve bu nedenle $d_{x^2} - {}_{y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerinden daha yüksek enerjlidirler (Şekil 23.23). Dörtyüzlü komplekslerin hepsi yüksek-spin kompleksleridir. Muhtemelen dörtyüzlü düzenlenme ile metal-ligant etkileşimlerinin büyüklüğü azalmakta, bu da daha düşük Δ değerlerine neden olmaktadır. Bu, kabul edilebilir bir tahmindir, çünkü dörtyüzlü komplekslerde ligantların sayısı daha azdır.

Şekil 23.24'de görüldüğü gibi. kare düzlem komplekslerdeki yarılmanın şekli üç yapının en karmaşık olanıdır. Basitçe $d_{x^2} - {}_{y^2}$ orbitali en yüksek enerjiye sahiptir (sekizyüzlü yapıda olduğu gibi), sonraki yüksek enerjili orbital de d_{xy} dir. Ancak d_{z^2}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin yerleri kolayca belirlenemez ve hesaplanması gereklidir.



Şekil 23.23 *Bir dörtyüzlü kompleksde d orbitalleri arasındaki kristal alan yarılması.*



Şekil 23.24 *Bir kare düzlem kompleksin enerji düzeyi diyagramı. Enerji düzeylerinin sayısı ikiden fazla olduğundan, sekizyüzlü ve dörtyüzlü komplekslerde belirlenebilen kristal alan yarılması bu tip komplekslerde belirlenemez.*

23.6 Koordinasyon Bileşiklerinin Tepkimeleri

Kompleks iyonlar çözeltide ligant değişmesi (veya yer değiştirme) tepkimeleri verirler. Bu tepkimelerin hızları, metal iyonuna ve ligantlara bağlı olarak, geniş bir aralıkta değişir.

Ligant değişmesi tepkimeleri incelenirken, kompleks iyonun kararlılığı ile *kinetik tepkinlik* denilen tepkime verme yatkınlığını karıştırmamak gerekir. Kararlılık bir termodinamik özelliktir ve türlerle ilgili oluşma sabiti K_{ol} (bak.s.758) olarak ölçülür. Örneğin tetrasiyanonikelat(II) kompleks iyonunun kararlı olduğu söylenir, çünkü büyük bir oluşma sabitine sahiptir ($K_{ol} \sim 1x10^{30}$).

$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$$

Kimyacılar, radyoaktif karbon-14 ile etiketlenmiş siyanür iyonları kullanarak $[Ni(CN)_4]^{2}$ nin çözeltide çok hızlı bir iyon yer değiştirmesine uğradığını göstermişlerdir. Aşağıdaki denge neredeyse türlerin karıştırıldığı anda oluşur:

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 4{}^*CN^- \rightleftharpoons [Ni(^*CN)_4]^{2-} + 4CN^-$$

Dengede, kompleks iyon içerisinde $^*CN^-$ iyonlarının dağılımı söz konusudur.

Burada.* işareti ^{14}C atomunu göstermektedir. Tetrasiyanonikelat(II) iyonu gibi komplekslere ***tepkin (labil) kompleksler*** denir. Çünkü bunlar *hızlı ligant yer değiştirme tepkimelerine uğrar*. Bundan dolayı, termodinamikçe kararlı olan bir türün (bu, yüksek bir oluşma sabitine sahip demektir) tepkime verme yatkınlığının düşük olması gerekmez. (Kesim 13.4'de daha küçük aktifleşme enerjisinin, daha büyük hız sabiti ve daha büyük hız demek olduğu görmüştük)

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ asidik çözeltide termodinamikçe *kararsız* bir komplekstir ve tepkimenin denge sabiti yaklaşık 1×10^{20} dir:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H^+ + 6H_2O \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$$

Dengeye ulaşıldığında $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ iyonunun derişimi çok düşüktür. Çünkü kararlılık sabiti olan K_{ol} büyüktür. Ancak $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ iyonunun mertliğinden dolayı tepkimenin tamamlanması günler sürer. Bu örnekte olduğu gibi *çok yavaş yer değiştirme tepkimesine uğrayan* (saatlerce hatta günlerce süren) *komplekslere* **inert kompleksler** denir. Bu durum termodinamikçe kararsız olan bir türün, tepkime verme yatkınlığının yüksek olması anlamına gelmediğini gösterir. Tepkime hızını belirleyen aktifleşme enerjisidir ve yukarıdaki tepkimede aktifleşme enerjisi büyüktür.

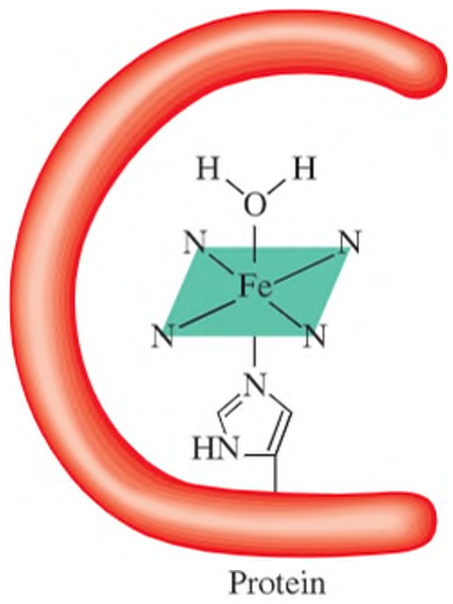


Canlı Sistemlerde Koordinasyon Bileşikleri

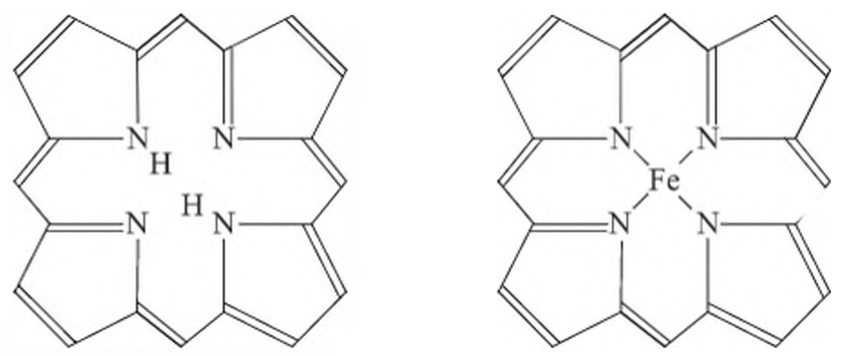
Koordinasyon bileşikleri bitki ve hayvanlarda önemli rol oynar. Koordinasyon bileşikleri elektron aktarımında aracı olarak, katalizör olarak ve fotosentezde oksijenin taşınması ve depolanması için elzemdirler. Bu kısımda demir ve magnezyum içeren koordinasyon bileşiklerine odaklanacağız.

Hemoglobin, metabolik işlemlerde oksijen taşıyıcı ana işlevinden dolayı, muhtemelen üzerinde en çok çalışılan proteindir. Bu molekül, *altbirimler* denen dört katlı uzun zincirler içerir. Hemoglobin, kan içindeki oksijeni akciğerlerden dokulara taşır ve oksijen moleküllerini miyoglobine iletir. Sadece tek alt birimden oluşmuş olan miyoglobin, kaslardaki metabolik işlemler için oksijeni depolar.

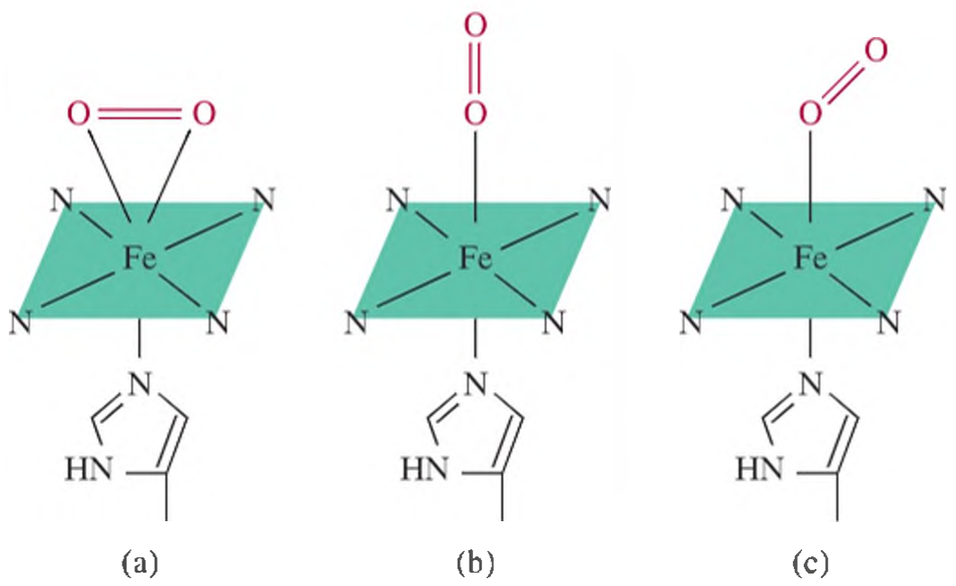
Porfin molekülü, hemoglobin yapısının önemli bir parçasını oluşturur. Porfin metale koordine olurken, moleküldeki dört azot atomundan ikisine bağlanmış olan H^+ iyonları yerinden çıkar ve burayı metale bırakır. Porfinden türemiş olan kompleks-



Hemoglobindeki hem grubu. Fe^{2+} iyonu hem grubunun azot atomlarına koordine olmuştur. Porfirinin altındaki ligant proteine bağlı histidin grubudur. Altıncı ligant su molekülüdür.



Porfin molekülünün basitleştirilmiş yapısı ve Fe^{2+}-porfirin kompleksi.



Moleküler oksijenin hemoglobindeki hem grubuna bağlanabileceği üç olası yol vardır. (a)'da görülen yapıda koordinasyon sayısı 7'dir ve bu Fe(II) kompleksleri için pek beklenmeyen bir yapıdır. (b)'deki ucu açık düzenlenme en uygunu gibi gözükse de deliller doğru yapı olarak (c) yapısını işaret etmektedir.(c)'de görülen yapı en akla yatkın olandır.

Co^{3+}, Cr^{3+} ve Pt^{2+} içeren komplekslerin hemen hemen tümü kinetikçe inerttir. Ligant yer değiştirmesi yavaş olduğundan çözeltilerinde incelenmeleri kolaydır. Sonuç olarak, koordinasyon bileşiklerinde izomerlik, yapı ve bağlanma ile ilgili bilgilerimiz büyük oranda bu bileşiklerle yapılan çalışmalardan elde edilmiştir.

23.7 Koordinasyon Bileşiklerinin Uygulamaları

Koordinasyon bileşikleri canlı sistemlerde bulunurlar ve evlerde, endüstride ve eczacılıkta yaygın olarak kullanılırlar. Burada ve yukarıdaki "Kimya İşbaşında" okuma parçasında birkaç örnek verilmektedir.

lere *porfirinler denir*. Demir-porfirin birleşimi *hem* grubu olarak adlandırılır. *Hem* grubundaki demir +2 yükseltgenme basamağındadır. Demir, porfin grubundaki dört azot atomuna ve proteine bağlı bir liganttaki bir azot donör atomuna daha bağlanmıştır. Sekizyüzlü kompleksi tamamlamak için Fe^{2-} iyonuna bağlanmış altıncı ligant, zincirin karşı tarafındaki bir su molekülüdür. Bu hemoglobin molekülüne *deoksihemoglobin* denir ve kirli kana mavimsi renk tonunu verir. Su molekülü kolayca moleküler oksijen ile yer değiştirir ve temiz kandaki kırmızı oksihemoglobin oluşur. Her alt birimde bir *hem* grubu vardır, böylece her bir hemoglobin molekülü dört O_2 molekülü taşıyabilir.

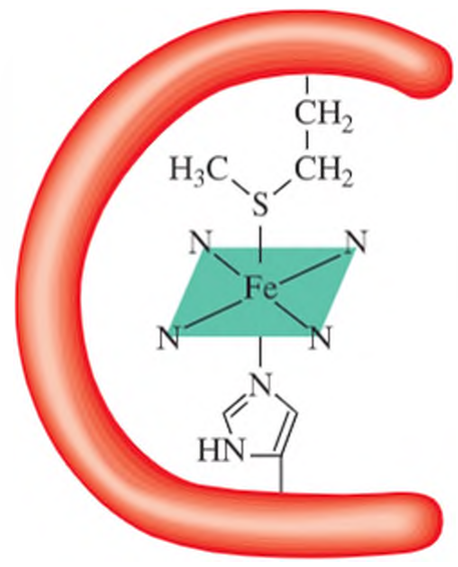
Oksihemoglobin için üç olası yapı vardır. Oksijen molekülünün porfirin grubuna göre düzenlenme biçimi bugün hala netleşmiş değildir. Deneysel kanıtların çoğu O ve Fe arasındaki bağın *hem* grubuna göre eğik (açısal) olduğunu ileri sürmektedir.

Porfirin grubu çok etkin bir şelatlaştırıcıdır ve birçok biyolojik sistemde bulunması şaşırtıcı değildir. Demir-*hem* kompleksi *sitokromlar* denen başka bir sınıf proteinlerde de bulunur. Bu proteinlerde demir sekizyüzlü bir kompleks oluşturur. Ancak, histidin ve metiyonin gruplarının her ikisi de metal iyonuna sıkıca bağlanmış olduğundan, oksijen veya başka bir ligantla yer değiştirmeleri mümkün değildir. Aksine sitokromlar metabolik işlemler için elzem olan elektron taşıyıcıları olarak davranırlar. Sitokromlarda demir hızlı ve tersinir bir yükseltgenme-indirgenme tepkimesine uğrar:

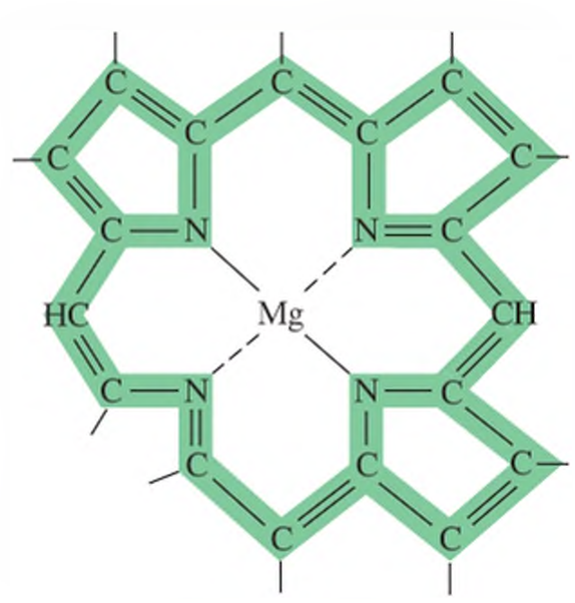
$$Fe^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

Bu tepkime karbohidratlar gibi organik moleküllerin yükseltgenmesine eşlik eder.

Bitkilerde fotosentez için gerekli olan klorofil molekülü de porfirin halkası içerir. Ancak, bu kez metal Fe^{2-} den ziyade Mg^{2+}'dir.



Sitokrom c'deki hem grubu. Porfirinin üstünde ve altındaki ligantlar sırasıyla proteinin metiyonin ve histidin gruplarıdır.



Klorofildeki porfirin yapısı. Noktalı çizgiler koordine kovalent bağları göstermektedir. Molekülde elektronların dağıldığı kısım renkli gösteril-miştir.

Metalurji

Gümüş ve altının siyanür kompleksleri oluşturarak özütlenmesi (s.967) ve nikelin saflaştırılmasında metalın gaz halindeki $Ni(CO)_4$'e dönüştürülmesi (s. 939), koordinasyon bileşiklerinin metalurji işlemlerinde kullanılmasına ait iki tipik örnektir.

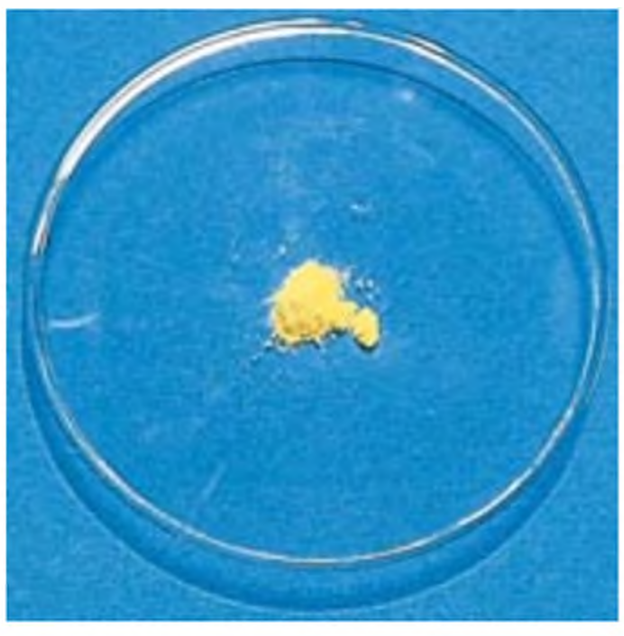
Tedavi Edici Kompleksleştiriciler

Daha önce de söz ettiğimiz gibi şelatlaştırıcı bir reaktif olan EDTA kurşun zehirlenmelerinde kullanılır. Bazı platin içeren bileşikler kanserli hücrelerin büyümesini etkin şekilde yavaşlatır. Özel bir hal s.1020'de tartışılmıştır.



Cisplatin- Antikanser İlacı

Büyük bilimsel buluşlarda şansın da genellikle bir rolü vardır, ancak şans eseri buluşun önemini anlamak ve ondan yararlanmak için donanımlı ve uyanık olmak gerekir. İşte 1964'de böyle bir olay oldu. Michigan State Üniversitesi'nden biyofizikçi Barnett Rosenberg ve araştırma grubu, bakteri büyümesine elektriksel alanın etkisi üzerine çalışıyorlardı. Bir bakteri kültürünü iki platin elektrot arasında askıya alarak içinden elektrik akımı geçirdiler. Bir saat kadar sonra, beklenmedik bir şekilde bakteri hücrelerinin bölünmesinin durduğunu keşfettiler. Bakteri kültüründen özütlenen, platin içeren maddenin hücre bölünmesini durdurduğunu belirlemeleri uzun sürmedi.



Cisplatin, kanser hastalarına damardan verilen, parlak sarı renkli bir bileşiktir.

Rosenberg platin bileşiğinin antikanser ajanı olarak kullanışlı olabileceği sonucuna vardı. Çünkü kanser, hastalanmış yani kanserli hücrelerin kontrol dışı büyümesi ile ilgiliydi. Böylece bileşiği tanımlamak için çalışmaya koyuldu. Elektroliz sırasında çözeltide amonyak ve klorür iyonlarının olduğu bilindiğinden, Rosenberg çok sayıda amonyak ve klorür içeren platin bileşiği sentezledi. Hücre bölünmesini durduran en etkin maddenin cisplatin de denilen *cis*-diamindikloroplatin(II) [$Pt(NH_3)_2Cl_2$] olduğunu kanıtladı.

Cisplatinin etki mekanizması, genetik şifreyi içeren DNA (deoksiribonükleik asit) molekülü ile şelatlaşmasıdır. Hücre bölünmesi sırasında, yeni hücrenin ana hücrenin tıpatıp aynısı olması için, çift sarmallı DNA iki tane tekli sarmala bölünür.

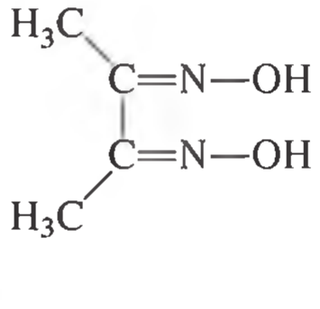
X- ışını çalışmaları cisplatinin DNA'ya çapraz bağlar oluşturarak bağlandığını göstermiştir. Çapraz bağlar cisplatindeki iki klorürün, DNA'nın aynı sarmalındaki komşu guanin bazlarının azot atomları ile yer değiştirmesi sonucu oluşmuştur (Guanin DNA'daki dört bazdan biridir. Şekil 25.17'ye bakınız.). Sonuç olarak, çift sarmallı yapı bağlanma bölgelerinde açısal bir düzenlenmeye uğrar. Bilim insanları bu yapısal bozulmanın, hücre bölünmesinin durdurulmasında anahtar faktör olduğuna inanmaktadırlar. Tahrip olmuş hücre vücudun bağışıklık sistemi



Bis(dimetilglioksimato)nikel(II)'nin sudaki süspansiyonu.

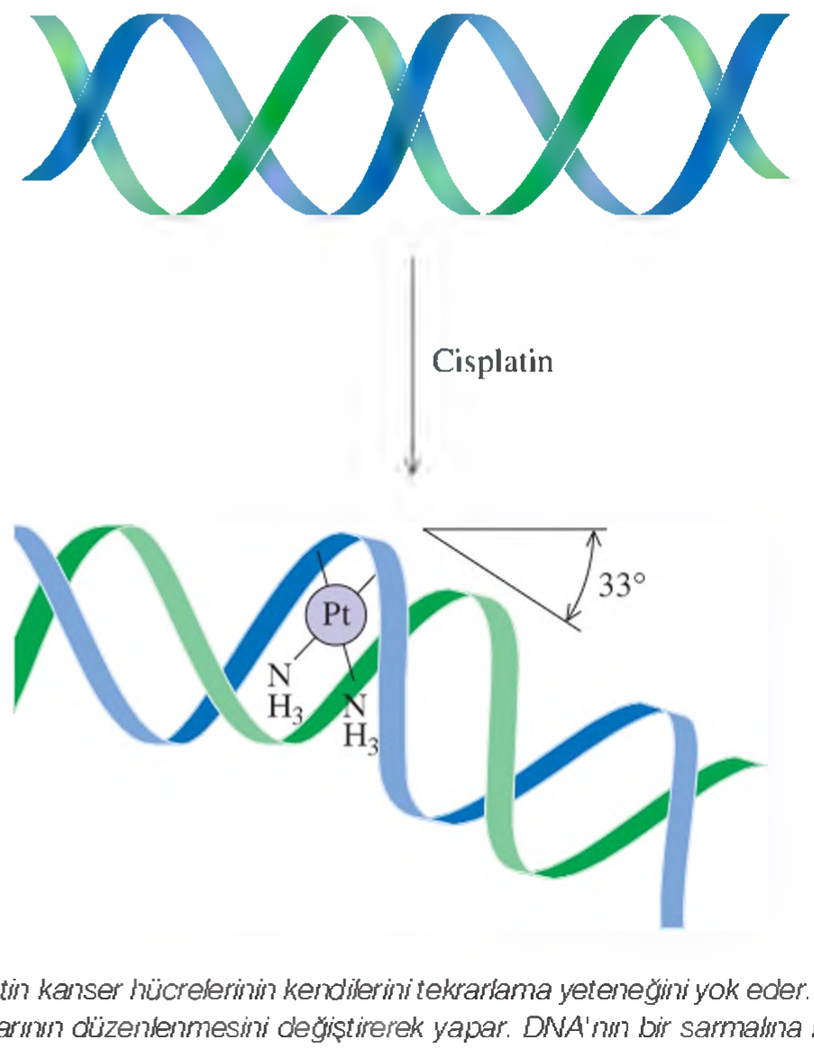
Kimyasal Analiz

EDTA'nın çok sayıda metal iyonuna karşı (özellikle 2+ ve 3+ iyonlar) yüksek ilgisi olmasına rağmen, diğer şelatlar bağlanmada çok seçicidir. Örneğin dimetilglioksim,

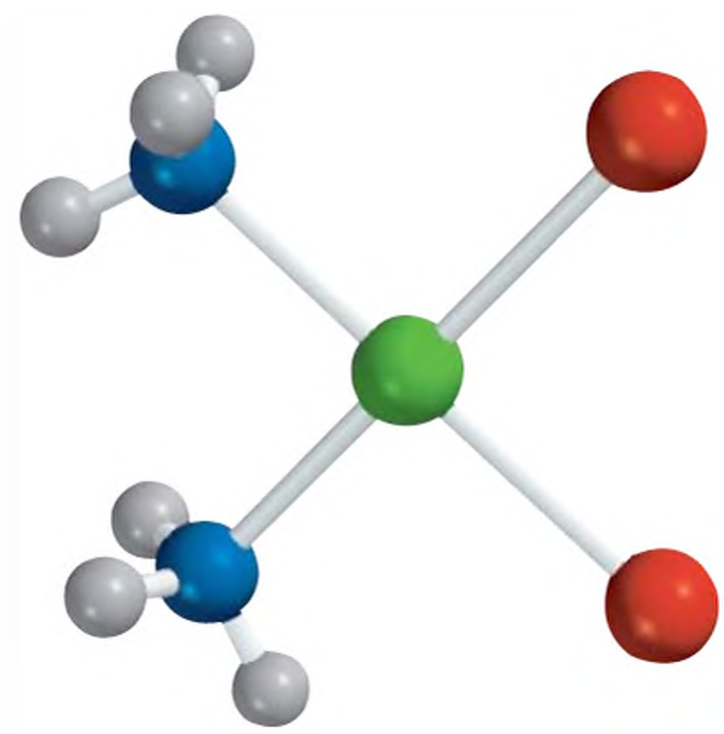


Ni^{2+} ile kiremit kırmızısı, Pd^{2+} ile parlak sarı katı oluşturur. Bu karakteristik renkler nitel analizde nikel ve palladyumun belirlenmesinde kullanılır. Hatta iyonların gravimetrik nicel analizleri (bak. Kesim 4.6.) aşağıdaki gibi belirlenebilir. Ni^{2+} iyonları içeren çözeltiye aşırı miktarda dimetilglioksim ayıracı konur ve kiremit kırmızısı

tarafından imha edilir. Cisplatinin DNA'ya bağlanabilmesi için her iki Cl atomunun da kompleksin aynı tarafında olması gereklidir. Bileşiğin *trans* izomeri antikanser ilacı olarak kesinlikle hiç etkili değildir. Ne yazık ki, cisplatin, ağır böbrek yetmezliğini de içeren tehlikeli yan etkilere sebep olabilir. Bu nedenle devam eden araştırma çabaları, sağlıklı dokulara en az zarar vererek kanserli hücreleri imha eden kompleksler bulunması üzerinedir.

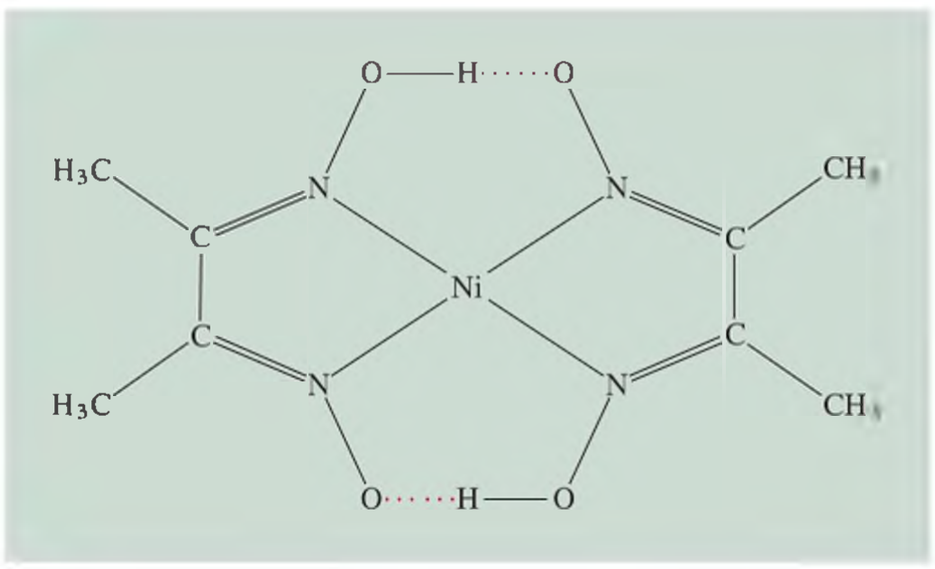


Cisplatin kanser hücrelerinin kendilerini tekrarlama yeteneğini yok eder. Bunu DNA'larının düzenlenmesini değiştirerek yapar. DNA'nın bir sarmalına iki uçtan bağlanır. Bu durum sarmalın geri kalan kısmı ile yaklaşık 33° lik bir açı oluşmasına neden olur. Bu DNA katılma ürününün yapısı, MIT'de Prof. Stephen Lippard ve ekibi tarafından aydınlatılmıştır.

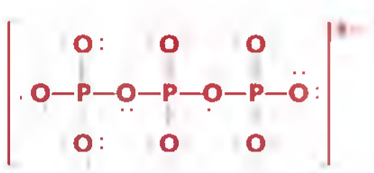


cis-$Pt(NH_3)_2Cl_2$

çökelek oluşur. Çökelek süzülür, kurutulur ve tartılır. Kompleksin bilinen formülünden (Şekil 23.25) orijinal çözeltideki nikel miktarı kolayca hesaplanabilir.



Şekil 23.25 *Nikel dimetilglioksim. Tüm yapı hidrojen bağları ile kararlı hale getirilir.*



Tripolifosfat iyonu.

Deterjanlar

Sert sularda sabunun temizleme etkisi, sudaki Ca^{2+} iyonlarının sabun molekülleri ile çözünmeyen tuzlar veya pıhtı oluşturma tepkimesi nedeniyle engellenir. 1940'ların sonlarında deterjan endüstrisi ana maddesi sodyum tripolifosfat olan yeni bir "yapılandırıcı"yı piyasaya sürdü. Tripolifosfat iyonu etkin bir şelatlaştırıcı olup Ca^{2+} iyonları ile çözünebilir kompleksler oluşturur. Sodyum tripolifosfat deterjan endüstrisinde devrim yaptı. Ancak, fosfatlar bitkiler için besin olduğundan, nehir ve göllere boşalan fosfatlı atık sular yosunların büyümesine ve oksijenin tükenmesine neden oldu. Bu şartlarda er ya da geç sulardaki yaşamın neredeyse tümü yok olur. Bu işlem *ötrafikasyon* olarak adlandırılır. Sonuçta Birleşik Devletler'deki bazı eyaletler 1970'lerden itibaren fosfatlı deterjanları yasakladılar ve üreticiler fosfatsız ürünler geliştirdiler.

Anahtar Kavramlar

$\Delta = h\nu$ (23.1) Kristal-alan yarılması

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Geçiş metalleri genellikle tam dolu olmayan *d* orbitallerine sahiptir ve kompleks oluşturma eğilimini gösterirler. Kompleks iyon içeren bileşiklere koordinasyon bileşikleri denir.
2. Birinci sıra geçiş metalleri (skandiyumdan bakıra kadar) tüm geçiş metallerinin en çok bilinenleridir ve kimyasal özellikleri tüm geçiş elementlerine mal edilir.
3. Kompleks iyonlar, ligantlar tarafından sarılmış bir metal iyonundan meydana gelmiştir. Ligantlardaki donör (verici) atomlarının her biri merkez metal iyonuna bir elektron çifti ile katkıda bulunur.
4. Koordinasyon bileşiklerinin geometrik izomerleri ve/veya enantiyomerleri olabilir.
5. Kristal alan kuramı komplekslerdeki bağlanmayı elektrostatik etkileşmelere dayanarak açıklar. Kristal alan kuramına göre, sekizyüzlü komplekslerde *d* orbitalleri iki yüksek-enerjili ve üç düşük-enerjili orbitale yarılır. Bu iki grup *d* orbitali arasındaki enerji farkı kristal alan yarılmasıdır.
6. Kuvvetli alan ligantları büyük; zayıf alan ligantları ise küçük kristal alan yarılmasına neden olurlar. Elektron spinleri; zayıf alan ligantları ile paralel, kuvvetli alan ligantları ile eşleşmiş olma eğilimindedir. Elektronları yukarıdaki *d* orbitallerine uyarmak için daha fazla enerji verilmesi gerekir.
7. Kompleks iyonlar çözeltide ligant yer değiştirme tepkimeleri verirler.
8. Koordinasyon bileşikleri birçok farklı alanda kullanılırlar, örneğin metal zehirlenmelerinde antidot olarak ve kimyasal analizlerde kullanılırlar.

Anahtar Kelimeler

Enantiyomerler, s. 1009
Geometrik izomerler, s. 1008
İnert kompleks, s. 1017
Kiral, s. 1009
Koordinasyon bileşiği, s. 1002
Koordinasyon sayısı, s. 1003
Kristal alan yarılması (Δ), s. 1012
Ligant, s. 1002
Optik izomerler, s. 1009
Polarimetre, s. 1009
Rasemik karışım, s. 1009
Spektrokimyasal seriler, s. 1014
Stereoizomerler, s. 1008
Şelatlaştırıcı, s. 1004
Tepkin (Labil)kompleks, s. 1017
Verici (Donör) atom, s. 1003

Sorular ve Problemler

Geçiş Metallerinin Özellikleri

Tarama Soruları

23.1 Bir geçiş metalının bir baş grup metalinden farkı nedir?

23.2 Neden çinko bir geçiş metali olarak düşünülmez?

23.3 Skandiyumdan bakıra doğru atom yarıçaplarının neden yavaş yavaş azaldığını açıklayınız.

23.4 Birinci sıra geçiş metallerinin temel haldeki elektron dağılımlarını yazınız ve düzensizlikleri açıklayınız.

23.5 Şu iyonların elektron dağılımlarını yazınız: V^{5+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3-}, Cu^{2-}, Sc^{3-}, Ti^{4+}.

23.6 Niçin geçiş metalleri diğer elementlerden daha fazla yükseltgenme basamağına sahiptir?

23.7 Skandiyumdan bakıra kadar en yüksek yükseltgenme basamağını belirtiniz.

23.8 Krom niçin standart indirgenme potansiyeline göre beklenenden daha az etkin görünür?

Koordinasyon Bileşikleri

Tarama Soruları

23.9 Şu terimleri tanımlayınız: koordinasyon bileşiği, ligant, donör (verici) atom, koordinasyon sayısı, şelatlaştırıcı.

23.10 Bir metal atomu ile bir donör atom arasındaki etkileşimi Lewis asit-baz tanımına dayanarak açıklayınız.

Problemler

23.11 $[Co(en)_2(H_2O)CN]^{2l}$ kompleks iyonu için aşağıdaki boşlukları doldurunuz. (a) "*en*" terimi_____in kısaltmasıdır. (b) Co'ın yükseltgenme basamağı _____dır. (c) Co'ın koordinasyon sayısı _____ (d) _____iki dişli bir liganttır.

23.12 $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ kompleks iyonu için aşağıdaki boşlukları doldurunuz. (a) Cr'un yükseltgenme basamağı _____ (b) Cr'un koordinasyon sayısı_____ (c) _____ iki dişli liganttır.

23.13 Aşağıdaki türlerde metallerin yükseltgenme basamaklarını bulunuz. (a) $K_3[Fe(CN)_6]$, (b) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$, (c) $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

23.14 Aşağıdaki türlerde metallerin yükseltgenme basamaklarını bulunuz. (a) Na_2MoO_4, (b) $MgWO_4$, (c) $Fe(CO)_5$.

23.15 Aşağıdaki iyon ve bileşiklerin sistematik adları nedir?

(a) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ (c) $[Co(en)_2Br_2]^+$

(b) $Cr(NH_3)_3Cl_3$ (d) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

23.16 Aşağıdaki iyon ve bileşiklerin sistematik adları nedir?

(a) $[cis\text{-}Co(en)_2Cl_2]^+$

(b) $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$

(c) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

23.17 Aşağıdaki iyon ve bileşiklerin her birinin formülünü yazınız: (a) tetrahidroksoçinkat(II), (b) pentaakuaklorokrom (III) klorür, (c) tetrabromokuprat(II), (d) etilendiamintetraasetatoferrat(II).

23.18 Aşağıdaki iyon ve bileşiklerin her birinin formülünü yazınız: (a) bis(etilendiamin) diklorokrom (III), (b) pentakarbonildemir (0), (c) potasyumtetrasiyanokuprat (II), (d) tetraminakuaklorokobalt(III) klorür.

Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı

Tarama Soruları

23.19 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: stereoizomerler, geometrik izomerler, optik izomerler, düzlem-polarize ışık.

23.20 Aşağıdaki yapıların hangileri geometrik izomerlik gösterebilir? (a) doğrusal, (b) kare düzlem, (c) dörtyüzlü, (d) sekizyüzlü.

23.21 Bir molekülün kiral olup olmadığını belirleyen nedir? Polarimetre bir molekülün kiralliğini nasıl ölçer?

23.22 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: (a) enantiyomerler, (b) rasemik karışımlar.

Problemler

23.23 Kompleks iyon $[Ni(CN)_2Br_2]^2$ kare düzlem geometriye sahiptir. Bu kompleksin geometrik izomerlerini çiziniz.

23.24 Aşağıdaki türlerin her birinin kaç tane geometrik izomeri vardır? (a) $[Co(NH_3)_2Cl_4]^-$, (b) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.

23.25 Aşağıdaki kobalt komplekslerinin her birinin geometrik ve optik izomerlerini çiziniz.

(a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

(b) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2-}$

(c) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$

23.26 Aşağıdaki kobalt komplekslerinin her birinin geometrik ve optik izomerlerinin yapısını çiziniz: (a) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^-$, (b) $[Co(en)_3]^{3-}$.

Koordinasyon Bileşiklerinde Bağlanma

Tarama Soruları

23.27 Kristal alan kuramını kısaca açıklayınız.

23.28 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: kristal alan yarılması, yüksek spin kompleksi, düşük spin kompleksi, spektrokimyasal seriler.

23.29 Bir koordinasyon bileşiğindeki rengin kaynağı nedir?

23.30 Sc^{3+} iyonu içeren bileşikler renksiz olduğu halde Ti^{3+} iyonu içerenler renklidir. Nedenini açıklayınız.

23.31 Bir kompleksin paramanyetik veya diyamanyetik olmasını hangi faktör belirler?

23.32 Ligantlar aynı olmak üzere, sekizyüzlü bir kompleks için kristal alan yarılmasının, dörtyüzlü bir kompleksinkinden her zaman büyük olmasının nedenini açıklayınız.

Problemler

23.33 Kare düzlem $[Ni(CN)_4]^{2-}$ iyonu diyamanyetik iken dörtyüzlü $[NiCl_4]^{2-}$ iyonu paramanyetiktir. Bu iki kompleksin kristal alan yarılma diyagramlarını gösteriniz.

23.34 CN ligantları içeren geçiş metal komplekslerinin çoğunlukla sarı olmasına karşın. H_2O ligantları içerenlerin çoğu yeşil veya mavidir. Nedenini açıklayınız

23.35 (a) $[Cr(CN)_6]^{4-}$, (b) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ kompleks iyonlarının eşleşmemiş elektronlarının sayısını tahmin ediniz.

23.36 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kompleks iyonu için soğurma maksimumu 470 nm'de görülür. (a) Kompleksin rengini tahmin ediniz. (b) kristal alan yarılmasını mol başına kilojoule olarak hesaplayınız.

23.37 Aşağıdaki kompleks çiftlerinin her birinde, daha uzun dalga boyundaki ışığı soğuran kompleksi seçiniz: (a) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$; (b) $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$; (c) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[CuCl_4]^{2-}$.

23.38 0.875 g $Co(NH_3)_4Cl_3$'ün 25 g saf suda çözülmesiyle oluşan çözelti, saf suyun 0.56°C altında donmaktadır. 1 mol $Co(NH_3)_4Cl_3$'ün suda çözülmesiyle kaç mol iyon oluştuğunu hesaplayınız ve bu bileşikteki kompleks iyon için bir yapı öneriniz.

Koordinasyon Bileşiklerinin Tepkimeleri

Tarama Soruları

23.39 (a) Tepkin (labil) kompleks, (b) inert kompleks terimlerini tanımlayınız.

23.40 Niçin termodinamikçe kararlı bir türün tepkime verme yatkınlığının yüksek, termodinamikçe kararsız bir türün tepkime verme yatkınlığının düşük olabileceğini açıklayınız.

Problemler

23.41 Okzalik asit, $H_2C_2O_4$, lavabo ve banyo küvetlerindeki pas lekelerini temizlemekte kullanılır. Bu temizleme olayının kimyasını açıklayınız.

23.42 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ kompleksi $[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleksinden daha tepkin (labil)dir. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nın daha tepkin (labil) bir kompleks olduğunu kanıtlayacak bir deney öneriniz.

23.43 Sulu bakır(II) sülfat çözeltisi mavi renklidir. Buna sulu potasyum florür eklendiğinde yeşil bir çökelek oluşur. Ancak, sulu potasyum klorür eklenirse parlak yeşil bir çözelti oluşur. Bu iki durumda hangi değişmelerin olduğunu açıklayınız.

23.44 Bakır(II) sülfat çözeltisine sulu potasyum siyanür eklendiğinde; potasyum siyanürün aşırısında çözünen, beyaz bir çökelek oluşur. Ekleme sırasında çözeltiden hidrojen sülfür gazı geçirilirse çökelek oluşmaz. Açıklayınız.

23.45 Bakır(II) klorürün sudaki derişik çözeltisi parlak yeşil renklidir. Suyla seyreltildiğinde çözelti açık mavi olur. Nedenini açıklayınız.

23.46 Seyreltik nitrik asit çözeltisi içinde Fe^{3+} iyonu tiyosiyanat iyonu (SCN^-) ile tepkime vererek koyu kırmızı renkli bir kompleks oluşturur.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons H_2O + [Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$$

Çözeltinin ne kadar renklendiği ölçülerek (bir spektrometre ile ölçülür), $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$ nin denge derişimi belirlenebilir. Böyle bir deneyde 1.0 mL 0,20 *M* $Fe(NO_3)_3$ ile 1.0 mL 1.0×10^{-3} *M* KSCN ve 8,0 mL seyreltik HNO_3 karıştırılıyor. Çözeltinin rengi $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$ derişiminin 7.3×10^{-5} *M* olduğunu gösteriyor. $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$ için oluşma sabitini hesaplayınız.

Ek Problemler

23.47 Birinci sıra geçiş metallerinde soldan sağa doğru ilerlendiğinde +2 yükseltgenme basamağı, +3'den daha kararlı olur. Neden?

23.48 Sulu çözeltide hangisi daha kuvvetli yükseltgendir, Mn^{3+} veya Cr^{3+} ? Nedenini açıklayınız.

23.49 Karbon monoksit, hemoglobindeki demir atomuna oksijenden yaklaşık 200 kat daha kuvvetle bağlanır. Bu nedenle, CO toksik bir maddedir. Metalden liganta sigma bağı, donör atomun yalın elektron çifti ile Fe'in boş sp^3d^2 orbitali arasında oluşur. (a) Elektronegatiflikler temel alınırsa, karbon monoksitin C veya O atomlarından hangisinin Fe ile bağ yapması beklenir? (b) Bağlanmaya katılan orbitallerin çakışmasını gösteren bir diyagram çiziniz.

23.50 İlmenit($FeTiO_3$) filizinde Fe ve Ti'un yükseltgenme basamağı nedir? (*İpucu:* Çizelge 23.1'den Fe ve Ti'un iyonlaşma enerjilerine bakınız; Ti için dördüncü iyonlaşma enerjisi 4180 kJ/mol'dür.)

23.51 Bir öğrenci aşağıdaki yapılardan birine sahip olan bir kobalt kompleksi hazırlamıştır: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ya da $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. Elektriksel iletkenlik ölçümü yardımıyla öğrencinin bu kompleksleri nasıl ayırt edebileceğini açıklayınız.

Öğrencinin elinde kıyaslama amaçlı olarak kullanılabileceği üç kuvvetli elektrolit NaCl, $MgCl_2$ ve $FeCl_3$ mevcuttur.

23.52 Kimyasal analizler hemoglobinin kütlece yüzde 0,34 Fe içerdiğini göstermiştir. Hemoglobinin mol kütlesi en az kaç olmalıdır? Hemoglobinin gerçek mol kütlesi yaklaşık 65000 g'dır.Minimum değer ile gerçek değer arasındaki farkı nasıl açıklarsınız?

23.53 Şu kimyasal olayları açıklayınız: (a) Bakır ve demir birden fazla yükseltgenme basamağına sahip olduğu halde çinko sadece bir yükseltgenme basamağına sahiptir. (b) Bakır ve demir renkli çözeltiler oluştururken çinko çözeltileri renksizdir.

23.54 1895'de bir öğrenci krom içeren ve aşağıdaki özelliklere sahip üç koordinasyon bileşiği elde etti.

Formül	Renk	Formül Birimi Başına Çözeltideki Cl^- İyonları
(a) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Menekşe	3
(b) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Açık yeşil	2
(c) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Koyu yeşil	1

Bileşiklerin modern formüllerini yazınız ve her birinde çözeltideki Cl^- iyonları sayısını tespit etmek için bir yöntem öneriniz. (*İpucu*. Bileşiklerin bazıları hidrat yapısında olabilir.Cr'un koordinasyon sayısı tüm bileşiklerde 6'dır.)

23.55 25°C'de $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$ tepkimesi için oluşma sabiti $1,5 \times 10^7$ ve $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$ tepkimesi için $1,0 \times 10^{21}$ dir (Çizelge 16.3'e bakınız). Buna göre, aşağıdaki tepkimenin 25°C'deki denge sabitini ve ΔG° değerini hesaplayınız.

$$[Ag(NH_3)_2]^- + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + 2NH_3$$

23.56 Çizelge 18.1'de Zn/Zn^{2+} ve Cu^+/Cu^{2+} için verilen standart indirgenme potansiyellerini kullanarak aşağıdaki tepkime için ΔG° ve denge sabitini hesaplayınız.

$$Zn(k) + 2Cu^{2+}(suda) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2Cu^+(suda)$$

23.57 Çizelge 18.1'de ve *Kimya ve Fizik Elkitabında* verilen standart indirgenme potansiyellerini kullanarak aşağıdaki tepkimenin standart koşullarda istemli olduğunu gösteriniz:

$$2Ag(k) + Pt^{2-}(suda) \longrightarrow 2Ag^+(suda) + Pt(k)$$

Bu tepkimenin 25°C'deki denge sabiti nedir?

23.58 Niçin Co^{2+}-porfirin kompleksi, Fe^{2+}-porfirin kompleksinden daha kararlıdır? Niçin hemoglobindeki(ve hem-içeren diğer proteinlerde) metal demirdir?

23.59 Geometrik izomerler ile optik izomerler arasındaki farklar nelerdir?

23.60 Oksihemoglobin parlak kırmızı renkli iken deoksihemoglobin mordur. Renkteki bu farklılığın yüksek-spin ve düşük spin kavramları ile nitel olarak açıklanabileceğini gösteriniz. (*İpucu*: O_2 kuvvetli alan ligantıdır; s.1018'deki "Kimya İşbaşında" okuma parçasına bakınız.)

23.61 Beş tane 3*d* elektronu bulunmasına rağmen, hidratlaşmış Mn^{2+} iyonları pratikçe renksizdir(bak. Şekil 23.20). Bu durumu açıklayınız. (*İpucu*: Eşleşmemiş elektronların sayısında değişikliğe neden olan elektronik geçişler kendiliğinden ortaya çıkmaz.)

23.62 Şu hidratlaşmış katyonların hangileri renksizdir: $Fe^{2+}(suda)$, $Zn^{2+}(suda)$, $Cu^+(suda)$, $Cu^{2+}(suda)$, $V^{5+}(suda)$, $Ca^{2+}(suda)$, $Co^{2+}(suda)$, $Sc^{3+}(suda)$, $Pb^{2+}(suda)$? Nedenini açıklayınız.

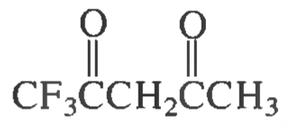
23.63 $CoCl_2$'ün sulu çözeltileri genellikle açık pembe ya da mavi olur. Düşük sıcaklık ve derişimlerde pembe renkli yapı, yüksek sıcaklık ve derişimlerde ise mavi renkli yapı tercih edilir. $CoCl_2$'ün pembe çözeltisi üzerine hidroklorik asit eklenmesi, çözeltinin maviye dönmesine neden olur.$HgCl_2$ eklenmesi ile pembe renk geri gelir. Bu gözlemlerin sebeplerini açıklayınız.

23.64 *cis*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ ile *trans*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ birbirinden ayırdetmenizi sağlayacak bir yöntem öneriniz.

23.65 Aynı derişimde $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ içeren iki çözelti verilmiştir. Çözeltilerin biri açık sarı diğeri kahverengidir. Bu çözeltileri renklerinden yararlanarak teşhis ediniz.

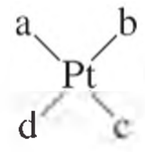
23.66 Bazı marka mayonezlerin etiketlerinde gıda koruyucu olarak EDTA kullanıldığı belirtilmektedir. EDTA mayonezin bozunmasını nasıl önleyebilir?

23.67 1.1.1-trifloroasetilaseton (tfa) bileşiği iki dişli bir ligandır:



Bu ligant Be^{2+} ile dörtyüzlü, Cu^{2+} ile kare düzlem bir kompleks oluşturur. Bu kompleks iyonların yapısını çiziniz ve izomerlerini gösteriniz.

23.68 Aşağıdaki kare düzlem kompleksin kaç tane geometrik izomeri olabilir?



23.69 $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ kompleksinin I ve II ile gösterilen iki geometrik izomeri vardır, bunlar okzalik asit ile aşağıdaki tepkimeleri verirler:

$$I + H_2C_2O_4 \longrightarrow [Pt(NH_3)_2C_2O_4]$$
$$II + H_2C_2O_4 \longrightarrow [Pt(NH_3)_2(HC_2O_4)_2]$$

I ve II yapılarını yorumlayınız.

23.70 Pb^{2+} ile $EDTA^{4-}$ arasında kompleks iyon oluşması tepkimesi

$$Pb^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Pb(EDTA)^{2-}$$

için K_{ol} değeri 25°C'de 1.0×10^{18} dir. 1.0×10^{-1} M Pb^{2+} ve 2.0×10^{-3} M $EDTA^{4-}$ içeren çözeltide dengedeki $[Pb^{2+}]$ derişimini hesaplayınız.

23.71 Mangan, siyanür iyonu ile $[Mn(CN)_6]^{5-}$, $[Mn(CN)_6]^{4-}$, ve $[Mn(CN)_6]^{3-}$ formüllerine sahip üç düşük spin kompleksi oluşturur. Her bir kompleks iyonda Mn'ın yükseltgenme basamağını ve eşleşmemiş *d* elektronlarının sayısını belirleyiniz.

23.72 Ticari gümüş kaplama işlemlerinde sıklıkla $Ag(CN)_2^-$ kompleks iyonunu içeren çözeltiler kullanılır. Oluşma sabiti K_{ol} oldukça büyük olduğu için bu işlem, çözeltideki serbest Ag^+ derişiminin düzgün bir elektrolitik kaplama için düşük tutulmasını sağlar. Bir çalışmada bir kimyacı 90.0 L 0.20 M $AgNO_3$ çözeltisine 9.0 L 5.0 M NaCN ekliyor. Dengedeki serbest Ag^+ iyonlarının derişimini hesaplayınız. K_{ol} değeri için Çizelge 16.4'e bakınız.

23.73 Verilen şu kompleks iyonların nitel kristal alan yarılma diyagramlarını çiziniz: (a) doğrusal ML_2, (b) üçgen düzlem ML_3, ve (c) üçgen bi çiftpiramit ML_5.

23.74 (a) Serbest Cu(I) iyonu çözeltide kararsızdır yarılma (disproporsiyonlanma) eğilimindedir:

$$2Cu^+(suda) \rightleftharpoons Cu^{2+}(suda) + Cu(k)$$

Çizelge 18.1 (s. 823)'deki verileri kullanarak tepkimenin denge sabitini hesaplayınız. (b) Cu(I) bileşiklerinin hemen hemen tamamının çözünmez oluşunun nedenini (a) şıkkındaki cevabınıza dayanarak açıklayınız.

23.75 Aşağıdaki iki ligant yer değiştirme tepkimesini göz önüne alarak:

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H_2O$$
$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 3en \rightleftharpoons [Co(en)_3]^{3+} + 6H_2O$$

(a) Hangi tepkime daha büyük $\Delta S°$ değerine sahiptir? (b) Her iki komplekste de Co—N bağ uzunluğunun yaklaşık aynı olduğu bilindiğine göre hangi tepkimenin denge sabiti daha büyüktür? Nedenini açıklayınız.

23.76 Bazı biyolojik elektron aktarımı tepkimelerinde bakırın +3 yükseltgenme basamağına da çıktığı bilinmektedir. (a) Bakır için bu yükseltgenme basamağı kararlı mıdır? Açıklayınız.(b) K_3CuF_6 bileşiğinin adını ve kompleks iyonun geometrisi ile manyetik özelliğini tahmin ediniz. (c) Bilinen Cu(III) bileşiklerinin hemen hemen tümü kare düzlemdir. Bu bileşikler paramanyetik mi, diyamanyetik midir?

Alıştırmaların Cevapları

23.1 K:+1; Au:+3. **23.2** Tetra akuadiklorokrom(III) klorür. **23.3** $[Co(en)_3]_2(SO_4)_3$. **23.4** 5.

Bölüm 24

Organik Kimya



Bir kimya tesisi. Asetik asit, benzen, etilen, formaldehit ve metanol gibi pek çok küçük yapılı organik bileşiklerin üretimi, milyarlarca dolarlık ilaç ve polimer endüstrisinin temelini oluşturur.

Bölüm Başlıkları

24.1 Organik Bileşiklerin Sınıflandırılması

24.2 Alifatik Hidrokarbonlar

24.3 Aromatik Hidrokarbonlar

24.4 İşlevsel Grupların Kimyası

Toplu Bakış

- Bu bölüme organik kimyanın kapsamını ve doğasını tanımlayarak başlayacağız. (24.1)
- Daha sonra, alifatik hidrokarbonları inceliyeceğiz. İlk olarak alkanların adlandırılması ve tepkimelerini göreceğiz. Sübstitüe alkanların optik izomerliğini ve ayrıca sikloalkanları inceleyeceğiz. Sonra, doymamış hidrokarbonları; karbon-karbon çift bağları ve üçlü bağları içeren molekülleri göreceğiz. Bunların adlandırılmaları, özellikleri ve geometrik izomerleri üzerine yoğunlaşacağız. (24.2)
- Aromatik bileşiklerin hepsi bir veya daha fazla benzen halkası içerirler ve genellikle alifatik hidrokarbonlardan daha kararlıdırlar. (24.3)
- Son olarak, organik bileşiklerin tepkime etkinliğinin büyük ölçüde işlevsel grupların varlığına bağlı olduğunu göreceğiz. Oksijen ve azot içeren işlevsel grupları: alkoller, eterler, aldehitler ve ketonlar, karboksillı asitler, esterler ve aminler şeklinde sınıflandıracağız. (24.4)

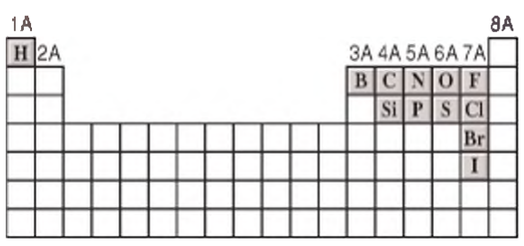
Organik kimyanın konusu karbon bileşikleridir. "Organik"sözcüğü ilk olarak onsekizinci yüzyıl kimyacıları tarafından, yaşayan kaynaklardan (bitkiler ve hayvanlar) elde edilen maddeleri tanımlamak için kullanılmıştır. Bu kimyacılar doğanın belirli bir yaşamsal güce sahip olduğuna ve yalnızca canlıların organik bileşikler üretebileceğine inanmışlardı. Bu duygusal kanı 1828'de Alman kimyacı Friedrich Wohler tarafından, organik bir bileşik olan ürenin inorganik bileşikler olan kurşun siyanat ve sulu amonyak tepkimesinden elde edilmesiyle yıkılmıştır:

$$Pb(OCN)_2 + 2NH_3 + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{üre}}{2(NH_2)_2CO} + Pb(OH)_2$$

Bugün, 20 milyonun üstünde yapay ve doğal organik bileşik bilinmektedir. Bu sayı 100 000 veya üzerinde olduğu bilinen inorganik bileşiklerin sayısından önemli derecede büyüktür.

24.1 Organik Bileşiklerin Sınıflandırılması

Benzer atomların zincir gibi birbirine bağlanmasına katenleşme dendiğini hatırlayınız. Karbonun bu yeteneği Kesim 22.3'te incelenmiştir.



Organik bileşiklerde çok bulunan elementler.

Karbon atomları sadece tekli, çiftli ve üçlü karbon-karbon bağları oluşturmakla kalmayıp birbirleriyle zincir ve halkalı yapılar da oluşturacak şekilde bağlanabildiklerinden, diğer herhangi bir elementten daha fazla bileşik oluşturabilirler. *Karbon bileşiklerini inceleyen kimya dalı,* ***organik kimyadır.***

Organik bileşiklerin sınıflandırılması içerdikleri işlevsel gruplara göre yapılabilir. ***İşlevsel grup****, ana molekülün kimyasal davranışından büyük oranda sorumlu olan atomlar grubudur.* Aynı tür işlevsel grup ya da grupları içeren farklı moleküller benzer tepkimeler verirler. Buna göre birkaç işlevsel grubun özgün özelliklerini öğrenerek, bir çok organik bileşiğin özelliklerini inceleyebilir ve anlayabiliriz. Bu bölümün ikinci yarısında alkoller, eterler, aldehitler, ketonlar, karboksilli asitler ve aminler olarak bilinen işlevsel grupları inceleyeceğiz.

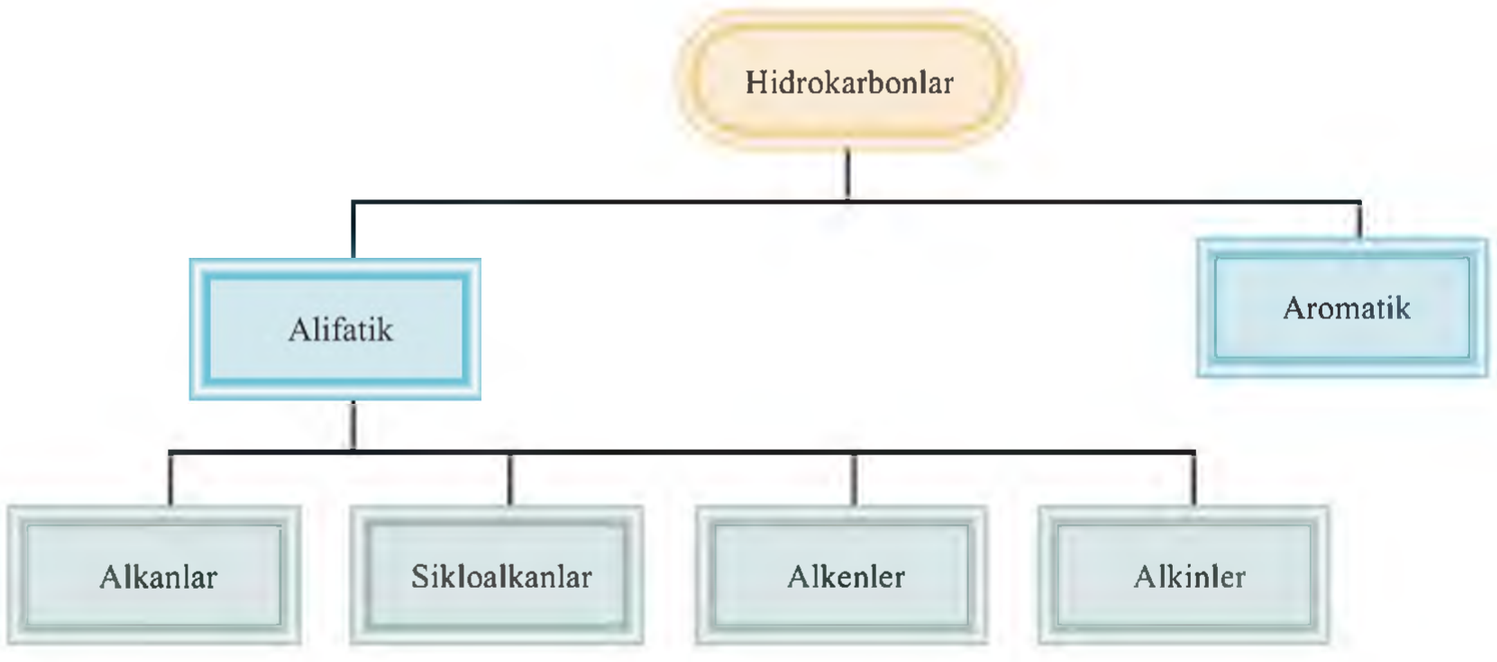
Pekçok organik bileşik ***hidrokarbon*** olarak adlandırılan bir bileşik grubundan türetilmektedir. Hidrokarbonlar *sadece hidrojen ve karbondan* oluşurlar *ve* yapılarına göre alifatik ve aromatik olmak üzere iki temel sınıfa ayrılır. ***Alifatik hidrokarbonlar*** *benzen grubu ya da benzen halkası içermezken,* ***aromatik hidrokarbonlar*** *bir ya da daha fazla benzen halkası içerirler.*

Tüm hidrokarbonların oktet kuralına uyduğuna dikkat ediniz.

24.2 Alifatik Hidrokarbonlar

Aşağıda gösterildiği gibi, alifatik hidrokarbonlar alkanlar, alkenler ve alkinler olarak sınıflandırılırlar (Şekil 24.1).

Şekil 24.1 *Hidrokarbonların sınıflandırılması.*



Alkanlar

Alkanlar**, genel formülleri C_nH_{2n+2} olan hidrokarbonlardır (burada $n = 1, 2, \ldots$).* Alkanların temel özelliği *sadece tekli kovalent bağlar* içermeleridir. Alkanlar *mevcut karbon atomları ile bağ yapabilecek en yüksek sayıda hidrojen atomu içerdiklerinden, **doymuş hidrokarbonlar olarak bilinirler.

En basit alkan ($n = 1$), bitkisel kökenli maddelerin suda ve havasız ortamda bakterilerle parçalanmasından oluşan metandır (CH_4). İlk kez bataklıklardan elde edildiği için "bataklık gazı" olarak bilinegelmiştir. İnanılmaz gibi görülen ancak kanıtlanmış bir diğer metan kaynağı ise beyaz karıncalardır. Bu obur böcekler, ağaç (odun) yediklerinde sindirim sistemlerinde yerleşmiş mikroorganizmalar selülozu (odunun ana bileşeni) metan, karbon dioksit ve diğer bileşiklere parçalarlar. Karıncalar tarafından yılda 170 milyon ton metan üretildiği tahmin edilmektedir. Bazen atık su arıtma işlemi ile de metan gazı üretilmektedir. Ticari olarak metan, doğal gazdan elde edilir. Sayfa 1040'daki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında, metan ve su moleküllerinden oluşan ilginç bir bileşik anlatılmaktadır.

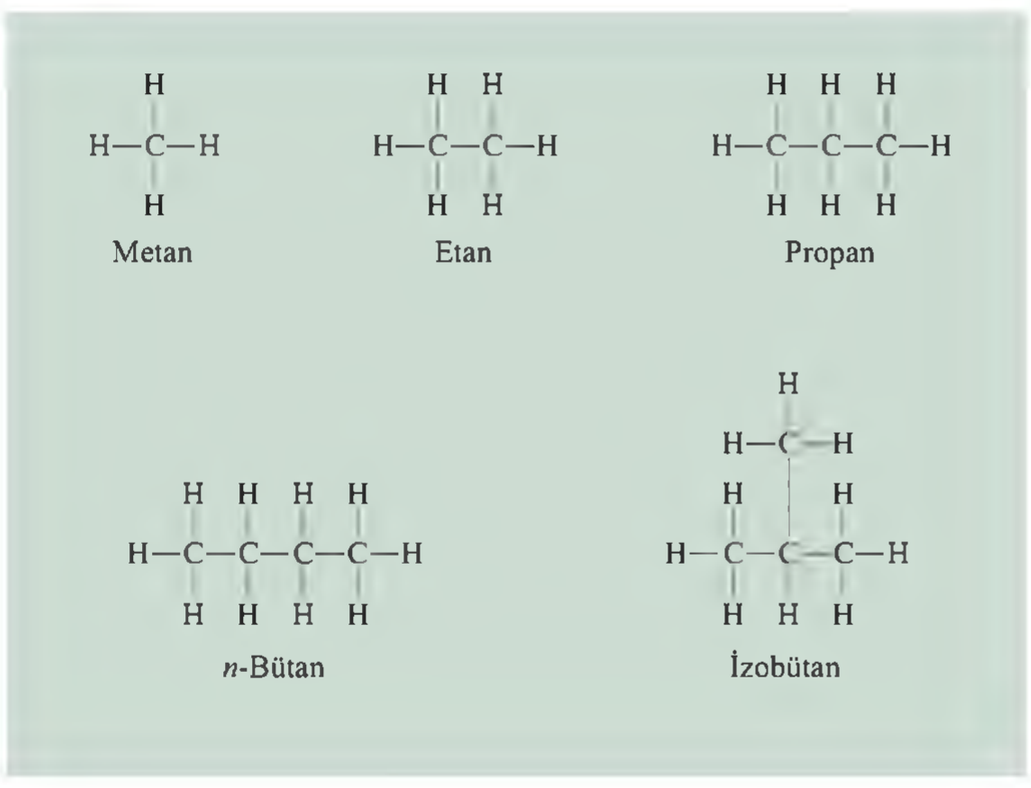


Beyaz karıncalar doğal bir metan kaynağıdır.

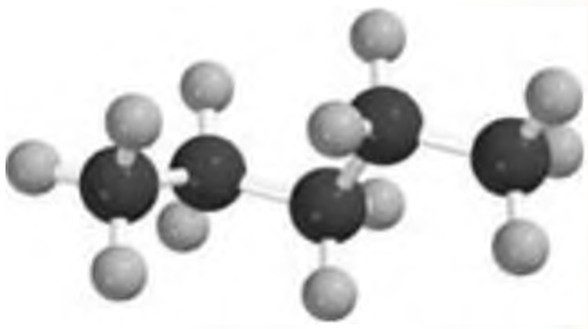
Şekil 24.2'de ilk dört alkanın (n = 1'den n = 4'e) yapısı gösterilmiştir. Doğal gaz metan, etan ve az miktarda propanın bir karışımıdır. Metanın bağlanma düzeni Bölüm 10'da anlatılmıştır. Gerçekte tüm alkanlarda karbon atomlarının sp^3- melezleşmesi oluşturduğu kabul edilebilir. Etan ve propanın yapıları basittir, bu moleküllerde karbon atomuna bağlanmanın sadece bir yolu vardır. Bununla birlikte bütan, aynı *molekül formülüne sahip fakat farklı yapıda moleküller* olan *n*-bütan ("*n*" normal demektir) ve izobütan ***yapı izomerlerinde*** ortaya çıkan iki olası bağlanma şekline sahiptir. Bütanın yapı izomerlerinde olduğu gibi, alkanlar düz zincirli ya da dallanmış zincirli olabilirler. Karbon atomları düz bir zincir boyunca bağlandığından, *n*-bütan düz zincirli bir alkandır. İzobütan gibi dallanmış bir alkanda, bir ya da daha fazla karbon atomu, en az diğer üç karbon atomuna bağlıdır.

Alkan serilerinde karbon atomlarının sayısı arttıkça yapı izomerlerinin sayısı da hızla artar. Örneğin, bütan C_4H_{10}, iki izomere, dekan $C_{10}H_{22}$, 75 izomere. $C_{30}H_{62}$ ise 400 milyon ya da 4×10^8 olası izomere sahiptir! Bu izomerlerin çoğunun doğada bulunmadığı ya da yapay olarak henüz sentezlenmediği açıktır. Yine de bu sayılar, diğer herhangi bir elemente göre karbonun neden bu kadar çok sayıda bileşikte bulunduğunu açıklamaya yardımcı olur.

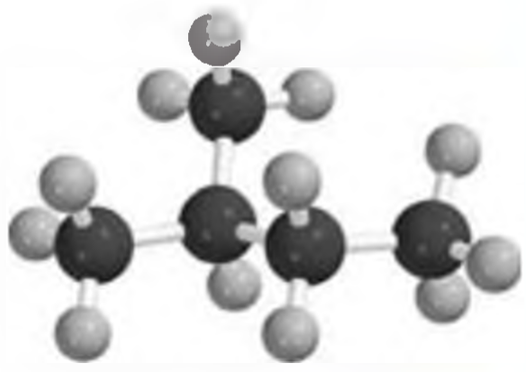
Bir alkanın yapı izomerlerinin sayısı Örnek 24.1'da açıklanmaktadır.



Şekil 24.2 *İlk dört alkanın yapısı. Bütanın, yapı izomeri olarak adlandırılan iki farklı yapıda bulunabildiğine dikkat ediniz.*



n-pentan



2-metilbütan



2,2-dimetilpropan

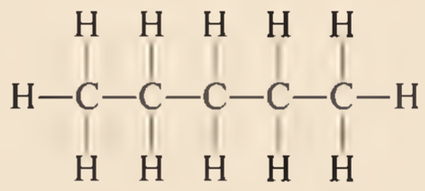
Benzer problem: 24.11.

Örnek 24.1

Pentan (C_5H_{12}) için kaç tane yapı izomeri yazılabilir?

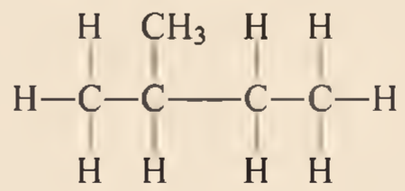
İzlenecek Yol Sekiz ya da daha az karbon atomu bulunan nispeten küçük hidrokarbon moleküllerinde, yapı izomerlerinin sayısı deneme yanılma yoluyla belirlenebilir.

Çözüm İlk adım, düz zincirli yapıyı yazmaktır:



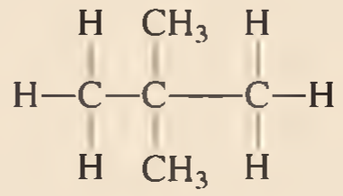
n-pentan
(k.n. 36,1C)

İkinci yapı ise zorunlu olarak dallanmış bir zincir olmalıdır:



2-metilbütan
(k.n. 27,9C)

Diğer bir dallanmış yapı da mümkündür:



2,2-dimetilpropan
(k.n. 9,5C)

C_5H_{12} molekül formülüne sahip bir alkan için başka bir yapı izomeri yazılamaz. Buna göre pentan, yapıları farklı, ancak karbon ve hidrojen atomlarının sayısı aynı üç yapı izomerine sahiptir.

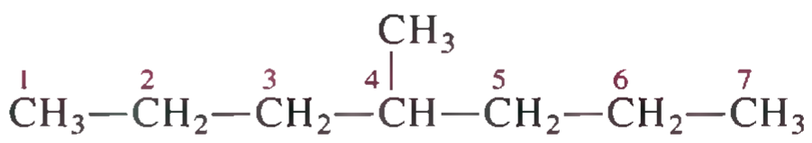
Alıştırma C_6H_{14} alkanında, kaç yapı izomeri vardır?

Çizelge 24.1'de ilk 10 alkanın düz zincirli izomerlerinin erime ve kaynama noktaları gösterilmektedir. İlk dördü oda sıcaklığında gaz, pentandan dekana kadar olanlar sıvıdır. Molekül boyutu arttıkça dağılma kuvvetleri arttığı için kaynama noktası da artar (bak. Kesim 11.2).

Alkanların Adlandırılması

Alkanların ve diğer tüm organik bileşiklerin adlandırılması, Uluslararası Kuramsal ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC) önerileri temelinde yapılır. İlk dört alkan (metan, etan, propan ve bütan) sistematik olmayan adlara sahiptir. Çizelge 24.1'de verildiği gibi, 5 C'den 10 C'ye kadar alkanlar için C atomlarının sayısı Yunanca öneklerle gösterilir. Şimdi aşağıdaki örneklere IUPAC kurallarını uygulayalım:

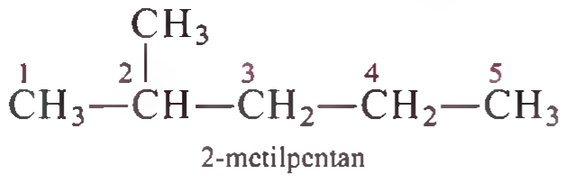
1. Hidrokarbonun ana adı, moleküldeki karbon atomlarının en uzun zincirine verilen addır. Buna göre, aşağıdaki bileşiğin ana adı, en uzun zincirde yedi karbon atomu olduğu için heptandır.



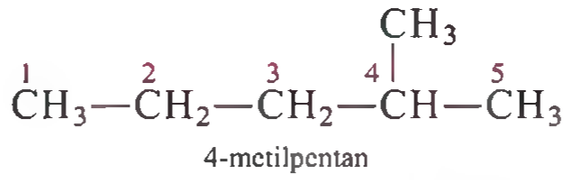
Çizelge 24.1 İlk 10 Düz Zincirli Alkan

Hidrokarbonun Adı	Molekül Formülü	Karbon Atomlarının Sayısı	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Metan	CH_4	1	−182,5	−161,6
Etan	$CH_3—CH_3$	2	−183,3	−88,6
Propan	$CH_3—CH_2—CH_3$	3	−189,7	−42,1
Bütan	$CH_3—(CH_2)_2—CH_3$	4	−138,3	−0,5
Pentan	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	5	−129,8	36,1
Heksan	$CH_3—(CH_2)_4—CH_3$	6	−95,3	68,7
Heptan	$CH_3—(CH_2)_5—CH_3$	7	−90,6	98,4
Oktan	$CH_3—(CH_2)_6—CH_3$	8	−56,8	125,7
Nonan	$CH_3—(CH_2)_7—CH_3$	9	−53,5	150,8
Dekan	$CH_3—(CH_2)_8—CH_3$	10	−29,7	174,0

2. Alkanlardan bir hidrojen atomu çıkarılmasıyla oluşan gruba *alkil* grubu denir. Örneğin metandan bir hidrojen atomu uzaklaştırıldığında *metil* grubu olarak adlandırılan CH_3 kısmı kalır. Benzer şekilde etan molekülünden bir hidrojen atomunun uzaklaştırılmasıyla *etil* grubu ya da C_2H_5 oluşur. Çizelge 24.2'de yaygın alkil grupları verilmiştir. En uzun zincire bağlı olan gruplar alkil gruplarıdır.
3. Bir ya da daha fazla hidrojen atomu diğer gruplarla yer değiştirdiğinde, bileşiğin adı değişikliğin yapıldığı karbon atomlarının yerini göstermelidir. Bunun yöntemi, en uzun zincirdeki her bir karbon atomunun, tüm dallanmalar en küçük sayılarla gösterilecek yönde numaralandırılmasıdır. Aşağıdaki gibi, *aynı* bileşik için iki farklı numaralandırma düşünebilirsiniz:



2-metilpentan



4-metilpentan

Metil grubu pentan zincirinin 2. karbonunda yer aldığından, soldaki bileşik doğru olarak numaralandırılmıştır. Sağdaki bileşikte ise metil grubu 4. karbonda yer

Çizelge 24.2 Yaygın Alkil Grupları

Ad	Formül
Metil	$—CH_3$
Etil	$—CH_2—CH_3$
n-Propil	$—CH_2—CH_2—CH_3$
n-Butil	$—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$
İzopropil	$—CH(CH_3)_2$
t-Butil*	$—C(CH_3)_3$

*t harfi tersiyer demektir.

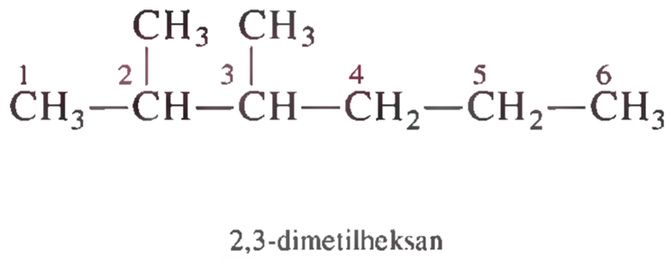
Çizelge 24.3

Bazı Yaygın Sübstitüye Gruplar

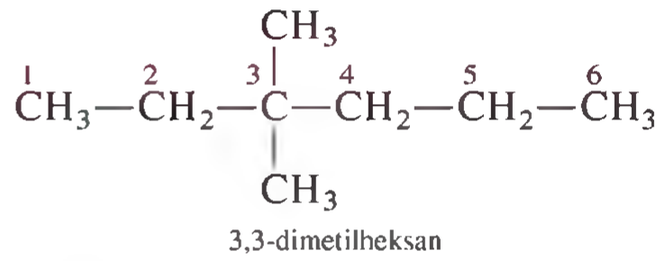
İşlevsel Grup	Adı
$-NH_2$	Amino
$-F$	Flor
$-Cl$	Klor
$-Br$	Brom
$-I$	Iyod
$-NO_2$	Nitro
$-CH=CH_2$	Vinil

almaktadır. Buna göre, bileşiğin adı 4-metilpentan değil. 2-metilpentandır. Ana zincir ve dallanmış zincirin tek sözcük ile yazıldığına ve sayının sözcükten bir "çizgi" ile ayrıldığına dikkat ediniz.

4. En uzun zincire birden fazla aynı alkil grubundan bağlı ise, alkil grupları ile *di-*, *tri-* ya da *tetra-* gibi önekler kullanırız. Aşağıdaki örneklere dikkat ediniz:

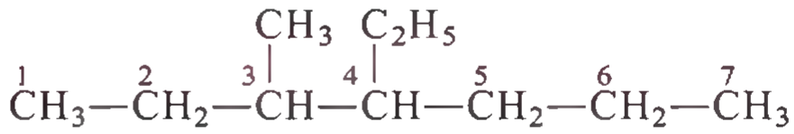


2,3-dimetilheksan



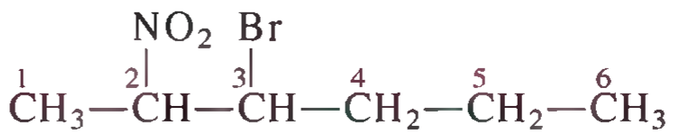
3,3-dimetilheksan

Eğer ana zincire iki ya da daha fazla farklı alkil grubu bağlıysa, grupların adları alfabetik sıraya göre belirtilir. Örneğin;



4-etil-3-metilheptan

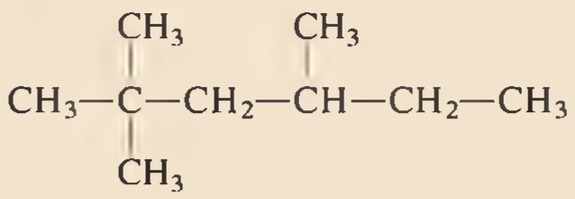
5. Elbette, alkanlar birçok farklı türde dallanma içerebilirler. Çizelge 11.3'de brom ve nitro grubu da dahil olmak üzere bazı sübstitüe grupların adları verilmiştir. Buna göre;



bileşiği 3-brom-2-nitroheksan olarak adlandırılır. Bağlı grupların alfabetik sıraya göre yazıldığına ve zincirde bağlı grup taşıyan ilk karbonun en düşük sayı verilecek şekilde numaralandırıldığına dikkat ediniz.

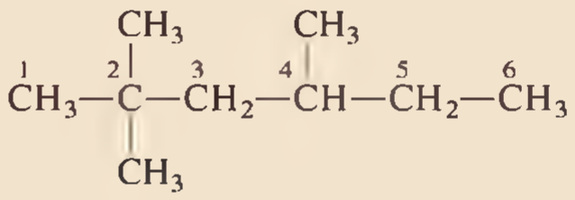
Örnek 24.2

Aşağıdaki bileşiği IUPAC kurallarına göre adlandırınız:



İzlenecek Yol Bileşiği adlandırmak için IUPAC kurallarını izleyip, Çizelge 24.2'deki bilgileri kullanırız. En uzun zincirde kaç karbon atomu vardır?

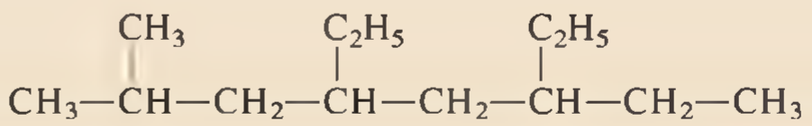
Çözüm En uzun zincir altı karbon atomuna sahip olduğuna göre ana bileşik heksan olarak adlandırılır. 2 nolu karbona iki, 4 nolu karbona bir metil grubunun bağlı olduğuna dikkat ediniz.



Buna göre bileşik 2,2,4-trimetilheksan olarak adlandırılır.

Benzer problem: 24.26.

Alıştırma Aşağıdaki bileşiği IUPAC'a göre adlandırınız



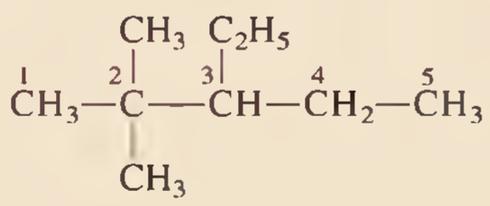
Örnek 24.3, gerektiğinde kullanılan fakat alfabetik sıraya koymada yok sayılan *di-*, *tri-* ve *tetra-* gibi önekleri göstermektedir.

Örnek 24.3

3-etil-2,2-dimetilpentanın yapı formülünü yazınız.

İzlenecek Yol Bileşiğin yapı formülünü yazmak için daha önce anlatılan yöntemi ve Çizelge 24.2'deki bilgileri kullanırız. En uzun zincirde kaç karbon atomu vardır?

Çözüm Ana bileşik pentan olduğuna göre en uzun zincirde beş karbon atomu vardır. 2 nolu karbona iki metil grubu, 3 nolu karbona bir etil grubu bağlanmıştır. Buna göre bileşiğin yapısı şöyledir:



Alıştırma 5-etil-2,4,6-trimetiloktanın yapı formülünü yazınız.

Benzer problem: 24.27.

Alkanların Tepkimeleri

Alkanlar genellikle tepkimeye pek yatkın değillerdir. Ancak, uygun koşullarda tepkimeye girebilirler. Örneğin, doğal gaz, benzin ve akaryakıtlar alkan yapısındadırlar ve yüksek miktarda ısı salarak yanma tepkimeleri verirler:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = -890{,}4 \text{ kJ/mol}$$
$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = -3119 \text{ kJ/mol}$$

Bu ve benzeri yanma tepkimeleri sanayi süreçlerinde, evlerde ısıtma ve pişirme işlemlerinde, uzun yıllardır kullanılmaktadır.

Alkanların *halojenlenmesi* yanı bir ya da birden fazla hidrojen atomunun halojen atomları ile yer değiştirmesi, alkanların verdiği diğer bir tepkime türüdür. Bir metan ve klor karışımı 100°C'nin üzerinde ısıtıldığında ya da uygun dalga boyunda bir ışıkla uyarıldığında metil klorür oluşur:

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{metil klorür}}{CH_3Cl(g)} + HCl(g)$$

Metil klorür, metilen klorür ve kloroformun sistematik adları sırasıyla monoklormetan, diklormetan ve triklormetandır.

Aşırı klor gazı varsa tepkime daha da ilerler:

$$CH_3Cl(g) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{metilen klorür}}{CH_2Cl_2(s)} + HCl(g)$$
$$CH_2Cl_2(s) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{kloroform}}{CHCl_3(s)} + HCl(g)$$
$$CHCl_3(s) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{karbon tetraklorür}}{CCl_4(s)} + HCl(g)$$

Pek çok deneysel bulguya göre, halojenlenme tepkimesinin ilk başlama basamağının aşağıdaki gibi olduğu önerilmektedir:

$$Cl_2 + \text{enerji} \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$$

Buna göre Cl_2'deki kovalent bağ kırılır ve iki klor atomu oluşur. Karışım ısıtıldığında ya da ışıkla uyarıldığında kırılan bağın Cl—Cl bağı olduğunu bilinir. Çünkü CH_4'deki

C—H bağlarının kırılması için gerekli enerji 414 kJ/mol iken Cl_2'nin bağ enerjisi 242,7 kJ/mol, yani daha azdır.

Burada oluşan klor atomu, eşleşmemiş elektron (tek nokta ile gösterilen) içeren bir *radikal*dir. Klor atomlarının tepkime etkinliği çok yüksektir ve metan molekülleri ile aşağıdaki eşitliğe göre tepkime verirler:

$$CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow \cdot CH_3 + HCl$$

Bu tepkime hidrojen klorür ve metil radikali ($\cdot CH_3$) oluşturur. Metil radikali diğer bir etkin tür olup, klor molekülü ile metil klorür ve bir klor atomu vermek üzere birleşir:

$$\cdot CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

Metil klorürden metilen klorürün oluşumu ve daha ileri tepkimeler de aynı yolla açıklanabilir. Gerçek mekanizma gösterilenden daha karmaşıktır. Çünkü aşağıda verildiği gibi, istenen ürüne izin vermeyen "yan tepkimeler "gerçekleşir:

$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$
$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow C_2H_6$$

Alkanlarda bir ya da daha fazla hidrojen atomunun bir halojen atomuyla yer değiştirmesiyle *alkil halojenürler* oluşur. Çok sayıda alkil halojenür arasında en çok bilinenler kloroform ($CHCl_3$), karbon tetraklorür (CCl_4), metilen klorür (CH_2Cl_2) ve klorflorhidrokarbonlardır.

Kloroform, uzun yıllar anestezik olarak kullanılan uçucu ve tatlı bir sıvıdır. Ancak, zehirli etkisi(ciğere, böbreklere ve kalbe ciddi derecede hasar verebilir) nedeniyle yerine başka bileşikler kullanılmaktadır. Karbon tetraklorür de zehirli bir bileşiktir ve kumaşlardan yağ lekelerini uzaklaştırmak için temizlik sıvısı olarak kullanılır. Metilen klorür kahvenin kafeinsiz giderilmesinde çözücü olarak ve boya çıkarıcı olarak kullanılır.

Klorflorkarbonların hazırlanması ve bu bileşiklerin stratosferdeki ozona etkisi Bölüm 20'de incelenmiştir.

Optik izomeri ilk olarak Kesim 23.4'te incelenmiştir.

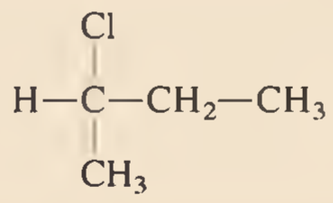
Sübstitüe Alkanların Optik İzomerliği

Animasyon
Kirallik

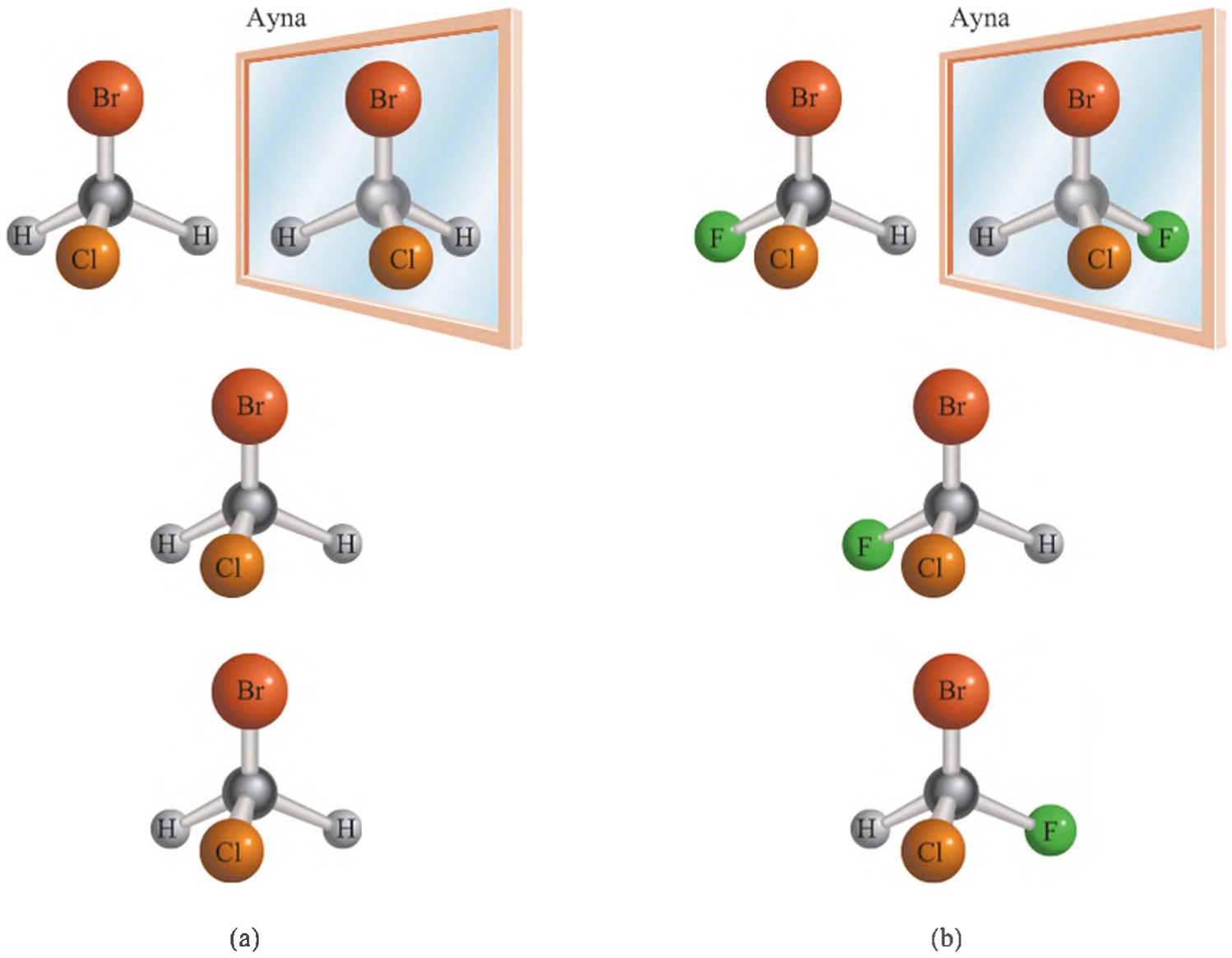
Optik izomerler, ayna görüntüleri çakışmayan bileşiklerdir. Şekil 24.3, sübstitüe metanları, CH_2ClBr ve CHFClBr ve ayna görüntülerinin üç boyutlu çizimini göstermektedir. CH_2ClBr'nin ayna görüntüleri çakışırken CHFClBr'ninkiler molekül nasıl döndürülürse döndürülsün çakışmaz. Buna göre CHFClBr molekülü kiraldır. En basit kiral moleküller, en az bir tane *asimetrik* karbon atomu-yani dört farklı atom ya da atom grubuna bağlı karbon atomu-içerirler.

