21 TL

Bölüm Başlıkları

14 Kimyasal Kinetik **602**
15 Kimyasal Dengenin İlkeleri **665**
16 Asitler ve Bazlar **697**
17 Asit-Baz Dengeleri: Ek Konular **745**
18 Çözünürlük ve Kompleks-İyon Dengeleri **784**
19 İstemli Değişme: Entropi ve Gibbs Enerjisi **819**
20 Elektrokimya **863**
21 Baş Grup Elementlerinin Kimyası I: 1. 2. 13. ve 14. Gruplar **917**
22 Baş Grup Elementlerinin Kimyası II: Grup 18, 17, 16, 15, ve Hidrojen **976**
23 Geçiş Elementleri **1031**
24 Kompleks İyonlar ve Koordinasyon Bileşikleri **1069**
25 Çekirdek Kimyası **1111**
26 Organik bileşiklerin Yapıları **1147**
27 Organik Bileşiklerin Tepkimeleri **1208**
28 Canlılar Kimyası **1266**

EKLER

A Matematiksel İşlemler **E1**
B Bazı Temel Fiziksel Kavramlar **E11**
C SI Birimleri **E15**
D Veriler Çizelgesi **E17**
E Kavram Haritaları **A37**
F Sözlük **A39**
G Kavram Değerlendirme Sorularının Yanıtları **A55**

İçindekiler

Çeviri Editörlerin Önsözü xiv
Yazarlar Hakkında xiv
Önsöz xv

14 Kimyasal Kinetik 665

14-1 Kimyasal Tepkimelerin Hızı 603
14-2 Tepkime Hızlarının Ölçülmesi 605
14-3 Derişimin Tepkime Hızlarına Etkisi: Hız Yasası 608
14-4 Sıfırıncı Dereceden Tepkimeler 611
14-5 Birinci Dereceden Tepkimeler 612
14-6 İkinci Dereceden Tepkimeler 619
14-7 Tepkime Kinetiği: Özet 620
14-8 Kimyasal Kinetikte Kuramsal Modeller 622
14-9 Sıcaklığın Tepkime Hızına Etkisi 626
14-10 Tepkime Mekanizmaları 629
14-11 Kataliz 637
Özet 642 Pekiştirici Örnek 643
Alıştırmalar 645 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 650
Özellikli Sorular 652 Kendi Kendini Deneme Soruları 654

15 Kimyasal Dengenin İlkeleri 665

15-1 Dinamik Denge 656
15-2 Denge Sabiti Eşitliği 656
15-3 Denge Sabitlerini İçeren Bağıntılar 663
15-4 Denge Sabitinin Büyüklüğü 669
15-5 Tepkime Oranı İfadesi Q: Net Tepkime Yönünün Belirlenmesi 670
15-6 Dengeye Etki Eden Etkenler: Le Châtelier İlkesi 673
15-7 Denge Hesaplamaları: Bazı Açıklayıcı Örnekler 679
Özet 686 Pekiştirici Örnek 686
Alıştırmalar 688 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 693
Özellikli Sorular 694 Kendi Kendini Deneme Soruları 695

16 Asitler ve Bazlar 697

16-1 Arrhenius Kuramı: Sunuş 698
16-2 Brønsted–Lowry Asit ve Baz Kuramı 698
16-3 Suyun Kendi Kendine İyonlaşması ve pH Eşeli 703
16-4 Kuvvetli Asitler ve Kuvvetli Bazlar 706
16-5 Zayıf Asitler ve Bazlar 708
16-6 Çok Protonlu Asitler 717
16-7 Asit ve Baz Özelliği Gösteren İyonlar 723
16-8 Molekül Yapısı ve Asit-Baz Davranışı 727
16-9 Lewis Asitleri ve Bazları 732
Özet 736 Pekiştirici Örnek 736
Alıştırmalar 738 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 742
Özellikli Sorular 743 Kendi Kendini Deneme Soruları 744

17 Asit-Baz Dengeleri: Ek Konular 745

17-1 Asit-Baz Dengelerinde Ortak İyon Etkisi 746
17-2 Tampon Çözeltiler 750
17-3 Asit-Baz İndikatörleri 759
17-4 Nötürleşme Tepkimeleri ve Titrasyon Eğrileri 762
17-5 Çok Protonlu Asit Tuzlarının Çözeltileri 770
17-6 Asit-Baz Denge Hesaplamaları: Bir Özet 771
Özet 773 Pekiştirici Örnek 773
Alıştırmalar 775 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 779
Özellikli Sorular 782 Kendi Kendini Deneme Soruları 783

18 Çözünürlük ve Kompleks-İyon Dengeleri 784

18-1 Çözünürlük Çarpımı Sabiti, $K_{çç}$ 785
18-2 Çözünürlük ve $K_{çç}$ Arasındaki İlişki 786
18-3 Çözünürlük Dengelerinde Ortak İyon Etkisi 788
18-4 $K_{çç}$ Kavramında Sınırlamalar 790
18-5 Çökelme ve Tam Çökmenin Ölçütleri 792
18-6 Ayrımsal Çöktürme 795
18-7 Çözünürlük ve pH 797
18-8 Kompleks İyonlar İçeren Dengeler 799
18-9 Nitel Katyon Analizi 805
Özet 810 Pekiştirici Örnek 810
Alıştırmalar 812 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 815
Özellikli Sorular 816 Kendi Kendini Deneme Soruları 817

19 İstemli Değişme: Entropi ve Gibbs Enerjisi 819

19-1 İstemlilik: İstemli Değişmenin Anlamı 820
19-2 Entropi Kavramı 821
19-3 Entropinin ve Entropi Değişiminin Belirlenmesi 827
19-4 İstemli Değişme Ölçütleri: Termodinamiğin İkinci Yasası 832
19-5 Standart Gibbs Enerjisi Değişimi, ΔG° 836
19-6 Gibbs Enerji Değişimi ve Denge 837
19-7 ΔG° ve K nın Sıcaklıkla Değişimi 848
19-8 Çiftlenimli Tepkimeler 851
Özet 852 Pekiştirici Örnek 853
Alıştırmalar 854 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 858
Özellikli Sorular 860 Kendi Kendini Deneme Soruları 861

20 Elektrokimya 863

20-1 Elektrot Potansiyelleri ve Elektrot Potansiyellerinin Ölçümü 864
20-2 Standart Elektrot Potansiyelleri 869
20-3 $E^\circ_{hücre}$, ΔG, ve K_d 874

20-4 $E_{hücre}$ Değerinin Derişime Bağlılığı 880
20-5 Bataryalar: Kimyasal Tepkimelerden Elektrik Üretimi 888
20-6 Korozyon: İstenmeyen Volta Hücreleri 894
20-7 Elektroliz: İstemsiz Kimyasal Tepkimeler Oluşturulması 896
20-8 Endüstriyel Elektroliz İşlemleri 900
Özet 904 Pekiştirici Örnek 905
Alıştırmalar 907 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 912
Özellikli Sorular 914 Kendi Kendini Deneme Soruları 915

21 Baş Grup Elementlerinin Kimyası I: 1. 2. 13. ve 14. Gruplar 917
21-1 Periyodik Eğilimler ve Yük Yoğunluğu 918
21-2 Grup 1: Alkali Metaller 920
21-3 Grup 2: Toprak Alkali Metalleri 933
21-4 Grup 13: Bor Ailesi 941
21-5 Grup 14: Karbon Ailesi 951
Özet 968 Pekiştirici Örnek 969
Alıştırmalar 970 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 972
Özellikli Sorular 974 Kendi Kendini Deneme Soruları 974

22 Baş Grup Elementlerinin Kimyası II: Grup 18, 17, 16, 15, ve Hidrojen 976
22-1 Bağlanmada Periyodik Eğilimler 977
22-2 Grup 18: Soy Gazlar 979
22-3 Grup 17: Halojenler 985
22-4 Grup 16: Oksijen Ailesi 994
22-5 Grup 15: Azot Ailesi 1004
22-6 Hidrojen: Özgün bir Element 1017
Özet 1021 Pekiştirici Örnek 1022
Alıştırmalar 1023 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 1026
Özellikli Sorular 1028 Kendi Kendini Deneme Soruları 1029

23 Geçiş Elementleri 1031
23-1 Genel Özellikler 1032
23-2 Üretim Metalurjisi İlkeleri 1037
23-3 Demir ve Çelik Metalurjisi 1044
23-4 Birinci Sıra Geçiş Metalleri: Skandiyum-Mangan 1046
23-5 Demir Üçlüsü: Demir, Kobalt ve Nikel 1052
23-6 Grup 11: Bakır, Gümüş ve Altın 1054
23-7 Grup 12: Çinko, Kadmiyum ve Cıva 1056
23-8 Lantanitler 1059
23-9 Yüksek Sıcaklık Süper İletkenleri 1059
Özet 1062 Pekiştirici Örnek 1062
Alıştırmalar 1063 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 1066
Özellikli Sorular 1067 Kendi Kendini Deneme Soruları 1068

24 Kompleks İyonlar ve Koordinasyon Bileşikleri 1069

24-1 Werner'in Koordinasyon Bileşikleri Kuramı **1070**
24-2 Ligantlar **1072**
24-3 Adlandırma **1075**
24-4 İzomeri **1076**
24-5 Kompleks İyonlarda Bağlanma: Kristal Alan Kuramı **1083**
24-6 Koordinasyon Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri ve Kristal Alan Kuramı **1088**
24-7 Renk ve Komplekslerin Renkleri **1090**
24-8 Kompleks İyon İçeren Dengeler **1093**
24-9 Kompleks İyonların Asit-Baz Tepkimeleri **1095**
24-10 Bazı Kinetik Olgular **1096**
24-11 Koordinasyon Kimyasının Uygulamaları **1097**
Özet **1102** Pekiştirici Örnek **1103**
Alıştırmalar **1104** Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar **1106**
Özellikli Sorular **1108** Kendi Kendini Deneme Soruları **1109**

25 Çekirdek Kimyası 1111

25-1 Radyoaktiflik **1112**
25-2 Doğal Radyoaktif İzotoplar **1115**
25-3 Çekirdek Tepkimeleri ve Yapay Radyoaktiflik **1117**
25-4 Transuranyum Elementleri **1118**
25-5 Radyoaktif Bozunma Hızı **1119**
25-6 Çekirdek Tepkimelerinin Enerjileri **1125**
25-7 Çekirdek Kararlılığı **1128**
25-8 Çekirdek Fisyonu **1130**
25-9 Çekirdek Füsyonu **1133**
25-10 Işınımın Maddeye Etkisi **1134**
25-11 Radyoizotop Uygulamaları **1137**
Özet **1139** Pekiştirici Örnek **1140**
Alıştırmalar **1141** Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar **1144**
Özellikli Sorular **1145** Kendi Kendini Deneme Soruları **1146**

26 Organik bileşiklerin Yapıları 1147

26-1 Organik Bileşikler ve Yapıları: Giriş **1148**
26-2 Alkanlar **1155**
26-3 Halkalı Alkanlar **1161**
26-4 Organik Bileşiklerde Stereoizomeri **1168**
26-5 Alkenler ve Alkinler **1175**
26-6 Aromatik Hidrokarbonlar **1179**
26-7 İşlevsel Gruplar İçeren Organik Bileşikler **1181**
26-8 Molekül Formülünden Molekül Yapısına **1192**
Özet **1195** Pekiştirici Örnek **1197**
Alıştırmalar **1198** Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar **1204**
Feature Problem **1205** Kendi Kendini Deneme Soruları **1207**

27 Organik Bileşiklerin Tepkimeleri 1208
27-1 Organik Tepkimeler: Giriş 1209
27-2 Nükleofilik Yerdeğiştirme Tepkimelerine Giriş 1211
27-3 Ayrılma Tepkimelerine Giriş 1225
27-4 Alkollerin Tepkimeleri 1234
27-5 Katılma Tepkimelerine Giriş: Alkenlerin Tepkimeleri 1239
27-6 Elektrofilik Aromatik Yerdeğiştirme 1244
27-7 Alkanların Tepkimeleri 1248
27-8 Polimerler ve Polimerleşme Tepkimeleri 1250
27-9 Organik Bileşiklerin Sentezi 1254
Özet 1256 Pekiştirici Örnek 1257
Alıştırmalar 1259 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 1263
Feature Problem 1264 Kendi Kendini Deneme Soruları 1265

28 Canlılar Kimyası 1266
28-1 Canlı Sistemlerin Kimyasal Yapısı: Genel Bir Bakış 1267
28-2 Lipitler 1268
28-3 Karbonhidratlar 1271
28-4 Proteinler 1279
28-5 Metabolizma Olayları 1286
28-6 Nükleik Asitler 1292
Özet 1295 Pekiştirici Örnek 1296
Alıştırmalar 1297 Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar 1300
Özellikli Sorular 1301 Kendi Kendini Deneme Soruları 1302

EKLER

A Matematiksel İşlemler E1
B Bazı Temel Fiziksel Kavramlar E11
C SI Birimleri E15
D Veriler Çizelgesi E17
E Kavram Haritaları E37
F Sözlük A39
G Kavram Değerlendirme Sorularının Yanıtları E55