Örnek 24.4

Aşağıdaki molekül kiral midir?



(Devamı)

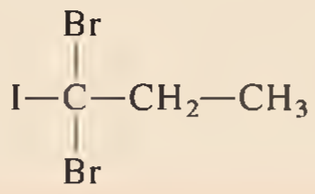


Şekil 24.3 *(a) CH_2ClBr molekülü ve ayna görüntüsü. Molekül ve ayna görüntüsü çakıştığı için, molekülün kiral olmadığı söylenir. (b) CHFClBr molekülü ve ayna görüntüsü. Molekül ve ayna görüntüsü, birini diğerine göre nasıl döndürürsek döndürelim çakışmadığı için, molekülün kiral olduğu söylenir.*

İzlenecek Yol Kirallık koşulunu hatırlayınız. Merkez karbon atomu asimetrik midir? Yani bu karbona bağlı dört farklı atom ya da grup var mıdır?

Çözüm Merkezi karbon atomuna bir hidrojen atomu, bir klor atomu, bir $—CH_3$ grubu ve bir $—CH_2—CH_3$ grubu bağlı olduğunu görüyoruz. Buna göre merkez karbon atomu asimetriktir ve molekül kiraldir.

Alıştırma Aşağıdaki molekül kiral midir?



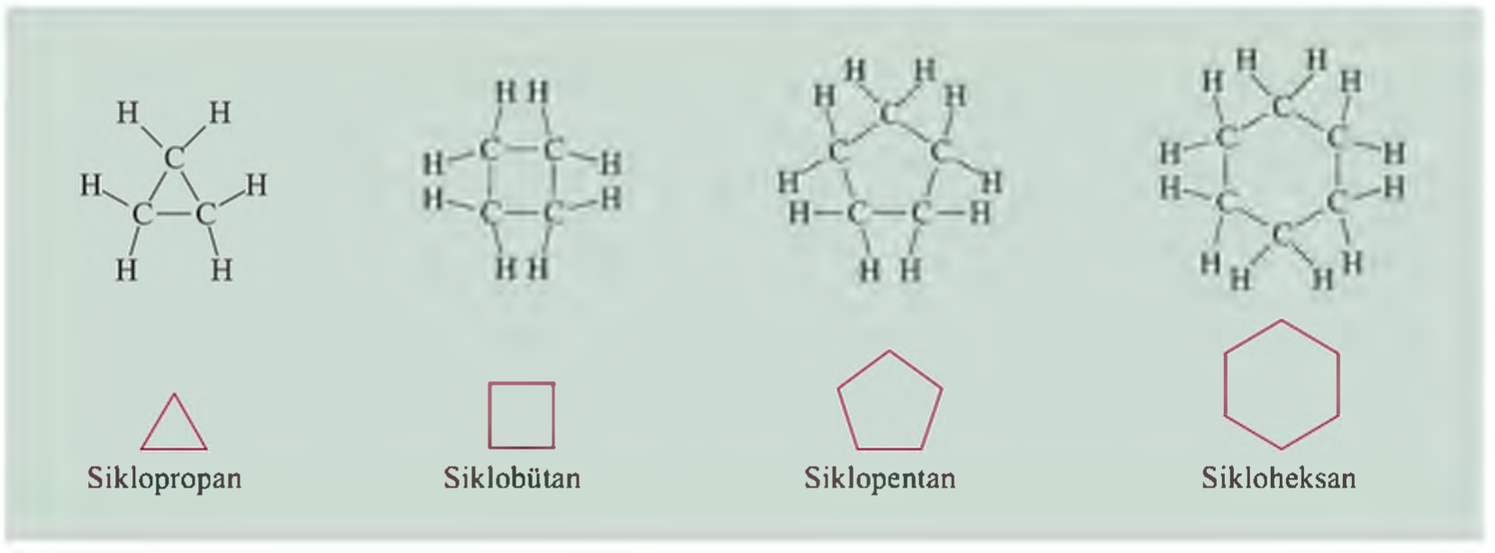
Sikloalkanlar

Karbon atomlarının bir halka oluşturduğu alkanlara ***sikloalkanlar (halkalı alkanlar)*** denir. Genel formülleri, $n = 3,4,\ldots$ olmak üzere C_nH_{2n}'dir. En basit halkalı alkan siklopropandır (C_3H_6) (Şekil 24.4). Kolesterol, testosteron ve progesteron gibi birçok biyolojik öneme sahip bileşik, bir ya da daha fazla halka içerir. Kuramsal incelemeler sikloheksanın açı gerinimi olmayan iki farklı geometride bulunabileceğini göstermiştir (Şekil 24.5). "Açı gerinimi" terimi ile bağların sp^3 melezleşmesiyle öngörülen normal geometrik biçimlerinin sıkıştırılması, gerilmesi ve kıvrılması kastedilmektedir. En kararlı geometri, *koltuk şeklidir*.

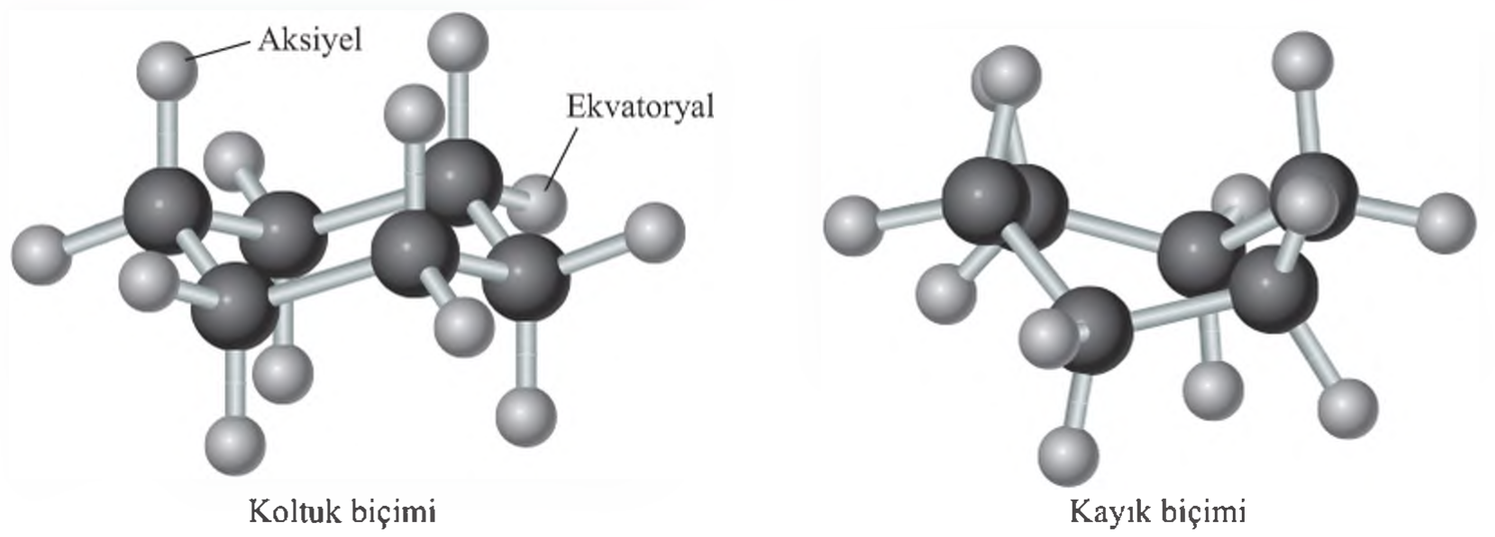
Alkenler

Alkenler (*olefinler* olarak da adlandırılır) *en az bir karbon-karbon çift bağı* içerirler. $n = 2, 3, \ldots$ olmak üzere C_nH_{2n} *genel formülüne* sahiptirler. En basit alken etilen,

Şekil 24.4 *İlk dört halkalı alkanın yapısı ve basitleştirilmiş iskelet biçimleri.*



Şekil 24.5 *Sikloheksan molekülü çeşitli biçimlerde bulunabilir. En kararlı şekil koltuk biçimidir. Daha az kararlı olan diğer şekli ise kayık biçimidir. İki tür hidrojen atomu aksivel ve ekvatoryal olarak gösterilmiştir.*



C_2H_4'tür. Bu bileşikte her ikı karbon atomu da sp^2- melezleşmiş ve çift bağ, bir sigma bağı ile bir pi bağından oluşmuştur (bak. Kesim 10.5).

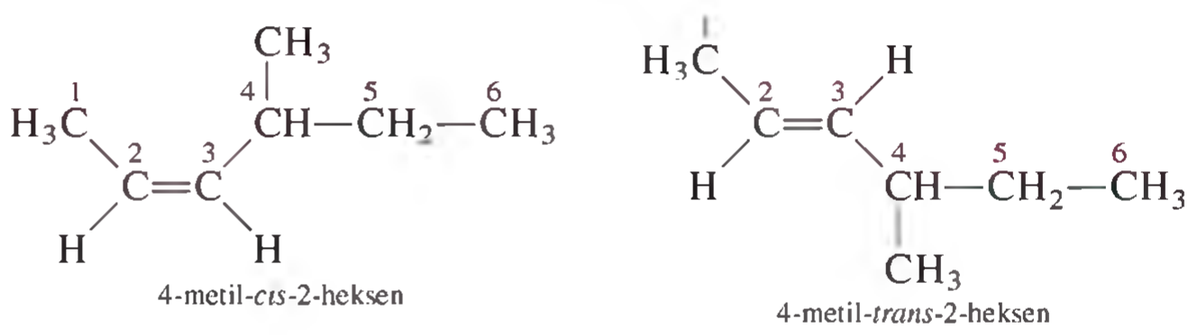
Alkenlerin Adlandırılması

Alkenlerin adlandırılmasında karbon-karbon çıft bağının yeri belirtilir. C=C bağları içeren bileşiklerin adları *–en* ile sonlanır. Alkanlarda olduğu gibi ana bileşiğin adı aşağıda gösterildiği gibi en uzun zincirdeki karbon atomlarının sayısı ile belirlenir (bak. Çizelge 24.1):



Alkenlerin adlarındaki sayılar, zincirde alkenin C=C bağının bir kısmı olan en düşük numaralı karbon atomunu gösterir. "Büten" adı en uzun zincirde dört karbon olduğu anlamına gelir. Bir geometrik izomer adlandırılıyorsa, aşağıda olduğu gibi molekülün *cis* ya da *trans* olup olmadığı belirtilmelidir.

Bu cis izomerde, iki H atomu C=C bağının aynı tarafındadır; trans izomerde, iki H atomu birbirinin çaprazındadır. Geometrik izomeri Kesim 23.4'te verilmiştir.



Alkenlerin Özellikleri ve Tepkimeleri

Etilen, organik polimerlerin (Bölüm 25'de incelenmektedir) üretiminde ve diğer birçok organik kimyasal maddenin elde edilmesinde fazla miktarlarda kullanıldığı için,

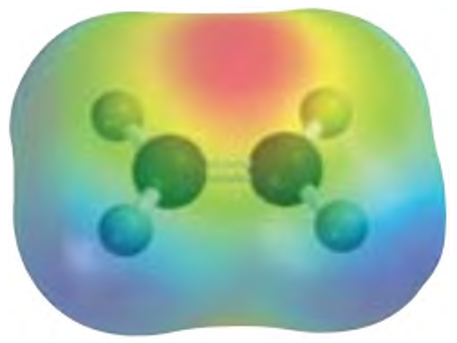
çok önemli bir bileşiktir. Etilen, endüstriyel olarak *parçalanma (kraking) işlemi* ile yani büyük bir hidrokarbonun ısıl olarak daha küçük moleküllere parçalanmasıyla elde edilir. Etan, 800°C'ye kadar ısıtıldığında aşağıdaki tepkime gerçekleşir:



$$C_2H_6(g) \xrightarrow{\text{Pt katalizör}} CH_2{=}CH_2(g) + H_2(g)$$

Diğer alkenler, alkanların daha büyük üyelerinin parçalanmasıyla elde edilebilirler.

Alkenler, *çift ya da üçlü karbon-karbon bağları içeren* ***doymamış hidrokarbonlar*** sınıfından bileşiklerdir. Doymamış hidrokarbonlar genellikle, *bir molekülün tek ürün oluşturmak üzere, bir diğer moleküle katıldığı* ***katılma tepkimeleri*** verirler. Hidrojenleme (bak.s. 963), katılma tepkimesine bir örnektir. C=C bağlarına diğer katılma tepkimeleri şunlardır:

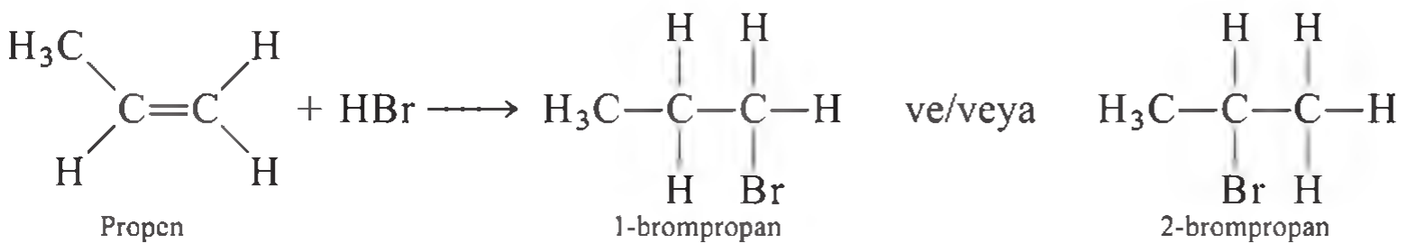


HCl ve etilen arasındaki katılma tepkimesi. Başlangıçta etkileşme HCl'in pozitif ucu (mavi) ile etilenin C=C bağının pi elektronlarının bulunduğu elektronca zengin bölgesi (kırmızı) arasındadır.

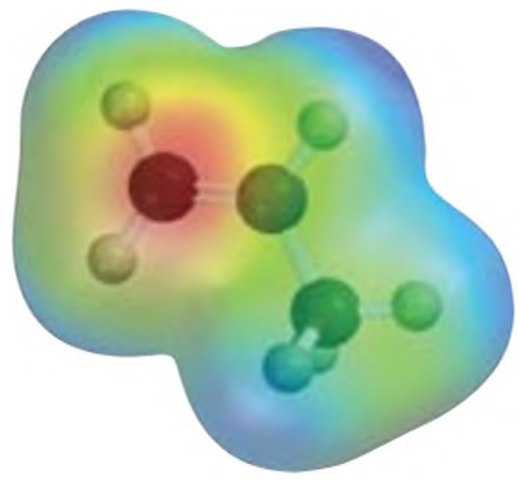
$$C_2H_4(g) + HX(g) \longrightarrow CH_3{-}CH_2X(g)$$
$$C_2H_4(g) + X_2(g) \longrightarrow CH_2X{-}CH_2X(g)$$

Burada X bir halojeni gösterir (X = Cl, Br ya da I).

Hidrojen halojenürün, propen gibi simetrik olmayan bir alkene katılması daha karmaşıktır. Bu tepkimede oluşabilecek iki ürün şöyledir:



Propen 1-brompropan 2-brompropan



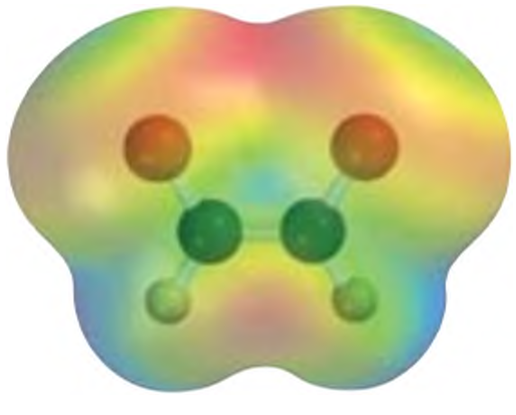
Propendeki CH_2 grubunda bulunan karbon atomu üzerinde elektron yoğunluğu daha büyüktür.

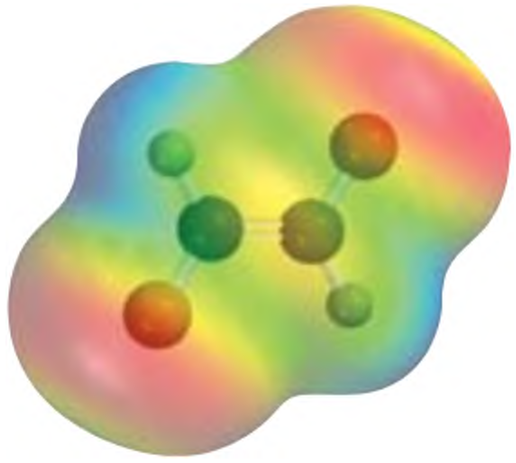
Ancak, gerçekte sadece 2-brompropan oluşur. Benzer durum simetrik olmayan maddeler ile alkenler arasındaki tüm tepkimelerde gözlenmiştir. 1871'de Rus kimyager Vladimir Markovnikov[1] bu tür katılma tepkimelerinde ürünü tahmin edebilmemize yarayan bir genelleme önermiştir. *Markovnikov[1] kuralı* olarak bilinen bu genellemeye göre; simetrik olmayan bileşiklerin(yani polar) alkenlere katılmasında, bileşiğin pozitif kısmı (genellikle hidrojen) en fazla hidrojene sahip olan karbona katılır.

Alkenlerin Geometrik İzomerleri

Etan, (C_2H_6) gibi bir bileşikte, iki metil grubu karbon-karbon tek bağı (sigma bağı) etrafında serbestçe döner. Etilen (C_2H_4) gibi karbon-karbon çift bağı içeren moleküllerde ise durum farklıdır. İki karbon atomu arasında sigma bağının yanında bir de pi bağı vardır. Karbon-karbon bağı etrafındaki dönme, sigma bağını etkilemez, fakat örtüşmüş $2p_z$ orbitallerini düzleminden saptırarak pi bağlarını kısmen ya da tamamen bozar (bak. Şekil 10.16). Bu işlem 270 kJ/mol değerinde bir enerji girişi gerektirir. Bu nedenle karbon-karbon çift bağının dönmesi önemli ölçüde kısıtlanır, fakat olanaksız değildir. Sonuç olarak karbon-karbon çift bağı içeren moleküller (yani alkenler), bir kimyasal bağ kırılmadan birbirine dönüşemeyen geometrik izomerlere sahip olabilir.

[1] Vladimir W. Markovnikov (1838–1904). Rus kimyacı. Markovnikov'un alkenlere katılma tepkimeleri ile ilgili gözlemleri ölümünden bir yıl sonra yayımlanmıştır.



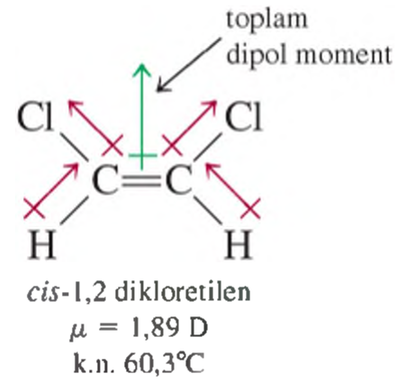


cis-dikloretilende (üstte) bağ momentleri birbirini güçlendirir ve molekül polardır. Tersi, *trans*-dikloroetilen için geçerlidir ve molekül apolardır.

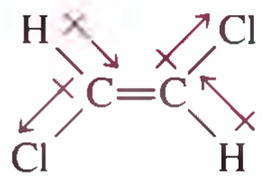


Retinada bulunan çubuk şeklindeki hücrelerin (rodopsin içeren) elektron mikroskop görüntüsü.

Dikloretilen (ClHC=CHCl) molekülü, *cis*-dikloretilen ve *trans*-dikloretilen olarak adlandırılan iki geometrik izomerden biri şeklinde bulunabilir:



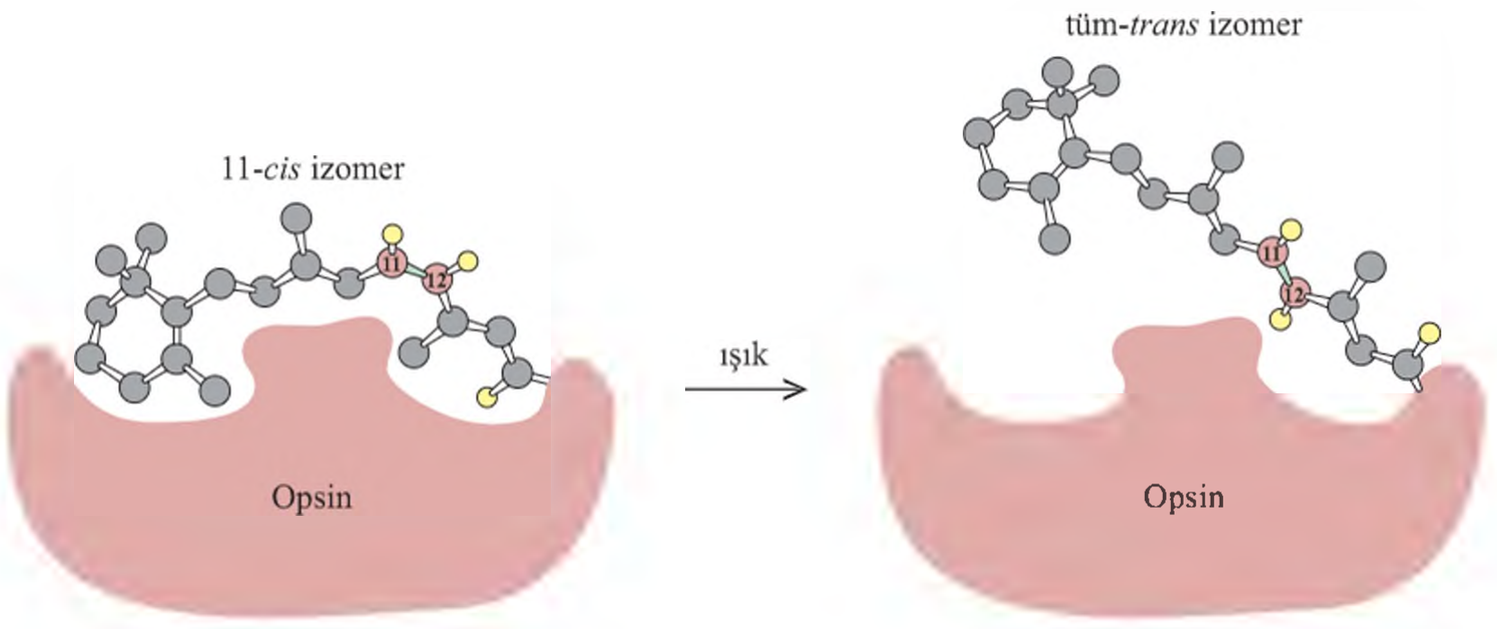
cis-1,2 dikloretilen
μ = 1,89 D
k.n. 60,3°C



trans-1,2-dikloretilen
μ = 0
k.n. 47,5°C

Burada *cis* terimi belirli iki atom ya da atom grubunun birbirine komşu olduğu, *trans* terimi ise iki atom ya da atom grubunun birbirinin karşısında yer aldığı anlamına gelir. Genellikle, cis ve *trans* izomerler tümüyle farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sahiptirler. Bir geometrik izomeri diğerine dönüştürmek için genellikle ısı ve ışık enerjisi gerekir. Bu dönüştürme işlemine, *cis- trans izomerleşmesi* ya da geometrik izomerleşme denir. Yukarıdaki veriler, geometrik izomerleri ayırt etmek için dipol moment ölçümlerinin kullanılabileceğini göstermektedir. Genelde, *cis* izomerler bir dipol moment gösterirken *trans* izomerler göstermezler.

Görme İşleminde *Cis-Trans* İzomerleşmesi. Retinada ışığa yanıt veren moleküller, 11-*cis* retinal ve opsin diye adlandırılan iki bileşenden oluşan rodopsindir (Şekil 24.6). Retinal, ışığa duyarlı bir bileşik, opsin ise bir protein molekülüdür. Görünür bölgede 11-*cis* retinal bir foton aldığında karbon-karbon pi bağları kırılır ve tüm-*trans* retinale izomerleşir. pi bağlarının kırılmasıyla, kalan karbon-karbon sigma bağı serbestçe dönerek tüm-*trans* retinale dönüşür. Bu noktada bir elektriksel güç üretilir ve beyne iletilir, bu da bir görüntü oluşturur. Tüm-*trans* retinal, opsindeki bağ oluşturma yerlerine uygun değildir ve sonunda proteinden ayrılır. Zamanla *trans* izomer bir enzimle (ışık olmadan) yeniden 11-*cis* retinale dönüştürülür, *cis*-izomerin opsine bağlanmasıyla yeniden rodopsin oluşturulur ve görme döngüsü tekrar başlayabilir.



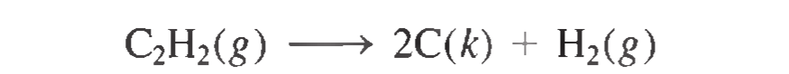
Şekil 24.6 *Görme sürecinde temel olay, rodopsindeki 11-cis retinalin tüm trans izomere dönüşmesidir. İzomerleşmenin gerçekleştiği ikili bağ, karbon- 11 ve karbon- 12 arasındadır. Basitleştirmek için hidrojen atomlarının çoğu gösterilmemiştir. Işık olmadığında bu dönüşüm ancak bin yılda bir kez gerçekleşir!*

Alkinler

Alkinler, *en az bir karbon-karbon üçlü bağı içerirler.* $n = 2, 3, \ldots$ olmak üzere, *genel formülleri* C_nH_{2n-2}'dir.

Alkinlerin Adlandırılması

C≡C içeren bileşiklerin adı *–in* ile biter. Yine, ana bileşiğin adı en uzun zincirdeki karbon atomlarının sayısı ile belirlenir (bak. Çizelge 24.1'de benzer alkan adı). Alkenlerde olduğu gibi, alkinlerin adları da karbon-karbon üçlü bağının yerini gösterir. Örneğin:



1-bütin

2-bütin

Alkinlerin Özellikleri ve Tepkimeleri

En basit alkin etin, daha çok bilinen adıyla asetilendir (C_2H_2). Asetilenin yapısı ve bağlanması Kesim 10.5'de tartışılmıştır. Asetilen, laboratuvarda kalsiyum karbür ve su arasında gerçekleşen bir tepkime ile elde edilen renksiz bir gazdır (k.n. − 84°C):

$$CaC_2(k) + 2H_2O(s) \longrightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(suda)$$

Asetilen endüstride yüksek yanma ısısından dolayı birçok önemli kullanıma sahiptir:

$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(s) \qquad \Delta H° = -2599{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Bir "oksiasetilen alevinde" yanan asetilen, yüksek yanma ısısı nedeniyle aşırı sıcak (3000°C civarında) alev oluşturur. Bu nedenle, oksiasetilen alevi metallerde kaynak yapmak için kullanılır (bak. s.259).

Asetilenin standart oluşum serbest enerjisi, alkanlardan farklı olarak pozitiftir ($\Delta G°_f = 209{,}2$ kJ/mol). Bu, molekülün kararsız (elementlerine göre) ve bozunma eğilimine sahip olduğu anlamına gelir:

$$C_2H_2(g) \longrightarrow 2C(k) + H_2(g)$$

Bu tepkime uygun bir katalizör varlığında ya da basınç altında patlama şeklinde gerçekleşir. Güvenli bir şekilde taşınabilmesi için, bu gaz aseton gibi bir organik çözücüde ve orta derecede bir basınçta çözülmelidir. Sıvı halde asetilen sarsıntıya karşı çok duyarlıdır ve yüksek derecede patlayıcıdır.

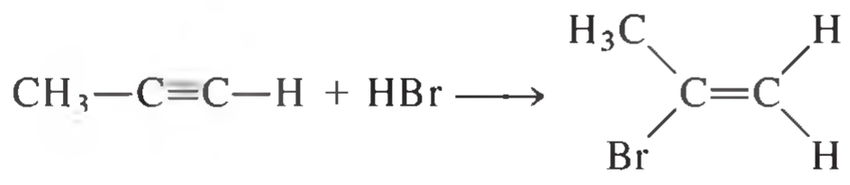
Doymamış bir hidrokarbon olan asetilen, etilen vermek üzere hidrojenlenebilir:

$$C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$$

Asetilen, hidrojen halojenürler ve halojenlerle de aşağıdaki katılma tepkimelerini verir:

$$C_2H_2(g) + HX(g) \longrightarrow CH_2{=}CHX(g)$$
$$C_2H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow CHX{=}CHX(g)$$
$$C_2H_2(g) + 2X_2(g) \longrightarrow CHX_2{-}CHX_2(g)$$

Metilasetilen (propin), $CH_3{-}C{\equiv}C{-}H$, alkin ailesinin ikinci üyesidir. Asetilenin verdiği tepkimelere benzer tepkimeler verir. Propinin katılma tepkimelerinde de Markovnikov kuralı geçerlidir:

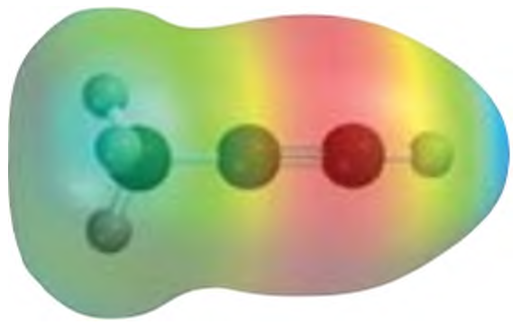


propin

2-brompropen



Kalsiyum karbürün su ile tepkimesi, alev alabilen asetilen gazını oluşturur.



Propin. Markovnikov kuralını bu molekül üzerinde açıklayabilir misiniz?

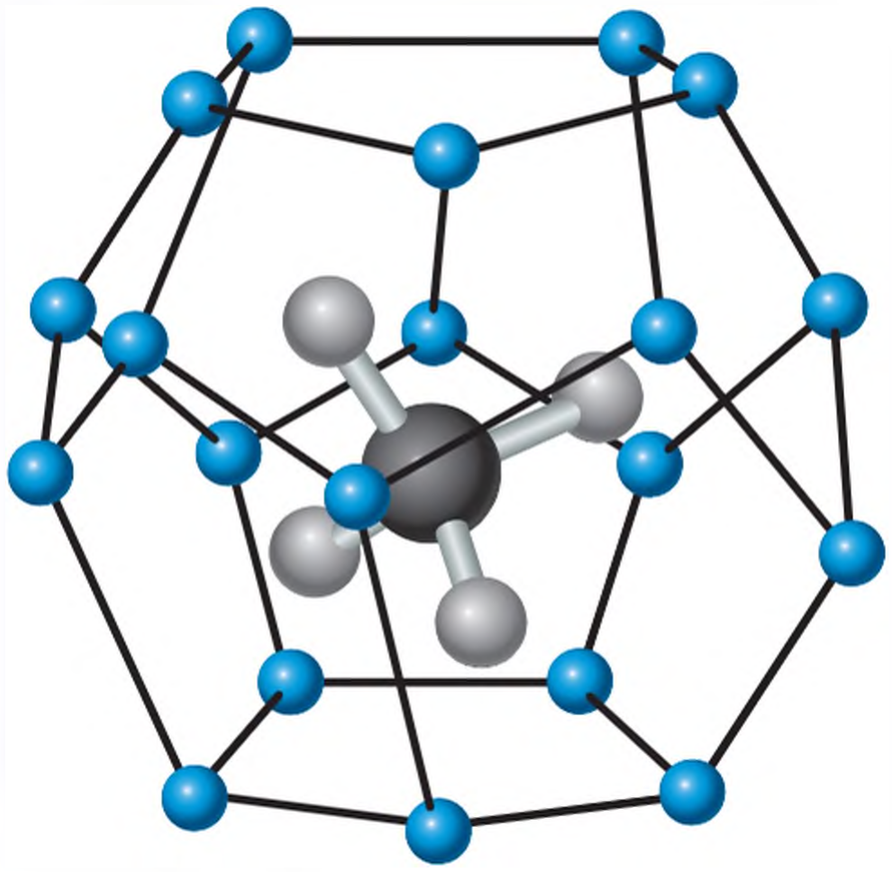
Yanan Buz

Yanan buz? Evet, böyle bir şey vardır. Yanan buz, *metan hidrat* olarak adlandırılır ve bunun Amerika'nın yıllarca enerji gereksinmesini karşılayacak miktarda olduğu bilinmektedir. Ancak bir çevre felaketine yol açmadan kazılıp çıkarılabilmesi konusunda bilim insanlarının yöntem geliştirmesi gerekmektedir.

Okyanus tabanındaki çamurlarda yaşayan bakteriler organik maddeleri tüketerek metan gazı üretirler. Yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşulları altında metan, donmuş su moleküllerince oluşturulan kristal kafeste hapsedilmiş tek tek doğalgaz moleküllerinden oluşan metan hidrata dönüşür. Metan hidrat topağı, gri bir buz küpü gibi görünür fakat yanan bir kibrite tutulursa tutuşur.

Petrol şirketleri metan hidratı, soğuk iklimlerde doğal gazın aktarılmasında yüksek basınçlı boru hatlarının kullanılmaya başlandığı 1930'lardan beri bilmektedir. Gazın boru hattına girmesinden önce, su dikkatlice uzaklaştırılmazsa metan hidrat topakları gaz akışını engelleyecektir.

Dünya okyanuslarındaki toplam metan hidrat rezervinin, yeryüzündeki tüm kömür, petrol ve doğalgazda bulunan karbon miktarının yaklaşık iki katı olan 10^{13} ton karbon içerdiği tahmin edilmektedir. Bununla birlikte metan hidratta saklı enerjinin elde edilmesi muazzam bir mühendislik mücadelesi demektir. Metan hidratın, okyanusun dip çamurunu bir arada tutan bir tür çimento gibi davrandığı sanılmaktadır. Hidrat çökeltileri ile sıkıştırma, metanın havaya salınmasına yol açan sualtı göçüklerine neden olabilir. Metan sera etkisi olan bir gaz olduğundan(bak. Kesim 20.5) bu olay çevre için ciddi sonuçlara neden olabilir. Bilim insanları, metan hidratın ani salınımının yaklaşık 10 000 yıl önceki son buzul çağının sonunu hızlandırabileceği üzerinde tartışmaktadır. Büyük kıta örtüsünün buzulları eridikçe, küresel deniz seviyeleri 90 metreden daha fazla yükselebilir ve hidrat birikintileri açısından zengin olan Kuzey Kutbu (Arktik) bölgesi suya gömülebilir. Nispeten sıcak olan okyanus suyu, hidratları eriterek küresel ısınmaya yol açabilecek olan büyük miktarlarda metan gazı açığa çıkarabilir..



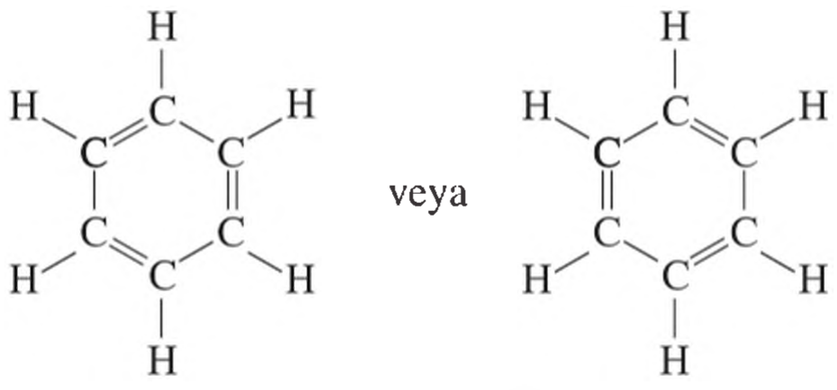
Metan hidrat. Hidrojen bağları ile biraraya gelen, donmuş su moleküllerince oluşturulan kristal kafeste (mavi küreler), metan molekülleri hapsedilmiştir.

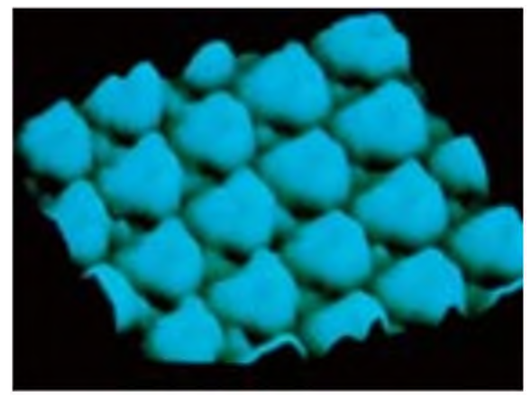


Havada yanan metan hidrat.

24.3 Aromatik Hidrokarbonlar

Benzen (C_6H_6), büyük organik bileşik ailesinin ana bileşiğidir ve 1826'da Micheal Faraday tarafından keşfedilmiştir. Sonraki 40 yıl boyunca kimyacılar, benzenin molekül yapısını aydınlatmakla meşgul olmuşlardır. Molekülde az sayıda atom olmasına rağmen, karbonun dörtlü bağ oluşturma özelliğine uygun benzen yapısını gösterecek çok az yol vardır. Bununla birlikte önerilen yapıların çoğu benzenin bilinen özelliklerini açıklayamadığı için geri çekilmiştir. Sonunda 1865'te August Kekule[1], benzen molekülünün altı karbon atomundan oluşan halkalı bir bileşik şeklinde, halkalı yapı ile gösterilebileceği sonucuna ulaşmıştır:





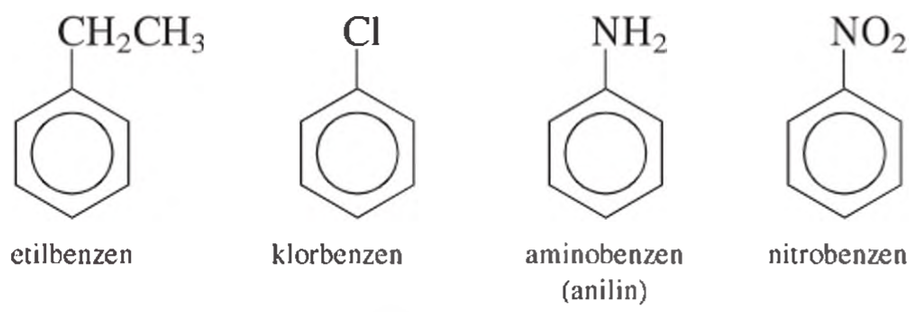
Benzen moleküllerinin halkalı yapısını açıkça gösteren bir elektron mikroskop görüntüsü.

Kesim 9.8'de gördüğümüz gibi, benzenin özellikleri en iyi şekilde yukarıdaki rezonans yapıları ile gösterilebilir. Benzenin özellikleri delokalize molekül orbitalleriyle açıklanabilir (bak. s.454):

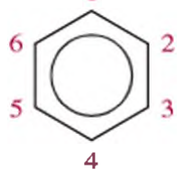


Aromatik Bileşiklerin Adlandırılması

Monosübstitüe benzenlerin, yani bir H atomu ile başka bir atom ya da grubun yer değiştirdiği benzenlerin adlandırması, aşağıda gösterildiği gibi oldukça basittir:

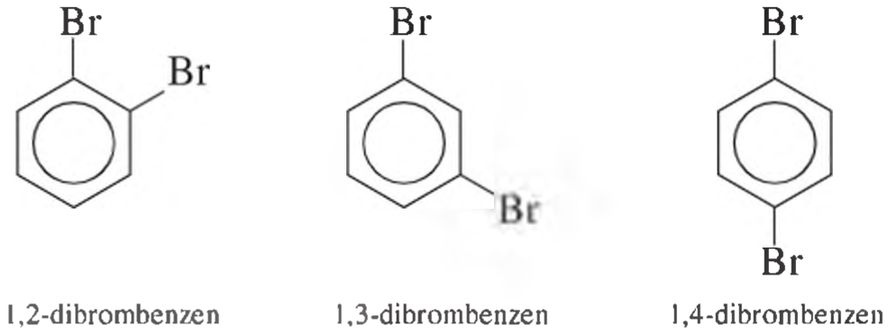


Eğer birden fazla sübstitüent varsa, ikinci grubun yerinin birinciye göre belirtilmesi gerekir. Bunu yapmanın sistematik yolu karbon atomlarını aşağıdaki gibi numaralandırmaktır:



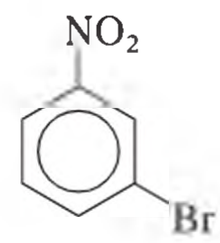
[1] August Kekule (1829–1896). Alman kimyacı. Kekule, kimyaya ilgi duymadan önce mimarlık öğrencisiydi. Dans eden yılanların kendi kuyruklarını ısırdığı bir rüyadan sonra benzen molekülünün yapısının esrarını çözdüğü söylenmektedir. Kekule'nin çalışması, birçokları tarafından ondokuzuncu yüzyılda kuramsal organik kimyanın parlak bir başarısı olarak kabul edilir.

Üç farklı dibrombenzen olabilir:



1,2-dibrombenzen (*o*-dibrombenzen) | 1,3-dibrombenzen (*m*-dibrombenzen) | 1,4-dibrombenzen (*p*-dibrombenzen)

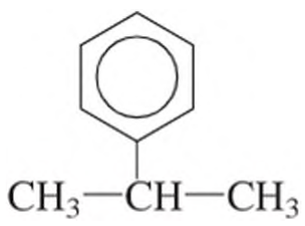
o-(*orto*), *m*-(*meta*) ve *p*-(*para*) önekleri, yukarıda dibrombenzende gösterildiği gibi, bağlı grubun göreceli yerlerini belirtmek için de kullanılır. İki farklı sübstitüe gruba sahip bileşikler, buna göre adlandırılır. Buna göre aşağıdaki bileşik:



3-bromnitrobenzen, ya da m-bromnitrobenzen olarak adlandırılır.

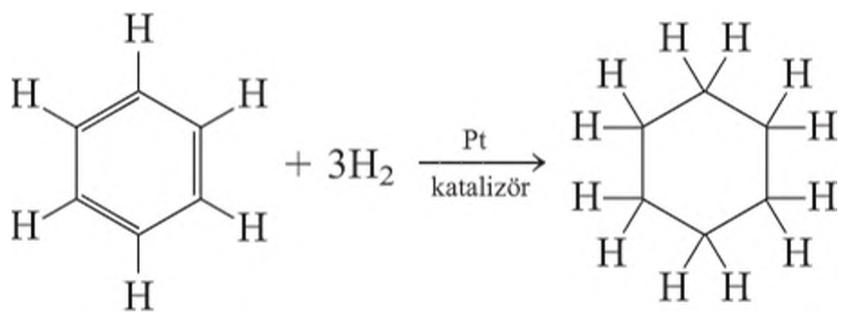
Benzenden bir hidrojen çıkarılmasıyla oluşan gruba *fenil* grubu denir. Buna göre aşağıdaki bileşik 2-fenilpropandır:

Bu bileşik izopropil benzen olarak da adlandırılır (bak.Çizelge 24.2).



Aromatik Bileşiklerin Özellikleri ve Tepkimeleri

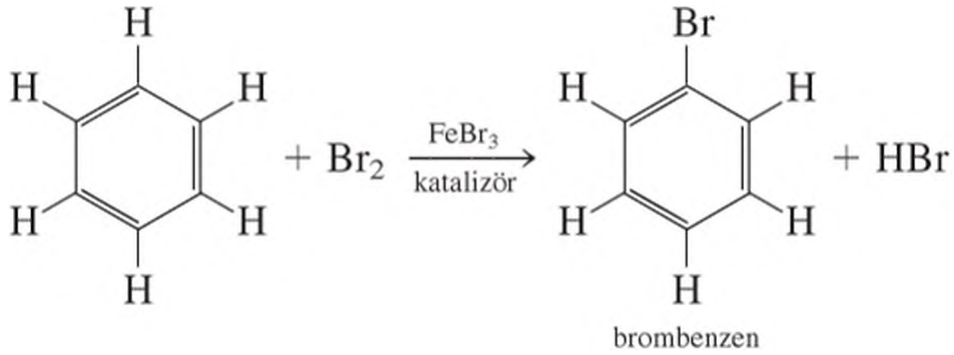
Benzen, başlıca petrolden ve kömür katranından elde edilen renksiz ve yanıcı bir sıvıdır. Benzenin belki de en dikkat çeken kimyasal özelliği tepkimeye pek yatkın olmamasıdır. Asetilenle aynı kaba formüle sahip (CH) ve yüksek derecede doymamış olmasına karşın, tepkimeye yatkınlığı hem etilen, hem de asetilenden çok daha azdır. Benzenin kararlılığı, elektronların delokalize olmasından kaynaklanmaktadır. Gerçekte benzen hidrojenlenebilir, ancak bu çok zor gerçekleşir. Aşağıdaki tepkime, alkenlerdeki benzer tepkimelere göre önemli derecede daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilebilir:



siklohcksan

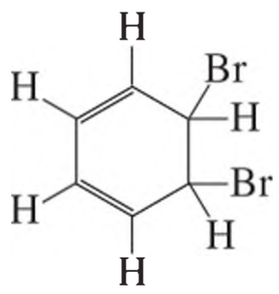
C=C'deki pi bağı daha kolay kırıldığından, daha önce alkenlerin halojenlerle katılma ürünleri oluşturmak üzere kolayca tepkime verdiklerini görmüştük. Benzenin halojenlerle verdiği en yaygın tepkimeler, *bir atom ya da atomlar grubunun diğer bir*

moleküldeki bir atom ya da atomlar grubu ile yer değiştirdiği ***yerdeğiştirme tepkimeleri***dir. Örneğin:



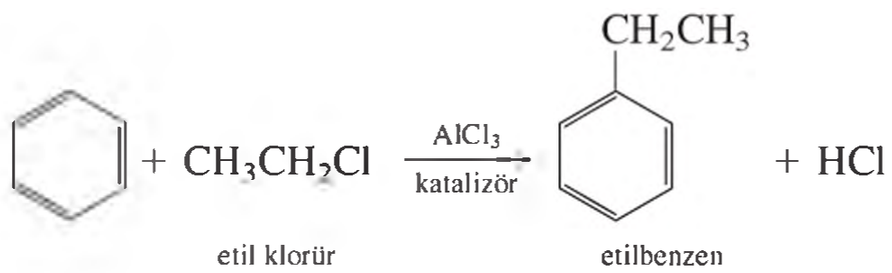
brombenzen

Eğer bu tepkime katılma tepkimesi olsaydı, üründe elektron delokalizasyonu aşağıdaki gibi yok olacaktı,



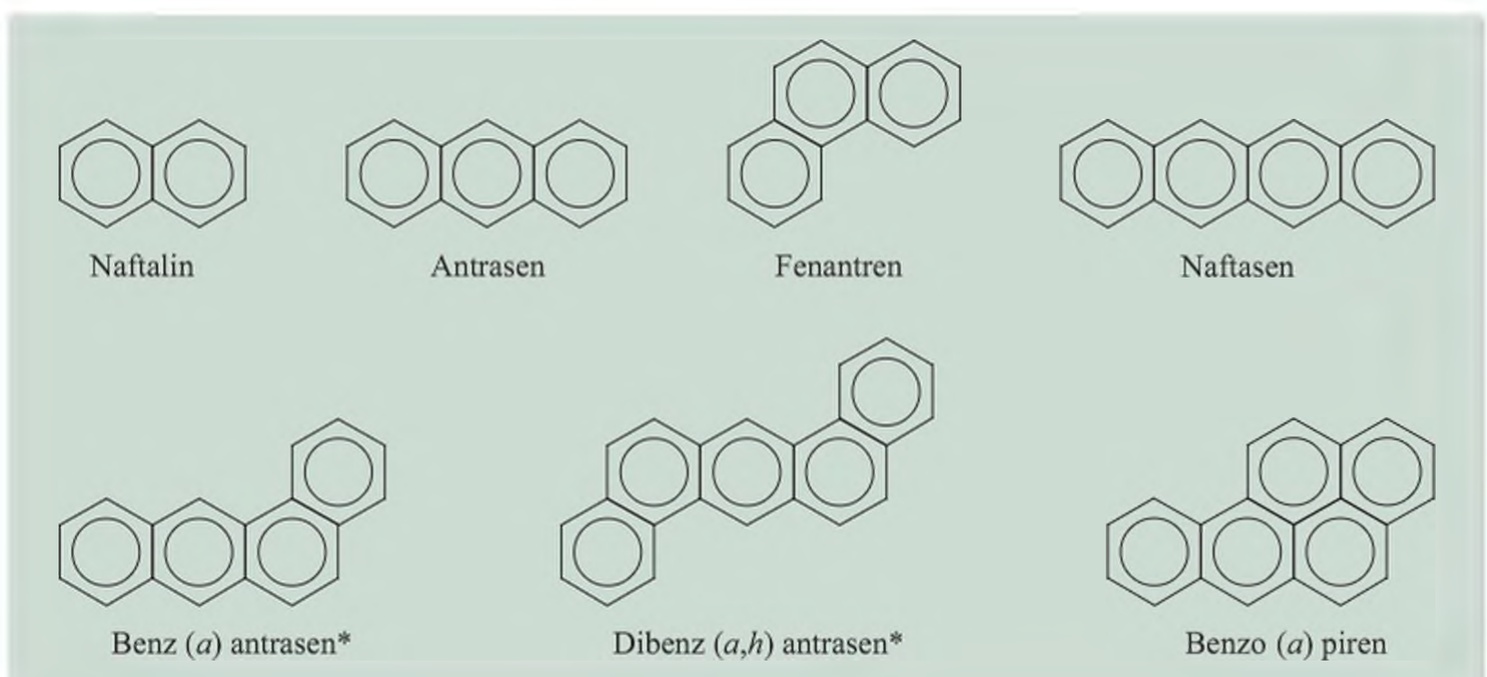
ve molekül yukarıda görüldüğü gibi aromatik özelliğini kaybedecekti.

Benzenin bir alkil halojenürle, $AlCl_3$ katalizörlüğünde tepkimeye girmesi sağlanarak, halkaya alkil grupları sokulabilir:



etil klorür etilbenzen

Benzen halkalarının birbirine kaynaştırılmasıyla çok sayıda yeni bileşik oluşturulabilir. Bu *çok halkalı* aromatik hidrokarbonların bazıları Şekil 24.7'de gösterilmiştir. Bu bileşiklerden en çok bilineni güveye karşı kullanılan naftalindir. Bunlar ve benzer diğer birçok bileşik kömür katranında bulunur. Çok sayıda halka içeren bileşiklerden bazıları güçlü kanserojen maddelerdir. Bu maddeler insanlarda ve hayvanlarda kansere neden olurlar.

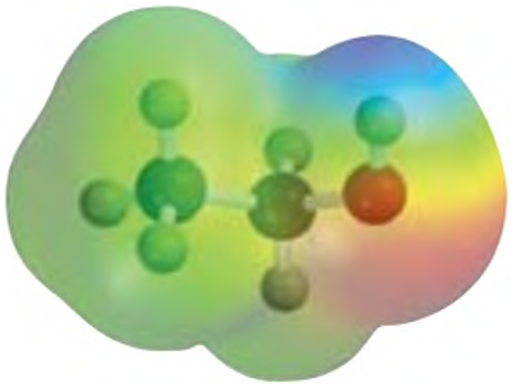


Şekil 24.7 *Bazı polisiklik (çok halkalı) aromatik hidrokarbonlar.* ile gösterilen bileşikler, güçlü kanserojen maddelerdir. Doğada çok sayıda bu tür bileşikler vardır.*

24.4 İşlevsel Grupların Kimyası

Şımdı ana bileşiklerin tepkimelerinin çoğundan sorumlu olan grupları, yanı organik işlevsel grupları derinlemesine inceleyeceğiz. Özellikle de, oksijen ve azot içeren bileşiklere odaklanacağız.

Alkoller



C_2H_5OH

Bütün ***alkoller,*** *hidroksil* işlevsel *grubunu, —OH* içerirler. Bazı yaygın alkoller Şekil 24.8'de gösterilmiştir. Şimdiye kadar en çok bilineni etil alkol ya da etanoldür. Etil alkol, şeker ya da nişastanın mayalanması ile biyolojik olarak üretilir. Oksijensiz ortamda bakteri kültüründe ya da mayada bulunan enzimler tepkimeyi hızlandırır:

$$C_6H_{12}O_6(suda) \xrightarrow{\text{enzim}} \underset{\text{etanol}}{2CH_3CH_2OH(suda)} + 2CO_2(g)$$

Bu tepkime enerji açığa çıkarır ve bu enerji mikroorganizmaların çoğalması ve diğer işlevleri için kullanılır.

Ticari olarak etanol, 280°C ve 300 atm'de etilen ile suyun birleştiği bir katılma tepkimesiyle elde edilir:

$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g) \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH(g)$$

Etanol, organik bileşikler için çözücü olarak kullanılır. Ayrıca boyaların. yapay ilaçların. kozmetiklerin ve patlayıcıların üretiminde başlangıç maddesi olarak sayısız uygulamalara sahiptir. Yine alkollü içeceklerin de bir bileşenidir. Etanol, zehirli olmayan (daha doğrusu en az zehirli olan) düz zincirli bir alkoldür; vücudumuz etanolü asetaldehite yükseltgeyerek özümseyen ve *alkol dehidrojenaz* olarak adlandırılan bir enzim üretir:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{alkol dehidrojenaz}} \underset{\text{asetaldehit}}{CH_3CHO} + H_2$$

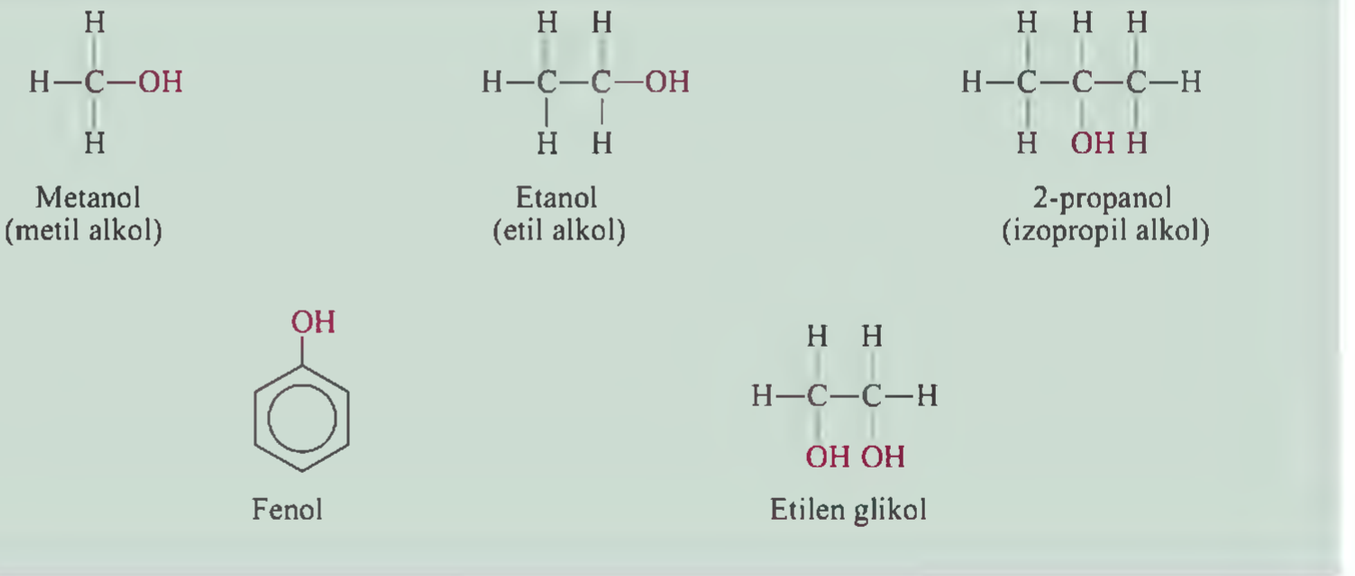
Bu eşitlik, gerçekte oluşan tepkimenin basitleştirilmiş bir şeklidir. Hidrojen atomları başka moleküller tarafından alınır ve hidrojen çıkışı olmaz.

Sayfa 144'deki Kimya İşbaşında'ya bakınız.

Etanol. asitlendirilmiş dikromat gibi inorganik yükseltgenler tarafından asetaldehit ve asetik asite de yükseltgenebilir:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7^{2-}} CH_3CHO \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7^{2-}} CH_3COOH$$

Şekil 24.8 *Yaygın alkoller. Tüm bileşiklerin OH grubu taşıdığına dikkat ediniz. Fenolün özellikleri alifatik alkollerinkinden tamamen farklıdır.*



Etanol bir alkandan (etan) türetildiği için düz zincirli bir alkoldür. En basit düz zincirli alkol metanoldür (CH_3OH). *Odun alkolü* olarak adlandırılır. Bir zamanlar odunun kuru kuruya damıtılmasıyla elde edilmiştir. Günümüzde, endüstriyel olarak yüksek sıcaklık ve basınçta karbon monoksit ve moleküler hidrojenin tepkimesiyle elde edilmektedir:

$$CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow[\text{katalizör}]{Fe_2O_3} \underset{\text{metanol}}{CH_3OH(s)}$$

Metanol çok zehirlidir. Yalnızca birkaç mililitre yutulması bulantı ve körlüğe neden olabilir. Endüstriyel olarak kullanılacak olan etanol, insanların içmesini engellemek için genellikle metanolle karıştırılır. Metanol ya da diğer zehirli bileşikler içeren etanol, *denature alkol* olarak adlandırılır.

Alkoller çok zayıf asit özelliği gösterirler. NaOH gibi güçlü bazlarla tepkime vermezler. Alkali metaller alkollerle hidrojen vermek üzere tepkimeye girerler:

$$2CH_3OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{sodyum metoksit}}{2CH_3ONa} + H_2$$

Bununla birlikte yukarıdaki tepkime, Na ve su arasındaki aşağıdaki tepkimeden daha az şiddetlidir:

$$2H_2O + 2Na \longrightarrow 2NaOH + H_2$$



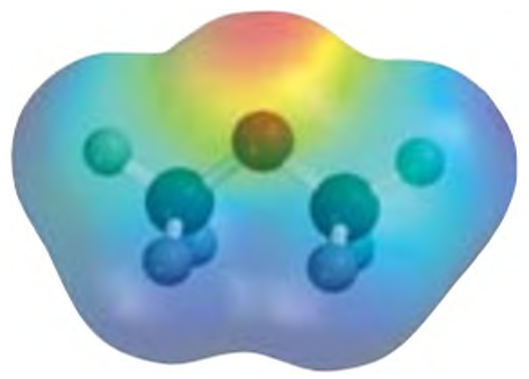
Alkoller, sodyum metali ile sudan daha yavaş tepkime verirler.

Diğer bilindik düz zincirli iki alkol, genellikle tuvalet ispirtosu olarak bilinen 2-propanol (ya da izopropil alkol) ve antifriz (donmayı önleyici) olarak kullanılan etilen glikoldür. Etilen glikol, iki —OH grubuna sahiptir ve su molekülleriyle yalnızca bir —OH grubuna sahip olan bileşiklerden daha etkin bir şekilde hidrojen bağları oluşturur (bak. Şekil 25.8). Çoğu alkoller, özellikle de düşük mol kütleliler, kolayca alev alabilirler.

Eterler

Eterler. *R ve R′ bir hidrokarbon grubu (düz zincirli ya da aromatik) olmak üzere R—O—R′ bağlanmasına sahiptirler.* Eterler, bir alkoksit (RO iyonu içeren) ve bir alkil halojenür arasındaki tepkimeyle oluşurlar:

$$\underset{\text{sodyum metoksit}}{NaOCH_3} + \underset{\text{metil bromür}}{CH_3Br} \longrightarrow \underset{\text{dimetil eter}}{CH_3OCH_3} + NaBr$$



CH_3OCH_3

Dietil eter, endüstriyel ölçekte etanolün 140°C'de sülfürik asitle ısıtılmasıyla elde edilir:

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

Bu tepkime, *iki molekülden genellikle su gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla* karakterize edilen ***kondensasyon tepkimesine*** bir örnektir.

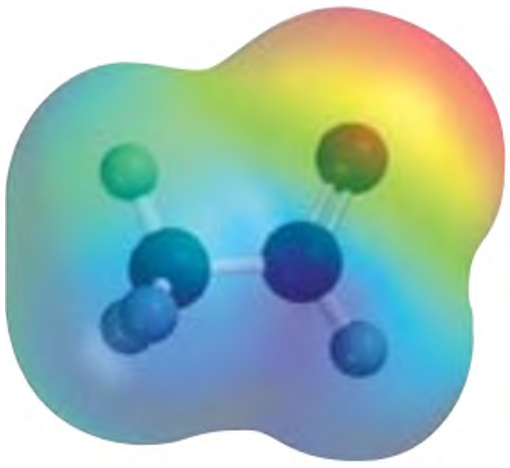
Eterler de alkoller gibi çok kolay alev alabilirler. Havada bırakıldıklarında yavaşça patlayıcı peroksitler oluşturmaya eğilimlidirler:

$$\underset{\text{dietil}}{C_2H_5OC_2H_5} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{1-etoksifenil hidroperoksit}}{C_2H_5O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-O-O-H}$$

Peroksitler —O—O— bağı içerirler ve en basit peroksit, hidrojen peroksittir, H_2O_2. Genelde "eter" olarak bilinen dietil eter uzun yıllardan beri anestezik olarak kullanılmaktadır. Dietil eter, merkezi sinir sisteminin etkinliğini baskılayarak bilinçsizlik oluşturur. Dietil eterin en büyük olumsuz yanı, solunum yollarını tahriş etmesi ve anesteziden sonra bulantı ve kusma oluşturmasıdır. Şu anda, nispeten yan etkisi olmayan "Neotil" ya da metal propil eter, $CH_3OCH_2CH_2CH_3$, anestezik olarak tercih edilmektedir.

Aldehitler ve Ketonlar

Ilımlı yükseltgeme koşullarında, alkollerin aldehit ve ketonlara dönüştürülmesi mümkündür:



CH_3CHO

$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2C{=}O + H_2O$$

formaldehit

$$C_2H_5OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ \quad C{=}O \\ \diagup \\ H \end{matrix} + H_2O$$

asetaldehit

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ \quad C{=}O \\ \diagup \\ H_3C \end{matrix} + H_2O$$

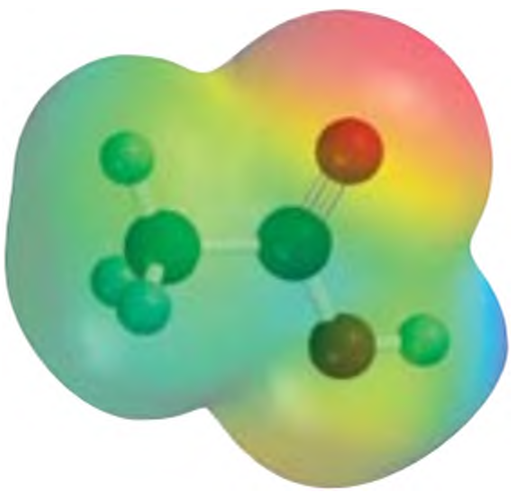
aseton

Bu bileşiklerde işlevsel grup *karbonil grubudur*, $\rangle C{=}O$. ***Aldehitte**, karbonil grubundaki karbona en az bir hidrojen atomu bağlıdır.* ***Keton**da ise karbonil grubundaki karbon atomu iki hidrokarbon grubuna bağlıdır.*

En basit aldehit olan formaldehit ($H_2C{=}O$) polimerleşme eğilimindedir. Yani, moleküller büyük mol kütleli bir bileşik oluşturmak üzere birleşirler. Bu tepkime büyük miktarda ısı açığa çıkarır ve sıkça patlama şeklinde olur. Bu nedenle formaldehit genellikle sulu çözelti şeklinde (derişimi düşürmek için) hazırlanır ve depolanır. Bu hoş kokulu olmayan sıvı, polimer endüstrisinde başlangıç maddesi olarak(bak. Bölüm 25), laboratuvarda ise hayvan patolojik örneklerin bozulmasını önlemek amacıyla kullanılır. Sinnamik aldehit gibi daha büyük mol kütlesine sahip aldehitlerin hoş kokulu olması ilginçtir ve bunlar parfüm üretiminde kullanılır.

Sinnamik aldehit, tarçına özgün kokusunu verir.

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C(=O)H$$



CH_3COOH

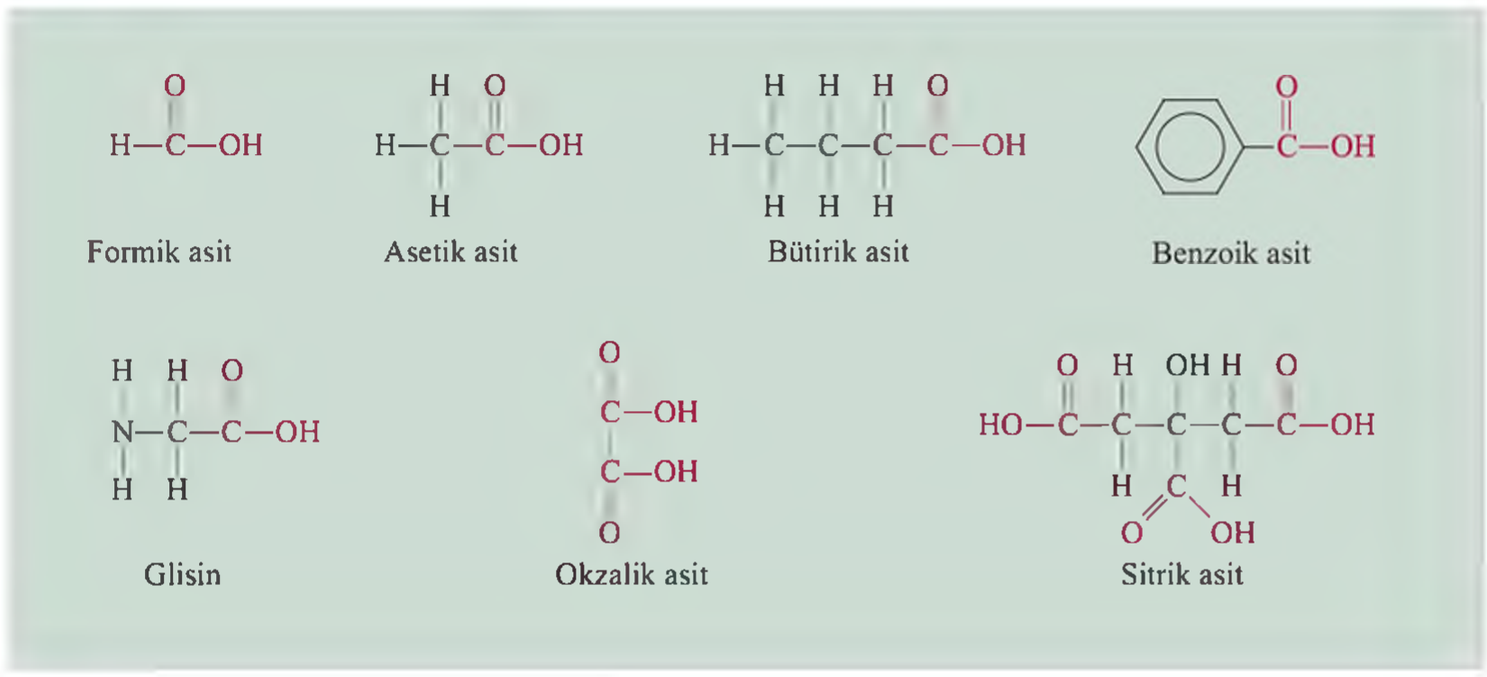
Ketonlar genellikle aldehitlerden daha az etkindir.

En basit keton olan aseton hoş kokulu bir sıvıdır başlıca, organik bileşikler için çözücü olarak ve tırnak cilasını çıkarmak için kullanılır.

Karboksilli Asitler

Alkoller ve aldehitler uygun koşullarda *karboksil grubu, —COOH* içeren ***karboksilli asitlere*** yükseltgenirler:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$
$$CH_3CHO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3COOH$$



Şekil 24.9 *Bazı yaygın karboksilli asitler. Hepsinin COOH grubu taşıdığına dikkat ediniz. (Glisin, proteinlerde bulunan amino asitlerden biridir.)*

Bu tepkimeler o kadar kolay gerçekleşir ki, örneğin şarap depolanırken havadaki oksijenden korunması gerekir. Aksi takdirde çok kısa sürede asetik asit oluşumu nedeniyle, sirkeye dönüştür. Şekil 24.9'da çok bilinen bazı karboksilli asitlerin yapıları gösterilmiştir.

Şarapta etanolün asetik aside yükseltgenmesi enzimlerle katalizlenir.

Karboksilli asitler doğada çok yaygındır. Bitki ve hayvanlar aleminde bulunurlar. Protein moleküllerinin tamamı, amino grubu ($—NH_2$) ve karboksil grubu (—COOH) içeren özel bir tür karboksilli asit olan amino asitlerden oluşur.

HCl, HNO_3 ve H_2SO_4 gibi inorganik asitlerden farklı olarak, karboksilli asitler genellikle zayıf asitlerdir. Alkollerle hoş kokulu esterleri vermek üzere tepkimeye girerler:

$$\underset{\text{asetik asit}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etonol}}{HOCH_2CH_3} \longrightarrow \underset{\text{etil asetat}}{CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—CH_2CH_3} + H_2O$$

Bu bir kondensasyon tepkimesidir.

Karboksilli asitlerin diğer yaygın tepkimeleri ise nötürleşme tepkimeleridir:

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Diğerleri ise asetil klorür gibi asit halojenürlerin oluşum tepkimeleridir:

$$CH_3COOH + PCl_5 \longrightarrow \underset{\substack{\text{asetil}\\\text{klorür}}}{CH_3COCl} + HCl + \underset{\substack{\text{fosforil}\\\text{klorür}}}{POCl_3}$$

Asit halojenürler, diğer birçok organik bileşiklerin elde edilmesinde kullanılan etkin bileşiklerdir. $SiCl_4$ gibi birçok ametal halojenürlere çok benzer şekilde hidroliz olurlar:

$$CH_3COCl(s) + H_2O(s) \longrightarrow CH_3COOH(\textit{suda}) + HCl(g)$$
$$SiCl_4(s) + 3H_2O(s) \longrightarrow \underset{\text{silisik asit}}{H_2SiO_3(k)} + 4HCl(g)$$



Meyvelerin kokusu büyük oranda, içerdikleri ester bileşiklerinden kaynaklanır.

Esterler

Esterlerin *genel formülleri R'COOR'dir. Burada R' bir H ya da hidrokarbon grubu olabilir. R* ise *bir hidrokarbon grubudur.* Esterler parfümlerin üretiminde, şekerleme ve alkolsüz içecek endüstrisinde lezzetlendirici olarak kullanılır. Birçok meyve, kendine özgü koku ve lezzeti küçük miktarlardaki ester varlığına borçludur. Örneğin muz; 3-metilbütil asetat ($CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$], portakal; oktil asetat ($CH_3COOC_8H_{17}$) ve elma; metil bütirat ($CH_3CH_2CH_2COOCH_3$) içerir.

Esterlerdeki işlevsel grup, —COOR grubudur. Esterler, HCl gibi bir asit katalizörün varlığında su ile karboksilli asit ve alkol oluşturmak üzere hidroliz olurlar. Örneğin, etil asetat asitli çözeltide aşağıdaki gibi hidroliz olur:

$$\underset{\text{etil asetat}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{asetik asit}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

Bu tepkime, önemli oranda gerçekleşen ters tepkime nedeniyle tamamlanamaz. Yani, alkol ve asitten ester oluşur. Öte yandan hidrolizde NaOH çözeltisi kullanıldığında sodyum asetat, etanolle tepkimeye girmez ve bu tepkime soldan sağa doğru tamamlanır:

$$\underset{\text{etil asetat}}{CH_3COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{sodyum asetat}}{CH_3COO^- Na^+} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

Bu nedenle, ester hidrolizi genellikle bazik çözeltide yürütülür. NaOH'ın katalizör olarak davranmaktan ziyade tepkimeyle harcandığına dikkat etmek gerekir. ***Sabunlaşma*** terimi ilk olarak, yağ asidi esterlerinin sabun molekülleri (sodyum stearat) oluşturmak üzere bazık ortamda hidrolizini tanımlamak için kullanılmıştır:

$$\underset{\text{etil stearat}}{C_{17}H_{35}COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{sodyum stearat}}{C_{17}H_{35}COO^- Na^-} + C_2H_5OH$$

Sabun etkisi sayfa 550'de incelenmiştir.

Günümüzde sabunlaşma, *herhangi bir esterin bazik ortamda hidrolizi için kullanılan genel bir terim* olmuştur.

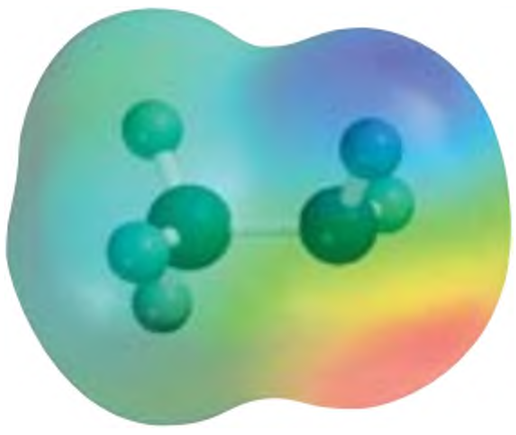
Aminler

Aminler, *R_3N genel formülüne sahip organik bazlardır. Burada R, H ya da bir hidrokarbon grubu* olabilir. Amonyakla olduğu gibi aminler su ile tepkimeye girerler:

$$RNH_2 + H_2O \longrightarrow RNH_3^+ + OH^-$$

burada R bir hidrokarbon grubunu temsil eder. Tüm bazlar gibi aminler de asitlerle tepkimeye girdiklerinde tuzları oluştururlar:

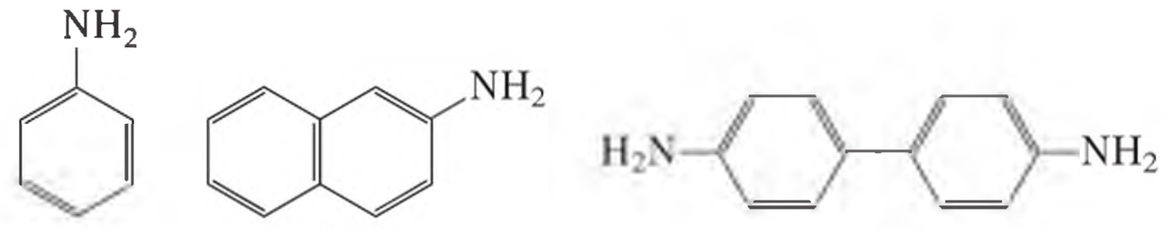
$$\underset{\text{metilamin}}{CH_3CH_2NH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\substack{\text{metilamonyum}\\ \text{klorür}}}{CH_3CH_2NH_3^+ Cl^-}$$



CH_3NH_2

Bu tuzlar genelde renksiz ve kokusuz katılardır.

Aromatik aminler, başlıca boyaların üretiminde kullanılır. En basit aromatik amin olan anilin, zehirli bir bileşiktir; 2-naftilamin ve benzidin gibi diğer birçok aromatik amin olası kanser yapıcılardır:



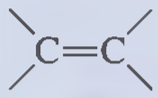
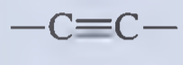
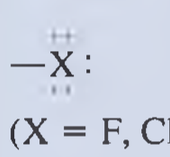
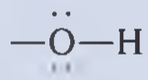
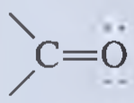
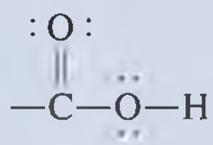
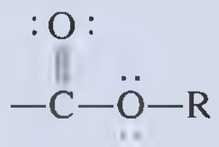
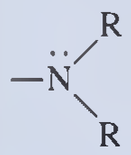
anilin 2-naftilamin benzidin

İşlevsel Grupların Özeti

C═C ve C≡C gruplarını da içeren, en çok bilinen işlevsel gruplar Çizelge 24.4'te özetlenmiştir. Organik bileşikler genellikle birden fazla işlevsel grup içerirler. Bir bileşiğin kimyasal tepkimeye yatkınlığı çoğu kez yapısında bulunan işlevsel grupların sayısı ve türü ile belirlenir.

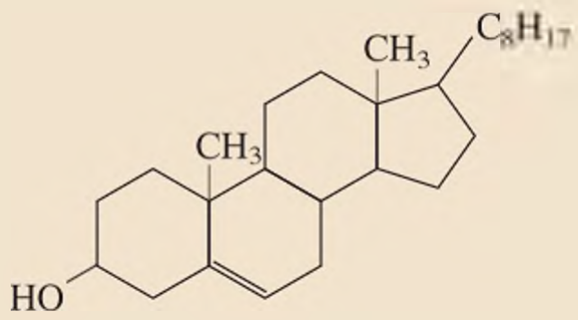
Örnek 24.5, tepkimelerin tahmin edilmesinde işlevsel grupların nasıl kullanılacağını göstermektedir.

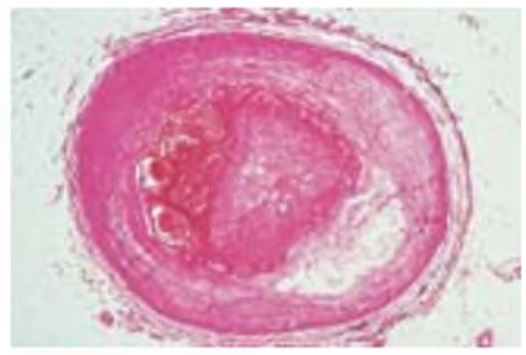
Çizelge 24.4 Önemli İşlevsel Gruplar ve Tepkimeleri

İşlevsel Grup	Adı	Tipik Tepkimeleri
	Karbon-karbon ikili bağı	Hidrojen, hidrojen halojenürler ve su ile katılma tepkimeleri; alkanları oluşturmak üzere hidrojenlenme tepkimeleri
	Karbon-karbon üçlü bağı	Halojenler ve hidrojen halojenürlerle katılma tepkimeleri; alken ve alkanları oluşturmak üzere hidrojenlenme tepkimeleri
 (X = F, Cl, Br, I)	Halojen	Yer değiştirme tepkimeleri: $CH_3CH_2Br + KI \longrightarrow CH_3CH_2I + KBr$
	Hidroksil	Karboksilli asitlerle esterleşme (ester oluşumu) tepkimeleri; aldehit, keton ve karboksilli asitlere yükseltgenme
	Karbonil	Alkol oluşturmak üzere indirgenme; aldehitlerin karboksilli asitlere yükseltgenmesi
	Karboksil	Alkollerle esterleşme; fosfor pentaklorür ile asit klorurleri oluşturma tepkimesi
 (R = hidrokarbon)	Ester	Asitler ve alkolleri oluşturmak üzere hidrolizlenme
 (R = H veya hidrokarbon)	Amin	Asitlerle amonyum tuzları oluşturma

Örnek 24.5

Kolesterol safra kesesi taşının ana bileşenidir ve kandaki yüksek kolesterol düzeyinin bazı kalp hastalıklarına neden olduğu sanılmaktadır. Bileşiğin aşağıda gösterilen yapısına bakarak: (a) Br_2 (b) H_2 (Pt katalizör varlığında) (c) CH_3COOH ile vereceği tepkimeleri tahmin ediniz.





Kolesterol tarafından tıkanmaya başlayan bir damar.

İzlenecek Yol Molekülün verebileceği tepkimelerin tipini tahmin etmek için, öncelikle işlevsel grupları belirmemiz gerekir (bak. Çizelge 24.4).

Çözüm Kolesterolde iki işlevsel grup vardır: hidroksil grubu ve karbon-karbon çift bağı.

(a) Bromla tepkimede, çift bağ içeren karbonlara brom katılır ve çift bağ tek bağa dönüşür.

(Devamı)



Petrol Endüstrisi

2010'da Birleşik Devletlerin enerji gereksinmesinin tahminen % 40'ı petrolden karşılanmıştır. Geri kalanı doğal gaz (yaklaşık %25), kömür (%23), hidroelektrik santraller (% 4), nükleer santraller (% 8) ve diğer kaynaklardan (% 0,5) sağlanmıştır. Petrol enerjinin yanı sıra ilaç, giysi ve diğer birçok ürünün üretilmesinde kullanılan çok sayıda organik kimyasal maddenin de kaynağıdır.

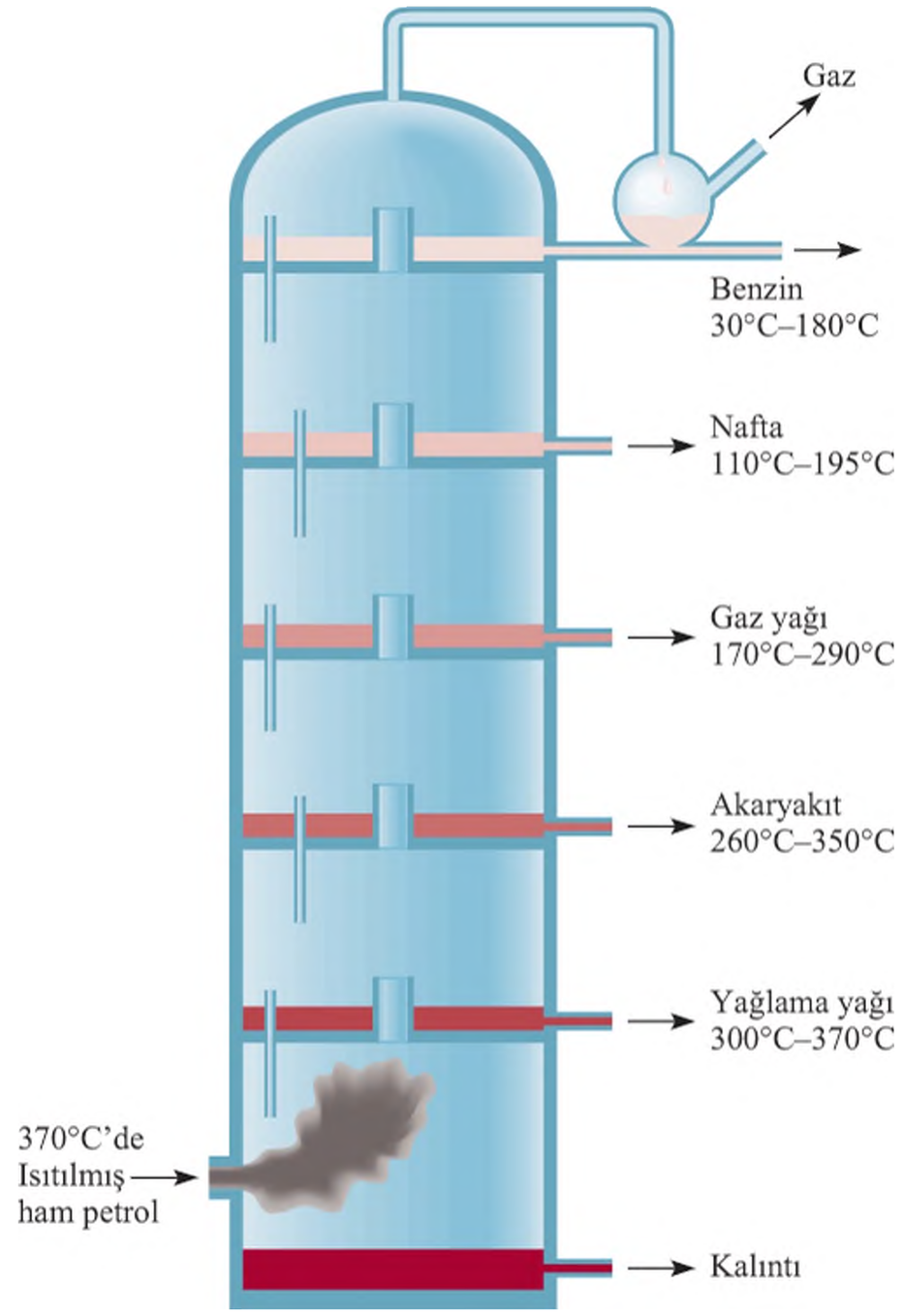
Arıtılmamış olan, viskoz koyu kahve renkli sıvı petrol, ham petrol olarak adlandırılır. Alkanların, alkinlerin, halkalı alkanların ve aromatik bileşiklerin karmaşık bir karışımı olan petrol, yer kabuğunda milyonlarca yıl boyunca hayvansal ve bitkisel maddelerin çoğunlukla bakteriler tarafından anaerobik bozunmasıyla oluşmuştur.

Petrol yatakları dünyada çok geniş alana yayılmıştır, ancak başlıca Kuzey Amerika, Meksika, Rusya, Çin, Venezuela ve tabii ki Orta Doğu'da bulunur. Petrolün gerçek bileşimi bölgeye göre değişir. Örneğin Birleşik Devletler'de Pensilvanya ham petrolü, çoğunlukla alifatik hidrokarbon iken, batı bölgelerindeki ham petrolün ana bileşenleri aromatik tabiatlıdır.

Petrol abartısız binlerce hidrokarbon bileşiği içerse de, bu bileşenler kaynama noktası aralıklarına göre sınıflandırabilir.



Ham petrol.

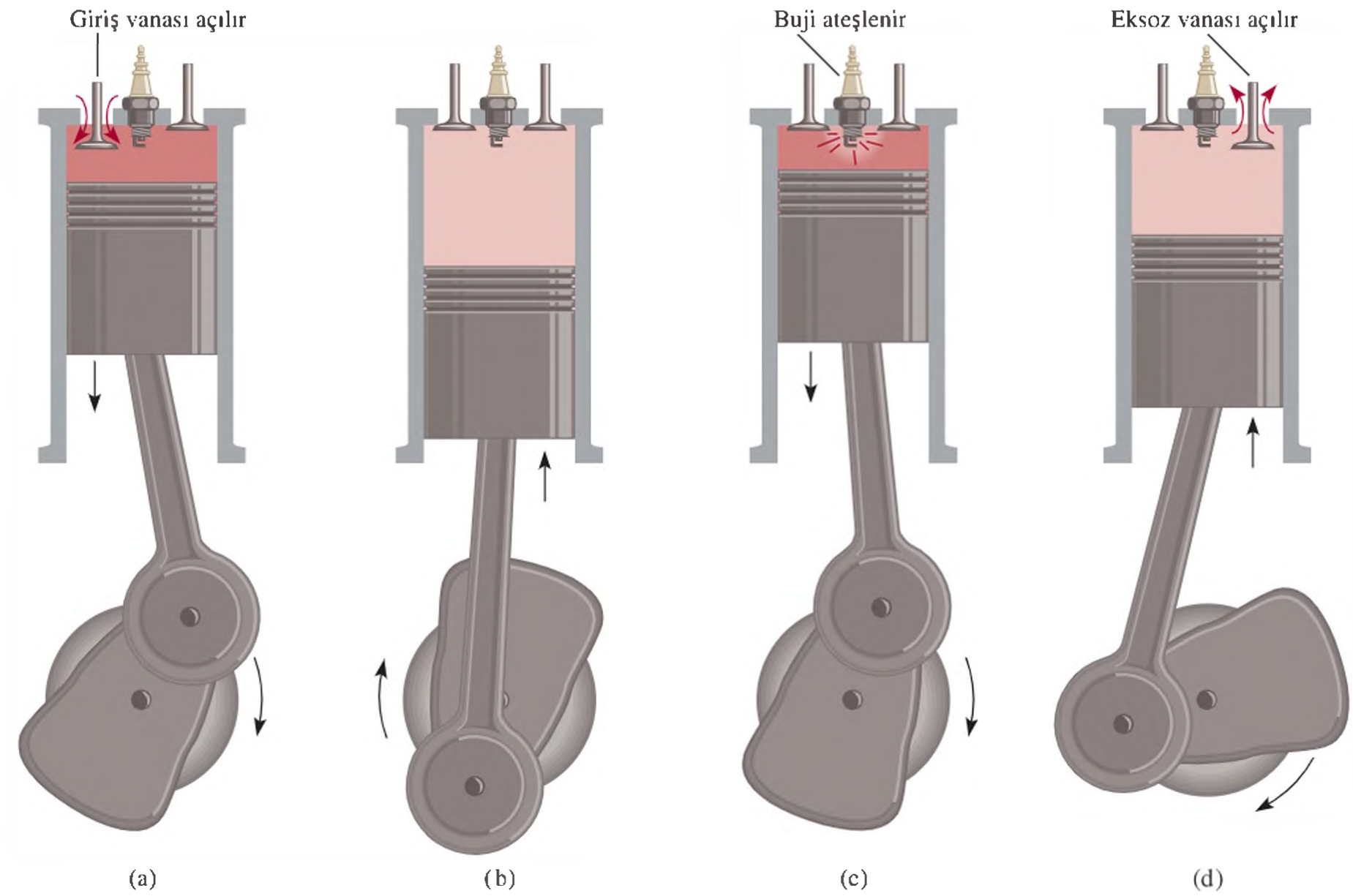


Ham petrolün bileşenlerine ayrılması için bir ayrımsal damıtma kolonu. Sıcak buhar yukarı doğru hareket ettikçe yoğunlaşır ve ham petrolün çeşitli bileşenleri kaynama noktalarına göre ayrılarak şekilde gösterildiği gibi çekilir.

Petrolün Temel Bileşenleri

Bileşen	Karbon Atomları*	Kaynama Noktası Aralığı (°C)	Kullanımı
Doğal gaz	C_1–C_4	−161'den 20'ye	Yakıt ve mutfak gazı
Petrol eteri	C_5–C_6	30–60	Organik bileşikler için çözücü
Ligroin	C_7	20–135	Organik bileşikler için çözücü
Benzin	C_6–C_{12}	30–180	Araç yakıtı
Gaz yağı	C_{11}–C_{16}	170–290	Roket ve jet motoru yakıtı, bina ısıtma
Akaryakıt	C_{14}–C_{18}	260–350	Bina ısıtma ve elektrik üretiminde yakıt
Yağlama yağı	C_{15}–C_{24}	300–370	Otomobillerde ve makinalarda yağlama yağı

*Bu sütundaki sayılar, söz konusu bileşiklerdeki karbon atomlarının sayısını gösterir. Örneğin C_1–C_4, doğal gazdaki bileşiklerin karbon atomları sayısının 1 4 arasında değiştiğini gösterir.



İçten yanmalı bir motorun dört aşamalı hareketi. Bu motor türü, uygulamada tüm otomobillerde kullanılır ve teknik açıdan dört zamanlı Otto çevrimli motor olarak tanımlanır. (a) Giriş vanası benzin-hava karışımının içeri girmesi için açılır (b) Sıkıştırma basamağında iki vana kapanır (c) Buji ateşlenir ve piston yukarı doğru itilir (d) Sonunda piston aşağı doğru inerken eksoz gazı çıkışı için eksoz vanası açılır.

Bu hidrokarbonlar ayrımsal damıtıma ile mol kütlelerine göre ayrılabilirler. Ham petrolün yaklaşık 400^0C'ye kadar ısıtılması, bu viskoz sıvıyı sıcak buhar ve akışkana dönüştürür ve bu haliyle ayırma kulesine gider. Buhar burada yükselir ve sıcaklığa bağlı olarak çeşitli bileşenlerinin sıvılaştırıldığı toplama kapları içerisinde yoğunlaşır. Bazı gazlar kulenin üst kısmından çekilir ve buharlaşmamış kalıntı-petrol tabanda toplanır.

Benzin belkide en çok bilinen bir petrol ürünüdür. Uçucu hidrokarbonların bir karışımı olan benzin çoğunlukla alkanlar, sikloalkanlar ve biraz da aromatik hidrokarbonlar içerir. Bu bileşiklerin bazıları bir otomobil motoru için yakıt olarak diğerlerinden çok daha uygundur. Ancak, bu durumda benzinin daha da fazla arıtılması ve saflaştırılması sorunu ortaya çıkar.

Çoğu motorlu araçta, dört zamanlı *Otto çevrimi* kullanılır. Her bir silindirde gaz karışımının yavaşça genleşmesini sağlamak üzere, yanmada benzin-hava karışımının kontrol edilmesi, mühendislikte önemli bir kaygıyı oluşturur. Eğer karışım hızla yanarsa piston yumuşak ve kuvvetli bir itiş sağlamak yerine sertçe sarsılır. Bu hareket yanma enerjisinin hareket enerjisine dönüştürülme veriminde bir düşüşle birlikte "vuruntu" ya da "tekleme" sesi oluşturur. Düz zincirli hidrokarbonların vuruntu oluşturma eğilimleri daha fazla iken, dallanmış zincirli ve aromatik hidrokarbonlar istenen yumuşak itişi sağlayabilmektedirler.

Benzinler genellikle vuruntuya neden olma eğiliminin bir ölçüsü olan *oktan sayısına* göre değerlendirilir. Bu değerlendirmede, dallanmış bir C_8 bileşiği olan 2,2,4-trimetilpentan veya izooktanın oktan sayısı keyfi olarak 100 olarak kabul edilirken, düz zincirli bir hidrokarbon olan *n*-heptan ise sıfır kabul edilir. Hidrokarbonun oktan sayısı büyüdükçe içten yanmalı motorun verimi artar. Dallanmış zincirli alifatik hidrokarbonlar gibi, benzen ve toluen gibi aromatik hidrokarbonlar da yüksek oktan sayılarına (sırasıyla 106 ve 120) sahiptir.

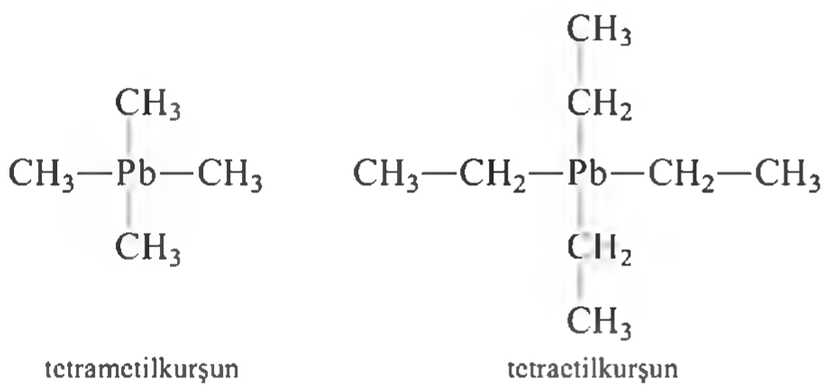
Hidrokarbonların oktan sayıları, az miktarda *vuruntu önle-*

(Devamı)



(Devamı)

vici ajanlar eklenerek yükseltilebilir. Bunlardan en çok kullanılanlar aşağıda verilmiştir:

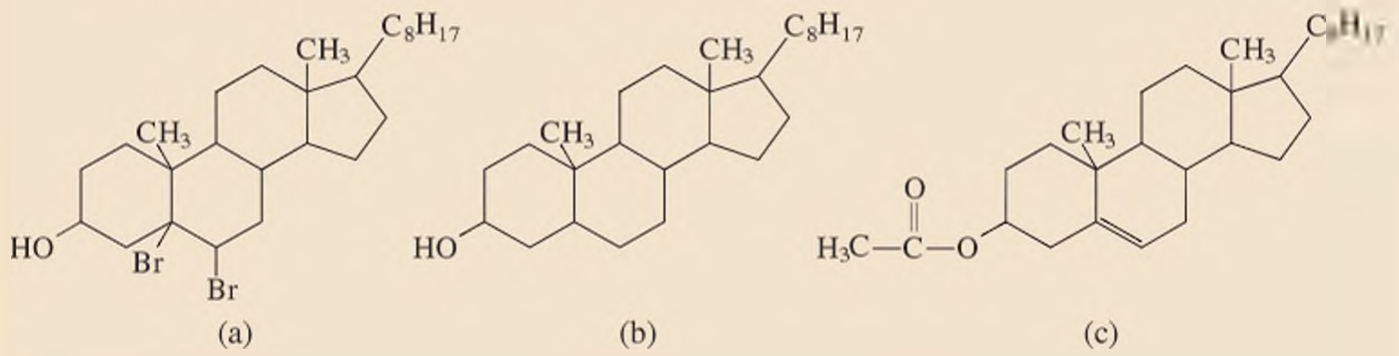


tetrametilkurşun tetraetilkurşun

3,785 L benzine bu bileşiklerden 2 - 4 g eklenmesi, oktan derecesini 10 kat ya da daha fazla artırır. Ancak, kurşun yüksek derecede zehirli bir metaldir ve motorlu araçların eksozlarının sürekli havaya salınması ciddi bir çevre sorunu oluşturur. ABD yasaları gereği 1974'ten sonra üretilen tüm motorlu araçlarda "kurşunsuz" benzin kullanılmaktadır. Benzinden kurşunun çıkarılmasının diğer bir gerekçesi ise, son üretilen araçlarda bulunan katalitik dönüştürücülerin kurşunla "zehirlenme" olasılığıdır. Kurşunsuz benzinde vuruntuyu en aza indirmek için, vuruntuyu azaltan ve yakıtın daha temiz yanmasını sağlayan, aynı zamanda oksijen içeriğini artıran, metil *ter*-bütil eter (MTBE) kullanılır. Ne yazık ki, 1990'ların sonuna doğru, benzin depolama tanklarından sızıntıyla içme suyu kaynaklarına geçen MTBE tespit edilmiştir. Bu bileşik suyun tadını ve kokusunu bozmakta ve insanlar için kanser tehlikesi oluşturmaktadır. Bu yazı yazılırken bazı eyaletlerde, yerine kullanılacak uygun bir bileşik bulunmamasına rağmen MTBE'nin benzinde kullanılması yasaklanmaya başlanmıştır.

(b) Bu bir hidrojenleme tepkimesidir. Yine karbon-karbon çift bağı, karbon-karbon tek bağına dönüşür.

(c) Asetik asit, hidroksil grubu ile ester ve su vermek üzere tepkimeye girer. Bu tepkimelerin ürünleri Şekil 24.10'da gösterilmektedir.



Şekil 24.10 *Kolesterolün (a) brom molekülü (b) hidrojen molekülü (c) asetik asit ile tepkimesi sonucu oluşan ürünler.*

Alıştırma Aşağıdaki tepkimenin ürünlerini tahmin ediniz:

$$CH_3OH + CH_3CH_2COOH \longrightarrow ?$$

Benzer problem: 24.41.

Sayfa 1050'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında, petrolde bulunan temel organik bileşikler gösterilmektedir.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Karbon atomları diğer karbon atomlarına düz ya da dallanmış zincirler şeklinde bağlandıkları için, karbon diğer birçok elementten daha fazla bileşik oluşturabilir.
2. Organik bileşikler iki tip hidrokarbondan türetilebilir: alifatik hidrokarbonlar ve aromatik hidrokarbonlar.
3. Metan, C_nH_{2n+2} genel formülüne sahip hidrokarbon ailesinin, alkanların en basitidir. Siklopropan (C_3H_6), alkanların karbon atomlarının bir halka oluşturduğu halkalı alkanların en basit üyesidir. Alkanlar ve sikloalkanlar (halkalı alkanlar) doymuş hidrokarbonlardır.

4. Etilen ($CH_2{=}CH_2$), C_nH_{2n} genel formülüne sahip karbon-karbon ikili bağına sahip bir hidrokarbon sınıfı olan olefinlerin ya da alkenlerin en basit üyesidir.
5. Asetilen. C_nH_{2n-2} genel formülüne sahip. karbon-karbon üçlü bağı içeren bir hidrokarbon sınıfı olan alkinlerin en basitidir.
6. Bir ya da daha fazla benzen halkası içeren bileşikler aromatik bileşikler olarak adlandırılır. Bu bileşikler halojen ve alkil gruplarıyla yer değiştirme tepkimesine girerler.
7. İşlevsel gruplar, bulundukları moleküllere özgün kimyasal etkinlikler kazandırırlar. İşlevsel grupları ile tanımlanan bileşik sınıfları; alkoller, eterler. aldehitler ve ketonlar, karboksilli asitler, esterler ve aminlerdir.

Anahtar Kelimeler

Aldehit. s. 1046
Alifatik hidrokarbon. s. 1028
Alkan. s. 1029
Alken. s. 1035
Alkin. s. 1039
Alkol. s. 1044
Amin. s. 1048
Aromatik hidrokarbon. s. 1028
Doymamış hidrokarbon. s. 1037
Doymuş hidrokarbon. s. 1029
Ester. s. 1047
Eter. s. 1045
Hidrokarbon. s. 1028
İşlevsel grup. s. 1028
Karboksilli asit. s. 1046
Katılma tepkimeleri. s. 1037
Keton. s. 1046
Kondensasyon tepkimesi. s. 1045
Organik kimya. s. 1028
Sabunlaşma. s. 1048
Sikloalkan. s. 1035
Yapı izomeri. s. 1029
Yer değiştirme tepkimesi. s. 1042

Sorular ve Problemler

Organik Bileşiklerin Sınıflandırılması

Tarama Soruları

24.1 Karbonun neden diğer birçok elementten çok daha fazla bileşik oluşturduğunu açıklayınız.

24.2 Alifatik ve aromatik hidrokarbonlar arasındaki fark nedir?

Alifatik Hidrokarbonlar

Tarama Soruları

24.3 Hıdrokarbonlar için "doymuş" ve "doymamış" ne anlama gelir? Doymuş ve doymamış hidrokarbona birer örnek veriniz.

24.4 Metanın üç kaynağını belirtiniz.

24.5 Alkenler geometrik izomeri gösterirler. çünkü C=C bağları etrafında dönme kısıtlıdır. Nedenini açıklayınız.

24.6 Alkenlerden farklı olarak. alkanlar ve alkinlerin geometrik izomerlerinin olmamasının nedeni nedir?

24.7 Markovnikov kuralı nedir?

24.8 Alkan. alken ve alkinlere özgü tepkimeleri belirtiniz.

24.9 Bir bileşikteki bir karbon atomunun kiral olup olmadığını hangi etmen belirler?

24.10 Kiral sübstitüe alkan ve akiral sübstitüe alkana birer örnek veriniz.

Problemler

24.11 C_7H_{16}'nın olası tüm yapı izomerlerini çiziniz.

24.12 *n*-pentanın, $CH_3(CH_2)_3CH_3$, klorlanmasıyla kaç tane farklı klorpentan ($C_5H_{11}Cl$) üretilebilir? Her bir molekülün yapısını çiziniz.

24.13 C_4H_8 molekülü için olası tüm izomerleri çiziniz.

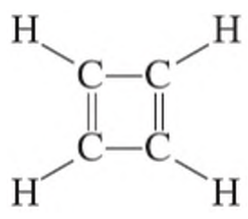
24.14 C_3H_5Br molekülü için olası tüm izomerleri çiziniz.

24.15 Pentanın (C_5H_{12}) yapı izomerleri oldukça farklı kaynama noktalarına sahiptir (bak. Örnek 24.1). Kaynama noktasında gözlenen farklılığı bu izomerlerin yapısına dayanarak açıklayınız.

24.16 Aşağıdaki bileşiklerden hangilerinin alkan. sikloalkan. alken ya da alkın olduğunu formüllerini çizmeden nasıl belirlersiniz: (a) C_6H_{12}, (b) C_4H_6, (c) C_5H_{12}, (d) C_7H_{14}, (e) C_3H_4.

24.17 *cis*-2-büten ve *trans*-2-bütenin yapılarını çiziniz. Bu iki bileşikten hangisi hidrojenlendiğinde daha fazla ısı verir? Açıklayınız.

24.18 Siklobütadienin kararlı bir molekül olmasını bekler miydiniz? Nedenini açıklayınız.



24.19 Etilenin iki hidrojen atomu. bir flor ve bir klor atomu ile yer değiştirdiğinde kaç farklı izomer türetilebilir?

Yapılarını çiziniz ve adlandırınız. Hangilerinin yapı, hangilerinin geometrik izomer olduğunu gösteriniz.

24.20 Aşağıdaki iki bileşiği ayırmaya yardımcı olacak iki kimyasal deney öneriniz:

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

(b) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$

24.21 Sülfürik asit (H_2SO_4) alkenlerin ikili bağına H^+ ve $-OSO_3H$ şeklinde katılır. Sülfürik asit (a) etilen ile (b) propen ile tepkimeye girdiğinde oluşacak ürünleri tahmin ediniz.

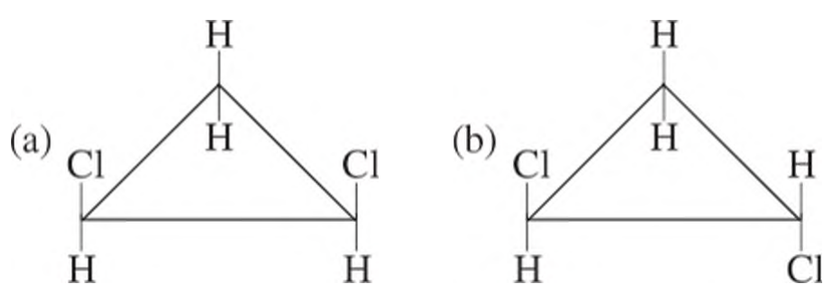
24.22 Asetilen kararsız bir bileşiktir. Aşağıda gösterildiği gibi benzen oluşturma eğilimine sahiptir:

$$3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(s)$$

Bu tepkime için 25°C'de standart entalpi değişimini kJ/mol olarak hesaplayınız.

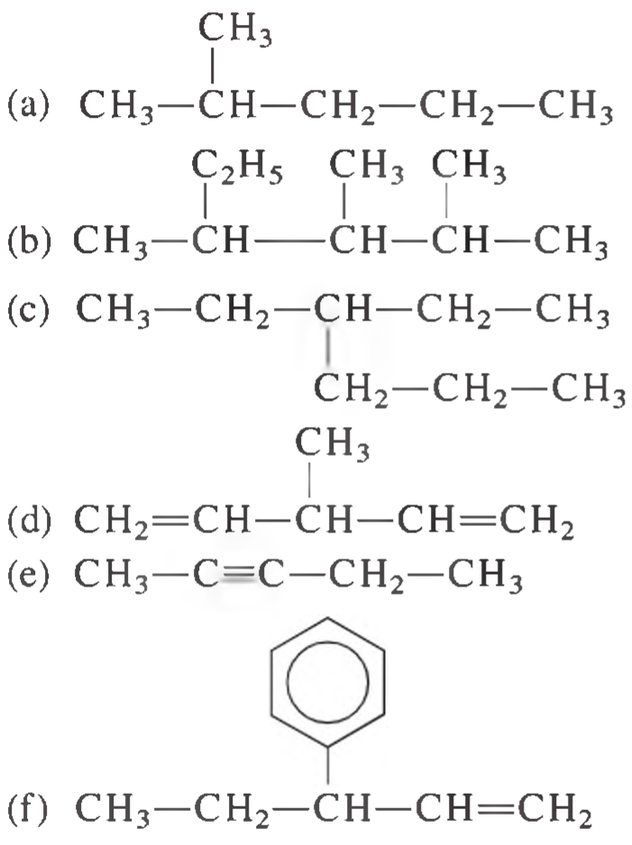
24.23 HBr (a) 1-bütene (b) 2-bütene katıldığında oluşacak ürünler nelerdir?

24.24 Geometrik izomerler C=C bağları içeren bileşiklerle sınırlı değildir. Örneğin, bazı iki atomu başka grupla yer değiştirmiş sikloalkanlar *-cis* ve *–trans* şekillerinde bulunabilir. Aşağıdaki molekülleri, aynı bileşiğin *-cis* ve *–trans* izomerleri olarak adlandırınız:



24.25 Aşağıdaki amino asitlerden hangisi kiraldır: (a) $CH_3CH(NH_2)COOH$, (b) $CH_2(NH_2)COOH$, (c) $CH_2(OH)CH(NH_2)COOH$?

24.26 Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız:



24.27 Aşağıdaki organik bileşiklerin yapı formüllerini yazınız (a) 3-metilheksan (b) 1, 3, 5-triklorsikloheksan (c) 2, 3-dimetilpentan (d) 2-brom-4-fenilpentan (e) 3, 4, 5-trimetiloktan.

24.28 Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız: (a) *trans*-2-penten, (b) 2-etil-1-büten, (c) 4-etil-*trans*-2-hepten, (d) 3-fenil-bütin.

Aromatik Hidrokarbonlar

Tarama Soruları

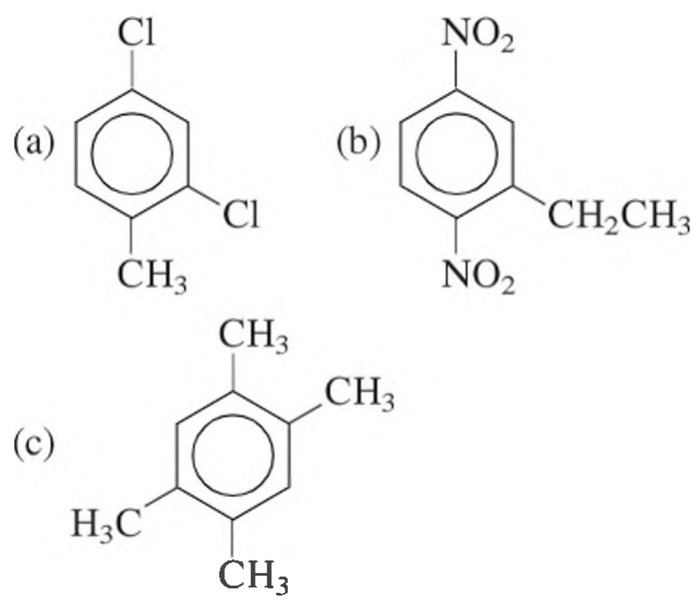
24.29 Benzenin etilene göre daha kararlı olmasını yorumlayınız. Benzen genellikle yer değiştirme tepkimeleri verirken, etilen neden katılma tepkimeleri vermektedir?

24.30 Benzen ve sikloheksanın her ikisi de altı-üyeli halka içermektedir. Benzen düzlemsel, sikloheksan düzlemsel değildir. Nedenini açıklayınız.

Problemler

24.31 Aşağıda gösterilen bileşiklerin yapılarını yazınız: (a) 1-brom-3-metilbenzen, (b) 1-klor-2-propilbenzen, (c) 1, 2, 4, 5-tetrametilbenzen.

24.32 Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız:



İşlevsel Grupların Kimyası

Tarama Soruları

24.33 İşlevsel grup nedir? Organik bileşikleri işlevsel gruplarına göre sınıflandırmak neden mantıklı ve kullanışlıdır?

24.34 Verilen şu işlevsel gruplar için Lewis yapısını çiziniz: alkol, eter, aldehit, keton, karboksilli asit, ester, amin.

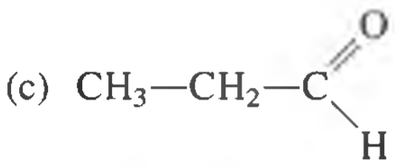
Problemler

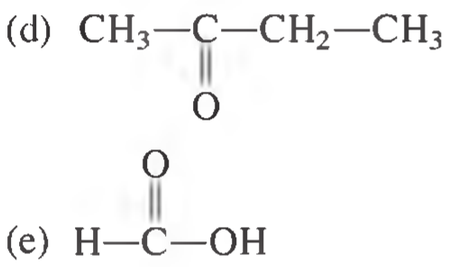
24.35 Formülleri verilen şu moleküllerin olası yapılarını çiziniz: (a) CH_4O, (b) C_2H_6O, (c) $C_3H_6O_2$, (d) C_3H_8O.

24.36 Aşağıdaki moleküllerin her birini alkol, aldehit, keton, karboksilli asit, amin ya da eter diye sınıflandırınız:

(a) $CH_3—O—CH_2—CH_3$

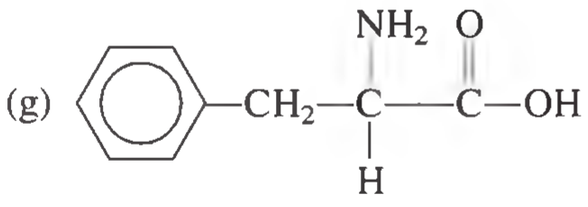
(b) $CH_3—CH_2—NH_2$

(c) 

(d) 

(e)

(f) $CH_3—CH_2—CH_2—OH$

(g) 

24.37 Aldehitler genellikle havada yükseltgenmeye ketonlardan daha yatkındır. Örnek olarak asetaldehit ve asetonu ele alarak aseton gibi ketonların aldehitlerden neden daha kararlı olduğunu gösteriniz.

24.38 Aşağıdaki eşitliği tamamlayınız ve ürünleri belirleyiniz:

$$HCOOH + CH_3OH \longrightarrow$$

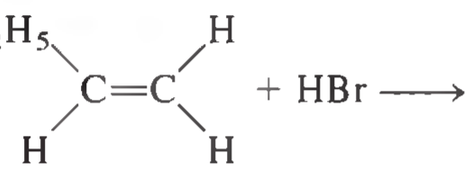
24.39 Bir bileşik $C_5H_{12}O$ kaba formülüne sahiptir. Bu bileşik kontrollü bir yükseltgeme ile keton gibi davranan $C_5H_{10}O$ kaba formülüne sahip bileşiğe dönüşmektedir. Başlangıç ve son bileşiğin olası yapılarını çiziniz.

24.40 $C_4H_{10}O$ molekül formülüne sahip bir bileşik sodyum metali ile tepkime vermemektedir. Işık varlığında bileşik Cl_2 ile tepkimeye girerek C_4H_9OCl formülüne sahip üç bileşik vermektedir. Bu bilgilere dayanarak başlangıç bileşiğinin yapısını çiziniz.

24.41 Aşağıdaki her bir tepkimenin ürün ya da ürünlerini belirtiniz:

(a) $CH_3CH_2OH + HCOOH \longrightarrow$

(b) $H—C{\equiv}C—CH_3 + H_2 \longrightarrow$

(c)  $+ HBr \longrightarrow$

24.42 Aşağıdaki her bir moleküldeki işlevsel grupları belirleyiniz:

(a) $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$

(b) $CH_3COOC_2H_5$

(c) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$

Ek Problemler

24.43 C_7H_7Cl formülüne sahip molekülün tüm olası yapı izomerlerini çiziniz. Molekül bir benzen halkası içermektedir.

24.44 Aşağıdaki verilere göre

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = -1411 \text{ kJ/mol}$$

$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = -2599 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = -285{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Asetilenin hidrojenlenme ısısını hesaplayınız:

$$C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$$

24.45 Verilen şu bileşik çiftlerinden hangisinin daha etkin olduğunu belirtiniz ve nedenini açıklayınız: (a) propan ve siklopropan (b) etilen ve metan (c) asetaldehit ve aseton.

24.46 Verilen şu bileşiklerden hangilerinin su molekülü ile hidrojen bağı oluşturabildiğini belirtiniz: (a) karboksilli asitler (b) alkenler (c) eterler (d) aldehitler (e) alkanlar (f) aminler.

24.47 Bir organik bileşiğin kütlece %37,5 karbon, %3,2 hidrojen, %59,5 flor içerdiği bulunuyor. Bu bileşiğin 1.00 gramı için 90°C'de elde edilen basınç ve hacim verileri aşağıda verilmiştir:

P (atm)	V (L)
2,00	0,332
1,50	0,409
1,00	0,564
0,50	1,028

Molekülün dipol momentinin olmadığı bilinmiyor. (a) Bu bileşiğin kaba formülü nedir? (b) Bu bileşik bir ideal gaz gibi davranır mı? (c) Molekül formülü nedir? (d) Bu molekülün Lewis yapısını çiziniz ve geometrisini açıklayınız (e) Bileşiğin sistematik adı nedir?

24.48 Aşağıdaki bileşiklerin her biri için en az bir ticari kullanımı söyleyiniz: (a) 2-propanol (izopropanol), (b) asetik asit ,(c) naftalin ,(d) methanol, (e) etanol. (f) etilen glikol, (g) metan ,(h) etilen.

24.49 Benzinde bulunan, yoğunluğu 0.70 g/mL olan oktanın (C_8H_8) 1.0 L'sinin 20°C ve 1.00 atm'de tamamen yanması için kaç litre havaya (hava hacimce %78 N_2, %22 O_2 içerir) gerek vardır?

24.50 Aşağıdaki moleküllerin her birinde kaç karbon-karbon sigma bağı vardır? (a) 2-butin. (b) antrasen (bak. Şekil 24.7), (c) 2,3-dimetilpentan.

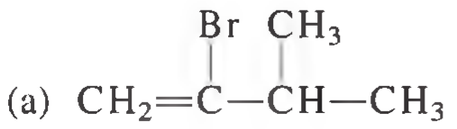
24.51 Aşağıdaki moleküllerin her birinde kaç karbon-karbon sigma bağı vardır? (a) benzene, (b) siklobütan. (c) 3-etil-2-metilpentan.

24.52 Yalnızca C, H ve O içeren 20,63 mg Y bileşiğinin aşırı oksijenle yanması sonucu 57, 94 mg CO_2 ve 11, 85 mg H_2O oluşmuştur. (a) Başlangıçtaki Y örneğinde kaç mg C, H ve O bulunduğunu hesaplayınız (b) Y'nin kaba formülünü bulunuz (c) Kaba formülü molekül formülü ile aynı ise Y için uygun bir yapı öneriniz.

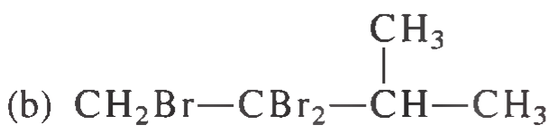
24.53 $C_4H_8Cl_2$ formülüne sahip bileşiklerin tüm yapı izomerlerini çiziniz. Hangi izomerlerin kiral olduğunu ve sistematik adlarını belirtiniz.

24.54 Yalnızca C, H ve O içeren 3,795 mg B sıvısının aşırı oksijenle yanması sonucu 9.708 mg CO_2 ve 3,969 mg H_2O oluşmuştur. Mol kütlesi tayininde, 1 atm ve 200,0°C'de 0.205 g B buharlaşmış ve 89,8 mL hacim işgal etmiştir. B' nın kaba formülünü, mol kütlesini ve molekül formülünü bularak üç akla yakın yapı çiziniz.

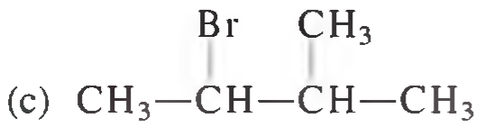
24.55 3-metil-1-bütinden başlayarak, aşağıdaki bileşiklerin nasıl elde edileceğini gösteriniz:



(a) $CH_2{=}C(Br)-CH(CH_3)-CH_3$

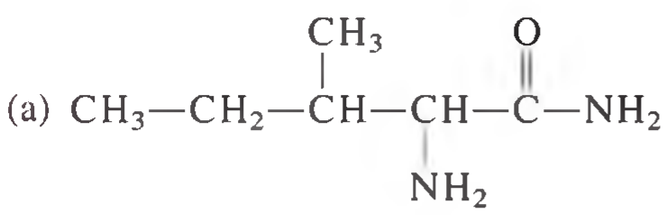


(b) $CH_2Br-CBr_2-CH(CH_3)-CH_3$

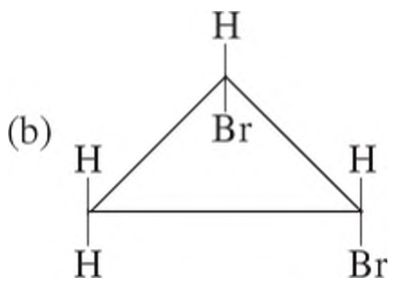


(c) $CH_3-CH(Br)-CH(CH_3)-CH_3$

24.56 Aşağıdaki bileşiklerde asimetrik karbon atomlarını işaretleyiniz:



(a) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-C(=O)-NH_2$



(b)

24.57 Benzenin belirgin üç tek bağ ve üç çift bağ içerdiğini varsayınız. Diklorbenzen ($C_6H_4Cl_2$) için kaç farklı yapı izomeri olacaktı? Önerdiğiniz tüm yapıları çiziniz.

24.58 Asetonun yapı izomeri olan aldehitin yapı formülünü yazınız.

24.59 Aşağıdaki bileşiklerin yapılarını çiziniz: (a) siklopentan, (b) *cis*-2-büten, (c) 2-heksanol, (d) 1, 4-dibrombenzen, (e) 2-bütin.

24.60 Aşağıdaki bileşiklerin sınıflarını yazınız:

(a) C_4H_9OH

(b) $CH_3OC_2H_5$

(c) C_2H_5CHO

(d) C_6H_5COOH

(e) CH_3NH_2

24.61 Etanol (C_2H_5OH) ve dimetil eter (CH_3OCH_3) yapı izomerleridir. Erime, kaynama noktalarını ve sudaki çözünürlüklerini karşılaştırınız.

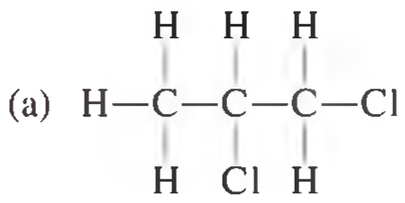
24.62 Aminler Brønsted bazlarıdır. Balığın hoş olmayan kokusu bazı aminlerin bulunması nedeniyledir. Aşçıların balığın kokusunu bastırmak için (lezzeti artırmaya ilave olarak) neden sıklıkla limon suyu eklediklerini açıklayınız.

24.63 Her biri renksiz bir sıvı içeren iki şişe veriliyor. Bir tanesinin sikloheksan diğerinin de benzen olduğu söyleniyor. Bu iki sıvıyı ayırt etmeye yarayacak bir kimyasal deney öneriniz.

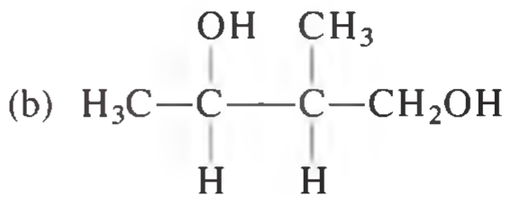
24.64 Verilen şu organik bileşiklerin adlarını ve formüllerini yazınız: bataklık gazı, hububat alkolü, odun alkolü, tuvalet ispirtosu, antifiriz, naftalin, sirkenin ana bileşeni.

24.65 $CH_3-C{\equiv}C-CH_3$ bileşiği, platinin katalizörlüğünde bir alkene hidrojenlenir. Ürünün saf *trans* izomer mi, saf *cis* izomer mi ya da *cis* ve *trans* izomerlerin bir karışımı mı olduğunu tahmin ediniz. Tahmininize dayanarak heterojen katalizlemenin mekanizmasını yorumlayınız.

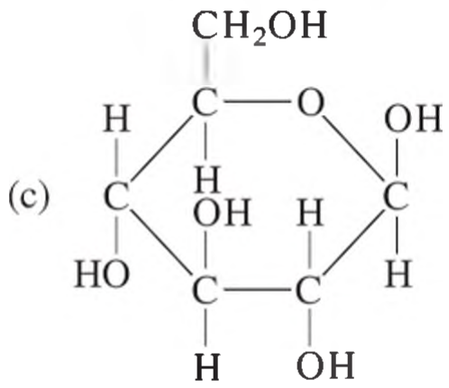
24.66 Aşağıdaki bileşiklerin her birinde kaç asimetrik karbon atomu vardır?



(a) $H-C(H)(H)-C(H)(Cl)-C(H)(H)-Cl$



(b) $H_3C-C(OH)(H)-C(CH_3)(H)-CH_2OH$



(c)

24.67 İzopropanol, propilenin (CH_3CHCH_2) sülfürik asitle tepkimesi ve sonra suyla muamelesiyle elde edilir. (a) Ürüne giden basamaklar sırasını gösteriniz. Sülfürik asitin rolü nedir? (b) İzopropanolün izo-

meri olan bir alkolün yapısını çiziniz. (c) İzopropanol kiral bir molekül müdür? (d) İzopropanol hangi özelliğinden dolayı ispirto olarak kullanılır?

24.68 Metan ve brom buharları ışığa tutulduğunda yavaşça

$$CH_4(g) + Br_2(g) \longrightarrow CH_3Br(g) + HBr(g)$$

tepkimesi gerçekleşir. Bu tepkime için bir mekanizma öneriniz. (*İpucu:* Brom buharı koyu kırmızı, metan renksizdir.)

24.69 Asit katalizleme koşullarında, alkenler suyla alkolleri oluşturmak üzere tepkimeye girer. Hidrojen halojenürlerde olduğu gibi alkolleri oluşturan katılma tepkimesi de Markovnikov kuralına göre yürür. Mol kütlesi yaklaşık 42 g olan bir alken, su ve sülfürik asitle, asidik potasyum bikromat çözeltisi ile bir keton oluşturmak üzere tepkimeye giren bir bileşik oluşturur. Bu basamaklarda oluşan tüm bileşikleri tanımlayınız.

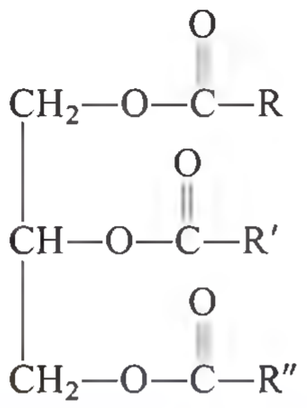
24.70 2-Bütanon, lityum alüminyum hidrür ($LiAlH_4$) gibi bir bileşikle 2-bütanola indirgenir. (a) Ürünün formülünü yazınız. Ürün kiral midir? (b) Gerçekte ürün optikçe aktif değildir. Nedenini açıklayınız.

24.71 Hidrojenleme ile 2-metilbütan oluşturan üç alkenin yapısını yazınız.

24.72 Bir alkol asidik potasyum bikromatla karboksilli bir aside dönüştürülüyor. 4.46 g'lık bir asit örneği 50 mL 2.27 *M* NaOH'a ekleniyor ve aşırı NaOH, nötralleşme için 28.7 mL 1.86 *M* HCl gerektiriyor. Alkolün molekül formülü nedir?

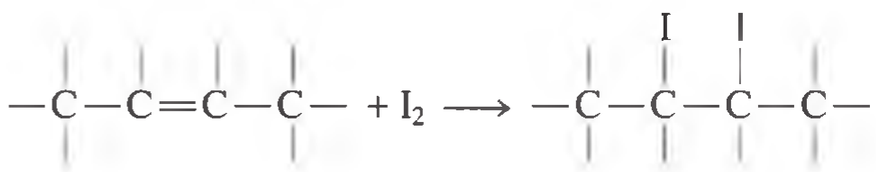
24.73 $C_6H_{13}O$ formülüne sahip alkollerin yapı formüllerini yazınız ve kiral olanları işaretleyiniz. Yalnızca karbon atomlarını ve —OH gruplarını gösteriniz.

24.74 Sıvı ve katı yağlar üç ester grubu içeren ve trigliseritler olarak adlandırılan aynı bileşik sınıfındandır (R, R′ ve R″ uzun hidrokarbon zincirleridir).



sıvı ya da katı yağ

(a) Gliserin ve karboksilli asitlerden başlayarak, bir trigliserit molekülünün oluşumuna yol açan bir tepkime öneriniz (gliserinin yapısı için bak. s. 476). (b) Eskiden sabun üretimi hayvansal yağların, kül suyu (bir sodyum hidroksit çözeltisi) ile hidroliziyle yapılırdı. Bu tepkime için bir eşitlik yazınız. (c) Katı ve sıvı yağlar arasındaki fark, birinin oda sıcaklığında katı, diğerinin sıvı olmasıdır. Katı yağlar genelde hayvanlardan elde edilirken, sıvı yağlar bitkilerde bulunur. Bu bileşiklerin erime noktaları var olan C=C çift bağlarının sayısı (ya da doymamışlık derecesi) ile belirtilir. C=C çift bağı sayısı büyüdükçe erime noktası daha düşük ve bileşiğin sıvı olma olasılığı daha yüksektir. Nedenini açıklayınız. (d) Sıvı yağı katı yağa dönüştürmenin bir yolu, C=C bağlarından bazılarının ya da hepsinin C—C bağlarına dönüştürüldüğü hidrojenlemedir. Bu süreç, daha etkin olan C=C bağlarının uzaklaştırılmasıyla yağın raf ömrünü uzatır ve paketlemeyi kolaylaştırır. Böyle bir süreci nasıl gerçekleştirirsiniz (yani, hangi madde ve katalizörleri kullanırsınız)? (e) Bir yağın doymamışlık derecesi, yağın C=C ikili bağı ile aşağıda verilen iyotla tepkimesiyle belirlenebilir:



Yöntem, belli miktarda iyotun yağa eklenmesi ve tepkimenin tamamlanmasının beklenmesi şeklinde uygulanır. Daha sonra aşırı (tepkimeye girmemiş) iyot miktarı (kalan iyot), standart sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) çözeltisi ile titre edilerek belirlenir:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

100 gram yağla tepkimeye giren iyodun gram miktarı *iyot sayısı* olarak tanımlanır. Bir örnekte 43.8 g I_2, 35.3 g mısır yağı ile muamele ediliyor. Aşırı iyodu geri titre etmek için 0.142 *M* $Na_2S_2O_3$'ten 20.6 mL harcanıyor. Mısır yağının iyot sayısını hesaplayınız.

Alıştırmaların Cevapları

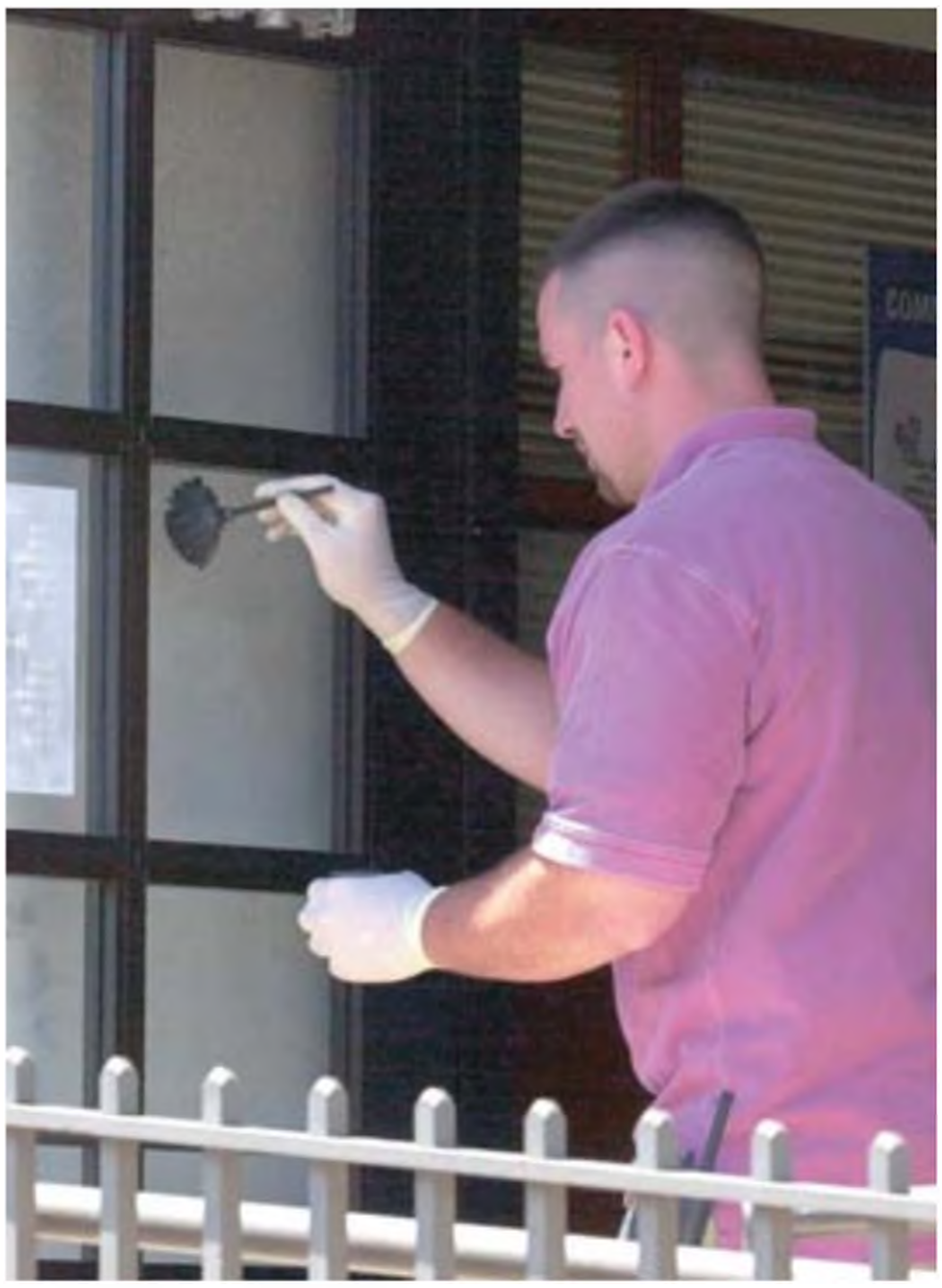
24.1 5.

24.2 4,6-dietil-2-metiloktan.

24.3 $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3$

24.4 Hayır.

24.5 $CH_3CH_2COOCH_3$ ve H_2O.

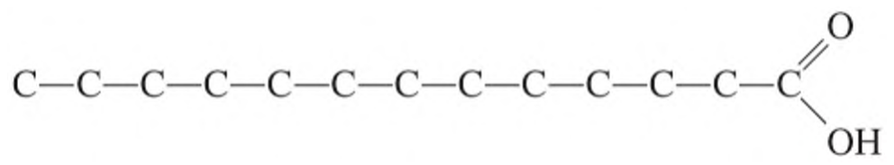


Silinen Parmak İzleri†

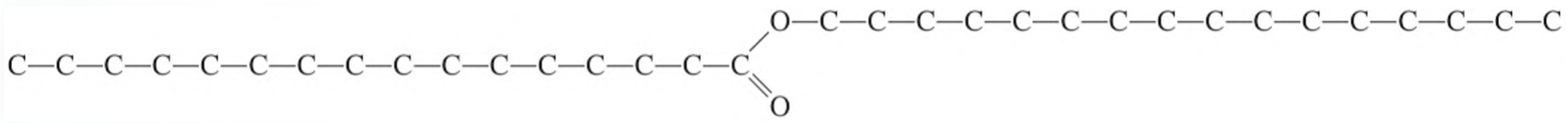
1993'de, genç bir kız evinden kaçırılmış ve bir araçla götürülmüştü. Daha sonra kız, kendini kaçıranlardan kaçmayı başarmış ve yerel sakinlerden biri tarafından kurtarılarak herhangi bir zarar görmeden evine dönmüştü. Bir kaç gün sonra polis, bir zanlıyı tutukladı ve aracı buldu. Savcılar zanlının dosyasını hazırlarken bazı önemli bulguların eksik olduğunu gördüler. Kızın ayrıntılı ifadeleri onun araçta olduğunu göstermekle birlikte, kendisine ait hiç bir parmak izi bulunamadı. İyi ki, polis araçta bulunan kumaş iplikleri ile kızın geceliğinin ipliklerini karşılaştırılarak, kızla araç ve sahibi arasında bir bağ kurabildi.

Parmak izleri nedir? Parmak uçlarımız ter gözenekleri ile bezenmiştir. Bir parmak herhangi bir şeye dokunursa bu gözeneklerdeki ter, dokunulan yüzeyde toplanır ve parmak izi olarak adlandırılan bir ayna görüntüsünü verir. Aynı parmak izine sahip iki insan yoktur. Bu özellik, suç zanlılarının belirlenmesinde parmak izi karşılaştırmasını en güçlü yöntemlerden biri yapar.

Polis neden araçta kızın parmak izini bulamadı? Parmak izlerinin bıraktığı kalıntı yaklaşık %99 sudan oluşur. Diğer %1'ini ise sıvı ve katı yağ asitleri, esterler, amino asitler ve tuzlar oluşturur. Yetişkinlerin parmak izleri ağır yağlar ve ester grupları ile birbirine bağlanmış uzun karbon zincirleri içerirken, çocuklarınki çoğunlukla esterleşmemiş, hafif ve daha uçucu, daha kısa yağ zincirleri içerir. Aşağıda bunlar verilirken basitleştirmek için hidrojen atomları gösterilmemiştir.



Bir çocuğun parmak izinden



Bir yetişkinin parmak izinden

Genel olarak, yetişkinlerin parmak izleri en az bir kaç gün kalırken, çocukların parmak izleri 24 saat içinde yok olur. Bu nedenle çocuklarla ilgili olaylarda suç yeri incelemesi çok daha çabuk yapılmalıdır.

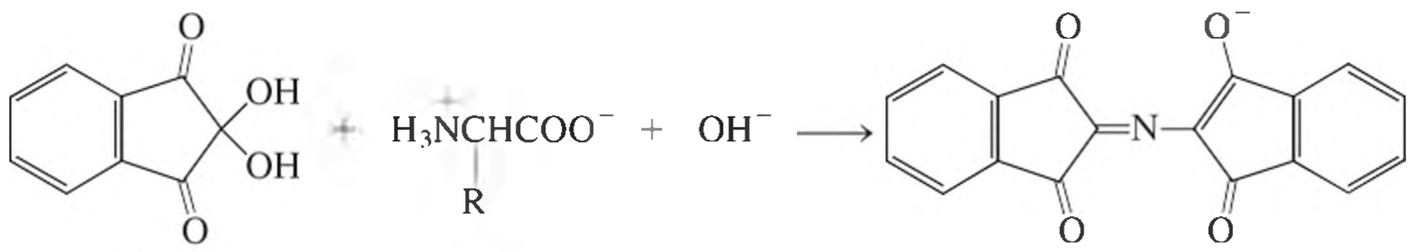
†Deborah Noble'ın "The Disappearing Fingerprints" (*CHEM MATTERS*, Şubat, 1997, sayfa 9. Copyright 1997 American Chemical Society) adlı makalesinden izinle uyarlanmıştır.

Kimyasal İpuçları



Bir parmak bir yüzeye temas ettiğinde gizli parmak izi adı verilen görünmez bir iz bırakır. Adli müfettişler, gizli parmak izini karşılaştırma amacıyla fotoğraflayıp, taranabilir ve saklanabilir, görünür bir ize dönüştürmelidir. Gizli parmak izini görünür hale getirmede kullanılan bazı bilinen yöntemler aşağıda verilmektedir.

1. Toz serpme yöntemi: İnce bir tozun (genellikle hidrokarbonların ısıl parçalanmasıyla elde edilen amorf karbondan oluşan karbon siyahı) gözenekli olmayan bir yüzeye serpildiği geleneksel bir yöntemdir. Toz, parmak izini görünür yaparak tere yapışır. Bu yöntem üzerindeki yeni bir gelişme, floresan tozların kullanılmasıdır. Bu iyileştirmenin üstün yönleri nelerdir?
2. İyot yöntemi: Isıtıldığında iyot doğrudan buharlaşır ve buharları sıvı ve katı yağların karbon-karbon çift bağları ile parmak izini sarı-kahverengi bir renge dönüştürmek üzere tepkimeye girer. Bu yöntem özellikle kağıt ve mukavva gibi gözenekli nesneler üzerindeki parmak izleri için uygundur. İyotun sıvı ve katı yağlarla tepkimesini gösteren bir eşitlik yazınız.
3. Ninhidrin yöntemi: Kağıt ve ahşap gibi gözenekli yüzeyler üzerindeki gizli parmak izlerini görünür yapmak için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bu yöntem, bir bazın varlığında, ninhidrin ve amino asitler arasında, ısıtıldığında mora dönüşen bir bileşik oluşturan karmaşık bir tepkimeye dayanır (bak. Çizelge 25.2). Denkleştirilmemiş eşitlik şöyledir:

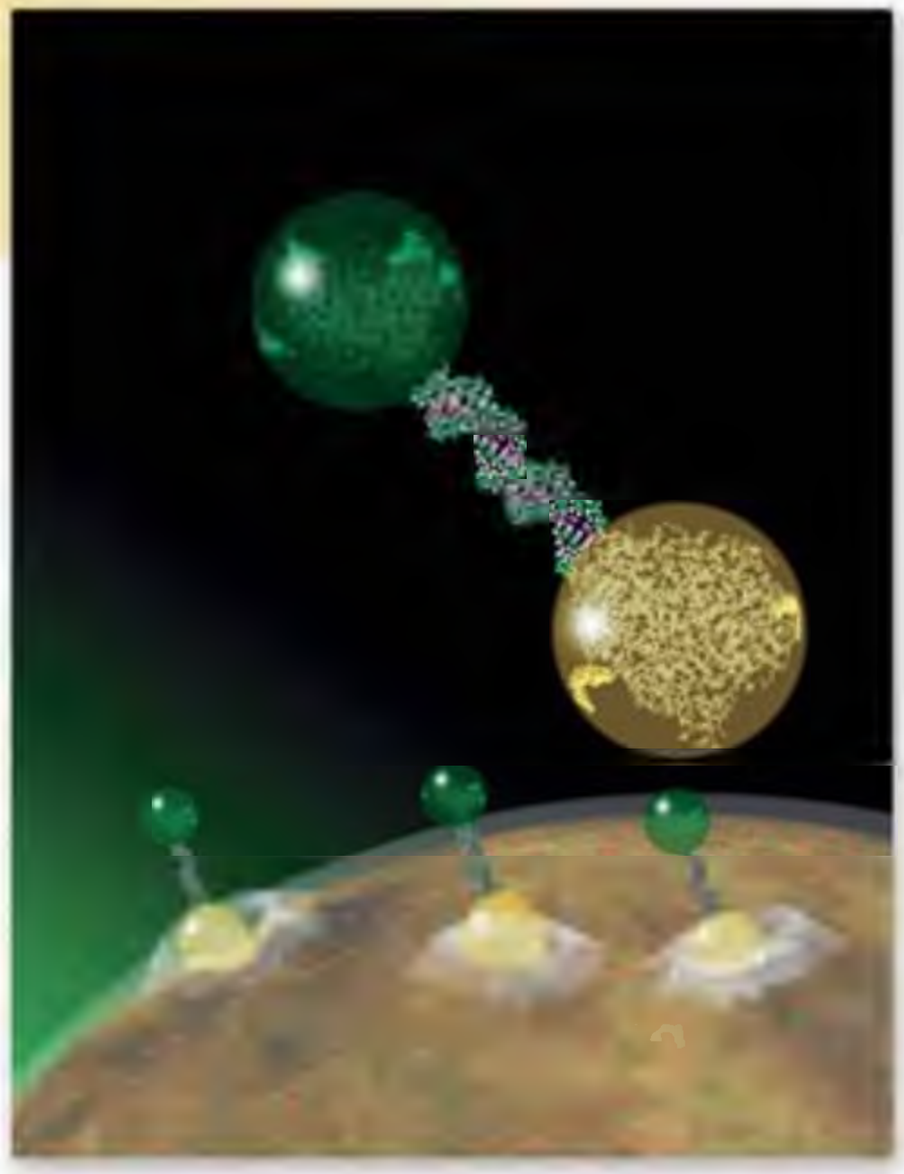


ninhidrin amino asit Ruhemann moru

Burada R bir sübstitüenttir. Terdeki amino asitler kağıt ya da ahşabın selüloz içeriği ile etkileşmediği için bu yöntem birkaç yıllık da olsa eski bir parmak izinin görünür hale getirilmesini sağlayabilir. Elektronların hareketini kavisli oklarla göstererek, Ruhemann morunun rezonans yapılarını çiziniz.

Bölüm 25

Sentetik ve Doğal Organik Polimerler



Michigan Üniversitesi araştırmacıları, DNA molekülleriyle parçacıkları birbirine bağlayarak, nanoparçacık ilaç taşıyıcı sistemlerini üretmek için, hızlı ve verimli bir yöntem geliştirmişlerdir.

Bölüm Başlıkları

25.1 Polimerlerin Özellikleri

25.2 Sentetik Organik Polimerler

25.3 Proteinler

25.4 Nükleik Asitler

Toplu Bakış

- Bu bölüm organik polimerlerin genel özelliklerinin incelenmesi ile başlar. (25.1)
- Daha sonra, katılma tepkimeleri ve kondenzasyon tepkimeleri ile organik polimerlerin sentezi anlatılmaktadır. Bunu doğal ve sentetik kauçuk ile diğer sentetik polimerlerin incelenmesi takip etmektedir. (25.2)
- Proteinlerin, amino asit polimerleri olduğunu öğreneceğiz. Protein molekülünün yapısının birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül yapılarda olduğunu göreceğiz. Ayrıca bir protein molekülünün kararlılığını, yardımcı etkisini ve protein denatürasyonunu anlatacağız. (25.3)
- Bölüm, deoksiribonükleik asit (DNA) ile ribonükleik asit (RNA) genetik materyallerinin yapı ve kompozisyonunu içeren kısa bir anlatım ile son bulmaktadır. (25.4)

Polimerler yüzlerce veya binlerce atom içeren çok büyük moleküllerdir. İnsanlar tarih öncesi zamanlardan beri polimerleri kullanmaktadır. Kimyagerler geçen yüzyıldan itibaren bu polimerleri sentezlemektedir. Doğal polimerler yaşam süreçlerinin temelini oluştururlar. Teknolojik gelişimimiz, büyük ölçüde sentetik polimerlere bağlıdır.

Bu bölüm bazı önemli sentetik organik polimerlere ilave olarak, doğal olarak oluşan ve yaşayan sistemlerde hayati önem teşkil eden iki polimerin yani proteinlerin ve nükleik asitlerin oluşumunu ve özelliklerini incelemektedir.

25.1 Polimerlerin Özellikleri

Polimer *mol kütlesi binlerce ve milyonlarca gram arasında değişebilen ve bir çok tekrarlanan birimin biraraya gelmesiyle oluşan moleküler yapılı bileşiktir.* Bu makromoleküller fiziksel özellikleriyle, küçük moleküllerden oldukça farklıdırlar ve özel tekniklerle incelenebilirler.

Proteinler, nükleik asitler, selüloz (polisakkaritler) ve kauçuk (poliizopren) doğal polimerlerdir. Sentetik polimerin pek çoğu organik bileşiklerden oluşur. Bilinen örnekleri, naylon, poli(hekzametilen adipamit); Dacron, poli(etilen tereftalat) Lucite veya Plexiglas, poli(metil metakrilat) olarak sıralanabilir.

Polimer kimyasının gelişimi 1920'lerde jelatin, pamuk, kauçuk ve tahta gibi malzemelerin bazı özel davranışlarının araştırılmasıyla başlamıştır. Bilinen kaba formülüyle, C_5H_8 kauçuk, organik bir çözücüde çözüldüğünde çözeltilerde yüksek viskozite, düşük osmotik basınç ve ihmal edilebilir donma noktası düşmesi gibi bir çok sıradışı davranış gözlenmiştir. Bu sonuçlar yüksek mol kütleli malzemelerin varlığını belirtmesine karşın, kimyacılar bu kadar yüksek mol kütleli moleküllerin olabileceği fikrini kabul etmemişlerdir. Bunun yerine, C_5H_8 ya da $C_{10}H_{16}$ gibi, bir çok küçük molekül birimlerinin, moleküller arası etkileşimlerle, kauçuk gibi malzemeleri oluştuğunu kabullendiler. Bu yanlış varsayım, Alman kimyacı Herman Staudinger'in büyük moleküllerin kovelent bağlarla birbirine bağlanan binlerce atomdan oluştuğunu kanıtlamasıyla sona ermiştir.

Bu makromoleküllerin yapıları anlaşıldıktan sonra, polimerler insanların günlük gereksinimleri içinde yararlandığı birçok malzemenin yerini aldı. Günümüzde, biyokimyacılar da dahil olmak üzere, kimyacıların % 90'ı polimerlerle çalışmaktadır.

25.2 Sentetik Organik Polimerler

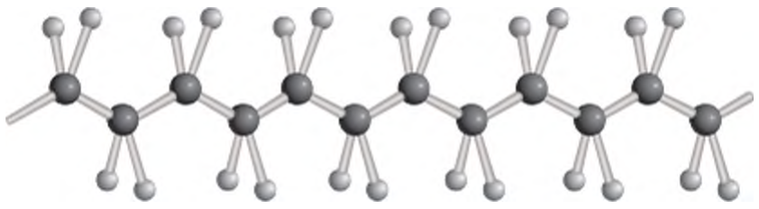
Binlerce karbon ve hidrojen atomu içeren bu dev polimer moleküllerinin, eğer C=C bağları varsa, büyüklüklerinden dolayı akıl almaz sayıda geometrik ve yapısal izomerler oluşturmalarını bekleriz. Aslında bu moleküller, ***monomer*** denen *basit birimlerin tekrarlanması* ile oluşurlar. Bu tip bir bileşim, oluşabilecek izomer sayısını sınırlar. Sentetik polimerler, monomerlerin katılma ve kondenzasyon tepkimeleriyle oluşurlar.

Katılma Tepkimeleri

İkili ve üçlü bağları, C=C ve C≡C, içeren doymamış bileşikler katılma tepkimeleri verirler. Alken ve alkinlerin hidrojen ya da halojenlerle verdiği tepkimeler katılma tepkimelerine birer örnektir.

Katılma tepkimeleri sayfa 1037'de anlatılmıştır.

[1] Hermann Staudinger (1881-1963). Alman kimyager. Polimer kimyasının öncülerinden biridir. Staudinger 1953 yılında Kimya alanında Nobel Ödülü almıştır.



Şekil 25.1 *Polietilen yapısı. Her karbon atomunun sp^3-melezleşmesi vardır.*

Polietilen, ambalaj malzemelerinde kullanılan çok sağlam bir polimerdir. Polietilen, etilen monomerlerinin katılma tepkimesi ile birleşmesinden elde edilir. İlk olarak, bir *başlatıcı* molekül (R_2), iki radikal üretmek için ısıtılır:

$$R_2 \longrightarrow 2R\cdot$$

Yukarıdaki bu reaktif radikal bir etilen molekülüne saldırarak yeni bir radikal oluşturur:

$$R\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

Oluşan yeni radikal daha sonra başka bir etilen molekülü ile tepkimeye girer ve olay böylece devam eder gider:

$$R{-}CH_2{-}CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

Uzun zincirli CH_2 grupları çok hızlı olarak oluşur. Bu işlem polietilen olarak adlandırılan polimeri oluşturmak üzere, iki uzun radikal zincirinin birleşmesi ile sonlanır:

$$R{+}CH_2{-}CH_2{+}_nCH_2CH_2\cdot + R{+}CH_2{-}CH_2{+}_nCH_2CH_2\cdot \longrightarrow R{+}CH_2{-}CH_2{+}_nCH_2CH_2{-}CH_2CH_2{+}CH_2{-}CH_2{+}_nR$$



Tayvekden yapılmış posta zarfları.

$+CH_2{-}CH_2+_n$ polimer içinde tekrarlanan birimi temsil etmek için kullanılan geleneksel bir kısaltma gösterimidir. Burada n değerinin çok büyük olduğu, yüzler seviyesinde olduğu bilinmelidir.

Polimer bir malzemenin kristal özellikleri, bağımsız polietilen zincirlerinin bir arada sıkı bir şekilde istiflenmesiyle açıklanabilir (Şekil 25.1). Özellikle dondurulmuş gıda ambalajlarında ve diğer ürünlerin sarılmasında, polietilen filmi kullanılır. Özel bir işleme tabii tutulmuş Tayvek adı verilen bir polietilen, ev yalıtımlarında kullanılır.

Tayvekden yapılmış posta zarfları. Polietilen homopolimerlere bir örnektir. ***Homopolimer*** *tek bir çeşit monomerden meydana gelen polimerdir.* Teflon yani poli(tetrafloretilen) (Şekil 25.2) ve PVC yani poli(vinil klorür), radikalik mekanizmayla sentezlenen diğer homopolimerlerdir:

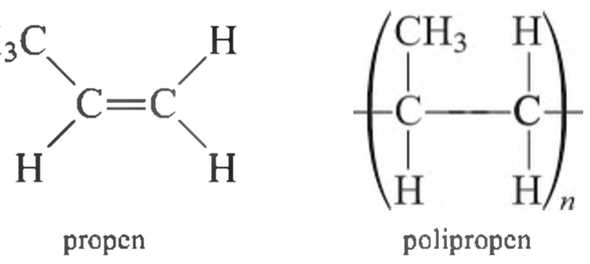
$+CF_2{-}CF_2+_n$ (Teflon)

$+CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}+_n$ (PVC)



Şekil 25.2 *Silverston ile kaplanmış politetrafloroetilen içeren pişirme tavası.*

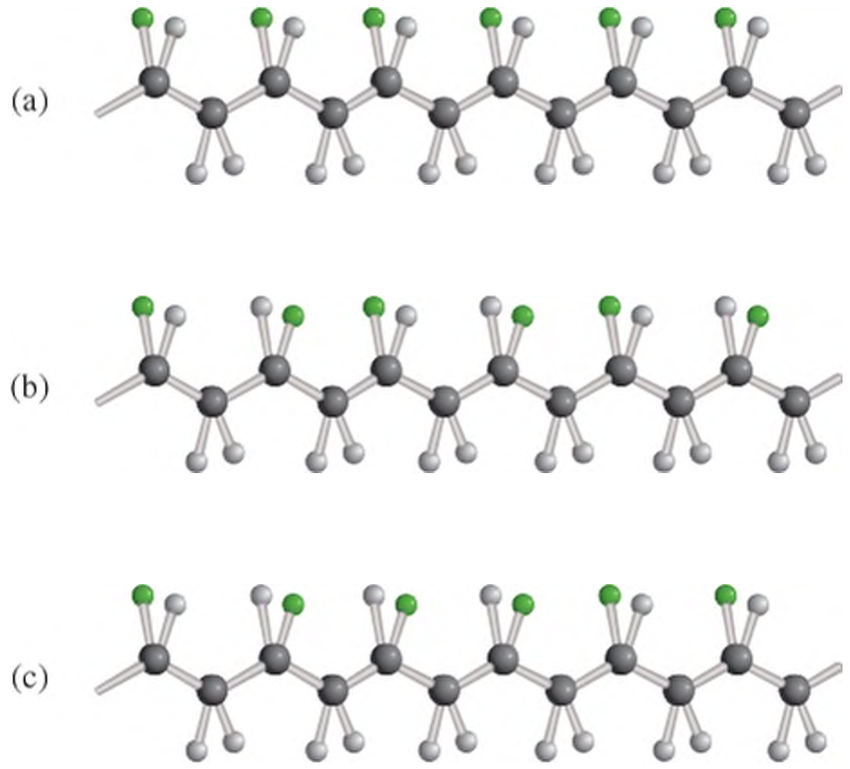
Eğer başlangıç monomerleri asimetrik ise polimerlerin kimyası biraz daha karmaşıktır:



propen

polipropen

Propenlerin katılma tepkimesi farklı geometrik izomerler oluşturabilir (Şekil 25.3). Katılma tepkimeleri gelişi güzel meydana gelmişse, *ataktik* polipropenler elde edilir. Ataktik polimer zincirlerinin biraraya gelerek istiflenmesi zordur. Bu tür polimerler

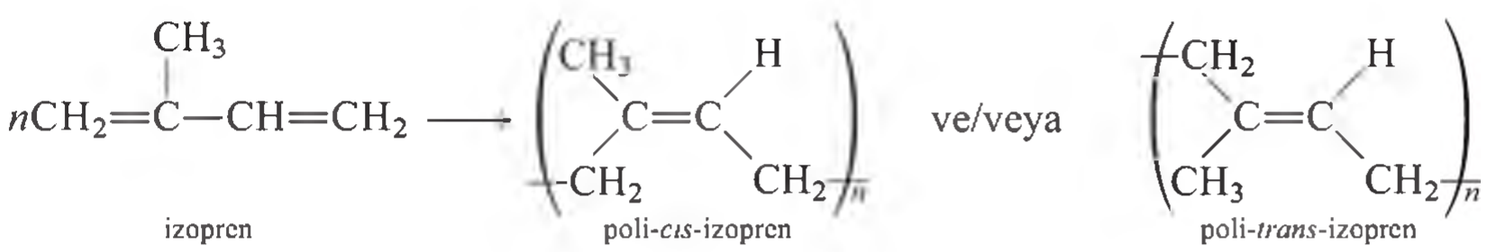


Şekil 25.3 *Polimerlerin stereoizomerleri: R grubu (yeşil küre) CH_3 olduğu zaman, bu polimere polipropen denir. (a) R gruplarının hepsi zincirin bir tarafında ise, bu polimere izotaktik polimer denir.(b) R grupları zincirin bir tarafından öbür tarafına değişimli olarak yerleşmişse, sindiyotaktik polimer adı verilir. (c) R grupları heriki tarafta gelişi güzel yerleşmişse, ataktik polimer adı verilir.*

kauçuksu, amorf ve oldukça zayıftır. Diğer iki olasılıktan biri, asimetrik karbonların üzerinde aynı tarafta toplanmış R gruplarının bulunduğu *izotaktik* yapıdır. Diğeri, asimetrik karbonların sağ ve sol tarafında değişimli olarak yerleşmiş R gruplarının oluşturduğu *sindiyotaktik* yapıdır. Bu olasılıkların içinde izotaktik izomer, en yüksek erime noktasına, en düzenli kristal yapısına ve yüksek mekanik özelliklere sahiptir.

Polimer endüstrisinde karşılaşılan en büyük sorun, biri diğeri ile karışmadan ya da kirlenmeden, saf izotaktik veya sindiotaktik polimerlerin nasıl sentezleneceğidir. Bu sorun, trietilalüminyum $[Al(C_2H_5)_3]$ ve titanyum triklorür $(TiCl_3)$ gibi katalizörlerin bu spesifik izomerlerin oluşumunu seçimli olarak mümkün kıldığının Giulio Natta[1] ve Karl Ziegler,[1] tarafından gösterilmesi ile çözülmüştür. Kimyagerler, Natta-Ziegler katalizörü kullanılarak herhangi bir amaca uygun polimerleri tasarlayabilmektedirler.

Kauçuk büyük olasılıkla en iyi bilinen organik polimerdir ve doğada gerçek hidrokarbon yapısına sahip tek polimerdir. İzopren monomerinin radikalik katılma tepkimesi ile oluşur. Polimerleşme koşullarına bağlı olarak, tepkime sonunda poli-*cis*-izopren veya poli–*trans*-izopren ya da her ikisinin karışımı elde edilir:



Dikkat edilirse *cis* izomerde CH_2 grupları C=C bağının aynı tarafında bulunurlar fakat *trans* izomerinde aynı gruplar birbirleriyle karşılıklı olarak bulunurlar. Doğal kauçuk, kauçuk ağacından (*Hevea brasiliensis*) özütlenen poli-*cis*-isopren'dir. (Şekil 25.4)

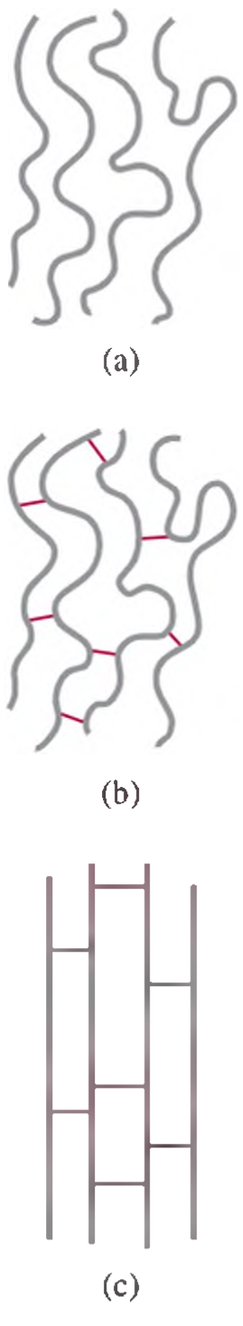
---

[1]Giulio Natta (1903–1979). İtalyan kimyager. Natta polimer sentezi için stereospesifik katalizörleri keşfetmesi ile1963 yılında Kimya alanında Nobel ödülü almıştır.

[1]Karl Ziegler (1898–1976). Alman kimyager. Ziegler polimer sentezi konusundaki çalışması ile 1963 yılında Kimya alanında Nobel Ödülü' nü Natta ile paylaşmıştır.



Şekil 25.4 *Lateks (kauçuk taneciklerinin sudaki süspansiyonu) kauçuk ağacından toplanmaktadır.*

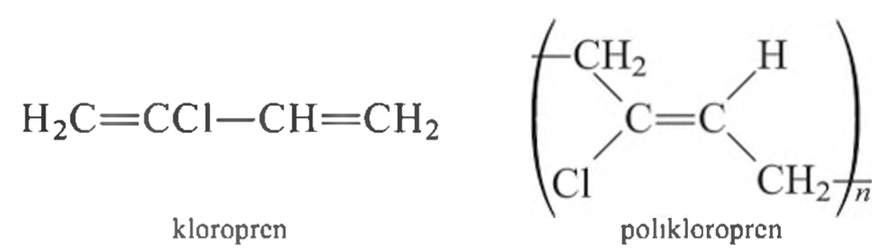


Şekil 25.5 *Kauçuk molekülleri genellikle kıvrık ve birbirine dolanmış haldedir.(a) ve (b) sırasıyla uzun zincirlerin vulkanizasyon öncesi ve sonrası hallerini göstermektedir, (c) ise uzatıldıklarında moleküllerin sahip oldukları düzeni göstermektedir. Vulkanizasyon yapılmasaydı, moleküller birbiri üzerinden kayacak ve kauçuğun elastik özelliği gidecekti.*

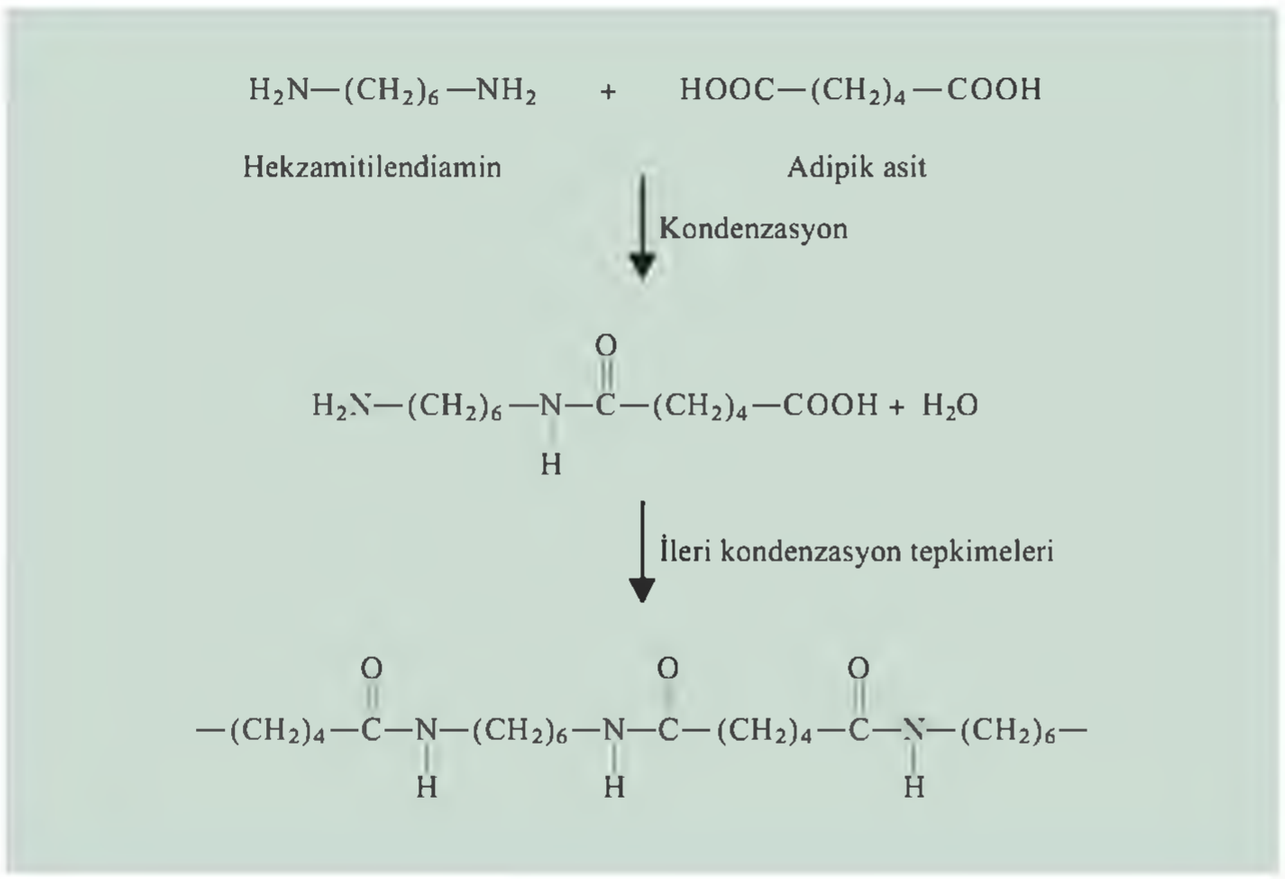
Kauçuğun en önemli ve sıradışı özelliği elastik oluşudur. Bir kauçuk, örneğin boyunun 10 katına kadar uzatılabilir ve uygulanan kuvvet kaldırıldığında, ilk boyutuna geri döner. Buna karşılık bakır bir tel kendi boyunun ancak küçük bir yüzdesi oranında uzatılabilir ve uygulanan kuvvet kaldırıldığında ilk boyutuna geri döner. Gerilmemiş kauçuk düzenli bir X-ışını kırınım modeline sahip değildir ve buna göre amorftur. Gerilmiş kauçuk ise makul derecede kristalliğe ve düzenli bir yapıya sahiptir.

Kauçuğun elastik özelliği, uzun zincirlerin eğilip bükülebilmesinden kaynaklanır. Kauçuk toplu haldeyken dağınık bir polimerik zincir halindedir ve yeteri kadar güçlü bir dış kuvvetin etkisi ile birbirleri üzerinden kayar ve elastik özelliğinin çoğunu kaybeder. 1839 yılında Charles Goodyear, doğal kauçuk zincirlerinin çinko oksit katalizörü varlığında kükürt ile çapraz bağlanmasıyla, zincirlerin birbiri üzerindeki kayışının engellenebildiğini keşfetti (Şekil 25.5). Charles Goodyear'ın *vulkanizasyon* olarak bilinen bu buluşu, otomobil lastiklerinden takma diş yapımına kadar kauçuğun çok geniş bir yelpazede pratik ve ticari olarak kullanımının yaygınlaşmasını sağlamıştır.

Doğal kauçuk eksikliği, II. Dünya savaşı sırasında Amerika'da yapay kauçuk üretimi için yoğun bir süreci başlatmıştır. Elastomer olarak adlandırılan çoğu sentetik kauçuk, etilen, propen ve butadien gibi petrol ürünlerinden elde edilirler. Örneğin, kloropren molekülü polimerleşerek polikloropreni (*neopren*) oluşturur ve özellikleri kıyaslandığında bilinen doğal kauçuklardan bile daha iyi olduğu söylenilebilir:



[1]Charles Goodyear (1800–1860). Amerikalı kimyager. Goodyear, doğal kauçuğun potansiyelini fark edebilen ilk kişidir. Goodyear'ın vulkanizasyon işlemi, kauçuğun sayısız şekillerde kullanılabilmesine ve otomobil endüstrisinin gelişmesine yol açmıştır.



Şekil 25.6 *Hekzametilendiamin ile adipik asiti arasındaki kondenzasyon tepkimesiyle naylon oluşumu.*



Şekil 25.7 *Naylon lif çekme. –OH gruplarının yerine Cl geçmiş bir adipik asit türevi olan "adipoil klorürün siklohekzandaki çözeltisi", hekzametilendiaminin sudaki çözeltisine" eklendiğinde, birbirine karışmayan iki çözelti arasındaki faz sınırında lif şeklinde kolayca çekilebilen naylon oluşur.*

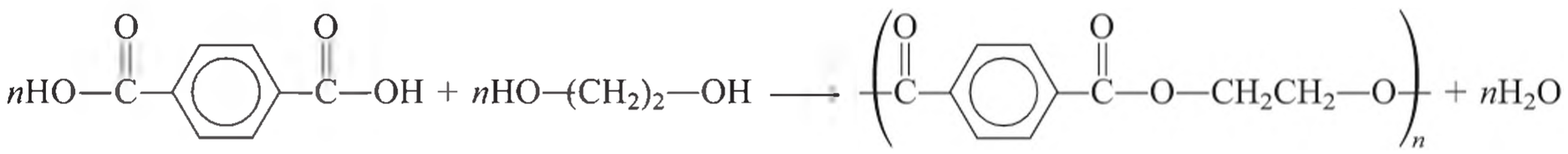
Bir diğer önemli sentetik kauçuk, stirenin butadiene 3:1 oranında katılması ile elde edilen stiren-butadien (SBR) kauçuğudur. Stiren ve butadien farklı monomerler olduğu için SBR bir kopolimerdir. ***Kopolimer***, *iki ve daha fazla farklı monomer içeren polimerdir*. Çizelge 25.1, en yaygın ve bilindik olan bazı homopolimerleri ve katılma tepkimesi ile elde edilen bir kopolimeri göstermektedir.

Kondenzasyon Tepkimeleri

En iyi poli bilinen polimer kondenzasyon tepkimesi Şekil 25.6'da gösterilen hekzametilendiamin ile adipik asit arasındaki tepkimedir. Oluşan ürün, hekzametilendiamin ve adipik asitin her biri altı karbon atomuna sahip olduğu için, Naylon 66 olarak adlandırılmıştır. Naylon 66 ilk olarak 1931'de Wallace Carothers[1] tarafından Du Pont'da yapılmıştır. Naylon pek çok alanda kullanılan bir maddedir. Bu nedenle, naylon ve türevlerinin yıllık üretimi milyarlarca kg'dır. Şekil 25.7'de Naylon 66'nın laboratuvarda nasıl elde edildiği gösterilmektedir.

Kondenzasyon tepkimesi sayfa 1045'de tanımlanmıştır.

Kondenzasyon tepkimeleri Dacron (poliester) üretiminde de kullanılır.

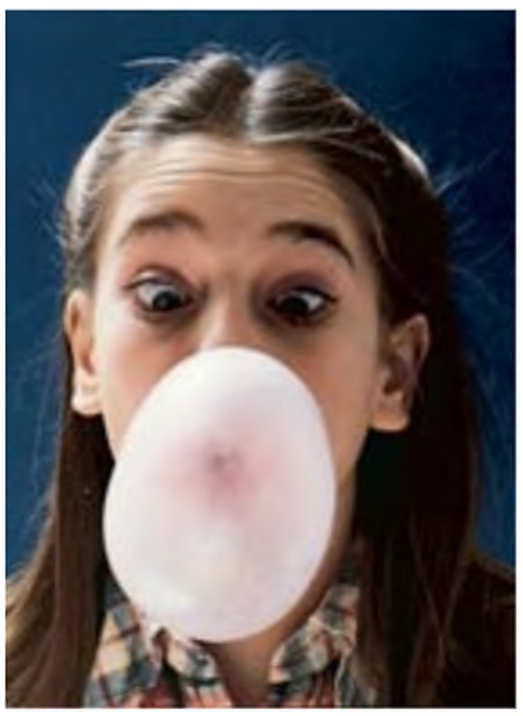


Poliesterler, elyaf, film ve plastik şişe yapımında kullanılırlar.

[1] Wallace H. Carothers (1896–1937). Amerikalı kimyager. Muazzam bir ticari başarının yanı sıra, Carothers' in Nylon üzerine olan bu çalışması Staudinger'in makromolekül yapıyı ve özelliklerini açıklaması kadar önemli bir başarı olarak kabul edilir. Carothers kız kardeşinin ölüm ile depresyona girerek, hayatının bir başarısızlık olduğuna inanmış ve 41 yaşındayken intihar etmiştir.

Çizelge 25.1 Bazı Monomerler ve Yaygın Sentetik Polimerleri

Monomer		Polimer	
Formül	**Ad**	**Ad ve Formül**	**Kullanım Alanı**
$H_2C{=}CH_2$	Etilen	Polietilen $\text{-}(CH_2{-}CH_2)_n\text{-}$	Plastik borular, şişeler, elektrik izolasyonu, oyuncaklar
$H_2C{=}C(H)CH_3$	Propen	Polipropilen $\text{-}(CH(CH_3){-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2)_n\text{-}$	Paketleme filmleri, halılar, içecek şişeleri, laboratuvar malzemeleri. oyuncaklar
$H_2C{=}C(H)Cl$	Vinil klorür	Poli(vinil klorür) (PVC) $\text{-}(CH_2{-}CH(Cl))_n\text{-}$	Borular, dış çephe kaplamaları,oluklar, zemin kaplamaları, giysiler, oyuncaklar
$H_2C{=}C(H)CN$	Akrilonitril	Poliakrilonitril (PAN) $\text{-}(CH_2{-}CH(CN))_n\text{-}$	Halılar, trikolar
$F_2C{=}CF_2$	Tetrafloro-etilen	Politetrafloroetilen (PET) (Teflon) $\text{-}(CF_2{-}CF_2)_n\text{-}$	Pişirme kaplarının kaplanması, elektrik. izolasyonu, rulman yatakları
$H_2C{=}C(CH_3)COOCH_3$	Metil metakrilat	Poli(metil metakrilat) (PMMA) $\text{-}(CH_2{-}C(CH_3)(COOCH_3))_n\text{-}$	Optik araçlar. ev eşyaları
$H_2C{=}C(H)C_6H_5$	Stiren	Polistiren (PS) $\text{-}(CH_2{-}CH(C_6H_5))_n\text{-}$	Çeşitli kaplar, ısıl yalıtma sistemleri (dondurma kapları, su soğutucuları), oyuncaklar
$H_2C{=}C(H){-}C(H){=}CH_2$	Butadien	Polibutadien $\text{-}CH_2CH{=}CHCH_2\text{-}$	Reçineler, araba lastiği
Yukarıdaki yapılara bakınız	Butadien ve stiren	Stiren-butadien kauçuğu (SBR) $\text{-}(CH(C_6H_5){-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2)_n\text{-}$	Sentetik kauçuk



Sakızlar sentetik stiren-butadien kauçuğu içermektedir.

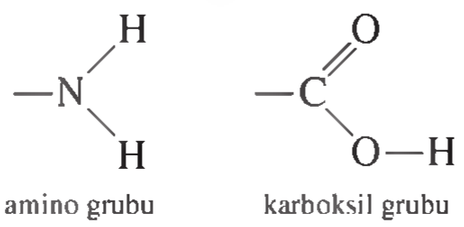
25.3 Proteinler

Proteinler *amino asit polimerleridir* ve hemen hemen bütün biyolojik süreçlerde anahtar rol oynarlar. Biyokimyasal tepkimelerin katalizörleri olan enzimler çoğunlukla proteindir. Proteinler; taşıma, hayati maddelerin depolanması, koordineli hareket, mekanik dayanım ve hastalıklardan korunma gibi diğer birçok işlevi kolaylaştırırlar. İnsan vücudu, özelleşmiş fizyolojik işlevleri olan 100000 farklı protein bulundurur. Bu kesimde göreceğiniz gibi, bu karmaşık ve doğal polimerlere fizyolojik özellik kazandıran, kimyasal yapıları ve kimyasal bileşimleridir.

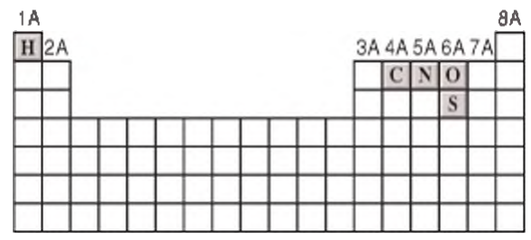
Amino Asitler

Proteinlerin mol kütleleri yaklaşık olarak 5000 gramdan 1×10^7 grama kadar değişir. Ancak, kendini oluşturan elementlerinin ağırlıkça yüzde bileşimleri dikkate değer bir şekilde sabittir: %50'den %55'e kadar karbon; %7 hidrojen; %23 oksijen; %16 azot ve %1 kükürt.

Proteinlerin temel yapı taşları *amino asitlerdir*: ***Amino asit****, yapısında en az bir amino grubu (—NH_2) ve bir karboksil grubu (—COOH) içeren bileşiktir:*



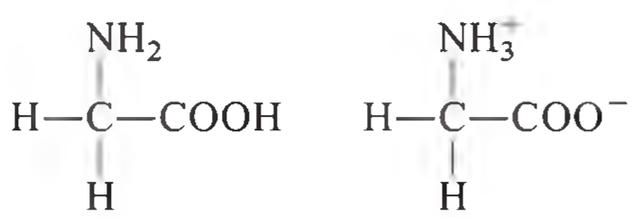
amino grubu karboksil grubu



Proteinlerde bulunan elementler.

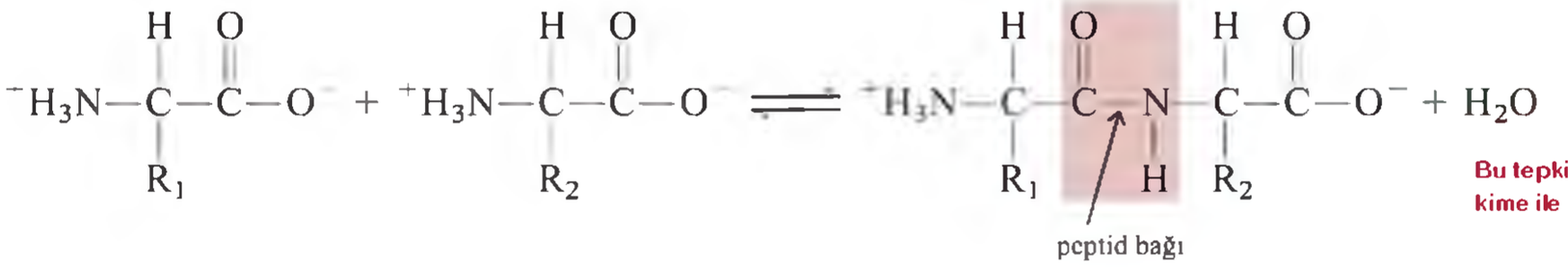
İnsan vücudundaki tüm proteinlerin yapı taşları 20 farklı amino asitten oluşur. Çizelge 25.2 bu yaşamsal bileşiklerin yapılarını, üç harfli isim kısaltmaları ile birlikte göstermektedir.