Fotoğraflar F1
Dizin D1

- **Görsel Sunu 2,** kitaptaki her bir bölüm için ders ana hatlarını vermektedir.
- **Görsel Sunu 3,** öğrencileri derse bağlamak ve öğretilen kavramların anlaşılıp anlaşılmadığını anında geri-dönüt ile öğrenmek için kullanılabilecek, Kişisel Yanıt Sistemleri için (tıklayarak) sorular sağlamaktadır.
- **Görsel Sunu 4,** kitaptaki bütün çözülmüş Örnekleri, PowerPoint düzeninde içermektedir.
- **Tartışmaya Odaklanma'da (Focus On),** öğrencilere ders kitabında kısaca verilen ve MasteringChemistry™ internet sitesinden (www.masteringchemistry.com) bulabilecekleri, deneme yazıları yer almaktadır.
- **Organik Kimya'da İlave Konular,** Organik Asit ve Bazların incelenmesi; E2 mekanizması için Görsel Çalışma, ve Karboksilik Asitler ve Onların Türevleri: Bölüm 27'de başvurulan Katılma-Eliminasyon Mekazizması. Öğrenciler bunu MasteringChemistry internet sitesinde(www.masteringchemistry.com) bulabilirler.
- **Alıştırmalar ve Bölüm Sonu Seçilmiş Alıştırma ve Problemlerin Cevapları (kitapta kırmızı ile numaralanan sorular),** öğreticilere kolaylık sağlamaktadır. Aynı materyal öğrenciler için de ayrıca MasteringChemistry internet sitesinde(www.masteringchemistry.com) bulunabilir.
- **Tüm Soruların Çözümleri Kitapçığı, basılı olarakta** (978-013-504293-9) elde edilebilir. Öğretici onayı ile, yayıncı tarafından yapılabilecek bazı düzenlemelerden sonra bu kitapçık öğrenciler içinde kullanılabilir hale getirilebilir.
- **Şeffaf Paket** (978-013-703215-0) kitaptaki seçilmiş şekil, çizelge ve fotoğrafların renkli asetatlarını içermektedir.
- Önceden oluşturulmuş **WebCT® Dersi** (978-013-703208-2), kitaba eşlik etmek için hazırlanmıştır.
- **Pearson Teknoloji Uzmanları** fakülte ve yerleşke ders düzenleyicileri ile birlikte, Pearson teknoloji ürünlerinin, değerlendirme araçlarının ve internet kurs malzemelerinin sizlerin gereksinimini karşıladığından emin olmak için birlikte çalıştılar. Bu son derece nitelikli ekip geniş yelpazedeki eğitim kaynaklarını ve medya formatlarını tam olarak kullanarak, kendilerini öğrencilere yararlı ve yardımcı olmaya adamışlardır. Pearson-Eğitim bölge satış temsilcimizden bu hizmet proğramı hakkında daha fazla bilgi sağlanabilir.
- **e-Ders Kitabı** (978-013-509775-5), geleneksel beklentilerin önüne geçerek, öğrenciler için daha düşük maliyetle ihtiyaçları olan ders kitaplarını ve ders malzemelerini anında çevrimiçi erişim ile sağlar. Dijital e-Kitap öğrenci olarak size para tasarrufundan başka, gerekli konu içeriğini ihtiyaç duyduğunuz anda arayabilmenizi, ve böylece zaman ve enerjiden de tasarruf yapmanızı sağlar. İster ders kitaplarının değerlendirilmesinde olsun, isterse öğrencilerin zorlandıkları kavramlar konusunda ders notları hazırlamada olsun, CourseSmart işlerinizi çok kolaylaştıracaktır. Nasıl olduğunu anlamak için "www.coursesmart/instructors" sayfasının ziyaret ediniz.

Öğrenciler İçin

- **Mastering Chemistry™ Erişim Kartı Şifresi** ile birlikte, kitabın her yeni kopyasını 10 sayfalık Eğitim Kartı izlemektedir (978-013-703212-9). Bu kart kitabın her bölümünde ele alınan bazı temel kavramlar ve konular için uygun bir özdeğerlendirme sağlar.
- **Seçilmiş Soruların Çözümleri Kitapçığı** (978-013-504292-2), bölüm sonundaki tüm alıştırmaların ve kırmızı renk ile numaralandırılan problemlerin tam çözümlerini sağlamaktadır.
- **Matematik Tekrar Kiti** (978-013-612039-1) kitabın her bir bölümü için gerekli olan temel matematik becerilerini gözden geçirir.
- **e-Ders Kitabı** (978-013-509775-5) geleneksel beklentilerin önüne geçerek, ders kitaplarına ve ders malzemelerine anında "çevrimiçi" erişim sağlayarak ortalama %50 zaman ve enerjiden tasarruf sağlar. Herhangi bir bil-

gisayardan, nerede olusanız olun anlık erişim ile gerekli olan konu içeriğine ulaşabilirsiniz. Cümlelerin altını çizme, boyama gibi vurgu tekniklerini ya da not alma işlemi gibi "çevrimiçi" araçlarını kullanarak, zamandan kazanabilir ve verimli bir çalışma yapabilirsiniz. Tüm avantajlarına "www.coursesmart.com/students" sitesinden bakınız.

TEŞEKKÜR

Bu kitap için yaptıkları biçimsel değerlendirmeler için aşağıdaki öğretim üyelerine teşekkürlerimizi sunarız.

Brian M. Baker *University of Notre Dame*
Robert J. Balahura *University of Guelph*
John Carran *Queen's University*
Chin Li Cheung *University of Nebraska, Lincoln*
Savitri Chandrasekhar *University of Toronto – Scarborough*
H. Floyd Davis *Cornell University*
David Dick *College of the Rockies*
Randall S. Dumont *McMaster University*
Philip Dutton *University of Windsor*
Lucio Gelmini *Grant MacEwan College*
Kevin Grundy *Dalhousie University*
P. Shiv Halasyamani *University of Houston*
C. Alton Hassell *Baylor University*
Sheryl Hemkin *Kenyon College*
Michael Hempstead *York University*
Hugh Horton *Queen's University*
Robert C. Kerber *Stony Brook University*
Pippa Lock *McMaster University*
J. Scott McIndoe *University of Victoria*
Umesh Parshotam *University of Northern British Columbia*
Darrin Richeson *University of Ottawa*
Lawton Shaw *Athabasca University*
Roberta Silerová *John Abbot College*
Andreas Toupadakis *University of California, Davis*
A. van der Est *Brock University*
Rashmi Venkateswaren *University of Ottawa*
Deborah Walker *University of Texas at Austin*
Todd Whitcombe *University of Northern British Columbia*
Milton J. Wieder *Metropolitan State College of Denver*
Vance Williams *Simon Fraser University*

Yeni ilave edilen 27. Bölüm'e sağladıkları değerli yardımlarından dolayı Stephen Forsey'e (University of Waterloo) özellikle teşekkür etmek istiyoruz.

Bu yeni baskının üretimi sırasında, şeçilen bölümlerin teknik kontrollerini yapan aşağıdaki eğitmenlere de teşekkür etmek istiyoruz.

Chin Li Cheung *University of Nebraska, Lincoln*
David Dick *College of the Rockies*
Philip Dutton *University of Windsor*
J. Scott McIndoe *University of Victoria*
Todd Whitcombe *University of Northern British Columbia*
Milton J. Wieder *Metropolitan State College of Denver*

En büyük teşekkürlerimizi kitap baskıya gitmeden önce her sayfayı dikkatle kontrol ederek olağanüstü büyük çabalar gösteren, yazarlarımızdan Raph Petrucci'ye sunmak istiyoruz.

Meslektaşlarımızdan ve öğrencilerimizden aldığımız eleştiriler, bu kitabın bir baskıdan diğerine giderken kaydettiği ilerlemede en önemli unsur olmuştur. Lütfen bize e-posta göndermek için çekinmeyiniz. Sizlerin gözlem ve önerileri bizler için çok önemlidir.

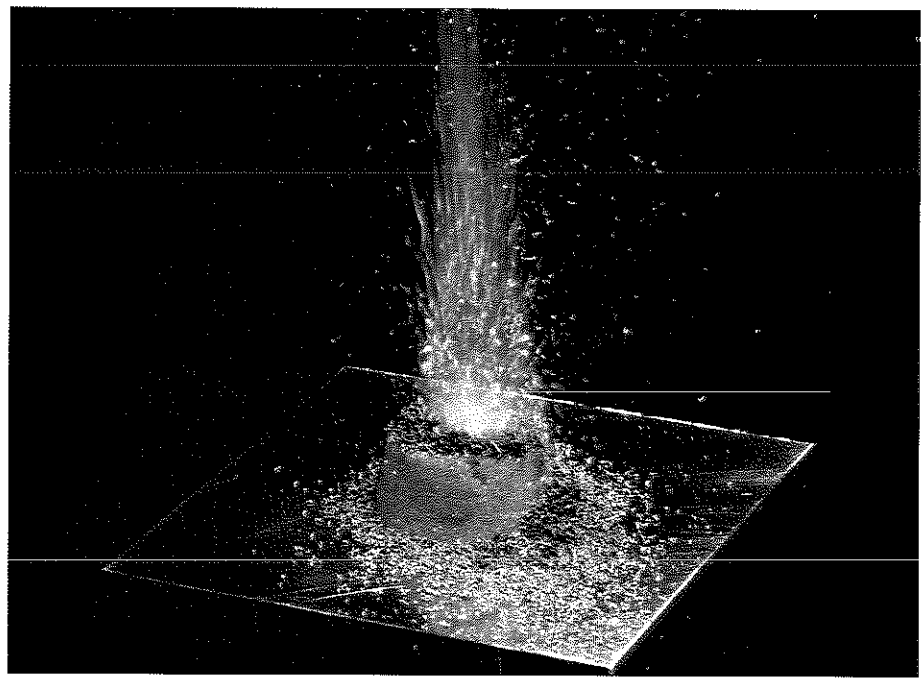
Carey Bissonnette *cbissonn@uwaterloo.ca*
Jeffrey D. Madura *madura@duq.edu*
F. Geoffrey Herring *fgh@chem.ubc.ca*

UYARI: Bu kitapta tanımlanan, formülü ya da resmi verilen pek çok bileşik veya kimyasal tepkime tehlikeli ve zehirlidir. Kitapta verilen hiç bir deneyi, bu iş için düzenlemiş laboratuvarlar dışında ve yetkili bir uzman olmadıkça kendi başınıza yapmaya kalkışmayınız.

14 Kimyasal Kinetik

İÇİNDEKİLER

14-1 Kimyasal Tepkimelerin Hızı
14-2 Tepkime Hızlarının Ölçülmesi
14-3 Derişimin Tepkime Hızlarına Etkisi: Hız Yasası
14-4 Sıfırıncı Dereceden Tepkimeler
14-5 Birinci Dereceden Tepkimeler
14-6 İkinci Dereceden Tepkimeler
14-7 Tepkime Kinetiği: Özet
14-8 Kimyasal Kinetikte Kuramsal Modeller
14-9 Sıcaklığın Tepkime Hızına Etkisi
14-10 Tepkime Mekanizmaları
14-11 Kataliz



Oda sıcaklığında kararlı olan amonyun dikromat, ateşlendiğinde çok hızlı bir şekilde bozunur.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7\,(k) \xrightarrow{\Delta} N_2\,(g) + 4\,H_2O\,(g) + Cr_2O_3\,(k)$$

Kimyasal tepkimelerin hızları ve bu hızlara sıcaklığın etkisi, bu bölümde ele alacağımız temel kavramlardan bazılarıdır.

Roketlerde kullanılan yakıt, gaz halindeki yanma ürünlerinin ve enerjinin hızla açığa çıkmasını ve roketin en güçlü bir biçimde itilebilmesini sağlamak amacı ile tasarlanır. Süt, bozunmasına neden olan tepkimeleri yavaşlatmak için buzdolabında saklanır. Günümüzde ozon tabakasının incelme hızını azaltmak için izlenen yol ise, ozon tüketen tepkime dizisini, kloroflorokarbonlardan (CFC'ler) kaynaklanan temel ara maddelerden yoksun kılmaktır. İçten yanmalı motorların egzozundan çıkan gazlardaki zararlı maddeleri azaltmak için arabalarda katalizör kullanılmaktadır. Bu örneklerin hepsi kimyasal tepkime hızlarının ne denli önemli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bir tepkimenin hangi hızda oluştuğu tepkimenin mekanizmasına bağlıdır; tepkime mekanizması, tepkenlerin adım adım ürünlere dönüşmesini açıklayan tepkimeler dizisinden oluşur. Buna göre, *kimyasal kinetik*, kimyasal tepkime hızlarının nasıl ölçüldüğü, bu hızların nasıl öngörülebileceği ve tepkime hızı verilerinin olası tepkime mekanizmalarının aydınlatılmasında nasıl kullanıldığı ile ilgili bilim dalıdır.

Bu bölüme tepkime hızı teriminin ne anlama geldiğini ve tepkime hızlarının ölçümüne ilişkin kavramları açıklayarak başlayacağız. Daha son-

ra hız yasası adı verilen ve tepken derişimlerini tepkime hızları ile ilişkilendiren matematiksel denklemler oluşturacağız. Son olarak, bu temel bilgileri esas alarak bu bölümün odak noktası olan tepkime mekanizmalarına geçeceğiz.

14-1 Kimyasal Tepkimelerin Hızı

Hız, birim zamanda meydana gelen olayı belirtmek için kullanılan bir terimdir. Örneğin, hızı 60 mil/saat olan bir otomobil bir saatte 60 mil yol alır. Kimyasal tepkimelerde tepkime hızı ise, bir tepken ya da ürün derişiminin zamanla nasıl değiştiğini gösterir.

Örnek olarak Fe^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarının aynı anda suya konulduklarında sulu çözeltide hemen başlayan tepkimeyi ele alalım.

$$2\,Fe^{3+}(suda) + Sn^{2+}(suda) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(suda) + Sn^{4+}(suda) \qquad (14.1)$$

Tepkime başladıktan 38,5 s sonra $[Fe^{2+}]$ derişiminin 0,0010 M olduğunu varsayalım. Buna göre, $\Delta t = 38{,}5$ s lik bir sürede Fe^{2+} derişimindeki *değişme* $\Delta[Fe^{2+}]$ olup, $\Delta[Fe^{2+}] = 0{,}0010\text{M} - 0 = 0{,}0010$ M olur. Bu sürede, Fe^{2+} nin *ortalama* oluşma hızı, Fe^{2+} derişimindeki değişmenin geçen süreye bölünmesiyle bulunur.