Amino asitler, çözelti içinde ve nötral pH'da *dipolar iyonlar* halinde bulunurlar. Bunun nedeni, karboksil grubundaki protonun amino grubuna göç etmesidir. En basit amino asit olan glisini ele alalım. Dipolar iyon ve iyonlaşmamış hali aşağıda gösterilmiştir:



iyonlaşmamış hali dipolar iyon

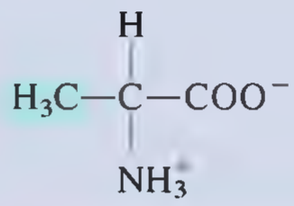
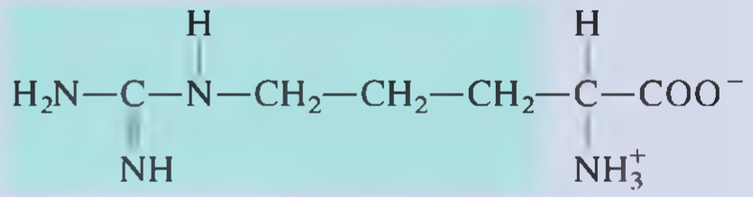
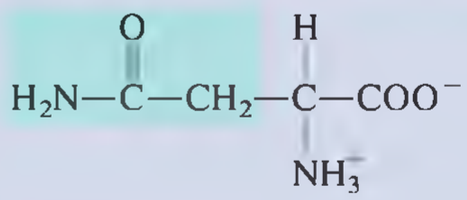
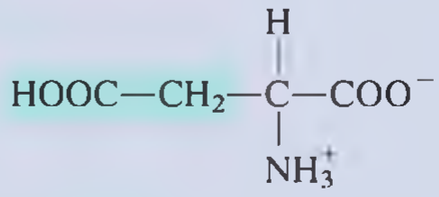
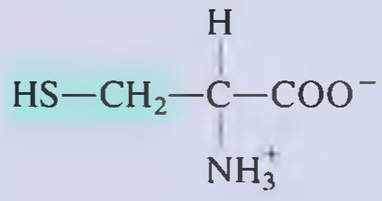
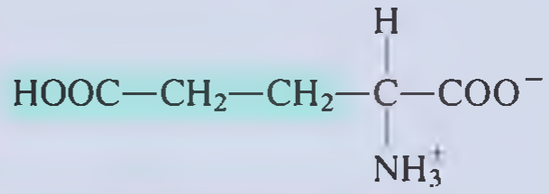
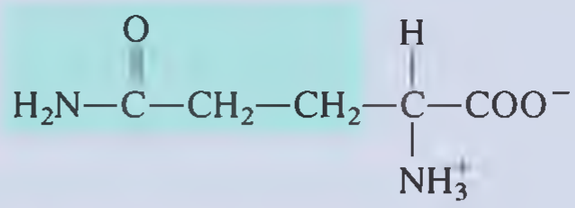
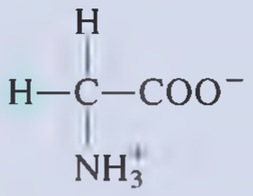
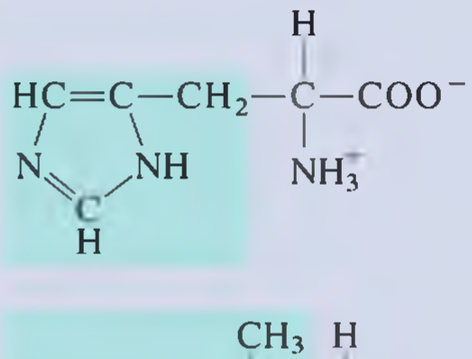
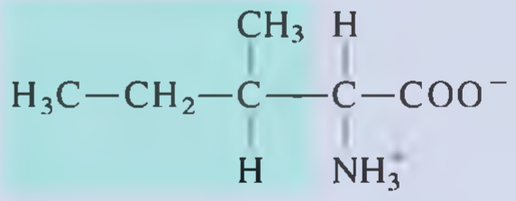
Bir protein molekülünün sentezinde ilk basamak, bir amino asit üzerindeki amino grubunun, diğer bir amino asit üzerindeki karboksil grubu ile kondensasyon tepkimesidir. İki amino asitten oluşan moleküle *dipeptit* adı verilir ve aralarındaki bağa *peptit bağı* denir.



Bu tepkimeyi Şekil 25.6'da gösterilen tepkime ile karşılaştırmak ilginç olacaktır.

R_1 ve R_2 bir hidrojen atomunu veya başka grupları gösterir. —CO—NH— ise *amit grubudur*. İki amino asitin birleşme tepkimesinde denge sola doğru olduğunda, bu işlem ATP'nin hidrolizi ile birlikte yürür (bakınız sayfa. 804).

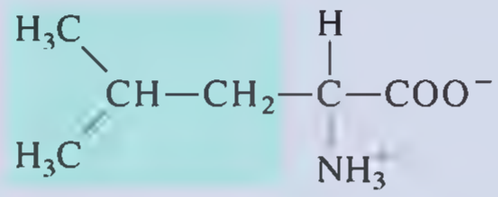
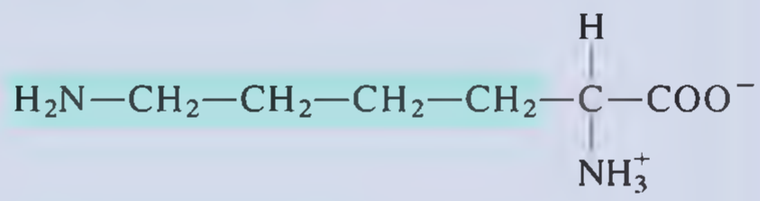
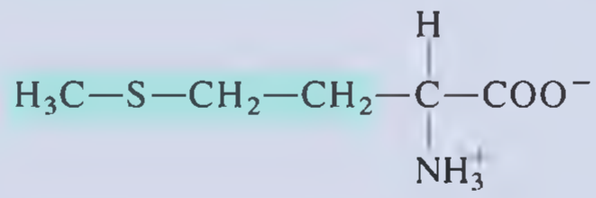
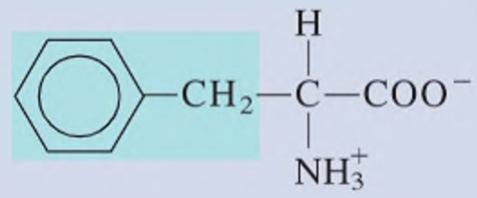
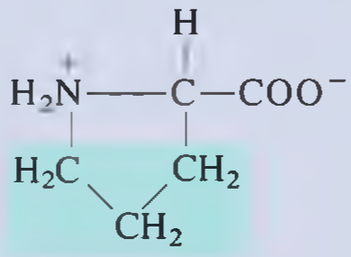
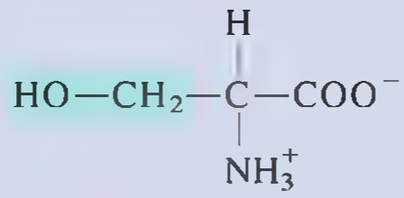
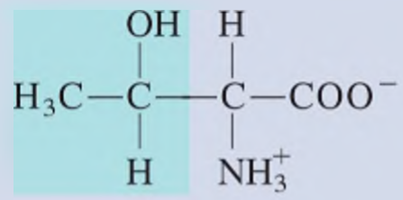
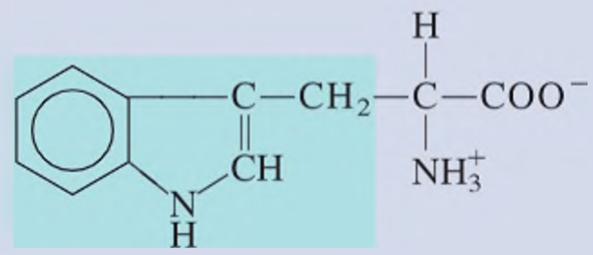
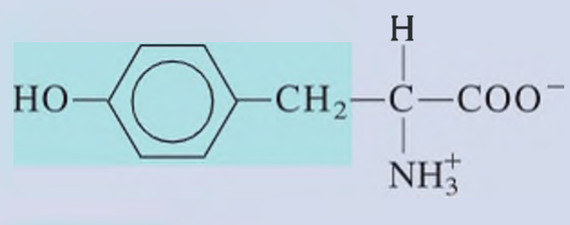
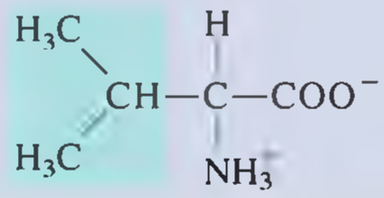
Çizelge 25.2 Canlı Organizmalar İçin Gerekli 20 Amino Asit*

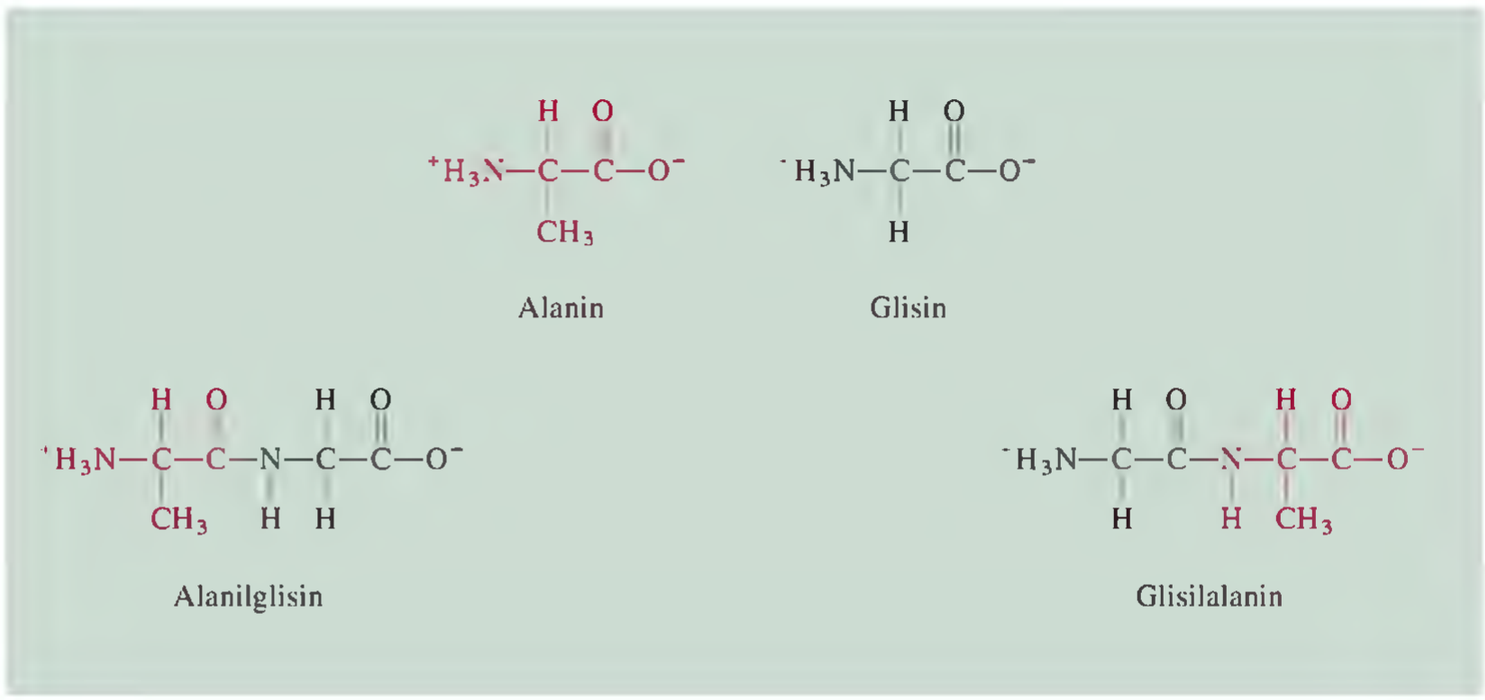
Ad	Kısaltma	Yapı
Alanin	Ala	
Arjinin	Arg	
Asparajin	Asn	
Aspartik asit	Asp	
Sistin	Cys	
Glutamik asit	Glu	
Glutamin	Gln	
Glisin	Gly	
Histidin	His	
İzolösin	Ile	

(Devamı)

*Renkli kısım amino asidin R grubudur.

Çizelge 25.2 Canlı Organizmalar İçin Gerekli 20 Amino Asit*

Ad	Kısaltma	Yapı
Lösin	Leu	
Lisin	Lys	
Metionin	Met	
Fenilalanin	Phe	
Prolin	Pro	
Serin	Ser	
Treonin	Thr	
Triptofan	Trp	
Tirosin	Tyr	
Valin	Val	



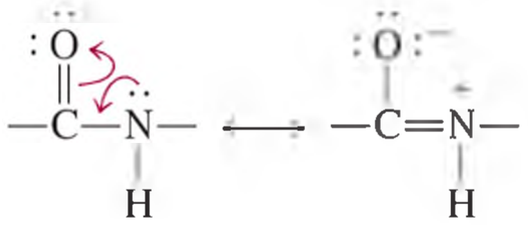
Şekil 25.8 *İki farklı amino asitten, iki farklı dipeptit oluşumu. Alanilglisin, glisilalaninden farklıdır; glisilalaninde amino ve metil grupları aynı karbon atomuna bağlıdır.*

Dipeptitler kondensasyon tepkimesiyle *tripeptit*, *tetrapeptit* ve daha ileri *peptitler* oluşturmak üzere başka amino asitler ile birleşebilirler. Son ürün olan protein molekülü bir polipeptittir. Ayrıca proteinler, amino asitlerin polimerleri olarak düşünülebilinir.

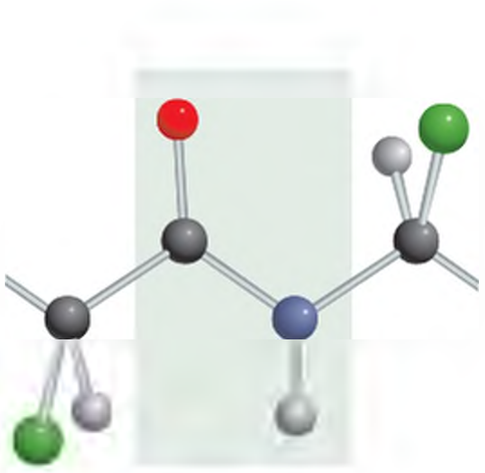
Polipeptit zincirindeki bir amino asit birimi *kalıntı (artık)* olarak adlandırılır. Tıpık olarak bir polipeptit zinciri 100 veya daha fazla amino asit içerir. Bir polipeptit zincirinde amino asitler sıralanırken, geleneksel olarak soldan sağa doğru gidilir. Sol uçta amino grubu, sağ uçta karboksil grubu bulunur. Glisin ve alaninden oluşmuş bir dipeptiti ele alalım. Şekil 25.8'de alanilglisinin ve glisilalaninin farklı moleküller olduğu görülür. 20 değişik amino asitten 20^2 veya 400 farklı dipeptit oluşturulabilir. 50 amino asitten oluşan insülin gibi çok küçük bir protein bile, 20^{50} ya da 10^{65} adet kimyasal olarak farklı yapılar oluşturabilir. İçinde bulunduğumuz galakside toplam 10^{68} atom bulunduğu düşünülürse, bu çok büyük bir rakamdır. Protein sentezinde bu kadar çok olasılık varken, hücrelerin belirli fizyolojik işlevler için birbirinin aynısı proteinleri defalarca üretebilmesi dikkate değerdir.

Protein Yapısı

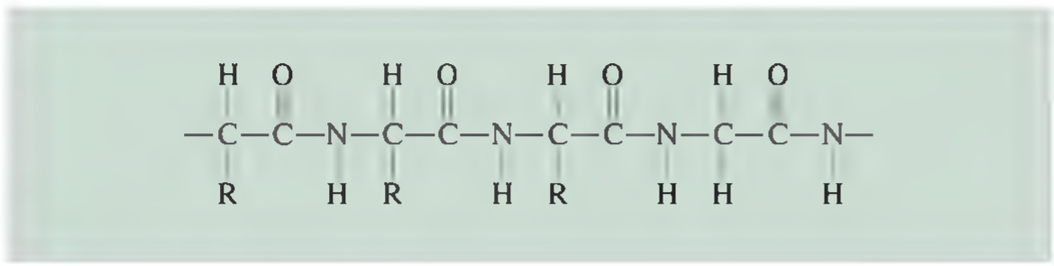
Proteinin yapısını verilen bir proteindeki amino asitlerin cinsi, sayısı ve dizilişleri belirler. 1930'larda, Linus Pauling ve çalışma arkadaşları, protein yapısının sistematik bir çalışmasını yapmışlardır. Öncelikle, aşağıdaki rezonans yapıları ile gösterilen ve tekrarlanan temel grup olan amit grubunun geometrisini incelemişlerdir.



Bir ikili bağın dönmesi, tekli bir bağa göre daha zor olduğundan (daha fazla enerji gerektireceğinden), amit grubundaki 4 atom aynı düzlem içinde bulunur (Şekil 25.9). Şekil 25.10 bir polipeptit zincirindeki tekrarlanan amit grubunu göstermektedir.



Şekil 25.9 *Proteindeki düzlemsel amit grubu. Peptit bağı çevresindeki dönüş, amit grubunun ikili bağ karakteri ile kısıtlanmıştır. Siyah atomlar karbonu; mavi, azotu; kırmızı, oksijeni; yeşil, R grubunu; ve gri, hidrojenleri göstermektedir.*



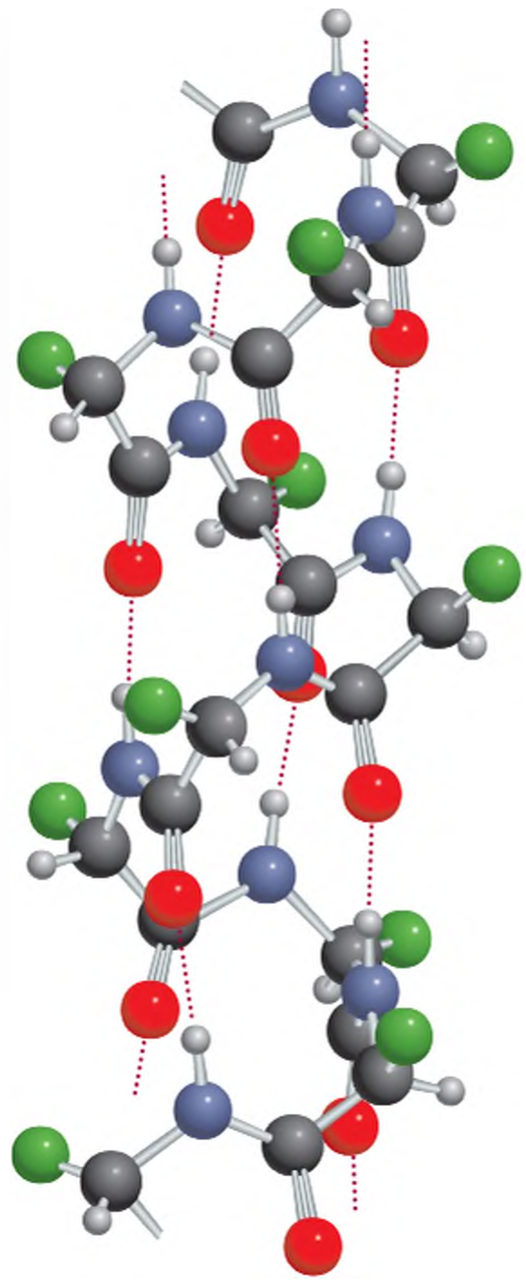
Şekil 25.10 *Bir polipeptit zincir. Tekrarlanan amit grubu birimleri görülmektedir. R simgesi her bir amino asitin karakteristik yapısını gösterir. Glisin için R, bir H atomudur.*

Pauling, modeller ve X-ışını kırınımı verilerini temel alarak, protein molekülleri için *α-sarmal* ve *β-kırık* tabaka olarak adlandırılan iki genel yapının olduğu sonucuna varmıştır. Bir polipeptit zincirinin α-sarmal yapısı Şekil 25.11 de gösterilmiştir. Sarmal, ana zincirdeki NH ve CO grupları arasındaki *moleküliçi* hidrojen bağları ile kararlı hale gelmektedir. Bu da son yapının çubuk şeklinde olmasına neden olur. Her amino asitin CO grubu, dizilişte 4 birim ötedeki amino asitin NH grubuna hidrojen bağı ile bağlıdır. Bu anlamda, ana zincirdeki tüm CO ve NH grupları hidrojen bağına katılır. X-ışını çalışmaları, miyoglobin ve hemoglobin de dahil olmak üzere, doğada bulunan birçok proteinin yapısının çoğunlukla α-sarmal olduğunu göstermiştir.

β-kırık yapısı, çubuk şeklinden çok, plaka şeklinde oluşu ile *α*-sarmal yapısından oldukça farklıdır. Polipeptit zinciri neredeyse tamamen uzamıştır ve her zincir, komşu zincir ile birçok *moleküller arası* hidrojen bağı oluşturur. Şekil 25.12, "*paralel*" ve "*antiparalel*" olmak üzere iki farklı *β* -kırık yapı tipini göstermektedir. İpek molekülleri *β* - yapısına sahiptir. Tüm polipeptit zincirleri uzamış yapıya sahip olduğundan, ipek elastikiyet ve esneklik özelliklerinden yoksundur, fakat moleküller arası hidrojen bağlarının çokluğu nedeniyle oldukça güçlüdür.

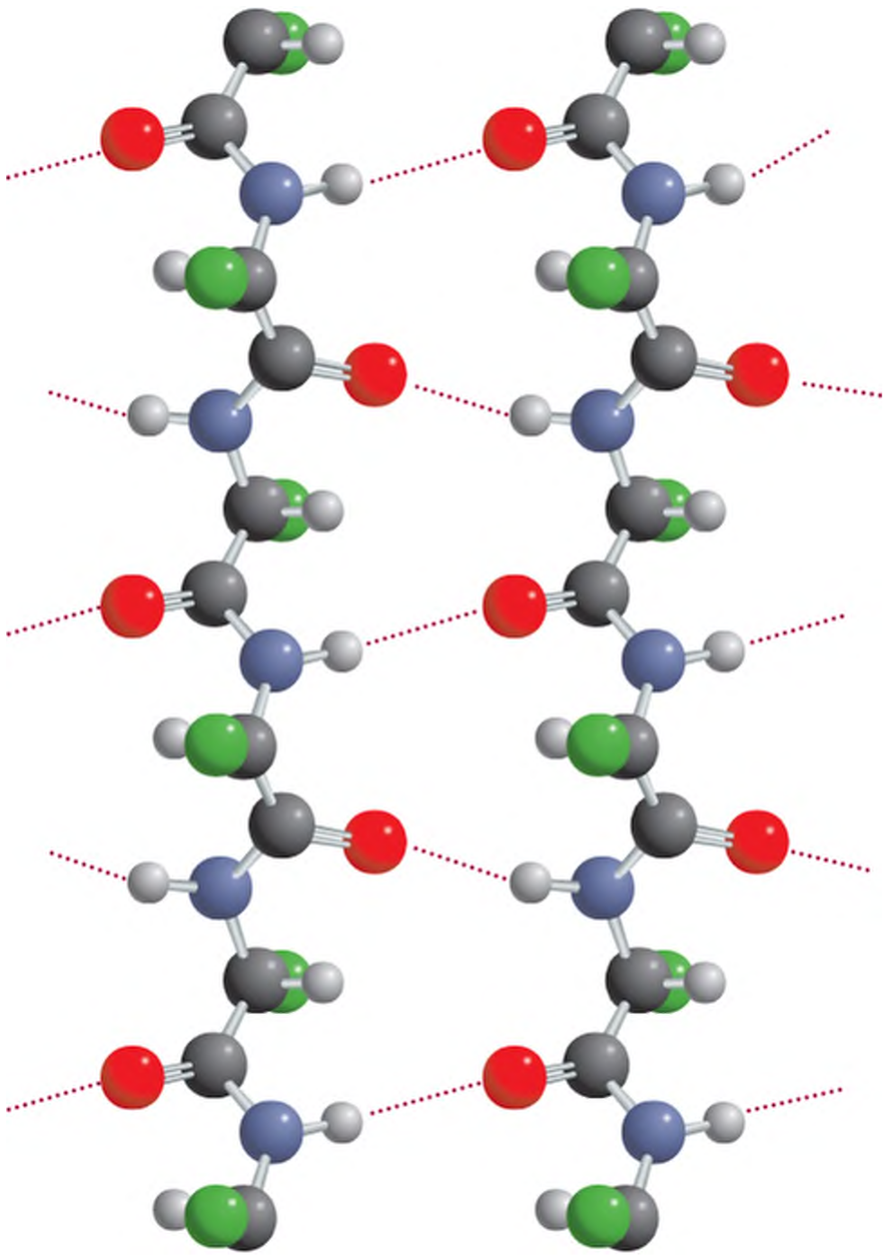
Proteinlerin dört farklı yapıları vardır. *Birincil yapı,* polipeptit zincirinde amino asit dizilişine dayanır. *İkincil yapı*, α-sarmal yapısı gibi polipeptit zincirinin ana hat yapısındaki CO ve NH grupları arasındaki hidrojen bağlarının düzgün şekli ile kararlı hale gelen yapıdır. *Üçüncül yapı* terimi, dağılma kuvvetleri, hidrojen bağları ve diğer moleküller arası kuvvetler tarafından kararlı kılınan üç boyutlu yapıdır. İkincil yapıdan farkı, etkileşimlerde yer alan amino asitlerin, polipeptit zincirleri içinde uzak olabilmesidir. Bir protein molekülü birden fazla polipeptit zincirinden oluşabilir. İkincil ve üçüncül yapıları oluşturan birçok zincir *içi* etkileşimlerin yanısıra, zincirler *arası* etkileşimler de dikkate alınmalıdır. Polipeptit zincirlerinin son düzeni *dördüncül yapı* olarak adlandırılır. Örneğin, hemoglobin molekülü dört ayrı polipeptit zincirlerinden veya *alt birimler*den oluşur. Bu alt birimler birbirlerine van der Waals kuvvetleri ve iyonik kuvvetlerle tutunmaktadır (Şekil 25.13).

Pauling'in çalışması protein kimyası için büyük bir zaferdi. Bu çalışma ilk kez proteinlerin temel yapı taşları olan amino asitlerin geometrisinden yararlanarak protein yapısının nasıl öngörülebileceğini gösterdi. Ancak *α*-sarmal veya *β*-sarmal yapısını göstermeyen pek çok protein bulunmaktadır. Bugün kimyacılar, bu biyopolimerlerin, üç boyutlu yapılarının hidrojen bağına ek olarak pek çok moleküller arası kuvvetler tarafından oluşturulduğunu bilmektedir (Şekil 25.14). Çeşitli etkileşimlerle ilgili olan bu hassas denge bir örnekle anlaşılabilir: Hemoglobinde dört polipeptit zincirinden ikisinde bulunan amino asit kalıntılarından biri olan glutamik asit, başka bir amino



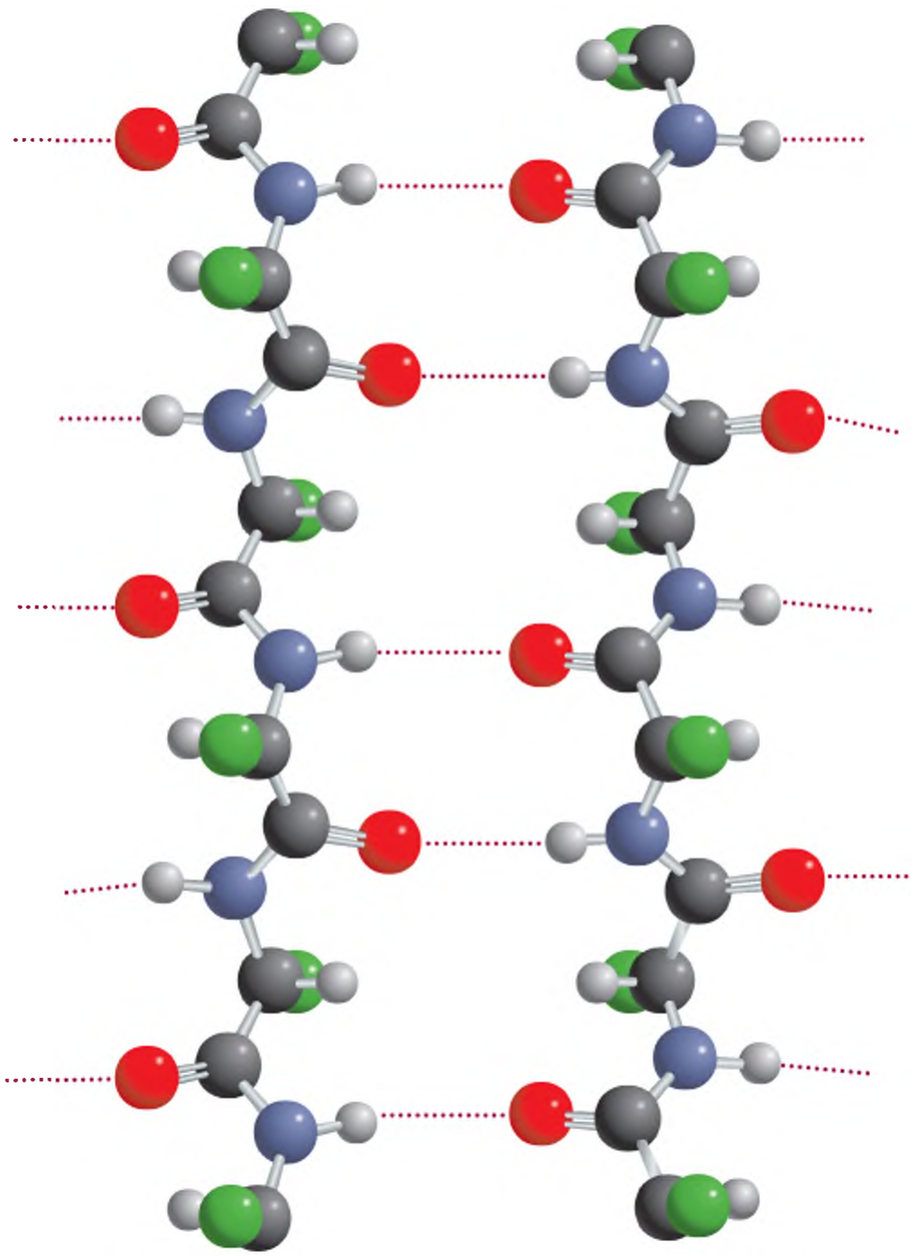
Şekil 25.11 *Bir polipeptit zincirinin α-sarmal yapısı. Yapı, kesik çizgilerle gösterilen molekül içi hidrojen bağları ile katlanmış konumdadır. Renkler için Şekil 25.9'a bakınız.*

Proteinlerin ikincil, üçüncül ve dördüncül yapısında, moleküller arası kuvvetler önemli bir rol oynar.



Paralel

(a)



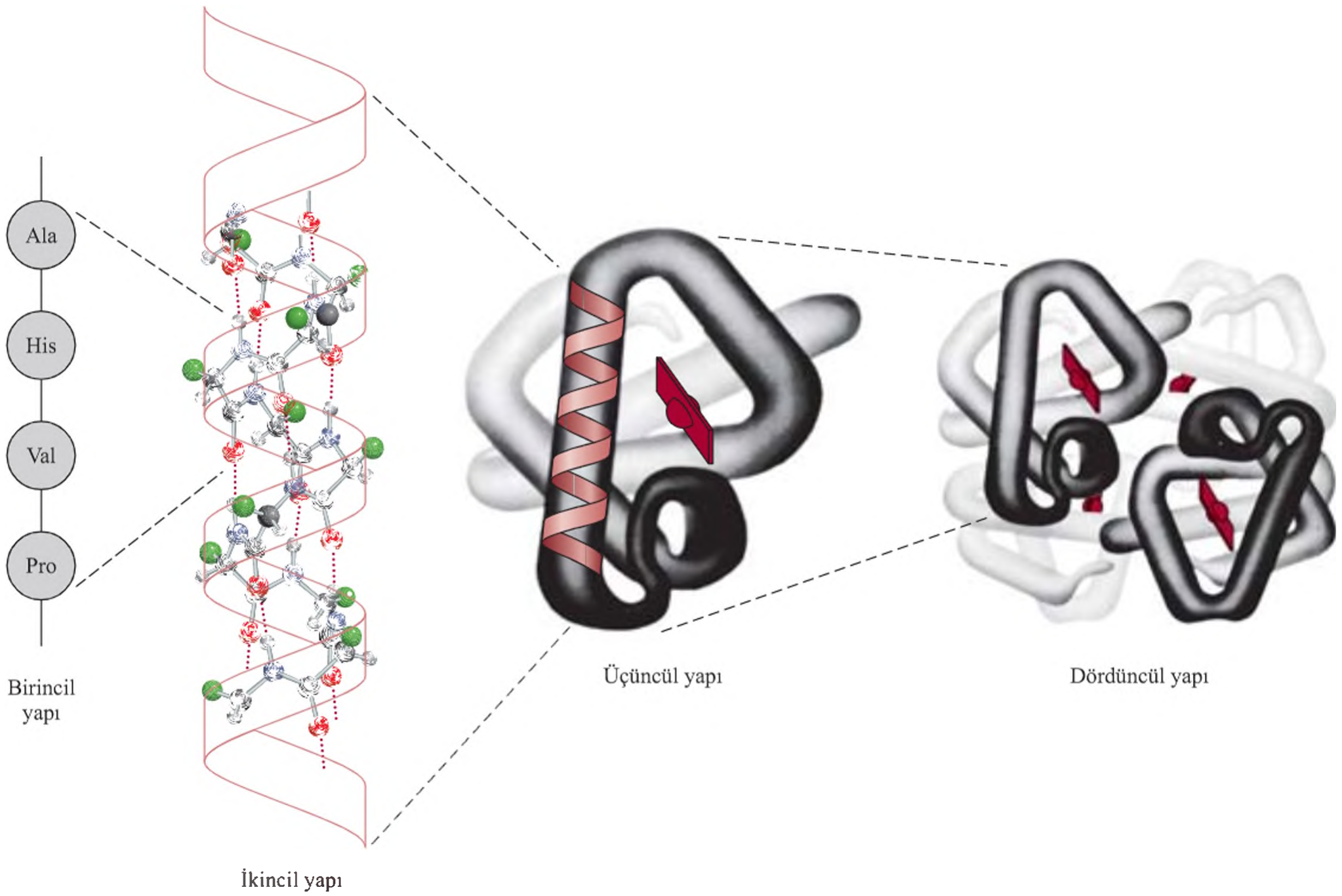
Antiparalel

(b)

Şekil 25.12 *Hidrojen bağları. (a) Paralel β-kırık tabaka yapıdaki tüm polipeptit zincirleri aynı yöne yönlenmiştir (b) Anti-paralel β-kırık tabaka yapısındaki komşu polipeptit zincirleri zıt yönlerdedir. Renkler için Şekil 25.9'a bakınız.*

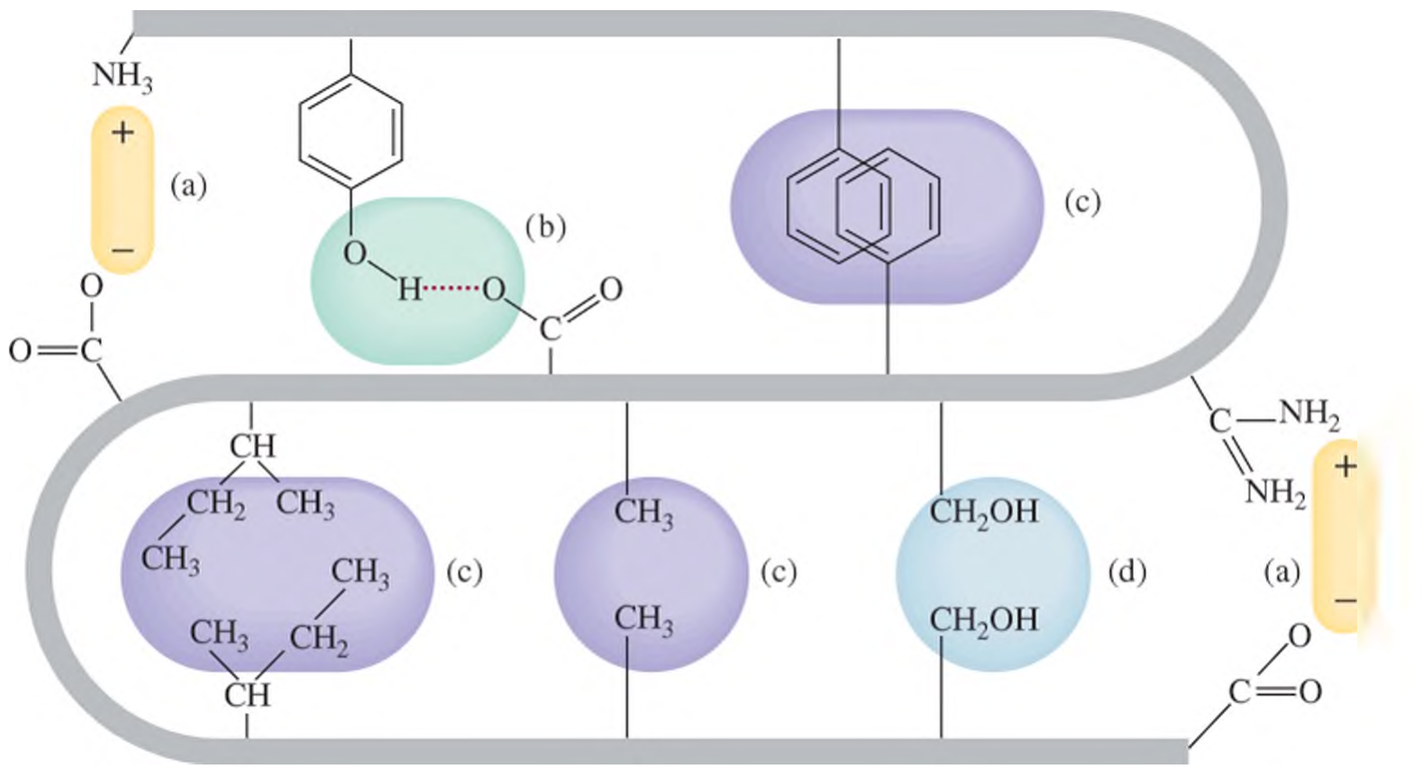
asit olan valin ile yer değiştirdiğinde orak hücre anemisi olarak bilinen hastalık ortaya çıkar. (sayfa 1074 "Kimya İşbaşında" okuma parçasına bakınız).

Proteinler çeşitli kuvvetler tarafından yapısal bakımdan kararlı kılınmalarına karşın belirli miktarda esnekliğe sahiptirler. Örneğin, enzimler değişik boyut ve yüzeydeki maddelere uymak için geometrilerini değiştirebilecek kadar esnektirler. Protein esnekliği ile ilgili ilginç başka bir örnek; hemoglobinin oksijene bağlanmasında görülmüştür. Hemoglobindeki dört polipeptit zincirinin her biri bir oksijen molekülü ile bağ yapabilecek bir hem grubu içermektedir (Bölüm 23.7'ye bakınız). Deoksihemoglobindeki her hem gruplarının oksijene olan eğilimleri aynıdır. Ancak, hem gruplarından biri oksijenlendiğinde, diğer üç hem grubunun oksijene olan eğilimi oldukça artar. *Yardımlaşma* adı verilen bu olay, hemoglobini akciğerlerdeki oksijen dolaşımı için özellikle uygun madde yapmaktadır. Aynı şekilde, tamamen oksijenlenmiş bir hemoglobin molekülü bir oksijen molekülünü bıraktığında (dokulardaki miyoglobin), diğer üç oksijen molekülü artan kolaylıkla ayrılır. Bağlanmanın yardımlaşma doğası, oksijen moleküllerinin polipeptit zincirleri boyunca bir alt birimden diğer bir alt birime iletilmesi (üç boyutlu yapının esnekliği ile mümkün olan bir işlem) ile ilgili bir bilgidir (Şekil 25.15). Fe^{+2} iyonunun deoksihemoglobinin porfirin halka-



Şekil 25.13 *Hemoglobin molekülünün birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül yapısı.*

sının içine giremeyecek kadar büyük bir çapı olduğuna inanılmaktadır. Ancak, O_2 molekülü Fe^{+2} ile bağ yaptığında, iyon halka düzleminin içine uyacak şekilde büzülür. İyon halka içine kaydığında, histidin artığını halkaya doğru çekerek bir alt birimden diğer bir alt birime bir seri yapısal değişikliğin meydana gelmesini sağlar. Değişimin ayrıntıları net olmasa da, biyokimyacılar bunun bir oksijen molekülünün bir hem grubuna bağlanması ile diğer bir hem grubunun nasıl etkilendiğini gösterdi-



Şekil 25.14 *Protein molekülündeki moleküller arası kuvvetler: (a) iyonik kuvvetler, (b) hidrojen bağı, (c) dağılma kuvvetleri ve (d) dipol-dipol kuvvetleri.*

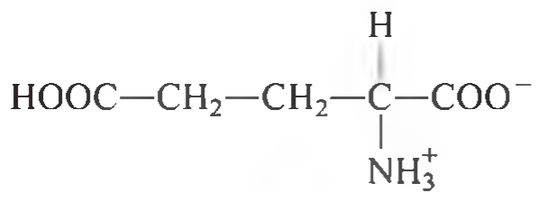
KİMYA İş Başında

Orak Hücre Anemisi — Moleküler Bir Hastalık

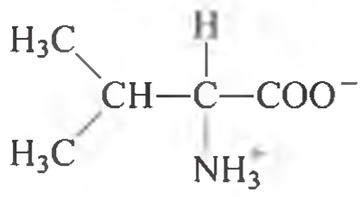
Orak hücre anemisi, anormal şekilli kırmızı kan hücrelerinin insan vücudundaki hayati organlara kan akışını kısıtlayarak şişlik ve şiddetli ağrıya neden olan ve birçok durumda yaşam ömrünü kısaltan kalıtımsal bir hastalıktır. Bu durum için henüz bir tedavi metodu bulunmamaktadır. Ancak, bu ağrılı semptomların kırmızı kan hücrelerinde oksijen taşıyıcı protein olan hemoglobindeki bir hasardan kaynaklandığı bilinmektedir.

Hemoglobin, molekül kütlesi 65000 g civarında olan büyük bir protein molekülüdür. Normal insan hemoglobini (HbA), her biri 141 amino asitlik iki α zincirine ve her biri 146 amino asit içeren iki β zincirine sahiptir. Bu dört polipeptit zinciri veya alt birimi, iyonik bağlar ve van der Waals kuvvetleri ile bir arada tutulur.

Birçok mutasyona uğramış hemoglobin molekülleri, yani bir amino asit dizinimi olan ancak HbA'daki dizinimi biraz farklılık gösteren, moleküller vardır. Mutasyona uğramış hemoglobinlerin çoğu zararsızdır, fakat orak hücreli hemoglobinin (HbS) ve diğerlerinin ciddi hastalıklara neden olduğu bilinmektedir. HbS ile HbA arasında küçük bir farklılık bulunmaktadır. Bir valin molekülü, her iki β zincirindeki bir glutamik asit molekülü ile yer değiştirir:

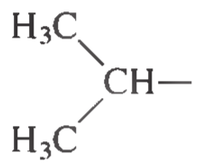


glutamik asit



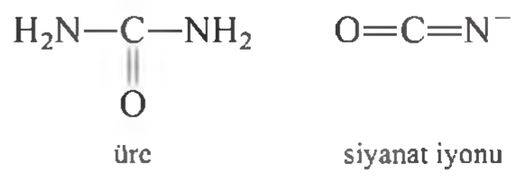
valin

Bu küçük değişiklik yani 292 amino asitten ikisinin değişmesi, çözeltideki HbS kararlılığı üzerinde önemli bir etkiye neden olur. Valin grupları her β zincirinde "anahtar" bir çıkıntı oluşturmak üzere molekülün alt kısmında yer alır.



Valin molekülünün apolar kısmı dağılma kuvvetleri yoluyla, komşu HbS molekülünün α zincirindeki apolar grubuna saldırabilir. Biyokimyacılar çoğu zaman apolar gruplar arasındaki bu etkileşimi hidrofobik etkileşim olarak ifade ederler (Bölüm 12'ye bakınız.). Yavaş yavaş HbS molekülleri bir araya toplanarak (agregat) bir "süperpolimer" oluştururlar.

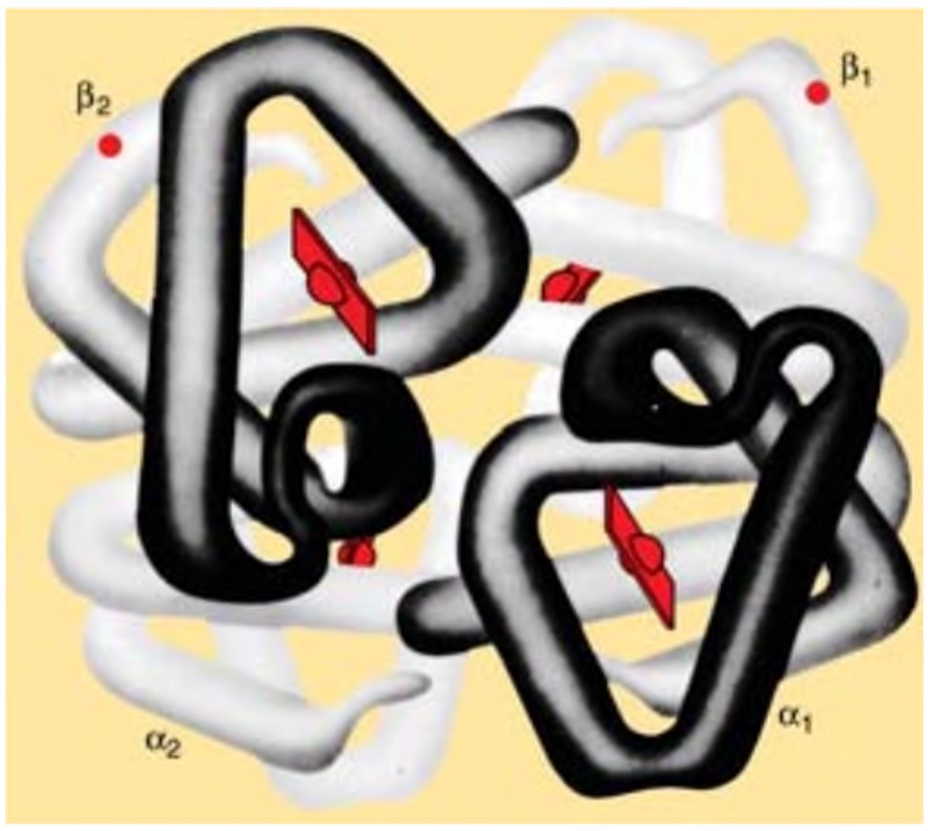
Bir maddenin çözünürlüğü ile ilgili genel kural, molekül büyüklüğü arttıkça, çözünürlüğün azalmasıdır. Çünkü molekülün yüzey alanı artışı ile solvasyon işlemini zorlaştırır. Bundan dolayı, proteinler suda genellikle çok fazla çözünmezler. Buna göre, bir araya toplanan HbS molekülleri bir süre sonra çöker. Bu çökelek normal disk şeklindeki kırmızı kan hücrelerinin, çarpık bir hilal şeklinde ya da orak şekilde (Bak. Sayfa 294'deki şekil) olmasına neden olur. Deforme olmuş bu hücreler dar kılcal damarları tıkar ve vücut organlarına kan akışı azalır. Bu düşük kan akışı orak hücre anemisi semptomlarına yol açar. Orak hücre anemisi, hastalığın niteliği üzerine ilk önemli kimyasal araştırmaları yapan Linus Pauling tarafından moleküler hastalık olarak tanımlanmıştır. Hastalık moleküler hasardan kaynaklanır ve yıkıcı etki moleküler düzeyde gerçekleşir.



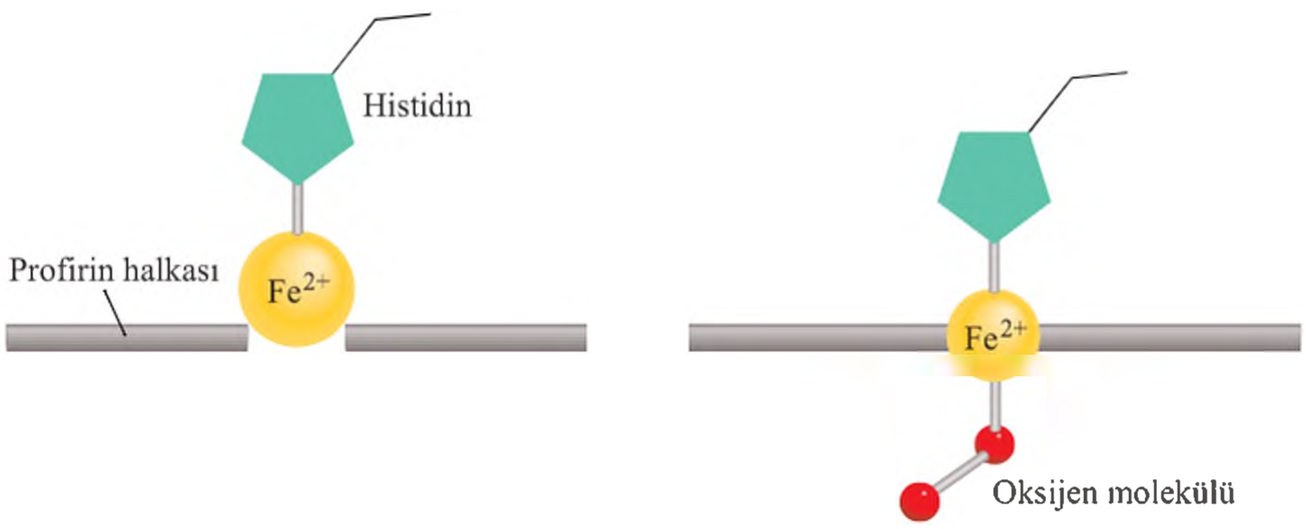
üre

siyanat iyonu

Yukarıdaki üre ve siyanat iyonu gibi bazı maddeler HbS molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimi engelleyebilirler. Bu amaçla kırmızı kan hücrelerinin "oraklaşmasını" tersine çevirebilmek için belli bir başarıyla uygulanmışlardır. Bu yaklaşım orak hücre hastalarının ağrılarını ve acılarını hafifletebilir, ancak vücudun daha fazla HbS üretmesini engelleyemez. Araştırmacılar, orak hücre anemisi tedavisi için, HbS üretimini yönlendiren genetik makinenin değiştirilmesi için bir yol bulmak zorundadırlar.

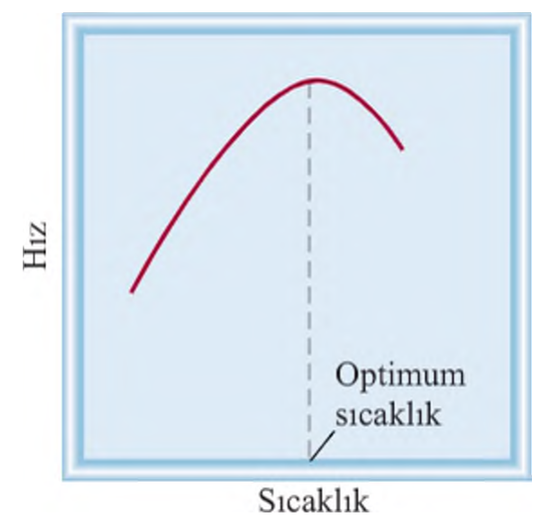


Hemoglobin genel yapısı. Her hemoglobin molekülü iki α zinciri ve iki β zinciri içerir. Dört zincirden her biri yapısal olarak bir miyoglobin molekülüne benzerdir ve aynı zamanda her biri oksijen bağlanması için, bir hem grubu ihtiva eder. Orak hücreli hemoglobinde, noktalarla belirtildiği gibi, hasarlı bölgeler (valin grupları) β zincirlerinin uçlarına yakın konumdadırlar.



(a) (b)

Şekil 25.15 *Hemoglobindeki hem grupları bir oksijen molekülüne bağlandığında oluşan yapısal değişiklikler (a) Deoksihemoglobindeki hem grubu. (b) Oksihemoglabin.*



Şekil 25.16 *Bir enzim-katalizlenmiş tepkimenin hızının sıcaklığa bağlılığı. Enzimin en çok etkili olduğu optimum sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda, enzimin etkinliği denatürasyon sonucu düşer.*

Yumurtanın fazla kaynatılması, yumurta beyazındaki proteinlerin denatüre olmasına sebep olur.

güne inanmaktadır. Yapısal değişimler kalan hem gruplarının oksijen moleküllerine olan eğilimini güçlü bir şekilde etkilemektedir.

Proteinler vücut sıcaklığının üzerine ısıtıldığında veya olağandışı asit veya baz koşullarına tabı tutulduğunda ya da *doğallığı bozucu (denatürant)* olarak adlandırılan özel kimyasallarla muamele edildiğinde, üçüncül ve ikincil yapılarının bir kısmını veya tamamını kaybederler. Bu olaya doğallığı bozulmuş veya ***denatüre olmuş proteinler*** adı verilir ve bu haldeyken *artık normal biyolojik etkinliklerini göstermezler.* Şekil 25.16 tipik bir enzim-katalizlenmiş tepkime için hızın sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Beklendiği gibi, başlangıçta sıcaklığın artmasıyla hız da artar. Ancak optimum sıcaklığın üzerinde enzimin yapısı bozunmaya (denatürasyona) başlar ve tepkimenin hızı hızla düşer. Eğer bir protein ılımlı koşullarda ***denatürasyona*** uğrarsa değişen kısmın ortamdan uzaklaştırılmasıyla ya da sıcaklığın normal koşullara döndürülmesi ile protein ilk yapısına tekrar kavuşabilir. Bu işlem *geri-dönüşümlü bozulma (tersinir denatürasyon)* olarak isimlendirilir.

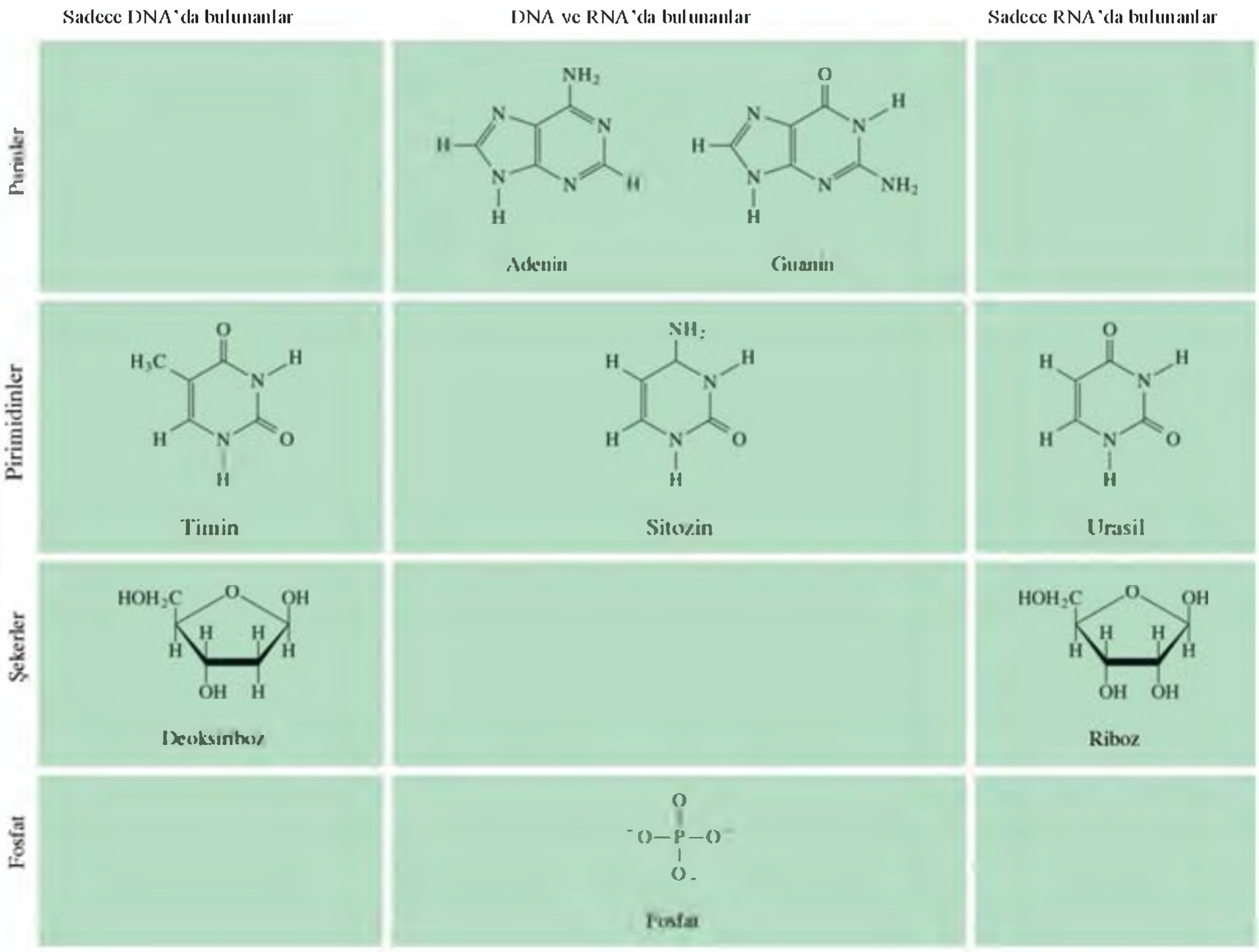
25.4 Nükleik Asitler

Nükleik asitler. *protein sentezinde çok önemli rol oynayan yüksek mol kütleli polimerlerdir.* ***Deoksiribonükleik asit (DNA)*** ve ***ribonükleik asit (RNA)*** olmak üzere *iki çeşit nükleik asit* vardır. DNA molekülleri bilinen en büyük molekül yapılarıdır ve mol kütleleri 10 milyar grama kadar ulaşır. RNA moleküllerinin ise büyüklüğü çeşitlilik gösterir. Mol kütlesi 25000 grama ulaşanları bulunmaktadır. Nükleik asitler, 20 farklı amino asitten oluşan proteinlere göre daha basit yapıdadırlar. Bir DNA veya RNA molekülü dört yapı taşından oluşur: purinler, primidinler, furanoz şekerleri ve fosfat grupları (Şekil. 25.17). Her bir purin ya da pirimidine *baz* denir.

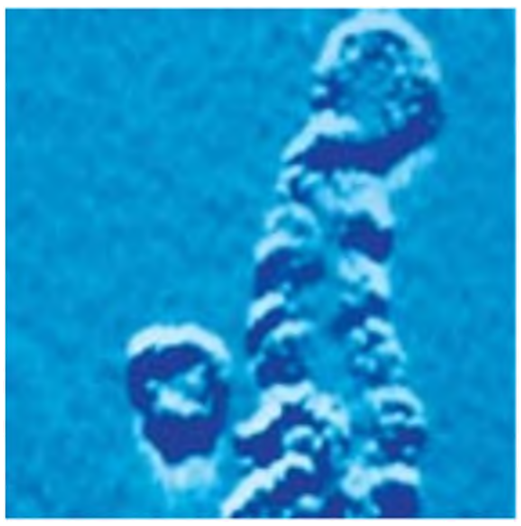
1940'lı yıllarda ünlü biokimyacı Erwin Chargaff[1]'ın değişik kaynaklardan aldığı DNA molekülleri üzerinde yaptığı çalışmalar DNA molekülünün kendi içinde belirli bir düzen içerisinde olduğunu göstermiştir. Bu düzen *Chargaff Kuralları* ile açıklanır.

1. Purin grubundan olan adenin miktarı ile, primidin grubundan olan timin miktarları birbirine eşittir. Yani A = T veya A/T = 1.
2. Primidin grubundan olan sitozin miktarı ile, yine purin grubundan olan guanin miktarları da birbirine eşittir. Bir diğer ifadeyle C = G ya da C/G = 1.
3. Purin bazlarının toplam sayısı ile primidin bazlarının toplam sayısı birbirine eşittir. Kısaca A + G = C + T.

[1]Erwin Chargaff (1905–2002). Avusturya kökenli Amerikalı biyokimyacı. Farklı biyolojik türlerin farklı DNA molekülleri içerdiğini ilk olarak Chargaff göstermiştir.



Şekil 25.17 *DNA ve RNA nükleik asitlerinin ana bileşenleri.*



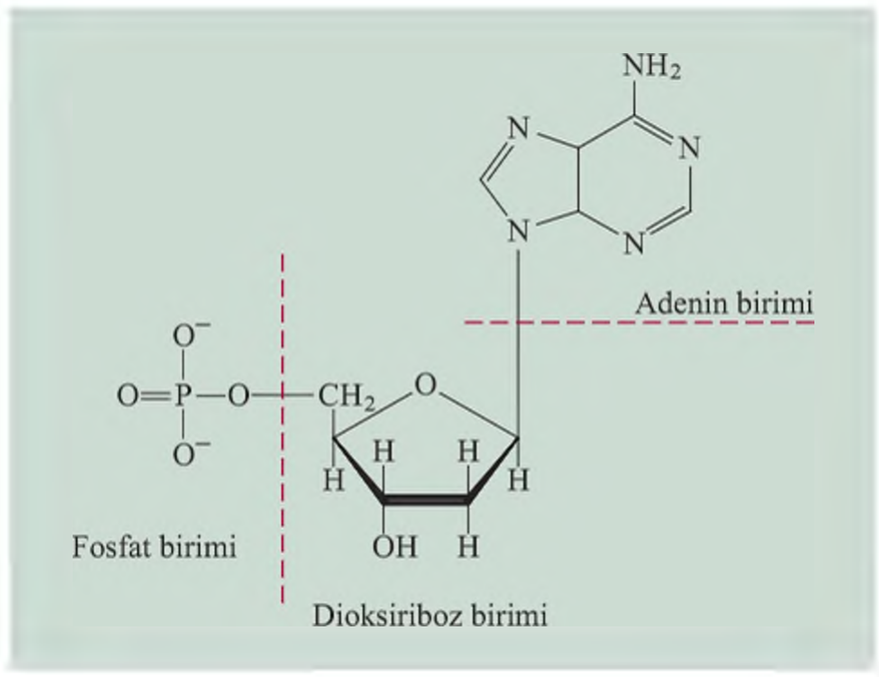
DNA molekülünün elektron mikrografiği. Çift-sarmal yapı belirgindir. Bir insanın tüm hücrelerdeki DNA molekülleri uç uca eklenip uzatılırsa, uzunluğu Dünya güneş arasındaki mesafenin yaklaşık 100 katı olur!

Kimyasal analizler ve X- ışını kırınımı ölçümleri sonucunda James Watson[1] ve Francis Crick[1] 1953 yılında DNA molekülünün çift sarmal yapısını formülize etmişlerdir. Watson ve Crick DNA molekülünün iki sarmal ipliğinin olduğunu bulmuşlardır. Her bir iplik nükleotitlerden oluşur. ***Nükleotitler,*** *bir baz, bir deoksiriboz ve bir fosfat grubunun birbirine bağlanmasından* oluşan yapılardır (Şekil 25.18).

DNA'nın çift sarmal yapısındaki en önemli husus, molekülün iki iplik içindeki bazlar arasında kurulan hidrojen bağlarıdır. Hidrojen bağları, *baz çiftleri* olarak da adlandırılan herhangi iki baz arasında oluşmasına rağmen, Watson ve Crick en yeğlenir baz çifti eşleşmelerinin adenin ile timin ve sitozin ile guanin arasında olduğunu bulmuştur (Şekil 25.19). Bu yaklaşımın Chargaff Kuralı'na da uyduğu dik-

[1]James Dewey Watson (1928–). Amerikalı biyolog. Watson yirminci yüzyılda biyolojinin en önemli gelişmesi olarak kabul edilen DNA yapısı hakkındaki çalışmalarından dolayı Crick ve Maurice Wilkins ile beraber 1962 yılında Fizyoloji - Tıp alanında Nobel Ödülü'nü almıştır.

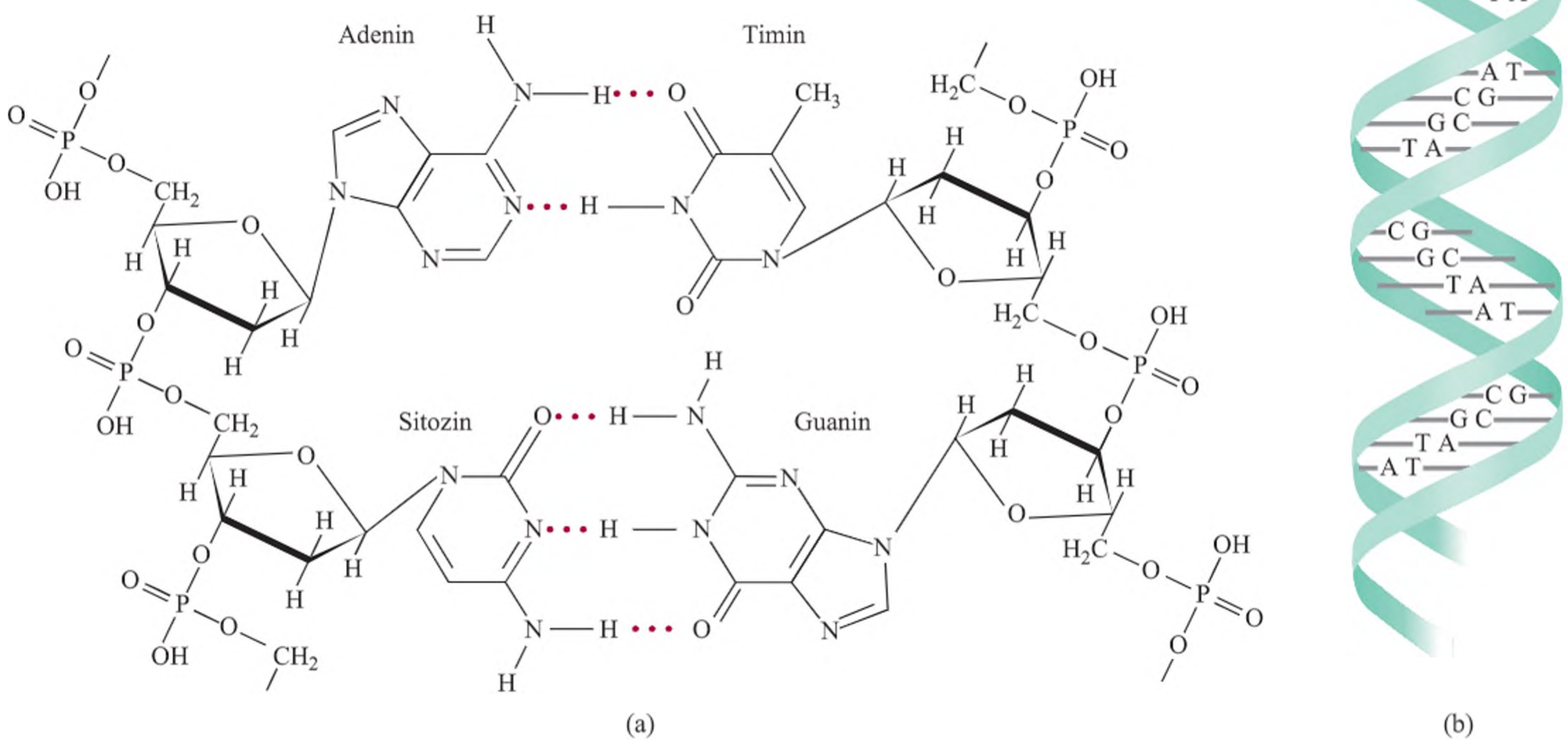
[1]Francis Harry Compton Crick (1916–2004). İngiliz biyolog. Crick bilime bir fizikçi olarak başlamıştır fakat Erwin Schrödinger'in "*Hayat Nedir?*" kitabını (Bölüm 7'ye bakınız) okuduktan sonra biyolojiye ilgi duymuştur. 1962 yılında Fizyoloji - Tıp alanında Nobel Ödülü'ne layık görüldüğü DNA yapısının aydınlatılması çalışmasına ek olarak, moleküler biyolojiye çok önemli katkılarda bulunmuştur.



Şekil 25.18 *DNA'nın tekrarlanan birimilerinden biri olan nükleotidin kimyasal yapısı.*

kate alınmalıdır. Zira her purin bazı bir primidin bazı ile hidrojen bağı yapar ve tersi de olur (A + G = C + T). Baz çiftleri arasındaki dipol-dipol etkileşmeleri ve van der Waals kuvvetleri gibi diğer etkiler aynı zamanda çift sarmal yapının kararlı bir halde bulunmasına yardımcı olur.

RNA'nın yapısı pek çok yönden DNA'nın yapısından farklılık gösterir. Öncelikle Şekil 25.17'de gösterildiği gibi, RNA molekülünde bulunan dört baz adenin, sitozin, guanin ve urasildir. İkinci olarak RNA riboz şekeri içerir. DNA ise 2-deoksiriboz şekeri bulundurur. Üçüncü olarak, yapılan analizler sonucunda RNA'nın bileşiminin Chargaff Kuralı'na uymadığı kanıtlanmıştır. Diğer bir deyişle, purin/primidin oranı DNA'da olduğu gibi 1'e eşit değildir. Bu bulgular RNA' nın çift sarmal yapıda olmadığının bir göstergesidir. Aslında RNA molekülü tek iplik polinükleotit yapısındadır. Temel olarak



Şekil 25.19 *(a) Adeninin timinle ve sitozinin guaninle baz-çifti oluşumları, (b) A-T ve C-G baz çiftleri arasındaki hidrojen bağları (ve diğer moleküller arası kuvvetler) tarafından bir arada tutulan çift sarmal iplik yapılı DNA molekülü.*

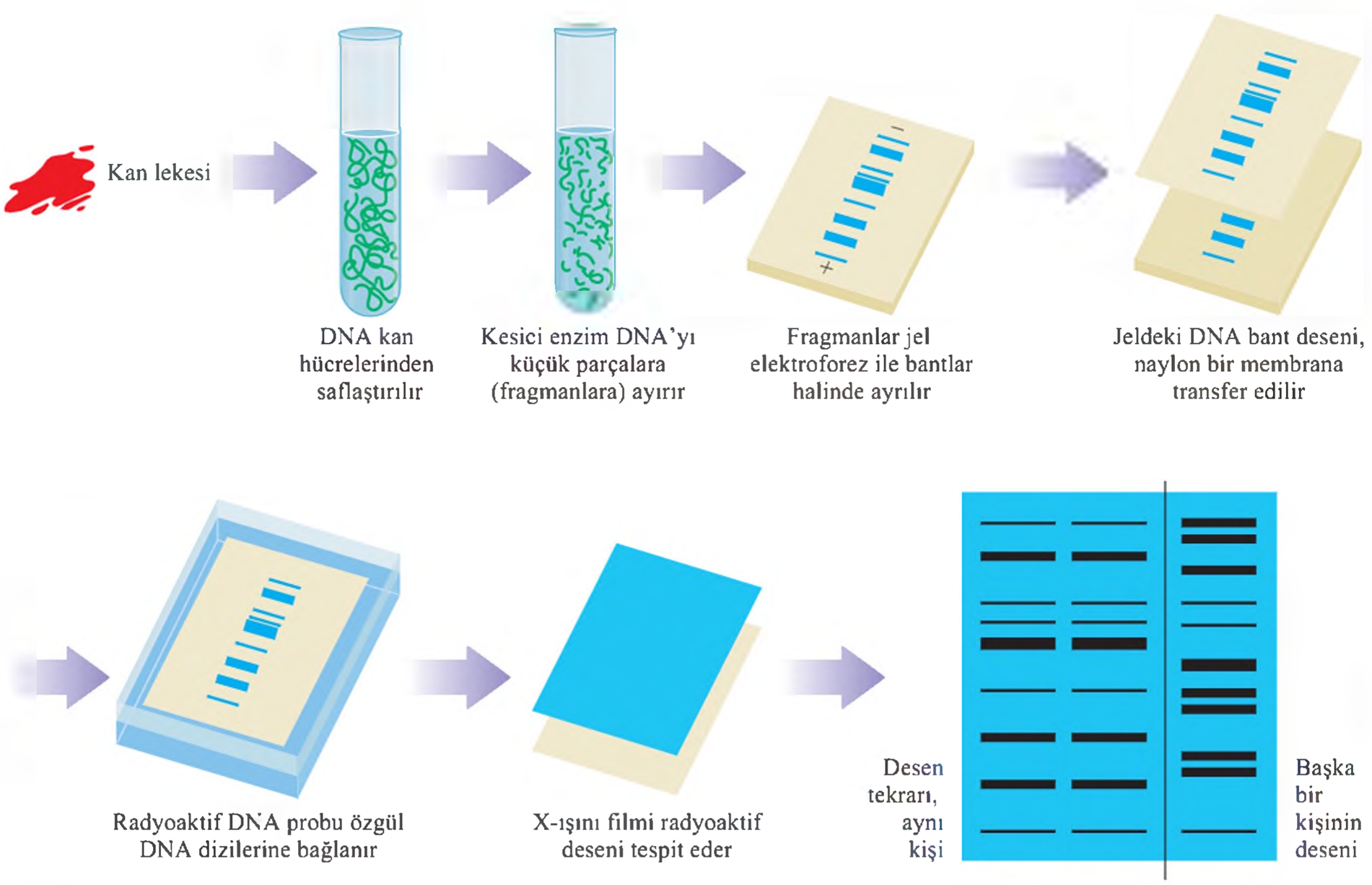
DNA Parmak İzi

İnsan genetik yapısı, veya *genomu*, yaklaşık 3 milyar nükleotitten oluşur. Bu 3 milyar birim, 50 milyondan 500 milyon nükleotite kadar değişen uzunluklarda kesintisiz DNA ipliklerinden meydana gelir ve 23 çift kromozomu oluşturur. Bu DNA'da kodlanmış, *gen* olarak adlandırılan ve protein sentezi için gerekli talimatları içeren birimler bulunur. Yaklaşık 100000 genden her biri, belirli bir proteinin sentezinden sorumludur. Protein sentezi talimatlarına ek olarak, her bir gen birkaç kez tekrarlanan ve bilinen bir işlevi olmayan bir baz dizilimine sahiptir. Bu dizilimlerde ilginç olan şey, sadece belirli bir gende değil, farklı bölgelerde bir çok kez görünen mini uydulardır (*minisatellites*). Dahası, herkesin kendine özgü bir tekrar sayısı vardır. Sadece tek yumurta ikizlerinde mini uydu dizileri aynı sayıdadır.

1985 yılında İngiliz kimyacı Alec Jeffreys mini uydu dizilerinin kimlik tespit etmede parmak izinden daha çok belirleyici olabileceğini savunmuştur. O zamandan bu yana, *DNA parmak izinden* suç şüphelilerinin tespit edilmesi yasal otariteler için önem kazanmış bir tekniktir.

DNA parmak izi oluşturmak için, bir kimyagerin kan veya meni gibi herhangi bir doku örneğine ihtiyacı vardır. Hatta, DNA içerdikleri için saç ve tükürük bile kullanılabilir. Numune analizi için, DNA hücre çekirdeğinden özütlenir ve restriksiyon enzimlerinin ilavesi ile parçalar halinde kesilir. Negatif yüklü olan bu kesitler, jel içerisinde elektrik alanı ile ayrılır. Küçük olan kesitler büyük olanlara göre daha hızlı hareket ederek bantlar halinde ayrılırlar. DNA bantları jelden plastik bir membrana aktarılır ve konumları bu şekilde sabitlenir. Daha sonra radyoaktif etiket ile etiketlenmiş olan bir DNA kesiti, DNA probu olarak eklenir. Bu prob, bir tamamlayıcı DNA dizisine sahip kesitlere bağlanır. X-ışını filmi plastik tabakanın üzerine yayılır. Bantlar prob ile belirlenen kesitlere karşılık gelen konumlarda film üzerinde görür hale gelir. Tek bir bireye özgü bir profil elde etmek için yaklaşık dört farklı prob gereklidir. Rasgele seçilmiş iki kişinin DNA'larında birbirine eş deseni bulma olasılığının 10 milyarda 1 olduğu öngörülmektedir.

DNA parmak izi yardımı ile bir şuçtan mahkum edilme vakası ilk kez 1987'de ABD'de yaşanmıştır. Bugün için, DNA parmak izi ile şuçlu belirleme yöntemi vazgeçilmez bir yasal teknik haline gelmiştir. .



DNA parmak izi elde etmek için yapılan işlem. Elde edilen film DNA parmak izini göstermekte olup, bilinen desenler ile(bazen suç şüphelisi) karşılaştırılır.

üç çeşit RNA molekülü vardır; taşıyıcı-RNA (*m*-RNA), ribozomal-RNA (*r*-RNA) ve transfer-RNA (*t*-RNA). Bu RNA'lar birbirlerine benzer nükleotitlere sahiptirler. Ancak molekül kütlesi, genel yapıları ve biyolojik işlevleri yönünden birbirlerinden ayrılırlar.

1980'lerde kimyacılar bir kısım RNA'ların enzim olarak işlev gördüklerini keşfetmişlerdir.

DNA ve RNA molekülleri hücre içinde protein sentezini yönlendirirler. Bu konunun ayrıntıları kitabın kapsamı dışında olup biyokimya ve moleküler biyolojiye giriş kitaplarında bulunabilir.

Sayfa 1078'de bulunan "Kimya İşbaşında" okuma parçasında ,DNA dizinimi bilgimize dayanan bir suç soruşturması tekniği anlatılmaktadır.

Olguların ve Kavramların Özeti

1. Polimerler, monomer adı verilen ve tekrarlanan küçük birimlerin bir araya gelmesiyle oluşan büyük moleküllerdir.
2. Proteinler, nükleik asitler, selüloz ve kauçuk doğal polimerlere, Naylon (Nylon), Dakron (Dacron) ve Lusit (Lucite) ise sentetik polimere örnek olarak verilebilir.
3. Organik polimerler katılma ya da kondensasyon polimerleşmesi yöntemleriyle sentezlenebilirler.
4. Bir polimerlerin stereoizomeri, başlangıç birimlerinin birbirlerine nasıl bağlandıklarına bağlı olarak, farklı özelliklere sahip asimetrik monomerlerden oluşurlar.
5. Poliklorpren ve stiren-bütadien kauçuğu sentetik kauçuklardandır. Stiren-butadien kauçuğu stiren ve butadienin kopolimeridir.
6. Proteinlerin işlev ve özelliklerini yapıları belirler. Proteinlerin yapılarını ise büyük oranda hidrojen bağları ve diğer moleküller arası kuvvetler belirler.
7. Bir proteinin birincil yapısı amino asit dizinimidir. İkincil yapısı amino asitler üzerinde CO ve NH gruplarını bağlayan, hidrojen bağlarıyla oluşan yapıdır. Üçüncül ve döröncül yapılar ise hidrojen bağları ve diğer moleküller arası kuvvetler tarafından kararlı kılınan uzaydaki üç boyutlu katlanmış düzenlenmeleridir.
8. Nükleik asitler (DNA ve RNA), hücre içinde protein sentezi için genetik talimatları taşıyan büyük mol kütleli polimerlerdir. Nükleotitler, DNA ve RNA'nın yapı taşlarıdır. Her DNA nükleotiti bir purin ya da primidin bazı, deoksiriboz molekülü ve fosfat grubu içerir. RNA nükleotitleri ise DNA ile benzer yapıdadır, sadece farklı bazlar ve deoksiriboz yerine riboz molekülü içerir.

Anahtar Kelimeler

Amino asit, s. 1067
Kopolimer, s. 1056
Denatüre protein, s. 1075
Deoksiribonükleik asit (DNA), s. 1075
Homopolimer, s. 1062
Monomer, s. 1061
Nükleik asit, s. 1075
Nükleotit, s. 1076
Polimer, s. 1061
Protein, s. 1061
Ribonükleik asit (RNA), s. 1075

Sorular ve Problemler

Sentetik Organik Polimerler

Tarama Soruları

25.1 Monomer, polimer, homopolimer, kopolimer terimlerini tanımlayınız.

25.2 Sentetik organik polimer içeren 10 nesneyi belirtiniz.

25.3 n = 4600 olan polietilen $-(CH_2—CH_2)_n-$ örneğinin mol kütlesini hesaplayınız?

25.4 İki temel organik polimer sentez mekanizmasını açıklayınız?

25.5 Natta-Ziegler katalizörleri nelerdir? Polimer sentezindeki rolleri nedir?

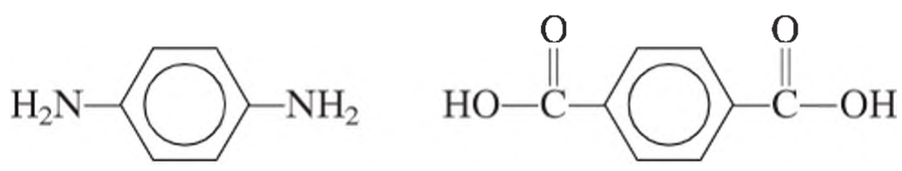
25.6 Bölüm 12'de çözeltilerin kolligatif özellikleri incelenmişti. Polimerlerin mol kütlelerinin tayininde hangi kolligatif özellikler kullanılmaya uygundur? Neden?

Problemler

25.7 Teflon, tetrafloretilen monomerinin radikalik zincir tepkimeleri sonucu sentezlenir. Tepkime mekanizmasını gösteriniz.

25.8 Vinil klorür, $H_2C{=}CHCl$, ile 1,1-dikloretilenin, $H_2C{=}CCl_2$, kopolimerleşmesi sonucu ticari Saran polimeri elde edilir. Tekrarlanan birimleri gösteren yapıyı yazınız.

25.9 Kevlar, kurşun-geçirmez yeleklerde kullanılan bir kopolimerdir. Aşağıdaki monomerlerin kondenzasyon polimerleşmesi sonucu elde edilir.



Zincirin birkaç monomer birimi içeren bölümünü gösteriniz. Kondenzasyon tepkimesini yazınız.

25.10 Polistiren oluşumunu açıklayınız.

25.11 Aşağıdaki tekrarlanan birimlere sahip polimerler hangi monomerlerden elde edilir?

(a) $-(CH_2{-}CF_2)_n-$

(b) 

25.12 Aşağıdaki tekrarlanan birimlere sahip polimerler, hangi monomerlerden elde edilir?

(a) $-(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2)_n-$

(b) $-(CO{-}(CH_2)_6NH)_n-$

Proteins

Tarama Soruları

25.13 Amit gruplarının karakteristik özelliklerini ve protein yapısındaki önemini belirtiniz.

25.14 Protein içindeki α-sarmal yapıyı açıklayınız.

25.15 Bazı proteinlerin içindeki β-kırık yapısını gösteriniz.

25.16 Yaşayan sistemlerde proteinin önemli işlevlerini belirtiniz.

25.17 Hemoglobin molekülünün oksijen bağlarken sergilediği işbirliği olayını kısaca açıklayınız.

25.18 Neden orak hücre anemisine moleküler hastalık denir?

Problemler

25.19 Glisin ve alanin amino asitlerinin tepkimesinden oluşan dipeptit yapılarını yazınız.

25.20 Glisin ve lisin amino asitlerinin tepkimesinden oluşan dipeptit yapılarını yazınız?

25.21 Poliglisin, glisin amino asiti birimlerinin bir araya gelmesiyle oluşan bir polimerdir. Tekrarlanan monomer birimini yazınız.

25.22 Aşağıda, enzim katalizli bir tepkimenin ürün oluşum hızları verilmiştir:

Sıcaklık (°C)	Ürünün Oluşum Hızı (*M*/s)
10	0.0025
20	0.0048
30	0.0090
35	0.0086
45	0.0012

Sıcaklığın hız üzerine etkisini tartışınız. (Hesaplama yapmaya gerek yoktur.)

Nükleik Asitler

Tarama Soruları

25.23 Bir nükleotidin yapısını tanımlayınız.

25.24 Riboz ve deoksiriboz arasındaki fark nedir?

25.25 Chargaff kuralları nelerdir?

25.26 Hidrojen bağının DNA' nın çift-sarmal yapısını oluşturmadaki rolünü açıklayınız.

Ek Problemler

25.27 Biyolojik sistemlerde hidrojen bağlarının önemini, protein ve nükleik asitleri örnek vererek açıklayınız.

25.28 Nükleik asitler düzenli bir yapıya sahip oldukları halde, protein yapıları oldukça farklıdır. Bu farkı açıklayınız.

25.29 Eğer tedavi edilmezse 40°C ve üzeri ateş, beyine zarar verebilir. Neden?

25.30 DNA molekülünün "erime noktası" çift sarmal ipliklerinin kırıldığı sıcaklıktır. Elinizde iki tane DNA örneği olsun. Bir tanesi %45 S-G baz çifti, diğeri % 64 S-G baz çifti içersin. Her iki örnekteki toplam baz sayısı eşit olduğuna göre, hangi örnekteki erime noktası daha yüksek olur? Neden?

25.31 Elma, armut gibi meyveler kesildiğinde, kesim yerlerinin rengi kahverengiye döner. Bu olay meyvelerde bulunan enzim katalizörleriyle gerçekleşen oksitlenme tepkimesidir. Genellikle bu kahverengilik biraz limon sıkılarak ortadan kaldırılabilir. Buradaki kimyasal olay nedir?

25.32 Hindi eti için, "Kırmızı et" ve "Beyaz et" seçenekleri vardır. Etlerin farklı renklere dönüşmesinin nedenini açıklayınız. (*İpucu*: Hindide aktif kaslar daha hızlı metabolizmaya sahiptir ve daha fazla oksijene ihtiyaç duyarlar.)

25.33 Naylon, kuvvetli asitlerle kolayca parçalanabilir. Buradaki parçalanmayı kimyasal bakımdan açıklayınız. (*İpucu*: parçalanma ile oluşan ürünler, polimerleşme tepkimesinin başlangıç maddeleridir.)

25.34 Bilim kurgu romanlarında ya da korku filmlerinde konu edilmesine karşın, böceklerin insanlar kadar büyümeleri olanaksızdır. Neden? (*İpucu*: Böceklerin kanı hemoglobin molekülleri içermez.)

25.35 Lisin ve alanin ile kaç farklı tripeptit oluşabilir?

25.36 Kimyasal analizler, hemoglobinin ağırlıkça % 34 Fe içerdiğini göstermektedir. Hemoglobinin mümkün olan minumum mol kütlesi kaç olur? Hemoglobinin gerçek mol kütlesi minimum değerinin dört katıdır. Bu verilerden nasıl bir sonuç çıkarılabilir?

25.37 Polipeptit zincirinin katlanışı sadece amino asit sıralamasına değil, çözücünün yapısına da bağlıdır. Su molekülleri ile polipeptit zincirindeki amino asitler arasında oluşabilecek etkileşimleri tartışınız. Su ile etkileştiğinde, su ile temasta olan hangi gruplar proteinin dış yüzeyine, hangileri iç yüzeyine yönlenir?

25.38 Orak hücre anemisine neden olan hemoglobin moleküllerinin bir araya toplanmasından (agregasyon) hangi çeşit moleküller arası kuvvetler sorumludur? (*İpucu*: Sayfa 1074'deki Kimya İşbaşında okuma parçasına bakınız.)

25.39 Aşağıda verilen bileşenleri içeren nükleotit yapılarını çiziniz. (a) deoksiriboz ve sitozin, (b) riboz ve urasil.

25.40 Sıçan beyninden alınmış bir nanopeptit (9 tane amino asit içeren) hidroliz edildiğinde daha küçük peptitler oluşmuştur: Gly-Ala-Phe, Ala-Leu-Val, Gly-Ala-Leu, Phe-Glu-His, ve His-Gly-Ala. Bu nanopeptitte amino asit dizilişini, nedenlerini açıklayarak yeniden oluşturunuz. (Peptit yazma kurallarını hatırlayınız.)

25.41 Nötral pH'da amino asitler dipolar iyon halinde bulunur. Glisin örnek alındığında ve karboksil grubu pKa'sı 2,3 ve amonyum grubununki 9.6 olduğuna göre, pH 1,7 ve 12'deki baskın yapıyı belirleyiniz. Yanıtınızı Eşitlik (16.4) ile doğrulayınız.

25.42 Lewis Carroll'ın "Aynanın İçinden" hikayesinde Alice, aynadaki bir bardak sütü içip içemeyeceğini merak eder. Kirallik ve enzim etkisi bilgilerinize dayanarak Alice'in merakının geçerliliğini yorumlayınız.

25.43 Naylon sentetik ipek olarak tasarlanmıştır. (a) Bir miktar Naylon 66'nın ortalama mol kütlesi 12000 g / mol'dür. Bu örnekteki monomer birimlerinin sayısı nedir? (b) Naylon yapısının hangi kısmı polipeptit yapısına benzer? (c) İpekteki amino asitlerin çoğunu oluşturan alanin (Ala), glisin (Giy), ve serin (Ser) amino asitlerinden kaç farklı tripeptit (üç amino asitten oluşur) oluşabilir?

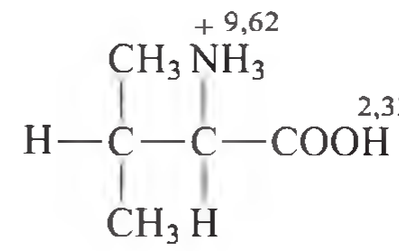
25.44 Bir proteinin bozunmasında(denatüre) entalpi değişimi 125 kJ/mol, entropi değişimi ise 397 J/K mol'dür. Proteinin istemli bozulması için minimum sıcaklığı hesaplayınız.

25.45 Deoksihemoglobin kristalleri oksijenle bir araya geldiklerinde parçalanırlar, ancak deoksimiyoglobin kristalleri oksijenden etkilenmezler. Sebebini açıklayınız. (Miyoglobin dört alt birimin sadece birinden veya hemoglobindeki polipeptit zincirinden oluşur.)

25.46 α-sarmal ve β-tabaka yapıları proteinlerde yaygındır. Onları bu rol için uygun kılan, sahip oldukları ortak özellik nedir?

25.47 Protein sentezinde belirli bir amino asidin seçimi, genetik kod veya DNA' daki üç bazının dizisi ile belirlenir. Sadece iki baz dizisi, proteinlerde bulunan 20 amino asitin seçimini net olarak belirleyebilecek midir? Açıklayınız.

25.48 Aşağıdaki tamamen protonlanmış valin amino asitini düşününüz:



Molekül üzerindeki sayılar pK_a değerlerini göstermektedir: (a) İki gruptan yani $-NH_3$ ve $-COOH$ gruplarından hangisi daha asidiktir? (b) Valin molekülünün pH = 1.0, pH = 7.0 ve pH =12,0'de baskın türünü hesaplayınız. (c) Valin molekülünün izoelektrik noktasını hesaplayınız. (*İpucu*: Problem 16.137'ye bakınız.)

25.49 Bir dimerik proteinin oluşumunu gösteren aşağıdaki tepkime için:

$$2P \longrightarrow P_2$$

25°C de ΔH° = 17 kJ/mol ve ΔS°= 65 J/K mol'dür. Dimerizasyon bu sıcaklıkta istemli midir? Sıcaklık düşürülürse yorumunuz ne olur? Yorumunuz, bazı enzimlerin soğuk koşullarda neden aktivitelerini kaybettiğini açıklayabiliyor mu?

25.50 Mol kütlesi tayini polimer çözeltilerinin karakterizasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Sayıca-ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_n$), toplam mol kütlesinin ($\sum N_i M_i$) moleküllerin toplam sayısına bölünmesi olarak ifade edilir.

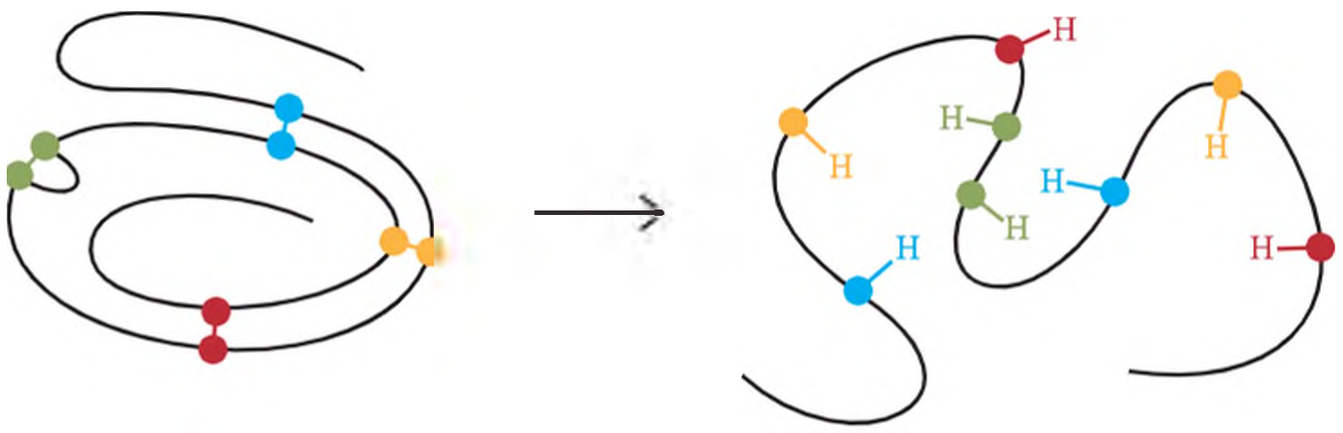
$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

N_i, mol kütlesi M_i olan moleküllerin toplam sayısıdır. Diğer önemli tanım ise ağırlıkça-ortalama mol kütlesidir ($\overline{M}_w$):

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

İki tanım arasındaki farklılık: $\overline{M}_w$ moleküllerin büyüklüğünden etkilenen deneysel ölçümlere dayanır. (a) Mol kütleleri 1.0 kg/mol, 3.0 kg/mol, 4.0 kg/mol, 4.0 kg/mol ve 6.0 kg/mol olan beş molekülü içeren bir polimer çözeltisi için ($\overline{M}_n$) ve ($\overline{M}_w$) değerlerini hesaplayınız. (b) Tanımdaki kare ifadesinden dolayı ($\overline{M}_w$) her zaman ($\overline{M}_n$) den büyüktür. Ancak,eğer bütün moleküller benzer mol kütlesine sahipse, $\overline{M}_n = \overline{M}_w$ olur. Bu durumun doğruluğunu, mol kütlesi 5 kg/mol olan dört molekül için gösteriniz. (c) Bu iki ortalama mol kütlesinin karşılaştırılması, bize polietilen ve poli(vinil klorür) gibi sentetik polimerlerin boyut dağılımı hakkında nasıl bilgi verir, açıklayınız. (d) Miyoglobin ve sitokrom c gibi proteinler aynı ($\overline{M}_n$) ve ($\overline{M}_w$) değerine sahiptir, fakat hemoglobinde sahip değildir, açıklayınız.

25.51 Aşağıdaki şekil (sol) ribonükleaz enziminin doğal yapısını göstermektedir. Üç boyutlu protein yapısı, amino asitler arasındaki disülfür (—S—S—) bağlarıyla gerçekleşir (her renkli küre bir S atomunu gösterir). Belirli bazı maddeler kullanılarak bu yoğun yapı parçalanır ve disülfür bağları (—SH) gruplarına dönüşür (okun sağ tarafında). (a) Disülfür bağının oluşumunu melezleşme ile açıklayınız (b) Çizelge 25.2'deki hangi amino asit —SH grubu içermektedir? (c) Bozunma (denatürasyon) işlemindeki ΔH ve ΔS'in negatif mi, pozitif mi olduğunu öngörünüz. Eğer bozunma sıcaklıktan etkileniyorsa, sıcaklığın neden bozunmayı desteklediğini açıklayınız. (d) Sülfhidril grupları disülfür bağları oluşturmak üzere yükseltgenebilir(H atomunun uzaklaşması). Eğer tüm disülfür bağları, herhangi iki —SH grubu arasında tamamen rasgele oluşuyorsa, ana yapıyla karşılaştırıldığında tekrar oluşan protein kesri nedir? (e) Kokarca kokusu püskürtülmüş bir köpeğin kokusunu gidermenin yolu, etkilenen kısımlara hidrojen peroksit gibi bir yükseltgen çözelti sürmektir. Bu uygulamadaki kimyasal olay nedir? (*İpucu*: Kokarcanın koku salgısı 2-büten-1-tiyol, $CH_3CH{=}CHCH_2SH$.)



Doğal yapı

Bozulmuş (denatüre) yapı

Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

25.52 Hidrojen bağlarının baz çifti başına enerjisinin 10 kJ/mol olduğunu kabul ediniz. Verilen iki komplementer DNA ipliğinden herbiri 10 baz çifti içeriyorsa, 300 K'deki çözeltide iki bağımsız ipliğin hidrojen bağlı çift sarmala oranını bulunuz. Tek bir baz çifti için oran: $\exp(-\Delta E/RT)$ formülü ile verilmektedir. Formülde ΔE baz çifti başına hidrojen bağının enerjisi, R gaz sabiti ve T Kelvin cinsinden sıcaklıktır.

25.53 Bir DNA molekülünün eksenine paralel olarak ölçülen,baz çiftleri arasındaki ortalama mesafe 3,4 Å'dur (Şekil 25.19). Bir nükleotit çiftinin ortalama mol kütlesi 650 g/mol'dür. Mol kütlesi $5{,}0 \times 10^9$ g/mol olan bir DNA molekülünün uzunluğunu (cm) hesaplayınız.

KİMYANIN Gizemi

Saçlarınızı Kıvırcık Yapabilecek Bir Öykü

Antik çağlardan beri insanlar saçlarını değiştirmek için farklı yollar denemişlerdir. Bugün, kalıcı bir saç dalgası elde etmek kuaförlerde veya evde yapılabilen kolay bir işlemdir. Düz bir saçı kıvırcık hale getirmek proteinin doğallığını bozma (denatürasyon) ve yeniden doğallaştırma(renatürasyon) işleminin pratik bir uygulamasıdır.

Saçlar yün, tırnak ve boynuzlarda da mevcut olan keratin denilen özel bir protein sınıfını içermektedir. X-ışını çalışmaları keratinlerin süpersarmal oluşturmak üzere α-sarmal yapısında olduğunu göstermektedir. α–sarmallarını bir arada tutan disülfit bağları (—S—S—) büyük ölçüde saçın şeklinden sorumludur. Sayfa 1085'deki şekil, kalıcı dalga oluşturmak için temel adımları göstermektedir. İşlemde, düz saç ile başlanarak önce disülfür bağları sülfhidril gruplarına (—SH) indirgenir.

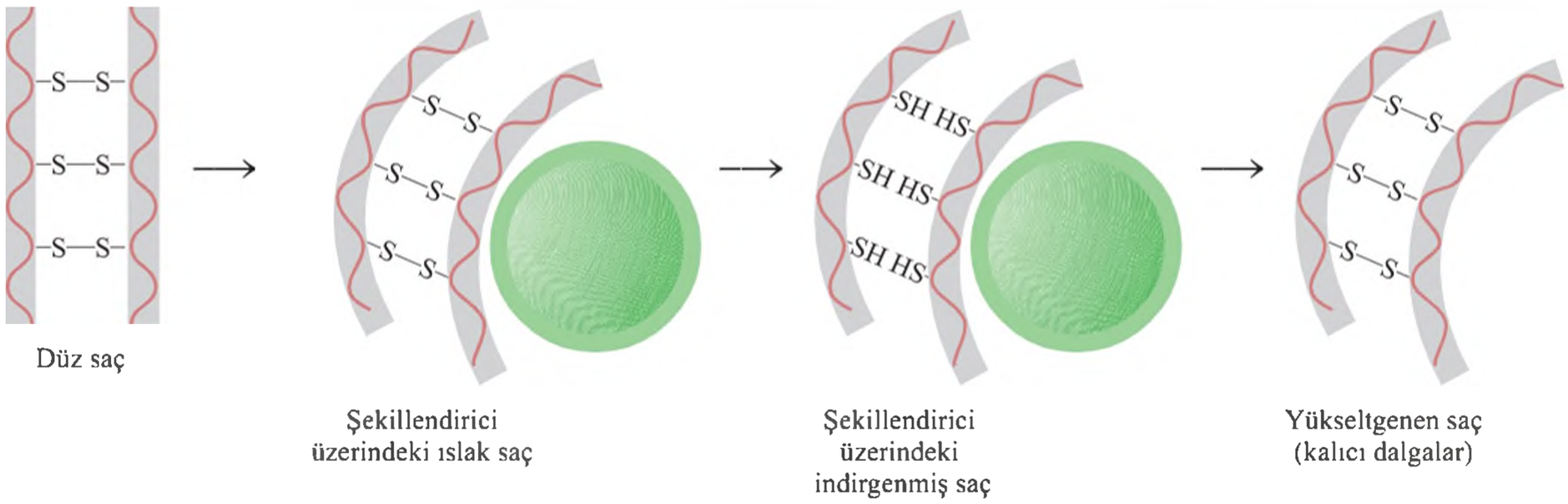
$$2HS{-}CH_2COO^- + \bullet{-}S{-}S{-}\bullet + {}^-OOCCH_2{-}S{-}S{-}CH_2COO^- + 2\ \bullet{-}SH$$

Yukarıdaki kırmızı küreler disülfür bağları ile bağlanmış olan farklı protein moleküllerini temsil eder. Tioglikolat ($HS{-}CH_2COO^-$) ise genel bir indirgen reaktiftir. İndirgenen saç, şekillendiricilere sarılır ve istenen formdaki dalgalar oluşturulur. Daha sonra, disülfür bağlarını tekrar oluşturmak için saç bir yükseltgen madde ile muamele edilir. Sonuçta S—S bağları polipeptit zincirinin farklı pozisyonlarında tekrar oluştuğundan, yeni bir dalgalı saç modeli elde edilir.

Bu işlem keratinlerin denatürasyonunu ve renatürasyonunu içerir. Disülfür bağları renatüre proteinlerin farklı pozisyonlarında oluşmasına ragmen, saç keratinlerinin herhangi bir özel işlevi olmadığından ortada biyolojik bir sonuç yoktur. "Kalıcı" kelimesi sadece indirgen ve yükseltgen maddelerle muamele edilen saç kısmı için geçerlidir. Dalgalı saçlar, yeni çıkan ve bu kimyasal maddelerle işlem görmemiş keratinlerin, eskilerinin yerini almasına kadar devam eder.

Kimyasal İpuçları

1. —S—S— bağındaki bağlanmayı açıklayınız.
2. S atomunun disülfür bağındaki ve sülfhidril grubundaki yükseltgenme basamakları nedir?



3. Disülfür bağlarına ek olarak, α- sarmallar hidrojen bağları ile bir arada tutulur. Bu bilgiye dayanarak, saçın ıslakken neden birazcık şiştiğini açıklayınız.
4. Saç yılda yaklaşık 15 cm hızla uzar. Bir α sarmalın tam turundaki dikey mesafe 5,4 Å (1 Å = 10^{-8} cm) olarak verildiğine göre, her saniyede kaç tur ile bükülür?
5. 1980 yılında bir İngiliz mirasçı uzun süren bir hastalıktan ölmüştür. Otopsi ölüm nedenin arsenik zehirlenmesi olduğunu göstermiştir. Polis, mirasçıyı kocasının zehirlendiğinden şüphelenmiştir. Mirasçı ölümünden bir yıl önce kendi arkadaşlarını ziyaret etmek için Amerika'ya üç kez 1 aylık geziye çıkmıştı. Bu olayda hangi adli analizin, kocasına karşı dava açılmasında yasal otaritelere yardımcı olabileceğini tartışınız. [*İpucu:* Arsenik zehirlenmesi Bölüm 4'de (sayfa 170) "Kimyanın Gizemi" adlı okuma parçasında tartışılmıştı. Çalışmalar, 3 mg kadar az miktardaki arsenik trioksitin (As_2O_3) saatler içinde kana karıştığını ve hapsedildiğini ve uzayan saç köküne kadar ilerlediğini göstermiştir. Öldüğünde mirasçının omuz hizasına kadar uzanan saçları vardı.]

Ek 1

Element İsimlerinin Türeyişi*

Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi†	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi‡	Adın Türeyişi
Aktinyum	Ac	89	(227)	1899	A. Debierne (Fr.)	Gr. *aktis,* demet ya da ışın
Alüminyum	Al	13	26,98	1827	F. Woehler (Ge.)	Alum. alüminyum bileşiği; L. *alumen*, den türetilmiş.buruk tat.
Amerikyum	Am	95	(243)	1944	A. Ghiorso (USA) R. A. James (USA) G. T. Seaborg (USA) S. G. Thompson (USA)	Amerika
Antimon	Sb	51	121,8	Çok eski		L. *antimonium* (*anti,* tersi; *monium,* elle tutulabilen. Böyle isimlendirilmiştir. çünkü somut (metalik) kolayca bileşik oluşturan madde: simgesi L. *stibium'dan gelir.*
Argon	Ar	18	39,95	1894	Lord Raleigh (GB) Sir William Ramsay (GB)	Gr. *argos,* aktif olmayan
Arsenik	As	33	74,92	1250	Albertus Magnus (Ge.)	Gr. *aksenikon,* sarı boya; L. *arsenicum,* sarı zırnık; arsenik trisülfürü ilk kez Yunanlılar boya olarak-kullanmışlardır.
Astatin	At	85	(210)	1940	D. R. Corson (USA) K. R. MacKenzie (USA) E. Segre (USA)	Gr. *astatos,* kararsız
Baryum	Ba	56	137,3	1808	Sir Humphry Davy (GB)	barit, ağır kristal Gr. *barys'*den türetilmiş, ağır
Berkelyum	Bk	97	(247)	1950	G. T. Seaborg (USA) S. G. Thompson (USA) A. Ghiorso (USA)	Berkeley, Calif.
Berilyum	Be	4	9,012	1828	F. Woehler (Ge.) A. A. B. Bussy (Fr.)	Fr. L. *beryl,* tatlı

Kaynak: "The Elements and Derivation of Their Names and Symbols", G.P. Dinga, *Chemistry* 41 (2), 20-22 (1968). American Chemical Society, izni ile alınmıştır.

*Bu çizelge oluşturulduğunda 103 elementin bulunduğu biliniyordu.

† Burada verilen atom kütleleri 1961'de uzlaşılan atom ağırlığı verilerine aittir. Parantez içinde verilen kütleler en kararlı veya en yaygın izotoplarına aittir.

‡Parantez içinde verilen kısaltmaların açıklamaları: (Ar.) Arap; (Au.) Avusturyalı; (Du.) Hollandalı; (Fr.) Fransız; (Ge.) Alman; (GB) İngiliz; (Gr.) Yunan; (H.) Macar; (I.) İtalyan; (L.) Latin; (P.) Polonyalı; (R.) Rus; (Sp.) İspanyol; (Swe.) İsveçli; (USA) Amerikalı.

(Devamı)

Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi†	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi‡	Adın Türeyişi
Bizmut	Bi	83	209,0	1753	Claude Geoffroy (Fr.)	Ge. *bismuth,* muhtemelen *weisse masse* (beyaz kütle) bozumunca bulunur.
Bor	B	5	10,81	1808	Sir Humphry Davy (GB) J. L. Gay-Lussac (Fr.) L. J. Thenard (Fr.)	Boraks bileşiği. Ar. *buraq'tan türemiş,* beyaz
Brom	Br	35	79,90	1826	A. J. Balard (Fr.)	Gr. *bromos,* kötü koku
Kadmiyum	Cd	48	112,4	1817	Fr. Stromeyer (Ge.)	Gr. *kadmia,* yeryüzü: L. *cadmia,* kalamin. (kalamin ile birlikte bulunur)
Kalsiyum	Ca	20	40,08	1808	Sir Humphry Davy (GB)	L. *calx,* kireç
Kaliforniyum	Cf	98	(249)	1950	G. T. Seaborg (USA) S. G. Thompson (USA) A. Ghiorso (USA) K. Street, Jr. (USA)	California
Karbon	C	6	12,01	Çok eski		L. *carbo,* kömür
Seryum	Ce	58	140,1	1803	J. J. Berzelius (Swe.) William Hisinger (Swe.) M. H. Klaproth (Ge.)	Asteroid Ceres: bereket Tanrıçası
Sezyum	Cs	55	132,9	1860	R. Bunsen (Ge.) G. R. Kirchhoff (Ge.)	L. *caesium,* mavi (Sezyum mavi renkteki spektral çizgileri ile keşfedildi)
Klor	Cl	17	35,45	1774	K. W. Scheele (Swe.)	Gr. *chloros,* açık yeşil
Krom	Cr	24	52,00	1797	L. N. Vauquelin (Fr.)	Gr. *chroma,* renk (pigmentlerde kullanılmıştır)
Kobalt	Co	27	58,93	1735	G. Brandt (Ge.)	Ge. *kobold,* cin (cevher, beklenen bakır metalinin yerine kobalt vermiş, bu cinlere atfedilmiştir)
Bakır	Cu	29	63,55	Çok eski		L. *cuprum,* bakır. *cyprium* isminden türetilmiştir. Bakırın kaynağı Kıbrıs adası olduğundan bu isim verilmiştir.
Küriyum	Cm	96	(247)	1944	G. T. Seaborg (USA) R. A. James (USA) A. Ghiorso (USA)	Pierre ve Marie Curie
Disporsiyum	Dy	66	162,5	1886	Lecoq de Boisbaudran (Fr.)	Gr. *dysprositos,* eldesi zor
Aynştaynyum	Es	99	(254)	1952	A. Ghiorso (USA)	Albert Einstein
Erbiyum	Er	68	167,3	1843	C. G. Mosander (Swe.)	Ytterby, İsveç. birçok nadir toprak metalinin keşfedildiği yer.
Europiyum	Eu	63	152,0	1896	E. Demarcay (Fr.)	Avrupa

(Devamı)

Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi†	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi‡	Adın Türeyişi
Ferminyum	Fm	100	(253)	1953	A. Ghiorso (USA)	Enrico Fermi
Flor	F	9	19,00	1886	H. Moissan (Fr.)	Mineral florit, L. *fluere,* akış (çünkü florit, eritken olarak kullanılır.)
Fransyium	Fr	87	(223)	1939	Marguerite Perey (Fr.)	Fransa
Gadolinyum	Gd	64	157,3	1880	J. C. Marignac (Fr.)	Johan Gadolin, Finli nadir toprak metali kimyacısı
Galyum	Ga	31	69,72	1875	Lecoq de Boisbaudran (Fr.)	L. *Gallia,* Fransa
Germanyum	Ge	32	72,59	1886	Clemens Winkler (Ge.)	L. *Germania,* Almanya
Altın	Au	79	197,0	Çok eski		L. *aurum,* Parlayan şafak.
Hafniyum	Hf	72	178,5	1923	D. Coster (Du.) G. von Hevesey (H.)	L. *Hafnia,* Kopenhag
Helyum	He	2	4,003	1868	P. Janssen (spectr) (Fr.) Sir William Ramsay (izole etti) (GB)	Gr. *helios,* Güneş (ilk kez güneş spektrumunda belirlenmiştir.)
Holmiyum	Ho	67	164.9	1879	P. T. Cleve (Swe.)	L. *Holmia,* Stockholm
Hidrojen	H	1	1,008	1766	Sir Henry Cavendish (GB)	Gr. *hydro,* su: *genes,* oluşturan (oksijen ile yandığında su oluşturur)
İndiyum	In	49	114,8	1863	F. Reich (Ge.) T. Richter (Ge.)	İndigo, spektrumunda İndigo mavi çizgiler bulunur.
İyot	I	53	126,9	1811	B. Courtois (Fr.)	Gr. *iodes,* mor
İridyum	Ir	77	192.2	1803	S. Tennant (GB)	L. *iris,* gökkuşağı
Demir	Fe	26	55,85	Çok eski		L. *ferrum,* demir
Kripton	Kr	36	83,80	1898	Sir William Ramsay (GB) M. W. Travers (GB)	Gr. *kryptos,* gizli, saklı
Lantan	La	57	138.9	1839	C. G. Mosander (Swe.)	Gr. *lanthanein,* gizlenmiş
Lavrensiyum	Lr	103	(257)	1961	A. Ghiorso (USA) T. Sikkeland (USA) A. E. Larsh (USA) R. M. Latimer (USA)	E. O. Lawrence (USA), siklotronun mucidi
Kurşun	Pb	82	207.2	Çok eski		Simgesi, L. *plumbum,* Kurşun, ağır anlamında.
Lityum	Li	3	6,941	1817	A. Arfvedson (Swe.)	Gr. *lithos,* kaya (kayalarda oluştuğundan)
Lütesyum	Lu	71	175,0	1907	G. Urbain (Fr.) C. A. von Welsbach (Au.)	*Luteria,* Paris'in eski adıdır.
Magnezyum	Mg	12	24,31	1808	Sir Humphry Davy (GB)	*Magnesia,* Teselya'da bir bölge; Simgesinin L. *magnesia* isminden türetildiği düşünülüyor.
Mangan	Mn	25	54,94	1774	J. G. Gahn (Swe.)	L. *magnes,* mıknatıs

(Devamı)

Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi†	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi‡	Adın Türeyişi
Mendelevyum	Md	101	(256)	1955	A. Ghiorso (USA) G. R. Choppin (USA) G. T. Seaborg (USA) B. G. Harvey (USA) S. G. Thompson (USA)	Mendeleev, Periyodik çizelgeyi hazırlayan ve keşfedilmemiş elementlerin özelliklerini önceden belirleyen Rus kimyacı
Cıva	Hg	80	200.6	Çok eski		Simgesi, L. *hydrargyrum*'dan, sıvı gümüş
Molibden	Mo	42	95.94	1778	G. W. Scheele (Swe.)	Gr. *molybdos,* kurşun
Neodimyum	Nd	60	144.2	1885	C. A. von Welsbach (Au.)	Gr. *neos,* yeni; *didymos,* ikiz
Neon	Ne	10	20.18	1898	Sir William Ramsay (GB) M. W. Travers (GB)	Gr. *neos,* yeni
Neptünyum	Np	93	(237)	1940	E. M. McMillan (USA) P. H. Abelson (USA)	Neptün gezegeni
Nikel	Ni	28	58.69	1751	A. F. Cronstedt (Swe.)	Swe. *kopparnickel,* yalancı bakır; Ge. *nickel,* nikel filizlerinden bakırı ayırmaya engel olan şeytana atfedilmiştir.
Niyobyum	Nb	41	92.91	1801	Charles Hatchett (GB)	Gr. *Niobe,* Tantalus'un kızı (niobium 1884'de kadar Tantalum ile özdeş kabul edilmiştir; sonra Tantalus olarak adlandırılmıştır).
Azot	N	7	14.01	1772	Daniel Rutherford (GB)	Fr. *nitrogene,* L. *nitrum,* doğal soda, veya Gr. *nitron,*'dan, doğal soda, türetilmiştir.Gr. *Genes,* oluşturur.
Nobelyum	No	102	(253)	1958	A. Ghiorso (USA) T. Sikkeland (USA) J. R. Walton (USA) G. T. Seaborg (USA)	Alfred Nobel
Osmiyum	Os	76	190.2	1803	S. Tennant (GB)	Gr. *osme,* koku
Oksijen	O	8	16.00	1774	Joseph Priestley (GB) C. W. Scheele (Swe.)	Fr. *oxygene,* asit üreticisi Gr. *oxys,* asit, asit ve L. *genes*, oluşturan. Bir zamanlar bütün asitlerin bir parçası olduğu düşünülüyordu.
Palladyum	Pd	46	106.4	1803	W. H. Wollaston (GB)	Göktaşı Pallas.
Fosfor	P	15	30.97	1669	H. Brandt (Ge.)	Gr. *phosphoros,* ışık yatağı
Platin	Pt	78	195.1	1735 1741	A. de Ulloa (Sp.) Charles Wood (GB)	Sp. *platina,* gümüş.

(Devamı)

Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi†	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi‡	Adın Türeyişi
Plutonyum	Pu	94	(242)	1940	G. T. Seaborg (USA) E. M. McMillan (USA) J. W. Kennedy (USA) A. C. Wahl (USA)	Pluto Gezegeni
Polonyum	Po	84	(210)	1898	Marie Curie (P.)	Polonya
Potasyum	K	19	39,10	1807	Sir Humphry Davy (GB)	Simgesi. L. *kalium,* potas
Praseodimyum	Pr	59	140,9	1885	C. A. von Welsbach (Au.)	Gr. *prasios,* yeşil; *didymos,* ikiz
Prometyum	Pm	61	(147)	1945	J. A. Marinsky (USA) L. E. Glendenin (USA) C. D. Coryell (USA)	Gr. mitolojide, *Prometheus,* cennetten ateş çalan Yunan Titan
Protaktinyum	Pa	91	(231)	1917	O. Hahn (Ge.) L. Meitner (Au.)	Gr. *protos,* ilk; *actinium* (çünkü aktinyuma parçalanır)
Radyum	Ra	88	(226)	1898	Pierre and Marie Curie (Fr., P.)	L. *radius,* ışın
Radon	Rn	86	(222)	1900	F. E. Dorn (Ge.)	Radyumdan türetilmiştir
Renyum	Re	75	186.2	1925	W. Noddack (Ge.) I. Tacke (Ge.) Otto Berg (Ge.)	L. *Rhenus,* Ren nehri
Rodyum	Rh	45	102,9	1804	W. H. Wollaston (GB)	Gr. *rhodon,* gül (bazı tuzları gül renklidir)
Rubidyum	Rb	37	85,47	1861	R. W. Bunsen (Ge.) G. Kirchhoff (Ge.)	L. *rubidus,* koyu kırmızı (spektroskopik olarak bulunmuş, spektrumunda kırmızı çizgiler göstermiştir)
Rutenyum	Ru	44	101,1	1844	K. K. Klaus (R.)	L. *Ruthenia,* Rusya
Samaryum	Sm	62	150,4	1879	Lecoq de Boisbaurdran (Fr.)	Samarskite, Samarski' ye itafen. (Rus mühendis)
Skandiyum	Sc	21	44,96	1879	L. F. Nilson (Swe.)	İskandinavya
Selenyum	Se	34	78,96	1817	J. J. Berzelius (Swe.)	Gr. *selene,* ay. (dünya anlamında, tellüre benzediği için)
Silisyum	Si	14	28,09	1824	J. J. Berzelius (Swe.)	L. *silex, silicis,* çakmaktaşı
Gümüş	Ag	47	107,9	Çok eski		Simgesi L. *argentum* dan gelmiştir, gümüş
Sodyum	Na	11	22,99	1807	Sir Humphry Davy (GB)	L. *sodanum,* baş ağrısı için; simgesi L. *natrium*'dan gelmiştir, soda
Stronsiyum	Sr	38	87,62	1808	Sir Humphry Davy (GB)	Strontian, İskoçya, ismi strontionit mineralinden türetilmiştir.

(Devamı)

Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi†	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi‡	Adın Türeyişi
Kükürt	S	16	32.07	Ancient		L. *sulphurium* (Sanskritçe, *sulvere*)
Tantal	Ta	73	180.9	1802	A. G. Ekeberg (Swe.)	Gr. mythology, *Tantalus,* izole edilmesi zor
Teknesyum	Tc	43	(99)	1937	C. Perrier (I.)	Gr. *technetos,* yapay (İlk yapay elementtir)
Tellür	Te	52	127.6	1782	F. J. Müller (Au.)	L. *tellus,* yeryüzü
Terbiyum	Tb	65	158.9	1843	C. G. Mosander (Swe.)	Ytterby, İsveç
Talyum	Tl	81	204.4	1861	Sir William Crookes (GB)	Gr. *thallos,* bitki filizinden (spektrumundan parlak yeşil verir)
Toryum	Th	90	232.0	1828	J. J. Berzelius (Swe.)	Torit minerali, *Thor*'dan türetilmiştir, savaş İskandinav tanrısı
Tulyum	Tm	69	168.9	1879	P. T. Cleve (Swe.)	*Thule,* İskandinavya'nın eski ismi
Kalay	Sn	50	118.7	Ancient		L. *stannum,* kalay
Titanyum	Ti	22	47.88	1791	W. Gregor (GB)	Gr. dev, Titanlar, L. *titans,* dev tanrılar
Tungsten	W	74	183.9	1783	J. J. and F. de Elhuyar (Sp.)	Swe. *tungsten,* ağır kaya; simgesi; wolframit, mineral
Uranyum	U	92	238.0	1789 1841	M. H. Klaproth (Ge.) E. M. Peligot (Fr.)	Uranus gezegeni
Vanadyum	V	23	50.94	1801 1830	A. M. del Rio (Sp.) N. G. Sefstrom (Swe.)	*Vanadis,* İsveç aşk ve güzellik tanrıçası
Ksenon	Xe	54	131.3	1898	Sir William Ramsay (GB) M. W. Travers (GB)	Gr. *xenos,* yabancı
İterbiyum	Yb	70	173.0	1907	G. Urbain (Fr.)	Ytterby, İsveç
İtriyum	Y	39	88.91	1843	C. G. Mosander (Swe.)	Ytterby, İsveç
Çinko	Zn	30	65.39	1746	A. S. Marggraf (Ge.)	Ge. *zink,* kökeni belli değil
Zirkonyum	Zr	40	91.22	1789	M. H. Klaproth (Ge.)	Zircon maddesinde bulunmuştur, Ar. *zargun*'dan türetilmiştir. altın renkli.

Ek 2

Gaz Sabiti Birimleri

Bu ekte, gaz sabiti (R) biriminin J/K·mol cinsinden nasıl ifade edilebileceğini göreceğiz. Birinci basamağımız atm ve pascal arasında bir ilişki kurmak olacaktır.

$$\begin{aligned}\text{basınç} &= \frac{\text{kuvvet}}{\text{alan}} \\ &= \frac{\text{kütle} \times \text{ivme}}{\text{alan}} \\ &= \frac{\text{hacim} \times \text{yoğunluk} \times \text{ivme}}{\text{alan}} \\ &= \text{uzunluk} \times \text{yoğunluk} \times \text{ivme}\end{aligned}$$

Tanım olarak, standart atmosfer, yerçekimi ivmesinin 980,665 cm/s^2 olduğu bir yerde, yoğunluğu 13,5951 g/cm^3 olan cıva dolu 76 cm yüksekliğindeki kolonun uyguladığı basınçtır. Ancak; basıncı N/m^2 türünden ifade etmek için

$$\begin{aligned}\text{civanın yoğunluğu} &= 1{,}35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3 \\ \text{yerçekimi ivmesi} &= 9{,}80665 \text{ m/s}^2\end{aligned}$$

Standart atmosfer şöyle verilir:

$$\begin{aligned}1 \text{ atm} &= (0{,}76 \text{ m Hg})(1{,}35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3)(9{,}80665 \text{ m/s}^2) \\ &= 101325 \text{ kg m/m}^2 \cdot \text{s}^2 \\ &= 101325 \text{ N/m}^2 \\ &= 101325 \text{ Pa}\end{aligned}$$

Bölüm 5.4'de gaz sabiti R'nin 0,082057 L-atm/K · mol şeklinde verildiğini gördük. Çevirme faktörlerini kullanarak

$$\begin{aligned}1 \text{ L} &= 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ 1 \text{ atm} &= 101325 \text{ N/m}^2\end{aligned}$$

Bu eşitlikler yardımı ile

$$\begin{aligned}R &= \left(0.082057 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}}\right)\left(\frac{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}}\right)\left(\frac{101{,}325 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}}\right) \\ &= 8{,}314 \frac{\text{N m}}{\text{K mol}} \\ &= 8{,}314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}\end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned}1 \text{ L} \cdot \text{atm} &= (1 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(101{,}325 \text{ N/m}^2) \\ &= 101{,}3 \text{ N m} \\ &= 101{,}3 \text{ J}\end{aligned}$$

1 atm ve 25°C'de Termodinamik Veriler*

İnorganik Maddeler

Madde	ΔH°_{ol} (kJ/mol)	ΔG°_{ol} (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Ag(*k*)	0	0	42,7
Ag^{1}(*suda*)	105,9	77,1	73,9
AgCl(*k*)	-127,0	-109,7	96,1
AgBr(*k*)	-99,5	-95,9	107,1
AgI(*k*)	-62,4	-66,3	114.2
$AgNO_3$(*k*)	-123,1	-32,2	140.9
Al(*k*)	0	0	28,3
Al^{+1}(*su*da)	-524,7	-481,2	-313,38
$AlCl_3$(*k*)	-705,6	-630,0	109,3
Al_2O_3(*k*)	-1669,8	-1576,4	50.99
As(*k*)	0	0	35,15
AsO_4^{-3} *(suda)*	-870,3	-635,97	-144,77
AsH_3*(g)*	171,5		
H_3AsO_4*(k)*	-900,4		
Au*(k)*	0	0	47,7
Au_2O_3*(k)*	80,8	163,2	125,5
AuCl*(k)*	-35,2		
$AuCl_3$*(k)*	-118,4		
B(k)	0	0	6,5
B_2O_3(k)	-1263,6	- 1184,1	54.0
H_3BO_3(k)	-1087,9	-963,16	89,58
H_3BO_3*(suda)*	-1067,8	-963,3	159,8
Ba(*k*)	0	0	66,9
Ba^{2+}*(suda)*	-538,4	-560,66	12,55
BaO*(k)*	-558,2	-528,4	70,3
$BaCl_2$*(k)*	-860,1	-810,66	125,5
$BaSO_4$*(k)*	-1464,4	-1353,1	132.2
BaCO3*(k)*	-1218,8	-1138,9	112,1
Be*(k)*	0	0	9,5
BeO(*k*)	-610,9	-581,58	14,1
Br_2(*s*)	0	0	152,3
Br_2(g*)*	30,91	3,11	245,3
Br_2*(suda)*	-120,9	-102,8	80,7
HBr(*g*)	-36,2	-53,2	198,48
C(grafit)	0	0	5.69
C(elmas)	1,90	2,87	2.4
CO(*g*)	-110,5	-137,3	197,9
CO_2(*g*)	-393,5	-394,4	213,6
CO_2(*suda)*	-412,9	-386,2	121,3

*İyonlar için ΔH°_{ol}, ΔG°_{ol} ve S° değerleri, $\Delta H^\circ_{ol}[H^+(suda)] = 0$, $\Delta G^\circ_{ol}[H^+(suda)] = 0$ ve $S^\circ(H^+(suda)) = 0$, referans alınarak düzenlenmiştir (Bakınız s.784).

(Devamı)

Madde	ΔH°_{ol} (kJ/mol)	ΔG°_{ol} (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
CO_3^{2} (*suda*)	-676,3	-528,1	-53,1
HCO_3 (*suda*)	-691,1	-587,1	94,98
H_2CO_3(*suda*)	-699,7	-623,2	187,4
CS_2(*g*)	115,3	65,1	237,8
CS_2(s)	87,3	63,6	151,0
HCN(*suda*)	105,4	112,1	128,9
CN^-(*suda*)	151,0	165,69	117,99
$(NH_2)_2CO$(*k*)	-333,19	-197,15	104,6
$(NH_2)_2CO$(*suda*)	-319,2	-203,84	173,85
Ca(*k*)	0	0	41,6
Ca^{2+}(*suda*)	-542,96	-553,0	-55,2
CaO(*k*)	-635,6	-604,2	39,8
$Ca(OH)_2$(*k*)	-986,6	-896,8	83,4
CaF_2(*k*)	-1214,6	-1161,9	68,87
$CaCl_2$(*k*)	-794,96	-750,19	113,8
$CaSO_4$(*k*)	-1432,69	-1320,3	106,69
$CaCO_3$(*k*)	-1206,9	-1128,8	92,9
Cd(*k*)	0	0	51,46
Cd^{2+}(*suda*)	-72,38	-77,7	-61,09
CdO(*k*)	-254,6	-225,06	54,8
$CdCl_2$(*k*)	-389,1	-342,59	118,4
$CdSO_4$(*k*)	-926,17	-820,2	137,2
Cl_2(*g*)	0	0	223,0
Cl (*suda*)	-167,2	-131,2	56,5
HCl(*g*)	-92,3	-95,27	187,0
Co(k)	0	0	28,45
Co^{2+}(*suda*)	-67,36	-51,46	155,2
CoO(*k*)	-239,3	-213,38	43,9
Cr(*k*)	0	0	23,77
Cr^{2+}(*suda*)	-138,9		
Cr_2O_3(*k*)	-1128,4	-1046,8	81,17
CrO_4^{2-}(*suda*)	-863,16	-706,26	38,49
$Cr_2O_7^{2}$ (*suda*)	-1460,6	-1257,29	213,8
Cs(*k*)	0	0	82,8
Cs^+ (*suda*)	-247,69	-282,0	133,05
Cu(*k*)	0	0	33,3
Cu^+(*suda*)	51,88	50,2	-26,4
Cu^{2+}(*suda*)	64,39	64,98	-99,6
CuO(*k*)	-155,2	-127,2	43,5
Cu_2O(*k*)	-166,69	-146,36	100,8
CuCl(*k*)	-134,7	-118,8	91,6
$CuCl_2$(*k*)	-205,85	?	?
CuS(*k*)	-48,5	-49,0	66,5
$CuSO_4$(*k*)	-769,86	-661,9	113,39
F_2(*g*)	0	0	203,34
F^-(*suda*)	-329,1	-276,48	-9,6
HF(*g*)	-271,6	-270,7	173,5
Fe(*k*)	0	0	27,2

(Devamı)

Madde	ΔH°_{ol} (kJ/mol)	ΔG°_{ol} (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Fe^{2+}(*suda*)	-87,86	-84,9	-113,39
Fe^{11}(*suda*)	-47,7	-10,5	-293,3
$FeCl_3$(*k*)	-400	-334	142,3
FeO(*k*)	-272,0	-255,2	60,8
Fe_2O_3(*k*)	-822,2	-741,0	90,0
$Fe(OH)_2$(*k*)	-568,19	-483,55	79,5
$Fe(OH)_3$(*k*)	-824,25	?	?
H(*g*)	218,2	203,2	114,6
H_2(*g*)	0	0	131,0
H^1(*suda*)	0	0	0
OH^-(*suda*)	-229,94	-157,30	-10,5
H_2O(*s*)	-285,8	-237,2	69,9
H_2O(*g*)	-241,8	-228,6	188,7
H_2O_2(*s*)	-187,6	-118,1	?
Hg(*s*)	0	0	77,4
Hg^{2+}(*suda*)		-164,38	
HgO(*k*)	-90,7	-58,5	72,0
$HgCl_2$(*k*)	-230,1		
Hg_2Cl_2(*k*)	-264,9	-210,66	196,2
HgS(*k*)	-58,16	-48,8	77,8
HgSO4(*k*)	-704,17		
Hg_2SO4(*k*)	-741,99	-623,92	200,75
I_2(*k*)	0	0	116,7
I_2(*g*)	62,25	19,37	260,6
I(*g*)	106,6	70,16	180,7
I^-(*suda*)	-55,9	-51,67	109,37
HI(*g*)	25,9	1,30	206,3
K(*k*)	0	0	63,6
K^1(*suda*)	-251,2	-282,28	102,5
KOH(*k*)	-425,85		
KCl(*k*)	-435,87	-408,3	82,68
$KClO_3$(*k*)	-391,20	-289,9	142,97
$KClO_4$(*k*)	-433,46	-304,18	151,0
KBr(*k*)	-392,17	-379,2	96,4
KI(*k*)	-327,65	-322,29	104,35
KNO_3(*k*)	-492,7	-393,1	132,9
Li(*k*)	0	0	28,0
Li^1(*suda*)	-278,46	-293,8	14,2
Li_2O(*k*)	-595,8	?	?
LiOH(*k*)	-487,2	-443,9	50,2
Mg(*k*)	0	0	32,5
Mg^{2+}(*suda*)	-461,96	-456,0	-117,99
MgO(*k*)	-601,8	-569,6	26,78
$Mg(OH)_2$(*k*)	-924,66	-833,75	63,1
$MgCl_2$(*k*)	-641,8	-592,3	89,5
$MgSO_4$(*k*)	-1278,2	-1173,6	91,6
$MgCO_3$(*k*)	-1112,9	-1029,3	65,69
Mn(*k*)	0	0	31,76

(Devamı)

Madde	ΔH°_{ol} (kJ/mol)	ΔG°_{ol} (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$Mn^{2+}(suda)$	-218,8	-223,4	-83,68
$MnO_2(k)$	-520,9	-466,1	53,1
$N_2(g)$	0	0	191,5
$N_3^-(suda)$	245,18	?	?
$NH_3(g)$	-46,3	-16,6	193,0
$NH_4^+(suda)$	-132,80	-79,5	112,8
$NH_4Cl(k)$	-315,39	-203,89	94,56
$NH_4NO_3(k)$	-365,6	-184,0	151
$NH_3(suda)$	-80,3	-26,5	111,3
$N_2H_4(k)$	50,4		
$NO(g)$	90,4	86,7	210,6
$NO_2(g)$	33,85	51,8	240,46
$N_2O_4(g)$	9,66	98,29	304,3
$N_2O(g)$	81,56	103,6	219,99
$HNO_2(suda)$	-118,8	-53,6	
$HNO_3(s)$	-173,2	-79,9	155,6
$NO^{3-}(suda)$	-206,57	-110,5	146,4
$Na(k)$	0	0	51,05
$Na^+(suda)$	-239,66	-261,87	60,25
$Na_2O(k)$	-415,9	-376,56	72,8
$NaCl(k)$	-411,0	-384,0	72,38
$NaI(k)$	-288,0		
$Na_2SO_4(k)$	-1384,49	-1266,8	149,49
$NaNO_3(k)$	-466,68	-365,89	116,3
$Na_2CO_3(k)$	-1130,9	-1047,67	135,98
$NaHCO_3(k)$	-947,68	-851,86	102,09
$Ni(k)$	0	0	30,1
$Ni^{2+}(suda)$	-64,0	-46,4	-159,4
$NiO(k)$	-244,35	-216,3	38,58
$Ni(OH)_2(k)$	-538,06	-453,1	79,5
$O(g)$	249,4	230,1	160,95
$O_2(g)$	0	0	205,0
$O_3(suda)$	-12,09	16,3	110,88
$O_3(g)$	142,2	163,4	237,6
P(beyaz)	0	0	44,0
P(kırmızı)	-18,4	13,8	29,3
$PO_4^{3-}(suda)$	-1284,07	-1025,59	-217,57
$P_4O_{10}(k)$	-3012,48		
$PH_3(g)$	9,25	18,2	210,0
$HPO_4^{2-}(suda)$	-1298,7	-1094,1	-35,98
$H_2PO_4^-(suda)$	-1302,48	-1135,1	89,1
$Pb(k)$	0	0	64,89
$Pb^{2+}(suda)$	1,6	-24,3	21,3
$PbO(k)$	-217,86	-188,49	69,45
$PbO_2(k)$	-276,65	-218,99	76,57
$PbCl_2(k)$	-359,2	-313,97	136,4
$PbS(k)$	-94,3	-92,68	91,2
$PbSO_4(k)$	-918,4	-811,2	147,28

(Devamı)

Madde	ΔH°_{ol} (kJ/mol)	ΔG°_{ol} (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Pt(*k*)	0	0	41,84
$PtCl_4^{2}$ (*suda*)	-516,3	-384,5	175,7
Rb(*k*)	0	0	69.45
Rb^{1}(*suda*)	-246,4	-282,2	124.27
S(rombik)	0	0	31,88
S(monoklinik)	0,30	0,10	32,55
SO_2(*g*)	-296,4	-300,4	248,5
SO_3(*g*)	-395,2	-370,4	256.2
SO_3^{2-}(*suda*)	-624.25	-497.06	43,5
SO_4^{2-}(*suda*)	-907,5	-741.99	17,15
H_2S(*g*)	-20,15	33,0	205.64
HSO_3 (*suda*)	-627,98	-527,3	132,38
HSO_4 (*suda*)	-885,75	-752,87	126,86
H_2SO_4(*s*)	-811,3	?	?
SF_6(*g*)	-1096,2	?	?
Si(*k*)	0	0	18,70
SiO_2(*k*)	-859,3	-805,0	41,84
Sr(*k*)	0	0	54,39
Sr^{21}(*suda*)	-545,5	-557,3	-39,33
$SrCl_2$(*k*)	-828,4	-781,15	117,15
$SrSO_4$(*k*)	-1444,74	-1334,28	121,75
$SrCO_3$(*k*)	-1218,38	-1137,6	97,07
Zn(*k*)	0	0	41.6
Zn^{21}(*suda*)	-152,4	-147,2	-106.48
ZnO(*k*)	-348,0	-318,2	43,9
$ZnCl_2$(*k*)	-415,89	-369,26	108,37
ZnS(*k*)	-202,9	-198,3	57,7
$ZnSO_4$(*k*)	-978,6	-871,6	124,7

Organik Maddeler

Madde	Formül	ΔH°_{ol} (kJ/mol)	ΔG°_{ol} (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Asitik asit(*s*)	CH_3COOH	-484,2	-389,45	159,8
Asetaldehit(*g*)	CH_3CHO	-166,35	-139,08	264,2
Aseton(*s*)	CH_3COCH_3	-246,8	-153,55	198,7
Asetilen(*g*)	C_2H_2	226,6	209,2	200,8
Benzen(*s*)	C_6H_6	49,04	124,5	172,8
Bütan(*g*)	C_4H_{10}	-124,7	-15,7	310,0
Etanol(*s*)	C_2H_5OH	-276,98	-174,18	161,0
Etanol(*g*)	C_2H_5OH	-235,1	-168,5	282,7
Etan(*g*)	C_2H_6	-84,7	-32,89	229,5
Etilen(*g*)	C_2H_4	52,3	68,1	219,5
Formik asit(*s*)	HCOOH	-409,2	-346,0	129,0
Glukoz(*k*)	$C_6H_{12}O_6$	-1274,5	-910,56	212,1
Metan(*g*)	CH_4	-74,85	-50,8	186,2
Metanol(*s*)	CH_3OH	-238,7	-166,3	126,8
Propan(*g*)	C_3H_8	-103,9	-23,5	269,9
Sakkaroz(*k*)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	-2221,7	-1544,3	360,2

Ek 4

Matematiksel İşlemler

Logaritmalar

On Tabanına Göre Logaritmalar

Bölüm 1'de tartışılan logaritma kavramı üstel fonksiyon kavramının bir uzantısıdır. Genel olarak veya *10-tabanı*, herhangi bir sayının logaritması 10 üzerine gelmesi gereken kuvvetidir. Aşağıda bu ilişki görülmektedir.

Logaritma	Üs
$\log 1 = 0$	$10^0 = 1$
$\log 10 = 1$	$10^1 = 10$
$\log 100 = 2$	$10^2 = 100$
$\log 10^{-1} = -1$	$10^{-1} = 0{,}1$
$\log 10^{-2} = -2$	$10^{-2} = 0{,}01$

Her iki durumda da sayının logaritması *irdeleme* yoluyla elde edilir.

Sayıların logaritmaları üsleri olduğundan, üslerle aynı özelliklere sahiptir. Bu yüzden:

Logaritma	Üs
$\log AB = \log A + \log B$	$10^A \times 10^B = 10^{A+B}$
$\log \frac{A}{B} = \log A - \log B$	$\frac{10^A}{10^B} = 10^{A-B}$

Buna ılaveten. $\log A^n = n \log A$.

Şimdi $6{,}7 \times 10^{4}$ sayısının on tabanına göre logaritmasını bulmak istediğimizi varsayalım. Bir çok elektronik hesap makinelerinde, önce sayı girilir sonra log tuşuna basılır. Bu işlem bize

$$\log 6{,}7 \times 10^{-4} = -3{,}17$$

değerini verir.

Sonuca dikkat ederseniz virgülden *sonraki* basamak sayısı orijinal sayıdaki anlamlı rakam sayısı kadardır. Orijinal sayı iki anlamlı rakama sahiptir ve -3,17 sayısındaki "17" bize logaritmanın iki anlamlı rakama sahip olduğunu göstermektedir. 3,17'deki 3 sadece $6{,}7 \times 10^{4}$ sayısında virgülün yerini belirler. Diğer örnekler:

Sayı	Logaritma
62	1,79
0,872	−0,0595
$1{,}0 \times 10^{-7}$	−,00

Bazen (pH hesaplamalarında olduğu gibi) logaritması bilinen bir sayının kendisini elde etmek önemlidir. Bu işlem antilogaritma alma olarak bilinir; basitçe bu işlem bir sayının logaritmasının tersini almaktır. Bir işlemde pH = 1.46 olduğunu ve bize $[H^+]$ değerinin sorulduğunu varsayalım. pH'nın tanımından ($pH = -\log [H^+]$)

$$[H^+] = 10^{-1{,}46}$$

yazabiliriz. Bir çok hesap makinesinde antilogaritmayı almak için $\log^{-1}$ veya INV log tuşları bulunmaktadır. Bir kısmı 10^x veya y^x tuşu (bizim örneğimizde $x = -1{,}46$ ya ve y de 10-tabanında logaritmaya karşılık gelmektedir). Böylece $[H^+] = 0{,}035\ M$ olarak bulunur.

Doğal Logaritmalar

10 tabanı yerine e tabanına göre alınan logaritmalara doğal logaritmalar denir (ln veya $\log_e$ şeklinde gösterilir); e değeri 2,7183 değerine eşittir. On tabanına göre logaritma ile doğal logaritma arasında aşağıdaki ilişki vardır.

$$\log 10 = 1 \qquad 10^1 = 10$$
$$\ln 10 = 2{,}303 \qquad e^{2{,}303} = 10$$

Bu yüzden,

$$\ln x = 2{,}303 \log x$$

Elektronik bir hesap makinesinde 2,27'nin doğal logaritmasını bulmak istediğimizi düşünelim, bunun için, önce sayıyı yazıp sonra ln tuşuna basılır

$$\ln 2.27 = 0{,}820$$

Bazen doğal logaritma verilebilir ve kendisi sorulabilir. Örneğin,

$$2{,}303 \log 2.27 = 2{,}303 \times 0{,}356$$
$$= 0{,}820$$

Bazen doğal logaritma verilebilir ve kendisi sorulabilir. Örneğin,

$$\ln x = 59{,}7$$

Birçok hesap makinesinde, sayı girilir ve e tuşuna basılır:

$$x = e^{59{,}7} = 8 \times 10^{25}$$

İkinci Dereceden Eşitlikler

İkinci dereceden eşitlik aşağıdaki gibidir

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Eğer a, b ve c sabitleri biliniyorsa, x şöyle bulunur

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Elimizde,

$$2x^2 + 5x - 12 = 0$$

eşitliğinin olduğunu varsayalım. x için çözdüğümüzde

$$x = \frac{-5 \pm \sqrt{(5)^2 - 4(2)(-12)}}{2(2)}$$
$$= \frac{-5 \pm \sqrt{25 + 96}}{4}$$

Böylece,

$$x = \frac{-5 + 11}{4} = \frac{3}{2}$$

ve

$$x = \frac{-5 - 11}{4} = -4$$

Sözlük

Parantez içindeki sayılar aşağıda tanımları verilen terimlerin ilk kez kullanıldığı kesim numaralarını göstermektedir.

A

açık sistem. Çevresi ile kütle ve enerji (genellikle ısı şeklinde) alışverişi yapabilen sistem. (6.2)

adezyon. Farklı moleküller arasındaki çekim. (11.3)

ağırlık. Bir cisim üzerine etki eden yerçekimi kuvveti. (1.7)

aktifleşmiş kompleks. Ürün oluşumundan önce, tepken moleküllerinin çarpışması sonucu geçici olarak meydana gelen türler. (13.4)

aktinit serisi. Kısmen dolu *5f* alt kabukları içeren ya da kısmen dolu *5f* alt kabuklarına sahip katyonlar oluşturmaya yatkın elementler. (7.9)

akseptör (p-Tipi) safsızlık. Yarı iletkenlerden elektron kabul edebilen safsızlık. (21.3)

alaşım. İki veya daha fazla metalden veya bir veya daha fazla ametal ile metal veya metallerden oluşan katı bir çözelti. (21.2)

aldehitler. RCHO genel formülüyle belirtilen ve karbonil işlevsel grubuna sahip bileşikler. R harfi H atomunu, bir alkili veya bir aromatik grubu göstermektedir. (24.4)

alfa (α) ışınları. +2 yüklü Helyum iyonları. (2.2)

alfa tanecikleri. Bkz alfa ışınları.

alifatik hidrokarbonlar. Benzen grubu ya da benzen halkası içermeyen hidrokarbonlar. (24.1)

alkali metaller. 1A Grubu elementleri (Li, Na, K, Rb, Cs ve Fr). (2.4)

alkanlar. C_nH_{2n+2} genel formülüne sahip hidrokarbonlar, (n = 1, 2, ...) (24.2)

alkenler. Bir ya da daha fazla karbon-karbon ikili bağı içeren hidrokarbonlar. C_nH_{2n} genel formülüne sahiptirler. (n = 2, 3,.....) (24.2)

alkinler. Bir ya da daha fazla karbon-karbon üçlü bağı içeren hidrokarbonlar. C_nH_{2n-2} genel formülüne sahiptirler. (n = 2, 3,.....). (24.2)

alkol. Hidroksil grubu (−OH) içeren organik bir bileşik. (24.4)

allotroplar. Kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından önemli farklılıklara sahip aynı elementten oluşan iki veya daha fazla tür. (2.6)

amalgam. Civanın diğer metal veya metaller ile yaptığı bir alaşım. (21.2)

ametaller. Genellikle ısı ve elektriği iyi iletmeyen elementler. (2.4)

amfoter oksit. Hem asit hem de baz özelliği gösteren oksit. (8.6)

aminler. $-NR_2$ işlevsel grubuna sahip organik bazlar. R harfi H atomunu, alkil veya aromatik grubu gösterir. (24.4)

amino asitler. En az bir amino grubu ve en az bir karboksil grubu içeren bileşik. (25.3)

amorf katı. Atom veya molekülleri üç-boyutlu düzende olmayan katı. (11.7)

anlamlı rakamlar. Ölçülen ya da hesaplanan bir niceliğin miktarını gösteren anlamlı basamak sayısı. (1.8)

anot. Yükseltgenmenin meydana geldiği elektrot. (18.2)

anyon. Negatif yüklü iyon. (2.5)

apolar molekül. Dipol momenti olmayan molekül. (10.2)

ara ürün. Bir tepkime mekanizmasında (yani süreçlerinde) görünen fakat net denkleştirilmiş tepkimede yer almayan ürün. (13.5)

aromatik hidrokarbon. Bir veya daha fazla benzen halkası içeren hidrokarbon. (24.1)

asit. Suda çözündüğünde hidrojen iyonu (H^+) veren madde. (2.7)

asit iyonlaşma sabiti (K_a). Asit iyonlaşması için denge sabiti. (15.5)

aşırı bileşenler. Sınırlayıcı bileşen miktarı ile tepkimeye girmesi gerekenden daha büyük miktarlarda mevcut olan bir veya daha fazla tepken. (3.9)

aşırı doygun çözelti. Doygun çözeltisinden daha fazla miktarda çözünen içeren çözelti. (12.1)

aşırı gerilim. Elektrot potansiyeli ve elektrolizin gerçekleşmesi için gereken gerilim arasındaki fark. (18.8)

aşırı soğuma. Katı oluşturmadan donma noktasının altındaki sıcaklıklara bir sıvının soğutulması. (11.8)

atmosfer basıncı. Dünya atmosferi tarafından uygulanan basınç. (5.2)

atom. Bir elementin kimyasal birleşmeye girebilen en temel birimi. (2.2)

atom kütlesi. Atomik kütle biriminde bir atomun kütlesi. (3.1)

atom numarası (Z). Bir atomun çekirdeğindeki protonların sayısı. (2.3)

atom orbitali. Bir atomdaki elektronun dalga fonksiyonu (Ψ). (7.5)

atom yarıçapı. Bir metalde aynı elementin birbirine bitişik iki atomunun çekirdekleri arasındaki uzaklığın yarısı. İki atom birimi içeren elementler için atom yarıçapı, belirli bir molekülde bulunan iki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklığın yarısı. (8.3)

atomik kütle birimi (akb). Bir tek Karbon-12 atomunun kütlesinin on ikide birine tam olarak eşit olan kütle. (3.1)

Aufbau ilkesi. Elementi oluşturmak üzere protonlar çekirdeğe birer birer eklenirken, elektronlar atom orbitallerine benzer şekilde eklenirler. (7.9)

Avogadro sayısı (N_A). $6{,}022 \times 10^{23}$; bir mol içindeki tanecik sayısı. (3.2)

Avogadro yasası. Sabit basınç ve sıcaklıkta, gazın hacmi gazın mol sayısı ile doğru orantılıdır. (5.3)

Ayrımsal damıtma. Kaynama noktaları farklarını temel alarak bir çözeltinin sıvı bileşenlerinin ayrılması işlemi. (12.6)

Ayrımsal kristallendirme. Çözünürlük farklarını temel alarak bir madde karışımının saf bileşenlerine ayrılması. (12.4)

azot bağlama. Moleküler azotun azot bileşiklerine dönüşümü. (20.1)

B

bağ derecesi. Bağlayıcı molekül orbitaller ve bağlayıcı olmayan molekül orbitallerinin taşıdıkları elektron sayıları farkının yarısı. (10.7)

bağ entalpisi. Bir mol gaz molekülündeki bağı kırmak için gerekli olan entalpi değişimi. (9.10)

bağ uzunluğu. Bir molekülde birbirine bağlı, iki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklık. (9.4)

bağlayıcı molekül orbitali. Kendisini oluşturan atom orbitallerinden daha düşük enerji ve daha yüksek kararlılığa sahip molekül orbitali. (10.6)

bağlayıcı olmayan molekül orbitali. Kendisini oluşturan atom orbitallerinden daha yüksek enerji ve daha düşük kararlılığa sahip olan molekül orbitali. (10.6)

band kuramı. Molekül orbitallerinin örtüşmesi sonucu oluşan bandlar boyunca delokalize elektronların serbest bir şekilde hareket etmesi. (21.3)
barometre. Atmosfer basıncını ölçen alet. (5.2)
basınç. Birim alana uygulanan kuvvet. (5.2)
basit basamaklar. Net tepkimenin ilerleyişini moleküler düzeyde ifade eden basit tepkimeler dizisi. (13.5)
baş grup elementleri. 1A'dan 7A grubuna kadar olan elementler. Bu elementlerin hepsinin en yüksek baş kuantum sayılarındaki *s* ve *p* alt kabukları kısmen doludur. (8.2)
batarya. Sabit potansiyelde doğru akım kaynağı olarak kullanılan galvanik hücre veya birbirine bağlanmış birkaç galvanik hücre serisi. (18.6)
baz. Suda çözündüğünde hidroksit iyonu (OH^-) veren madde. (2.7)
baz iyonlaşma sabiti (K_b). Bazın iyonlaşması için denge sabiti. (15.6)
besleme reaktörü. Kullandığından daha fazla çekirdek taneciği üreten reaktör. (19.5)
beta (β) ışınları. Elektronlar (2.2)
beta tanecikleri. Bkz. beta ışınları.
bileşik. İki ya da daha fazla elementin atomlarının belirli oranlarda kimyasal olarak birleşmesiyle meydana gelen madde. (1.4)
bilimsel yöntem. Bir araştırmaya yönelik sistematik yaklaşım. (1.3)
birim hücre. Bir kristal katıda iyon, molekül ya da atomların tekrarlayan temel birimleri. (11.4)
birinci dereceden tepkimeler. Hızları tepken derişimlerinin birinci kuvvetine bağlı olan tepkimeler. (13.3)
birleşme tepkimesi. İki veya daha fazla maddenin birleşerek tek bir ürün verdiği tepkime. (4.4)
Born-Haber Çevrimi. İyonik bir bileşiğin örgü enerjisinin; iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, süblimleşme, oluşum ve bağ entalpileri ile olan ilişkisini gösteren çevrim. (9.3)
Boyle yasası. Sabit sıcaklıkta belirli miktardaki bir gazın hacmi, basıncı ile ters orantılıdır. (5.3)
bozunma tepkimesi. Bir bileşiğin iki veya daha fazla bileşene ayrılması. (4.4)
Brønsted asiti. Bir tepkimede proton verebilen madde. (4.3)
Brønsted bazı. Bir tepkimede proton alabilen madde. (4.3)
buharlaşma. Bir sıvı yüzeyinden gaz moleküllerinin uzaklaşması; aynı zamanda evaporasyon olarak da isimlendirilir. (11.8)

C–Ç

cam. İnorganik maddelerin soğutulduğunda kristalize olmadan katı bir duruma geçerek oluşturduğu optik açıdan saydam olan birleşme ürünü. (11.7)
cevher. İstenen bir metalin ekonomik olarak kazanımına izin verecek şekilde yeterli miktarda maden içeren madde. (21.1)
Charles ve Gay-Lussac yasası. Bkz Charles yasası.
Charles yasası. Sabit basınçta bir miktar gazın hacmi, gazın mutlak sıcaklığı ile doğru orantılıdır. (5.3)
Coulomb yasası. İki iyon arasındaki potansiyel enerji iyon yüklerinin çarpımı ile doğru orantılı, aralarındaki uzaklık ile ters orantılıdır. (9.3)
çekirdek. Bir atomun elektronlar dışındaki merkez kısmı. (2.2)
çekirdek bağlanma enerjisi. Çekirdeği proton ve nötronlarına ayırmak için gerekli olan enerji. (19.2)
çekirdek birleşmesi (füzyon). Küçük atom çekirdeklerinin büyük çekirdekler oluşturmak üzere birleşmesi. (19.6)
çekirdek bozunması (fizyon). Ağır bir atom çekirdeğinin (kütle numarası > 200) daha düşük kütleli çekirdekler ve bir veya daha fazla nötron vermek üzere parçalanması işlemi. (19.5)
çekirdek transmutasyonu. Nötron ya da diğer parçacıklarla bombardıman sonucunda çekirdekte oluşan değişim. (19.1)
çekirdek zincir tepkimeleri. Çekirdek bölünmesi tepkimelerinin birbirini takiben kendiliğinden oluşması. (19.5)
çevre. Sistemin dışında evrenin geri kalan kısmı. (6.2)
çizgi spektrumu. Maddeler tarafından sadece bazı dalga boylarında ışıma soğurulduğu veya yayınlandığında oluşan spektrum. (7.3)
çok atomlu iyon. Birden daha fazla atom içeren iyon. (2.5)
çok atomlu molekül. İkiden fazla atom içeren molekül. (2.5)
çok elektronlu atomlar. İki ya da daha fazla elektron içeren atomlar. (7.5)
çoklu bağ. İki atomun iki ya da daha fazla elektron çiftini paylaştıklarında oluşan bağ. (9.4)
çökelek. Çözeltiden ayrılan çözünmeyen bir katı. (4.2)
çökelme tepkimesi. Çökelek oluşumu ile sonuçlanan tepkime. (4.2)
çözelti. İki ya da daha fazla maddenin homojen karışımı. (4.1)
çözelti derişimi. Belirli bir miktardaki çözücü veya çözeltide çözünen madde miktarı. (4.5)
çözelti entalpisi ($\Delta H_{çöz}$). Belirli bir miktar çözücüde, belirli bir miktar madde çözündüğünde açığa çıkan veya alınan ısı. (6.7)
çözelti ısısı. Bkz çözelti entalpisi.
çözücü. Bir çözeltide daha büyük miktarda bulunan madde. (4.1)
çözünen. Bir çözeltide daha az miktarda bulunan madde. (4.1)
çözünürlük. Belirli bir sıcaklıkta, miktarı bilinen bir çözücüde çözünebilen en yüksek madde miktarı. (4.2, 16.6)
çözünürlük çarpımı ($K_{çç}$). Denge eşitliğinde yer alan iyonların stokiyometrik katsayıları üstleri olacak şekilde iyonların molar derişimlerinin çarpımı. (16.6)

D

dağılma kuvvetleri. Atom ya da moleküllerde geçici dipollerin oluşmasıyla meydana gelen aynı zamanda London kuvvetleri olarak da adlandırılan çekim kuvvetleri. (11.2)
dalga. Enerjinin aktarıldığı titreşimsel yayılım. (7.1)
dalgaboyu (λ). Birbirini takip eden dalgaların özdeş noktaları arasındaki uzaklık. (7.1)
Dalton'un kısmî basınçlar yasası. Gaz karışımlarının toplam basıncı, karışımı oluşturan gazların kısmî basınçları toplamına eşittir. (5.6)
değerlik elektronları. Bir atomun kimyasal bağlanmada yer alan dış kabuk elektronları. (8.2)
değerlik kabuğu. Bir atomun, genellikle bağ oluşumunda kullanılan ve en dışta bulunan elektronlarının yerleştiği kabuk. (10.1)
değerlik kabuğu elektron çiftleri itmesi (VSEPR) modeli. Merkez atom etrafında bulunan, ortaklanmış ve yalın elektron çiftlerinin geometrik düzenlenmesini, elektron çiftleri arasındaki itme kuvvetleri türünden gösteren model. (10.1)
delokalize molekül orbitali. Birbirine bağlı iki atom arasına sıkışmayıp, üç ya da daha fazla atomu da içine alacak şekilde genişleyen molekül orbitali. (10.8)
denature protein. Normal biyolojik aktivitelerini göstermeyen protein. (25.3)
denge buhar basıncı. Aynı sıcaklıktaki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dinamik dengede ölçülen buhar basıncı. (11.8)
denge sabiti. Tepkimedeki stokiyometrik katsayıların derişimlerin üssü şeklinde alınarak ürünlerin denge derişimlerinin tepkenlerin denge derişimleri oranına eşit olan sayı. (14.1)
deoksiribonükleik asit (DNA). Nükleik asitin bir türü. (25.4)

diagonal (çapraz) ilişki. Periyodik çizelgenin farklı grup ve periyotlarında bulunan element çiftleri arasındaki benzerlikler. (8.6)
diamanyetik. Mıknatıs tarafından itilen; diamanyetik madde sadece ortaklanmış elektron içerir. (7.8)
difüzyon. Bir gazın moleküllerinin diğer bir gazın molekülleri ile kinetik özellikleri sayesinde yavaş yavaş karışması. (5.7)
dinamik denge. İleri ve geri yöndeki olayların hızlarının eşit olduğu durum. (11.8)
dipol-dipol kuvvetleri. Polar moleküller arasındaki etkin kuvvetler. (11.2)
dipol moment (μ). Bir molekülde yükler arasındaki uzaklığın yük ile çarpımı. (10.2)
disproporsimasyon (iç redoks veya yarılma) tepkimesi. Tek yükseltgenme basamağındaki bir elementin hem yükseltgenme hem de indirgenme tepkimesi. (4.4)
doğruluk. Ölçülen değerin gerçek değere yakınlığı. (1.8)
donma noktası. Katı ve sıvı fazların bir arada dengede bulunduğu sıcaklık. (11.8)
donma noktası alçalması (ΔT_d). Saf çözücünün donma noktası (T_d^0) ile çözeltinin donma noktası (T_d) arasındaki fark. (12.6)
donör atom. Bir ligantta metal atomuna doğrudan bağlanan atom. (23.3)
donör (n-Tipi) safsızlık. Yarı iletkenlere iletkenliği taşıyacak olan elektronları sağlayan safsızlık. (21.3)
doygun çözelti. Belirli bir sıcaklıktaki bir çözücüde, bir maddenin maksimum miktarının çözünmesiyle oluşan çözelti. (12.1)
doymamış çözelti. Çözebileceğinden daha az miktarda çözüneni olan çözelti. (12.1)
doymamış hidrokarbonlar. Karbon-karbon ikili ya da karbon-karbon üçlü bağı içeren hidrokarbonlar. (24.2)
doymuş hidrokarbonlar. Sadece tekli kovalent bağ içeren hidrokarbon. (24.2)
dönüm noktası. Bir titrasyonda indikatörün renk değiştirdiği nokta. (16.5)
düğüm. Bir dalganın genliğinin sıfır olduğu nokta. (7.4)

E

efüzyon. Bir gazın basınç altında küçük bir delikten geçerek kabın bir bölmesinden diğerine kaçması. (5.7)
ekzotermik işlemler. Çevresine ısı veren işlemler. (6.2)
elektrokimya. Elektrik enerjisi ve kimyasal enerjinin birbirine dönüşümünü inceleyen kimya dalı. (18.1)
elektrolit. Suda çözündüğünde elektriği ileten madde. (4.1)
elektrolit olmayan. Suda çözündüğünde elektriği iletmeyen madde. (4.1)
elektrolitik hücre. Elektrolizin gerçekleştirildiği düzenek veya kap. (18.8)
elektroliz. İstemsiz bir kimyasal tepkimeyi oluşturmak üzere elektrik enerjisinin kullanıldığı işlem. (18.8)
elektromanyetik dalga. Birbirine dik elektrik alan ve manyetik alan bileşenlerine sahip olan dalga. (7.1)
elektromanyetik ışıma. Elektromanyetik dalgalar şeklinde enerjinin yayılması, aktarılması. (7.1)
elektromotor kuvveti (emk) (E). Elektrotlar arasındaki potansiyel farkı. (18.2)
elektron. Çok küçük kütleli ve eksi bir elektrik yük taşıyan atom altı taneciği. (2.2)
elektron dağılımı. Bir atom veya moleküldeki çeşitli orbitallerde elektronların dağılımı. (7.8)
elektron ilgisi. Gaz halinde bir atom tarafından anyon oluşturmak üzere bir elektron aldığında meydana gelen negatif entalpi değişimi. (8.5)
elektron yoğunluğu. Bir atom orbitalinin belirli bir bölgesinde elektronun bulunma olasılığı. (7.5)
elektronegatiflik. Kimyasal bir bağda bir atomun elektronları kendine çekebilme yeteneği. (9.5)
element. Kimyasal yollarla kendinden daha basit maddelere ayrılamayan madde. (1.4)
enantiyomerler. Ayna görüntüleri üst üste çakışmayan bileşikler, optik izomerler. (23.4)
endotermik işlemler. Çevresinden ısı alan işlemler. (6.2)
enerji. İş yapabilme ya da değişim oluşturabilme kapasitesi. (6.1)
enerjinin korunumu yasası. Evrendeki toplam enerji miktarı sabittir. (6.1)
entalpi (H). Sabit basınçta ısı değişimlerini tanımlamak için kullanılan termodinamik nicelik. (6.4)
entropi (S). Bir sistemin düzensizliğinin ölçüsü. (17.3)
enzim. Biyolojik katalizör. (13.6)
erime noktası. Katı ve sıvı fazların bir arada dengede bulunduğu sıcaklık. (11.8)
ester. R′ simgesinin H, alkil grubu ya da aromatik grup olduğu, R simgesinin ise alkil ya da bir aromatik bir grup olabildiği, R′COOR genel formülüne sahip bileşikler. (24.4)
eşçekirdekli iki atomlu molekül. Aynı elementin atomlarından oluşan iki atomlu molekül. (10.7)
eşdeğerlik noktası. Asidin baz ile tamamen tepkimeye girdiği ya da tam olarak nötürleştirdiği nokta. (4.7)
eşlenik asit-baz çifti. Bir asit ve onun eşlenik bazı veya bir baz ve onun eşlenik asidi. (15.1)
eşik enerjisi (E_a). Kimyasal bir tepkimeyi başlatmak için gerekli olan en düşük enerji miktarı (13.4)
eter. R-O-R′ bağı içeren, R′ ve R'nin alkil ve/veya aromatik grup olduğu organik bileşik. (24.4)
etkin çekirdek yükü (Z_{et}). Çekirdeğin gerçek yükü ve diğer elektronların perdeleme etkisi dikkate alındığında bir elektronun hissettiği çekirdek yükü. (8.3)
Etkinlik serileri. Bir çok olası yer değiştirme tepkimelerinin sonuçlarının bir özeti (4.4)
evaporasyon. Bir maddenin sıvı halden gaz hale geçmesi işlemi, buharlaşma olarak da adlandırılır. (11.8)

F

Faraday sabiti. 96485 Coulomb'a eşit olan, 1 mol elektronun yükü. (18.4)
faz. Bir sistemin, sistemin diğer kısımlarıyla temas eden ve keskin bir sınırla ayrılmış homojen bölgesi. (11.1)
faz değişimi. Bir fazdan diğer bir faza dönüşüm. (11.8)
faz diyagramı. Bir maddenin katı, sıvı ve gaz halinde bulunduğunu gösteren diyagram. (11.9)
ferromanyetik. Mıknatıs tarafından çekilir. Ferromanyetik bir maddede yer alan ortaklanmamış elektronlar ortak bir yönde hizalanırlar. (21.2)
fiziksel denge. Sadece fiziksel özelliklerin değiştiği denge. (14.1)
fiziksel özellik. Bir maddeyi başka bir maddeye dönüştürmeksizin gözlenen herhangi bir özellik. (1.6)
formal yük. Bir atomdaki değerlik elektronları sayısı ile Lewis yapısında o atoma ait olan elektron sayısı arasındaki fark. (9.7)
fotoelektrik etki. Işığa maruz bırakılan bir metal yüzeyinden elektronların saçılması için, uygulanan en düşük frekans (7.2)
fotokimyasal duman. Güneş ışığı varlığında eksoz gazlarının tepkimesi sonucu oluşan duman. (20.7)
foton. Işık taneciği. (7.2)
frekans (ν). Birim zamanda belli bir noktadan geçen dalga sayısı. (7.1)

G

galvanik hücre. İstemli redoks tepkimeleri ile elektrik üretmek için kullanılan deneysel cihaz. (18.2)
gama (γ) ışınları. Yüksek enerjili ışıma. (2.2)
gaz sabiti (R). İdeal gaz eşitliğinde ($PV = nRT$) yer alan R sabiti. Genellikle 0,08206 L·atm/K·mol ya da 8,314 J/K·mol olarak ifade edilir. (5.4)

gazların kinetik molekül kuramı. Gazların davranışlarını moleküllerin rastgele hareketleriyle açıklayan kuram. (5.7)
geçiş hali. Bkz. aktifleşmiş kompleks.
geçiş metalleri. *d* alt kabuk orbitalleri tam olarak dolmamış elementler ya da tam dolmamış *d* orbitallerine sahip katyonlar oluşturmaya eğilimli olan elementler. (7.9)
genlik. Bir dalganın ortasından en tepe noktasına kadar olan dik uzaklık. (7.1)
geometrik izomerler. Aynı tür ve sayıda atomları olan, aynı kimyasal bağlarının farklı düzenine sahip bileşikler; bu tür izomerler kimyasal bağları kırılmadan birbirine dönüştürülemezler. (23.4)
gerçek verim. Bir tepkimede elde edilen ürünün gerçek miktarı. (3.10)
Gibbs serbest enerjisi. Bkz. serbest enerji.
gözlemci iyonlar. Net tepkimeye yer almayan iyonlar. (4.2)
Graham difüzyon yasası. Aynı sıcaklık ve basınç şartları altında, gazların difüzyon hızları molekül kütlelerinin karekökü ile ters orantılıdır. (5.7)
gravimetrik analiz. Kütlenin ölçümünü temel alan deneysel işlem. (4.6)
grup. Periyodik çizelgenin düşey sütunundaki elementler. (2.4)

H

hacim. Uzunluğun küpü. (1.6)
hal fonksiyonu. Sistemin hali (koşulu) ile belirlenen bir özellik. (6.3)
halojenler. 7A Grubunda yer alan ametal elementler. (F, Cl, Br, I ve At). (2.4)
Heisenberg belirsizlik ilkesi. Bir taneciğin aynı anda hem momentumunu hem de yerini kesin olarak belirlemek mümkün değildir. (7.5)
Henry yasası. Bir sıvı içindeki gazın çözünürlüğü, gazın çözelti üzerindeki basıncı ile doğru orantılıdır. (12.5)
Hess yasası. Tepkenlerin ürünlere dönüşmesindeki entalpi değişimi tepkimenin bir ya da birden fazla basamakta olmasına bağlı değildir. (6.6)
heterojen denge. Tepkimedeki bileşenlerin aynı fazda olmadığı denge hali. (14.2)
heterojen karışım. Bir karışımı oluşturan bileşenlerin fiziksel olarak ayrı ayrı bulunduğu karışım. (1.4)
hız belirleyici basamak. Ürün oluşumunu sağlayan tepkime basamakları dizisinde en yavaş basamak. (13.5)
hız kareleri ortalamasının karekökü (u_{rms}) . Belli bir sıcaklıkta ortalama molekül hızlarının ölçümü. (5.7)
hız sabiti (*k*). Tepkime hızı ve tepkenlerin derişimi arasındaki orantı sabiti. (13.1)
hız yasası. Bir tepkimenin hızını hız sabiti ve tepkenlerin derişimine bağlayan ifade. (13.2)
hibrit orbitalleri. Aynı atomun iki veya daha fazla eşdeğer olmayan orbitalleri birleştiğinde elde edilen atom orbitalleri. (10.4)
Hibritleşme. Bir atomdaki (genellikle merkez atom) atom orbitallerinin yeni atom orbitalleri oluşturmak üzere karışması olayı. (10.4)
hidratlar. Kendilerine belli sayılarda su molekülleri bağlı olan bileşikler. (2.7)
hidratlaşma. İyon ya da moleküllerin su molekülleri ile özel bir şekilde sarılması. (4.1)
hidratlaşma ısısı (ΔT_{hid}). Hidratlaşma süreci ile ilişkili ısı değişimi. (6.7)
hidrofilik. Su-seven (12.8)
hidrofobik. Su- sevmeyen. (12.8)
hidrojen bağı. Oldukça elektronegatif bir elementin (F,N,O) atomuna bağlı hidrojen atomu ve elektronegatif F,N,O atomlarından birisi arasındaki özel bir dipol-dipol etkileşme.(11.2)
hidrojenleme. Özellikle ikili ve üçlü karbon-karbon bağlı bileşiklere hidrojen katılması. (22.2)
hidrokarbonlar. Sadece karbon ve hidrojenden oluşan bileşikler. (24.1)
hidronyum iyonu. Hidratlanmış proton. H_3O^+. (4.3)
hipotez. Gözlemler için yapılan geçici açıklama. (1.3)
homojen denge. Tepkimedeki tüm bileşenlerin aynı fazda bulunduğu denge hali. (14.2)
homojen karışım. Yeterli karıştırmanın ardından bileşimi çözeltinin her yerinde aynı olan karışım. (1.4)
homopolimer. Sadece tek tip monomerlerden oluşan polimer (25.2)
Hund kuralı. Elektronlar eşenerjili altkabuk orbitallerine öncelikle birer birer, spinleri paralel olmak üzere yerleşirler. (7.8)
hücre gerilimi. Galvanik bir hücrenin anot ve katotu arasındaki elektriksel potansiyel farkı.(18.2)

I

ısı. Farklı sıcaklıklardaki iki kütle arasındaki enerji aktarımı. (6.2)
ısı kapasitesi (C). Belirli bir miktar maddenin sıcaklığını 1 °C arttırmak için gerekli olan ısı miktarı. (6.5)
ısıl çekirdek tepkimesi. Çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelen çekirdek birleşme (nükleer füzyon) tepkimesi. (19.6)
ısıl (termal) enerji. Atom ve moleküllerin gelişigüzel hareketleri ile ilişkili enerji. (6.1)
ışıma. Tanecikler ve/veya dalgalar halinde enerjinin uzayda yayılması. (2.2)

İ

iç elektronlar. (çekirdek elektronları). Bir atomun değerlilik elektronları dışındaki elektronlarının tümü. (8.2)
ideal çözelti. Raoult yasasına uyan çözelti. (12.6)
ideal gaz. Basınç- sıcaklık ve hacim davranışları ideal gaz eşitliğine tamamen uyan kuramsal gaz. (5.4)
ideal gaz eşitliği. Basınç, hacim, sıcaklık ve gaz miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eden eşitlik. ($PV = nRT$, R gaz sabitidir). (5.4)
iki atomlu molekül. İki atom içeren molekül. (2.5)
iki moleküllü tepkime. Bir tepkime mekanizmasında iki molekül içeren basit basamak. (13.5)
iki protonlu asit. İyonlaştığında her birimi, iki hidrojen iyonu veren asit. (4.3)
ikili bağ. İki elektron çifti tarafından iki atomun bir arada tutulması. (9.4)
ikili bileşikler. Yalnızca iki elementten oluşan bileşikler. (2.7)
ikinci dereceden tepkimeler. Tepken derişiminin ikinci kuvvetine ya da iki farklı tepkenin derişimlerinin birinci kuvvetlerinin çarpımına bağlı olan tepkime. (13.3)
iletken. Elektrik akımını iletebilen bileşik. (21.3)
indikatörler. Asidik ve bazik ortamlarda belirgin bir şekilde farklı renklere sahip olan maddeler. (4.7)
indirgen. Elektronlarını başka bir maddeye verebilen ya da karşısındaki maddenin yükseltgenme basamağını azaltan madde. (4.4)
indirgenme tepkimesi. Bir redoks tepkimesinde elektronların alındığı (kazanıldığı) yarı tepkime. (4.4)
indüklenmiş dipol. Nötr bir atoma (veya apolar bir molekülü) polar bir molekül ya da iyon yaklaştığında pozitif ve negatif yüklerin ayrımı. (11.2)
inert gazlar. Bak. soy gazlar.
inert kompleks. Çok yavaş ligand değişim tepkimesi veren kompleks iyon. (23.6)
inorganik bileşikler. Organik bileşiklerin haricindeki bileşikler. (2.7)
iş. Bir işlem sonucu meydana gelen yönlenmiş enerji değişimi. (6.1)
işlevsel grup. Molekülün kimyasal davranışlarından büyük ölçüde sorumlu olan ve özel bir düzenlenmeye sahip atomlar ile karakterize edilen molekül kısmı. (24.1)
iyon. Net pozitif veya negatif yük taşıyan atom ya da atom grupları. (2.5)
iyon çarpımı sabiti. Belirli bir sıcaklıkta, hidrojen iyonu ve hidroksit iyonu derişimlerinin (molarite cinsinden) çarpımı. (15.2)

İyon çifti. En az bir anyon ve bir katyonun elektrostatik kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla oluşan tür. (12.7)
İyon dipol kuvvetleri. Bir iyon ve bir dipol arasındaki kuvvetler. (11.2)
İyon yarıçapı. İyonik bir bileşikte katyon ya da anyonun ölçülen yarıçapı. (8.3)
İyonik bağ. İyonik bir bileşikte, iyonları bir arada tutan elektrostatik kuvvet. (9.2)
İyonik bileşik. Katyon ve anyon içeren herhangi bir nötr bileşik. (2.5)
İyonik eşitlik. Çözünmüş bir bileşiği serbest iyonları türünden gösteren eşitlik. (4.2)
İyonlaşma enerjisi (IE). Temel haldeki bir atom (veya iyon) dan bir elektron uzaklaştırmak için gerekli olan en az enerji. (8.4)
İyonlaşma yüzdesi. Dengedeki iyonlaşmış asit derişiminin başlangıç asit derişimine oranının %100 ile çarpımı. (15.5)
İyonosfer. Atmosferin en üst katmanı. (20.1)
İzleyiciler. Bir kimyasal ya da biyolojik işlemdeki element atomlarının davranışlarını izlemek için kullanılan izotoplar, özellikle radyoaktif izotoplar. (19.7)
İzoelektronik. Aynı elektron sayısına, dolayısıyla aynı temel hal elektron dağılımına sahip olan iyonlara ya da atomlar ile iyonlara izoelektronik denir. (8.2)
İzotoplar. Aynı atom numarasına fakat farklı kütle numarasına sahip atomlar. (2.3)

J

Joule (*J*). "Newton x metre" ile verilen enerji birimi (5.7)

K

Kaba formül. Bir bileşikte element türlerini ve bunların en basit atom oranlarını gösteren ifade. (2.6)
Kalorimetri. Isı değişimlerinin ölçülmesi. (6.5)
Kapalı sistem. Çevresi ile enerji (genellikle ısı şeklinde) alışverişi mümkün ancak kütle alışverişi mümkün olmayan sistem.(6.2)
Kapasite özelliği. Madde miktarına bağlı olan özellikler. (1.6)
Kararsız kompleks. Hızlı ligand değişim tepkimeleri veren kompleks. (23.6)
Karboksilik asitler. Karboksil grubu (—COOH) bulunduran asitler. (24.4)
Karbürler. C_2^{2-} veya C^{4-} iyonlarını içeren bileşikler. (22.3)
Karışabilir sıvılar. Birbirinin içinde her oranda çözünebilen sıvılara karışabilir sıvılar denir. (12.2)
Karışım. Bir ya da birden fazla maddenin kendi özelliklerini koruyarak meydana getirdikleri bileşim. (1.4)
Katalizör. Bir kimyasal tepkimenin hızını artıran, tepkime sırasında harcanmayan madde. (13.6)
Katenasyon. Bir elementin atomlarının diğer elementin atomları ile bağ oluşturabilme yeteneği. (22.3)
Katılma tepkimesi. Bir molekülün diğerine katıldığı tepkime (24.2)
Katlı oranlar yasası. İki element birden fazla bileşik oluşturursa, elementlerden birinin sabit kütlesi ile birleşen diğer element kütleleri arasında küçük tam sayılarla ifade edilebilen bir oran vardır. (2.1)
Katot. İndirgenmenin meydana geldiği elektrot. (18.2)
Katyon. Pozitif yüklü iyon. (2.5)
Kaynama noktası. Bir sıvının buhar basıncının dış atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklık. (11.8)
Kaynama noktası yükselmesi (ΔT_k). Çözeltinin kaynama noktasının (T_k) saf çözücünün kaynama noktasından (T_k') farkı. (12.6)
Kelat yapıcı. Çözeltide metal iyonları ile kompleks iyonlar oluşturabilen madde. (23.3)
Kelvin. SI birim sisteminde sıcaklık birimi. (1.7)
Kelvin sıcaklık eşeli. Bkz. mutlak sıcaklık eşeli.
Kesinlik. Aynı niceliğin iki veya daha fazla ölçümünün birbirine yakınlığı. (1.8)
Ketonlar. R ve R′ alkil ve/veya aromatik gruplar olmak üzere RR′CO genel formülü ile gösterilen karbonil işlevsel grubuna sahip bileşikler. (24.4)
Kırağılaşma. Moleküllerin buhar fazından doğrudan katı faza dönüşmesi. (11.8)
Kısmi basınç. Bir gaz karışımındaki herhangi bir gaza ait basınç. (5.6)
Kimya. Maddenin ve nasıl değişime uğradığının incelenmesi. (1.1)
Kimyasal denge. İleri ve geri tepkime hızlarının eşit olduğu durum. (14.1)
Kimyasal enerji. Kimyasal maddelerin yapı birimlerinde depolanmış enerji. (6.1)
Kimyasal eşitlik. Bir kimyasal tepkime sırasında gerçekleşen olayları göstermek için kimyasal simgelerin kullanıldığı eşitlik.(3.7)
Kimyasal formül. Bir bileşiğin kimyasal bileşimini, bileşikte bulunan elementlerin atom simgeleri türünden gösteren ifade. (2.6)
Kimyasal kinetik. Kimyasal tepkimelerin hızları ile ilgilenen kimya alanı. (13.1)
Kimyasal özellik. Bir madde örneğinin belli bir kimyasal tepkimede sahip olduğu özellik. (1.6)
Kimyasal tepkime. Bir maddenin (veya maddelerin) bir veya daha fazla yeni maddeye dönüştüğü işlem. (3.7)
Kinetik enerji (KE). Bir nesnenin hareketleri nedeni ile oluşan enerji. (5.7)
Kiral. Ayna görüntüleri ile üst üste çakışmayan bileşikler ya da iyonlar. (23.4)
Klor-alkali işlem. Sulu NaCl çözeltisinin elektrolizi ile klor gazının üretilmesi. (22.6)
Kohezyon. Benzer moleküller arasındaki moleküller arası çekim kuvveti. (11.3)
Koligatif (sayısal) özellikler. Çözeltide çözünen tanecik sayısına bağlı olan ancak çözünenin doğasına bağlı olmayan özelikler. (12.6)
Kolloit. Bir maddenin dispersiyon ortamı boyunca, diğer bir maddenin taneciklerinin dağılması. (12.8)
Kompleks iyon. Bir veya birden fazla molekül veya iyona bağlanmış merkez-metal katyonu içeren iyon. (16.10)
Kondenzasyon tepkimesi. Daha büyük bir molekül oluşturacak şekilde iki küçük molekülün birleşme tepkimesi. Su her zaman bu tür tepkimelerin ürünlerinden biridir. (24.4)
Koordinasyon bileşiği. Bir veya daha fazla kompleks iyon içeren yüksüz tür. (23.3)
Koordinasyon sayısı. Kristal örgüde bir atomu (ya da iyonu) çevreleyen atom (ya da iyonların) sayısı olarak tanımlanır. (11.4). Koordinasyon bileşiklerinde, kompleksin merkez metal atomunu saran donör atomların sayısı olarak tanımlanır. (23.3)
Koordine kovalent bağ. Birbirine bağlı iki atom arasındaki bağı oluşturan elektronların her ikisinin de tek bir atomdan sağlandığı bağ. . (9.9)
Kopolimer. İki veya daha fazla farklı monomeri içeren polimer. (25.2)
Korozyon. Metallerin elektrokimyasal süreçler ile aşınması. (18.7)
Kovalent bağ. İki atomun iki elektronu paylaşmasıyla oluşan bağ. (9.4)
Kovalent bileşikler. Sadece kovalent bağ içeren bileşikler. (9.4)
Kristal alan yarılması (Δ). Ligandların varlığında bir metal atomunun iki *d* orbital setleri arasındaki enerji farkı. (23.5)
Kristal katı. Sert ve uzun zincirli düzene sahip olan ve atom, molekül ya da iyonları belirli konumlarda bulunan katı. (11.4)
Kristallenme. Bir çözeltideki çözünen türlerin kristal oluşturarak çözeltiden ayrılması. (12.1)
Kritik basınç (P_k). Kritik sıcaklıkta sıvılaşma için gerekli minimum basınç. (11.8)
Kritik kütle. Kendi kendini besleyen bir çekirdek zincir tepkimesinin oluşabilmesi için gerekli olan en az kütle miktarı. (19.5)
Kritik sıcaklık (T_k). Bir gazın sıvı faza geçemediği en yüksek sıcaklık. (11.8)
Kuantum. Elektromanyetik ışıma şeklinde yayılan (ya da soğurulan) en küçük enerji miktarı. (7.1)

kuantum sayıları. Hidrojen ve diğer atomlardaki elektronların dağılımını tanımlayan sayılar. (7.6)
kuram. Gerçeklere ya da yasalara dayalı olarak açıklanan ilkeler topluluğu. (1.3)
kuramsal verim. Sınırlayıcı reaktifin tamamı tepkimeye girdiğinde denkleştirilmiş kimyasal eşitliğe göre öngörülen ürün miktarı. (3.10)
kuvvetli asit. Su içinde tamamen iyonlaştığı varsayılan kuvvetli bir elektrolit olan asit. (15.4)
kuvvetli baz. Su içinde tamamen iyonlaştığı varsayılan kuvvetli bir elektrolit olan baz. (15.4)
kütle. Bir cisimde bulunan madde miktarının ölçüsü.(1.6)
kütle etkisi kanunu. Dengedeki ve sabit sıcaklıktaki tersinir bir tepkime için tepkenlerin ve ürünlerin oranı K (denge sabiti) ile gösterilen sabit bir değerdir. (14.1)
kütle hatası. Bir atomun kütlesi ile o atomun proton, elektron ve nötron kütlelerinin toplamı arasındaki fark. (19.2)
kütle numarası (A). Bir atomun çekirdeğinde bulunan nötron ve proton sayılarının toplamı. (2.3)
kütlece yüzde. Çözünen kütlesinin çözelti kütlesine oranının % 100 ile çarpımı. (12.3)
kütlenin korunumu yasası. Madde yoktan var edilemez ya da var olan madde yok edilemez. (2.1)