◀ [ ] Simgesinin "derişim" anlamına geldiğini anımsayınız. Ayrıca Δ, "değişim farkı" olup son değerden ilk değerin çıkarılmasıyla bulunur.

$$Fe^{2+}\text{'nin oluşma hızı} = \frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0{,}0010\text{ M}}{38{,}5\text{ s}} = 2{,}6 \times 10^{-5}\,\text{M s}^{-1}$$

Fe^{2+} derişimini izlediğimiz 38,5 s de, acaba Sn^{4+} derişimi nasıl değişmiştir? 38,5 s sürede $\Delta[Sn^{4+}]$ değerinin $0{,}00050\text{ M} - 0 = 0{,}00050$ M olacağını görebiliyor musunuz? *İki* tane Fe^{2+} iyonuna karşın *bir* tane Sn^{4+} iyonu oluştuğundan, $[Sn^{4+}]$ deki artış $[Fe^{2+}]$ deki artışın sadece yarısı kadar olacaktır. Bunun sonucu olarak da Sn^{4+} oluşma hızı, Fe^{2+} nin yarısı yani $1{,}3 \times 10^{-5}$ mol/litre saniyedir.

$$Sn^{4+}\text{ ün oluşma hızı} = \frac{0{,}00050\text{ M}}{38{,}5\text{ s}} = 1{,}3 \times 10^{-5}\,\text{M s}^{-1}$$

Diğer taraftan, tepkimenin ilerleyişini, tepkenlerin derişimlerini izleyerek de saptayabiliriz. Örneğin, tüketilen Fe^{3+} ün miktarı ile oluşan Fe^{2+} miktarı aynıdır. Fe^{3+} ün derişimindeki *değişme*, $\Delta[Fe^{3+}] = -0{,}0010$ M dır. Böylece, Fe^{3+} tükenme hızı;

$$\frac{\Delta[Fe^{3+}]}{\Delta t} = \frac{-0{,}0010\text{ M}}{38{,}5\text{ s}} = -2{,}6 \times 10^{-5}\,\text{M s}^{-1}$$

Yukarıdaki değer, bu zaman aralığında $[Fe^{3+}]$ değişiminin ortalama hızıdır. Zaman içerisinde $[Fe^{3+}]$ azaldığından bu değer eksi işaretlidir. Fe^{3+} iyonunun ortalama tükenme hızı, aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$Fe^{3+}\text{ tükenme hızı} = -\frac{\Delta[Fe^{3+}]}{\Delta t} = 2{,}6 \times 10^{-5}\,\text{M s}^{-1}$$

Bu defa hız tanımında neden eksi işaret konulmuştur? Çünkü "tükenme hızı" ifadesi, zamanla $[Fe^{3+}]$ miktarının azalmasını belirtmektedir. Fe^{3+} nin tükenme hızı $2{,}6 \times 10^{-5}$ M s^{-1} denildiğinde *derişim*deki değişim hızının $-2{,}6 \times 10^{-5}$ M s^{-1} olduğu anlaşılmalıdır.

Ayrıca, Sn^{4+} oluşum hızını Fe^{2+} oluşum hızı ile ilişkilendirdiğimiz gibi, Sn^{2+} tükenme hızını da Fe^{3+} tükenme hızı ile ilişkilendirebiliriz. Sn^{2+} tükenme hızı Fe^{3+} tükenme hızının yarısı olup,

$$Sn^{2+}\text{ nin tükenme hızı} = -1{,}3 \times 10^{-5}\,\text{M s}^{-1}\text{ dir.}$$

Buna göre, tepkime hızı için (14.1'in hızı) yukarıdaki dört ifadeden hangisini kullanmalıyız? Bu konudaki karmaşayı önlemek için, Uluslara-

rası Kimya ve Uygulamalı Kimya Birliğinin (IUPAC) önerdiği *genel* tepkime hızı kullanılır. Aşağıdaki denkleştirilmiş genel bir kimyasal tepkime için,

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

$$\text{tepkime hızı} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{g}\frac{\Delta[G]}{\Delta t} = \frac{1}{h}\frac{\Delta[H]}{\Delta t} \qquad (14.2)$$

dir. Bu ifadede tükenme hızları *negatif*, oluşma hızları ise pozitif alınır. Tüm bu hızlar denkleştirilmiş eşitlikteki uygun stokiyometrik katsayılara *bölünür*. Sonuç olarak da **tepkime hızı** dediğimiz tek bir pozitif değer elde edilir. Buna göre tepkime (14.1) için,

$$\text{tepkime hızı} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[Fe^{3+}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[Sn^{2+}]}{\Delta t}$$

$$= \frac{1}{2}\frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Sn^{4+}]}{\Delta t} = 1{,}3 \times 10^{-5}\,M\,s^{-1}$$

ÖRNEK 14-1 Tepkime Hızının Belirlenmesi

$$A + 3B \longrightarrow 2C + 2D$$

tepkimesinde, belli bir zamanda [B] = 0,9986 M ve 13,20 dakika sonra [B] = 0,9746 M ise, bu süre içinde ortalama tepkime hızı M s^{-1} biriminde nedir?

Analiz

Bu örnek, tepkime hızının belirlenmesi için verilen (14.2) bağıntısının doğrudan bir uygulamasıdır. Tepkime hızını hesaplarken $\Delta[B] = 0{,}9746\ M - 0{,}9986\ M = -0{,}0240\ M$ ve $\Delta t = 13{,}20$ dakika alırız.

Çözüm

$$\text{ortalama tepkime hızı} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \times \frac{-0{,}0240\,M}{13{,}20\,\text{dakika}} = 6{,}06 \times 10^{-4}\,M\,\text{dakika}^{-1}$$

Tepkime hızını "mol/litre saniye" biriminden ifade etmek için dak $^{-1}$ değerini s^{-1} değerine çevirmek gerekir. Bunu 1 dak/60 s çevirme faktörü ile yapabiliriz.

$$\text{tepkime hızı} = 6{,}06 \times 10^{-4}\,M\,\text{dakika}^{-1} \times \frac{1\,\text{dakika}}{60\,s} = 1{,}01 \times 10^{-5}\,M\,s^{-1}$$

Başka bir yolla da, önce 13,20 dakikayı 792 saniyeye çevirerek yani $\Delta t = 792$ s alarak, tepkime hızını bulabilirdik.

Değerlendirme

Belirli bir zaman diliminde, derişimdeki değişimi izleyerek, ortalama tepkime hızını bulabiliriz. Tepkime hızının herhangi bir ürün veya tepken derişimi cinsinden de ifade edilebileceğini unutmayınız.

ALIŞTIRMA A: A + B ⟶ C + D tepkimesinde, belirli bir zamanda, [A] = 0,3629 M olup 8,25 dakika sonra [A] = 0,3187 M bulunmuştur. Bu süre içinde, M s^{-1} biriminde ortalama tepkime hızı nedir?

ALIŞTIRMA B: 2A ⟶ 3B tepkimesinde, [A] derişimi 2,50 dakikada 0,5684 M dan 0,5522 M'a düşmektedir. Bu süre içinde B nin ortalama oluşma hızı, M s^{-1} biriminde nedir?

14-1 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Gaz fazında hidrojen ve azottan amonyak üretimi tepkimesinde, tepkenlerin bağıl tükenme hızı nedir? Amonyağın oluşma hızı tepkenlerin tükenme hızına bağlı olarak nasıl hesaplanır?

14-2 Tepkime Hızlarının Ölçülmesi

Bir tepkimenin hızını saptayabilmek için derişimin zaman içindeki değişimlerini ölçmemiz gerekir. Zamandaki değişimini bir kronometre ya da başka bir zaman ölçer ile ölçebiliriz. Fakat, bir kimyasal tepkime sırasında derişim değişimini nasıl ölçebiliriz? Ayrıca, tepkime hızlarından söz ederken *ortalama terimi*ni niçin kullanıyoruz? İşte bu sorular, bu kesimde yanıtlayacağımız sorulardan sadece iki tanesidir.

UNUTMAYINIZ

(14.2) eşitliğine göre, bu tepkimenin hızı, ya H_2O_2 nin tükenme hızı ya da "2 × $O_2(g)$ ın oluşma hızı" olarak ifade edilebilir.

Kimyasal Tepkimenin İzlenmesi

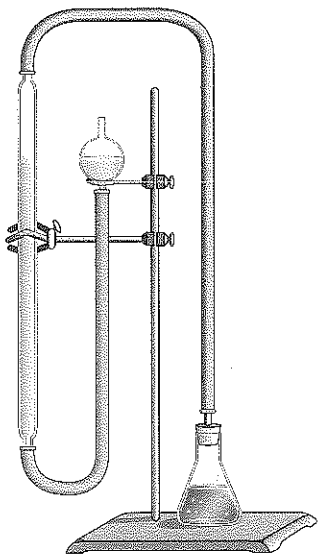
Hidrojen peroksitin %3 lük sulu çözeltisi genel bir antiseptiktir. Bu çözeltinin antiseptik özelliği H_2O_2 bozunma tepkimesi sırasında açığa çıkan $O_2(g)$ den ileri gelir. Bu tepkimede $O_2(g)$ gazı, $H_2O_2(suda)$ bileşiğinden ayrışır ve bir süre sonra tepkime sonlanır.*

$$H_2O_2(suda) \longrightarrow H_2O(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \qquad (14.3)$$

Tepkimenin ilerleyişini $O_2(g)$ oluşumuna ya da H_2O_2 tükenmesine bakarak izleyebiliriz. Örneğin,

- $O_2(g)$ hacimlerini farklı zamanlarda ölçüp bu hacimleri H_2O_2 derişimlerindeki azalmalar ile ilişkilendirebiliriz (Çizelge 14-1).
- Ya da tepkime karışımından zaman zaman örnekler alıp bu örnekleri H_2O_2 içeriği bakımından analiz edebiliriz. Bu amaçla, alınan örnekleri asitli ortamda $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edebiliriz. Burada meydana gelecek olan indirgenme-yükseltgenme tepkimesinin net iyonik eşitliği şöyledir:

$$2\,MnO_4^-(suda) + 5\,H_2O_2(suda) + 6\,H^+(suda) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(suda) + 8\,H_2O(s) + 5\,O_2(g) \qquad (14.4)$$



▲ ŞEKİL 14-1
H_2O_2 in bozunma tepkimesinin hızını belirlemek için kullanılan deney düzeneği
Tepkimeden açığa çıkan oksijen gazı bir gaz büretinde toplanır ve hacmi ölçülür. Ölçülen $O_2(g)$ hacminden, tepkimede tükenen H_2O_2 miktarı ve kalan H_2O_2 derişimi hesaplanabilir.

Çizelge 14-1 de H_2O_2 bozunma tepkimesi için H_2O_2 nin zamanla değişimine ait bazı değerler verilmektedir. Bu verilere dayalı grafik Şekil 14-2 de görülmektedir.

Tepkime Hızının, Derişimin Zamanla Değişmesi Olarak İfade Edilmesi

Şekil 14-2 den bazı veriler alınıp Çizelge 14.2 ye yerleştirilmiştir (mavi). Sütun I de verilen zamana karşı, Sütun III de H_2O_2 molariteleri gösterilmektedir. Sütun II de ise, iki nokta arasında *keyfi* olarak seçilen zaman aralığı (400 s) verilmektedir. Sütun IV, 400 s lik zaman aralıklarında, derişimdeki değişimleri belirtmektedir. H_2O_2 azalma hızının negatifi olarak ifade edilen tepkime hızları, Sütun V de görülmektedir. Bu sütundaki veriler tepkime hızının sabit olmadığını göstermektedir. Tepkimeye girmemiş olan, yani geriye kalan H_2O_2 derişimi azaldıkça, tepkime daha yavaş ilerlemektedir.

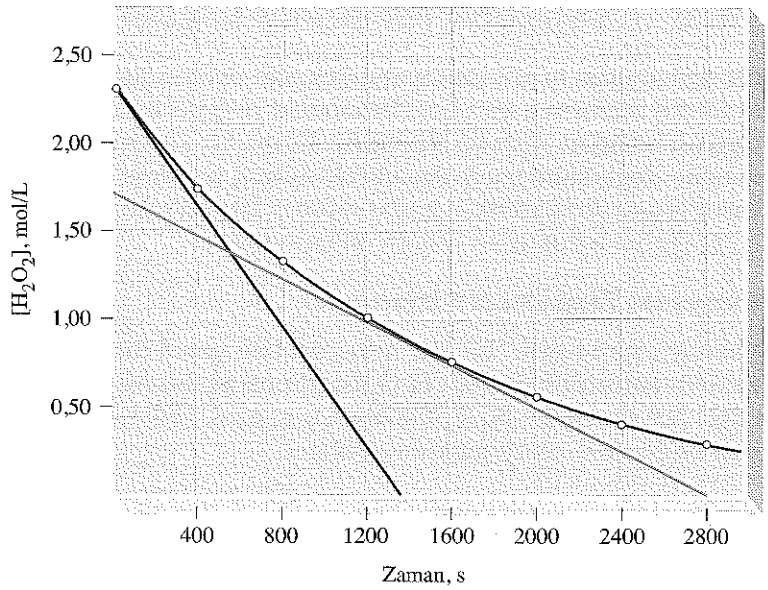
Tepkime Hızının Teğetin Eğimi Olarak İfade Edilmesi

Tepkime hızını $-\Delta[H_2O_2]/\Delta t$ biçiminde ifade edersek Δt zaman aralığı için *ortalama* bir hız değeri buluruz. Örneğin, 1200 s den 1600 s ye kadar geçen sürede, hızın ortalama değeri $6{,}3 \times 10^{-4}$ M s^{-1} dir (Çizelge 14.2, Sütun V, Satır 4). Bu hızı yaklaşık olarak geçen sürenin ortasındaki yani 1400 s deki tepkime hızı olarak düşünebiliriz. Çizelge 14.2 de Δt için 200 s yi de seçebilirdik. O zaman $t = 1400$ s deki tepkime hızını bulabilmek için $t = 1300$ s ve $t = 1500$ s deki derişimleri kullanmamız gerekirdi. Bu durumda tepkime hızı $6{,}3 \times 10^{-4}$ M s^{-1} den biraz küçük olurdu. Demek ki, seçtiğimiz zaman aralığı (Δt) ne denli küçük ise, 1400 s de hesaplayacağımız hızda o denli

ÇİZELGE 14.1
H_2O_2 in bozunması

Zaman, s	$[H_2O_2]$, M
0	2,32
200	2,01
400	1,72
600	1,49
1200	0,98
1800	0,62
3000	0,25

*Tepkime (14.3) ün sonlanması çok yavaştır. Genelde tepkimeyi hızlandırmak için bir katalizör kullanılır. Bu tepkimedeki katalizi Kesim 14-11 de anlatacağız. H_2O_2(suda) açık bir yaraya uygulandığında, kandaki katalaz enzimi hidrojen peroksitin bozunma tepkimesini katalizler.



▶ ŞEKİL 14-2

$H_2O_2(suda) \longrightarrow H_2O(s) + \frac{1}{2} O_2(g)$ tepkimesinin kinetik verilerinin grafikle gösterimi

Derişim-zaman verilerinin grafiği genellikle bu şekildedir. Tepkime hızları teğetlerin eğiminden bulunur. Mavi teğetin eğimi $-1{,}70\ M/\ 2800\ s = -6{,}1 \times 10^{-4}\ M\ s^{-1}$ dir. Siyah teğetin eğimi ve tepkimenin başlangıç hızı ile bağıntısı Örnek 14-2 de açıklanmaktadır.

ÇİZELGE 14.2 H_2O_2 in Bozunma Tepkimesi—Hesaplanan Hız Verileri

I	II	III	IV	V
Zaman, s	Δt, s	$[H_2O_2]$, M	$\Delta[H_2O_2]$, M	Tepkime hızı $-\Delta[H_2O_2]/\Delta t$, $M\ s^{-1}$
0		2,32		
	400		−0,60	$15{,}0 \times 10^{-4}$
400		1,72		
	400		−0,42	$10{,}5 \times 10^{-4}$
800		1,30		
	400		−0,32	$8{,}0 \times 10^{-4}$
1200		0,98		
	400		−0,25	$6{,}3 \times 10^{-4}$
1600		0,73		
	400		−0,19	$4{,}8 \times 10^{-4}$
2000		0,54		
	400		−0,15	$3{,}8 \times 10^{-4}$
2400		0,39		
	400		−0,11	$2{,}8 \times 10^{-4}$
2800		0,28		

gerçeğe yakın olur. Δt değeri sıfıra yaklaştıkça, tepkime hızı Şekil 14-2 de gösterilen eğriye çizilen *teğetin eksi eğimine* eşit olur. Derişim-zaman grafiğine çizilen bir teğetin eğiminden saptanan tepkime hızı, **tepkimenin anlık hızı**, yani teğetin eğriye değme noktasındaki zamana karşılık gelen hızıdır. Buna göre, H_2O_2 bozunma tepkimesinin 1400 s deki hızını Şekil 14-2 deki mavi teğetin eğiminden hesapladığımızda $-(-6{,}1 \times 10^{-4}\ M\ s^{-1}) = 6{,}1 \times 10^{-4}\ M\ s^{-1}$ buluruz. Bu değer tepkimenin 1400 s deki hızı için en doğru yaklaşımdır.

▶ Bir otomobilin ortalama hızı yasal hız sınırının üstüne çıkmadığı halde, anlık hız bu sınırı aşabilir ve aşırı hız cezası alabilirsiniz.

Ortalama hız ile anlık hız arasındaki farkı anlamak için bir yol örneğini ele alalım. 108 millik bir yolu otomobille 2 saatte aldığımızı varsayalım. *Ortalama* hızımız 54,0 mil / saattır. Oysa *anlık* hızımız, hız göstergesinde herhangi bir anda okuduğumuz hızdır.

14-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Ortalama ve anlık tepkime hızları nasıl farklandırılır?

Diferansiyel denklemleri biliyorsanız, bu soruyu yanıtlayabilirsiniz. Tepkime (14.3) ün hızını aşağıdaki gibi ifade edersek,

$$\lim_{\Delta t \longrightarrow 0} \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}$$

Δ (delta) lar yerine $-d[H_2O_2]$ ve dt diferansiyel ifadelerini koyup, aşağıdaki ifadeyi elde edebilirsiniz.

$$\frac{-d[H_2O_2]}{dt}$$

Delta (Δ) simgesi *ortalama* hızı, diferansiyel ise *anlık* hızı gösterir.

Tepkimenin Başlangıç Hızı

Bazen tepkimenin **başlangıç hızını,** yani tepkenlerin biraraya getirildikleri andaki hızını bilmek isteriz. Bu hızı bulmanın yollarından biri, tepkime hızını, derişim-zaman grafiğine $t = 0$ zamanında çizilen teğetten hesaplamaktır. Diğer bir seçenek ise, tepkenler karıştırıldıktan hemen sonraki kısa bir zaman aralığında tepkenlerden birinin derişimindeki değişmeyi (Δ[tepken]) bu zaman aralığına (Δt) bölmektir. Eğer zaman aralığını, teğet ile derişim-zaman grafiğinin çakıştığı yerden alırsak, her iki yaklaşım da aynı hızı verir. Şekil 14-2 de bu süre, yaklaşık ilk 200 s dir.

ÖRNEK 14-2 Başlangıç Hızının Saptanması ve Kullanılması

Çizelge 14.1 deki H_2O_2 bozunma tepkimesi verilerini ve Şekil 14-2 deki grafiği kullanarak, **(a)** H_2O_2 in başlangıçtaki bozunma hızını ve **(b)** başlangıçtaki hızın en az 100 saniye sabit kaldığını kabul ederek $t = 100$ s de $[H_2O_2]_t$ değerini bulunuz.

Analiz

(a) şıkkında teğetin eğiminden tepkimenin başlangıç hızını bulabilmek için, teğetin (siyah çizgi) eksenlerle kesiştiği noktaları kullanırız. **(b)** şıkkında ise, **(a)** şıkkında bulunan hızın en az 100 saniye sabit kaldığını kabul edeceğiz.

Çözüm

(a) $t = 0, [H_2O_2] = 2{,}32\ M; t = 1360\ s, [H_2O_2] = 0,$

$$\text{tepkimenin başlangıç hızı} = -(\text{teğetin eğimi}) = \frac{-(0 - 2{,}32)\ M}{(1360 - 0)\ s}$$

$$= 1{,}71 \times 10^{-3}\ M\ s^{-1}$$

Diğer bir yöntem de Çizelge 14.1 deki verileri kullanmaktır: $t = 0$ da $[H_2O_2] = 2{,}32$ M ve $t = 200$ s de $[H_2O_2] = 2{,}01$ M dır.

$$\text{başlangıç hızı} = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-(2{,}01 - 2{,}32)\ M}{200\ s}$$

$$= 1{,}6 \times 10^{-3}\ M\ s^{-1}$$

(devam ediyor)

(b)

$$\text{tepkime hızı} = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} \text{ olduğundan,}$$

$$1{,}71 \times 10^{-3}\,M\,s^{-1} = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{100\,s}$$

$$-(1{,}71 \times 10^{-3}\,M\,s^{-1})(100\,s) = \Delta[H_2O_2] = [H_2O_2]_t - [H_2O_2]_0$$

$$-1{,}71 \times 10^{-1}\,M = [H_2O_2]_t - 2{,}32\,M$$

$$[H_2O_2]_t = 2{,}32\,M - 0{,}17\,M = 2{,}15\,M$$

Değerlendirme

(a) şıkkında her iki yöntemden elde edilen sonuçlar birbirine çok yakın olmakla birlikte, süre 200 s den daha kısa tutulursa, daha da iyi bir sonuç alınabilir. Ayrıca, teğet yöntemi ile elde edilen sonuç daha çok sayıda anlamlı rakam içerdiğinden, daha kesin bir sonuçtur. Bununla birlikte, teğet yönteminin güvenilirliği teğet çizimindeki özene bağlıdır. Grafik yönteminin diğer bir üstünlüğü noktalara ait değerlerden gelen hataların minimuma indirilmesidir. **(b)** şıkkında başlangıç hızını $1{,}6 \times 10^{-3}\,M\,s^{-1}$ alarak kullansaydık, $[H_2O_2]_t = 2{,}16\,M$ bulurduk.

ALIŞTIRMA A: Tepkime (14.3) için **(a)** 2400 üncü saniyedeki *anlık* hızı; **(b)** 2450 inci saniyedeki $[H_2O_2]$ değerini hesaplayınız. [*İpucu:* 2400 üncü saniyedeki anlık tepkime hızının 50 s daha sabit kaldığını varsayınız.]

ALIŞTIRMA B: *Yalnızca* Çizelge 14.2 deki verileri kullanarak, $t = 100$ s de $[H_2O_2]$ değerini hesaplayınız. Bulduğunuz bu değeri, Örnek 14-2(b) de bulunan değerle karşılaştırınız. Bu değerlerin farklı olmasının nedenlerini açıklayınız.

14-2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Bu bölümde daha sonra görüleceği gibi, bir kimyasal tepkimede tepkimenin anlık hızı başlangıç hızına eşit olabilir. Bu tür tepkimeler için derişim-zaman grafiğinin şekli nasıl olmalıdır?

14-3 Derişimin Tepkime Hızlarına Etkisi: Hız Yasası

▶ Hız yasalarının pek çoğu deneysel verilerden, yaklaşık olarak veya basitçe elde edilmiştir.

Kimyasal kinetik çalışmalarının bir amacı da tepkime hızı ile tepken derişimlerinin ilişkisini gösteren bir bağıntı türetmektir. Deneysel olarak geliştirilen bu tür bir bağıntıya **hız yasası** ya da **hız denklemi** denir.

Aşağıdaki eşitliği ele alalım:

$$aA + bB\cdots \longrightarrow gG + hH\cdots \qquad \textbf{(14.5)}$$

Burada a, b, ... denkleştirilmiş eşitliğin stokiyometrik katsayılarıdır. Böyle bir tepkimenin hızını aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.*

$$\text{tepkime hızı} = k[A]^m[B]^n\ldots \qquad \textbf{(14.6)}$$

▶ Hız yasasındaki üsler, kimyasal tepkimedeki stokiyometrik katsayılarla aynı olmak zorunda değildir. Ayrıca k, hız *sabiti* olarak adlandırılsa da sıcaklığa bağlı olarak değişir.

Burada [A], [B],... tepken molariteleri olup m, n,... üsleri ise genellikle küçük tam sayılardır. Seyrek de olsa m, n,... bazı durumlarda sıfır, kesirli sayı ya da hem kesirli hem de negatif sayı olabilir. Deneysel olarak bulunması

Tepkime (14.5) in tamamiyle sağa doğru ilerlediğini varsayıyoruz. Tepkime tersinirse, hız denklemi (14.6) da olduğundan daha karmaşıktır. Ancak, tersinir tepkimelerin *başlangıç* hızları için de (14.6) uygulanabilir. Çünkü tepkimenin başlangıcında geri tepkimenin oluşabilmesi için yeterli ürün yoktur.

gereken bu üslerle stokiyometrik katsayılar *a*, *b*, ... arasında genellikle bir ilişki *yoktur*, yani genellikle $m \neq a$, $n \neq b$ . . . . dir.

Hız yasasındaki *derece* terimi üslerle bağlantılıdır ve iki şekilde kullanılır: (1) $m = 1$ ise, tepkime *A ya göre birinci derecedendir* denir; $n = 2$ ise tepkime *B ye göre ikinci derecedendir* denir. (2) *Tepkimenin toplam derecesi* ise tüm üslerin toplamıdır: $m + n + \cdots$. Orantı sabiti *k*, tepkime hızı ile tepken derişimlerini ilişkilendiren bir sabittir ve **hız sabiti** adını alır, *k* nın değeri tepkimenin niteliğine, katalizör kullanılıp kullanılmadığına ve sıcaklığa bağlıdır. *k nın değeri ne kadar büyükse, tepkime o kadar hızlıdır. k* nın birimi tepkimenin derecesine, yani *m*, *n*,... üslerinin aldığı değerlere bağlıdır.

Bir tepkimenin hız yasasından yararlanarak,

- bilinen tepken derişimlerinden tepkime hızlarını hesaplayabiliriz
- bir tepkenin derişiminin zamanla nasıl değiştiğini gösteren bir denklem çıkarabiliriz.

O halde, bu hız yasasını nasıl belirleyeceğiz? Bunun için Kesim 14-2 de gösterilen türden *deneysel* veriler kullanmamız gerekir. Aşağıda sunulan yöntem bu amaca çok uygundur.

◀ Genel olarak *k* ile hızın aynı şey olduğu şeklinde yanlış bir algılama vardır. Oysa (14.6) eşitliğinden açıkça görüldüğü gibi genel olarak hız ≠ *k*. Hız sabiti (*k*) hız olmayıp, hızı etkileyen bir çarpandır.

Başlangıç Hızları Yöntemi

Adından da anlaşılacağı gibi, bu yöntemde tepkimenin *başlangıç* hızlarını kullanırız. Örnek olarak, cıva (II) klorür ile okzalat iyonunun tepkimesini ele alalım.

$$2\,HgCl_2(suda) + C_2O_4^{2-}(suda) \longrightarrow 2\,Cl^-(suda) + 2\,CO_2(g) + Hg_2Cl_2(k) \quad (14.7)$$

Bu tepkimenin hız yasasını aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$\text{tepkime hızı} = k[HgCl_2]^m[C_2O_4^{2-}]^n \quad (14.8)$$

Tepkimeyi zamanla oluşan $Hg_2Cl_2(k)$ miktarını ölçerek izleyebiliriz. Çizelge 14.3 te bu tepkimeye ilişkin elde edilen bazı veriler sunulmuştur. Bu veriler Hg_2Cl_2 oluşma hızı ya da $C_2O_4^{2-}$ tükenme hızı kullanılarak elde edilmiştir. Örnek 14-3 te, bu verileri kullanarak başlangıç hızları yöntemini açıklayacağız.