L

lantanit (nadir toprak metalleri) serisi. Kısmen dolu *4f* altkabuğuna sahip ya da kısmen dolu *4f* alt kabuklu katyon oluşturmaya yatkın elementler. (7.9)
Le Châtelier ilkesi. Dengede bulunan bir sisteme dışarıdan bir etki uygulandığında, yeni bir denge konumu oluşana kadar sistem bu etkiyi yok edecek yöne kayar. (14.5)
Lewis asiti. Elektron çifti alabilen madde. (15.12)
Lewis bazı. Elektron çifti verebilen madde. (15.12)
Lewis nokta simgeleri. Bir elementin atomlarındaki değerlik elektronlarının sayısının, elementin simgesi etrafında bir veya daha fazla nokta ile gösterilmesi. (9.1)
Lewis yapısı. Lewis simgelerini kullanarak kovalent bağlanmanın gösterilmesi. Paylaşılan elektron çiftleri, iki atom arasında çizgi ya da nokta çifti ile, yalın çiftler her bir atom üzerinde nokta çiftleri ile gösterilirler. (9.4)
ligand. Bir kompleks iyonda metal iyonuna bağlı molekül veya iyon. (23.3)
litre. 1 desimetreküp tarafından işgal edilen hacim. (1.7)

M

madde. Kütlesi olan ve uzayda yer kaplayan her şey. (1.4)
maden. Bir dizi kimyasal bileşime sahip doğal olarak oluşan madde. (21.1)
makroskopik özellikler. Doğrudan ölçülebilen özellikler. (1.7)
manometre. Gazların basıncını ölçmek için kullanılan alet. (5.2)
metaller. Isı ve elektriği iyi ileten, iyonik bileşiklerinde pozitif yüklü iyon oluşturmaya yatkın elementler. (2.4)
metalimsi. Ametal ve metal arası özellik gösteren elementler. (2.4)
metalurji. Cevherlerinden ve alaşımlarından metallerin ayrılması ile ilgili bilim ve teknoloji. (21.2)
metatez tepkimesi. İki bileşik arasındaki ikili yer değiştirmeyi içeren tepkimeler. (4.2)
mezosfer. Stratosfer ve iyonosfer arasındaki bölge. (20.1)
mikroskopik özellikler. Mikroskop ya da bazı özel cihazlar yardımıyla dolaylı yollardan ölçülebilen özellikler. (1.7)
mol. Karbon-12 izotopunun tam olarak 12 gramında (ya da 0,012 kilogramında) bulunan atom sayısı kadar tanecik (atom, molekül veya diğer parçacıklar) içeren madde miktarı. (3.2)
mol kesri. Bir karışımdaki bileşenlerden birinin mol sayısının, karışımdaki bütün bileşenlerin mol sayıları toplamına oranı. (5.6)
mol kütlesi ($\mathcal{M}$). Bir mol atom, molekül veya diğer taneciklerin kütlesi (gram veya kilogram). (3.2)
mol yöntemi. Bir tepkimede oluşan ürünün miktarını belirlemekte kullanılan yöntem. (3.8)
molalite. Bir kilogram çözücüde çözünen maddenin mol sayısı. (12.3)
molar buharlaşma ısısı (ΔH_{buh}). Bir mol sıvıyı buharlaştırmak için gerekli olan enerji (kJ cinsinden). (11.8)
molar çözünürlük. Doygun bir çözeltinin bir litresinde çözünen maddenin mol sayısı (mol/L). (16.6)
molar derişim. Bkz. Molarite.
molar erime ısısı (ΔH_{eri}). Bir mol katıyı eritmek için gerekli enerji (kJ cinsinden). (11.8)
molar süblimleşme ısısı ($\Delta H_{süb}$). Bir mol katıyı süblimleştirmek için gerekli enerji (kJ cinsinden). (11.8)
molarite (M). Bir litre çözeltide çözünen maddenin mol sayısı. (4.5)
molekül. En az iki atomun çeşitli kuvvetler ile bir araya gelmesiyle oluşan, belirli geometriye sahip atomlar grubu. (2.5)
molekül eşitliği. Bileşik formüllerinin, tüm türlerin molekül ya da tam birim gibi düşünülerek yazıldığı eşitlik. (4.2)
molekül formülü. Bir moleküldeki elementlerin her birinin gerçek atom sayılarını gösteren formül. (2.6)
molekül kütlesi. Bir molekülde bulunan atomların kütlelerinin (akb) toplamı. (3.3)
molekül orbitali. Bağ yapan atomların atom orbitallerinin etkileşimi sonucunda meydana gelen orbital. (10.6)
moleküliçi kuvvetler. Bir molekülde atomları bir arada tutan kuvvetler. (11.2)
moleküllerarası kuvvetler. Moleküller arasındaki çekim kuvvetleri. (11.2)
monomer. Bir polimerde tekrarlanan basit birim. (25.2)
mutlak sıcaklık eşeli. En düşük sıcaklığı mutlak sıfır (0 K) olan sıcaklık eşelidir. (5.3)
mutlak sıfır. Kuramsal olarak ulaşılabilir en düşük sıcaklık. (5.3)

N

n-tipi yarı iletkenler. Donör (verici) safsızlıkları içeren yarı iletkenler. (21.3)
nadir toprak serisi. Bkz. lantanit serisi
Nerst eşitliği. Bir galvanik hücrenin *emk*'ni, standart emk ile yükseltgen ve indirgen türlerin derişimlerine bağlayan eşitlik (18.5)
net iyonik eşitlik. Bir tepkimede yer alan, (sadece) iyonik türleri gösteren eşitlik. (4.2)
Newton (N). SI birim sisteminde kuvvet birimi. (5.2)
nicel. Bir sistemin çeşitli şekillerde ölçümleriyle elde edilen sayısal veriler. (1.3)
nicel analiz. Bir numunede var olan bileşenlerin miktarlarının belirlenmesi. (4.5)
nitel. Bir sistemin genel olarak gözlemlenmesi ile oluşan veriler. (1.3)
nitel analiz. Bir çözeltide var olan iyonların hangi tür olduklarının belirlenmesi. (16.11)
nötron. Net elektrik yükü olmayan atom altı parçacık. Kütlesi protonun kütlesinden çok az büyüktür. (2.2)
nötürleşme tepkimesi. Bir asit ve bir baz arasındaki tepkime. (4.3)
nükleik asitler. Protein sentezinde önemli bir rol oynayan yüksek molekül kütleli polimerler. (25.4)
nükleon. Çekirdekte yer alan proton ve nötronlar için genel bir terim. (19.2)

nükleotit. Baz-deoksiriboz-fosfat bağı içeren bir DNA molekülünün her bir sarmalındaki tekrarlanan birim. (25.4)

O–Ö

oksianyon. Oksiasitten oluşan anyon. (2.7)
oksiasit. Hidrojen, oksijen ve bir merkez element içeren asit. (2.7)
oktet kuralı. Hidrojen dışında bir atomun değerlik kabuğu elektron sayısını sekize tamamlaması. (9.4)
oluşum sabiti (K_{ol}). Kompleks iyon oluşumu için denge sabiti. (16.10)
organik bileşik. Karbon içeren ve genellikle hidrojen, oksijen, azot ve kükürt gibi elementler ile birleşik halde bulunan bileşikler. (2.7)
organik kimya. Karbon bileşikleri ile ilgilenen kimya dalı.(24.1)
ortak iyon etkisi. Çözünmüş maddeler ile ortak bir iyona sahip bileşiğin eklenmesinin dengenin kaymasına sebep olması. (16.2)
ozmotik basınç (π). Ozmozu durdurmak için uygulanması gereken basınç. (12.6)
ozmoz. Çözücü moleküllerinin yarı geçirgen bir zar boyunca saf çözücü ya da seyreltik bir çözeltiden daha derişik çözeltiye geçmesi. (12.6)
örgü enerjisi. Bir mol katı iyonik bileşiğin gaz halindeki iyonlarına tamamen ayrılması için gerekli olan enerji. (6.7)
özgül ısı (s). Bir gram maddenin sıcaklığını, bir derece Celsius arttırmak için gerekli ısı enerjisi. (6.5)

P

p-tipi yarı iletkenler. Alıcı (akseptör) safsızlık içeren yarı iletkenler. (21.3)
paramanyetik. Mıknatıs tarafından çekilen madde. Paramanyetik madde bir veya daha fazla eşleşmemiş elektron içerir. (7.8)
Pascal (P). Metre kare başına bir newton kuvvet uygulandığını ifade eden basınç birimi (1 N/m^2). (5.2)
Pauli dışlama ilkesi. Bir atoma ait iki elektronun dört kuantum sayısı da aynı olamaz. (7.8)
periyodik çizelge. Elementlerin çizelge halinde düzenlenmesi. (2.4)
periyot. Periyodik çizelgede yatay sıralar. (2.4)
pH. Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması. (15.3)
pi bağı (π bağı). Orbitallerin yan yana örtüşmesiyle oluşan kovalent bağ; elektronları bağ yapan atomların çekirdek düzlemlerinin altında ve üstünde yoğunlaşmıştır. (10.5)
pi molekül orbitali. Bağ yapan atomların iki çekirdeğini birleştiren düzlemin altında ve üstünde elektronların yoğunlaştığı molekül orbitali. (10.6)
pirometalurji. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen metalürjik işlemler. (21.2)
plazma. Pozitif iyonlar ve elektronlardan oluşan bir gaz karışımı. (19.6)
polar kovalent bağ. Bu tür bir bağda, elektronlar bir atoma diğerinden daha fazla yakınlıkta bulunur. (9.5)
polar molekül. Dipol momente sahip olan molekül. (10.2)
polarimetre. Kiral moleküller tarafından polarize ışığın çevrilmesini ölçen alet. (23.4)
polimer. Çok sayıda tekrarlayan birimden oluşan ve yüksek mol kütleleri (binlerce gramdan milyonlarca grama kadar değişen) ile tanınan bileşik. (25.1)
potansiyel enerji. Bir cismin konumuna bağlı enerji. (6.1)
pozitron. Elektron ile aynı kütleye sahip fakat +1 yüklü tanecik. (19.1)
protein. Amino asitlerin polimerleri. (25.3)
proton. Pozitif elektrik yükü olan atom altı parçacığı. Bir protonun kütlesi elektron kütlesinin yaklaşık 1840 katıdır. (2.2)

R

radikal. Ortaklanmamış elektron çifti içeren nötral molekül parçacığı. (19.8)
radyant enerji. Dalgalar şeklinde yayılan enerji. (6.1)
radyoaktif bozunma serisi. Kararlı bir izotopun oluşumu ile sonuçlanan nükleer tepkime dizisi. (19.3)
radyoaktiflik. Bir atomun parçacık ve/veya ışın yayarak kendiliğinden bozunması. (2.2)
Raoult yasası. Bir çözelti üzerindeki çözücünün buhar basıncı; saf çözücünün buhar basıncı ile çözücünün çözeltideki mol kesrinin çarpımı ile verilir. (12.6)
rasemik karışım. İki enantiyomerin eş molar karışımı. (23.4)
rezonans. Bir molekülü tanımlamak için bir veya daha fazla Lewis yapısının kullanılması. (9.8)
rezonans yapıları. Tek bir Lewis yapısıyla tanımlanamayan bir molekülün bir ya da daha fazla alternatif Lewis yapı. (9.8)
ribonükleik asit (RNA). Nükleik asidin bir türü. (25.4)

S

sabit oranlar yasası. Aynı bileşiğin farklı miktarları, kendisini oluşturan bileşenleri daima aynı kütle oranında içerir. (2.1)
sabunlaşma. Sabun yapma. (24.4)
saf madde. Belirli ya da sabit bir bileşimi olan (sayısal ve temel birimli) ve kendine özgü özellikleri ile ayırt edilen bir maddedir. (1.4)
sera etkisi. Karbon dioksit ve dünyanın sıcaklığı üzerine etkisi olan diğer gazlar. (20.5)
serbest enerji (G). Elkin iş yapmak için kullanılabilir enerji. (17.5)
seyrelme ısısı. Seyreltme işlemi ile ilişkili olan ısı değişimi. (6.7)
seyreltme. Derişik bir çözeltiden daha düşük derişimdeki çözeltiyi hazırlama işlemi. (4.5)
sıkı istifleme. Bir kristaldeki atom, molekül veya iyonların istiflenmesinde en etkin düzenlenme. (11.4)
sınır yüzey diyagramı. Bir orbitalde elektron yoğunluğunun önemli bir kısmını (yaklaşık %90'ını) içeren bölgenin diyagramı. (7.7)
sınırlayıcı bileşen. Bir tepkimede ilk önce tükenen tepken. (3.9)
sigma bağı (σ). Orbitallerin uç uca örtüşmesiyle oluşan kovalent bağ; elektron yoğunluğu bağ yapan atomların çekirdekleri arasında yoğunlaşmıştır. (10.5)
sigma molekül orbitali. Bağ yapan iki atomun çekirdekleri arasındaki bir çizgide elektronların yoğunlaştığı molekül orbitali. (10.6)
sikloalkanlar. Karbon atomlarının bir halkada birleşmiş olduğu alkanlar. (24.2)
sistem. Evrenin ilgilenilen belli bir kısmı. (6.2)
sistemin hali. Bir sistemin belirgin makroskopik özelliklerinin (örneğin bileşim, hacim, basınç ve sıcaklık) değeri. (6.3)
siyanürler. CN^- iyonu içeren bileşikler. (22.3)
solvasyon. İyon ya da molekülün etrafının çözücü molekülleri tarafından sarılması. (12.2)
soy gaz göbeği. İlgilenilen elemente en yakın soy gazdır; elektron dağılımını yazarken kullanılır. (7.9)
soy gazlar. 8A Grubunda yer alan ametal(He, Ne, Ar, Kr, Xe ve Rd) elementleri. (2.4)
spektrokimyasal seriler. *d*-orbital enerji düzeylerini yarma yeteneklerinin artışına göre sıralanmış ligant listesi. (23.5)
standart atmosfer basıncı (1 atm). Deniz seviyesinde ve 0 °C de 76 cm yüksekliğindeki civa sütunu basıncı. (5.2)
standart çözelti. Derişimi tam ve doğru olarak bilinen çözelti. (4.7)
standart emk (E°). İndirgenen maddenin standart indirgenme potansiyeli ile yükseltgenen maddenin standart indirgenme potansiyeli arasındaki fark. (18.3)
standart hal. 1 atm basınç hali. (6.6)
standart indirgenme potansiyeli. Çözünen türlerin derişimleri 1 M ve gaz halindeki türlerin basınçları 1 atm olarak

almdığında, elektrot yüzeyinde meydana gelen indirgenme tepkimesinin ölçülen potansiyeli. (18.3)

standart oluşum entalpisi (ΔH^{o}_{ol}). Bir mol bileşiğin standart haldeki elementlerinden oluşumu sırasında meydana gelen ısı değişimi. (6.6)

standart oluşum serbest enerjisi (ΔG^{o}_{ol}). Standart haldeki elementlerinden, bir mol bileşiğin oluşumu sırasında meydana gelen serbest enerji değişimi. (17.5)

standart serbest tepkime enerjisi (ΔG^{o}_{tep}). Standart koşullarda gerçekleşen bir tepkimenin serbest enerji değişimi. (17.5)

standart sıcaklık ve basınç (STP). 0°C ve 1 atm. (5.4)

standart tepkime entalpisi (ΔH^{o}_{tep}). Bir tepkime standart hal koşullarında gerçekleştiğinde meydana gelen entalpi değişimi. (6.6)

standart tepkime entropisi (ΔS^{o}_{tep}). Bir tepkime standart hal koşullarında gerçekleştiğinde meydana gelen entropi değişimi. (17.4)

stereoizomerler. Aynı tür ve sayıda atomun aynı dizilimde fakat farklı uzaysal düzenlemelerle birbirine bağlanması ile oluşan bileşikler. (23.4)

stokiyometri. Bir kimyasal tepkimede tepkenler ve ürünler arasındaki nicel ilişki. (3.8)

stokiyometrik miktar. Denkleştirilmiş bir kimyasal tepkimede yer alan ürün ve tepkenlerin tam olarak mol miktarları. (3.9)

stratosfer. Dünyadan yaklaşık 50 km uzaklıkta, troposferden yukarıya doğru uzanan atmosfer bölgesi. (20.1)

sulu çözelti. Çözücüsü su olan çözelti. (4.1)

süblimleşme. Moleküllerin katı fazdan doğrudan (buhar) gaz fazına geçmesi. (11.8)

sübstitüsyon tepkimesi. Bir atom veya atom grubunun diğer bir moleküldeki bir atom veya atom grubu ile değişme tepkimesi. (24.3)

şiddet özelliği. Madde miktarına bağlı olmayan özellik. (1.6)

T

tampon çözelti. (a) Zayıf bir asit ve onun tuzu ya da (b) zayıf bir baz ve onun tuzunu içeren çözelti. Tampon çözelti az miktarlarda asit veya baz eklendiği zaman pH değişimlerine karşı koyabilme özelliğine sahiptir. (16.3)

tek atomlu iyon. Sadece bir atom içeren iyon. (2.5)

tek moleküllü tepkime. Tek bir molekülün tepkimeye girdiği basit bir süreç. (13.5)

tek protonlu asit. İyonlaştığında her bir birimi bir hidrojen iyonu veren asit. (4.3)

tekli bağ. Bir elektron çifti tarafından iki atomun bir arada tutulması. (9.4)

temel hal (veya seviye). Bir sistemin en düşük enerjili hali. (7.3)

tepken. Bir kimyasal tepkimede tepkimeye giren madde. (3.7)

tepkime derecesi. Hız eşitliğinde yer alan tepken derişimlerinin üssel değerlerinin toplamı. (13.2)

tepkime entalpisi (ΔH_{tep}). Ürünlerin ve tepkenlerin entalpileri arasındaki fark. (6.4)

tepkime hızı. Tepkenlerin veya ürünlerin derişimlerinin zamanla değişimi. (13.1)

tepkime mekanizması. Ürün oluşumunu sağlayan basit süreçler dizisi. (13.5)

tepkime oranı (Q_c). Dengede olmayan tepkimede türlerin stokiyometrik katsayıları üssel dereceleri olacak şekilde, ürünlerin derişimlerinin tepkenlerin derişimlerine oranına eşit olan sayı. (14.4)

tepkimenin molekülaritesi. Basit bir süreçte tepkimeye katılan moleküllerin sayısı. (13.5)

termodinamiğin birinci yasası. Enerji bir şekilden başka bir şekle dönüştürülebilir ancak yok ya da var edilemez. (6.3)

termodinamiğin ikinci yasası. İstemli olaylarda evrenin entropisi artar, denge halindeki bir olayda ise değişmeden kalır. (17.4)

termodinamiğin üçüncü yasası. Mutlak sıfır sıcaklığında kusursuz bir kristalin entropisi sıfırdır. (17.4)

termodinamik. Isı ve diğer enerji türlerinin birbirlerine dönüşümünü inceleyen alan. (6.3)

termokimya. Kimyasal tepkimelerdeki ısı değişimlerinin incelenmesi. (6.2)

termokimyasal eşitlik. Hem kütle ve hem de entalpi ilişkisini bir arada gösteren eşitlik. (6.4)

termosfer. Yükseklik ile birlikte sıcaklığın arttığı atmosfer bölgesi. (20.1)

tersinir tepkime. Her iki yönde de gerçekleşebilen tepkime. (4.1)

titrasyon. Derişimi tam olarak bilinen bir çözeltinin derişimi bilinmeyen başka bir çözeltiye, iki çözelti arasındaki kimyasal tepkime tamamlanana kadar damlalar halinde eklenmesi. (4.7)

toprak alkali metaller. 2A Grubu elementleri (Be, Mg, Ca, Sr, Ba ve Ra). (2.4)

transuranyum elementler. Atom numarası 92'den büyük olan elementler. (19.4)

troposfer. Havanın toplam kütlesinin yaklaşık % 80'ini ve atmosferdeki su buharının önemli bir kısmını içeren atmosfer tabakası. (20.1)

tuz. Katyonlardan H^+, anyonlardan OH^- veya O^{2-} dışındaki iyonlardan oluşan iyonik bileşik.(4.3)

tuz hidrolizi. Bir tuz anyonun veya katyonun (ya da her ikisinin) su ile tepkimesi. (15.10)

U-Ü

uçucu. Ölçülebilir buhar basıncı olan. (12.6)

uçucu olmayan. Ölçülebilir buhar basıncına sahip olmayan. (12.6)

Uluslararası Birim Sistemi (SI). Metrik birimleri temel alan bir birim sistemi. (1.7)

uyarılmış hal (veya seviye). Temel halden daha yüksek enerjili hal. (7.3)

üç moleküllü tepkimeler. Basit süreci üç molekül içeren tepkimeler. (13.5)

üç protonlu asitler. İyonlaştığında her birimi üç hidrojen iyonu veren asit. (4.3)

üçlü bağ. Üç elektron çifti tarafından iki atomun bir arada tutulması. (9.4)

üçlü bileşikler. Üç elementten oluşan bileşikler. (2.7)

üçlü nokta. Bir bileşiğin gaz, sıvı ve katı fazının dengede olduğu nokta. (11.9)

ürün. Kimyasal bir tepkime sonucunda oluşan madde. (3.7)

V

van der Waals eşitliği. İdeal olmayan gazların P, V ve T ilişkilerini açıklayan eşitlik. (5.8)

van der Waals kuvvetleri. Dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve dağılma kuvvetleri. (11.2)

Van't Hoff faktörü (i). Ayrışma işleminden sonra çözeltide bulunan gerçek tanecik sayısının başlangıçta çözeltide çözünmüş olarak bulunan formül sayısına oranı. (12.7)

Viskozite. Sıvıların akmaya karşı dirençlerinin ölçüsü. (11.3)

X

X-ışını kırınımı. Düzenli kristal bir katının birimlerince, X-ışınının saçılması. (11.5)

Y

yakıt pili. İşlevselliğini koruyabilmek için sürekli tepken gerektiren galvanik hücre. (18.6)

yalın elektron çifti. Kovalent bağ oluşumuna katılmayan değerlik elektronları. (9.4)

yalıtılmış sistem. Çevresi ile madde ya da enerji aktarımına izin vermeyen sistem. (6.2)

yalıtkan. Elektrik akımını iletemeyen madde. (21.3)

yanma tepkimesi. Bir maddenin oksijenle tepkimeye girerek alev oluşturduğu, çoğu

kez ısı ve ışık yaydığı tepkime. (4.4)

yapısal formül. Bir molekülde atomların birbirlerine nasıl bağlandıklarını gösteren kimyasal bir formül. (2.6)

yapısal izomerler. Aynı molekül formülüne fakat farklı yapılara sahip moleküller. (24.2)

yarı geçirgen zar. Çözücü moleküllerinin geçişine izin veren, ancak çözünen molekülleri geçirmeyen zar. (12.6)

yarı hücre tepkimeleri. Elektrotlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri. (18.2)

yarı iletkenler. Normalde elektriği iletmeyen ancak sıcaklık yükseltildiğinde veya safsızlık eklendiğinde iletkenliğinde önemli derecede artış gösteren elementler. (21.3)

yarı tepkime. Yükseltgenme ya da indirgenme olaylarına katılan elektronları açıkça gösteren tepkime. (4.4)

yarılanma ömrü ($t_{1/2}$). Bir tepkenin başlangıç derişiminin yarıya inmesi için gerekli süre. (13.3)

yasa. Aynı şartlar altında her zaman aynı olan durumlar arasındaki ilişkileri açıklayan sözel ya da matematiksel kısa ifadeler. (1.3)

yavaşlatıcı (moderatör). Nötronların kinetik enerjisini azaltan madde. (19.5)

yayılma spektrumu. Bir maddenin yaymladığı elektromanyetik ışımanın çizgi ya da sürekli spektrumu. (7.3)

yer değiştirme tepkimesi. Bir bileşikteki atom veya iyonun diğer bir elementin atomlarıyla yer değiştirdiği tepkimeler. (4.4)

yoğunlaşma. Gaz halden sıvı hale geçme olayı. (11.8)

yoğunluk. Bir maddenin kütlesinin hacmine bölümü. (1.6)

yükseltgen. Bir maddeden elektron kabul edebilen veya bir maddenin yükseltgenme sayısını arttıran madde. (4.4)

yükseltgenme basamağı. Bkz Yükseltgenme sayısı.

yükseltgenme indirgenme tepkimesi. Elektron transferinin olduğu veya tepkimede yer alan maddelerin yükseltgenme sayısının değiştiği tepkimeler. (4.4)

yükseltgenme sayısı. Bir moleküldeki atomun elektronlarını tamamıyla aktardığında sahip olduğu yük sayısı (elektronegatiflik farkı ile belirtilen). (4.4)

yükseltgenme tepkimesi. Bir redoks tepkimesinde elektron kaybını içeren yarı tepkime. (4.4)

yüzde bileşim. Bir bileşikteki her bir elementin kütlece yüzdesi. (3.5)

yüzde verim. Bir tepkimenin gerçek veriminin kuramsal verime oranının %100 ile çarpımı. (3.10)

yüzey gerilimi. Sıvının yüzey alanını bir birim arttırmak ya da genişletmek için gerekli enerji miktarı. (11.3)

Z

zayıf asit. Suda kısmen iyonlaşan zayıf elektrolit olan asit. (15.4)

zayıf baz. Suda kısmen iyonlaşan zayıf elektrolit olan baz. (15.4)

Yanıtlar
Çifi Sayılı Problemler

Bölüm 1

.4 1.4 (a) Hipotez. (b) Yasa. (c) Kuram. **1.12** (a) Fiziksel değişim. (b) Kimyasal değişim. (c) Fiziksel değişim. (d) Kimyasal değişim. (e) Fiziksel değişim. **1.14** (a) Cs. (b) Ge. (c) Ga. (d) Sr. (e) U. (f) Se. (g) Ne. (h) Cd. **1.16** (a) Homojen karışım. (b) Element. (c) Bileşik. (d) Homojen karışım. (e) Heterojen karışım. (f) Heterojen karışım. (g) Element. **1.22** 71,2 g. **1.24** (a) 41°C. (b) 11,3 °F. (c) 1.1×10^{4}°F. (d) 233°C.
1.26 (a) −196°C. (b) −269°C. (c) 328°C. **1.30** (a) 0.0152. (b) 0.0000000778. **1.32** (a) 1.8×10^{-2}. (b) 1.14×10^{10}. (c) -5×10^{4}. (d) 1.3×10^{3}. **1.34** (a) Bir. (b) Üç. (c) Üç. (d) Dört. (e) İki ya da üç. (f) Bir. (g) Bir ya da iki. **1.36** (a) 1,28. (b) $3,18 \times 10^{-3}$ mg. (c) $8,14 \times 10^{7}$ dm. (d) 3,8 m/s. **1.38** X terzisinin ölçümleri en kesindir. Y terzisinin ölçümleri en az doğruluk ve kesinliktedir. Z terzisinin ölçümleri en yüksek doğruluğa sahiptir. **1.40** (a) 1.10×10^{8} mg. (b) $6,83 \times 10^{-5}$ m^3.
(c) $7,2 \times 10^{3}$ L. (d) $6,24 \times 10^{-8}$ lb. **1.42** $3,1557 \times 10^{7}$ s. **1.44** (a) 118 in/s. (b) $1,80 \times 10^{2}$ m/min. (c) 10,8 km/h. **1.46** 178 mph. **1.48** 3.7×10^{-3} g Pb. **1.50** (a) 1.5×10^{2} lb. (b) $4,4 \times 10^{17}$ s. (c) 2,3 m. (d) $8,86 \times 10^{4}$ L. **1.52** 6.25×10^{-4} g/cm^3. **1.54** (a) Kimyasal. (b) Kimyasal. (c) Fiziksel. (d) Fiziksel. (e) Kimyasal. **1.56** 2,6 g/cm^3. **1.58** 9,20 cm. **1.60** 767 mph. **1.62** 0 C'nin altında sıvı, buzdan daha az yoğun olmalıdır **1.64** $2,3 \times 10^{3}$ cm^3. **1.66** 6.4¢. **1.68** 73°S. **1.70** (a) 8.6×10^{3} L hava/gün. (b) 0,018 L CO/gün. **1.72** 26,700,000 basketbol topu. **1.74** $7,0 \times 10^{20}$ L. **1.76** 88 lb; 40 kg. **1.78** O: $4,0 \times 10^{4}$ g; C: $1,1 \times 10^{4}$ g; H: 6.2×10^{3} g; N: 2×10^{3} g; Ca: $9,9 \times 10^{2}$ g;
P: $7,4 \times 10^{2}$ g. **1.80** $4,6 \times 10^{20}$°C; 8.6×10^{20}°F. **1.82** $2,4 \times 10^{12}$ dolar. **1.84** 5.4×10^{22} Fe atomu. **1.86** 29 kez. **1.88** 1.450×10^{-2} mm. **1.90** 1.3×10^{3} mL. **1.92** (a) 11,063 mL. (b) 0,78900 g/mL. (c) 7,140 g/mL. **1.94** 0,88 s. **1.96** (a) 327 L CO. (b) $5,0 \times 10^{-8}$ g/L. (c) $1,20 \times 10^{3}$ μg/mL. **1.98** 0,853 cm. **1.100** $4,97 \times 10^{4}$ g. **1.102** 2,413 g/mL. **1.104** Cam şişe çatlar.

Bölüm 2

2.8 0.12 mil. **2.14** 145. **2.16** N(7,8,7); S(16,17,16); Cu(29,34,29); Sr(38,46,38); Ba(56,74,56); W(74,112,74); Hg(80,122,80). **2.18** (a) $^{190}_{74}$W. (b) $^{201}_{80}$Hg. **2.24** (a) Metalik karakter bir grup içinde yukarıdan aşağıya doğru artar. (b) Metalik karakter periyot boyunca soldan sağa doğru azalır. **2.26** F ve Cl; Na ve K; P ve N. **2.32** (a) İki atomlu molekül ve bileşik. (b) Çok atomlu molekül ve bileşik. (c) Çok atomlu molekül ve element. **2.34** (a) H_2 ve F_2. (b) HCl ve CO. (c) S_8 ve P_4. (d) H_2O ve $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sukroz, çay şekeri). **2.36** (proton, elektron): K^{1+} (19,18); Mg^{2+} (12,10); Fe^{3+} (26,23); Br^- (35,36); Mn^{2+} (25,23); C^{4-} (6,10); Cu^{2+} (29,27). **2.44** (a) CuBr. (b) Mn_2O_3. (c) Hg_2I_2. (d) $Mg_3(PO_4)_2$. **2.46** (a) $AlBr_3$. (b) $NaSO_2$. (c) N_2O_5. (d) $K_2Cr_2O_7$. **2.48** C_2H_6O. **2.50** İyonik: NaBr, BaF_2, CsCl. Moleküler: CH_4, CCl_4, ICl, NF_3. **2.58** (a) Potasyum hipoklorit. (b) Gümüş karbonat. (c) Demir(II) klorür. (d) Potasyum permanganat. (e) Sezyum klorat. (f) Hipoiyodöz asit. (g) Demir(II) oksit. (h) Demir(III) oksit. (i) Titanyum(IV) klorür. (j) Sodyum hidrür. (k) Lityum nitrür. (l) Sodyum oksit. (m) Sodyum peroksit. (n) Demir(III) klorür hekzahidrat. **2.60** (a) CuCN. (b) $Si(ClO_2)_2$. (c) $HBrO_4$. (d) HI(suda). (e) $Na_2(NH_4)PO_4$. (f) $PbCO_3$. (g) SnF_2. (h) P_4S_{10}. (i) HgO. (j) Hg_2I_2. (k) SeF_6. **2.62** (a) diazot pentaoksit (N_2O_5). (b) bor triflorür (BF_3). (c) dialuminyum heksabromür (Al_2Br_6). **2.64** (a) $^{52}_{25}$Mn. (b) $^{22}_{10}$Ne. (c) $^{107}_{47}$Ag. (d) $^{127}_{53}$I. (e) $^{239}_{94}$Pu. **2.66** (c) Genellikle bir atomun elektriksel yükünün değişmesi onun kimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. **2.68** I . **2.70** NaCl iyonik bir bileşiktir. Molekül oluşturmaz. **2.72** (b), (c), (e), (f), (g), (j), (k) elementtir. (b), (f), (g), (k): Moleküldür fakat bileşik değildir. (i), (l) Bileşiktir fakat molekül değildir. (a), (d), (h) Bileşik ve moleküldür. **2.74** (a) Ne: 10 p, 10 n. (b) Cu: 29 p, 34 n. (c) Ag: 47 p, 60 n. (d) W: 74 p, 108 n. (e) Po: 84 p, 119 n. (f) Pu: 94 p, 140 n. **2.76** (a) Cu. (b) P. (c) Kr. (d) Cs. (e) Al. (f) Sb. (g) Cl. (h) Sr. **2.78** (a) Parçacık saçılma büyüklüğü mevcut protonların sayısına bağlıdır. (b) Çekirdek yoğunluğu: $3.25x10^{14}$ g/cm^3; elektronlar tarafından işgal edilen boşluk yoğunluğu: $3,72 \times 10^{4}$ g/cm^3'tür. Sonuçlar Rutherford modelini desteklemektedir. **2.80** Asetaminofenin hem basit hem molekül formülü $C_8H_9NO_2$'dir. **2.82** (a) Kalay(IV) klorür. (b) Bakır(I) oksit. (c) Kobalt(II) nitrat. (d) Sodyum dikromat. **2.84** (a) İyonik bileşikler metalik ve ametalik elementler arasında oluşur. (b) Geçiş metalleri, lantanitler ve aktinitler. **2.86** ^{23}Na. **2.88** Hg ve Br_2. **2.90** H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. **2.92** He, Ne, ve Ar kimyasal olarak inerttir ve diğer elementler ile tepkime vermezler. **2.94** Ra, U-238'in radyoaktif bozunma ürünüdür. **2.96** $^{77}Se^{2-}$. **2.98** (a) NaH, sodyum hidrür. (b) B_2O_3, dibor trioksit. (c) Na_2S, sodyum sülfür. (d) AlF_3, alüminyum florür. (e) OF_2, oksijen diflorür. (f) $SrCl_2$, stronsiyum klorür. **2.100** NF_3 (azot triflorür), PBr_5 (fosfor pentabromür), SCl_2 (kükürt diklorür). **2.102** 1. sıra: Mg^{2+}, HCO_3^-, $Mg(HCO_3)_2$. 2. sıra: Sr^{2+}, Cl^-, stronsiyum klorür. 3. sıra: $Fe(NO_2)_3$, demir(III) nitrit. 4. sıra: Mn^{2+}, ClO_3^-, $Mn(ClO_3)_2$. 5. sıra: Sn^{4+}, Br^-, kalay(IV) bromür. 6. sıra: $Co_3(PO_4)_2$, kobalt(II)fosfat. 7. sıra: Hg_2I_2, civa(I) iyodür. 8. sıra: Cu^{1+}, CO_3^{2-}, bakır(I) karbonat. 9. sıra: Li^{1+}, N^{3-}, Li_3N. 10. sıra: Al_2S_3, alüminyum sülfür. **2.104** $1,91 \times 10^{-8}$ g. Kütle tespit edilemeyecek kadar küçüktür. **2.106** (a) Kürenin hacmi $V = (4/3)\pi r^3$ formülü ile hesaplanır. Hacim aynı zamanda mevcut nötron ve proton sayısı veya atom numarası (A) ile de orantılıdır. Bu yüzden, $r^3 \propto A$ veya $r \propto A^{1/3}$'dür. (b) $5,1 \times 10^{-44}$ m^3. (c) Çekirdek atom hacminin sadece % $3,5 \times 10^{-13}$'lük kısmını işgal eder. Sonuçlar Rutherford modelini destekler. **2.108** (a) Evet. (b) Etan: CH_3 ve C_2H_6. Asetilen: CH ve C_2H_2. **2.110** Mangan (Mn). **2.112** Soldan sağa: klorik asit, nitröz asit, hidrosiyanik asit ve sülfürik asit. **2.114** XY_2. X muhtemelen 4B veya 4A grubunda ve Y ise muhtemelen 6A grubundadır. Örnekler: titanyum(IV) oksit (TiO_2), kalay(IV) oksit (SnO_2) ve kurşun(IV) oksit (PbO_2).

Bölüm 3

3.6 %7,5 ve %92,5. **3.8** $5,1 \times 10^{24}$ akb. **3.12** $5,8 \times 10^{3}$ ışık yılı. **3.14** $9,96 \times 10^{-15}$ mol Co. **3.16** $3,01 \times 10^{3}$ g Au. **3.18** (a) $1,244 \times 10^{-22}$ g/As atomu. (b) $9,746 \times 10^{-23}$ g/Ni atomu. **3.20** $6,0 \times 10^{20}$ Cu atomu. **3.22** Pb. **3.24** (a) 73,89 g. (b) 76,15 g. (c) 119,37 g. (d) 176,12 g. (e) 101,11 g. (f) 100,95 g. **3.26** $6,69 \times 10^{21}$ C_2H_6 molekülü. **3.28** C: $1,10 \times 10^{26}$ atom; S: $5,50 \times 10^{25}$ atom; H: $3,30 \times 10^{26}$ atom; O: $5,50 \times 10^{25}$ atom. **3.30** $8,56 \times 10^{22}$ molekül. **3.34** 7. **3.40** C: %10,06; H: %0,8442; Cl: %89,07.

3.42 NH_3. **3.44** $C_2H_3NO_5$. **3.46** 39,3 g S. **3.48** 5,97 g F. **3.50** (a) CH_2O. (b) KCN. **3.52** C_6H_6. **3.54** $C_5H_8O_4NNa$. **3.60** (a) $2N_2O_5 \longrightarrow 2N_2O_4 + O_2$. (b) $2KNO_3 \longrightarrow 2KNO_2 + O_2$. (c) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$. (d) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$. (e) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$. (f) $P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4$. (g) $2HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$. (h) $2Al + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$. (i) $CO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$. (j) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$. (k) $Be_2C + 4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$. (l) $3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$. (m) $S + 6HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$. (n) $2NH_3 + 3CuO \longrightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$. **3.64** (d). **3.66** 1,01 mol. **3.68** 20 mol. **3.70** (a) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. (b) 78,3 g. **3.72** 255,9 g; 0,324 L. **3.74** 0,294 mol. **3.76** (a) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$. (b) 20 g. **3.78** 18,0 g. **3.82** 1 mol H_2 artar ve 6 mol NH_3 oluşur. **3.84** (a) $2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$. (b) 5,23 g NH_3; 21,0 g H_2SO_4. **3.86** HCl: 23,4 g. **3.90** (a) 7,05 g. (b) % 92,9. **3.92** $3,48 \times 10^3$ g. **3.94** 8,55 g; %76,6. **3.96** ^{85}Rb: %72,1; ^{87}Rb: %27,9. **3.98** (b). **3.100** (a) $C_5H_{12} + 8O_2 \longrightarrow 5CO_2 + 6H_2O$. (b) $NaHCO_3 + HCl \longrightarrow CO_2 + NaCl + H_2O$. (c) $6Li + N_2 \longrightarrow 2Li_3N$. (d) $PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$. (e) $3CuO + 2NH_3 \longrightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$. **3.102** Cl_2O_7. **3.104** 18,7 g. **3.106** (a) 0,212 mol. (b) 0,424 mol. **3.108** 18. **3.110** $2,4 \times 10^{23}$ atom. **3.112** 65,4 akb; Zn. **3.114** %89,5. **3.116** CH_2O; $C_6H_{12}O_6$. **3.118** 51,9 g/mol; Cr. **3.120** $1,6 \times 10^4$ g/mol. **3.122** NaBr: %24,03; Na_2SO_4: %75,97. **3.124** $C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$. **3.126** Ca: %38,76; P: %19,97; O: %41,27. **3.128** Evet. **3.130** $2,01 \times 10^{21}$ molekül. **3.132** 16,00 akb. **3.134** (e). **3.136** $PtCl_2$; $PtCl_4$. **3.138** (a) 12 g; 28 mL. (b) 15 g. **3.140** (a) X: MnO_2; Y: Mn_3O_4. (b) $3MnO_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + O_2$. **3.142** $6,1 \times 10^5$ ton. **3.144** $C_3H_2ClF_5O$. C: %19,53; H: %1,093; Cl: %19,21; F: %51,49; O: %8,672. **3.146** Mg_3N_2 (magnezyum nitrür). **3.148** PbC_8H_{20}. **3.150** (a) $4,3 \times 10^{22}$ atom. (b) $1,6 \times 10^2$ pm. **3.152** 28,97 g/mol. **3.154** (a) $Fe_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$. (b) 396 g $FeCl_3$. **3.156** (a) $C_3H_8 + 3H_2O \longrightarrow 3CO + 7H_2$. (b) $9,09 \times 10^2$ kg. **3.158** (a) Sadece bir tepken bulunur, bu yüzden "sınırlayıcı tepken" kullanımı gereksizdir. (b) "Sınırlayıcı tepken" terimi genellikle sadece tek bir tepken için geçerlidir. **3.160** (a) 0,47 dolar/kg. (b) 0,631 kg K_2O. **3.162** $BaBr_2$. **3.164** NaCl: %32,17; Na_2SO_4: %20,09; $NaNO_3$: %47,75.

Bölüm 4

4.8 (c). **4.10** (a) Kuvvetli elektrolit. (b) Elektrolit olmayan. (c) Zayıf elektrolit. (d) Kuvvetli elektrolit. **4.12** (b) ve (c). **4.14** HCl, benzende iyonlaşmaz. **4.18** (b). **4.20** (a) Çözünmez. (b) Çözünür. (c) Çözünür. (d) Çözünmez. (e) Çözünür. **4.22** (a) İyonik: $2Na^+ + S^{2-} + Zn^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow ZnS + 2Na^+ + 2Cl^-$. Net iyonik eşitlik: $Zn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow ZnS$. (b) İyonik: $6K^+ + 2PO_4^{3-} + 3Sr^{2+} + 6NO_3^- \longrightarrow Sr_3(PO_4)_2 + 6KNO_3$. Net iyonik eşitlik: $3Sr^{2+} + 2PO_4^{3-} \longrightarrow Sr_3(PO_4)_2$. (c) İyonik: $Mg^{2+} + 2NO_3^- + 2Na^+ + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2Na^+ + 2NO_3^-$. Net iyonik eşitlik: $Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2$. **4.24** (a) Klorür iyonları ilavesi. (b) Hidroksit iyonları ilavesi. (c) Karbonat iyonları ilavesi. (d) Sülfat iyonları ilavesi. **4.32** (a) Brønsted bazı. (b) Brønsted bazı. (c) Brønsted asidi. (d) Brønsted bazı ve Brønsted asidi. **4.34** (a) İyonik: $CH_3COOH + K^+ + OH^- \longrightarrow K^+ + CH_3COO^- + H_2O$; Net iyonik eşitlik: $CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$. (b) İyonik: $H_2CO_3 + 2Na^+ + 2OH^- \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H_2O$; Net iyonik eşitlik: $H_2CO_3 + 2OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + 2H_2O$. (c) İyonik: $2H^+ + 2NO_3^- + Ba^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ba^{2+} + 2NO_3^- + 2H_2O$; Net iyonik eşitlik: $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$. **4.44** (a) $Fe \longrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$; $O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$. Yükseltgen reaktif: O_2; indirgen reaktif: Fe. (b) $2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^-$; $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$. Yükseltgen reaktif: Cl_2; indirgen reaktif: Br^-. (c) $Si \longrightarrow Si^{4+} + 4e^-$; $F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$. Yükseltgen reaktif F_2; İndirgen reaktif: Si. (d) $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$; $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$. Yükseltgen reaktif: Cl_2; İndirgen reaktif: H_2. **4.46** (a) +5. (b) +1. (c) +3. (d) +5. (e) +5. (f) +5. **4.48** Hepsi sıfır. **4.50** (a) –3. (b)–1/2. (c) –1. (d) +4. (e) +3. (f) –2. (g) +3. (h) +6. **4.52** Li ve Ca. **4.54** (a) Tepkime gerçekleşmez. (b) Tepkime gerçekleşmez. (c) $Mg + CuSO_4 \longrightarrow MgSO_4 + Cu$. (d) $Cl_2 + 2KBr \longrightarrow Br_2 + 2KCl$. **4.56** (a) Birleşme. (b) Bozunma. (c) Yer değiştirme. (d) Disproporsinasyon (Aynı elementin hem yükseltgenmesi hem de indirgenmesi). **4.58** O_2^-. **4.62** 15,0 g $NaNO_3$ yeterince suda çözülüp 250 mL'ye tamamlanır. **4.64** 10,8 g. **4.66** (a) 1,37 *M*. (b) 0,426 *M*. (c) 0,716 *M*. **4.68** (a) 6,50 g. (b) 2,45 g. (c) 2,65 g. (d) 7,36 g. (e) 3,95 g. **4.70** 11,83 g. **4.74** 0,0433 *M*. **4.76** 126 mL. **4.78** 1,09 *M*. **4.82** %35,73. **4.84** 0,00975 *M*. **4.90** 0,217 *M*. **4.92** (a) 6,00 mL. (b) 8,00 mL. **4.96** $9,44 \times 10^{-3}$ g **4.98** 0,06020 *M*. **4.100** 6,15 mL. **4.102** 0,232 mg. **4.104** (i) Sadece oksijen yanmayı destekler. (ii) Sadece CO_2, $CaCO_3$ (beyaz çökelek) oluşturmak üzere $Ca(OH)_2$(suda) ile tepkimeye girer. **4.106** 1,26 *M*. **4.108** (a) 15,6 g $Al(OH)_3$. (b) $[Al^{3+}] = 0,250$ *M*, $[NO_3^-] = 2,25$ *M*, $[K^+] = 1,50$ *M*. **4.110** 0,171 *M*. **4.112** 0,115 *M*. **4.114** Ag: 1,25 g; Zn: 2,12 g. **4.116** 0,0721 *M* NaOH. **4.118** 24,0 g/mol; Mg. **4.120** 2. **4.122** 1,72 *M*. **4.124** Sadece Fe(II) iyonları $KMnO_4$ çözeltisi ile yükseltgenir ve bu yüzden çözelti mor renkten renksiz hale gelebilir. **4.126** İyonlar $BaSO_4$ çökeleği olarak ayrılır. **4.128** $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. **4.130** (i) İletkenlik testi. (ii) Sadece NaCl, AgCl çökeleği oluşturmak üzere $AgNO_3$ ile tepkimeye girer. **4.132** Cl^- iyonu elektron alamaz. **4.134** Tepkime çok şiddetlidir. **4.136** Sodyum bikarbonat kullanılır: $HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$. NaOH kostik bir maddedir ve bu şekilde kullanılması güvenli değildir. **4.138** (a) İletkenlik. AgCl oluşturmak üzere $AgNO_3$ ile tepkimeye girer. (b) Suda çözünür. Elektrolit değildir. (c) Asitlerin özelliklerine sahiptir. (d) Çözünür. CO_2 oluşturacak şekilde asitlerle tepkimeye girer. (e) Çözünür, kuvvetli elektrolittir. CO_2 oluşturacak şekilde asitlerle tepkimeye girer. (f) Zayıf elektrolit ve zayıf asit. (g) Suda çözünür. $Mg(OH)_2$ çökeleği oluşturmak üzere NaOH ile tepkimeye girer. (h) Kuvvetli elektrolit ve kuvvetli baz. (i) Karakteristik koku. Zayıf elektrolit ve zayıf baz. (j) Çözünmez. Asitler ile tepkimeye girer. (k) Çözünmez. CO_2 üretecek şekilde asitler ile tepkimeye girer. **4.140** NaCl: %44,11; KCl: %55,89. **4.142** (a) AgOH(k) + HNO_3(suda) $\longrightarrow$ $AgNO_3$(suda) + H_2O(s). **4.144** 1,33 g. **4.146** %56,18. **4.148** (a) 1,40 M. (b) 4,96 g. **4.150** (a) $NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$. (b) %97,99. **4.152** Sıfır. **4.154** %0,224. Evet. **4.156** (a) $Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$. (b) $2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$. (c) $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$. (d) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$. **4.158** Evet. **4.160** (a) $8,316 \times 10^{-7}$ *M*. (b) $3,286 \times 10^{-5}$ g. **4.162** $[Fe^{2+}] = 0,0920$ *M*, $[Fe^{3+}] = 0,0680$ *M*. **4.164** (a) Çökelme: $Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2$; asit–baz: $Mg(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2H_2O$; yükseltgenme–indirgenme: $MgCl_2 \longrightarrow Mg + Cl_2$. (b) NaOH, CaO'den daha pahalıdır. (c) Dolomit ilave Mg sağlar. **4.166** D < A < C < B. D = Au, A = Cu, C = Zn, B = Mg. **4.168** (a) $Cu^{2+} + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Cu(OH)_2 + BaSO_4$. (b) 14,6 g $Cu(OH)_2$; 35,0 g $BaSO_4$. $[Cu^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0,0417$ *M*.

Bölüm 5

5.14 0,797 atm; 80,8 kPa. **5.18** (1) b. (2) a. (3) c. (4) a. **5.20** 53 atm. **5.22** (a) 0,69 L. (b) 61 atm. **5.24** $1,3 \times 10^2$ K. **5.26** ClF_3. **5.32** 6,2 atm. **5.34** 745 K. **5.36** 1,9 atm. **5.38** 0,82 L. **5.40** 45,1 L. **5.42** $6,1 \times 10^{-3}$ atm. **5.44** 35,1 g/mol. **5.46** N_2: $2,1 \times 10^{22}$; O_2: $5,7 \times 10^{21}$; Ar: 3×10^{20}. **5.48** 2,98 g/L. **5.50** SF_4. **5.52** F_2: %59,7; Cl_2: %40,3. **5.54** 370 L. **5.56** %88,9. **5.58** $M + 3HCl \longrightarrow (3/2)H_2 + MCl_3$; M_2O_3, $M_2(SO_4)_3$. **5.60** $2,84 \times 10^{-2}$ mol CO_2; %94,7. Safsızlıklar CO_2

üretecek şekilde HCl ile tepkimeye girmemelidir. **5.62** 1.71×10^{3} L. **5.64** %86.0. **5.68** (a) 0.89 atm. (b) 1.4 L. **5.70** 349 mmHg. **5.72** 19.8 g. **5.74** H_2: 650 mmHg; N_2: 217 mmHg. **5.76** (a) Sağdaki kutu. (b) Soldaki kutu. **5.82** N_2: 472 m/s; O_2: 441 m/s; O_3: 360 m/s. **5.84** 2.8 m/s; 2.7 m/s. Karesi değerin daha büyük olmasını sağlar. **5.86** 1.0043. **5.88** 4. **5.94** Hayır. **5.96** Ne. **5.98** C_6H_6. **5.100** 445 mL. **5.102** (a) 9.53 atm. (b) $Ni(CO)_4$ bileşiği CO verecek şekilde bozunur ve CO basıncı arttırır. **5.104** 1.30×10^{22} molekül; CO_2, O_2, N_2, H_2O. **5.106** 5.25×10^{18} kg. **5.108** 0.0701 *M*. **5.110** He: 0.16 atm; Ne: 2.0 atm. **5.112** HCl suda çözünür ve kısmi bir vakum oluşturur. **5.114** 7. **5.116** (a) 61.2 m/s. (b) 4.58×10^{-4} s. (c) 328 m/s; 366 m/s. Atomun hızı 328 m/s'dir ve u_{rms} ortalama bir değerdir. **5.118** 2.09×10^{4} g; 1.58×10^{4} L. **5.120** Kağıt torba içinde C_2H_4'ün kısmi basıncı daha yüksektir. **5.122** Basıncı eşitlemek için mürekkep miktarı azaltılır. **5.124** (a) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$. (b) 0.0821 L atm/K mol. **5.126** C_6H_6. **5.128** Düşük atmosfer basıncı zararlı gazların (CO, CO_2, CH_4) maden dışına çıkmasını engeller ve işçi boğulur. **5.130** Br_2 (159.8 g/mol; kırmızı); SO_3 (80.07 g/mol; sarı); N_2 (28.02 g/mol; yeşil); CH_4 (16.04 g/mol; mavi). **5.132** (a) 5×10^{-22} atm. (b) 5×10^{20} L/g H. **5.134** %91. **5.136** 1.7×10^{12} molekül. **5.138** 4.66 L. **5.140** 7.0×10^{-3} m/s; 3.5×10^{-30} J. **5.142** 2.3×10^{3} L. **5.144** 1.8×10^{2} mL. **5.146** (a) 1.09×10^{44} molekül. (b) 1.18×10^{22} molekül/nefes. (c) 2.60×10^{30} molekül. (d) 2.39×10^{-14}; 3×10^{8} molekül. (e) Havanın karışımı tamamlanır, hiçbir molekül atmosfer dışına kaçamaz, metabolizma sırasında hiçbir molekül kullanılmaz. **5.148** 3.7 nm; 0.31 nm. **5.150** 0.54 atm. **5.152** H_2: 0.5857; D_2: 0.4143. **5.154** %53.4. **5.156** CO: %54.4; CO_2: %45.6. **5.158** CH_4: 0.789; C_2H_6: 0.211. **5.160** (a) $8(4\pi r^3/3)$. (b) $(16/3)N_A\pi r^3$. Dışlanmış hacim atom hacminin 4 katıdır. **5.162** CH_4. **5.164** NO. **5.166** (b). **5.168** (i) (b) 8.0 atm. (c) 5.3 atm. (ii) $P_T = 5.3$ atm. $P_A = 2.65$ atm. $P_B = 2.65$ atm. **5.170** CH_4: 2.3 atm. C_2H_6: 0.84 atm. C_3H_8: 1.4 atm.

Bölüm 6

6.16 (a) 0. (b) –9.5 J. (c) –18 J. **6.18** 48 J. **6.20** -3.1×10^{3} J. **6.26** 1.57×10^{4} kJ. **6.28** –553.8 kJ/mol. **6.32** 0.237 J/g·°C. **6.34** 3.31 kJ. **6.36** 98.6 g. **6.38** 22.39°C. **6.46** O_2. **6.48** (a) $\Delta H°_{ol}[Br_2(s)] = 0$; $\Delta H°_{ol}[Br_2(g)] > 0$. (b) $\Delta H°_{ol}[I_2(k)] = 0$; $\Delta H°_{ol}[I_2(g)] > 0$. **6.50** Ag ve O_2 den Ag_2O in oluşumu ve Ca ve Cl_2 den $CaCl_2$'un oluşumu için $\Delta H°$ değerleri ölçülür. **6.52** (a) –167.2 kJ/mol. (b) –56.2 kJ/mol. **6.54** (a) –1411 kJ/mol. (b) –1124 kJ/mol. **6.56** 218.2 kJ/mol. **6.58** 71.58 kJ/g. **6.60** 2.70×10^{2} kJ. **6.62** –84.6 kJ/mol. **6.64** –847.6 kJ/mol. **6.72** 11 kJ. **6.74** -2.90×10^{2} kJ/mol. **6.76** (a) –336.5 kJ/mol. (b) NH_3. **6.78** 26.5 kJ/mol. **6.80** 43.6 kJ. **6.82** 0. **6.84** –350.7 kJ/mol. **6.86** –558.2 kJ/mol. **6.88** 0.492 J/g·°C. **6.90** İlk tepkime (ekzotermik) ikinci tepkimeyi (endotermik) ilerletmek için kullanılır. **6.92** 1.09×10^{4} L. **6.94** 4.10 L. **6.96** 5.60 kJ/mol. **6.98** (a). **6.100** (a) 0. (b) –9.1 J. (c) 2.4 L; –48 J. **6.102** (a) Daha fazla gıda ile doldurulmuş dondurucu daha büyük bir kütleye ve bu nedenle de daha büyük ısı kapasitesine sahiptir. (b) Çay ya da kahve daha büyük miktarda su içerir ve şehriye çorbasından daha yüksek özgül ısıya sahiptir. **6.104** 1.84×10^{3} kJ. **6.106** 3.0×10^{9}. **6.108** 5.35 kJ/°C. **6.110** -5.2×10^{6} kJ. **6.112** (a) 3.4×10^{5} g. (b) -2.0×10^{8} J. **6.114** –86.7 kJ/mol. **6.116** (a) 1.4×10^{2} kJ. (b) 3.9×10^{2} kJ. **6.118** (a) –65.2 kJ/mol. (b) –9.0 kJ/mol. **6.120** –110.5 kJ/mol. Bu hem CO hem de CO_2 oluşturacaktır. **6.122** (a) 0.50 J. (b) 32 m/s. (c) 0.12 °C. **6.124** –277.0 kJ/mol. **6.126** 104 g. **6.128** 296 kJ. **6.130** 9.9×10^{8} J; 304 °C. **6.132** (a) $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$. (b) 1.51×10^{3} kJ. **6.134** $\Delta U = -5153$ kJ/mol; $\Delta H = -5158$ kJ/mol. **6.136** –564.2 kJ/mol. **6.138** %96.21. **6.140** (a) CH. (b) 49 kJ/mol. **6.142** (a) Oda sıcaklığındaki su kaynama noktasına kadar ısıtılır. (b) Su kaynama noktasına kadar ısıtılır. (c) Çevresi ile ısı alışverişinde bulunmayan kalorimetre bombasında (izole bir sistem) gerçekleşen kimyasal bir tepkime. **6.144** –101.3 J. Evet, çünkü dönüştümlü bir süreçtedir, hal fonksiyonundaki değişim sıfır olmalıdır. **6.146** (a) Ekzotermik. (b) Net bir sonuç yoktur. İyonik bağı kırmak için gerekli olan enerji ile hidratlaşma sırasında açığa çıkan enerji arasında bir denge vardır. (c) Net bir sonuç yoktur. A—B bağını kırmak için gereken enerji ve A—C bağının oluşması sırasında açığa çıkan enerji arasında bir denge vardır. (d) Endotermik.

Bölüm 7

7.8 (a) 6.58×10^{14}/s. (b) 1.22×10^{8} nm. **7.10** 2,5 dakika. **7.12** 4.95×10^{14}/s. **7.16** (a) 4.0×10^{2} nm. (b) 5.0×10^{-19} J. **7.18** 1.2×10^{2} nm (UV). **7.20** (a) 3.70×10^{2} nm; (b) UV. (c) 5.38×10^{-19} J. **7.22** 8.16×10^{-19} J. **7.26** Prizma kullanarak. **7.28** Yeryüzündeki bilinen elementlerin yayılma spektrumlarını karşılaştırarak. **7.30** 3.027×10^{-19} J. **7.32** 6.17×10^{14}/s; 486 nm. **7.34** 5. **7.40** 1.37×10^{-6} nm. **7.42** 1.7×10^{-23} nm. **7.56** $\ell = 2$: $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. $\ell = 1$: $m_\ell = -1, 0, 1$. $\ell = 0$: $m_\ell = 0$. **7.58** (a) n = 3, $\ell = 0$ $m_\ell = 0$. (b) n = 4, $\ell = 1$ $m_\ell = -1, 0, 1$. (c) n = 3, $\ell = 2$ $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. Her durumda $m_s = +1/2$ ya da $-1/2$. **7.60** Sadece yönelimleri farklıdır. **7.62** 6*s*, 6*p*, 6*d*, 6*f*, 6*g* ve 6*h*. **7.64** $2n^2$. **7.66** (a) 3. (b) 6. (c) 0. **7.68** H atomunda perdeleme etkisi yoktur. **7.70** (a) $2s < 2p$. (b) $3p < 3d$. (c) $3s < 4s$. (d) $4d < 5f$. **7.76** Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. B: $1s^2 2s^2 2p^1$. F: $1s^2 2s^2 2p^5$. **7.78** B(1), Ne(0), P(3), Sc(1), Mn(5), Se(2), Kr(0), Fe(4), Cd(0), I(1), Pb(2). **7.88** $[Kr]5s^2 4d^5$ **7.90** Ge: $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^2$. Fe: $[Ar]4s^2 3d^6$. Zn: $[Ar]4s^2 3d^{10}$. Ni: $[Ar]4s^2 3d^8$. W: $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^4$. Tl: $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$. **7.92** S^{1-}. **7.94** 6.68×10^{16} foton **7.96** (a) Yanlış. (b) Doğru. (c) Yanlış. **7.98** (a) 4e: 2*s* orbitalinde bir *e* ve her bir 2p orbitalinde bir *e*. (b) 6 *e*: her bir 4*p* orbitalinde 2 *e* ve bir 4*d* ve bir 4*f* orbitali (c) 10 *e*: 3*d* orbitallerinin her birinde 2*e* (d) 1 *e*: 2*s* orbitalinde bir *e*. (e) 2 *e*: 4*f* orbitalinde 2*e*. **7.100** Dalga özelliği. **7.102** (a) 1.05×10^{25} nm. (b) 8.86 nm. **7.104** (a) n = 2. Olası ℓ değerleri 0'dan (n−1)'e kadar tam sayılardır. (b) Olası ℓ değerleri 0, 1, 2 veya 3'tür. Olası m_ℓ değerleri $-\ell$ ve $+\ell$ aralığındaki tam sayılardır. **7.106** (a) 1.20×10^{18} foton. (b) 3.76×10^{8} W. **7.108** 419 nm. Evet. **7.110** Ne. **7.112** He^{1+}: 164 nm, 121 nm, 109 nm, 103 nm (tümü UV bölgede). H: 657 nm, 487 nm, 434 nm, 411 nm (tümü görünür bölgede). **7.114** 1.2×10^{2} foton. **7.116** 2.5×10^{17} foton. **7.118** Sarı ışık daha fazla elektron oluşturur; mavi ışık daha yüksek kinetik enerjiye sahip elektronlar oluşturur. **7.120** (a) He. (b) N. (c) Na. (d) As. (e) Cl. Temel hal elektron dağılımı için Çizelge 7.3'e bakınız. **7.122** Elektronun dalga özelliklerini keşfetmiş olabilirler. **7.124** 7.39×10^{-2} nm. **7.126** (a) Yanlış. (b) Yanlış. (c) Doğru. (d) Yanlış. (e) Doğru. **7.128** 2.0×10^{5} m/s. **7.130** (a) ve (f) Pauli dışlama ilkesini; (b), (d), ve (e) Hund kuralını ihlal eder. **7.132** 2.8×10^{6} K. **7.134** 2.76×10^{-11} m. **7.136** 17.4 pm. **7.138** 0.929 pm; 3.23×10^{20}/s. **7.140** $n_i = 5$'den $n_f = 3$'e. **7.142** (a) B: 4⟶2; C: 5⟶2. (b) A: 41.1 nm; B: 30.4 nm. (c) 2.18×10^{-18} J. (d) Yüksek *n* değerlerinde, enerji seviyeleri birbirine çok yakındır ve sürekli çizgi spektrumuna neden olur. **7.144** n = 1: 1.96×10^{-17} J; n = 5: 7.85×10^{-19} J. 10.6 nm. **7.146** 9.5×10^{5} m/s. **7.148** 3.87×10^{5} m/s. **7.150** Fotosentez ve görme. **7.152** 1.06 nm.

Bölüm 8

8.20 (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. (b) Temel grup elementi (c) Paramanyetik. **8.22** (a) ve (d); (b) ve (e); (c) ve (f). **8.24** (a) 1A Grubu. (b) 5A Grubu. (c) 8A Grubu. (d) 8B Grubu. **8.26** Fe. **8.28** (a) [Ne]. (b) [Ne]. (c) [Ar]. (d) [Ar]. (e) [Ar]. (f) $[Ar]3d^5$. (g) $[Ar]3d^9$. (h) $[Ar]3d^{10}$.

8.30 (a) Cr^{3+}. (b) Sc^{3+}. (c) Rh^{3+}. (d) Ir^{3+}. **8.32** Be^{2+} ve He; F^- ve N^{3-}; Fe^{2+} ve Co^{3+}; S^{2-} ve Ar. **8.38** Na > Mg > Al > P > Cl. **8.40** F. **8.42** En dış yörünge elektronları üzerindeki etkin çekirdek yükü periyot boyunca artar. **8.44** $Mg^{2+} < Na^+ < F^- < O^{2-} < N^{3-}$. **8.46** Te^{2+}. **8.48** H^- daha büyüktür. **8.52** K < Ca < P < F < Ne. **8.54** Al'un $3p^1$ elektronu, 1*s*, 2*s* ve 3*s* elektronlarınca etkin bir şekilde perdelenir. **8.56** $1s^22s^22p^6$ için 2080 kJ/mol. **8.58** $8,40 \times 10^6$ kJ/mol. **8.62** En büyük: Cl, en küçük: He. **8.64** ns^1 elektron dağılımı diğer bir elektronun kabul edilmesine olanak sağlar. **8.68** FrOH ve Fr_2O, Fr_2O_2 ile FrO_2'yi oluşturan Fr su ve oksijene karşı oldukça reaktif olmalıdır. **8.70** İç yörüngedeki *d* elektronlarının yeterince perdelenememesi nedeniyle 1B grubu elementlerinin iyonlaşma enerjisi daha yüksektir. **8.72** (a) $Li_2O + H_2O \longrightarrow 2LiOH$. (b) $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$. (c) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$. **8.74** BaO. **8.76** (a) Brom. (b) Azot. (c) Rubidyum. (d) Magnezyum. **8.78** P^{3-}, S^{2-}, Cl^-, K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}. **8.80** M potasyum (K) ve X ise brom (Br)'dur. **8.82** N ve O^+; Ne ve N^{3-}; Ar ve S^{2-}; Zn ve As^{3+}; Cs^+ ve Xe. **8.84** (a) ve (d). **8.86** Sarı–yeşil gaz: F_2; sarı gaz: Cl_2; kırmızı sıvı: Br_2; koyu katı: I_2. **8.88** (a) $\Delta H = 1532$ kj/mol (b) $\Delta H = 12405$ kj/mol. **8.90** Flor. **8.92** H^-. **8.94** Li_2O (bazik); BeO (amfoterik); B_2O_3 (asidik); CO_2 (asidik); N_2O_5 (asidik). **8.96** Hem H^+ hem de H^- iyonlarını oluşturur; H^+ tek protondur. **8.98** 0,65. **8.100** %79,9. **8.102** 418 kJ/mol. En uzun dalga boyu kullanılır. **8.104** $7,28 \times 10^3$ kJ/mol. **8.106** X: Sn veya Pb; Y: P; Z: alkali metal. **8.108** 495,9 kJ/mol. **8.110** 343 nm (UV). **8.112** 604,3 kJ/mol. **8.114** K_2TiO_4. **8.116** $2K_2MnF_6 + 4SbF_5 \longrightarrow 4KSbF_6 + 2MnF_3 + F_2$. **8.118** N_2O (+1), NO (+2), N_2O_3 (+3), NO_2 ve N_2O_4 (+4), N_2O_5 (+5). **8.120** Daha büyük etkin çekirdek yükü, elektronların çekirdek tarafından daha kuvvetli tutulması anlamına gelir. Atom yarıçapı daha küçük, iyonlaşma enerjisi daha büyük olacaktır. **8.122** e.n.: 6,3°C; k.n.: 74,9°C. **8.124** Toprak alkali metal. **8.126** (a) Periyodik çizelgenin atom kütlesine değil atom numarasına dayalı olduğu keşfedilmişti. (b) Ar: 39,95 akb; K: 39,10 akb. **8.128** Z = 119: $[Rn]7s^25f^{14}6d^{10}7p^68s^1$. **8.130** 3A Grubu. **8.132** (a) SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4. (b) RbH daha iyoniktir. (c) $Ra + 2H_2O \longrightarrow Ra(OH)_2 + H_2$. (d) Be. **8.134** Mg^{2+} en küçük katyondur ve en büyük yük yoğunluğuna sahiptir ve negatif iyona en yakındır. Ba^{2+} ise tam tersidir. Bu nedenle Mg^{2+} daha kuvvetli Ba^{2+} ise daha zayıf bir şekilde bağlanır. **8.136** Bölüme bakınız. **8.138** Karbon (elmas). **8.140** 419 nm. **8.142** He'un birinci iyonlaşma enerjisi H'nin iyonlaşma enerjisinden 2 kat daha düşüktür. Çünkü He'un yarıçapı H'nin yarıçapından daha büyüktür ve He'daki perdelenme Z_{etkin} değerinin 2 kat azalmasına neden olur. He^+ iyonunda perdelenme yoktur ve daha büyük çekirdek etkileşimi He'un ikinci iyonlaşma enerjisini H'nin iyonlaşma enerjisinin iki katından daha büyük yapar. **8.144** Z_{etkin} Li (1,26); Na (1,84); K (2,26). $Z_{etkin/n}$: Li (0,630); Na (0,613); K (0,565). n arttıkça Z_{etkin} artar. Bu nedenle, $Z_{etkin/n}$ sabit kalmaktadır. **8.146** Önerilen web sayfasını ziyaret edin. Periyodik çizelgenin üstündeki Biyoloji sekmesine tıklayın ve ardından listedeki elementlere tıklayın. Her bir elementin biyolojik rolünün kısa bir özeti burada verilmektedir.

Bölüm 9

9.16 (a) RbI, rubidyum iyodür. (b) Cs_2SO_4, sezyum sülfat. (c) Sr_3N_2, stronsiyum nitrür. (d) Al_2S_3, Alüminyum sülfür.

9.18 (a) $\cdot Sr \cdot + \cdot \ddot{Se} \cdot \longrightarrow Sr^{2+} : \ddot{Se} :^{2-}$

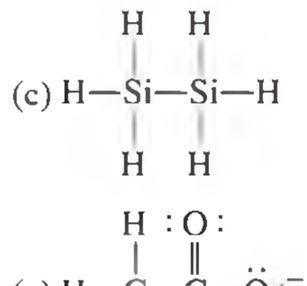
(b) $\cdot Ca \cdot + 2H \cdot \longrightarrow Ca^{2-}\ 2H :^-$

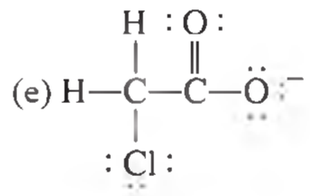
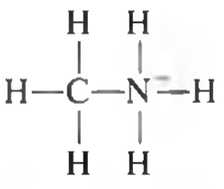
(c) $3Li \cdot + \cdot \ddot{N} \cdot \longrightarrow 3Li^+ : \ddot{N} :^{3-}$

(d) $2 \cdot \dot{Al} \cdot + 3 \cdot \ddot{S} \cdot \longrightarrow 2Al^{3+}\ 3 : \ddot{S} :^{2-}$

9.20 (a) BF_3, kovalent. Bor triflorür. (b) KBr, iyonik. Potasyum bromür. **9.26** 2195 kJ/mol. **9.36** C—H < Br—H < F—H < Li—Cl < Na—Cl < K—F. **9.38** Cl—Cl < Br—Cl < Si—C < Cs—F. **9.40** (a) Kovalent. (b) Polar kovalent. (c) İyonik. (d) Polar kovalent.

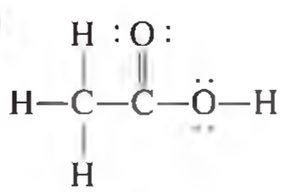
9.44 (a) $:\ddot{F}—\ddot{O}—\ddot{F}:$ (b) $:\ddot{F}—\ddot{N}=\ddot{N}—\ddot{F}:$

(c)  (d) $^-:\ddot{O}—H$

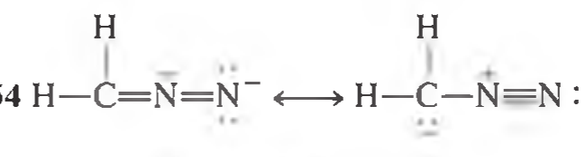
(e)  (f) 

9.46 (a) $^-:\ddot{O}—\ddot{O}:^-$ (b) $^-:C\equiv C:^-$ (c) $:N\equiv O:^+$

9.48 (a) C ve H arasında tek bağ, C ve sondaki O arasında tek bağ ve C atomu üzerinde yalın elektron çifti vardır.

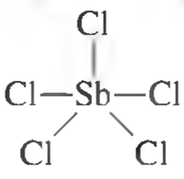
(b) 

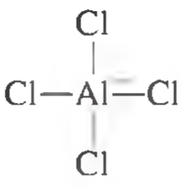
9.52 $:\ddot{O}:^- \quad :O: \quad :\ddot{O}:^-$
$\ddot{O}=Cl—\ddot{O}:^- \longleftrightarrow {}^-:\ddot{O}—Cl—\ddot{O}:^- \longleftrightarrow {}^-:\ddot{O}—Cl=\ddot{O}$

9.54 

9.56 $\ddot{O}=C=\ddot{N}^- \longleftrightarrow {}^-:\ddot{O}—C\equiv N: \longleftrightarrow :\overset{+}{O}\equiv C—\ddot{N}:^{2-}$

9.62 $^-\ddot{Cl}=Be=\ddot{Cl}^-$ Mantıklı değildir.

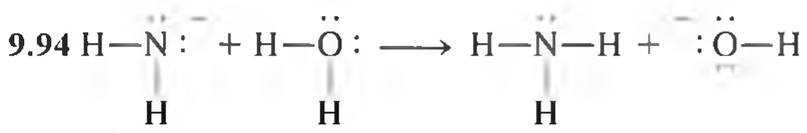
9.64  Oktet kuralına uymaz.

9.66 

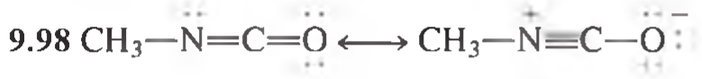
9.70 303,0 kJ/mol. **9.72** (a) – 2759 kJ/mol. (b) – 2855 kJ/mol. **9.74** İyonik: RbCl, KO_2; kovalent: PF_5, BrF_3, CI_4. **9.76** İyonik: NaF, MgF_2, AlF_3; kovalent: SiF_4, PF_5, SF_6, ClF_3. **9.78** KF: iyoniktir, yüksek erime noktasına sahiptir, suda çözünür ve çözelti elektriği iletir. C_6H_6: kovalent bir moleküldür, düşük erime noktasına sahiptir, suda çözünmez ve elektrik akımını iletmez.

9.80 $^-\ddot{N}=\ddot{N}=\ddot{N}^- \longleftrightarrow :N\equiv\overset{+}{N}—\ddot{N}:^{2-} \longleftrightarrow {}^{2-}:\ddot{N}—\overset{+}{N}\equiv N:$

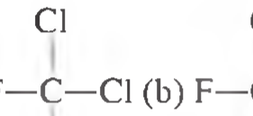
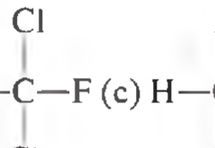
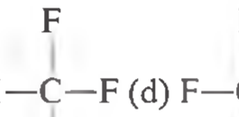
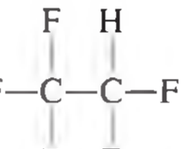
9.82 (a) $AlCl_4^-$. (b) AlF_6^{3-}. (c) $AlCl_3$. **9.84** CF_2: oktet kuralına uymaz; LiO_2: örgü enerjisi çok düşüktür; $CsCl_2$: Cs^{2+} oluşturabilmek için ikinci iyonlaşma enerjisi çok yüksektir; PI_5: I atomları P atomunu çevrelemek için çok büyüktür. **9.86** (a) Yanlış. (b) Doğru. (c) Yanlış. (d) Yanlış. **9.88** –67 kJ/mol. **9.90** N_2. **9.92** NH_4^+ ve CH_4; CO ve N_2; $B_3N_3H_6$ ve C_6H_6.

9.94 

9.96 F_3^- oktet kuralına uymaz.

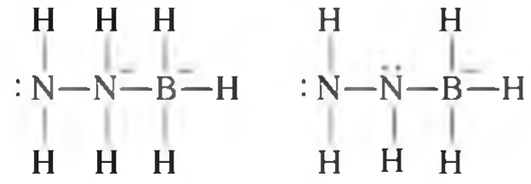
9.98 

9.100 (a) C ve O arasında herhangi bir bağ yoktur. (b) Büyük formal yük.

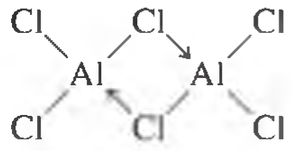
9.102 (a)  (b)  (c)  (d) 

9.104 (a) –9.2 kJ/mol. (b) –9.2 kJ/mol. **9.106** (a) $^-$:C≡O:$^+$ (b) :N≡O:$^+$ (c) $^-$:C≡N: (d) :N≡N: **9.108** Doğru. **9.110** (a) 114 kJ/mol. (b) Daha fazla elektron F atomları arasındaki itme kuvvetini arttırır. **9.112** C atomu üzerinde yalın elektron çifti ve negatif formal yük vardır.

9.114 (a)  (b) Hayır.

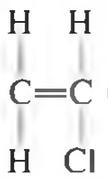
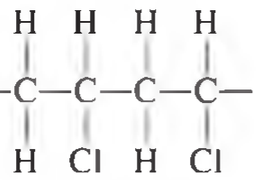
9.116 

9.118 OCOO yapısı bir çift elektron bırakır ve negatif yük C atomu üzerindedir.

9.120  Oklar koordine kovalent bağları göstermektedir.

9.122 347 kJ/mol.

9.124 Bağ entalpilerinden –140 kJ/mol; standart oluşum entalpilerinden: –184 kJ/mol.

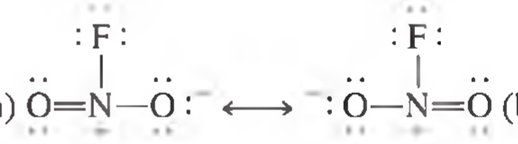
9.126 (a)  (b)  (c) -1.2×10^6 kJ.

9.128 O: 3,16; F: 4,37: Cl: 3,48. **9.130** (1) Mg^{+} ve O^{-} iyonlarını içeren MgO katısı paramanyetiktir. (2) Örgü enerjisi NaCl benzer olacaktır (çok düşük). **9.132** 71,5 nm. **9.134** –629 kJ/mol. **9.136** 268 nm. **9.138** (a) Bağ entalpilerinden: –1937 kJ/mol; standart oluşum entalpilerinden: –1413.9 kJ/mol. (b) 162 L. (c) 11,0 atm. **9.140** Komşu atomlar üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri arasındaki itme bağı zayıflatır. H_2O_2 molekülünde her bir O atomu üzerinde ortaklanmamış iki elektron çifti vardır. İtme en büyüktür ve en küçük bağ entalpisine (yaklaşık 142 kJ/mol) sahiptir. N_2H_4 molekülünde her bir azot atomu üzerinde bir tane yalın elektron çifti bulunur ve bağ entalpisi H_2O_2 molekülünden yüksek C_2H_6 molekülünden düşüktür (yaklaşık 193 kJ/mol). C_2H_6 molekülündeki C atomu üzerinde yalın elektron çifti yoktur ve bağ entalpisi (yaklaşık 347 kJ/mol) en yüksektir. **9.142** 244 kJ/mol.

Bölüm 10

10.8 (a) Düzlem üçgen. (b) Doğrusal. (c) Düzgün dörtyüzlü. **10.10** (a) Düzgün dörtyüzlü. (b) T–şekli. (c) Kırık çizgi. (d) Düzlem üçgen. (e) Düzgün dörtyüzlü. **10.12** (a) Düzgün dörtyüzlü. (b) Kırık çizgi. (c) Düzlem üçgen. (d) Doğrusal. (e) Kare düzlem. (f) Düzgün dörtyüzlü. (g) Trigonal bipiramit. (h) Trigonal bipiramit. (i) Düzgün dörtyüzlü. **10.14** $SiCl_4$, CI_4, $CdCl_4^{2-}$. **10.20** Elektronegatiflik F'dan I'a kadar azalır. **10.22** Daha büyük. **10.24** (b) = (d) < (c) < (a). **10.32** Her ikisi içinde sp^3. **10.34** B: sp^2 den sp^3; N: sp^3 olarak kalır.

10.36 Soldan sağa doğru. (a) sp^3. (b) sp^3, sp^2, sp^2. (c) sp^3, sp, sp, sp^3. (d) sp^3, sp^2. (e) sp^3, sp^2. **10.38** sp. **10.40** sp^3d. **10.42** 9 pi bağı ve 9 sigma bağı. **10.44** IF_4^-. **10.50** H_2^+'de elektron spinleri eşleşmelidir. **10.52** $Li_2 = Li_2^+ < Li_2$. **10.54** B_2^+. **10.56** MO teorisi O_2 molekülünü paramanyetik olarak öngörür. **10.58** $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$. **10.60** B_2 bir pi bağı içerir; C_2 2 pi bağı içerir. **10.62** (1) Atomlar birbirinden uzaktır. Etkileşim yoktur. (2) 2p orbitalleri örtüşmeye başlar. Çekim kuvvetleri ortaya çıkar. (3) Sistem en kararlı haldedir. Potansiyel enerji en düşük düzeye ulaşır. (4) Mesafe azaldıkça, çekirdek–çekirdek ve elektron–elektron itmesi artar. (5) Mesafenin daha da azalması F_2 molekülünün kararsızlaşmasına yol açar. **10.66** Daire elektron delokalizasyonunu gösterir.

10.68 (a)  (b) sp^2 (c) N atomu F ve O atomları ile sigma bağı oluşturur. N ve O atomları üzerinde delokalize olmuş pi molekül orbitali vardır. **10.70** sp^2. **10.72** Doğrusal. Dipol moment ölçümü. **10.74** Si atomunun boyutunun büyük olması p orbitallerinin paralel örtüşmesini zayıflatarak pi bağlarının oluşmasını güçleştirir. **10.76** (a) $C_8H_{10}N_4O_2$. (b) Halkadaki C atomu ile O atomu sp^2dir. CH_3 grubundaki C atomu sp^3tür. Çift–bağlı N sp^2dir; tek bağlı N ise sp^3tür. (c) Üçgen düzlemde C ve N atomlarının geometrisi sp^2dir. Düzgün dört yüzlüde C ve N atomlarının geometrisi sp^3 tür. **10.78** XeF_3^+: T–şekli; XeF_5^+: kare piramit; SbF_6^-: düzgün sekiz yüzlü. **10.80** (a) 180°. (b) 120°. (c) 109,5°. (d) Yaklaşık 109.5°. (e) 180°. (f) Yaklaşık 120°. (g) Yaklaşık 109,5°. (h) 109,5°. **10.82** sp^3d. **10.84** ICl_2^- ve $CdBr_2$. **10.86** (a) sp^2. (b) Sağdaki molekül. **10.88** *cis*–dikloretilen deki pi bağı dönmeyi engeller. **10.90** O_3, CO, CO_2, NO_2, N_2O, CH_4, $CFCl_3$. **10.92** C: tüm tek bağlı C atomları sp^3, çift bağlı C atomları sp^2; N: tek bağlı N atomları sp^3, bir tane çift bağ oluşturan N atomları sp^2, iki tane çift bağ oluşturan N atomları sp hibritleşmesine sahiptir. **10.94** Si 3d orbitallerine sahiptir bu yüzden su molekülü Si'a katılabilir (değerlik kabuğu genişlemesi). **10.96** C: sp^2: N: çift bağ oluşturan N atomu sp^2, diğerleri sp^3'tür. **10.98** (a) Geleneksel fırın kullanılır. (b) Hayır. Polar moleküller mikrodalgaları absorplayabilir. (c) Su molekülleri mikrodalgaların bir kısmını absorplar. **10.100** (a) ve (b) polardır. **10.102** F atomunun boyutunun küçük olması kısa bağ oluşumuna ve daha büyük elektron çifti itmesine neden olur. **10.104** % 43,6. **10.106** İkinci ve üçüncü titreşim. CO, NO_2, N_2O. **10.108** (a) 90° lik iki dönme bağı kırar ve pi bağı oluşturur ve cis–dikloroetileni trans–dikloroetilene dönüştürür. (b) Yan yana orbital örtüşmesi daha az ölçüde olduğu için pi bağı zayıftır. (c) 444 nm. **10.110** (a) H_2. Elektron daha kararlı olan bağlayıcı molekül orbatalinden uzaklaştırılır. (b) N_2. (a)'daki gibi. (c) O. O'deki atom orbitali O_2'deki bağlayıcı olmayan molekül orbitalinden daha kararlıdır. (d) F'daki atom orbitali F_2'deki bağlayıcı olmayan molekül orbitalinden daha kararlıdır. **10.112** (a) $[Ne_2](\sigma_{3s})^2(\sigma 3s^*)^2(\pi 3_{py})^2(\pi 3_{pz})^2(\sigma 3_{px})^2$. (b) 3. (c) Diamanyetik. **10.114** O_2'deki tüm elektronların (bkz Çizelge 10.5) eşleşebilmesi için bağlayıcı olmayan molekül orbitallerindeki elektronlardan birinin spininin dönmesi için enerji gerekmektedir. Bu düzenlenme Hund kuralına göre daha az kararlıdır. **10.116** ClF_3: T–şekli; sp^3d. AsF_5: Trigonal bipiramit; sp^3d; ClF_2^+ : açısal: sp^3; AsF_6^- : Sekiz yüzlü; sp^3d^2. **10.118** (a) Düzlemseldir ve dipol momenti yoktur. (b) 20 sigma bağı ve 6 pi bağı. **10.120** (a) Negatif formal yük daha az elektronegatif olan karbon atomu üzerindedir. bu yüzden yük ayrımı daha azdır ve dipol moment daha küçüktür. (b) Hem Lewis yapısı hem de moleküler orbital teori üçlü bağı öngörür. (c) C. **10.122** O = C = C = C = O. Molekül doğrusaldır ve apolardır. **10.124** $NO^{2-} < NO^- < NO = NO^{2+} < NO^+$.