ÇİZELGE 14.3 $2\,HgCl_2 + C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2\,Cl^- + 2\,CO_2 + Hg_2Cl_2$ Tepkimesinin Kinetik Verileri

Deney	$[HgCl_2]$, M	$[C_2O_4^{2-}]$, M	Başlangıç hızı, M dak^{-1}
1	$[HgCl_2]_1 = 0{,}105$	$[C_2O_4^{2-}]_1 = 0{,}15$	$R_1 = 1{,}8 \times 10^{-5}$
2	$[HgCl_2]_2 = 0{,}105$	$[C_2O_4^{2-}]_2 = 0{,}30$	$R_2 = 7{,}1 \times 10^{-5}$
3	$[HgCl_2]_3 = 0{,}052$	$[C_2O_4^{2-}]_3 = 0{,}30$	$R_3 = 3{,}5 \times 10^{-5}$

ÖRNEK 14-3 Tepkime Derecesinin Başlangıç Hızı Yöntemi ile Belirlenmesi

(14.7) tepkimesinin $HgCl_2$ ve $C_2O_4^{2-}$ ye göre derecesini ve toplam tepkime derecesini Çizelge 14.3 teki verileri kullanarak saptayınız.

Analiz

Önce (14.8) eşitliğindeki *m* ve *n* değerlerini bulmanız gerekir. Deney 2 ile Deney 3 ü karşılaştırırsanız, $HgCl_2$ derişiminin iki katına çıktığını ($0{,}105\ M \approx 2 \times 0{,}052\ M$), ancak $C_2O_4^{2-}$ derişiminin değişmediğini (0,30 M) görürsünüz. Ayrıca $R_2 = 2 \times R_3$ yani $7{,}1 \times 10^{-5} \approx 2 \times 3{,}5 \times 10^{-5}$ olduğu görülmektedir. Aşağıdaki hız eşitliklerinde, gerçek derişimler ve hızlar yerine simgesel eşdeğerleri kullanılmıştır.

(devam ediyor)

Çözüm

$$R_2 = k \times [HgCl_2]_2^m \times [C_2O_4^{2-}]_2^n = k \times (2 \times [HgCl_2]_3)^m \times [C_2O_4^{2-}]_3^n$$

$$R_3 = k \times [HgCl_2]_3^m \times [C_2O_4^{2-}]_3^n$$

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{2 \times R_3}{R_3} = 2 = \frac{k \times 2^m \times [HgCl_2]_3^m \times [C_2O_4^{2-}]_3^n}{k \times [HgCl_2]_3^m \times [C_2O_4^{2-}]_3^n} = 2^m$$

$2^m = 2$ olduğuna göre $m = 1$ dir.

n nin değerini bulmak için R_2 / R_1 oranına bakabiliriz. Bu kez $[C_2O_4^{2-}]$ iki katına yükselmiş ve $[HgCl_2]$ sabit tutulmuştur. Şimdi gerçek derişimleri ve $m = 1$ değerini kullanarak n yi hesaplayalım.

$$R_2 = k \times [HgCl_2]_2^1 \times [C_2O_4^{2-}]_2^n = k \times (0{,}105)^1 \times (2 \times 0{,}15)^n$$

$$R_1 = k \times [HgCl_2]_1^1 \times [C_2O_4^{2-}]_1^n = k \times (0{,}105)^1 \times (0{,}15)^n$$

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{7{,}1 \times 10^{-5}}{1{,}8 \times 10^{-5}} \approx 4 = \frac{k \times (0{,}105)^1 \times 2^n \times (0{,}15)^n}{k \times (0{,}105)^1 \times (0{,}15)^n} = 2^n$$

$2^n = 4$ olduğuna göre, $n = 2$ dir.

Değerlendirme

Özet olarak, tepkime $HgCl_2$ ye göre *birinci* dereceden *($m = 1$)* ve $C_2O_4^{2-}$ ye göre *ikinci* derecedendir ($n = 2$). Tepkimenin toplam derecesi 3 olup, tepkimenin kendisi *üçüncü* derecedendir ($m + n = 1 + 2 = 3$). Bu örnekte $2^n = 4$ eşitliğinden n bulunmuştur. Bazı durumlarda örneğin $2^n = 1{,}4143$ gibi tam sayı içermeyen eşitliklerden n'in hesaplanması gerekebilir. Bu tür eşitliklerden hesaplama yapabilmek için, eşitliğin iki tarafının logaritması alınır. Örneğin, $\log(2^n) = \log(1{,}4143)$ ve $n = \log(1{,}4143)/\log 2$ şeklinde işlem yapılarak $n = 0{,}5$ bulunur.

ALIŞTIRMA A: N_2O_5 in bozunma tepkimesi aşağıda verilmiştir:

$$2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$$

Başlangıç derişimi $[N_2O_5] = 3{,}15$ M olduğunda tepkimenin başlangıç hızı $5{,}45 \times 10^{-5}$ M s^{-1} ve başlangıç derişimi $[N_2O_5] = 0{,}78$ M olduğunda ise başlangıç hızı $1{,}35 \times 10^{-5}$ M s^{-1} olduğuna göre, bu bozunma tepkimesinin derecesini bulunuz.

ALIŞTIRMA B: Çizelge 14.3 te 4. bir deneyde başlangıç derişimlerinin $[HgCl_2]_4 = 0{,}025$ M ve $[C_2O_4^{2-}]_4 = 0{,}045$ M olduğunu varsayarak, tepkimenin başlangıç hızını bulunuz.

Örnek 14-3 te önemli bir gözlemde bulunduk: Tepkime, tepkenlerden birine göre *birinci derecedense,* bu tepkenin derişimi iki katına çıktığında, tepkimenin başlangıç hızı da iki katına çıkar. Aşağıda bir tepkenin derişimini *iki katına çıkarmanın* tepkimenin başlangıç hızına genel olarak etkisi özetlenmiştir. (Burada, diğer tepken derişimleri sabit tutulmuştur).

- Tepkime tepkene göre *sıfırıncı dereceden* ise, tepken derişimini iki katına çıkarmak tepkimenin başlangıç hızını *etkilemez.*
- Tepkime tepkene göre *birinci dereceden* ise, tepken derişimini iki katına çıkarmak, tepkimenin başlangıç hızını *ikiye katlar.*
- Tepkime tepkene göre *ikinci dereceden* ise, tepken derişimini iki katına çıkarmak, tepkimenin başlangıç hızını *dört katına çıkarır.*
- Tepkime tepkene göre *üçüncü dereceden* ise, tepken derişiminin ikiye katlanmasıyla, tepkimenin başlangıç hızı *sekiz katına çıkar.*

▶ Normal laboratuvar yöntemleri ile tayin edilemeyecek kadar hızlı yürüyen tepkime hızları, spektroskopik yöntemlerle tayin edilirler.

Daha önce hız yasası anlatılırken açıklandığı gibi, bir tepkimenin derecesi, k hız sabitinin birimini de belirler. Örneğin, hız yasası eşitliğinde sol taraftaki tepkime hızının birimi M (zaman)$^{-1}$ ise, k nin birimi, birimler birbirini götürdüğünde sağ taraftaki birim M (zaman)$^{-1}$ olacak şekilde alınmalıdır. Buna göre, Örnek 14-3 te bulunan hız yasasında,

hız yasası:	tepkime hızı $= k \times$	$[HgCl_2] \times$	$[C_2O_4^{2-}]^2$	
birimler:	M dak^{-1}	$M^{-2}\,dak^{-1}$	M	M^2

Bir hız eşitliğinin üslerini belirledikten sonra, hız sabiti k nın değerini hesaplayabiliriz. Bunun için başlangıç tepken derişimlerine karşılık gelen tepkime hızları yeterlidir (Örnek 14-4).

ÖRNEK 14-4 Hız Yasasının Kullanılması

Örnek 14-3 de elde edilen sonuçları ve Çizelge 14.3 deki verileri kullanarak 14.8 hız ifadesindeki k değerini bulunuz.

Analiz

Çizelge 14.3 deki deneylerden herhangi birinin verilerinden ve $m = 1$ ile $n = 2$ değerlerinden k nın değerini (14.8) ifadesini kullanarak hesaplayabiliriz.

Çözüm

$$k = \frac{R_1}{[HgCl_2][C_2O_4^{2-}]^2} = \frac{1{,}8 \times 10^{-5}\,M\,min^{-1}}{0{,}105\,M \times (0{,}15)^2\,M^2}$$
$$= 7{,}6 \times 10^{-3}\,M^{-2}\,min^{-1}$$

Değerlendirme

Çizelge 14.3'teki hız verileri, $C_2O_4^{2-}$ yerine $HgCl_2$ nin tükenmesi kullanılarak bulunsaydı, R_1 iki kat daha büyük olacaktı ve tepkime hız sabiti k, $-\frac{1}{2} \times \Delta[HgCl_2]/\Delta t$ ifadesinden bulunacaktı. k nın birimi, üçüncü dereceden tepkimelerin hız sabiti birimi gibi, $M^{-2}dak^{-1}$ olacaktı. Yanıttaki birimlerin kontrolü, bir hata yapıp yapmadığımızı anlamamıza yardımcı olabilir.

ALIŞTIRMA A: Bir tepkimenin hız yasası: hız $= k\,[A]^2[B]$ dir. $[A] = 1{,}12$ M ve $[B] = 0{,}87$ M iken, tepkime hızı $= 4{,}78 \times 10^{-2}\,M\,s^{-1}$ dir. Buna göre hız sabiti k nın değerini hesaplayınız.

ALIŞTIRMA B: $[HgCl_2] = 0{,}050$ M ve $[C_2O_4^{2-}] = 0{,}025$ M olduğu anda (14.7) tepkimesinin hızı nedir?

14-3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Gaz fazında asetaldehidin, CH_3CHO, metan ve karbon monokside bozunma hızı, asetaldehidin başlangıç derişimi 2 kat arttığında, 2,83 kat artar. Bu bozunma tepkimesi kaçıncı derecedendir?

14-4 Sıfırıncı Dereceden Tepkimeler

Sıfırıncı dereceden bir tepkimenin hız eşitliğinde üslerin toplamı sıfıra eşittir. ($m+n \cdots = 0$). Örnek olarak, tek bir A tepkeninin ürünlere dönüştüğü bir tepkimeyi alalım.

$$A \longrightarrow \text{ürünler}$$

Tepkime sıfırıncı dereceden ise, hız yasası aşağıdaki gibidir.

$$\text{tepkime hızı} = k[A]^0 = k = \text{sabit} \qquad (14.9)$$

Sıfırıncı dereceden bu tepkimenin diğer özellikleri şunlardır.

- Derişim–zaman grafiği, eğimi *eksi* olan bir doğrudur (Şekil 14-3).
- Tepkime hızı, hız sabiti k ya eşit olup tepkime süresince sabittir. Hız sabiti bu doğrunun *eksi* eğimine eşittir.
- k nin birimleri, tepkime hızı birimleri ile aynı olup, mol L^{-1} (zaman)$^{-1}$ dir. Örneğin, mol $L^{-1}\,s^{-1}$ ya da $M\,s^{-1}$ dir.

Eşitlik (14.9), sıfırıncı dereceden bir tepkimenin hız yasasıdır. **İntegral hız yasası** adı verilen diğer bir eşitlikte ise, tepken derişimi zamanın bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Şekil 14-3 deki grafikten bu eşitliği kolayca

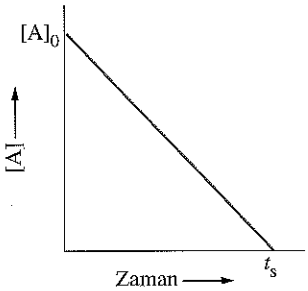
▶ k nın sıcaklıkla ilişkisi Kesim 14-9 da verilmiştir.

14-2 MERAK EDİYORSANIZ...

Bir tepkimenin hızı ile hız sabiti arasındaki fark nedir?

Bir çok öğrenci bu ayrımı yapmakta zorlanır. *Tepkime hızının* tepken ve ürün miktarlarının zamanla nasıl değiştiğini belirttiğini ve genellikle mol L^{-1} (zaman)$^{-1}$ şeklinde ifade edildiğini anımsayınız. Tepkime hızı, derişim−zaman grafiğinin teğetinden, $-\Delta[A]/\Delta t$ biçiminde belirlenir ya da bir hız denkleminden hesaplanabilir. Ayrıca çoğu zaman tepkime hızı, tepken derişimlerine bağlıdır.

Bir tepkimenin *hız sabiti* k ise, tepkime hızı ile tepken derişimlerini ilişkilendiren bir sabittir. Hız sabiti genellikle bir tepkimenin hızı olmayıp, tepkime hızını hesaplamakta işe yarayan bir sabittir. Belli bir sıcaklıkta *k nın değeri sabittir*. Ayrıca tepkime hızının birimi, tepkime derecesine bağlı olmadığı halde, k nın birimi tepkimenin derecesine bağlıdır.



▲ ŞEKİL 14-3
Sıfırıncı dereceden bir tepkime: A ⟶ ürünler
A tepkeninin başlangıç derişimi $[A]_0$ dır, yani $t = 0$ da $[A] = [A]_0$ dır. Tepkime sonlanıncaya kadar [A] sabit hızda azalır ve tepkime $t = t_s$ ve $[A] = 0$ da durur. Doğrunun eğimi

$$\frac{(0 - [A]_0)}{(t_s - 0)} = -\frac{[A]_0}{t_s}$$

hız sabiti eksi eğime eşittir:

$$k = -\text{eğim} = \frac{[A]_0}{t_s}$$

elde edebiliriz. Bunun için bir doğrunun denklemi ile başlayalım.

$$y = mx + b$$

Yukarıdaki eşitlikte $y = [A]_t$ ifadesi A nın t zamanındaki derişimi, $x = t$ zaman, $b = [A]_0$ ise A nın $t = 0$ anındaki başlangıç derişimidir ve $m = -k$ doğrunun eğimi olup m Şekil 14-3 de açıklandığı gibi elde edilir. Bu ifadeleri yerine koyarsak sıfırıncı dereceden hız denklemi olarak 14.10 eşitliğini elde ederiz.

$$[A]_t = -kt + [A]_0 \qquad \textbf{(14.10)}$$

14-3 MERAK EDİYORSANIZ...

"İntegral" hız yasasının integral hesabı ile ilgisi var mıdır?

Elbette ilgisi vardır. (14.9) da verilen hız yasasındaki tepkime hızı, *anlık* bir tepkime hızıdır ve diferansiyellerle ifade edilebilir (bakınız Merak Ediyorsanız 14-1). Sıfırıncı dereceden bir tepkime için yazdığımız hız yasasında tepkime hızı $= -d[A]/dt$ yazarsak, $-d[A]/dt = k$ elde ederiz. Bu diferansiyeli $d[A] = -kdt$ şeklinde ayırabiliriz. Bundan sonra da integral almak için uygun yöntemleri kullanarak 14.10 eşitliğini elde ederiz.

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_0^t dt, \qquad [A]_t - [A]_0 = -kt, \qquad [A]_t = -kt + [A]_0 \qquad \textbf{(14.10)}$$

(14-10) eşitliği sıfırıncı dereceden tepkime için integrali alınmış hız yasasıdır.

▶ Sıfırıncı dereceden tepkimelere belki de en iyi örnek enzim tepkimeleridir. Enzim tepkimeleri Kesim 14-11 de anlatılacaktır.

14-5 Birinci Dereceden Tepkimeler

Toplamda birinci dereceden bir tepkimenin hız ifadesindeki üslerinin toplamı bire eşittir ($m + n + \cdots = 1$). Birinci dereceden tepkimelerin en çok karşılaşılan ve burada da ele alınan türü, tek bir tepkenin ürünlere dö-

nüştüğü tepkimedir. Kesim 14-2 de anlatılan, H_2O_2 in bozunma tepkimesi (14.3) birinci derecedendir.

$$H_2O_2(\text{suda}) \longrightarrow H_2O(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

Tepkime hızı H_2O_2 derişiminin *birinci* kuvvetine bağlıdır, yani,

$$\text{tepkime hızı} = k[H_2O_2] \qquad (15.11)$$

Tepkime (14.3) ün birinci dereceden olduğunu, başlangıç hızları yöntemini kullanarak saptamak kolaydır. Fakat tepkimenin birinci dereceden olduğunu anlamak için başka yöntemler de uygulanabilir.

Birinci Dereceden Tepkime İçin İntegrali Alınmış Hız Yasası

Daha önce sıfırıncı dereceden tepkimelerde yaptığımız gibi, yine tipik bir tepkimeyi ele alarak başlarsak,

$$A \longrightarrow \text{ürünler}$$

tepkime için hız yasası şöyledir.

$$\text{tepkime hızı} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \qquad (14.12)$$

◀ Doğadaki birçok olay, birinci-dereceden kimyasal kinetiğe uyar. Örneğin bileşik faizle sürekli olarak bankada duran bir para üssel olarak artar.

Bu eşitliğin *integrali* alınırsa, birinci dereceden tepkimenin *integrali alınmış* hız yasası elde edilir (Merak Ediyorsanız 14-4'e bakınız).

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad \text{ya da} \quad \ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \qquad (14.13)$$

Burada $[A]_t$, t zamanında A nın derişimi, $[A]_0$ ise $t = 0$ da A nın derişimidir; k da hız sabitidir. Sayıların logaritmaları birimsiz olduğundan, $-k \times t$ nin de birimsiz olması gerekir. Buna göre birinci dereceden tepkimelerde k nın birimi (zaman)$^{-1}$, yani s^{-1} veya dak $^{-1}$ olmalıdır. (14.13) eşitliği bir doğru denklemidir.

Doğru denklemi

$$\underbrace{\ln[A]_t}_{y} = \underbrace{(-k)t}_{m \cdot x} + \underbrace{\ln[A]_0}_{b}$$

UNUTMAYINIZ

Bir doğruyu oluşturan deneysel verilerin dağılımı ile (14.13) ten hesaplanan k değeri, doğrunun eğiminden elde edilen k değerine kıyasla daha az güvenilirdir.



14-4 MERAK EDİYORSANIZ...

Birinci dereceden bir tepkime için integrali alınmış hız yasası nasıl elde edilir?

A ⟶ ürünler tepkimesi için hız yasası diferansiyellerle gösterilirse $d[A]/dt = -k[A]$ olur.

Diferansiyellerin ayrılması ile $d[A]/[A] = -k\,dt$ bulunur.

[A] nin $[A]_0$ ile $[A]_t$ arasında; t nin 0 ile t arasında integrali alınarak, integrali alınmış hız ifadesi elde edilir.

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt, \qquad \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

yukarıdaki integral işlemi sonucunda, birinci dereceden bir hız tepkimesi için integral hız yasasını elde ederiz.

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \qquad (14.13)$$

ÖRNEK 14-5 Birinci Dereceden Tepkime İçin İntegrali Alınmış Hız Yasasının Kullanılması

Başlangıç derişimi 2,32 M olan H_2O_2(suda) bozunduğunda $t = 1200$ s de $[H_2O_2]$ ne olur? Birinci dereceden olan bu bozunma tepkimesi için $k = 7{,}30 \times 10^{-4}\,s^{-1}$ dir.

Analiz

Eşitlik (14.13) deki dört terimden üçünün değerleri verilmiştir.

$k = 7{,}30 \times 10^{-4}\,s^{-1}$ $\quad t = 1200$ s

$[H_2O_2]_0 = 2{,}32$ M $\quad [H_2O_2]_t = ?$

Bu verilenlerden yararlanılarak dördüncü değer hesaplanabilir.

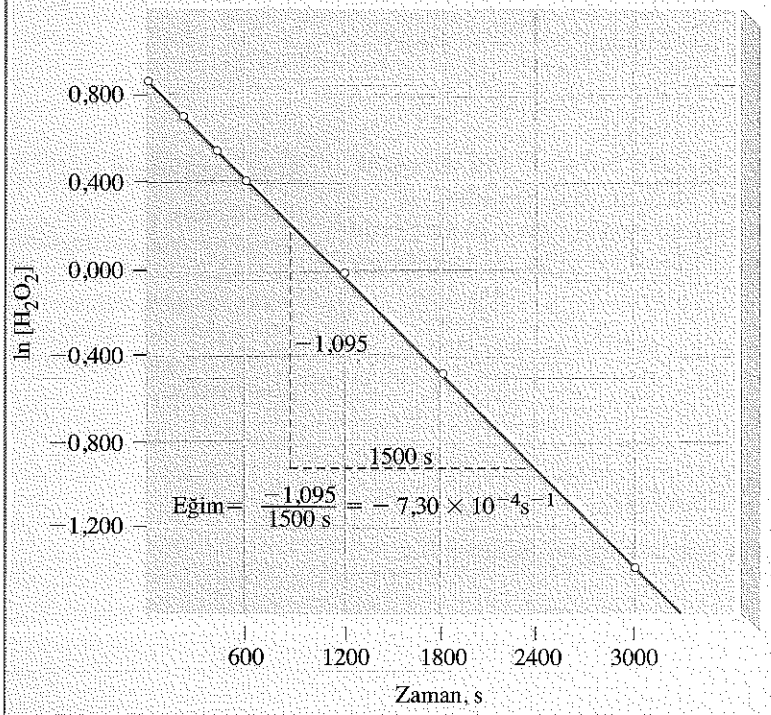
Çözüm

Yukarıdaki değerleri aşağıdaki eşitlikte yerine koyarsak,

$$\ln[H_2O_2]_t = -kt + \ln[H_2O_2]_0$$
$$= -(7{,}30 \times 10^{-4}\,s^{-1} \times 1200\,s) + \ln 2.32$$
$$= \quad -0{,}876 \quad + 0{,}842 = -0{,}034$$
$$[H_2O_2]_t = e^{-0{,}034} = 0{,}967\,M$$

Değerlendirme

Hesaplanan bu değer (0,967 M) deneysel olarak bulunan 0,98 M değeri ile uyum içindedir.



◀ ŞEKİL 14-4
Birinci dereceden bir tepkime: H_2O_2(suda) in bozunma tepkimesi
Zaman (t) ile hidrojen peroksit derişiminin logaritması ($\ln[H_2O_2]$) arasında çizilmiş olan grafik. Çizelge 14-1 den alınan verilere göre grafiğe geçirilen değerler aşağıdadır. Doğrunun eğimi şekilde görülmektedir.

t, s	$[H_2O_2]$, M	$\ln[H_2O_2]$
0	2,32	0,842
200	2,01	0,698
400	1,72	0,542
600	1,49	0,399
1200	0,98	−0,020
1800	0,62	−0,48
3000	0,25	−1,39

ALIŞTIRMA A: $A \longrightarrow 2\,B + C$ tepkimesi birinci derecedendir. Başlangıç $[A] = 2{,}80$ M ve $k = 3{,}02 \times 10^{-3}\,s^{-1}$ olduğuna göre, 325 s sonra [A] nedir?

ALIŞTIRMA B: H_2O_2 bozunma tepkimesinin birinci dereceden olduğunu, Şekil 14-4 deki verileri ve (14.13) eşitliğini kullanarak gösteriniz. [*İpucu:* $[H_2O_2]_0$ ve $[H_2O_2]_t$ ile bunlara karşılık gelen süreleri kullanarak 14.13 eşitliğinden k yı hesaplayınız. Bu hesaplamayı başka t ve $[H_2O_2]_t$ değerleri içinde tekrar ediniz. Sonuçlar karşılaştırılabilir mi?]

Bir tepkimenin birinci dereceden olup olmadığını saptamanın en kolay yolu, tepkenlerden birinin derişiminin doğal logaritmasını zamana göre grafiğe geçirmektir. Grafik doğrusal ise tepkime birinci derecedendir. Çizelde 14.1 deki veriler Şekil 14-4 te grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden k hesaplanmıştır; $k = -$ eğim $= -(-7{,}30 \times 10^{-4}\,s^{-1}) = 7{,}30 \times 10^{-4}\,s^{-1}$. Diğer bir seçenek ise grafiğe dayanmayan bir yöntemdir. Bu yöntem Örnek 14-5 Alıştırma B de gösterilmiştir. Bu yöntemde veriler (14.13) eşitliğinde yerine konur ve k bulunur.

Kinetik eşitliklerde şimdiye değin sadece derişimleri kullanmamıza karşın, bazen doğrudan doğruya tepkenlerin kütlelerini de kullanabiliriz. Kinetik çalışmalarda yarılanma ömrü kavramında olduğu gibi tüketilen tepken kesri ile de işlem yapılabilir.

Bir tepkimenin ***yarılanma ömrü***, tepkenin yarısının tükenmesi için gereken zamandır. Başka bir deyişle, yarılanma ömrü bir tepkenin miktarının ya da derişiminin başlangıçtaki değerinin yarısına düşmesi için geçen süredir ($t_{1/2}$). Buna göre, $t = t_{1/2}$ de $[A]_t = 1/2\,[A]_0$ dır. $t = t_{1/2}$ de 14.13 eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = \ln\frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = \ln\frac{1}{2} = -\ln 2 = -k \times t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k} \qquad \textbf{(14.14)}$$

14.14 eşitliği sadece birinci dereceden tepkimeler için $t_{1/2}$ değerini bulmakta kullanılır. Yeri geldiğinde diğer tip tepkimelerin yarı ömrü için de benzer eşitlikler türeteceğiz.

Kesim 14-2 deki H_2O_2(suda) bozunma tepkimesinin yarılanma ömrü şöyle hesaplanabilir:

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{7{,}30 \times 10^{-4}\,s^{-1}} = 9{,}49 \times 10^2\,s = 949\,s$$

Eşitlik (14.14) te görüldüğü gibi *birinci dereceden bir tepkimenin yarılanma ömrü sabittir.* Buna göre, tepkimeyi izlemeye başladığımız anda $[A]_0$ değerine bağlı olmaksızın, $t = t_{1/2}$ de $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ olur. *İki* yarılanma ömrü sonra, $t = 2 \times t_{1/2}$ de $[A] = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}[A]_0 = \frac{1}{4}[A]_0$ ve üç yarı ömrü sonra ise $t = 3 \times t_{1/2}$ de, $[A] = \frac{1}{8}[A]_0$ olacaktır.

◀ Yarılanma ömrü, birinci dereceden tepkimeler için sabitken, sıfırıncı ve ikinci dereceden tepkimeler için sabit değildir. Sıfırıncı dereceden tepkimelerde tepken derişimi azaldıkça yarılanma ömrü azalır. İkinci dereceden tepkimeler söz konusu olduğunda ise yarılanma ömrü tepken derişimi azaldıkça artar.

Yarılanma ömrünün sabit olması ve başlangıç derişimine bağlı olmaması, tepkimenin birinci dereceden olup olmadığını anlamamıza yardımcı olabilir. Şekil 14-2 deki derişim−zaman grafiğinde bunu deneyebiliriz: $t = 0$ da $[H_2O_2] = 2{,}32$ M iken, ne kadar süre sonra $[H_2O_2] \approx 1{,}16$ M, $\approx 0{,}58$ M ve $\approx 0{,}29$ M olacaktır? Ya da, $t = 600$ s de $[H_2O_2] = 1{,}5$ M iken ne zaman $[H_2O_2] = 0{,}75$ M olur?

Yukarıdaki birinci derece hız tepkimesinde tepkenin stokiyometrik katsayısını $a = 1$ kabul etmiştik. Eğer $a \neq 1$ ise hız denklemi nasıldır? Bu durumda

$$a\text{A} \longrightarrow \text{ürünler}$$

yazarız ve hız yasası

$$\text{tepkime hızı} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

şeklinde yazılır ve bu eşitlik de aşağıdaki şekle dönüştürülebilir.

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = ak[A]$$

Yukarıdaki eşitlik, (14.12) eşitliğine çok benzer, ancak burada (14.12) eşitliğindeki k yerine ak geçmiştir. Sonuç olarak, *"aA ⟶ ürünler" tepkimesi için, integrali alınmış hız yasası ve yarılanma ömrü* ifadeleri, k yerine ak yazılarak, (14.13) ve (14.14) eşitliklerinden elde edilebilir. Buna göre

$$\ln[A]_t = -akt + \ln[A]_0 \quad \text{ve} \quad t_{1/2} = \frac{0{,}693}{ak}$$

Ayrıca, Örnek 14-6 da görüleceği gibi birinci dereceden bir tepkimeyi bir tepkenin tüketilen ya da geride kalan yüzde miktarı açısından da ele almak olasıdır.