Bölüm 11

11.8 Metan. **11.10** (a) Dağılma kuvvetleri. (b) Dağılma ve dipol–dipol kuvvetleri. (c) (b)'deki gibi. (d) Dağılma ve iyon–iyon kuvvetleri. (e) (a)'daki gibi. **11.12** (e). **11.14** Sadece 1–butanol hidrojen bağı oluşturabilir. **11.16** (a) Xe. (b) CS_2. (c) Cl_2. (d) LiF. (e) NH_3. **11.18** (a) Hidrojen bağı ve dağılma kuvvetleri. (b) Dağılma kuvvetleri. (c) Dağılma kuvvetleri. (d) Kovalent bağ. **11.20** Soldaki bileşik molekül içi hidrojen bağını azaltarak moleküller arası hidrojen bağı oluşturabilir. **11.32** Etanol ve gliserol arasında. **11.38** Basit kübik bir küre; iç merkezli kübik iki küre; yüzey merkezli kübik dört küre. **11.40** 6.20×10^{23} Ba atomu/mol. **11.42** 458 pm. **11.44** XY_3. **11.48** 0,220 nm. **11.52** Moleküler katı. **11.54** Moleküler katılar: Se_8, HBr, CO_2, P_4O_6, SiH_4. Kovalent katılar: Si, C. **11.56** Elmasta her C atomu diğer dört C atomuna kovalent bağ ile bağlanmıştır. Grafitte elektronlar iki boyutta delokalize olmuştur. **11.76** 2.67×10^3 kJ. **11.78** 47,03 kJ/mol. **11.80** Donma, süblimleşme. **11.82** Buhar 100 °C'de yoğunlaştığında buharlaşma ısısına eşit miktarda ısı açığa çıkarır. **11.84** 331 mmHg. **11.86** Küçük bir miktar sıvı azot deriden az miktarda ısı alarak hızlı bir şekilde buharlaşır. Kaynar su soğurken cilde çok daha fazla ısı verecektir. Su yüksek bir özgül ısıya sahiptir. **11.90** İlk olarak basınçtaki artış nedeniyle buz erir. Tel buz içine batarken üzerindeki su donar. Bu şekilde buz ikiye kesilmeden tel hareket eder. **11.92** (a) Buz erir. (b) Su buharı buza yoğunlaşır. (c) Su kaynar. **11.94** (d). **11.96** Kovalent kristal. **11.98** Ortorombik. **11.100** 760 mmHg. **11.102** Bu kritik noktadır. **11.104** Kristal SiO_2. **11.106** (c) ve (d). **11.108** (a), (b), (d). **11.110** 8.3×10^{-3} atm. **11.112** (a) K_2S. İyonik. (b) Br_2. Dağılma. **11.114** SO_2. Polar bir moleküldür. **11.116** 62,4 kJ/mol. **11.118** 304 °C. **11.120** Küçük iyonlar yüksek yük yoğunluğuna sahiptir ve iyon–dipol etkileşimleri daha fazladır, bu durum yüksek ölçüde hidratlaşma ile sonuçlanır. Ayrıca katyon ve anyon arasındaki mesafe daha kısadır. **11.122** (a) 30,7 kJ/mol. (b) 192,5 kJ/mol. **11.124** (a) Azalır. (b) Değişmez. (c) Değişmez. **11.126** (a) 1 Cs^+ iyonu ve 1 Cl^- iyonu. (b) 4 Zn^{2+} iyonu ve 4 S^{2-} iyonu. (c) 4 Ca^{2+} iyonu ve 8 F^- iyonu. **11.128** $CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$. Üç faz. **11.130** SiO_2 kovalent bir kristaldir. **11.132** % 66,8. **11.134** Basit kübik küre: %52,4; iç merkezli kübik küre: % 68,0; yüzey merkezli kübik küre % 74,0. **11.136** 1,69 g/cm^3. **11.138** (a) İki (elmas/grafit/sıvı ve grafit/sıvı/buhar). (b) Elmas. (c) Yüksek sıcaklıkta yüksek basınç uygulanması. **11.140** Moleküller, moleküller arası kuvvetler ile bir arada tutulurlar. **11.142** Tungsten teli yüksek bir sıcaklığa (3000 °C) kadar ısıtıldığında süblimleşir ve duvarın iç yüzeyinde yoğunlaşır. Basınçlı argon gazı süblimleşmeyi geciktirir. **11.144** Metan hava içerisinde yandığında CO_2 ve su buharı oluşturur. Daha sonra soğuk beherin dışında yoğunlaşma olur. **11.146** 6.019×10^{23} Fe atomu/mol. **11.148** Na (186 pm ve 0,965 g/cm^3). **11.150** (d). **11.152** 0,833 g/L. Gaz fazında hidrojen bağı.

Bölüm 12

12.10 Sikloheksan hidrojen bağı oluşturamaz. **12.12** Uzun molekül zinciri molekülü daha çok apolar yapar. **12.16** (a) 25,9 g. (b) 1.72×10^3 g. **12.18** (a) 2,68 *m*. (b) 7,82 *m*. **12.20** 0,010 *m*. **12.22** 5.0×10^2 *m*; 18,3 *M*. **12.24** (a) 2,41 *m*. (b) 2,13 *M*. (c) 0,0587 L. **12.28** 45,9 g. **12.36** Maden ocağının dibinde CO_2 basıncı daha fazladır. **12.38** 0,28 L. **12.50** 1.3×10^3 g. **12.52** Etanol: 30,0 mmHg; 1–propanol: 26,3 mmHg. **12.54** 128 g. **12.56** 0,59 *m*. **12.58** 120 g/mol. $C_4H_8O_4$. **12.60** –8,6 °C. **12.62** 4.3×10^2 g/mol. $C_{24}H_{20}P_4$. **12.64** 1.75×10^4 g/mol. **12.66** 343 g/mol. **12.70** Kaynama noktası, buhar basıncı, ozmatik basınç. **12.72** 0,50 *m* glikoz > 0,50 *m* asetik asit > 0,50 *m* HCl. **12.74** 0,9420 *m*. **12.76** 7,6 atm. **12.78** 1,6 atm. **12.82** (c). **12.84** 3,5 atm. **12.86** (a) 104 mmHg. (b) 116 mmHg. **12.88** 2.95×10^3 g/mol. **12.90** 12,5 g. **12.92** Hayır. **12.94** Hayır. $AlCl_3$ molekülü Al^{3+} ve 3 Cl^- iyonuna ayrışır. **12.96** O_2: 4.7×10^{-6}; N_2: 9.7×10^{-6}. **12.98** B'nin mol kütlesi (248 g/mol) A'nın mol kütlesinin (124 g/mol) iki katıdır. Bir dimerleşme tepkimesidir. **12.100** (a) Son alkol. (b) Metanol. (c) Son alkol. **12.102** I_2–su: zayıf dipol–indüklenmiş dipol; I_3^-–su: iyon–dipol etkileşimi. **12.104** (a) Her iki tarafta da aynı NaCl çözeltisi bulunur. (b) Sadece su soldan sağa doğru hareket eder. (c) Normal osmoz. **12.106** 12,3 *M*. **12.108** % 14,2. **12.110** (a) ve (d). **12.112** (a) Örgü enerjisinin artması ile birlikte azalır. (b) Çözücünün polaritesinin artması ile birlikte artar. (c) Hidratlaşma entalpisinin artması ile artar. **12.114** 1,80 g/mL. 5.0×10^2 *m*. **12.116** 0,815. **12.118** NH_3 su ile hidrojen bağı oluşturabilir. **12.120** % 3. **12.122** 1.2×10^2 g/mol. Benzen içerisinde bir dimer oluşturur. **12.124** (a) 1,1 *m*. (b) Protein buz kristallerinin oluşumunu engeller. **12.126** Işığı kıran ve opak bir görünüm oluşturan çöken mineraller nedeniyledir. **12.128** 1,9 *m*. **12.130** (a) $X_A = 0.524$, $X_B = 0.476$. (b) A: 50 mmHg; B: 20 mmHg. (c) $X_A = 0.71$, $X_B = 0.29$. PA = 67 mmHg. PB = 12 mmHg. **12.132** 2.7×10^{-3}. **12.134** $n = kP$ ve $PV = nRT$ eşitliklerinden $V = kRT$ olduğu görülür. **12.136** –0,737 °C. **12.138** Polar gruplar (C = O) K^+ iyonuna bağlanabilir. Dış yüzey ($-CH_3$ grupları nedeniyle) apolardır ve böylece moleküllerin apolar lipidleri içeren hücre zarlarından geçmesini sağlar. **12.140** İp ıslatılır ve buz küpü üstüne konulur. Buz küpü ve nemlendirilmiş ip üzerine tuz serpilir. Tuzun varlığı buzun erime noktasının düşmesine ve yüzeydeki buzun erimesine neden olur. Erime endotermik bir süreçtir. Nemli ip içindeki su donar ve ip buz küpüne bağlı hale gelir. Buz küpü artık kaldırılabilir.

Bölüm 13

13.6 (a) hız $= -(1/2)\Delta[H_2]/\Delta t = -\Delta[O_2]/\Delta t = (1/2)\Delta[H_2O]/\Delta t$. (b) hız $= -(1/4)\Delta[NH_3]/\Delta t = -(1/5)\Delta[O_2]/\Delta t = (1/4)\Delta[NO]/\Delta t = (1/6)\Delta[H_2O]/\Delta t$. **13.8** (a) 0,049 *M*/s. (b) 0,025 *M*/s. **13.14** 2.4×10^{-4} *M*/s. **13.16** (a) Üçüncü dereceden. (b) 0,38 *M*/s. **13.18** (a) 0,046 s^{-1}. (b) $0.13/M$ s. **13.20** Birinci dereceden. 1.08×10^{-3} s^{-1}. **13.26** (a) 0,0198 s^{-1}. (b) 151 s. **13.28** 3,6 s. **13.30** (a) (i), (ii), ve (iii) için bağıl hız oranları 4:3:6. (b) Bağıl oranlar etkilenmemiştir ancak her birinin mutlak hızı % 50 oranında azalır. (b) Göreceli yarı ömürler 1:1:1'dir. **13.38** 135 kJ/mol. **13.40** 103 kJ/mol. **13.42** 644 K. **13.44** 9.25×10^3 s^{-1}. **13.46** 51,0 kJ/mol. **13.56** (a) hız $= k[X_2][Y]$. (b) Z'deki tepkime sıfırıncı derecedendir. (c) $X_2 + Y \longrightarrow XY + X$ (yavaş). $X + Z \longrightarrow XZ$ (hızlı). **13.58** Mekanizma I. **13.66** hız $= (k_1k_2/k_{-1})[E][S]$. **13.68** Birinci dereceden bir tepkimedir. Hız sabiti 0,046 dak^{-1}. **13.70** Sıcaklık, aktivasyon enerjisi, tepkenlerin derişimi, katalizör. **13.72** 22,6 cm^2; 44,9 cm^2. Daha geniş yüzey alanı şiddetli bir patlamaya neden olabilir. **13.74** (a) Üçüncü dereceden. (b) $0.38/M^2$ s. (c) $H_2+2NO \longrightarrow N_2+H_2O+O$ (yavaş); $O + H_2 \longrightarrow H_2O$ (hızlı). **13.76** Su fazla miktarda mevcuttur, bu yüzden derişimini önemli ölçüde değiştirmez. **13.78** $10.7/M$ s. **13.80** 2,63 atm. **13.82** M^{-2} s^{-1}. **13.84** 56,4 dak. **13.86** hız $= k[A][B]^2$. **13.88** (b), (d), (e). **13.90** 9.8×10^{-4}. **13.92** (a) Artar. (b) Azalır. (c) Azalır. (d) Artar. **13.94** 0,0896 dak^{-1}. **13.96** 1.12×10^3 dak. **13.98** (a) I_2 molekülü I atomları oluşturmak için görünür ışığı absorplar. (b) H_2'nin ayrışması için UV ışığı gereklidir. **13.100** (a) hız $= k[X][Y]^2$. (b) $1.9 \times 10^{-2}/M^2$ s. **13.102** İkinci dereceden. 2,4

× 10^{7}/*M*·s. **13.104** Motor nispeten soğuk olduğu için egzoz gazları katalitik dönüştürücü ile tam olarak tepkimeye girmeyecektir. **13.106** $H_2(g) + ICl(g) \longrightarrow HCl(g) + HI(g)$ (yavaş). $HI(g) + ICl(g) \longrightarrow HCl(g) + I_2(g)$ (hızlı). **13.108** 5,7 × 10^{5} yıl. **13.110** (a) Mn^{2+}; Mn^{3+}; ilk basamak. (b) Katalizör bulunmadığında, tepkime üç moleküllü olurdu. (c) Homojen. **13.112** 0,45 atm. **13.114** (a) $k_1[A] - k_2[B]$. (b) $[B] = (k_1/k_2)[A]$. **13.116** (a) 2,47 × 10^{-2} yıl^{-1}. (b) 9,8 × 10^{-4}. (c) 186 yıl. **13.118** (a) 3. (b) 2. (c) C ⟶ D. (d) Ekzotermik. **13.120** 1,8 × 10^{3} K. **13.122** (a) 2,5 × 10^{5} *M*/s. (b) (a)'daki gibi. (c) 8,3 × 10^{-6} *M*. **13.126** (a) 1,13 × 10^{-3} *M*/dakika. (b) 6,83 × 10^{-4} *M*/dakika; 8,8 × 10^{-3} *M*. **13.128** İkinci dereceden. 0,42/*M* dakika. **13.130** %60'lık artış. Sonuçlar üstel bağlılığın önemli derecede etkili olduğunu göstermektedir. **13.132** 2,6 × 10^{-4} *M*/s. **13.134** 404 kJ/mol. **13.136** (a) hız = $k[NO]^2[O_2]$. (b) hız = $k[NO]^2$. (c) 1,3 × 10^{3} dakika.

Bölüm 14

14.14 (a) A + C ⟸⟹ AC. (b) A + D ⟸⟹ AD. **14.16** 1,08 × 10^{7}. **14.18** 3,5 × 10^{7}. **14.20** (a) 0,082. (b) 0,29. **14.22** 0,105; 2,05 × 10^{3}. **14.24** 7,09 × 10^{3}. **14.26** 3,3. **14.28** 0,0353. **14.30** 4,0 × 10^{6}. **14.32** 5,6 × 10^{23}. **14.36** 0,64/M^2 s. **14.40** $[NH_3]$ artacak, $[N_2]$ ve $[H_2]$ azalacaktır. **14.42** NO: 0,50 atm; NO_2: 0,020 atm. **14.44** [I] = 8,58 × 10^{-4} *M*; $[I_2]$ = 0,0194 *M*. **14.46** (a) 0,52. (b) $[CO_2]$ = 0,48 *M*, $[H_2]$ = 0,020 *M*, [CO] = 0,075 *M*, $[H_2O]$ = 0,065 *M*. **14.48** $[H_2] = [CO_2]$ = 0,05 *M*, $[H_2O] = [CO]$ = 0,11 *M*. **14.54** (a) Denge durumu sağa doğru kayar. (b) Etki etmez. (c) Etki etmez. **14.56** (a) Etki etmez. (b) Etki etmez. (c) Denge durumu sola doğru kayar. (d) Etki etmez. (e) Sola doğru. **14.58** (a) Sağa doğru. (b) Sola doğru. (c) Sağa doğru. (d) Sola doğru. (e) Etki etmez. **14.60** Değişmez. **14.62** (a) Daha fazla CO_2 oluşur. (b) Değişmez. (c) Değişmez. (d) Bir miktar CO_2; $CaCO_3$ oluşturmak üzere CaO ile tepkimeye girer. (e) Bir miktar CO_2; NaOH ile tepkimeye girecektir, bu yüzden denge sağa kayar. (f) HCl; CO_2 oluşturmak üzere $CaCO_3$ ile tepkimeye girecektir. Denge sola kayar. (g) Denge sağa kayacaktır. **14.64** (a) NO: 0,24 atm; Cl_2: 0,12 atm. (b) 0,017. **14.66** $[A_2] = [B_2]$ = 0,040 *M*. [AB] = 0,020 *M*. **14.68** (a) Etki etmez. (b) Daha fazla CO_2 ve H_2O oluşacaktır. **14.70** (a) 8 × 10^{-44}. (b) Tepkime çok yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. **14.72** (a) 1,7. (b) A: 0,69 atm, B: 0,81 atm. **14.74** 1,5 × 10^{5}. **14.76** H_2: 0,28 atm, Cl_2: 0,049 atm, HCl: 1,67 atm. **14.78** 5,0 × 10^{1} atm. **14.80** 3,84 × 10^{-2}. **14.82** 3,13. **14.84** N_2: 0,860 atm; H_2: 0,366 atm; NH_3: 4,40 × 10^{-3} atm. **14.86** (a) 1,16. (b) % 53,7. **14.88** (a) 0,49 atm. (b) 0,23. (c) 0,037. (d) 0,037 mol'den daha büyüktür. **14.90** $[H_2]$ = 0,070 *M*. $[I_2]$ = 0,182 *M*, [HI] = 0,825 *M*. **14.92** (c). **14.94** (a) 4,2 × 10^{-4}. (b) 0,83. (c) 1,1. (d) (b)'de: 2,3 × 10^{3}; (c)'de: 0,021. **14.96** 0,0231; 9,60 × 10^{-4}. **14.98** NO_2: 1,2 atm; N_2O_4: 0,12 atm. K_P = 12. **14.100** (a) K_c = 33,3. (b) Q_c = 2,8. Denge sağa kayar. (c) Q_c = 169. Denge sola kayar. **14.102** (a) Denge sağa kayacaktır. (b) Sağa kayar. (c) Değişmez. (d) Değişmez. (e) Değişmez. (f) Sola kayar. **14.104** NO_2: 0,100 atm; N_2O_4: 0,09 atm. **14.106** (a) 1,03 atm. (b) 0,39 atm. (c) 1,67 atm. (d) 0,620. **14.108** (a) K_P = 2,6 × 10^{-6}; K_c = 1,1 × 10^{-7}. (b) 22 mg/m^3. Evet. **14.110** Buz küpleri arasında erimekte olan buz ile donmakta olan su arasında geçici bir dinamik denge kurulur. **14.112** $[NH_3]$ = 0,042 *M*, $[N_2]$ = 0,086 *M*, $[H_2]$ = 0,26 *M*. **14.114** 1,3 atm. **14.116** PCl_5: 0,683 atm; PCl_3: 1,11 atm; Cl_2: 0,211 atm. **14.118** –115 kJ/mol. **14.120** SO_2: 2,71 atm; Cl_2: 2,71 atm; SO_2Cl_2: 3,58 atm. **14.122** 4,0. **14.124** (a) 1/V'nin düşük değerlerinde yüksek basınca karşı çizilen eğri. (b) T arttıkça yüksek hacme karşı çizilen eğri.

Bölüm 15

15.4 (a) NO_2^-. (b) HSO_4^-. (c) HS^-. (d) CN^-. (e) $HCOO^-$. **15.6** (a) H_2S. (b) H_2CO_3. (c) HCO_3^-. (d) H_3PO_4. (e) $H_2PO_4^-$. (f) HPO_4^{2-}. (g) H_2SO_4. (h) HSO_4^-. (i) HSO_3^-. **15.8** (a) CH_2ClCOO^-. (b) IO_4^-. (c) $H_2PO_4^-$. (d) HPO_4^{2-}. (e) PO_4^{3-}. (f) HSO_4^-. (g) SO_4^{2-}. (h) IO_3^-. (i) SO_3^{2-}. (j) NH_3. (k) HS^-. (l) S^{2-}. (m) OCl^-. **15.16** 1,6 × 10^{-14} *M*. **15.18** (a) 10,74. (b) 3,28. **15.20** (a) 6,3 × 10^{-6} *M*. (b) 1,0 × 10^{-16} *M*. (c) 2,7 × 10^{-6} *M*. **15.22** (a) Asidik. (b) Nötral. (c) Bazık. **15.24** 1,98 × 10^{-3} mol. 0,444. **15.26** 0,118. **15.32** (1) c. (2) b ve d. **15.34** (a) Kuvvetli. (b) Zayıf. (c) Zayıf. (d) Zayıf. (e) Kuvvetli. **15.36** (b) ve (c). **15.38** Hayır. **15.44** $[H^+] = [CH_3COO^-]$ = 5,8 × 10^{-4} *M*. $[CH_3COOH]$ = 0,0181 *M*. **15.46** 2,3 × 10^{-3} *M*. **15.48** (a) %3,5. (b) %33. (c) %79. İyonlaşma yüzdesi seyreltme ile birlikte artar. **15.50** (a) %3,9. (b) %0,30. **15.54** (c) < (a) < (b). **15.56** 7,1 × 10^{7}. **15.58** %1,5. **15.64** HCl: 1,40; H_2SO_4: 1,31. **15.66** $[H^+] = [HCO_3^-]$ = 1,0 × 10^{-4} *M*. **15.70** (a) $H_2SO_4 > H_2SeO_4$. (b) $H_3PO_4 > H_3AsO_4$. **15.72** Fenolün eşlenik bazı rezonans nedeniyle kararlıdır. **15.78** (a) Nötral. (b) Bazik. (c) Asidik. (d) Asidik. **15.80** HZ < HY < HX. **15.82** 4,82. **15.84** Bazık. **15.88** (a) $Al_2O_3 < BaO < K_2O$. (b) $CrO_3 < Cr_2O_3 < CrO$. **15.90** $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$. Lewis asit–baz tepkimesi. **15.94** $AlCl_3$ Lewis asidi, Cl^- Lewis bazıdır. **15.96** CO_2 ve BF_3. **15.98** 0,0094 *M*. **15.100** 0,106 L. **15.102** Hayır. **15.104** Hayır, hacim aynıdır. **15.106** CrO bazik ve CrO_3 asidiktir. **15.108** 4,0 × 10^{-2}. **15.110** 7,00. **15.112** NH_3. **15.114** (a) 7,43. (b) pD < 7,43. (c) pD + pOD = 14,87. **15.116** 1,79. **15.118** F^- iyonu HF_2^- oluşturmak üzere HF ile tepkimeye girer, böylece HF'ün iyonlaşması sağa kayar. **15.120** (b) 6,80. **15.122** $[H^-] = [H_2PO_4^-]$ = 0,0239 *M*. $[H_3PO_4]$ = 0,076 *M*, $[HPO_4^{2-}]$ = 6,2 × 10^{-8} *M*, $[PO_4^{3-}]$ = 1,2 × 10^{-18} *M*. **15.124** Pyrex camı %10–25 oranında asidik bir oksit olan B_2O_3 içerir. **15.126** $[Na^+]$ = 0,200 *M*. $[HCO_3^-] = [OH^-]$ = 4,6 × 10^{-3} *M*, $[H_2CO_3]$ = 2,4 × 10^{-8} *M*. $[H^+]$ = 2,2 × 10^{-12} *M*. **15.128** H^+ iyonu CN^- iyonunu HCN'e dönüştürür, HCN gaz fazına kaçar. **15.130** 0,25 g. **15.132** –0,20. **15.134** (a) Denge sağa kayacaktır. (b) Sola kayar. (c) Etki etmez. (d) Sağa kayar. **15.136** Aminler RNH_3^+ tuzlarına dönüştürülür. **15.138** 1,4 × 10^{-4}. **15.140** 4,40. **15.142** Bazik ortamda, amonyum tuzu keskin kokulu amonyağa dönüşür. **15.144** (c). **15.146** 21 mL. **15.148** HX kuvvetli bir asittir. **15.150** Mg. **15.152** 1,57. 1,00 M HF içerisinde $[CN^-]$ = 1,8 × 10^{-8} *M* ve 1,00 M HCN içerisinde $[CN^-]$ = 2,2 × 10^{-5} *M*'dır. HF, HCN'den daha kuvvetli bir asittir. **15.154** 6,02. **15.156** 1,18. **15.158** (a) pH = 7,24. (b) Her bir OH^- iyonu için 10,000 H_3O^+ iyonu. **15.160** Her ikisi içinde –55,9 kJ/mol'dür, çünkü her ikisi de aynı net iyonik eşitliğe sahiptir.

Bölüm 16

16.6 (a) 11,28. (b) 9,08. **16.10** (a), (b), ve (c). **16.12** Her ikisi içinde 4,74. Daha yüksek derişime sahip olduğu için (a) daha etkilidir. **16.14** 7,03. **16.16** 10. Aside karşı daha etkilidir. **16.18** (a) 4,82. (b) 4,64. **16.20** HC. **16.22** (1) (a): 5,10. (b): 4,82. (c): 5,22. (d): 5,00. (2) 4,90. (3) 5,22. **16.24** 0,53 mol. **16.28** 90,1 g/mol. **16.30** 0,467 *M*. **16.32** $[H^+]$ = 3,0 × 10^{-13} *M*. $[OH^-]$ = 0,0335 *M*. $[Na^+]$ = 0,0835 *M*, $[CH_3COO^-]$ = 0,0500 *M*, $[CH_3COOH]$ = 8,4 × 10^{-10} *M*. **16.34** 8,23. **16.36** (a) 11,36. (b) 9,55. (c) 8,95. (d) 5,19. (e) 1,70. **16.38** (1) (c). (2) (a). (3) (d). (4) (b). Eşdeğerlik noktasında pH < 7'dir. **16.40** 6,0 × 10^{-6}. **16.44** NaOH'i nötürleştiren H_2CO_3'i oluşturmak üzere CO_2 suda çözünür. **16.46** 5,70. **16.54** (a) 7,8 × 10^{-10}. (b) 1,8 × 10^{-18}. **16.56** 1,8 × 10^{-10}. **16.58** 2,2 × 10^{-4} *M*. **16.60** 2,3 × 10^{-9}. **16.62** $[Na^+]$ = 0,045 *M*, $[NO_3^-]$ = 0,076 *M*. $[Sr^{2+}]$ = 0,016 *M*. $[F^-]$ = 1,1 × 10^{-4} *M*. **16.64** pH 3,34'den büyük 8,11'den küçüktür. **16.68** (a) 0,013 *M*. (b) 2,2

$\times 10^{-4}$ *M*. (c) $3{,}3 \times 10^{-3}$ *M*. **16.70** (a) $1{,}0 \times 10^{-5}$ *M*. (b) $1{,}1 \times 10^{-10}$ *M*. **16.72** (b), (c), (d), ve (e). **16.74** (a) 0,016 *M*. (b) $1{,}6 \times 10^{-6}$ *M*. **16.76** Evet. **16.80** $[Cd^{2+}] = 1{,}1 \times 10^{-18}$ *M*, $[Cd(CN)_4^{2-}] = 4{,}2 \times 10^{-3}$ *M*, $[CN^-] = 0{,}48$ *M*. **16.82** $3{,}5 \times 10^{-5}$ *M*. **16.84** (a) $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$. (b) $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$. (c) $Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$. **16.88** 0,011 *M*. **16.90** Cl^- iyonları veya alev testi kullanılır. **16.92** 2,51'den 4,41'e. **16.94** $1{,}8 \times 10^2$ mL. **16.96** 1,28 *M*. **16.98** $[H^+] = 3{,}0 \times 10^{-13}$ *M*, $[OH^-] = 0{,}0335$ *M*, $[HCOO^-] = 0{,}0500$ *M*, $[HCOOH] = 8{,}8 \times 10^{-11}$ *M*, $[Na^+] = 0{,}0835$ *M*. **16.100** 9,97 g. pH = 13,04. **16.102** $6{,}0 \times 10^3$. **16.104** 0,036 g/L. **16.106** (a) 1,37. (b) 5,97. (c) 10,24. **16.108** İlk olarak HgI_2 çökeleği oluşur, daha fazla KI ilavesi sonucu HgI_4^{2-} oluşumu ile çökelek çözünür. **16.110** 7,82 – 10,38. **16.112** (a) 3,60. (b) 9,69. (c) 6,07. **16.114** (a) $MCO_3 + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + H_2O + CO_2$. $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$. (b) 24,3 g/mol. Mg. **16.116** 2. **16.118** (a) 12,6. (b) $8{,}8 \times 10^{-6}$ *M*. **16.120** (a) Sülfat. (b) Sülfür. (c) İyodür. **16.122** Çözünmezler. **16.124** İyon halindeki polifenoller koyu bir renge sahiptir. Limon suyundan gelen H^+ iyonları dengeyi kaydıracağı için renk açılır. **16.126** Evet. **16.128** (c). **16.130** (a) $1{,}7 \times 10^{-7}$ *M*. (b) $MgCO_3$, $CaCO_3$'dan daha fazla çözünür. (c) 12,40. (d) $1{,}9 \times 10^{-8}$ *M*. (e) Daha büyük miktarda bulunduğu için Ca^{2+}'dır. **16.132** pH = 1,0'da tamamen protonlanır: pH = 7,0'da dipolar iyondur; pH = 12,0'da tamamen iyonlaşır. **16.134** (a) 8,4 mL. (b) 12,5 mL. (c) 27,0 mL. **16.136** (a) Seyreltmeden önce ve sonra 4,74. (b) Seyreltmeden önce 2,52 ve seyreltmeden sonra 3,02. **16.138** 4,75. **16.140** (a) 0,0085 g. (b) $2{,}7 \times 10^{-8}$ g. (c) $1{,}2 \times 10^{-4}$ g. **16.142** (1) (a) asidinin başlangıç pH'sı daha düşüktür. (2) (a) için eşdeğerlik noktasının yarısındaki pH daha düşüktür. (3) Asit (a) için eşdeğerlik noktasındaki pH daha düşüktür, bu durum (a)'nın (b)'den daha zayıf konjuge baz oluşturacağını gösterir. Bu nedenle, (a) kuvvetli bir asittir. **16.144** $[Cu^{2+}] = 1.8 \times 10^{-7}$ *M*. $[OH^-] = 3.6 \times 10^{-7}$ *M*. $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5}$ *M*.

Bölüm 17

17.6 (a) 0,25. (b) 8×10^{-31}. (c) ≈ 0. **17.10** (c) < (d) < (e) < (a) < (b). Katılar gazlardan daha düşük entropiye sahiptirler. Daha karmaşık yapılar daha yüksek entropiye sahiptirler. **17.12** (a) 47,5 J/K mol. (b) –12,5 J/K mol. (c) –242,8 J/K mol. **17.14** (a) $\Delta S < 0$. (b) $\Delta S > 0$. (c) $\Delta S > 0$. (d) $\Delta S < 0$. **17.18** (a) –1139 kJ/mol. (b) –140,0 kJ/mol. (c) –2935,0 kJ/mol. **17.20** (a) Tüm sıcaklıklarda. (b) 111 K'nin altında. **17.24** $8{,}0 \times 10^{1}$ kJ/mol. **17.26** $4{,}572 \times 10^2$ kJ/mol. $7{,}2 \times 10^{-81}$. **17.28** (a) –24,6 kJ/mol. (b) –1,33 kJ/mol. **17.30** –341 kJ/mol. **17.32** –2,87 kJ/mol. Süreç yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. **17.36** 1×10^3. Glikoz + ATP $\longrightarrow$ glikoz 6–fosfat + ADP. 1×10^3. **17.38** (a) 0. (b) $4{,}0 \times 10^4$ J/mol. (c) $-3{,}2 \times 10^4$ J/mol. (d) $6{,}4 \times 10^4$ J/mol. **17.40** Pozitif. **17.42** (a) $\Delta G > 0$ olduğu için tepkime mümkün değildir. (b) Tepkime çok yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. (c) Tepkenler ve ürünler zaten denge derişimindedirler. **17.44** Tüm durumlarda $\Delta H > 0$ ve $\Delta S > 0$'dır. (a) için $\Delta G < 0$ (b) için $\Delta G = 0$ ve (c) için $\Delta G > 0$'dır. **17.46** $\Delta S > 0$. **17.48** (a) Birçok sıvı benzer bir yapıya sahiptir, bu yüzden sıvı halde buhar hale geçişte entropi değişimleri benzerdir. (b) Hidrojen bağı yapmalarından dolayı etanol ve su için ΔS_{buh} değeri büyüktür (Bu sıvılarda az sayıda mikrohal vardır.) **17.50** (a) $2CO + 2NO \longrightarrow 2CO_2 + N_2$. (b) Yükseltgeyici reaktif: NO; indirgeyici reaktif: CO. (c) 3×10^{120}. (d) 1.2×10^{18}. Soldan sağa doğru. (e) Hayır. **17.52** 2×10^{-10}. **17.54** $2{,}6 \times 10^{-9}$. **17.56** 976 K. **17.58** $\Delta S < 0$; $\Delta H < 0$. **17.60** 55 J/K mol. **17.62** Çevrenin entropisindeki artış sistemin entropisinin azalmasına neden olur. **17.64** 56 J/K. **17.66** $4{,}5 \times 10^5$. **17.68** 4.8×10^{-75} atm. **17.70** (a) Doğru. (b) Doğru. (c) Yanlış. **17.72** $C + CuO \rightleftharpoons CO + Cu$. 6.1. **17.74** 673,2 K. **17.76** (a) 7.6×10^{14}. (b) 4.1×10^{-12}. **17.78** (a) Ters bir disproporsinasyon tepkimesi. (b) 8.2×10^{15}. Evet büyük bir K değeri bu işlemi daha etkin yapar. (c) Daha az etkili. **17.80** 1.8×10^{70}. Tepkime büyük bir aktivasyon enerjisine sahiptir. **17.82** Sadece filizi ısıtmak uygulanabilir bir işlem değildir. –214,3 kJ/mol. **17.84** $K_p = 36.981$ K. Hayır. **17.86** Negatif. **17.88** Mol yüzdeleri: bütan = %30; isobütan = %70. Evet. **17.90** (a) Na(*s*): 99.69 J/K mol. (b) $S_2Cl_2(g)$: 331,5 J/K mol. (c) $FeCl_2(k)$: 117,9 J/K mol. **17.92** Mol kesirleri: CO = 0,45, CO_2 = 0,55. 900 °C için 25 °C'deki ΔG^0_{ol} değerini kullanın. **17.94** 617 J/K. **17.96** 3×10^{-13} s. **17.98** $\Delta S_{sistem} = -327$ J/K mol, $\Delta S_{çevre} = 1918$ J/K mol, $\Delta S_{evren} = 1591$ J/K mol. **17.100** *q*, *w*. **17.102** $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$. **17.104** (a) 5,76 J/K mol. (b) Yönelim tamamen rasgele değildir. **17.106** $\Delta H^0 = 33{,}89$ kJ/mol; $\Delta S^0 = 96{,}4$ J/K mol; $\Delta G^0 = 5{,}2$ kJ/mol. Sıvıdan buhara geçiş hali endotermik bir süreçtir, bu yüzden hem ΔH^0 hem de ΔS^0 pozitiftir. Sıcaklık benzenin kaynama noktasının (80,1 °C) altında olduğu için ΔG^0 değeride pozitifitir. **17.108** $\Delta G^0 = 62{,}5$ kJ/mol; $\Delta H^0 = 157{,}8$ kJ/mol; $\Delta S^0 = 109$ J/K mol. **17.110** 0,052 atm'den biraz büyüktür.

Bölüm 18

18.2 (a) $Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$.
(b) $2Bi(OH)_3 + 3SnO_2^{2-} \longrightarrow 2Bi + 3H_2O + 3SnO_3^{2-}$.
(c) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 7H_2O$. (d) $2Cl^- + 2ClO_3^- + 4H^- \longrightarrow Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$. **18.12** 2,46 V. $Al + 3Ag^+ \longrightarrow 3Ag + Al^{3+}$. **18.14** $Cl_2(g)$ ve MnO_4^- (*suda*). **18.16** Sadece (a) ve (d) kendiliğinden. **18.18** (a) Li. (b) H_2. (c) Fe^{2+}. (d) Br^-. **18.20** –1,79 V. **18.24** 0,368 V. **18.26** (a) –432 kJ/mol, 5×10^{75}. (b) –104 kJ/mol, 2×10^{18}. (c) –178 kJ/mol, 1×10^{31}. (d) -1.27×10^3 kJ/mol, 8×10^{211}. **18.28** 0,37 V, –36 kJ/mol, 2×10^6. **18.32** (a) 2,23 V, 2,23 V, –430 kJ/mol. (b) 0,02 V, 0,04 V, –23 kJ/mol. **18.34** 0,083 V. **18.36** 0,010 V. **18.40** 1,09 V. **18.48** (b) 0,64 g. **18.50** (a) $2{,}10 \times 10^3$ dolar. (b) $2{,}46 \times 10^3$ dolar. (c) $4{,}70 \times 10^3$ dolar. **18.52** (a) 0,14 mol. (b) 0,121 mol. (c) 0,10 mol. **18.54** (a) $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$. (b) $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$. (c) $6{,}0 \times 10^2$ C. **18.56** (a) 0,589 Cu. (b) 0,133 A. **18.58** 2,3 saat. **18.60** $9{,}66 \times 10^4$ C. **18.62** 0,0710 mol. **18.64** (a) Anot: $Cu(k) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2e^-$. Katot: $Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$. (b) $2{,}4 \times 10^2$ g. (c) Bakır, Ag ve Au'dan daha kolay yükseltgenir. Bakır iyonları (Cu^{2+}) Fe^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından daha kolay indirgenir. **18.66** 0,0296 V. **18.68** 0,156 *M*. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$. **18.70** % 45,1. **18.72** (a) $2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$ (b) % 5,40. **18.74** 0,231 mg Ca^{2+}/mL kan. **18.76** (a) 0,80 V. (b) $2Ag^+ + H_2 \longrightarrow 2Ag + 2H^+$. (c) (i) 0,92 V. (ii) 1,10 V. (d) Hücre bir pH metre gibi çalışır. **18.78** Flor gazı su ile tepkimeye girer. **18.80** $2{,}5 \times 10^2$ saat. **18.82** Hg_2^{2+}. **18.84** $[Mg^{2+}] = 0{,}0500$ *M*. $[Ag^+] = 7 \times 10^{-55}$ *M*, 1,44 g. **18.86** (a) 0,206 L H_2. (b) 6.09×10^{23}/mol e^-. **18.88** (a) –1356,8 kJ/mol. (b) 1,17 V. **18.90** +3. **18.92** 6,8 kJ/mol, 0,064. **18.94** Her iki hücrede de, anot solda katot sağdadır. Galvanik hücrede, anot negatif katot ise pozitif olarak yüklenmiştir. Elektrolitik bir hücrede durum tam tersidir. Elektronlar galvanik hücredeki anottan elektrolitik hücredeki katoda ve elektrolitik hücredeki anottan galvanik hücredeki katoda doğru hareket ederler. **18.96** 1,4 A. **18.98** +4. **18.100** 1.60×10^{-19} C/e^-. **18.102** Li^+/Li ve F_2/F^- den oluşan bir pil en fazla 5,92 V gerilim verir. Etkin olan yükseltgen ve indirgen türleri kontrol altında tutmak zordur. **18.104** 0,030 V. **18.106** 2×10^{20}. **18.108** (a) X için E° negatif; Y için E° pozitiftir. (b) 0,59 V. **18.110** (a) O_2'nin indirgenme potansiyeli altını yükseltgemek için yetersizdir. (b) Evet. (c) $2Au + 3F_2 \longrightarrow 2AuF_3$. **18.112** $[Fe^{2+}] = 0{,}0920$ *M*. $[Fe^{3+}] = 0{,}0680$ *M*. **18.114** $E^\circ = 1.09$ V. Kendiliğinden. **18.116** (a) Ni. (b)

Pb. (c) Zn. (d) Fe. **18.118** (a) Değişmez. (b) Değişmez. (c) Karesi katı olur. (d) İki katı olur. (e) İki katı olur. **18.120** Daha kuvvetlidir. **18.122** 4.4×10^2 atm. **18.124** (a) $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$ $(1/2)O_2 + 2e \longrightarrow O^{2-}$. 1.65 V. (b) 1.63 V. (c) 4.87×10^3 kJ/kg. (d) 62 L. **18.126** –3.05 V. **18.128** 1×10^{-14}. **18.130** (b) 104 A saat. H_2SO_4 derişimi azalmaya devam eder. (c) 2.01 V; -3.88×10^2 kJ/mol. **18.132** 217 dolar. **18.134** –0.037 V. **18.136** 2×10^{37}. **18.138** 5 mol ATP. **18.140** 2.87 V.

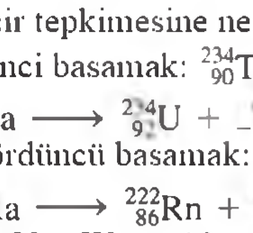
Bölüm 19

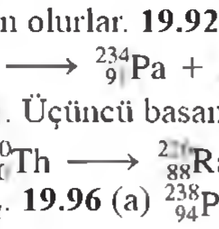
19.6 (Z,N,A) ${}^{4}_{2}\alpha$ bozunması: (–2, –2, –4). ${}^{0}_{-1}\beta$ bozunması: (+1, –1, 0). ${}^{0}_{+1}\beta$ bozunması: (–1, +1, 0). e yakalaması: (–1, +1, 0). **19.8** (a) ${}^{17}_{9}\beta$. (b) ${}^{40}_{20}$Ca (c) ${}^{4}_{2}\alpha$. (d) ${}^{1}_{0}n$. **19.16** (a) ${}^{9}_{3}$Li. (b) ${}^{25}_{11}$Na. (c) ${}^{48}_{21}$Sc. **19.18** (a) ${}^{17}_{10}$Ne. (b) ${}^{45}_{20}$Ca. (c) ${}^{92}_{43}$Tc. (d) ${}^{195}_{80}$Hg. (e) ${}^{242}_{96}$Cm. **19.20** 6×10^9 kg/s. **19.22** (a) 4.55×10^{-12} J; 1.14×10^{-12} J/nükleon. (b) 2.36×10^{-10} J; 1.28×10^{-12} J/nükleon. **19.26** 0.251 d^{-1}. 2.77 d. **19.28** 2.7 d. **19.30** ${}^{208}_{82}$Pb. **19.32** A: 0; B: 0.25 mol; C: 0; D: 0.75mole. **19.34** ${}^{224}_{88}$Ra. **19.38** (a) ${}^{80}_{34}$Se + ${}^{2}_{1}$H $\longrightarrow$ ${}^{1}_{1}$p + ${}^{81}_{35}$Se. (b) ${}^{9}_{4}$Be + ${}^{2}_{1}$H $\longrightarrow$ $2{}^{1}_{1}$p + ${}^{9}_{3}$Li. (c) ${}^{10}_{5}$B + ${}^{1}_{0}$n $\longrightarrow$ ${}^{4}_{2}\alpha$ + ${}^{7}_{3}$Li. . **19.40** ${}^{198}_{80}$Hg + ${}^{1}_{0}$n $\longrightarrow$ ${}^{198}_{79}$Au + ${}^{1}_{1}$p. **19.52** IO_3^- sadece IO_4^- den oluşur. **19.54** ^{59}Fe insan vücuduna verilir. Birkaç gün sonra kırmızı kan hücreleri izole edilir ve hemoglobin moleküllerinden gelen radyoaktivite izlenir. **19.56** (a) ${}^{59}_{25}$Mn $\longrightarrow$ ${}^{59}_{24}$Cr + ${}^{0}_{-1}\beta$ (b)Üç yarı ömür. **19.58** Nükleonlar için Pauli dışlama ilkesine benzer şekilde. **19.60** (a) 0.343 mCi. (b) ${}^{237}_{93}$Np $\longrightarrow$ ${}^{4}_{2}\alpha$ + ${}^{233}_{91}$Pa. **19.62** (a) 1.040×10^{-12} J/nükleon. (b) 1.111×10^{-12} J/nükleon. (c) 1.199×10^{-12} J/nükleon. (d) 1.410×10^{-12} J/nükleon. **19.64** ${}^{18}_{7}$N $\longrightarrow$ ${}^{18}_{8}$O + ${}^{0}_{-1}\beta$. **19.66** Radyoaktif yaş tayini. **19.68** (a) ${}^{209}_{83}$Bi + ${}^{4}_{2}\alpha$ $\longrightarrow$ ${}^{211}_{85}$At + $2{}^{1}_{0}$n. (b) ${}^{209}_{83}$Bi (α, 2n) ${}^{211}_{85}$At. **19.70** Güneş tanecikler üzerinde daha fazla çekim uygular. **19.72** 2.77×10^3 yıl. **19.74** (a) ${}^{40}_{19}$K $\longrightarrow$ ${}^{40}_{18}$Ar + ${}^{0}_{-1}\beta$. (b) 3.0×10^9 yıl. **19.76** (a) ^{90}Sr: 5.59×10^{-15} J; ^{90}Y : 2.84×10^{-13} J.(b) 0.024 mole. (c) 4.26×10^6 kJ. **19.78** 2.7×10^{14} I–131 atomu.**19.80** 5.9×10^{23}/mol. **19.82** Yer çekimi hariç hepsi. **19.84** U–238 ve Th–232. Uzun yarılanma ömrü. **19.86** 8.3×10^{-4} nm. **19.88** ${}^{3}_{1}$H. **19.90** Yansıyan nötronlar nükleer bir zincir tepkimesine neden olurlar. **19.92** 2.1×10^2 g/mol. **19.94** Birinci basamak: ${}^{234}_{90}$Th $\longrightarrow$ ${}^{234}_{91}$Pa + ${}^{0}_{-1}\beta$ İkinci basamak: ${}^{234}_{91}$Pa $\longrightarrow$ ${}^{234}_{92}$U + ${}^{0}_{-1}\beta$. Üçüncü basamak: ${}^{234}_{92}$U $\longrightarrow$ ${}^{230}_{90}$Th + ${}^{4}_{2}\alpha$. Dördüncü basamak: ${}^{230}_{90}$Th $\longrightarrow$ ${}^{226}_{88}$Ra + ${}^{4}_{2}\alpha$. Beşinci basamak: ${}^{226}_{88}$Ra $\longrightarrow$ ${}^{222}_{86}$Rn + ${}^{4}_{2}\alpha$. **19.96** (a) ${}^{238}_{94}$Pu $\longrightarrow$ ${}^{4}_{2}\alpha$ + ${}^{234}_{92}$U. (b) t = 0: 0.58 mW: t = 10 yıl: 0.53 mW. **19.98** 0.49 rem.**19.100** Zincir reaksiyonu sırasında elde edilen yüksek sıcaklık küçük ölçekli bir nükleer füzyona neden olur: ${}^{2}_{1}$H + ${}^{3}_{1}$H $\longrightarrow$ ${}^{4}_{2}$He + ${}^{1}_{0}$n Ek nötronlar daha kuvvetli bir fisyon bombasına neden olurlar. **19.102** 21.5 mL. **19.104** Hayır. Eşitlik (19.1)'e göre enerji ve kütle birbirine dönüşür. **19.106** (a) 1.69×10^{-12} J. (b) 1.23×10^{-12} J. Bir proton diğer protonların itmesinden etkileneceği için bir nötrondan daha düşük bir bağlanma enerjisine sahiptir.

Bölüm 20

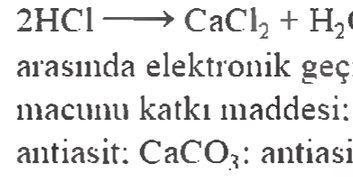
20.6 3.3×10^{-4} atm. **20.8** N_2: 3.96×10^{18} kg; O_2: 1.22×10^{18} kg; CO_2: 2.63×10^{15} kg. **20.12** 3.57×10^{-19} J. **20.22** 5.2×10^6 kg/gün. 5.6×10^{14} kJ. **20.24** Dalga boyu yeterince kısa değildir. **20.26** 434 nm. Her ikiside.

20.28





20.40 1.3×10^{10} kg. **20.42** Etan ve propan sera gazıdır. **20.50** 4.34. **20.58** 1.2×10^{-11} *M*/s. **20.60** (b). **20.66** %0.12. **20.68** Endotermik. **20.70** O_2. **20.72** 5.72. **20.74** 394 nm. **20.76** Yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. **20.78** Ağaç halkalarının boyutu CO_2 içeriği ile bağlantılıdır. Buz içerisindeki CO_2'in yaşı radyokarbon tarihleme yöntemi ile belirlenebilir. **20.80** 165 kJ/mol. **20.82** 5.1×10^{20} foton. **20.84** (a) 62.6 kJ/mol. (b) 38 dakika. **20.86** 5.6×10^{23}. **20.88**



Bölüm 21

21.12 111 saat. **21.14** Kok veya karbonmonoksit ile indirgenmenin ardından sülfür kavrulur. **21.16** (a) 8.9×10^{12} cm^3. (b) 4.0×10^8 kg. **21.18** Demirin elektrolitik olarak üretilmesine gerek yoktur. **21.28** (a) $2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$. (b) $2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$. (c) $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$. (d) $NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$. (e) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. (f) Tepkime gerçekleşmez. **21.30** 5.59 L. **21.34** İlk olarak $Mg(NO_3)_2$ oluşturmak üzere Mg ile HNO_3 tepkimeye girer. Isıtma sonucu, $2Mg(NO_3)_2 \longrightarrow 2MgO + 4NO_2 + O_2$. **21.36** Üçüncü elektron neon çekirdeğinden uzaklaştırılır. **21.38** Helyum dolu kabuk asal gaz dağılımına sahiptir. **21.40** (a) CaO. (b) $Ca(OH)_2$. (c) $Ca(OH)_2$'in sulu bir süspansiyonu. **21.44** 60.7 saat. **21.46** (a) 1.03 V. (b) 3.32×10^4 kJ/mol. **21.48** $4Al(NO_3)_3 \longrightarrow 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$. **21.50** Çünkü Al_2Cl_6, $AlCl_3$ oluşturmak üzere ayrışır. **21.52** sp^3'ten sp^2. **21.54** 65.4 g/mol. **21.56** Hayır. **21.58** (a) 1482 kJ/mol. (b) 3152.8 kJ/mol. **21.60** Magnezyum, magnezyum nitrür oluşturmak üzere azot ile tepkimeye girer. **21.62** (a) Suda Al^{3+} iyonları H^+ iyonlarını oluşturacak şekilde hidroliz olur. (b) $Al(OH)_3$ kuvvetli baz çözeltilerinde $Al(OH)_4^-$ oluşturmak üzere çözünür. **21.64** $CaO + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O$. **21.66** Birbirine yakın enerji seviyeleri arasında elektronik geçişler (görünür bölgede). **21.68** NaF: diş macunu katkı maddesi; Li_2CO_3: akıl hastalığı tedavisi; $Mg(OH)_2$: antiasit; $CaCO_3$: antiasit; $BaSO_4$: sindirim sistemi hastalıklarının X–ışını ile tanımlanmasında; $Al(OH)_2NaCO_3$: antiasit. **21.70** (i) Hem Li hem de Mg oksitleri oluşturur. (ii) Mg gibi, Li'da nitrür oluşturur. (iii) Li ve Mg'un karbonat, florür ve fosfat tuzlarının çözünürlüğü düşüktür. **21.72** Zn. **21.74** D < A < C < B. **21.76** 727 atm.

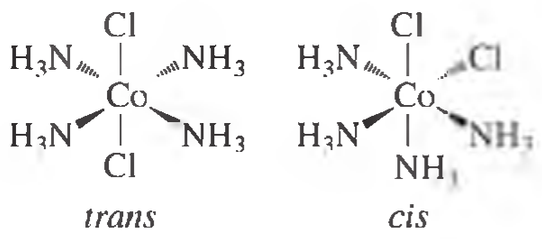
Bölüm 22

22.12 (a) Hidrojen hidrürleri oluşturmak üzere alkali metaller ile tepkimeye girer. (b) Hidrojen su oluşturmak üzere oksijen ile tepkimeye girer. **22.14** Hidrojeni diğer gazlardan ayırmak için paladyum metali kullanılır. **22.16** 11 kg. **22.18** (a) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$. (b) $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$. (c) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$. $LiH + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2$. **22.26** $C{\equiv}C^{2-}$ **22.28** (a) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$. (b) CO_2, $Ca(OH)_2$ çözeltisi ile tepkimeye girdiğinde beyaz bir çökelek ($CaCO_3$) oluşturur. **22.30** Isıtma sonucu bikarbonat iyonu ayrışır: $2HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O + CO_2$. Mg^{2+} iyonları $MgCO_3$ oluşturmak üzere CO_3^{2-} iyonları ile birleşir. **22.32** İlk olarak, $2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$. Daha sonra. $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3$. **22.34** Evet. **22.40** (a) $2NaNO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + O_2$. (b) $NaNO_3 + C \longrightarrow NaNO_2 + CO$. **22.42** $2NH_3 + CO_2 \longrightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$. Yüksek basınçta. **22.44** NH_3 ve HCl oluşturacak şekilde NH_4Cl ayrışır. **22.46** HNO_3'te N en yüksek (+5) yükseltgenme basamağındadır. **22.48** Avantajlı tepkime: $4Zn + NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$. **22.50** Doğrusal. **22.52** –1168 kJ/mol. **22.54** P_4. 125 g/mol. **22.56** $P_4O_{10} + 4HNO_3 \longrightarrow 2N_2O_5 + 4HPO_3$. 60.4 g. **22.58**

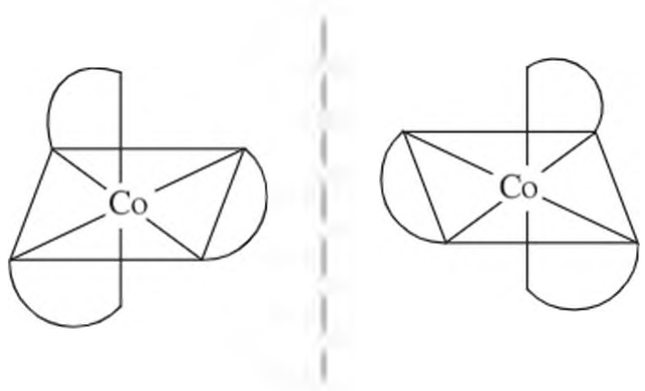
sp^3. **22.66** –198,3 kJ/mol. 6×10^{34}, 6×10^{34}. **22.68** 0; –1. **22.70** $4{,}4 \times 10^{11}$ mol; $1{,}4 \times 10^{13}$ g. **22.72** 79,1 g. **22.74** S atomu çevresindeki Cl, Br ve I atomları çok büyüktür. **22.76** 35 g. **22.78** $9H_2SO_4 + 8NaI \longrightarrow H_2S + 4I_2 + 4H_2O + 8NaHSO_4$. **22.82** $H_2SO_4 + NaCl \longrightarrow HCl + NaHSO_4$. HCl gazı uzaklaşacağı için denge sağa kayar. **22.84** 25,3 L. **22.86** Süfürik asit sodyum bromürü molekül broma yükseltger. **22.88** 2,81 L. **22.90** $I_2O_5 + 5CO \longrightarrow I_2 + 5CO_2$. C yükseltgenir; I indirgenir. **22.92** (a) $SiCl_4$. (b) F . (c) F. (d) CO_2. **22.94** Değişmez. **22.96** (a) $2Na + D_2O \longrightarrow 2NaOD + D_2$. (b) $2D_2O \longrightarrow 2D_2 + O_2$ (elektroliz). $D_2 + Cl_2 \longrightarrow 2DCl$. (c) $Mg_3N_2 + 6D_2O \longrightarrow 3Mg(OD)_2 + 2ND_3$. (d) $CaC_2 + 2D_2O \longrightarrow C_2D_2 + Ca(OD)_2$. (e) $Be_2C + 4D_2O \longrightarrow 2Be(OD)_2 + CD_4$. (f) $SO_3 + D_2O \longrightarrow D_2SO_4$. **22.98** (a) Yüksek basınçta su 100°C'nin üzerinde kaynar. (b) Bu yüzden su büyük miktardaki kükürt tortularını eritebilir. (c) Kükürt tortuları yapısal olarak zayıftır. Geleneksel madencilik tehlikeli olabilir. **22.100** C—D bağları daha yavaş bir hızda kırılır. **22.102** Moleküler oksijen güçlü bir yükseltgen türdür, glikoz gibi maddeler ile tepkimeye girerek büyüme ve yaşamsal fonksiyonlar için gerekli olan enerjinin açığa çıkmasını sağlar. Moleküler azot (azot azot üçlü bağını içeren) oda sıcaklığında çok aktif değildir. **22.104** 25°C: $9{,}61 \times 10^{22}$; 1000°C: 138. Yüksek sıcaklık CO oluşumunu sağlar. **22.106** 1.18.

Bölüm 23

23.12 (a) +3. (b) 6. (c) okzalat. **23.14** (a) Na: +1, Mo: +6. (b) Mg: +2, W: +6. (c) Fe: 0. **23.16** (a) *cis*– diklorobis(etilendiamin) kobalt(III). (b) pentaaminkloroplatin(IV) klorür. (c) pentaaminklorokobalt(III) klorür. **23.18** (a) $[Cr(en)_2Cl_2]^+$. (b) $Fe(CO)_5$. (c) $K_2[Cu(CN)_4]$. (d) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$. **23.24** (a) 2. (b) 2. **23.26** (a) İki geometrik izomer:



(b) iki optik izomer:

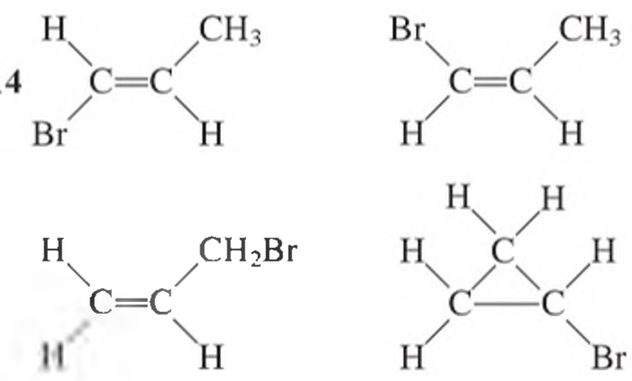


23.34 CN güçlü alan ligandıdır. UV bölgeye (mavi) yakın kısımda soğurma yapar bu yüzden sarı görünür. **23.36** (a) Turuncu. (b) 255 kJ/mol. **23.38** $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. 2 mol. **23.42** $^{14}CN^-$ ($NaCN^-$de) işaretlemesi kullanılır. **23.44** İlk olarak $Cu(CN)_2$ (beyaz) oluşur. Bu $Cu(CN)_4^{2-}$ olarak tekrar çözünür. **23.46** $1{,}4 \times 10^2$. **23.48** Mn^{3+}. Çünkü Cr^{3+} iyonunun $3d^3$ elektron dağılımı kararlıdır. **23.50** Ti: +3; Fe: +3. **23.52** Her bir hemoglobin molekülü dört Fe atomu içerir. $1{,}6 \times 10^4$ g/mol. **23.54** (a) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. (b) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$. (c) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Aynı molar derişimdeki NaCl, $MgCl_2$ ve $FeCl_3$ çözeltilerinin elektriksel iletkenliği ile karşılaştırılır. **23.56** $-1{,}8 \times 10^2$ kJ/mol; 6×10^{30}. **23.58** Demir daha bol bulunur. **23.60** Oksihemoglabin düşük spinlidir ve bu yüzden yüksek enerjili ışığa absorplar. **23.62** Fe^{2+}, Cu^{2+} ve Co^{2+} haricinde hepsi. Renksiz iyonlar d^0 ve d^{10} elektron dağılımına sahiptir. **23.64** Dipol moment ölçümü. **23.66** EDTA büyüme için gerekli olan metal iyonlarını (Ca^{2+}, Mg^{2+}) komplekse alır. **23.68** 3. **23.70** 1.0×10^{-18} *M*. **23.72** $2{,}2 \times 10^{-20}$ *M*. **23.74** (a) $2{,}7 \times 10^6$. (b) Cu^+ iyonları çözeltide kararsızdır. **23.76** (a) Cu^{+1} kolaylıkla indirgenebildiği için çözeltide kararsızdır. (b) Potasyumhekzaflorokuprat(III). Oktahedral. Paramanyetik. (c) Diamanyetik.

Bölüm 24

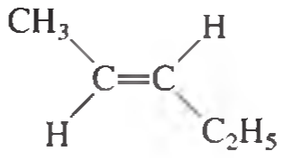
24.12 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$. $CH_3CH_2CH_2CHClCH_3$. $CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$.

24.14

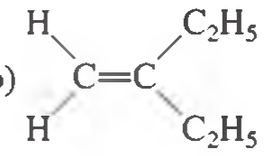


24.16 (a) Alken veya sikloalkan. (b) Alkin. (c) Alkan. (d) (a)'daki gibi. (e) Alkin. **24.18** Hayır, çok gergindir. **24.20** (a) alkan ve (b) alkendir. Sadece bir alken hidrojen halojenür ve hidrojen ile tepkimeye girebilir. **24.22** –630,8 kJ/mol. **24.24** (a) *cis*–1,2–diklorosiklopropan. (b) *trans*–1,2–diklorosiklopropan. **24.26** (a) 2–metilpentan. (b) 2,3,4–trimetilheksan. (c) 3–etilheksan. (d) 3–metil–1,4–pentadiene. (e) 2–pentin. (f) 3–fenil–1–penten.

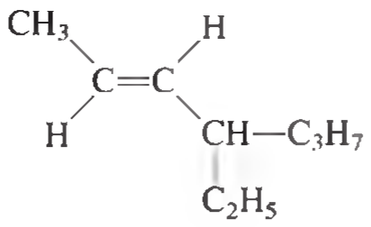
24.28 (a)



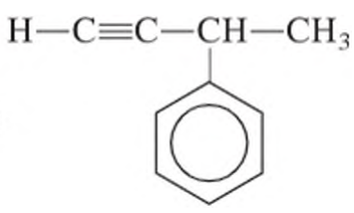
(b)



(c)

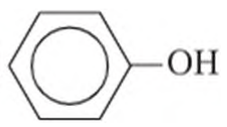


(d)

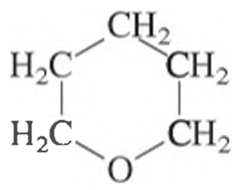


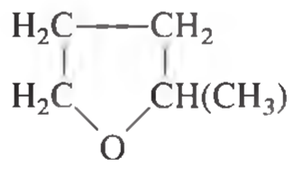
24.32 (a) 1,3–dikloro–4–metilbenzen. (b) 2–etil–1,4–dinitrobenzen. (c) 1,2,4,5–tetrametilbenzen. **24.36** (a) Eter. (b) Amin. (c) Aldehit. (d) Keton. (e) Karboksilik asit. (f) Alkol. (g) Amino asit. **24.38** $HCOOH + CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3 + H_2O$. Metil format. **24.40** $(CH_3)_2CH-O-CH_3$. **24.42** (a) Keton. (b) Ester. (c) Eter. **24.44** –174 kJ/mol. **24.46** (a), (c), (d), (f). **24.48** (a) İspirto. (b) Sirke. (c) Güve topları. (d) Organik sentez. (e) Organik sentez. (f) Antifriz. (g) Doğal gaz. (h) Sentetik polimer. **24.50** (a) 3. (b) 16. (c) 6. **24.52** (a) C: 15,81 mg, H: 1,33 mg, O: 3,49 mg. (b) C_6H_6O.

(c) Fenol



24.54 Basit ve molekül formülü: $C_5H_{10}O$. 88,7 g/mol.





$CH_2=CH-CH_2-O-CH_2-CH_3$. **24.56** (a) C atomları metil grubu, amino grubu ve H atomuna bağlıdır. (b) C atomu Br'a bağlıdır. **24.58** CH_3CH_2CHO. **24.60** (a) Alkol. (b) Eter. (c) Aldehit. (d) Karboksilik asit. (e) Amin. **24.62** Limon suyundaki asitler aminleri çok düşük buhar basıncına sahip olan amonyum tuzlarına dönüştürürler. **24.64** Metan (CH_4), etanol (C_2H_5OH), metanol (CH_3OH), isopropanol (C_3H_7OH), etilen glikol (CH_2OHCH_2OH), naftalin ($C_{10}H_8$), asetik asit (CH_3COOH). **24.66** (a) 1. (b) 2. (c) 5. **24.68** Br_2, CH_3Br ve HBr oluşturmak üzere CH_4 ile tepkimeye giren Br atomlarına ayrışır.

24.70 (a) $CH_3-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$. Ürün kiraldir.

(b) Ürün rasemik karışımdır.

24.72 $CH_3CH_2CH_2OH$ veya $CH_3-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}-CH_3$ **24.74** (a) Gliserol ve karboksilik asit arasındaki tepkime (bir ester oluşumu). (b) Katı veya sıvı yağ (alıştırmada gösterilen) + NaOH ⟶ Gliserol + $3RCOO^-Na^+$ (sabun). (c) C = C bağına sahip moleküllerin erime noktaları düşüktür. (d) H_2 gazı ile homojen veya heterojen katalizör. (e) 123.

Bölüm 25

25.8 $-(CH_2-CHCl-CH_2-CCl_2)-$ **25.10** Stiren monomerlerini içeren ek bir tepkime ile. **25.12** (a) $CH_2=CH-CH=CH_2$. (b) $HO_2C(CH_2)_6NH_2$. **25.22** 35 °C'de enzim bozulmaya başlar. **25.28** Proteinler 20 amino asitten oluşur. Nükleik asitler sadece dört yapı taşından oluşur (Purinler, pirimidinler, şeker, fosfat grubu). **25.30** C–G baz çiftleri üç hidrojen bağına ve daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler ve A–T baz çifti iki hidrojen bağına sahiptir. **25.32** Bacak kasları aktiftir, yüksek metabolik hıza ve bu nedenle de yüksek miyoglobin içeriğine sahiptirler. Miyoglobindeki demir içeriği etin koyu renkli olmasına neden olur. **25.34** Böceklerin kanında hemoglobin bulunmaz. Olası olmamakla birlikte insan boyutunda bir böcek metabolizması için yeterli oksijeni difüzyon yolu ile alabilir. **25.36** Her bir hemoglobin molekülünde 4 Fe atomu vardır. 1.6×10^4 g/mol. **25.38** Çoğunlukla dağılma kuvvetleri. **25.40** Gly–Ala–Phe–Glu–His–Gly–Ala–Leu–Val. **25.42** Hayır. Enzimler bir bileşiğin iki optik izomerinden sadece birisi üzerinde etkilidirler. **25.44** 315 K. **25.46** Hidrojen bağı. **25.48** (a) –COOH grubu.(b) pH = 1.0: Valin tamamen protonlanmış haldedir. pH = 7.0: Sadece –COOH grubu iyonlaşır. pH = 12.0: Her iki grupta iyonlaşır. (c) 5.97. **25.50** (a) $\bar{M}_n$ = 3,6 kg/mol; $\bar{M}_w$ = 4,3 kg/mol. (b) $\bar{M}_n$ = 5 kg/mol; $\bar{M}_w$ = 5 kg/mol. (c) $\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ değerlerinin birbirine yakın olması polimerin boyut dağılımının küçük bir aralıkta olduğunu gösterir. (d) Hemoglobin molekülündeki dört altbirim çözeltide ayrışır ve mol kütlesinde bir dağılıma neden olur. Miyoglobin ve sitokrom c'de alt birim yoktur, bu yüzden mol kütlesinde bir dağılım gözlenmez.

Fotoğraflar

İçindekiler

sayfa v: © Robert R. Johnson, Institute for Computational Molecular Science, Temple University; sayfa vi (üstteki): © Mary Evans/ Photo Researchers; sayfa vi (alttaki): © Royalty-Free/ Corbis; sayfa vii (üstteki): © National Oceanic and Atmospheric Administration/Department of Commerce.; sayfa vii (alttaki): © NASA; sayfa viii (üstteki): © Sandia National Laboratories; sayfa viii (alttaki): © Michael Freeman/Corbis Images; sayfa ix (üstteki): © Mohd Abubakr; sayfa ix (alttaki): From G.N. Lewis, Valence, Dover Publications, Inc., New York 1966; sayfa x (üstteki): Courtesy Aneel Aggarwal, Ph.D., and Stephen C. Harrison, Department of Biochemistry and Molecular Biology, Harvard University, from A.K. Aggarwal., et al., Recognition of a DNA operator by the repressor of sayfa 434: A view at high resolution. Science 242, (11 November 1988) sayfa 899–907. © AAAS; sayfa x (alttaki): © Bryan & Cherry Alexander/Photo Researchers; sayfa xi: © Richard Megna/Fundamental Photographs; sayfa xii (üstteki): © U.S. Marine Corps photo by Lance Cpl. Ronald Stauffer; sayfa xii (ortadaki): © Michel Gangne/AFP/Getty Images; sayfa xii (alttaki): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Amy Mendelson, Photographer; sayfa xiii: © Allan Morgan/PhotoLibrary; sayfa xiv (üstteki): © Car Culture/Corbis; sayfa xiv (alttaki): © Bettmann/Corbis; sayfa xv (üstteki): © CERN/ Fabienne Marcastel; sayfa xv (alttaki): © Corbis/ Vol. 188; sayfa xvi (üstteki): © James L. Dye; sayfa xvi (alttaki): © NASA ; sayfa xvii (üstteki): © J.D. Barrie and C.H. Barrie, Jr.; sayfa xvii (alttaki): © Jean Miele/Corbis; sayfa xviii: Image courtesy of the Michigan Nonotechnology Institute for Medicine and Biological Sciences

Bölüm 1

Opener: © Robert R. Johnson, Institute for Computational Molecular Science, Temple University; Resim 1.1a: © Jean Claude Revy/ Phototake; Resim 1.1b: © T.J. Florian/ Rainbow; Resim 1.1c: © David Parker/ Seagate/Photo Researchers; Resim 1.1d: Courtesy, Dr. Milt Gordon; Resim 1.2: © B.A.E. Inc./Alamy Images; sayfa 6: © NASA; Resim 1.4a-b: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 1.7: © Fritz Goro/ Time & Life Pictures/ Getty Images; sayfa 11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 13: © NASA; Resim 1.9: BIPM, International Bureau of Weights and Measures/Bureau International des Poids et Mesures, www.bipm.org; sayfa 15 (üstteki): © Comstock; sayfa 15 (alttaki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; sayfa 16: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 17: © NASA/JPL; Resim 1.12: Courtesy of Mettler; sayfa 25: © Leonard Lessin/Photo Researchers; sayfa 27: © Charles D. Winter/Photo Researchers; sayfa 35: © Manuel A. Palacios and Pavel Anzenbacher; sayfa 36: © Chris Butler/Science Photo Library/Photo Researchers

Bölüm 2

Opener: © Mary Evans/Photo Researchers; Resim 2.4a-c: © The McGraw-Hill Companies, Inc./Charles D. Winters/Timeframe Photography, Inc.; sayfa 45: © The Image Bank/Getty Images; sayfa 54: © Andrew Lambert/Photo Researchers; Resim 2.13c: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 55, 57: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 2.16: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 74: Vilas Ganpat Pol. izni ile yayımlamaktadır. Geridönüşüm: atık plastiklerin paramagnetik, iletken, katı, saf karbon mikrokürelere dönüşümü. Environ. Sci. Technol. 2010, 44, 4753–4759. Resim. 3A. © 2010 American Chemical Society

Bölüm 3

Opener: © Royalty-Free/Corbis; sayfa 77: © Andrew Popper/Picture Group; Resim 3.1: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Stephen Frisch, Photographer; sayfa 79: Courtesy National Scientific Balloon Facility/Palestine, Texas; sayfa 80: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 81: © L.V. Bergman/The Bergman Collection; sayfa 82: © Steve Allen/ Getty Images; sayfa 83: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 87: © Wards Natural Science; sayfa 93: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; sayfa 94: Courtesy of Scott MacLaren, Center for Microanalysis of Materials, University of Illinois at Urbana- Champaign; sayfa 98: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; sayfa 104: © PhotoLink/Photodisc/Getty Images; sayfa 105: © Grant Heilman/Grant Heilman Photography

Bölüm 4

Opener: © National Oceanic and Atmospheric Administration/Department of Commerce; Resim 4.1a-c: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 4.3: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Charles Winter, Photographer; Resim 4.4: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 4.5: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Charles Winter, Photographer; sayfa 124: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 126: © Sheila Terry/ Photo Researchers; Resim 4.6, sayfa 129, Resim 4.9, Resim 4.10 (her ikisi de), Resim 4.12a: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 4.12b: © E.R. Degginger/Degginger Photography; Resim 4.12c: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 4.13a: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Charles Winter, Photographer; Resim 4.13b, 4.14a-b: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 4.15a-c: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Stephen Frisch, Photographer; Resim 4.17: © Mula & Haramaty/Phototake; sayfa 144: © Jim Varney/Photo Researchers; sayfa 146, 147, Resim 4.20a-c, sayfa 152 (tümü), Resim 4.22, sayfa 155: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 156: © Courtesy Dow Chemical USA; sayfa 168: © Aronson Photo/Stock Boston; sayfa 171: © Dirck Halstead

Bölüm 5

Opener: © NASA; sayfa 174, Resim 5.11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 187: Courtesy National Scientific Balloon Facility/Palestine, Texas; sayfa 188: © Mark Antman/The Image Works; sayfa 193: © E.R. Degginger/ Degginger Photography; sayfa 194: © Courtesy General Motors; sayfa 195: © Fred J. Maroon/Photo Researchers; sayfa 201: © Royalty-Free/Corbis; sayfa 207: © NASA; sayfa 208: © Carl. E. Wieman/ University of Colorado, Boulder; Resim 5.20: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 5.173: Courtesy Sechrist Industries, Inc.; sayfa 229 (her ikisi de): © Roger Ressmeyer/Corbis

Bölüm 6

Opener: © Sandia National Laboratories; sayfa 231: © Jacques Jangoux/Photo Researchers; sayfa 232: © Edward Kinsman/Photo Researchers; sayfa 233: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Charles Winter, Photographer; Resim 6.2: © UPI/Corbis; sayfa 235: © 1994 Richard Megna, Fundamental Photographs, NYC; sayfa 240: © Grafton Smith Photography;

sayfa 243: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; sayfa 245 © Richard Megna/Fundamental Photographs, New York; sayfa 246: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; sayfa 251: From Wouter D. Van Marken Lichtenbelt, et al. (2009) Cold-Activated Brown Adipose Tissue in Healthy Men. N Engl J Med 2009; 360:1500–1508. April 9, 2009; sayfa 254 (üstteki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 254 (alttaki): © JewelryStock/Alamy; sayfa 256: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 257: © Courtesy of T. Eisner and Daniel Aneshansley/Cornell University; sayfa 259 (üstteki): © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 259 (alttaki): © Orgo-Thermite; Resim 6.127: © The McGraw-Hill Companies, Inc./Mark Dierker, photographer; sayfa 275: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

Bölüm 7

Opener: © Michael Freeman/Corbis Images; Resim 7.1: © Tsuneo Nakamura/Photolibrary; Resim 7.4: © 1994 B.S.I.P./Custom Medical Stock Photo; sayfa 284: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; Resim 7.7: © Joel Gordon 1979; Resim 7.8: Courtesy Sargent-Welch; sayfa 291: © Professor Ahmed H. Zewail/California Institute of Technology, Dept. of Chemistry; Resim 7.14a-c: © Educational Development Center; sayfa 294 (soldaki): © Dr. Stanley Flegler/Visuals Unlimited; sayfa 294 (sağdaki): © IBM San Jose Research Laboratory; sayfa 314: Courtesy, Prof. Dr. Horst Weller, University of Hamburg, Institute of Physical Chemistry; sayfa 315: From Michalet, Xavier, et.al. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. Science 28 (January 2005) Vol. 307 no. 5709 pp. 538–544, Resim. 4A. © AAAS; sayfa 327: © Jay M. Pasachoff and the Williams College Eclipse Expedition

Bölüm 8

Opener: © Mohd Abubakr; sayfa 329: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Charles Winter, Photographer; Resim 8.10(Na): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.10(Mg), (Al), (S8): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.10(Si): © Frank Wing/Stock Boston; Resim 8.10(P4): © Albert Fenn/ Getty Images; Resim 8.10(Cl2), (Ar): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.14(Li), (Na): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.14(K): © Albert Fenn/Getty Images; Resim 8.14(Rb), (Cs): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.15(Be), (Mg), (Ca), (Sr), (Ba): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.15(Ra): Courtesy, Fred Bayer. Image from www.bayerf.de/pse; Resim 8.16(Ga): © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Charles Winter, Photographer; Resim 8.16(B), (Al), (In): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.17(Grafit): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.17(Elmas): © JewelryStock/Alamy; Resim 8.17(Si): © Frank Wing/Stock Boston; Resim 8.17(Ge): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.17(Sn): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.17(Pb): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.18(P): © Albert Fenn/Getty Images; Resim 8.18(As), (Sb), (Bi): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.18(N2): © Charles D. Winter/Photo Researchers; Resim 8.19(S8), (Se8): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.19(Te): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.20: © Joel Gordon 1979; Resim 8.21 (tümü): © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 8.22a-b: © Neil Bartlett; Resim 8.23: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 360: © Culver Pictures

Bölüm 9

Opener: © G.N Lewis/Dover Publications; sayfa 372: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 373: © Wards Natural Science; sayfa 378 (soldaki): © AP Images/Eckehard Schulz; sayfa 378 (sağdaki): © Liane Enkelis/Stock Boston; sayfa 389: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; sayfa 392: © Courtesy of James O. Schreck, Professor of Chemistry/University of Northern Colorado; sayfa 399: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

Bölüm 10

Opener: Courtesy Aneel Aggarwal, Ph.D., and Stephen C. Harrison, Department of Biochemistry and Molecular Biology, Harvard University, from A.K. Aggarwal., et al., Recognition of a DNA operator by the repressor of sayfa 434: A view at high resolution. Science 242, (11 November 1988) pp. 899–907. © AAAS; Resim 10.21: © Donald Clegg; sayfa 456: © F. Stuart Westmorland/Photo Researchers; sayfa 457: © Luican, Adina, Guohong, Li and Andrei, Eva Y. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of graphene layers on graphite. Solid State Communications. 149 (2009) 1151–1156. Resim 1C

Bölüm 11

Opener: © Bryan & Cherry Alexander/Photo Researchers; Resim 11.9: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 475 (üstteki): © Hermann Eisenbeiss/Photo Researchers; Resim 11.11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 479: © Alan Carey/ The Image Works; sayfa 483: © Tony Mendoza/ Stock Boston; sayfa 488: © Byron Quintard/Jacqueline McBride/Lawrence Livermore National Labs; sayfa 490: © Courtesy of Edmund Catalogs; sayfa 491: © Courtesy Railway Technical Research Institute, Tokyo, Japan; sayfa 492 (üstteki): © Grant Heilman/Grant Heilman Photography; sayfa 492 (alttaki): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; sayfa 494: © Christie's Images/Corbis Images; Resim 11.37a-d: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 504: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 11.42: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 507: © Neal Preston/ Corbis; sayfa 509 (soldaki): © Andrew McClenaghan/Science Photo Library/Photo Researchers; sayfa 509 (sağdaki): © E.R. Degginger/Degginger Photography; 518 (soldaki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; 518 (sağdaki): © AFP Photo/Tony Ranze/Getty Images

Bölüm 12

Opener: © Richard Megna/Fundamental Photographs; Resim 12.1 (tümü), sayfa 532:© McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; sayfa 533: Bill Evans, U.S. Geological Survey; sayfa 539: © Hank Morgan/Photo Researchers; sayfa 540: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 12.3 (tümü): © David Phillips/Photo Researchers; sayfa 543: © John Mead/Photo Researchers; sayfa 548: © Beranger/ Photo Take; Resim 12.15: © Paul Weller; Resim 12.16: © Royalty-Free/Corbis; sayfa 557 (her ikisi): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 562: © Michael Newman/PhotoEdit

Bölüm 13

Opener: © U.S. Marine Corps photo by Lance Cpl. Ronald Stauffer; Resim 13.3, 13.7: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 579: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 588: © Francois Lochon/ Gamma Press; Resim 13.21: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 13.25: © Courtesy of Jason Matthey; Resim 13.27: © General Motors Corp. Used with Permission, GM Media Archives

Bölüm 14

Opener: © Michel Gangne/AFP/Getty Images; sayfa 624 (üstteki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 624 (alttaki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 632: © Collection Varin-Visage/Photo Researchers; Resim 14.7, 14.10a-b, 14.11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 653: © Barry Bishop/National Geographic Image Collection

Bölüm 15

Opener: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Amy Mendelson, Photographer; Resim 15.2: © McGraw-Hill Higher Education Inc./

Ken Karp, Photographer; sayfa 676 © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; Resim 15.9 (her ikisi de): © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 15.10: © Michael Melford; Resim 15.11, sayfa 709: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 721: © Kristen Brochmann/Fundamental Photographs

Bölüm 16

Opener: © Allan Morgan/Peter Arnold/ PhotoLibrary; p. 726: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Şekils 16.1, 16.3: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; p. 734: © Professors P.P.Botta and S. Correr/ Science Picture Library/Photo Researchers; Şekil 16.8: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; p. 744: © CNRI/SPL/Science Source/Photo Researchers; p. 747: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; p. 748 (both): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; p. 750: © Runk/Schoenberger/Grant Heilman Photography; pp. 752, 755: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Şekils 16.10–16.12: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; p. 762 (top left): © Jody Dole/Getty Images; p. 762 (top right): © Scientific American, March 1970, Vol. 222, No. 3, p. 88. Photo by A.R. Terepka; Şekil 16.13: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; p. 777 (both): © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer

Bölüm 17

Opener: © Car Culture/Corbis; sayfa 780: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 782: © Matthias K. Gebbert/University of Maryland, Baltimore County/Dept. of Mathematics and Statistics; sayfa 785: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 791: United States Postal Service; sayfa 795: © National Lime Association; sayfa 797: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim ROC17B: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

Bölüm 18

Opener: © Bettmann/Corbis; Resim 18.2: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 837: © AP/Wide World Photos; Resim 18.12: © NASA; sayfa 839: © Derek Lovely; Resim 18.3a: © E.R. Degginger/Degginger Photography; Resim 18.3b: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 18.3c: © Donald Dietz/Stock Boston; Resim 18.15: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 18.18: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Stephen Frisch, Photographer; sayfa 856, 859, 862 (her ikisi de): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

Bölüm 19

Opener: © CERN/Fabienne Marcastel; sayfa 875: © Medi-Mation Ltd./Photo Researchers; Resim 19.5: © Lawrence Berkeley National Laboratory; Resim 19.11: © Toby Talbot/ AP Images; Resim 19.12: © Marvin Lazarus/ Photo Researchers; Resim 19.13: © Los Alamos National Laboratories; sayfa 884: From Meshik, A.P., et. al. The Workings of an Ancient Nuclear Reactor. Scientific American. November 2005: 293(5). Sayfa 82-83'de görülen fotoğraf. Photo by François Gauthier- Lafaye; sayfa 885 (üstteki): © U.S. Department of Energy/Photo Researchers; sayfa 885 (alttaki): © NASA; Resim 19.15: © Lawrence Livermore National Labs; Resim 19.16: © U.S. Navy Photo/ Department of Defense; Resim 19.17 (her ikisi de): © SIU/Visuals Unlimited; sayfa 889: © Alexander Tsiaras/Photo Researchers; sayfa 892: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; sayfa 893: Courtesy Prof. Otto K. Harling, Dr. Peter J. Binns, Dr. Kent J. Riley, MIT/ Harvard BNCT Group; sayfa 901: Christ and His Disciples at Emmaus by Han van Meegeren/Museum Boijmans Van Beuningen, Rotterdam

Bölüm 20

Opener: © Corbis/Vol. 188; Resim 20.4: © E.R. Degginger/Degginger Photography; Resim 20.5: © NASA; Resim 20.8: NOAA; Resim 20.9: © NASA; Resim 20.10: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 913: © Roger Ressmeyer/Corbis Images; Resim 20.20 (soldaki): © NYC Parks Photo Archive/Fundamental Photographs; Resim 20.20 (sağdaki): © Kristen Brochmann/ Fundamental Photographs; Resim 20.21: © National Atmospheric Deposition Program; Resim 20.23: © Owen Franken; sayfa 921: © James A. Sugar/Corbis Images; sayfa 923: © Barth Falkenberg/Stock Boston; Resim 20.25: © Stan Ries/Photolibrary; Resim 20.26: Map produced by Lawrence Berkeley National Laboratory; Resim 20.28: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

Bölüm 21

Opener: © James L. Dye; Resim 21.2: © Lamont-Doherty/Dr. Bruce Heezen; Resim 21.5: © Jeff Smith; Resim 21.7: Courtesy, Copper Development Association; Resim 21.13: © Wards Natural Science; Resim 21.14: © Aronson Photo/Stock Boston; Resim 21.15: © Wards Natural Science; Resim 21.16: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 21.17: © Wards Natural Science; Resim 21.19: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 952 (her ikisi de): © Courtesy of Aluminum Company of America

Bölüm 22

Opener: © NASA; sayfa 963: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 22.5: © Courtesy General Electric Research and Development Center; Resim 22.6: © David Tejada/ Tejada Photography, Inc.; sayfa 968: © Jeff Smith; Resim 22.7: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 22.8: © O'Keefe/PhotoLink/Photodisc/ Getty Images; sayfa 976 (soldaki): © Bob Daemmrich/Daemmrich Photography; sayfa 976 (sağdaki): © Jeff Roberson; sayfa 979: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 22.14: © L.V. Bergman/The Bergman Collection; sayfa 983: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 22.18: © Charles Beck/Vulcan Materials Company; Resim 22.20: © Jim Brandenburg

Bölüm 23

Opener: © J.D. Barrie and C. H. Barrie, Jr.; Resim 23.4: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 23.4(Cu): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 23.5-23.6: © Wards Natural Science; sayfa 1008: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 23.15: © Joel Gordon 1979; Resim 23.20: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; sayfa 1020 (üstteki): Courtesy of the author; sayfa 1020 (alttaki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer

Bölüm 24

Opener: © Jean Miele/Corbis; sayfa 1029: © J. H. Robinson/Photo Researchers; sayfa 1038: © Steve Gschmeissner/SPL/Photo Researchers; sayfa 1039: © E.R. Degginger/ Degginger Photography; sayfa 1040: © Laura Stern & John Pinston, Courtesy of Laura Stern/U.S. Geological Survey; sayfa 1041: © IBM Corporation-Almaden Research Center; sayfa 1045, 1047: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 1049: © Biophoto/Photo Researchers; sayfa 1050: © Courtesy of American Petroleum Institute; sayfa 1058: © AP/Wide World Photos; sayfa 1059: © Ed Bock/Corbis Images

Bölüm 25

Opener: Image courtesy of the Michigan Nanotechnology Institute for Medicine and Biological Sciences; sayfa 1062 (üstteki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 25.2: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Ken Karp, Photographer; Resim 25.4: © Charles Weckler/Image Bank/Getty Images; Resim 25.7: E. R. Degginger/ Degginger Photography; sayfa 1066: © Richard Hutchings/Photo Researchers; sayfa 1076: © Lawrence Berkeley Laboratory

Dizin

A

Açık sistem, 232
Açısal momentum kuantum sayısı (l), 298
Adenin, 804, 1075
Adenozin difosfat (ADP), 804
Adenozin trifosfat (ATP), 804
Adezyon, 475
Adipik asit, 1065
Adyabatik süreç, 240
Adlandırma
  alkanların, 66, 1036
  alkenlerin, 1036
  alkinlerin, 1039
  anorganik bileşiklerin, 56, 61
  anyonların, 57 (çizelge), 1006 (çizelge)
  aromatik bileşiklerin, 1041
  asitlerin, 56
  asitlerin ve eşlenik bazlarının, 677 (çizelge)
  basit asitlerin, 62 (çizelge)
  bazların, 64
  hidratların, 64
  katyonların, 58 (çizelge)
  koordinasyon bileşiklerinin, 1005
  molekül bileşiklerinin, 59, 61
  oksianyonların, 63 (çizelge)
  oksiasitlerin, 63 (çizelge)
  yaygın bileşiklerin, 65 (çizelge)
Aerosoller, 549, 912, 923
Ağır su. Bak. Döteryum oksit
Ağır su reaktörü, 882
Ağırlık, 13
  atom. Bak. Atom kütlesi
  molekül. Bak. Molekül kütlesi
  yüzde, bileşim. Bak. Kütlece yüzde bileşim
AIDS, 457
Akış, 936
Akiral moleküller, 1009
Akseptör (alıcı) safsızlık, 943
Aktif bölge, 607
Aktifleşme enerjisi (E_a), 591, 1017
Aktifleşmiş kompleks, 591
Aktiflik, 629, 673
Aktinit serileri, 313
Alaşımlar, 934
Alçıtaşı ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), 949, 980
Aldehitler, 1046
Alev testi, 764
Alfa (α) ışınları. Bak. Alfa parçacıkları
Alfa (α) parçacıkları, 43
Alfa sarmal, 1071
Alifatik alkoller, 1044
Alifatik hidrokarbonlar, Bak. Alkanlar
Alkali metal hidroksitleri, 676, 947
Alkali metal(ler), 50, 351, 944
  elektronegatifliği, 944
  grup eğilimleri, 351
  iyonlaşma enerjisi, 944
  madeni para metalleriyle karşılaştırma, 358
  oksijen ile tepkimeleri, 351, 945
  özellikleri, 351, 944
Alkanlar (alifatik hidrokarbonlar), 65, 1029
  adlandırılması, 1030
  sübstitüe alkanların optikçe izomerliği, 1034
  tepkimeleri, 1033
Alkanların halojenlenmesi, 1033
Alkenler (olefinler), 1035
  adlandırılması, 1036
  geometrik izomerliği, 1037
  özellikleri ve tepkimeleri, 1036
Alkil grubu, 1031
Alkil halojenürler, 1034
Alkinler, 1039
Alkol dehidrogenaz, 608, 1044
Alkol(ler), 1044
  bozunması, 1045
  kondenzasyon tepkimeleri, 1045
  yükseltgenmesi, 1044
Alkolmetre, 144
Allotroplar, 52, 254
  fosfor, 972
  kalay, 494
  karbon, 52, 254, 456, 965
  kükürt, 981
  oksijen, 52, 977
Alt birimler, 1018, 1071
Altın
  ekstraksiyonu, 967
  iyonlaşma enerjisi, 358
  yükseltgenmesi, 972
Altkabuk, 298
Altkritik kütle, 880
Aluminyum, 353, 950
  geri kazanımı, 952
  metalürjisi, 950
Aluminyum hidroksit [$Al(OH)_3$], 705, 952
Aluminyum hidrür (AlH_3), 952, 961
Aluminyum klorür ($AlCl_3$), 701, 951
Aluminyum oksit (Al_2O_3), 353, 950
Aluminyum sülfat [$Al_2(SO_4)_3$], 720
Amalgamlar, 848, 934
Ametal, 48, 958
Ametal elementler, 48, 958
Ametal oksitler, 358, 977
Amfoter hidroksit, 705, 763
Amfoter oksitler, 359, 704
Aminler, 1048
Amino asitler, 1067, 1068 (çizelge)
Aminobenzen (anilin), 1048
Amit grubu, 1070
Amit iyonu, 677, 970
Amonyak (NH_3), 970
  baz olarak, 129
  çözücü olarak, 946
  çözünürlüğü, 532
  gübrelerde, 105
  hazırlanması, 603, 654
  iyon çarpımı, 970
  iyonlaşma sabiti, 687
  Lewis bazı olarak, 706
  molekül şekli, 420, 435
Amonyum iyonu, 56, 129
Amonyum klorür (NH_4Cl), 700
Amonyum nitrat (NH_4NO_3), 105, 976
Amorf katılar, 494
Amper (A), 847
Anaerobik organizma, 1029
Anahtar kilit kuramı, 607
Analitik kimya. Bak. Kimyasal analizler
Angstrom (Å), 44
Anilin (aminobenzen), 1048
Anlamlı sayılar, 19, 674, E-13
Anlık hız, 567
Anot, 41, 818
  kurban, 843
Antasitler, 708
Antifriz, 540
Antitümör ajanlar, 1020
Anyonlar, 51
  adlandırılması, 58, 1006
  elektron dağılımı, 335
  hidrolizi, 699
  metal iyonu içeren, 1006
  yarıçapı, 339
Apolar molekül, 426
Araürünler, 596
Argon, 357, 360
Aristotle, 39
Aromatik hidrokarbonlar, 1041
  adlandırılması, 1041
  özellikleri ve tepkimeleri, 1042
Arrhenius asit-baz kuramı, 127
Arrhenius eşitliği, 591
Arrhenius, Svante, 127
Arsenik, 170, 1085
Asetaldehit (CH_3CHO), 1046
Asetik asit (CH_3COOH), 121, 669, 736, 1045
  iyonlaşma sabiti, 680
  titrasyonu, 736
Asetik asit -sodyum asetat sistemi, 723, 727
Asetil klorür (CH_3COCl), 1047
Asetil salisilik asit (aspirin), 680, 709
Asetilen (C_2H_2), 1039
  bağlanma, 381, 443
  özellikleri ve tepkimeleri, 1039
Aseton (CH_3COCH_3), 1046
Asidik oksitler, 359, 704
Asit iyonlaşma sabitleri (Ka), 680
  baz iyonlaşma sabitleri ile arasındaki ilişki, 689
  iki protonlu ve çok protonlu asitler, 692
  tek protonlu asitler, 680
Asit kağıdı (Turnusol), 720
Asit kuvveti, 675, 694
Asit yağmuru, 704, 918
Asit-baz indikatörleri, 152, 741, 743 (çizelge)
Asit-baz kuramı
  Arrhenius, 127
  Brønsted, 127
  Lewis, 706
Asit-baz özellikleri, 127
  hidroksitlerin, 705
  oksitlerin, 704
  suyun, 670
  tuz çözeltilerinin, 698
Asit-baz tepkimeleri, 130, 151, 732
Asit-baz titrasyonları, 151, 732
Asit(ler), 62, 126, 669
  Arrhenius, 127
  Brønsted, 127, 669
  çok protonlu, 128, 690
  genel özellikleri, 127
  iki protonlu, 128, 690
  iyonlaşma sabitleri. Bak. İyonlaşma sabitleri.
  kuvveti, 675, 694
  kuvvetli ve zayıf, tanım, 675
  Lewis, 706
  tek protonlu, 128, 679
  üç protonlu, 128, 694
Askorbik asit. Bak. C vitamini
Aspirin (Asetil salisilik asit), 680, 709
Astatin, 356
Aston, Francis, 84
Aşı kristali, 521
Aşırı doymuş çözelti, 521
Aşırı potansiyel, 845
Aşırı soğuma, 503
Aşırı tepken, 99
Ataktik polimerler, 1062
Atık yok etme, radyoaktif atık, 885
Atmosfer basıncı, 175
  donma noktası, 506
  kaynama noktası, 506
  standart, 176
Atmosfer bileşimi, 903