ÖRNEK 14-6 Birinci Dereceden Bir Tepkimede Tepkenin Tüketilen Kesrinin (ya da Yüzdesinin) Belirlenmesi

H_2O_2(suda) bileşiğinin birinci dereceden bozunma tepkimesinde, tepkime başladıktan sonra, ilk 500,0 s de H_2O_2 in yüzde kaçı bozunur? $k = 7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ hız sabitini kullanınız.

Analiz

$[H_2O_2]_t/[H_2O_2]_0$ oranı, t zamanda, başlangıç derişiminin *tepkimeye girmeyen* kesrini belirtir. Bizim amacımız, $t = 500$ s de bu oranın ne olduğunu bulmaktır. Bu değer (14.13) eşitliği kullanılarak hesaplanabilir.

Çözüm

(14.13) eşitliğinde veriler yerine konulursa,

$$\ln\frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0} = -kt = -7{,}30 \times 10^{-4}\,s^{-1} \times 500{,}0\,s = -0{,}365$$

$$\frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0} = e^{-0{,}365} = 0{,}694 \qquad \text{ve} \qquad [H_2O_2]_t = 0{,}694[H_2O_2]_0$$

bulunur. H_2O_2 in %69,4 ü tepkimeye girmemiş yani geriye kalmıştır. Başka bir deyişle % 30,6 sı bozunmuştur (%100,0 − %69,4 = %30,6).

Değerlendirme

Zamanın fonksiyonu olarak derişimlerin bulunması için, hız yasasının integrali alınmış şekli kullanılır. Birinci dereceden tepkimelerin hız ifadelerinin integrali alınmış şekli, bir çok tepkime tipi ve olaylarda kullanılmaktadır. Buna ait bir eşitliği daha ilerde radyoaktiflik konusunda göreceğiz.

ALIŞTIRMA A: "A ⟶ ürünler" tepkimesi birinci derecedendir ve $k = 2{,}95 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ dir. Tepkime başladıktan 150 s sonra, A nın yüzde kaçı geriye kalır?

ALIŞTIRMA B: Bir H_2O_2(suda) örneğinin üçte ikisi, tepkime başladıktan ne kadar süre sonra bozunur? $k = 7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

Gaz Tepkimeleri

Gaz tepkimelerinde hızlar, çoğu zaman gaz basınçları ile ölçülür. A(g) ⟶ ürünler, biçiminde verilen genel bir tepkimede için, başlangıç kısmi basıncı $(P_A)_0$ ile t zamanındaki kısmi basınç $(P_A)_t$ arasındaki bağıntı aşağıda gösterilmiştir.

$$\ln\frac{(P_A)_t}{(P_A)_0} = -kt \qquad \textbf{(14.15)}$$

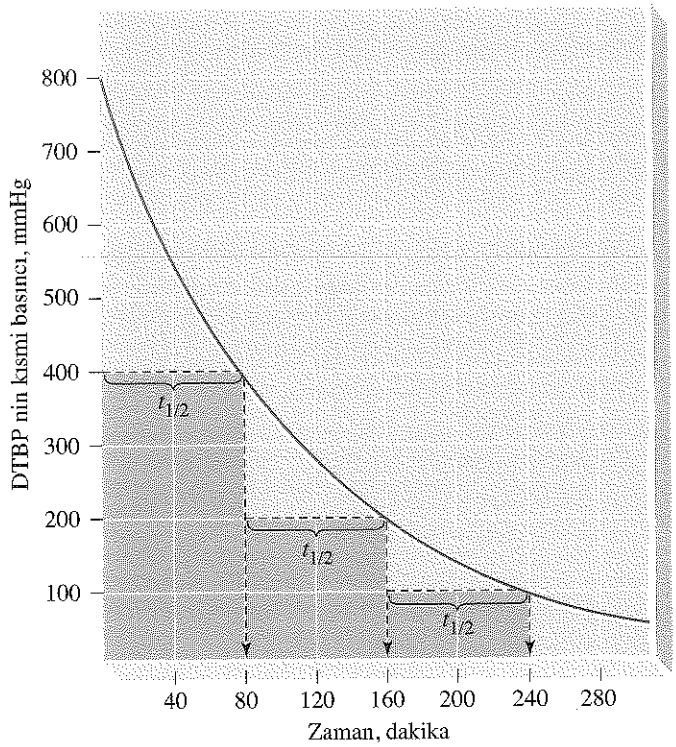
Bu eşitliğin nasıl türetildiğini görmek amacıyla, A tepkeni için ideal gaz denklemini yazalım, $P_AV = n_ART$. Burada, n_A/V oranının [A] ya eşit olduğuna dikkat ediniz. Buna göre, $[A]_0 = (P_A)_0/RT$ ve $[A]_t = (P_A)_t/RT$ dir. Bu terimleri (14.13) eşitliğinde yerine koyduğunuzda RT terimleri pay ve paydada birbirini götürür ve $(P_A)_t/(P_A)_0$ kalır.

Di-*t*-butil peroksit (DTBP), polimer üretiminde katalizör olarak kullanılır. DTBP gaz fazında birinci dereceden bir tepkimeye göre bozunur ve aseton ile etan oluşur.

$$\underset{\text{DTBP}}{C_8H_{18}O_2(g)} \longrightarrow 2\,\underset{\text{aseton}}{CH_3COCH_3(g)} + \underset{\text{etan}}{CH_3CH_3(g)} \qquad \textbf{(14.16)}$$

Şekil 14-5 de DTBP in kısmi basınçlarındaki değişim zamana göre çizilmiş ve tepkimenin yarılanma ömrü gösterilmiştir.

Aşağıdaki "Merak Ediyorsanız 14-5" okuma parçasında gösterildiği gibi, DTBP tepkeninin kısmi basıncı, deneysel olarak belirlenmiş iki nicelikten elde edilebilir. Bunlar başlangıç basıncı (P_0) ve toplam basınçtır (P_{top}).



▲ ŞEKİL 14-5
Di-t-butil peroksitin (DTBP) 147°C de bozunma tepkimesi
DTBP'nin bozunma tepkimesi (14.16) da verilmiştir. DTBP kısmi basıncının zamanla değişimini gösteren bu grafikte, herbiri 80 dakika olan üç ardışık yarılanma ömrü gösterilmiştir. Yarılanma ömrünün sabit olması, tepkimenin birinci dereceden olduğunu belirtir.

14-5 MERAK EDİYORSANIZ...

Gaz tepkimelerinde kısmi basınçlar deneysel olarak nasıl saptanır?

DTBP in bozunması gibi tipik bir gaz tepkimesinde, genellikle zamana göre *toplam* basınç ölçülür. Herhangi bir t zamanında toplam basınç,

$$(P_{\text{toplam}})_t = (P_{\text{DTBP}})_t + (P_{\text{aseton}})_t + (P_{\text{etan}})_t$$

DTBP in başlangıç basıncı P_0 ise, denkleştirilmiş tepkimenin stokiyometrisinden (bozunan her mol DTBP'ye karşı bir mol etan oluşur) DTBP in kısmi basıncı $P_{\text{DTBP}} = (P_0 - P_{\text{etan}})$ olur. Yine tepkime stokiyometrisinden, asetonun kısmi basıncı, $P_{\text{aseton}} = 2\,P_{\text{etan}}$ dır. Buna göre toplam basınç,

$$P_{\text{toplam}} = (P_0 - P_{\text{etan}}) + 2\,P_{\text{etan}} + P_{\text{etan}} = P_0 + 2\,P_{\text{etan}}$$

ve

$$P_{\text{etan}} = \frac{P_{\text{toplam}} - P_0}{2}$$

olup,

$$P_{\text{DTBP}} = (P_0 - P_{\text{etan}}) = \frac{2\,P_0 - (P_{\text{toplam}} - P_0)}{2} = \frac{3\,P_0 - P_{\text{toplam}}}{2}$$

bulunur.

◀ Tepkime (14.16) da, tepkime başlangıcında toplam basınç P_0 iken, tepkime sonunda yani P_{DTBP} sıfıra düştüğünde, 3 P_0 değerine yükselir.

ÖRNEK 14-7 Birinci Dereceden Kinetiğin Gaz Tepkimelerine Uygulanması

14.16'daki tepkime, sabit hacimli bir kapta 800,0 mmHg basıncında ve 147 °C de saf DTBP ile başlatılıyor. **(a)** Hız sabiti k nın değeri nedir? **(b)** DTBP in kısmi basıncı ne zaman 50,0 mmHg basıncına eşit olur?

Analiz

(a) şıkkı için, Şekil 14-5 den yarılanma ömrünün yani, $t_{1/2} = 8{,}0 \times 10^1$ dakika olduğunu görmüştük. Birinci dereceden tepkimeler için $t_{1/2}$ ile hız sabiti arasındaki bağıntı, $t_{1/2} = 0{,}693/k$ şeklindedir. (b) şıkkı için ise; 50,0 mmHg lık DTBP basıncı, başlangıç basıncı olan 800,0 basıncının $\frac{1}{16}$ sıdır; ya da $P_{DTBP} = (\frac{1}{2})^4 \times 800{,}0 = 50{,}0$ mmHg dir. Buna göre, tepkime *dört* yarılanma ömrü kadar sürmelidir.

Çözüm

(a) Uygun değerleri eşitlikte yerine koyarsak,
$k = 0{,}693/t_{1/2} = 0{,}693/8{,}0 \times 10^1 \text{ dak} = 8{,}7 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ buluruz.

(b) Buna göre,
$t = 4 \times t_{1/2} = 4 \times 8{,}0 \times 10^1 \text{ dak} = 3{,}2 \times 10^2$ dakika

Değerlendirme

Bu tür hesaplamalar yalnızca yarılanma ömrü verileri elimizde olduğunda geçerlidir. Aksi halde çözüm için (14.13) eşitliğini kullanmamız gerekirdi.

ALIŞTIRMA A: Tepkimeye 147 °C de ve 800,0 mmHg DTBP basıncında başlandığında, $t_{1/2} = 8{,}0 \times 10^1$ dakika olduğuna göre, $t = 125$ dakikada DTBP in basıncı nedir? [*İpucu:* 125 dakika yarılanma ömrünün tam katı *olmadığından*, (14.15) eşitliğini kullanmanız gerekir. Doğru yanıtın 200 - 400 mmHg arasında olacağını görebiliyor musunuz?]

ALIŞTIRMA B: Çizelge 14.4 teki verileri kullanarak, **(a)** etilen oksitin kısmi basıncını bulunuz; **(b)** etilen oksitin başlangıç kısmi basıncının 782 mmHg olduğu bir kapta, 415 °C de, 30 saat sonra toplam gaz basıncı ne olur?

ÇİZELGE 14.4 Birinci Dereceden Tepkimelere Örnekler

Tepkime	Yarılanma ömrü, $t_{1/2}$	Hız sabiti k, s^{-1}
U^{238}_{92} radyoaktif bozunması	$4{,}51 \times 10^9$ yıl	$4{,}87 \times 10^{-18}$
C^{14}_{6} radyoaktif bozunması	$5{,}73 \times 10^3$ yıl	$3{,}83 \times 10^{-12}$
P^{32}_{15} radyoaktif bozunması	14,3 gün	$5{,}61 \times 10^{-7}$
I^{131}_{53} radyoaktif bozunması	8,04 gün	$9{,}98 \times 10^{-7}$
$\underset{\text{sakkaroz}}{C_{12}H_{22}O_{11}(\text{suda})} + H_2O(s) \xrightarrow{15\,^\circ C} \underset{\text{glikoz}}{C_6H_{12}O_6(\text{suda})} + \underset{\text{fruktoz}}{C_6H_{12}O_6(\text{suda})}$	8,4 saat	$2{,}3 \times 10^{-5}$
$\underset{\text{etilen oksit}}{(CH_2)_2O(g)} \xrightarrow{415\,^\circ C} CH_4(g) + CO(g)$	56,3 dakika	$2{,}05 \times 10^{-4}$
$N_2O_5(g) \xrightarrow[45\,^\circ C]{CCl_4\text{'de}} N_2O_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	18,6 dakika	$6{,}21 \times 10^{-4}$
$CH_3COOH(\text{suda}) \longrightarrow H^+(\text{suda}) + CH_3COO^-(\text{suda})$	$8{,}9 \times 10^{-7}$ s	$7{,}8 \times 10^5$

Birinci Dereceden Tepkimelere Örnekler

▶ Bölüm 25 de radyoaktif bozunma tepkimelerini daha ayrıntılı bir biçimde inceleyeceğiz.

Birinci dereceden tepkimelere bilinen en iyi örneklerden biri radyoaktif bozunmalardır. Örneğin, tiroid bozukluklarının anlaşılmasında kullanılan iyot-131 izotopunun yarılanma ömrü 8,04 gündür. Demek ki, bir iyot-131 örneğinde bulunan atom sayısı ne olursa olsun, 8,04 gün sonra örnekte bunun yarısı, 16,08 gün (8,04 + 8,04 = 16,08) sonra ise dörtte biri bozunmadan geriye kalacaktır. Bozunma tepkimesi için hız sabiti $k = 0{,}693/t_{1/2}$ olup, (14.13) eşitliğinde $[A]_t$ yerine, atom sayısı N_t ve $[A]_0$ yerine N_0 kullanılır. Birinci dereceden tepkimelere çeşitli örnekler Çizelge 14-4 de verilmektedir. Tepkimeler çok yavaş ya da çok hızlı olabildiğinden, çizelgedeki $t_{1/2}$ ve k değerleri birbirlerinden çok farklıdır.