Atmosfer kirliliği. Bak. hava kirliliği
Atom, 40
  Dalton kuramı, 39
  Rutherford modeli, 44
  Thomson modeli, 43
  yapısı, 45
  yayılma spektrumu, 284
  Yunan kuramı, 39
Atom bombası, 47, 881
Atom ağırlığı. Bak. Atom kütlesi
Atom altı parçacıklar, 46, 865
Atom çekirdeği, 44
Atom kuramı. Bak. Atom
Atom kütlesi, 76
Atom numarası (*Z*), 46, 330
Atom orbitalleri, 297, 299
  elektron dağılımı, 308
  enerjisi, 302
  kuantum sayıları arasındaki bağıntılar, 297
  melez. Bak. Melez orbitaller
Atom yarıçapları, 337
Atomik kütle birimi (akb), 76
Aufbau ilkesi, 310
Avogadro, Amedeo, 78, 183
Avogadro sayısı, 78
Avogadro yasası, 183
Ayırma kolonu, 537, 1050
Aynı çekirdekli iki atomlu moleküller, 450, 916
Ayrımsal çöktürme, 751
Ayrımsal damıtma, 537, 1050
Ayrımsal kristallendirme, 529
Azot, 355, 969
  bağlanma, 381, 453
  genel bileşikleri, 969 (çizelge)
  hazırlanması, 969
Azot bağlanması, 903
Azot dioksit (NO_2), 625,651, 971
  duman oluşumunda, 922
Azot döngüsü, 904
Azot narkozu, 201
Azot pentoksit (N_2O_5), 579

B

Bağ(lar)
  dativ, 395
  elektronegatiflik, 382
  entalpi, 400
  hidrojen. Bak. Hidrojen bağı
  ikili. Bak. İkili bağlar
  iyonik, 372, 374
  katılarda, 488
  çoklu, 380
  koordinasyon bileşiklerinin, 1011
  koordine kovalent, 395
  kovalent. Bak. Kovalent bağ
  metallerde, 493, 941
  pi, 442
  polar kovalent, 382
  sigma, 442
  tekli. Bak. Tekli bağlar
  uzunluk, 381
  üçlü. Bak. Üçlü bağlar
Bağ açıları, 416, 420
Bağ derecesi, 449
Bağ entalpisi, 400, 401 (çizelge)
Bağ kuvveti, asit kuvveti, 695
Bağ momentleri, dipol, 425
Bağ polarlığı, 382
Bağ uzunluğu, 381
Bağlanma enerjisi. Bak. Çekirdek bağlanma enerjisi
Bağlayıcı çiftler, 415, 419
Bağlayıcı molekül orbitali, 446
Bağlayıcı olmayan elektronlar, 380
Bakır, 1001
  elektron dağılımı, 312
  korozyonu, 842
  iyonlaşma enerjisi, 358
  metalurjisi, 1001
  saflaştırılması, 939
Bakır karbonat ($CuCO_3$;patina), 842
Bakır sülfat ($CuSO_4$), 64
Bakteri yakıt hücresi ,839
Balmer serileri, 287
Bant kuramı, 941
Barometre, 176
Bartlett, Neil, 357
Barut, 948
Baryum, 352, 949
Baryum hidroksit [$Ba(OH)_2$], 129, 676
Baryum sülfat ($BaSO_4$), 744
Basınç, 175
  atmosferik. Bak. Atmosfer basıncı
  buhar. Bak. Buhar basıncı
  gaz, 174
  faz dönüşümü, 506
  kısmi, 195
  kimyasal denge ve değişimlerde, 648
  kritik, 501
  ozmotik, 541
  SI birimi, 175
Basit formül, 53, 88
Basit kübik hücre (scc), 481
Baş grup elementleri, 332
Baş kuantum sayısı (n), 286, 297
Başlangıç hızı, 573
Baz(lar), 64, 127, 669
  Arrhenius, 127
  Bronsted, 127, 669
  genel özellikleri, 127
  iyonlaşma sabitleri, 687
  kuvveti, 676
  Lewis, 706
Baz çiftleri, 1076
Baz iyonlaşma sabitleri (K_b), 687
  asit iyonlaşma sabitleri arasındaki ilişki, 689
Baz kuvveti, 676
Bazik oksitler, 359, 704
Bazik oksijen süreci, 937
Becquerel, Antoine, 43
Belirsizlik ilkesi, 295
Benzen (C_6H_6),1041
  bağlanma, 392, 454
  elektron mikroskobu, 1041
  yapısı, 392, 454, 1041
Benzoik asit, 698, 1047
Beril, 933
Berilyum, 352, 948
Berilyum hidrür (BeH_2), 394, 961
Berilyum klorür ($BeCl_2$), 417, 435
Beta (β) ışınları. Bak. Beta parçacıkları
Beta (β) parçacıkları, 43
Beta katlı tabaka, 1071
Beyaz fosfor, 973
Beyaz kurşun [$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$], 900
Bileşikler, 8
  aromatik. Bak. Aromatik hidrokarbonlar
  Dalton kuramında, 39
  koordinasyon. Bak. Koordinasyon bileşikleri
  inorganik,56
  iyonik,51, 54, 374
  moleküler, 59
  organik, 56, 65, 1028
  stokiyometrik olmayan, 962
  susuz, 64
Bileşikleri adlandırma. Bak. Adlandırma
Bilimsel gösterim, 18
Bilimsel yöntem, 4, 6
Birim, SI, 12
Birim hücre, 479
Birinci dereceden tepkimeler, 577
Birincil değerlik, 1002
Birincil kirletici madde, 921
Birincil yapı, 1071
Birleşme tepkimeleri, 137
Bitki
  karbon çevriminde, 914
  ozmotik basınç, 543
Biyolojik azot bağlanması, 903
Biyosfer II, 228
Bohr, Niels, 284
Bohr modeli, 284
Boksit, 950
Boltzmann eşitliği, 782
Boltzmann, Ludwig, 202
Boltzman sabiti, 782
Bombardıman böceği, 257
Bor, 353
Bor nötron yakalama tedavisi, 893
Bor triflorür (BF_3), 394,436, 706
Borik (ortoborik) asit, 707
Born-Haber çevrimi, 374
Born, Max, 375
Bose-Einstein yoğunlaşması, 208
Bose, Satyendra, 208
Boyle, Robert, 178
Boyle yasası, 178
Boyut analizi, 23
Bozunma serileri. Bak. Radyoaktif bozunma serileri
Bozunma tepkimesi, 139
Bölgesel artma, 940
Bragg eşitliği, 486
Bragg, Sir William L., 487
Bragg, William H., 487
Brom, 142, 356, 984, 990
Brom-formik asit tepkimesi, 566
Brønsted asit-baz kuramı, 127, 669
Brønsted asiti, 127, 669
Brønsted bazı, 127, 669
Bronsted, Johannes N., 127
Buckminster fulleren. Bak. Fulleren
Buhar, 174
Buhar basıncı, 199, 496
Buhar basıncı alçalması, 534
Buharlaşma, 496
  entropi, 783
  molar ısısı, 497, 498 (çizelge)
Bulut tohumlama, 990
Buz, 477
Buz-su dengesi, 502
Buz pateni, 507
Büret, 12, 152
Bütadien,1065
Büyük patlama kuramı, 6

C

C vitamini, 680
Cam, 494, 495 (*çizelge*)
Cam elektrot, 832
Carothers, Wallace, 1065
Celsius sıcaklık eşeli, 15
Cevher, 933
  hazırlanması, 934
  kavrulması, 919, 935
Cevherlerin eritilmesi, 919, 935
Cevherlerin kavrulması, 919, 935
Chadwick, James, 45
Chargaff, E., 1075
Chargaff kuralı,1075
Charles, Jacques, 181
Charles yasası (Charles-Gay Lussac yasası), 182
Cis trans izomerler
  alkenlerin, 1036
  koordinasyon bileşiklerinin, 1008
Cisim, 7
Cisplatin, 1020
Civa
  amalgamda, 848, 934
  barometrelerde, 176
  mineral çekme, 934
Civa oksit (HgO), 139, 233, 780
Civa pilleri, 834
Clapeyron, Benoit, 498
Clausius, Rudolf, 498
Claussius-Clapeyron eşitliği, 498
Coulomb (C), 826, 847
Coulomb, Charles, 374
Coulomb yasası, 374, 867
Crick, Francis, 1076
Curie (Ci), 890
Curie, Marie, 43
Curie, Pierre, 43
Cüruf, 937

Ç

Çapraz ilişki, 350, 706, 961
Çapraz kuralı, 824
Çarpışma kuramı, 590
Çekirdek
  Atom. Bak. Çekirdek
  nükleer reaktör, 882
  soy gaz, 310
Çekirdek, 44
  yarıçapı, 867
  yoğunluğu, 867
Çekirdek bağlama enerjisi, 869

çekirdek başına, 871
çekirdek kararlılığı, 869
uranyumun, 880
Çekirdek bozunma serileri, 872
Çekirdek enerjisi
fisyon reaktörü, 881
füsyon reaktörü, 885
zararları, 883
Çekirdek elektronları, 332
Çekirdek eşitliği, 865
Çekirdek fisyonu, 879
reaktörleri, 881
tepkimeleri, 879
Çekirdek füsyonu, 885
Çekirdek kimyası, 864
Çekirdek reaktörleri, 881, 886
ağır su, 882
besleyici, 883
doğal, 884
fisyon, 881
füsyon, 886
hafif su, 881
ısı kirliliği, 882
Çekirdek tepkimeleri, 865
bozunma serileri, 872
denge, 865
doğası, 865
fisyon, 879
füsyon, 885
transmutasyon ile, 876, 878
yavaşlatıcı, 88
Çekirdek zincir tepkimeleri, 880
Çelik, 937
Çernobil, 885
Çevre, 232, 788
Çevre kirliliği
asit yağmuru, 704, 918
Freon, 909
kükürt dioksit, 919
nükleer atık, 885
ısıl, 530, 882
Çinko
katodik koruma, 842
pillerde, 834
Çinko blend, 488
Çinko sülfür (ZnS), 42
Çizgi spektrumu, 284
Çok atomlu iyonlar, 51
Çok atomlu molekül, 50
Çok dişli ligantlar, 1004
Çok elektronlu atomlar, 297
Çoklu bağlar, 380, 442
Çoklu denge, 635
Çökelek, 121
Çökelme tepkimeleri, 121, 750
fraksiyonlu iyon ayrımı, 751
Çözelti(ler), 119
aşırı doymuş, 521
derişim birimleri, 145, 524
doymamış, 521
doymuş, 521
elektrolit, tanecik özellikleri, 546
elektrolit olmayan, tanecik özellikleri, 534
ısısı, 260
ideal, 536
izotonik, hipertonik ve hipotonik, 542
seyreltilmesi, 147
standart, 151
stok, 147
türleri, 521
Çözelti entalpisi, 260
Çözelti işlemleri, 522
Çözeltinin derişimi, 145, 524
Çözelti stokiyometrisi, 149, 151, 155, 732
Çözeltilerin seyreltilmesi, 147
Çözücü, 119
Çözünen, 119
uçucu, 535
uçucu olmayan, 535
Çözünme, 523
Çözünürlük, 122, 747
gaz, 530, 531, 533
kuralları, 122
molar, 747
ortak iyon etkisi, 753
sıcaklık, 529
Çözünürlük çarpımı, 744, 745 (*çizelge*)
molar çözünürlük, 749 (çizelge)
nitel analiz, 763
Çözünürlük dengesi, 744
ayrımsal çöktürmede, 752
kompleks iyon, 758
ortak iyon etkisi, 753
pH, 755
Çözünürlük kuralları, 122

D

d Orbitalleri, 301, 1011
kristal-alan kuramı, 1011
melezleşmesi, 441
Dağılım, 781
Dağılma kuvvetleri, 471
Dakron, 1065
Dalga fonksiyonu, 296
Dalga genliği, 277
Dalga mekaniği, 296
Dalga-parçacık ikiliği, 281, 289
Dalgaboyu, 277
ışıma, 279
renk, 280, 1013
Dalgalar, 277
durgun, 290
elektromanyetik, 279
frekans, 277
genlik, 277
girişim, 446
özellikleri, 277
uzunluk, 277
Dalgaların girişimi, 446, 487
Dalton (atomik kütle birimi), 76
Dalton atom kuramı, 39
Dalton, John, 39
Dalton kısmi basınçlar yasası, 196
Damıtma
ayrımsal, 537, 1050
metal saflaştırma, 939
Daniell hücresi, 818
Dativ bağlar, 395
Davisson, Clinton, 293
de Broglie, Louis, 289
de Broglie hipotezi, 289
Debye (D), 426
Debye, Peter J., 426
Değerlik, 1002
Değerlik bandı, 941
Değerlik bağ kuramı, 431
Değerlik elektronları, 332
Değerlik kabuğu, 415
Değerlik kabuğu elektron çiftleri itmesi (VSEPR) modeli, 415
merkez atomunda bir veya birden fazla elektron çifti bulunduran moleküller, 419
merkez atomunda elektron çifti bulundurmayan moleküller, 415
Değerlik kabuğu genişlemesi, 441
Değme yöntemi, 983
Dekstrorotatori izomerler, 1009
Delokalize molekül orbitali, 454
benzen, 454
karbonat iyonu, 455
metaller, 493, 941
Demir, 1000
ferromanyetik özellikler, 934
galvanize, 842
korozyonu, 841
metalurjisi, 936
Demir (II) sülfür (FeS), 777
Democritus, 39
Denatüre alkol, 1045
Denatüre edici, 1075
Denatüre protein, 776, 1075
Denge, 121, 624
çoklu, 635
derişim değişimleri, 647
dinamik, 497
hacim ve basınç değişimleri, 648
heterojen, 632
homojen, 627
katalizör etkisi, 652
katı-buhar, 504
kimyasal kinetik, 639
serbest enerji, 798
sıcaklık değişimleri, 650
sıvı-buhar, 496
sıvı-katı, 501
Denge buhar basıncı, 497
Denge eşitlikleri, 92, 815
çekirdek tepkimeleri, 865
denge sabiti, 637
yükseltgenme indirgenme tepkimeleri, 815
Denge sabiti (K), 626, 799
birimler, 629
çoklu dengelerde, 635
denge derişim hesaplamaları, 643
denkleştirilmiş eşitlik, 637
heterojen dengede, 633
homojen dengede, 627
kütle etkisi yasası, 626
Deoksihemoglobin, 1019, 1072
Deoksiribonükleik asit, (DNA) Bak DNA
Derişim, 145, 524
emk üzerine etkisi, 829
kimyasal denge ve değişimler, 647
Derişim birimleri, 145, 524
karşılaştırması, 526
kütlece yüzde, 524
mol kesri, 197, 525
molalite, 525
molarite,145, 525
Derişim pili, 833
Deterjan, 1022
Diazot pentaoksit (N_2O_5), 579
Diazot tetraoksit (N_2O_4), 624, 650
Dietil eter, 1045
Difüzyon, gaz, 207
Dikitler, 722
Dikloretilen, 427, 1038
Dikromat iyonu, 155, 815
Dimetilglioksin, 1020
Dinamik denge, 497
Dinazor, 36
Dipeptit, 1067
Dipol moment (μ), 425, 427(*çizelge*)
Dipol-dipol kuvvetleri, 469
Dipol-indüklenmiş dipol, 470
Dipolar iyon, 1067
Disproporsinasyon tepkimesi, 142
Diş amalgamı, 848
Diş çürüğü, 848
Diyafram hücre, 986
Diyaliz, 548
Diyamanyetizm, 306
DNA (deoksiribonükleik asit), 1075
cisplatine bağlanması, 1020
elektron mikroskobu,1076
parmakizi ile, 1078
yapısı, 1077
Doğal gaz, 1029
Doğal polimer, 1063, 1067
Doğruluk, 22
Doğrusal molekül, 417, 435
Dolomit, 948
Donma noktası, 501
Donma noktası alçalması, 539
Donör (Verici) atom, 1003
Donör (verici) safsızlık, 942
Doping, 942
Down hücresi, 843
Doymamış çözeltiler, 521
Doymamış hidrokarbonlar, 1036
Doymuş çözelti, 521
Doymuş hidrokarbonlar,1029. Ayrıca bak. Alkan
Döküm (pik) demir, 937
Dönme
bağ etrafında, 1038
düzlem polarize ışık,1009
moleküler, 784
Dönme hareketi, 784
Dönüm noktası, 741
Dördüncül yapı, 1071
Dörtyüzlü kompleks, 1008
Döteryum, 46, 962
Döteryum oksit, (D_2O; ağır su), 882, 962
Dötoro lityum, 887
Duman, 921
Durgun dalga, 289
Düdüklü tencere, 507
Düğüm, 289, 446
Dünya
bileşimi, 49 (çizelge)
yaşı, 876

Düşük spin kompleksleri, 1014
Düz zincirli alkanlar, 66, 1029
Düzlem polarize ışık, 1009

E

EDTA (etilendiamintetraaset ile asit), 1003
  metal zehirlenmesinde, 1004
Efüzyon, gaz, 209
Einstein, Albert, 40, 208, 281, 870
Einstein kütle-enerji eşitliği, 870
Einstein'ın rölativite kuramı, 870, 877
Eksensel konum, 418
Ekvatoral konum, 418
Ekzotermik olaylar, 233
Elastomerler (sentetik kauçuk), 1064
Elektrik işi, 826
Elektrokataliz, 838
Elektrokimya, 815
Elektrokimyasal seriler, 140
Elektrolit(ler), 119
  kuvvetli, 120
  zayıf, 120
Elektrolit çözelti, tanecik özellikleri, 546
Elektrolit olmayan, 119
Elektrolit olmayan çözeltiler, tanecik özellikleri, 534
Elektrolitik hücre, 843
Elektromanyetik dalga, 278
Elektromanyetik ışıma, 279
Elektromotor kuvvet (emk), 819
  derişimin etkisi, 829
  standart, 821
Elektron(lar), 41
  bağ yapmayan. Bak. yalın çift
  dağılım olasılığı,300
  değerlik, 332
  yük-kütle oranı, 41
Elektron altkabukları, 298
Elektron bulunma olasılığı, 296, 300
Elektron dağılımı, 304
  anyonlar, 335
  Aufbau kuralı, 310
  diyamanyetizma ve paramanyetizma, 305
  Hund kuralı, 307
  katyonlar, 334
  molekül orbital, 448
  orbitallere elektron yerleşimi, 304
  Pauli dışlama ilkesi, 305
  perdeleme etkisi, 306
  temel hal, 304, 311
Elektron ilgisi (Eİ), 347, 348 (*çizelge*)
Elektron mikroskobu, 294
Elektron nokta simgeleri, 371
Elektron spin kuantum sayısı (*ms*), 298
Elektron spini, 298, 304
  Hund kuralı, 307
  koordinasyon bileşiklerinde, 1014
  Pauli dışlama ilkesi, 305
Elektron yakalama, 869
Elektron yoğunluğu, 297
Elektron yük bulutu, 297
Elektron yükü, 41
Elektronegatiflik, 382
Elektrot(lar), 818
  anot, 818
  katot, 818
Elektrot potansiyeli. Bak. Standart indirgenme potansiyeli
Elektroliz, 843
  erimiş sodyum klorür, 843
  metal saflaştırması, 939
  nicel hesaplamalar, 847
  sulu sodyum klorür, 845
  suyun, 844
Elementler, 7
  atom yarıçapı, 337
  bolluk, 49
  elektron ilgisi, 347
  elektronegatifliği, 382
  esansiyel, 49
  isim ve sembolleri türetme, E-1
  iyonlaşma enerjileri, 344 (çizelge)
  periyot ve grup özellikleri, 349
  sınıflandırılmaları, 48, 331
  simgeleri, 8 (çizelge),
  temel hal elektron dağılımları, 311 (çizelge), 331
  temsili, 332
  transuranyum. Bak. Transurauyum elementler
Elementler ailesi, 48
Elmas
  entropisi, 784
  karbonun allotropu olarak, 52, 254, 965
  yapay, 965
  yapısı, 492
Emk. Bak. Elektromotor kuvvet
Emülsiyon, 549
En olası hız, 204
Enantiyomer, 1009
Endotermik olaylar, 233
Enerji, 231
  enerjinin korunumu yasası, 231
  güneş. Bak. Güneş enerjisi
  hidrojen atomunun, 286
  Isısal, Bak. Isı birimi, 202
  iyonlaşma, 342
  kimyasal, 231
  kinetik. Bak. Kinetik enerji
  kristal alan yarılması, 1012
  kütle -enerji dönüşümü, 870
  molekül orbital enerji seviyesi diyagramı, 447
  nükleer bağlanma. Bak. Çekirdek bağlanma enerjisi
  örgü, Bak. Örgü enerjisi
  potansiyel. Bak. Potansiyel enerji
Enerji değişimleri
  kimyasal tepkimelerde, 242
  termodinamiğin birinci kanunu, 234
Entalpi (H), 241
  Born-Haber çevrimi, 374
  standart, 254
Entropi (*S*), 780
  değişimi, 782
  faz dönüşümü, 782, 797
  mikrohal, 781
  mutlak, 784, 790
  standart, 784
Enzim(ler), 606
  alkol dehidrojenaz, 608, 1044
  anahtar kilit modeli, 607
  hekzokinaz, 607
  HIV-proteaz, 457
  karbonik anhidraz, 734, 762
  katalizi, 606
  sitokrom oksidaz, 966
Enzim-substrat araürünü (ES), 608
Erime, entropi, 797
Erime noktası, 501
  alkali metal halojenürlerin, 374
  alkali metallerin, 343
  basınç, 506
  elmasın, 492
  fransiyumun, 343
  kuartzın, 492
Eritrositler. Bak. Kırmızı kan hücreleri
Esansiyel elementler, 49
Ester, 1047
Eşdeğerlik noktası
  asit-baz tepkimelerinde,152, 732
  yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde, 155
Eşik frekansı, 282
Eşitlik
  Arrhenius, 591
  Boltzmann, 782
  Clausius-Clapeyron, 498
  Einstein, 870
  Henderson-Hasselbach, 724
  ideal gaz, 184
  iyonik, 124
  kimyasal, 90
  molekül, 123
  Nernst, 830
  net iyonik, 124
  nükleer, 865
  Schrödinger, 296
  termokimyasal, 243
  van der Waals, 212
  yükseltgenme indirgenme, 815
Eşlenik asit, 669
Eşlenik asit baz çiftleri, 669, 689
Eşlenik baz, 669
Etan (C_2H_6), 1029
Etanol (C_2H_5OH), 88, 1044
Eter, 1045
Etil asetat ($CH_3COOC_2H_5$), 605, 1048
Etil grubu (C_2H_5), 1031
Etilen (C_2H_4), 1035
  bağlanma, 381, 442
  polimerleşme, 1062
Etilen dibromür, 990
Etilen glikol [$CH_2(OH)CH_2(OH)$], 540, 1045
Etilendiamin, 1003
Etilendiamintetraasetat. Bak. EDTA
Etkin çekirdek yükü, 336
Etkin taşınım, 708
Etkinlik, 793
Etkinlik serisi, 140
Evaporasyon. Bak. Buharlaşma
Ezici güç, 306

F

f orbitalleri, 301, 312
Fahrenheit sıcaklık eşeli. Bak. Sıcaklık eşelleri
Faraday, Michael, 826, 1041
Faraday sabiti (*F*), 826
Farklı çekirdekli iki atomlu moleküller, 916
Farmakokinetik, 608
Faz, 468
Faz diyagramları, 505, 506, 965
Faz dönüşümü, 495
  basınç etkisi, 506
  entropi, 797
  sıvı-buhar, 496
  katı-buhar, 504
  sıvı-katı, 501
Fenil grubu, 1042
Fenolftalein, 152, 743
Fermantasyon, 915, 1044
Ferromanyetik maddeler, 934
Fischer, Emil, 607
Fisyon (bölünme) reaktörleri, 881
Fisyon (bölünme) tepkimeleri, 879
Fiziksel denge, 624
Fiziksel özellikler, 10
Flor, 356, 984
  florlama, 989
  hazırlanması, 985
  kullanımları, 989
  kütle kusuru, 870
  yükseltgenme sayısı, 136, 385
Florapatit, 105
Florit (CaF_2), 489, 949
Florlama, 989
Flotasyon (yüzdürme) yöntemi, 934
Formal yük, 389
Formaldehit (CH_2O), 444, 926, 1046
Formik asit (HCOOH), 566, 680, 1047
Formül kütlesi, 83
Formüller. Bak. Kimyasal formüller
Fosfat kayası, 105, 972
Fosfat tamponu, 731
Fosfin, 973
Fosfor, 355, 972
  allotropları, 973
  gübrede, 105
Fosfor triklorür (PCl_3), 974
Fosfor (III) oksit (P_4O_6), 974
Fosfor (V) oksit (P_4O_{10}), 974
Fosfor penta klorür (PCl_5), 974
Fosforik asit (H_3PO_4), 128, 694, 975
  iyonlaşma sabiti, 694
Fosforoz asit, (H_3PO_3), 975
Fosil yakıtları, 964, 968, 1050
Fotoayrışma, 908
Fotoelektrik etki, 281
Fotokimyasal duman, 921
Foton, 281

Fotosentez, 601, 903, 915
izotop uygulamaları, 601, 915
karbondioksit, 601, 915
klorofil, 1019
oksijen, 601, 903
Fransiyum, 343
Frasch, Herman, 980
Frasch süreci, 980
Fraunhofer, Josef, 326
Frekans (ν), 277
Frekans faktörü (A), 592
Freonlar, 909, 988
Fulleren, 456
Füsyon
entropi, 797
molar ısı, 503 (çizelge)
nükleer (çekirdek), 885

G

Galvanik hücreler, 818
Galvanize demir, 842
Galyum, 329
Gama (γ) ışınları, 43
Gamow, George, 6
Gang, 934
Gay-Lussac, Joseph, 181
Gaz(lar), 9, 173
Avagadro yasası, 183
basıncı, 174
Boyle yasası, 178
Charles yasası, 182
çözünürlüğü, 530, 531, 533
Dalton kısmi basınçlar yasası, 196
difüzyon. Bak.Difüzyon.
efüzyon. Bak. Efüzyon.
kimyasal tepkimelerde, 193
kinetik molekül kuramı, 202
soy. Bak. Soy gazlar
tek atomlu, 173
yayınma spektrumu, 284
yoğunluk, 190
Gaz sabiti (R), 184
birimleri, 185, E-7
van der Waals, 212 (*çizelge*)
Gazların basınç-hacim ilişkisi, 178
Gazolin, 1051
vuruntu karşıtı madde,1051
Geçici dipol, 471
Geçiş hali, 591
Geçiş metal oksitleri, 705
Geçiş metalleri, 57, 312, 331, 997
elektron dağılımı, 335, 998
özellikleri, 998
yükseltgenme basamağı, 138, 1000
Geiger, Hans, 44
Geiger sayıcı, 890
Genişlemiş değerlik kabuğu, 395, 441
Genişlemiş oktet, 395
Geometrik izomer(ler), 1008, 1037
Gerçek verim, 103
Gerilim, Ayrıca bak. Elektromotor kuvvet, 819.
Gerlach, Walther, 299
Germer, Lester, 293
Gıda ışınlama, 892
Gibbs, Josiah, 791
Gibbs serbest enerji. Bak. Serbest enerji
Gliserin, 476
Glisin, 1068, 1070
Glukoz ($C_6H_{12}O_6$), 720, 1042
Glutamik asit, 1068, 1074
Goodyear, Charles, 1064
Göreceli biyolojik etkileşim (RBE), 890
Görme, 1038
Görünür spektrum, 280, 1013
Gösterge basıncı, 274
Göz yaşartıcı, 922
Gözlemci iyonlar, 124
Grafen, 457
Grafit, 52, 254, 492, 965
entropi, 784
kovalent kristal olarak, 492
Graham difüzyon yasası, 209
Graham, Thomas, 209
Gram (g), 13
Gravimetrik analizler, 149
Grup (periyodik çizelgede), 48
Guanin, 1075
Guldberg, Cato, 626
Gübre, 105
Güherçile (KNO_3), 947
Güldürücü gaz (nitröz oksit), 65, 971
Gümüş
ekstraksiyonu, 967
iyonlaşma enerjisi, 358
korozyonu, 842
Gümüş bromür (AgBr), 748, 990
Gümüş iyodür (AgI), 990
Gümüş klorür (AgCl)
çözünürlüğü, 744
fraksiyonlu çöktürme, 751
gravimetrik analizi, 149
Güneş. Ayrıca bak. güneş ışıması
çekirdek füsyonu, 885
yayılma spektrumu, 326, 915
Güneş enerjisi, 231
Güneş ışıması
enerji kaynağı olarak, 231
hidrojen hazırlanması, 964
oksijen dengesi, 908
ozon korunması, 909

H

H_2. *Ayrıca bak.* Hidrojen; Hidrojen atomu
Lewis yapısı, 379
molekül orbitalleri, 447
potansiyel enerjisi, 431
Haber, Fritz, 375, 603
Haber işlemi, 603, 654
Hacim, 11
kimyasal denge ve değişimler, 648
sabit, 248
SI birimi, 14
Hacim merkezli kübik hücre, 481
Hafif su reaktörü, 881
Hal
standart, 254, 792
temel, 286
termodinamik, 234, 792
uyarılmış, 286
yükseltgenme. Bak.
Yükseltgenme basamakları
Hal fonksiyonları, 234
Halik asitler, 695, 988
Hall, Charles, 950
Hall işlemi, 950
Halojen(ler), 50, 356, 984
elektronegatiflik, 984
endüstriyel ve biyolojik rolü, 989
hazırlanması, 985
iyonlaşma enerjisi, 984
oksiasitler, 62, 988
özellikleri, 985
yerdeğiştirme, 141
Halojenürler, 357, 987
alkali metal, örgü enerjisi, 377
alkil, 1034
çözünürlüğü, 122
fosfor, 974
hidrojen. Bak. Hidrojen halojenürler
Ham petrol, 1050
Hareketin ikinci kanunu, 4, 17, 175
Hava, bileşimi, 903
Hava kirliliği
duman, 921
karbon monoksit, 926
kükürt dioksit, 919
radon, 923
Heisenberg belirsizlik ilkesi, 295
Heisenberg, Werner, 295
Heksagonal sık istiflenme (hsi) yapısı,483
Hekzametilen diamin, 1065
Hekzokinaz, 607
Helyum, 357
ilk, 6
iyonlaşma enerjisi, 344
kaçma hızı, 207
kaynama noktası, 471
keşfi, 326
moleküllerarası kuvvetler, 471
oluşum, 873
Hem grubu, 1018, 1072
Hematit, (Fe_2O_3), 1000
Hemodiyaliz, 548
Hemoglobin (Hb)
karbon monoksit ilgisi, 926
oksijen bağlama, 533, 653, 1018, 1072
tampon olarak, 734
üretimi, 653
yapısı, 1018, 1073
Hemoliz, 542
Henderson-Hasselbach eşitliği, 724
Henry, William, 531
Henry yasası, 531, 533
Hertz (Hz), 278
Hess, Germain H., 256
Hess yasası, 256, 262, 376
Heterojen denge, 632
Heterojen karışım, 7
Heterojen kataliz, 603
HIV, 457
Hız
elektromanyetik dalga, 279
en muhtemel, 204
hız kareleri ortalaması, 206
ışık, 279
Maxwell hız dağılımı, 204
Hız belirleyici basamak, 597
Hız kareleri ortalaması, 206
Hız kareleri ortalamasının karekökü, 206
Hız sabiti, 569
Hız yasası, 573
Hidrat, 64, 1040
Hidratlaşma, 120, 261
ısı, 262
iyonlar, 120, 261, 783
protonlar, 128, 669
Hidrazin (N_2H_4), 970
Hidrofilik etkileşme, 549
Hidroflorik asit (HF)
iyonlaşma sabiti, 680
zayıf asit olarak, 681
Hidrofobik etkileşme, 549, 1074
Hidrohalik asitler, 695, 988
Hidrojen, 350, 960
atom orbitalleri, 299
hazırlanması, 960
izotopları, 46, 962
metalik, 964
özellikleri, 350, 960
yanması, 11, 232
yerdeğiştirme, 139
yükseltgenme sayısı, 136
Hidrojen atomu
Bohr kuramı, 284
enerjisi, 286
Schrödinger eşitliği, 296
yayılma spektrumu, 284
Hidrojen bağı, 473, 1071, 1077
Hidrojen bombası, 887
Hidrojen bromür (HBr), 988
Hidrojen ekonomisi, 964
Hidrojen florür (HF), 382,425, 988
Hidrojen halojenürler, 987
asit kuvveti, 695
dipol moment, 427
Hidrojen iyodür, 988
oluşum kinetiği, 598
Hidrojen iyonu
hidratlaşmış, 128, 669
pH ve derişim, 673
Hidrojen klorür (HCl), 988
Hidrojen molekülü (H_2)
Lewis yapısı, 379
molekül orbital, 447
yanma, 11, 232
Hidrojen oksijen yakıt hücresi, 837, 964
Hidrojen peroksit (H_2O_2), 978
bozunması, 143, 570, 598
çift yerdeğiştirme tepkimeleri, 143
indirgen olarak, 978
kütlece yüzde bileşimi, 85
yükseltgen olarak, 978
Hidrojen siyanür (HCN), 174, 966
Hidrosiyanik asit (HCN), 680, 966
Hidrojen sülfür (H_2S), 981
hazırlanması, 981
iki protonlu asit olarak, 692
nitel analiz, 764
Hidrojenleme, 963

Hidrokarbonlar, 65, 1028
alifatik. Bak. Alkanlar
alkinler. Bak. Alkinler
aromatik. Bak. Aromatik hidrokarbonlar
doymamış, 1035, 1039, 1041
doymuş, 1029
halkalı alkanlar,1035
Hidroklorik asit (HCl), 128, 695
asit-baz titrasyonlarında, 732, 739
hazırlanması, 988
tek protonlu asit olarak, 128
Hidroksiapatit, 744, 950
Hidroksil grubu (OH grubu), 1044
Hidroksil radikali, 891, 912, 919
Hidroksitler
alkali metal, 676, 705, 947
amfoter, 705
toprak alkali metaller, 676, 705
Hidroliz
alkali (sabunlaşma; bazik hidroliz), 1048
anyonların, 699, 736
esterlerin, 601, 1048
metal iyon, 701
tuz, 698
Hidrometre, 836
Hidronyum iyonu (H_3O^+), 128, 669
Hidrürler
fosfor, 973
ikili, 960
metalik, 961
iyonik, 961
kovalent, 961
Hindenburg, 233
Hipertonik çözelti, 542
Hipokloröz asit, 63, 989
Hipotez, 4
Hipotonik çözelti, 542
Hiroshima, 881
Homojen denge, 627
Homojen karışım, 7
Homojen kataliz, 605
Homopolimerler, 1062
Hund, Fredrick, 307
Hund kuralı, 307, 449, 452, 1014
Hücre diyagramı, 819
Hücre potansiyeli, 819
Hücre voltajı, 819.Ayrıca bak. elektromotor kuvveti

I

ICE (Başlangıç, Değişim, Denge) Yöntemi, 643
Ilımlayıcı, 881
Isı, 232, 239
buharlaşma, 497
çözelti, 260
füsyon, 502
hidrasyon, 262
seyrelme, 262
Isı içeriği. Bak. Entalpi
Isı kapasitesi (*C*), 247
Isı motoru, 792
Isıl enerji, 231
Isıl hareket, 205
Isıl kirlilik, 530, 882
Isıl (yavaş) nötron, 879
Isınma eğrisi, 503
Işığın parçacık kuramı, 281
Işık
absorpsiyon ve kristal alan kuramı, 1012
düzlem-polarize, 1009
elektromagnetik kuram, 278
hız, 279
parçacık-dalga ikiliği, 281, 289
Işıma, 41
biyolojik etkisi, 890
elektromanyetik, 279
güneş. Bak.Güneş ışıması
iklim, 915
iyonlaşma, 891
Işıma dozu, 891
Işıma enerjisi, 231
Işımanın biyolojik etkileri, 890
Işımanın genetik etkileri, 891
Işımanın somatik etkileri, 891
Işın
alfa, 43
beta, 43
gama, 43
IUPAC, 48, 332, 1030

İ

İç enerji (*U*), 235
İdeal çözelti, 536
İdeal gaz, 185
İdeal gaz eşitliği, 184
İdeal gaz yasasından sapmalar, 210
İdeal olmayan gaz davranışları, 210
İki atomlu molekül, 50
aynı çekirdekli, 450, 916
farklı çekirdekli, 916
İki dişli ligantlar, 1003
İki katına çıkma süresi, 883
İki moleküllü tepkimeler, 596
İki pozitif yüklü iyon, 340
İki protonlu asit, 128, 690
iyonlaşma sabiti, 692
İkili bağ, 381, 442
İkili bileşikler, 56
İkili hidrürler, 960
İklim
karbon dioksit, 914
suyun etkileri, 477
İkinci dereceden eşitlik, 682, E-14
İkinci dereceden tepkime, 584
İkincil değerlik, 1002
İkincil kirletici maddeler, 921
İkincil yapı, 1071
İletken, 942
İletkenlik,
metallerin, 493, 941
metalik olmayan elementlerin, 942
İletkenlik bandı, 941
İndikatörler. Bak. Asit-baz indikatörleri
İndirgen, 134
İndirgenme potansiyeli. Bak. Standart indirgenme potansiyeli
İndirgenme tepkimesi, 133
elektrolit, 935
minerallerin, 935
İndüklenmiş dipol, 470
İnert kompleks, 1017
İnorganik bileşikler, 56
İnsan Bağışıklık Yetmezlik Virüsü. Bak. HIV
İpek, 1071
İridyum, 37
İş, 231, 236
elektriksel, 826
gaz genleşmesi, 237
serbest enerji, 826
İş fonksiyonu, 282
İşlevsel gruplar, 65, 1028, 1049 (*çizelge*)
İyon(lar), 50
ayırma, ayrımsal çöktürme ile, 751
çok atomlu, 51
elektron dağılımı, 335
geçiş metali, 57, 998, 1013
gözlemci, 124
hidratlaşmış, 120, 261
hidroliz, 698
iki pozitif, 340
tek atomlu, 51
tek pozitif, 340
üç pozitif, 340
İyon çarpımı sabiti, 671
İyon çiftleri, 546
iyon-dipol kuvvetleri, 470
İyon-elektron yöntemi, 815
İyon-indüklenmiş dipol, 470
İyon yarıçapı, 339
İyonik bağ, 372, 374, 384
İyonik bileşikler, 51, 54
adlandırma, 56
İyonik eşitlik, 124
İyonik hidrürler, 961
İyonik katılar (iyonik kristaller), 488
İyonik kristaller, 488
İyonlaşma enerjisi (*IE*), 342, 344 (*çizelge*)
İyonlaşma sabitleri
bazların, 688
ikili ve çok protonlu asitlerin, 692
tek protonlu asitlerin, 680
İyonlaştırıcı ışıma, 891
İyonosfer, 906
İyot, 356, 984
çekirdek kararlılığı, 871
hazırlanması, 142, 987
kullanımları, 990
süblimleşme, 504
İyot-131, 889

İzleyiciler, 888
İzoelektronik iyonlar, 335
İzole sistem, 232
İzomer(ler)
geometrik, 1008, 1037
optik, 1009, 1034
polimer, 1062
yapısal, 1029
İzomerleşme. Bak. İzomer(ler)
İzopren, 1063
İzopropanol, 1045
İzotaktik polimer, 1062
İzotonik çözelti, 542
İzotop, 46, 888, 962
uygulaması, 601, 888, 1017

J

Jeffreys, Alec, 1078
Jeobakteri, 839
Joule (J), 202
Joule, James Prescott, 202
Jüpiter, 207, 964

K

Kaba formül, 53, 88
Kabuk, 298
Kaçış hızı, 207
Kalay, 354, 494
Kalıntı, 1070
Kalkopirit ($CuFeS_2$), 1001
Kalori, 250
Kalorimetre
sabit basınç, 251
sabit hacim bombası, 248
Kalorimetre bombası, 248
Kalorimetri, 246
Kalsit. Bak. Kalsiyum karbonat
Kalsiyum, 352, 949
Kalsiyum fosfat, 762, 975
Kalsiyum hidroksit [$Ca(OH)_2$; sönmüş kireç], 949
Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$), 762, 920, 949
ayrışması, 632, 795
demir üretimi, 936
ile kükürt dioksit uzaklaştırması, 920
Kalsiyum karbür (CaC_2), 966, 1039
Kalsiyum oksit (CaO; sönmemiş kireç), 372, 920, 949
Kan
oksijen, 533, 653, 734
pH'ı, 734
Kanser, 893, 1020. Bak. Kanserojenlik
Kapalı sistem, 232
Kapiler etkisi, 475
Kar yapımı, 240
Kararlı çekirdek, 990
Kararlılık
çekirdek, 990
kuşak, 990
Kararlılık kuşağı, 868
Kararlılık sabiti. Bak. Oluşum sabiti
Karboksihemoglobin, 926
Karboksil grubu, 1046
Karboksilli asitler, 1046
asit kuvveti, 697
Karbon, 354, 965
allotropları, 52, 254, 456, 965. Bak. Elmas
anorganik bileşiklerde, 56
atom kütlesi, 76
çelik yapımında, 938
faz diyagramı, 965
Grafit
Karbon-12, 76
Karbon-14, 588, 875
Karbon-14 yaş tayini, 588, 875
Karbon dioksit (CO_2), 967
asit özellikleri, 705
bağ momenti, 426
çözünürlüğü, 533

evsel kirletici, 926
faz diyagramı, 506
fotosentez, 601, 915
iklim, 914
katı (kuru buz), 506
oluşum entalpisi, 256
toksikliği, 533
Karbon disülfür, 983
Karbon döngüsü, 914
Karbon monoksit, 967
evsel kirletici, 926
hemoglobin ilgisi, 926
ile metal saflaştırma, 939
oluşum entalpisi, 258
taşıt emisyonlarından, 605, 921
zehirliliği, 926
Karbon tetraklorür (CCl_4), 381, 1034
Karbonat iyonu, 388, 392, 455
Karbonik anhidraz, 734, 762
Karbonik asit (H_2CO_3), 636, 690, 707
iyonlaşma sabiti, 692
oluşumu, 707, 734
Karbonil grubu, 1046
Karborundum, 966
Karbürler, 966, 1039
Kare düzlem kompleks, 1008
Karıncalar, 1029
Karışabilir sıvılar, 523
Karışım, 7
gaz, kısmi basınçlar yasası, 195
heterojen, 7
homojen, 7
rasemik, 1009
Karsenojenlik
aminlerin, 1048
etilen dibromürün, 990
polisiklik aromatik hidrokarbonların, 1043
radyasyonun, 891
Karşıt bağlayıcı molekül orbitali, 446
Katalitik dönüştürücüler, 604
Katalitik hız sabiti (K_k), 602
Kataliz, 601
enzim, 606
hava kirliliğinin azaltılmasında, 604
heterojen, 603
homojen, 605
Katalizör, 601
dengeye etkisi, 652
enzim olarak, 606
heterojen, 603
homojen, 605
katalitik dönüştürücülerde, 604
Natta-Ziegler, 1063
Katenasyon, 965, 1028
Katı-buhar dengesi, 504
Katılar
karakteristik özellikleri, 10, 468
sıcaklık ve çözünürlükleri, 529
sıvılarda çözeltileri, 521
ayrıca Bak. Kristal(ler)
Katılma tepkimeleri, 606, 1037, 1061
Katlı oranlar yasası, 40
Katodik koruma, 842
Katot, 41, 818
Katot ışını tüpü, 41
Katot ışınları, 41
Katyonlar, 51
adlandırılması, 58
elektron dağılımları, 334
hidrolizleri, 700
iyon yarıçapı, 339
tanımlanması, 763
Kauçuk (poli-cis-izopren), 1063
doğal, 1063
sentetik, 1064
termodinamik, 803
vulkanizasyon, 1064
yapısı, 803, 1064
Kaya
fosfat, 105, 973
yaş tayini, 875
Kaynama noktası, 500
basınç, 500, 506
buhar basıncı, 500
moleküllerarası kuvvetler, 500
Kaynama noktası yükselmesi, 538
Kazan taşı, 126
Kekule, August, 392, 1041
Kelat oluşturucular, 1004
Kelvin, Lord (William Thomson), 182
Kelvin sıcaklık eşeli, 15, 182
Kendiliğinden gerçekleşen süreçler, 779, 792
Kendiliğinden gerçekleşmeyen tepkimeler, 779
Keratin, 1084
Kesinlik, 22
Ketonlar, 1046
Kırmızı fosfor, 973
Kırmızı kan hücreleri (eritrosit), 734, 1074
Kırmızı lahana, 743
Kırmızı lazer, 290
Kırmızı ötesi aktif, 916
Kısmi basınç, 195
Dalton yasası, 196
Kilogram (kg), 13
Kimya, 2
Kimyasal analizler Bak. Nitel analiz; Nicel analiz
Koordinasyon bileşikleri,1020
Kimyasal denge, 121, 624
Kimyasal enerji, 231
Kimyasal eşitlikler, 90
denkleştirilmiş. Bak. Denge eşitlikleri
serbest elementler, 334
yorumu, 91
Kimyasal formüller, 52
kaba, 53, 88
molekül, 52
yapısal, 53
Kimyasal kinetik, 565
Kimyasal özellikler, 11
Kimyasal tepkimeler, 90
alkanların, 1033
alkenlerin, 1036
alkinlerin, 1039
aromatik bileşiklerin, 1042
asit-baz, 130, 151, 732
birinci dereceden, 577
birleşme, 137
bozunma, 139
çekirdek tepkimeleri ile karşılaştırılması, 865
çift yer değiştirme tepkimeleri, 142
çökelme, 121, 750
Dalton tanımı, 39
gazlar, 193
hızı. Bak. Tepkime hızı
iki moleküllü, 596
ikinci dereceden, 584
katılma, 606, 1037, 1061
kendiliğinden, 779, 785, 791
koordinasyon bileşiklerinin,1017
kondenzasyon 1045, 1065, 1067
metatez, 121
nötürleşme, 130, 151, 732
sıfırıncı dereceden, 587, 609
sübstitüsyon, 1042
tek moleküllü, 596
termit, 951
üç moleküllü, 596
yanma, 139
yarı, 133
yarı hücre, 818
yerdeğiştirme, 139
yükseltgenme-indirgenme. Bak. Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri
Kinetik. Bak. Kimyasal kinetik
Kinetik enerji, 202, 231
Kinetik izotop etkisi, 963
Kinetik molekül kuramı
gazların, 202
sıvı ve katılarda, 468
Kiral molekül, 1009, 1034
Kireç, 795, 921
Kireç taşı. Bak Kalsiyum karbonat
Kireçleme, 921
Kirlilik. Bak. Çevre kirliliği
Klor, 356, 984
hazırlanması, 986
kullanımları, 989
Klor alkali süreci, 986
Klor monoksit (ClO), 909
Klorofil, 1019
Kloroflorohidrokarbonlar (CFC'ler), 909
Kloroform, ($CHCl_3$), 1034
Kloroz asit ($HClO_2$), 63, 989
Kohezyon, 475
Kok, 936
Kolesterol, 1049
Kolloidler, 548
Kompleks iyon(lar), 758, 1002
Ayrıca bak. Koordinasyon bileşikleri
çözünürlük dengesi, 758
manyetik özellikler, 1014
Kompleks iyon oluşumu, 758
Kondenzasyon tepkimeleri, 1045,1065, 1067
Kontrol çubukları, 882
Kooperatif bağlanma,1072
Koordinasyon bileşikleri, 1002
adlandırma, 1005
bağlanma, 1011
manyetik özellikler, 1014
stereokimyası, 1008
tepkimeleri, 1017
uygulamaları, 1018
yaşayan sistemlerde, 1018
yükseltgenme sayısı, 1004
Koordinasyon sayısı, 481, 1003
Koordine kovalent bağ, 395, 706
Kopolimer, 1065
Korindon (Al_2O_3), 950
Korona, 326
Korozyon, 840
Kostik soda. Bak. Sodyum hidroksit
Kovalent bağlar, 379
koordine, 395
polar, 382
Kovalent bileşikler, 379
Kovalent hidrürler,961
Kovalent kristal, 492
Kömür, 965
Kömür gazlaştırma, 968
Kraking süreci, 1037
Kral suyu, 972
Krenasyon, 543
Kripton, 357
Kristal(ler), 488, 493 (çizelge)
iyonik, 488
kovalent, 492
metalik, 493
moleküler, 492
X-ışını kırınımı, 486
Kristal alan kuramı, 1011
Kristal alan yarılması, 1012
Kristal katı, 478
Kristal yapı, 478
Kristallenme, 521
ayrımsal, 529
Kritik basınç (P_k), 501
Kritik kütle, 880
Kritik sıcaklık (T_k), 501, 502 (çizelge)
Kriyolit (Na_3AlF_6), 950
Krom, 312, 998
Kromozom, 891
Ksenon, 357
Kuantum, 280
Kuantum kuramı, 277
Kuantum mekaniği, 296
Kuantum nokta, 314
Kuantum sayıları, 297
açısal momentum, 298
baş, 286, 297
elektron spin, 298
manyetik, 298
Kuartz
erime noktası, 492
kristal, 492
yapı, 495
Kuram, 5
Kuramsal verim, 103
Kurban anot, 843
Kurşun, 354
tedavi, 1004
tetraetil, 1052
tetrametil, 1052
Kurşun-206, 875, 900
Kurşun akü, 835
Kurşun oda işlemi, 606

Kuru buz, 65, 506
Kuru pil, 834
Kutup ozon deliği, 910
Kutup ışıkları (Aurora borealis), 906
Kuvvet, 175
  adhesif, 475
  birimi, 175
  dağılma, 471
  moleküliçi, 469
  moleküllerarası. Bak. moleküllerarası kuvvetler
  van der Waals, 469
Kuvvet
  asit ve baz, 131, 675
  molekül yapısı ve asit, 694
Kuvvetli asit, 675
Kuvvetli alan ligandları, 1014
Kuvvetli baz, 676
Kübik birim hücre, 480
Kübik sık istiflenmiş yapı, 483
Kükürt, 356, 493, 980
  allotropları, 981
  Frash işlemi ile çekme, 980
  volkanik bölgelerde yatakları, 913
  vulkanizasyon işlemi, 1064
  yanması, 138, 235
  yaygın bileşikleri, 983
Kükürt dioksit (SO_2), 982
  asit yağmurunda, 919
  Lewis yapısı, 419
Kükürt hekzaflorür (SF_6), 396, 419, 501, 983
Kükürt tetraflorür (SF_4), 421
Kükürt trioksit (SO_3), 919, 982
Kütle, 11
  atom. Bak. Atom kütlesi
  atom altı parçacıklar, 46
  eksik, 870
  elektron, 46
  formül, 83
  kritik, 880
  kritik altı, 880
  mol, 78, 191, 544
  molekül, 81
  numara (*A*), 46
  SI birimi, 13
  yüzde bileşim. Bak. Yüzde bileşim
Kütle eksilmesi, 870
Kütle enerji dönüşümü, 40, 870
Kütle numarası (A), 46
Kütle spektrometresi, 84
Kütlece yüzde bileşim, 85, 524
Kütlenin etkisi yasası, 626

L

Labil kompleksler, 1017
Lantanitler serisi. Bak. Nadir toprak serileri
Laue, Max von, 486
Lazer, 290, 887
Le Chatelier, Henry L., 646
Le Chatelier ilkesi, 646
  asit iyonlaşması, 686, 742
  çözünürlük dengesi, 753
  kimyasal denge, 646
  ortak iyon etkisi, 724, 753
  yumurta kabuğu oluşumu, 762
Leclanche pili, 834
Lehim, 521
Levorotatori izomer, 1009
Lewis asidi, 706
Lewis asit baz kuramı, 706
Lewis bazı, 706
Lewis, Gilbert N., 371
Lewis nokta simgeleri, 371
Lewis yapıları, 380
  formal yük, 389
  oktet kuralı, 380
  resonans kavramı, 392
Libby, Willard F., 588
Ligant, 1002, 1003 (*çizelge*)
  kuvveti-alan, 1014
  zayıf-alan, 1014
Litre (L), 14
Lityum, 351
Lityum florür (LiF), 374
Lityum oksit (Li_2O), 351
Logaritma, E-13
London, Fritz, 471
London kuvvetleri. Bak. Dağılma kuvvetleri

M

Madde, 6
  sınıflandırma, 6
  korunumu, 40
Madeni para metalleri, 358
Magnetit (Fe_3O_4), 1001
Magnezyum, 156, 353, 949
  bant kuramı, 941
  hazırlanması, 156
  katodik koruma, 842
  yanma, 133
Magnezyum hidroksit [$Mg(OH)_2$], 156, 709, 949
Magnezyum nitrür (Mg_3N_2), 949
Magnezyum oksit (MgO), 133, 949
Magnezyum sütü, 709, 755, 949
Makromolekül. Bak. Polimer
Makroskopik özellikler, 12
Mangan dioksit (MnO_2), 198, 602
Mangan nodülleri, 934
Manometre, 177
Manyetik alan
  elektromanyetik dalga, 279
  elektron spini, 298, 305
Manyetik kuantum sayısı (*ml*), 298
Manyetik tutuklama, 886
Manyetizma, 305
  diyamanyetizma, 306, 1014
  ferromanyetizma, 934
  geçiş metalleri, 1014
  kompleks iyon, 1014
  paramanyetizma, 306, 446, 1014
Markovnikov kuralı, 1037
Markovnikov, Vladimir, 1037
Mars İklim Mekiği, 17
Marsden, Ernest, 44
Marsh gazı. Bak. Metan
Marsh, James, 170
Marsh testi, 170
Maxwell hız dağılımı, 204
Maxwell, James, 203
Mekanik iş, 237
Melez orbital, 433, 438 (*çizelge*)
  ikili ve üçlü bağlı moleküller, 442
  sp, 435, 443
  sp^2, 436, 442
  sp^3, 433
  sp^3d, 441
  sp^3d^2, 441
Melezleşme, 434
Membran potansiyeli, 833
Mendeleev, Dmitri, 329
Mermer, 949
Metabolizma, 803
Metal(ler), 48, 493, 932
  alkali. Bak. Alkali metal
  bağlanma, 493, 941
  bulunuşu, 934
  hazırlanması, 935
  iyonik bileşiklerde, 58
  korozyon. Bak. Korozyon
  madeni para, 358
  özellikler, 48, 943
  saflaştırılması, 939
  toprak alkali. Bak. Toprak alkali metal
  yerdeğiştirme tepkimeleri, 140
Metal hidrürler, 961
Metal iyonu
  elektron dağılımı, 334
  hidroliz, 701
  yarıçap, 340
Metalik bağ, 493, 941
Metalik element, 48, 493, 932. Ayrıca bak. Metal(ler)
Metalik hidrürler, 962
Metalik kristal, 493
Metalimsiler, 48
Metallerin saflaştırılması, 939
Metalurji, 934
  koordinasyon bileşikleri, 939, 967
  pirometalurji, 935
Metan (CH_4), 1029
  hidrat, 1040
  molekül geometrisi, 418, 434
  yanma, 243, 1033
Metan hidrat, 1040
Metanol (CH_3OH), 423, 1044
Metatez tepkimeleri, 121
Metil asetat, 601
Metil grubu 1031
Metil klorür, 1033
Metil propil eter (neotil), 1046
Metil radikali, 1034
Metilen klorür (CH_2Cl_2), 1033
Metil tersiyer bütil eter, (MTBE), 1052
Metre, 13
Metrik birim, 12
Meyer, Lothar, 329
Mezosfer, 906
Mide asidi, 708
Mikrodalga, 280, 428
Mikrodalga fırın, 428
Mikrohal, 781
Mikroskopik özellikler, 12
Millikan, Robert A., 41
Mineral, 933 (*çizelge*)
Miyoglobin, 1018
Mol (mol), 77
Mol kesri (*X*), 197, 525
Mol kütlesi, 78, 191, 544
Mol yöntemi, 95
Molal donma noktası alçalması sabiti, 539
Molal kaynama noktası yükselmesi sabiti, 539
Molalite (*m*), 525
Molar çözünürlük, 747
Molar derişim, 145
Molar ısı
  buharlaşma, 497, 498 (çizelge)
  füsyon, 502 (*çizelge*)
  Süblimleşme, 504
Molarite (*M*), 145, 525
Molekül ağırlığı Bak. Molekül kütlesi
Molekül biçimi. Bak. Molekül geometrisi
Molekül dönmesi, 784
Molekül eşitliği, 123
Molekül formülü, 52, 89
Molekül geometrisi, 415
  koordine bileşiklerinin,1007
  sikloalkanların, 1035
Molekül hızı, 206
  dağılımı, 203
  hız kareleri ortalaması karekökü, 206
Molekül içi kuvvetler, 469
Molekül kütlesi, 81
Molekül modelleri, 52
Molekül orbital kuramı, 445
Molekül orbitalleri, 445
  bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı, 446
  delokalize, 454
  dizilişi, 448
  enerji seviyesi diyagramı, 447,449, 451, 452, 453
Molekül titreşimi, 784, 916
Moleküler bileşikler, 59
Moleküler kristaller, 493
Moleküller, 50
  çok atomlu, 50
  doğrusal, 417, 435
  düzlemsel, 47, 436, 442
  iki atomlu, 50
  kimyasal formül, 52
  kiral, 1009, 1034
  polar, 426
  polar olmayan, 426
  tek-elektron, 395
Moleküllerarası kuvvetler, 174, 469
  dağılma kuvvetleri, 470
  dipol-dipol kuvvetleri, 469
  iyon-dipol kuvvetleri, 470
  iyon-indüklenmiş dipol, 470
  van der Waals kuvvetleri, 469
Moleküllülük, 596
Mond, Ludwig, 939
Mond süreci, 939
Monomerler, 1061, 1066 (*çizelge*)
Moseley, Henry, 330
Mutlak entropi, 784, 790
Mutlak sıcaklık eşeli, 15, 182
Mutlak sıfır, 182

N

N_2. Bak. Azot
n tipi yariletkenler, 942
Nadir toprak serileri, 312
Naftalin ($C_{10}H_8$), 1043
Nagasaki, 881
Napoleon, 170, 494
Natta, Giulio, 1063
Naylon (polihekzametilen adipamit), 1065
Naylon ip hilesi, 1065
Negatif sapma, 537
Neon, 84, 357
Neopren (polikloropren), 1064
Neotil, 1046
Neptünyum, 883
Nernst eşitliği, 830
Nernst, Walther, 830
Net iyonik eşitlik, 124
Newlands, John, 329
Newton (N), 4, 175
Newton, Sir Isaac, 175
Newton'un ikinci hareket yasası, 4, 17, 175
Nicel analiz, 149 Ayrıca bak. Asit-baz titrasyonları
  gravimetrik, 149
  yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri, 155
Nicel veri, 4
Nikel, 998
  ekstraksiyonu, 939
  kimyasal analizi, 1020
Nitel analiz, 763
Nitel veri, 4
Nitratın giderilmesi, 904
Nitrik asit (HNO_3), 677, 972
  kuvvetli asit olarak, 677
  Oswald yöntemi ile üretimi, 604
  yükseltgen olarak, 972
Nitrik oksit (NO), 399, 971
Nitrogliserin, 399
Nitröz oksit N_2O (Gülme gazı), 65, 971
Nitrür iyonu, 969
Noguchi, Thomas, 562
Nötron, 45, 865
Nötron aktivasyon analizi, 171
Nötürleşme tepkimeleri, 130,151, 732
Nükleer atıklar, 885
Nükleer kararlılık, 867
Nükleer transmutasyon,865, 878
Nükleik asitler, 1075
Nükleonlar, 46, 869
Nükleotit, 1076
Nyos Gölü, 533

O

O_2. Bak. Oksijen
  çözünürlük, 530, 533
  hazırlanması, 977
  özellikler, 977
O_3. Bak. Ozon
Odun alkolü. Bak. Metanol
Oksalik asit, 647
Oksianyon, 63
Oksiasetilen lambası, 259, 1039
Oksiasit, 62, 697, 988
Oksihemoglobin, 533, 653, 735,1018, 1075
Oksijen, 356, 977
  alkali metal ile tepkimeleri, 351, 945
  allotropları, 52, 254, 977
  fotosentez, 601, 903
  hazırlanması, 977
  hemoglobin, 533, 653,735, 1018, 1075
  kanda, 533, 653, 734
  molekül orbital kuramı, 446, 452
  paramanyetizma, 446
  yükseltgenme basamağı, 138, 385
Oksijen çevrimi, 904
Oksijen-hidrojen yakıt hücresi, 837
Oksijen-propan yakıt hücresi, 838
Oksitler
  amfoterik, 359, 704, 977
  asidik, 359, 704, 977
  bazik, 359, 704, 977
Oktan sayısı, 1051
Oktav yasası,329
Oktet kuralı, 380
  istisnalar, 394
Olefinler. Bak. Alken
Oleum (Dumanlı sülfürik asit), 983
Oluşum sabiti (K_{ol}), 758, 759 (*çizelge*)
Optik izomerler, 1009, 1034
Orak hücreli anemi, 294, 1074
Orbitaller. Bak. Atom orbitali; Melez orbital; Molekül orbitalleri
Orbitallerin geometrik şekilleri, 299, 438
Organik bileşikler, 56, 65, 1027
Organik kimya, 1027
Organik polimer. Bak. Polimerler
Ortak iyon etkisi
  asit baz dengeleri, 723
  çözünürlük, 753
Ortaklanmamış çift, 380
Ortalama atom kütlesi, 76
Ortalama bağ entalpileri, 401
Ortoborik (borik) asit, 707
Ortoklas. Bak Fosforik asit
Osmotik basınç (π), 541
Osmoz, 541
Ostwald, Wilhelm, 604
Oswald işlemi, 604
Otto çevrimi, 1051
Ozon, 52, 979
  dumanlı sis oluşumunda, 922
  hazırlanması, 979
  incelmesi, 908
  özellikler, 979
  rezonans yapısı, 392

Ö

Ölçme balonu, 12, 146
Önek
  adlandırma, 60 (*çizelge*)
  SI birimi, 13 (*çizelge*)
Örgü enerjisi (U), 261, 374, 377 (*çizelge*)
  alkali metal halojenürler, 377
  Born-Haber çevrimi, 374
  kimyasal formüller, 377
Örgü noktası, 479
Örtüşme
  atom orbitallerinin melezleşmesinde, 434
  değerlik bağ kuramında, 431
  molekül orbitalinde, 446
Öteleme hareketi, 784
Ötröfikasyon, 1022
Özellikler
  fiziksel, 10
  kapasite, 11
  kimyasal, 11
  makroskopik, 12
  mikroskopik, 12
  şiddet,11
Özgül ısı (*s*), 247

P

p Orbitalleri, 300
p tipi yariletken, 943
P_4 yapısı, 973
Paketleme verimliliği, 482
Palladyum, 962, 1020
Paramanyetiklik, 306, 446, 1014
Parçacık dalga ikiliği,281, 289
Parçacık hızlandırıcı, 877
Parmak izleri,1058
Pas, 4, 841
Pasifleştirme, 842
Paskal (Pa), 175
Paskal, Blaise, 175
Paslanmaz çelik, 939
Patina, 842
Patlayıcılar, 881, 948, 976
Pauli dışlama ilkesi, 305, 447, 449, 1014
Pauli, Wolfgang, 305
Pauling, Linus, 383, 1070, 1074
Paylaşılmamış elektron çifti, 380
Pentan (C_5H_{12}), 1030, 1031
Peptit bağı, 1068
Perdeleme etkisi, 330, 336
Perdeleme sabiti, 336
Perhalik asit, 988
Periyodik çizelge, 48, 329
  aile, 48
  atom yarıçapı, 337
  elektron ilgisi eğilimleri, 348
  elektronegatiflik eğilimleri, 383
  grup, 48
  iyonlaşma enerjisi eğilimleri, 345
  periyot, 48
  tarihsel gelişimi, 329
Periyodik grup, 48
Periyot, 48
Perklorik asit ($HClO_4$), 63, 677, 697, 988
Permanganat iyonu, yükseltgen olarak, 155
Peroksiasetil nitrat (PAN), 922
Peroksit, 352, 977, 1045
Petrol, 1050
Petrol
  cevher hazırlama, 934
  fosil yakıt, 964, 1050
pH, 673
  asit-baz titrasyonu, 733,737, 740
  asit yağmuru, 919
  çözünürlük dengesi, 755
  kan, 734
  ortak iyon etkisi, 723
  tampon çözelti, 730
pH metre, 673, 732, 832
Pi (π) bağı, 442
Pi (π) molekül orbitali, 447
Pik (döküm) demir, 937
Piller, 834
  akü, 835
  civa, 834
  kuru pil, 834
  lityum iyon, 836
  yakıt hücresi, 837
Pipet, 12
Pirinç, 521
Pirit, 980
Pirometalurji, 935
pKa, 724
Planck, Max, 277, 280
Plank sabiti (h), 281
Platin
  elektrokatalizör olarak, 820
  katalizör olarak, 604, 923
  komplekslerinin tedavide kullanımı, 1019
Plato, 39
Plazma, 886
Pleksi (Pleksiglas; polimetilmetakrilat), 1061
Plutonyum-239, 881, 883
pOH, 674
Polar bağlar, 382
Polar çözücü, 120
Polar kovalent bağlar, 382
Polar moleküller, 426
Polarimetre, 1009
Polarlanabilirlik, 471
Polaroid film, 1009
Poli-*cis*-izopren, 1063
Poliester, 1065
Polietilen, 1062
Polikloropren (neopren), 1064
Polimer(ler), 1061, 1066 (*çizelge*)
Polimerleşme
  katılma, 1062
  kondenzasyon, 1065, 1067
Polipeptit, 1070
Polipropen, 1062
Poliprotik asit, 128, 690
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, 1043
Politetrafloretilen (Teflon), 989, 1062
Poli(vinil klorür), 1062
Poliizopropen. Bak. Kauçuk
Porfin, 1018
Porfirin, 1018
Potansiyel. Bak. Standart indirgenme potansiyeli
Potansiyel enerji, 231
Potasyum, 351, 945
Potasyum-40, 256, 876

Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), 144, 155, 815
Potasyum hidrojen ftalat, 152
Potasyum hidroksit (KOH), 947
Potasyum klorat ($KClO_3$), 198, 602
Potasyum nitrat (KNO_3), 947
Potasyum permanganat ($KMnO_4$),155, 816
Potasyum süperoksit (KO_2), 351, 945
Pozitif sapma, 537
Pozitron, 866
Problem çözümü, 25, 27, 79, 682
Propan, 1029
Propan oksijen yakıt hücresi, 838
Propen,1037
Propin (metilasetilen), 1039
Protein, 1070
  denature, 776, 1075
  yapısı, 1070
Protium, 962
Proton, 44, 865
Proust, Joseph L., 40
Pyreks cam, 495

R

Rad, 890
Radikal, 395, 891, 1034
Radon, 360, 923
Radyoaktif atıkların yok edilmesi, 885
Radyoaktif bozunma serileri, 872
Radyoaktif izleyiciler, 888
Radyoaktif izotoplar, 888
Radyoaktiflik, 43
  biyolojik etkisi, 890
  çekirdek kararlılığı, 867
  doğal, 872
  yapay,877
Radyokarbon yaş tayini, 588, 875
Radyum, 890, 900
Ramsay, Sir William, 360
Raoult, Francois M., 534
Raoult yasası, 534
Rasemik karışım, 1009
RBE (Göreceli biyolojik etkileşim), 890
Reaktör. Bak. Nükleer reaktör
Redoks tepkimeleri. Bak. Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri
Redoks titrasyonu, 155
Rem, 890
Renk
  camın, 495
  geçiş metali iyonlarının, 1012
  Dalgaboyu, 280, 1012
  indikatörlerin, 743
Renk çarkı, 1012

Rezonans, 392
Rezonans yapı, 392
Ribonükleik asit. Bak. RNA
RNA, 1075
Röntgen, Wilhelm, 42
Rölativite kuramı, 870, 877
Rutherford, Ernest, 44, 330, 876
Rydberg Johannes, 286
Rydberg sabiti (R_H), 286

S

s Orbitalleri, 299
S_8, yapısı, 981
Sabit basınç kalorimetresi, 251
Sabit hacim kalorimetresi, 248
Sabit oranlar yasası, 40
Sabun, 550
Sabunlaşma, 1048
Saç, 1084
Saçılma deneyi, 44
Safsızlıklar
  alıcı, 943
  donor, verici, 942
Sanat sahteciliği, 900
Sarkıtlar, 722
SBR (stiren- butadien kauçuğu), 1065
Schrodinger, Erwin, 296
Schrödinger eşitliği, 296
Sekizyüzlü, 419
Selüloz, 720
Sementit, 938
Sentetik kauçuklar (elastomerler), 1064
Sera etkisi, 914
Serbest enerji (G), 791
  elektriksel iş, 826
  faz dönüşümünde, 797
  istemlilik, 792
  kimyasal denge, 798
  sıcaklık, 795
  standart serbest enerji değişimi, 792
Serbest radikaller, 891, 1034
Sert su, 126
Sezyum, 351
SHE (standart hidrojen elektrot), 820
SI birimleri (Uluslararası birim sistemi), 12
Sıcaklık
  çözünürlük, 529
  kimyasal denge ve değişimler, 650
  kritik, 501
  suyun buhar basıncı, 199 *(çizelge)*
  tepkime hızı, 590
Sıcaklık eşelleri
  Celsius, 15, 182
  Fahrenheit, 15
  Kelvin, 15, 182
Sıfır elektron yoğunluğu (düğüm), 289, 446
Sıfırıncı-dereceden tepkimeler, 587, 609
Sık istiflenmiş, 482
Sınır yüzey diyagramları, 300
Sınırlayıcı bileşen, 99
Sıvı(lar), 10, 475
  özellikleri, 468 (*çizelge*)
  katı çözeltilerde, 521
  sıvı çözeltilerde, 521
  viskozitesi, 476
  yüzey gerilimi, 475
Sıvı-buhar dengesi, 496
Sıvı-katı dengesi, 501
Sıvı kristal, 508
Sıvı yağ, hidrojenlenmiş, 606, 964
Sigma (σ) bağı, 442
Sigma (σ) molekül orbitali, 446
Sihirli sayı, 867
Sikloalkanlar, 1035
Siklohekzan, 1035
Siklotron, 877
Silika cam. Bak. Kuartz
Silikon, 354
  doping, 942
  saflaştırılması, 940
Silikon dioksit (SiO_2), 492, 495
Silikon karbür (SiC; karborundum), 966
Silme (izopropil) alkolü, 1045
Sindiyotaktik polimerler, 1063
Sinnamik aldehit, 1046
Sistem
  açık, 232
  hali, 234
  kapalı, 232
  tanımı, 232
  yalıtılmış, 232
Sistemin halleri, 234
Sitokrom *c*, 1019
Sitokrom oksidaz, 966
Sitozin,1075
Siyanür, 966
Soda kireç camı, 495
Soda külü (sodyum karbonat, Na_2CO_3), 947
Sodyum, 351, 945
  su ile tepkimesi, 139
  üretimi, 945
Sodyum asetat (CH_3COONa), 521, 723, 727
Sodyum asetat-asetik asit sistemi, 723, 727
Sodyum florür, 989
Sodyum hidroksit (NaOH; kostik soda), 947
  sabunlaşma, 1048
  titrasyonda, 152, 733
Sodyum karbonat (Na_2CO_3; soda külü), 947
Sodyum klorür (NaCl), 54, 378
  buzu eritmesi, 539
  erimiş halinin elektrolizi, 843
  sulu çözeltisinin elektrolizi, 845
  yapısı, 54
Sodyum nitrat ($NaNO_3$), 947
Sodyum peroksit, 352
Sodyum stearat, 550
Sodyum tripolifosfat, 1022
Soğuma eğrisi, 503
Soğurma spektrumu, 566, 1013
Solvay, Ernest, 947
Solvay işlemi, 947
Sorensen, Soren P., 673
Soy gaz göbeği, 310
Soy gazlar, 50, 357, 360
Sönmemiş kireç. Bak. Kalsiyum oksit
Sönmüş kireç [kalsiyum hidroksit, $Ca(OH)_2$], 950
sp melezleşmesi 435, 443
sp^2 melezleşmesi, 436, 442
sp^3 melezleşme, 433
sp^3d melezleşme, 441
sp^3d^2 melezleşme, 441
Spektrokimyasal seriler, 1014
Spektrum
  görünür. Bak. Görünür spektrum.
  soğurma, 567, 1013
  yayılma, 284
Spin. Bak. Elektron spin
Standart atmosfer basıncı, 176
Standart çözelti, 151
Standart elektrot potansiyeli, 820. Ayrıca bak. Standart indirgenme potansiyeli
Standart emk, 820
Standart entropi (S°), 784, E-8
Standart hal, 254, 792
Standart hidrojen elektrot (SHE), 820
Standart hücre gerilimi, 820
Standart indirgenme potansiyeli, 820, 823 *(çizelge)*
  geçiş elementlerinin, 999
Standart oluşum entalpisi (ΔH°_{ol}), 255, E-8
Standart oluşum serbest enerjisi (ΔG°_{ol}), 793, E-8
Standart sıcaklık ve basınç, (STP), 185
Standart tepkime entalpisi, 255
Standart tepkime entropisi ($\Delta S^\circ_{tep.}$), 786
Standart tepkime serbest enerjisi, 792
Staudinger, Hermann, 1061
Stereoizomerler, 1008, 1034, 1063
Stern, Otto, 299
Stiren-butadien kauçuğu (SBR), 1065
Stock, Alfred, 57
Stok çözelti, 147
Stok sistem, 57
Stokiyometri, 95
  gaz tepkimeleri, 193
  gerçek, teorik ve yüzde verim, 103
  tepkime hızı, 571
Stokiyometrik miktar, 99
Stokiyometrik olmayan bileşikler, 962
STP (standart sıcaklık ve basınç), 185
Stratosfer, 906
Stronsiyum, 353
Stronsiyum-90, 353
Strutt, John William (Lord Rayleigh), 360
Su
  asit-baz özellikleri, 670
  buhar basıncı, 199 *(çizelge)*
  dipol momenti, 427
  elektrolizi, 844
  faz diyagramı, 506
  florlama, 989
  hidrojen bağı, 477
  iyonlaşma sabiti (K_{su}), 671
  otoiyonlaşması, 671
  özgül ısısı, 247, 477
  sert, 126

titreşim hareketi, 784, 915
viskozitesi, 476
yapısı, 477
yavaşlatıcı olarak, 881
yoğunluğu, 478
yumuşak, 126
yüzey gerilimi, 475
Su buharı basıncı, 199 *(çizelge)*
Su gazı, 960
Su ligandı, 1006
Substitüsyon tepkimeleri, 1042
Substratlar, 607
Sulu çözelti, 119
Susuz bileşikler, 64
Suyun iyon çarpımı sabiti (Ksu), 671
Suyun otoiyonlaşması, 670
Süblimleşme, 504
Sübstitüye alkanlar, optik izomerlik, 1034
Sülfürik asit (H_2SO_4), 982
iki protonlu asit olarak, 128, 692, 982
kuvvetli asit olarak, 675
pillerde, 835
seyrelme ısısı, 262
üretimi, 982
yükseltgen olarak, 983
Süper iletkenler, 490
Süper oksit iyonu, 351, 977
Sürekli dalga, 1084

Ş

Şap, 953
Şiddet özellikleri, 11
Şili güherçilesi ($NaNO_3$), 947

T

Taç eter, 932, 946
Tamamlanmamış oktet, 394
Tampon çözeltiler, 726
Tanecik özellikleri
elektrolit çözeltilerde, 546
elektrolit olmayan çözeltilerde, 534
Taramalı elektron mikroskobu, 294
Taş cüzzamı, 918
Taşıt emisyonları, 604, 921
Tebeşir, 949
Teflon (politetrafloroetilen), 989, 1062
Tek atomlu gaz, 173
Tek atomlu iyon, 51
Tek dişli ligant, 1003
Tek-elektronlu moleküller, 395
Tek moleküllü tepkime, 596
Tek pozitif yüklü iyon, 340
Tek protonlu asitler, 128, 679
Tekli bağ, 380
Teknesyum-99, 889
Temel basamaklar, 596
Temel (baş) grup elementleri, 332
Temel hal (temel düzey), 286
Temel parçacıklar, 865
Tentürdiyot, 990
Tepkenler, 91
Tepkime çiftleri, 802
Tepkime derecesi, 573
belirlenmesi, 573
birinci derece, 577
ikinci derece, 584
sıfırıncı derece, 587, 609
Tepkime entalpisi, 242
Tepkime hızı, 565
ve stokiyometrisi, 571
Tepkime mekanizması, 596
deneysel çalışma, 600
temel basamaklar, 596
tepkimenin molekül boyutu, 596
Tepkime oranı (Q), 641, 746,798, 830
Tepkime verimi, 103
Tepkimeler. Bak. Kimyasal tepkimeler; Çekirdek tepkimeleri; Isıl çekirdek tepkimeleri
Terapötik (tedavide) kompleksleşme ajanları, 1020
Terleme, 543
Termit tepkimesi, 259, 951
Termodinamiğin birinci yasası, 234
Termodinamiğin ikinci yasası, 785
Termodinamiğin üçüncü yasası, 789
Termodinamik, 234, 778
birinci yasa, 234
canlı sistemlerde, 802
ikinci yasa, 785
üçüncü yasa, 789
Termodinamik etkinlik, 793, 838
Termokimya, 232
Termokimyasal eşitlik, 243
Termonükleer bomba, 887
Termonükleer tepkime, 885
Termosfer, 906
Tersinir bozunma, 1075
Tersinir tepkime, 121
Tetraetilkurşun [$(C_2H_5)_4Pb$], 1052
Tetrahedron, 418
Tetrakarbonilnikel [$Ni(CO_4)$], 939
Thomson, George P., 293
Thomson, Joseph J., 41, 43
Three Mile Adası nükleer reaktörü, 885
Timin,1076
Tiroit bezi, 889
Tiroksin, 990
Titanyum dioksit, 721
Titanyum (III) klorür ($TiCl_3$), 1063
Titrasyon
asit-baz, 151, 732
yükseltgenme-indirgenme, 155
Titrasyon eğrisi, 733, 737, 740
Titreşim hareketleri, 784, 915
Tiyoasetamid, 982
Tiyosülfat iyonu, 888
Tokamak, 886
Toksisite
arsenik, 170, 1085
beyaz fosfor, 973
döteryum oksit, 963
duman, 921
formaldehit, 926
gazlar, 174
hidrojen sülfür, 982
karbon dioksit, 533, 926
karbon monoksit, 926
karbon tetraklorür, 1034
kloroform, 1034
kükürt dioksit, 982
metanol, 1045
ozon, 922, 980
plutonyum-239, 883
radon-222, 924
siyanür, 966
stronsiyum-90, 353
tetrakarbonilnikel, 939
Toluen, 536
Top-çubuk modeli, 52
Toprak alkali metal hidroksitleri, 676
amfoterlik, 705
Toprak alkali metaller, 50, 352, 948
özellikleri, 352, 948
Torino kefeni, 589
Torr, 176
Torricelli, Evangelista, 176
Tortu, 504
Toryum-232, 883
Trans izomerler. Bak. *Cis-trans* izomerler
Transmutasyon (Dönüşüm), nükleer, 876, 878
Transuranyum elementler, 878 (*çizelge*)
Trietilaluminyum, [$Al(C_2H_5)_3$], 1063
Trinitrotoluen (TNT), 881
Tripolifosfat, 1022
Trityum, 46, 877, 962
Trona, 947
Troposfer, 906
Turnusol, 127
Tuz(lar), 130
hidrolizi, 698
Tuz hidrolizi, 698
Tuz köprüsü, 818
Tuplü dalış, 200
Türetilmiş SI birimleri, 14
Tyndall etkisi, 549
Tyndall, John, 549
Tyvek, 1062

U

Uçucu çözücüler, 535
Uçucu olmayan çözücüler, 534
Uluslararası Birim sistemleri (SI birimleri), 12
Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Bilimleri Birliği Bak. (IUPAC)
Uranyum
fisyon ürünü, 879
izotoplar, 47
Uranyum-235, 47, 879, 880, 881
Uranyum-238, 47, 883
bolluğu, 883
bozunması, 873
yaş tayini, 875
Uranyum bozunma serileri, 873
Uranyum oksit (U_3O_8), 882
Uyarılmış seviye (uyarılmış hal), 286
Uzay dolgu modeli, 53
Uzay mekiği parıltısı, 908
Uzunluk, SI birimi, 13

Ü

Üç moleküllü tepkimeler, 596
Üç pozitif yüklü iyon, 340
Üç protonlu asit, 128, 694
Üçgen bipiramit, 418

Üçlü bağ, 381, 443
Üçlü bileşik, 57
Üçlü nokta, 505
Üçüncül yapı, 1071
Üre
gübrelerde, 105
hazırlanması, 1028
Orak hücreli anemi tedavisinde, 1074
Üretken reaktör, 883
Ürün, 91
Üssel gösterim. Bak. Bilimsel gösterim

V

Valin, 1076
van der Waals eşitliği, 212
Van der Waals, Johannes D., 211
van der Waals kuvvetleri, 469
van der Waals sabitleri, 212 (*çizelge*)
Van Meegeren, Han, 900
Vanadyum (V) oksit (V_2O_5), 983
van't Hoff faktörü (i), 546
van't Hoff, Jacobus, 536
Vektör, 426
Veri, 4
Verim
gerçek, 103
teorik, 103
yüzde, 103
Vermeer, Jan, 900
Viskozite, 476
Volkanlar, 913
Volt, 826
Volta (galvanik) hücresi, 818
Voltmetre, 819
VSEPR. Bak. Değerlik kabuğu elektron çiftleri itmesi modeli
Vulkanizasyon, 1064
Vuruntu karşıtı madde, 1051

W

Waage, Peter, 626
Watson, James, 1076
Watt, 953
Werner, Alfred, 1002
Werner'in koordinasyon kuramı, 1002
Wohler, F., 1028
Wood metali, 563

Y

Yağ hücreleri, 250
Yakıt değeri, 250
Yakıt, fosil. Bak Fosil yakıtları
Yakıt hücresi, 837
Yalancı birinci dereceden tepkime, 585

Yalıtkanlar, 942
Yanma, 139
  alkanlar, 1033
  asetilen, 258, 1039
  hidrojen, 11, 232
  kükürt, 137, 235
  metan, 243, 1033
Yapay gaz, 968
Yapay kar, 240
Yapay radyoaktiflik, 876
Yapı, asit kuvveti, 693
Yapısal formül, 53
Yapısal girişim, 446, 487
Yapısal izomerler, 1029
Yarı hücre potansiyeli. Bak. Standart indirgenme potansiyelleri
Yarı hücre tepkimeleri, 818
Yarı tepkime, 133
Yarıçap
  atomik, 337
  iyonik, 340
  nükleer, 867
Yarıgeçirgen membran, 541
Yarıiletken, 942
Yarılanma ömrü, 343, 582
  birinci dereceden tepkimeler, 582
  fransiyum-223, 343
  ikinci dereceden tepkimeler, 586
  iyot-125, 889
  iyot-131, 889
  karbon-14, 588
  kobalt-60, 583, 887
  plütonyum-239, 883
  potasyum-40, 876
  radon-222, 924
  sıfırıncı dereceden tepkimeler, 587
  sodyum-24, 583, 888
  teknesyum-99, 889
  trityum, 877, 887, 962
  uranyum-238, 875
Yasa, 4
Yasa(lar)
  Avagadro, 183
  Boyle, 178
  Charles, 181
  Coulomb, 374, 826
  Dalton kısmi basınçlar, 195
  enerjinin korunumu, 231
  Graham difüzyon, 209
  Henry, 531, 532
  Hess, 256, 258, 374
  hız, 573
  katlı oranlar, 40
  kütle etkisi, 626
  kütlenin korunumu, 40
  oktav, 329
  Raoult, 534
  sabit oranlar, 40
  termodinamiğin birinci yasası, 235
  termodinamiğin ikinci yasası, 785
  termodinamiğin üçüncü yasası, 789
Yaş tayini, radyonükleer, 588, 875
Yaşayan sistemler
  koordinasyon bileşikleri, 1018
  termodinamik, 802
Yayınma spektrumu, 284
Yerdeğiştirme tepkimeleri, 139
Yıkıcı girişim, 446
Yoğunlaşma, 497
Yoğunluk, 11
  çekirdeğin, 867
  gaz, 190
  su, 478
Yönelme faktörü, 596
Yumurta
  çok kaynatma, 507, 776
  oluşumu, 762
Yumuşak su, 126
Yük bulutu (elektron yük bulutu), 297
Yük/kütle oranı (e/m), 41
Yüksek fırın, 936
Yüksek-sıcaklık süper iletken, 409
Yüksek-spin kompleksleri, 1014
Yükseltgen, 134
Yükseltgenme basamakları. Bak. Yükseltgenme basamağı
Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri (redoks tepkimeleri),132
  denkleştirilmiş eşitlikleri, 815
  istemli, 826
  nicel açıdan,155
Yükseltgenme sayısı, 135
  ametal elementlerin, 138
  belirlenmesi,136, 385
  elektronegatiflik, 385
  geçiş elementlerinin, 138, 1000
  halojenlerin, 38
  koordinasyon bileşiklerinde metallerin, 1004
Yükseltgenme tepkimeleri, 133
Yüzde hidroliz, 699
Yüzde iyonik karakter, 384
Yüzde iyonlaşma, 686
Yüzde verim, 103
Yüzey gerilimi, 475
Yüzey merkezli kübik hücre (ymk), 481, 483

X

X ışınları, 42
  kırınım, 486
  periyodik çizelge, 330

Z

Zaman
  SI birimi,13
Zayıf alan ligantları, 1014
Zayıf asitler
  iyonlaşma sabitleri, 680, 692
  kuvvetli baz ile tepkimeleri, 736
  tanım, 676
Zayıf bazlar
  iyonlaşma sabitleri, 687
  kuvvetli asit ile tepkimeleri, 739
  tanım, 677
Ziegler, Karl, 1063
Zincir tepkimeleri, çekirdek, 880