14-4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Hesaplama yapmaksızın **(a)** birinin k sabiti büyük, diğerinin k sabiti küçük olan iki birinci dereceden tepkime için derişim-zaman grafiklerini ve **(b)** aynı tepkimeler için ln k-zaman grafiklerini çiziniz. Her iki şıkta da iki grafik arasındaki benzerlik ve farklılıkları belirtiniz.

14-6 İkinci Dereceden Tepkimeler

İkinci dereceden tepkimelerin hız yasasında üslerin toplamı $(m+n\cdots)$ ikiye (2) eşittir. Sıfırıncı ve birinci dereceden tepkimeleri incelerken yaptığımız gibi, şimdi de yalnızca tek bir tepkenin bozunduğu, ikinci dereceden bir tepkimeyi ele alacağız.

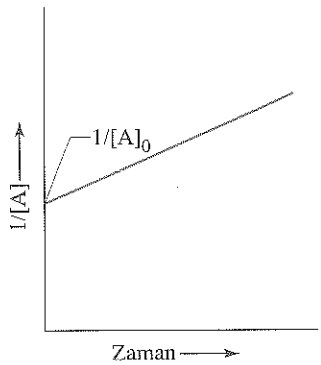
$$\text{A} \longrightarrow \text{ürünler}$$

Tepkime ikinci dereceden olduğundan, tepkimenin hız yasası aşağıdaki gibidir.

$$\text{tepkime hızı} = k[\text{A}]^2 \qquad \textbf{(14.17)}$$

Yukarıdaki hız yasasının (14.17) *integrali alındığında,* aşağıdaki doğru denklemi elde edilir.

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{A}]_0} \qquad \textbf{(14.18)}$$



▲ ŞEKİL 14-6
İkinci dereceden "A ⟶ ürünler" tepkimesinde doğrusal grafik
Şekilde derişimin tersi, (1/[A]), zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Tepkime ilerledikçe [A] azalırken 1/[A] doğrusal olarak artar. Doğrunun eğimi, hız sabiti olan k dır.

Şekil 14-6 da ikinci dereceden bir tepkime için $1/[\text{A}]_t$ nın zamana karşı grafiği çizilmiştir. Doğrunun eğimi k olup dikey ekseni kestiği nokta ise $1/[\text{A}]_0$ dır. Grafikten görüldüğü gibi, k nın birimi derişimin tersinin zamana bölümü olmalıdır: Başka birdeyişle, M^{-1} / (zaman) ya da M^{-1} (zaman)$^{-1}$ şeklinde yazılabilmelidir. Örneğin, zaman birimine bağlı olarak k birimi $\text{M}^{-1}\,\text{s}^{-1}$ ya da M^{-1} dakika^{-1} şeklindedir. Tepkime hızı eşitliğinde (14.17) değişkenlerin birimlerini yerlerine koyarak da k'nın birimine ulaşabilirdik.

$$\textit{hız yasası:} \quad \text{tepkime hızı} = k \times [\text{A}]^2$$

$$\textit{birimler:} \quad \text{M zaman}^{-1} \quad \text{M}^{-1}\,\text{zaman}^{-1}\,\text{M}^2$$

İkinci dereceden olan "A ⟶ ürünler" tepkimesinin yarılanma ömrünü bulmak için, (14.18) eşitliğinde t yerine $t_{1/2}$ ve [A] yerine $[\text{A}]_0/2$ konulur.

$$\frac{1}{[\text{A}]_0/2} = kt_{1/2} + \frac{1}{[\text{A}]_0}; \qquad \frac{2}{[\text{A}]_0} = kt_{1/2} + \frac{1}{[\text{A}]_0} \qquad \textbf{(14.19a)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0} \qquad \textbf{(14.19b)}$$

Eşitlik 14.19a ve 14.19b den görüldüğü gibi, ikinci dereceden bir tepkimenin *yarılanma ömrü* hız sabiti k *ve* başlangıç derişimi $[\text{A}]_0$ değerlerine bağlıdır. Görüldüğü gibi, *yarılanma ömrü sabit değildir.* Yarılanma ömrünün değeri, her yarılanma ömrünün başlangıcındaki tepken derişimine bağlıdır. Başlangıç derişimi daima bir öncekinin yarısına eşit olacağından, her yarılanma ömrü bir öncekinin iki katıdır.

Yalancı Birinci Dereceden Tepkimeler

Bazı karmaşık tepkimelerin tepkime koşulları kontrol altında tutularak, tepkime derecesini düşürmek olasıdır. Bu durumda tepkimelerin hız ifadeleri basitleşmiş olur. İkinci dereceden bir tepkime olan etil asetat hidrolizini ele alalım:

$$\underset{\text{etil asetat}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{asetik asit}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

0,01 M lık 1 L sulu etil asetat çözeltisinin hidrolizi sonucu, $[CH_3COOC_2H_5]$ derişimi 0,01 M dan hemen hemen sıfıra düşer. Bu da hacim bir litre olduğundan 0,01mol $CH_3COOC_2H_5$ ve 0,01 mol H_2O harcandığı anlamına gelir. Ancak, H_2O molaritesi nasıl değişmiştir? Başlangıçta çözelti yaklaşık 1000 g dır ve 55,5 mol H_2O içerir. Tepkime sonunda ise H_2O mol sayısı pek değişmemiştir. ($55,5 - 0,01 \approx 55,5$). Öyleyse, su derişimi sabit kaldığından tepkime hızı $[H_2O]$ ya bağlı değildir ve H_2O ya göre *sıfırıncı*, $CH_3COOC_2H_5$ bileşiğine göre ise *birinci* derecedendir. Tepkime toplam olarak *birinci* derecedendir. Tepkenlerden birinin derişimi sabit tutularak, ikinci dereceden bir tepkimenin birinci derecedenmiş gibi davranmasına *yalancı* birinci dereceden tepkimeler denir. Bu tür tepkimeleri birinci dereceden tepkime kinetiği yöntemleri ile inceleyebiliriz. Yüksek dereceli diğer bazı tepkimelerin de uygun koşullarda düşük derecedenmiş gibi davranmaları sağlanabilir. Örneğin, üçüncü dereceden bir tepkime, yalancı ikinci ve hatta yalancı birinci dereceden bir tepkimeye dönüştürülebilir.

▶ Tepkenlerden bir tanesinin aşırısı kullanılarak elde edilen hız sabiti yöntemi, bunu bulan kinetikçi onuruna Oswalt izolasyon yöntemi olarak adlandırılır. Bu tür bir çalışma sonunda elde edilen hız sabiti, yalancı hız sabiti olup, derişime bağlı olacaktır.

14-6 MERAK EDİYORSANIZ...

İkinci dereceden bir tepkime olan "A ⟶ ürünler" tepkimesi için integrali alınmış hız yasası nasıl elde edilir?

"A ⟶ ürünler" tepkimesi için hız yasası diferansiyel ile gösterilirse, $d[A]/dt = -k[A]^2$ olur.

Diferansiyellerin tekrar düzenlemesiyle $d[A]/[A]^2 = -kdt$ elde edilir.

Bu ifadenin $[A]_0$ ile $[A]_t$ ve 0 ile t arasında integrali alınarak, aşağıdaki integrali alınmış hız yasası bulunur.

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int_0^t kdt$$

Bu integralin çözümü ise aşağıdaki integrali alınmış hız yasasını verir.

$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt \quad \text{ya da} \quad \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \qquad (14.18)$$

14-7 Tepkime Kinetiği: Özet

Bu kesimde tepkime hızları, hız sabitleri ve tepkime dereceleri hakkında öğrendiklerimizi kısaca gözden geçirelim. Kinetikle ilgili sorular çeşitli yöntemlerle çözülsede en kestirme yollar aşağıda verilmiştir.

1. Hız yasası verilmiş ise, tepkime hızını bulmak için şu ifade kullanılır: tepkime hızı $= k[A]^m[B]^n \cdots$
2. Hız yasası verilmemiş ise, tepkime hızı aşağıdaki yöntemler kullanılarak saptanır.
   - [A] nın t ye karşı çizilen grafiğinden, uygun bir teğetin eğimi bulunur.
   - Kısa bir Δt süresi alınarak, $-\Delta[A]/\Delta t$ ifadesi kullanılır.

ÇİZELGE 14.5 Tepkime Kinetiği: "A ⟶ Ürünler" Tepkimesi İçin Özet

Derece	Hız Yasası[a]	İntegrali Alınmış Hız Eşitliği	Doğrusal	k =	k birimi	Yarılanma Ömrü
0	hız $= k$	$[A]_t = -akt + [A]_0$	[A] ya karşı zaman	−eğim	$mol\ L^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{[A]_0}{2ak}$
1	hız $= k[A]$	$\ln[A]_t = -akt + \ln[A]_0$	ln[A] ya karşı zaman	−eğim	s^{-1}	$\frac{0{,}693}{ak}$
2	hız $= k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = akt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]}$ ya karşı zaman	eğim	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{1}{ak[A]_0}$

[a] hız $= -\left(\frac{1}{a}\right)\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

3. Bir tepkimenin derecesini bulmak için, aşağıdaki yöntemlerden biri kullanılır.
   - Eğer deneysel veriler, farklı başlangıç derişimlerindeki tepkime hızları şeklinde verilmişse, başlangıç hızları yöntemi kullanılır.
   - Hız verileri doğrusal bir grafik verecek şekilde düzenlenir (Çizelge 14.5).
   - Yarılanma ömrünün sabit olup olmadığına bakılır (Yarılanma ömrü sadece birinci dereceden tepkimeler için sabittir).
   - Hız verileri, integrali alınmış hız yasalarında yerine konularak, k nın sabit kaldığı eşitlik (yasa) bulunur.
4. Bir tepkimenin k hız sabitini bulmak için aşağıdaki yöntemler kullanılır.
   - Doğrusal grafiğin eğiminden k bulunur.
   - Derişim-zaman verileri, integrali alınmış hız yasasında yerlerine konulur.
   - Tepkimenin yarılanma ömründen k bulunur (Birinci dereceden tepkimeler için geçerlidir).
5. k yı bulduktan sonra, integrali alınmış uygun hız yasası kullanılarak, tepken derişimleri ile zaman arasındaki bağıntı bulunur.

ÖRNEK 14-8 Tepkime Derecesinin Belirlenmesinde Grafik Yöntemi

Çizelge 14.6 daki veriler "A ⟶ ürünler" tipinde bir tepkimeye aittir. **(a)** Tepkimenin derecesini bulunuz. **(b)** Hız sabiti k yı hesaplayınız. **(c)** $[A]_0 = 1$ M ise $t_{1/2}$ nedir?

ÇİZELGE 14.6 Örnek 14-8 için Kinetik Veriler

Zaman, dakika	[A], M	ln[A]	1/[A]
0	1,00	0,00	1,00
5	0,63	−0,46	1,6
10	0,46	−0,78	2,2
15	0,36	−1,02	2,8
25	0,25	−1,39	4,0

Analiz

Bir tepkimenin derecesini belirleyebilmek için verileri integrali alınmış hız ifadelerine göre grafiğe geçirmemiz gerekir. Elde edilecek doğrusal grafik toplam tepkime derecesini gösterir. Bu doğrunun eğimi hız sabitini verir. Tepkimenin yarılanma ömrü ise toplam tepkime derecesinede bağlıdır.

Çözüm

(a) Aşağıdaki üç grafiği çiziniz.

1. Zamana karşı [A] grafiği (Grafik doğrusal ise, tepkime sıfırıncı derecedendir.)

2. Zamana karşı ln[A] grafiği, (Grafik doğrusal ise, tepkime birinci derecedendir.)
3. Zamana karşı 1/[A] grafiği, (Grafik doğrusal ise, tepkime ikinci derecedendir.)

Bu grafikler Şekil 14-7 de gösterilmektedir. Buna göre, tepkime ikinci derecedendir.

(b) Şekil 14-7 de 3. grafiğin eğimi:

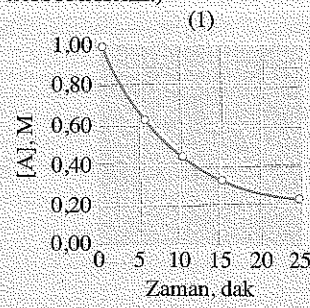
$$k = \frac{(4{,}00 - 1{,}00)\text{L/mol}}{25\text{ min}} = 0{,}12\text{ M}^{-1}\text{ dakika}^{-1}$$

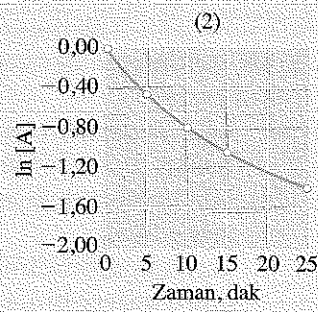
(c) Eşitlik (14.19) dan:

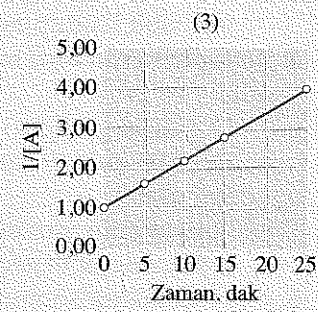
$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0} = \frac{1}{0{,}12\text{ M}^{-1}\text{min}^{-1} \times 1{,}00\text{ M}} = 8{,}3\text{ dakika}$$

Değerlendirme

[A] ile zaman arasındaki grafikte (yandaki 1. grafik) yarılanma ömrü değerlerini inceleyerek, bulduğumuz sonucu kontrol edebiliriz. Grafikte görüldüğü gibi [A] derişimi 5 inci dakika ile 10 uncu dakika arasında bir yerde 0,5 M'a düşer. Bu durumda $t_{1/2} = 8{,}3$ dakika uygun bir sonuçtur.







ALIŞTIRMA A: "B ⟶ ürünler" bozunma tepkimesinde aşağıdaki veriler elde edilmiştir. $t = 0$ s, [B] = 0,088 M; $t = 25$ s, 0,74 M; $t = 50$ s, 0,62 M; $t =$ 75 s, 0,52 M; $t = 100$ s, 0,44 M; $t = 150$ s, 0,31 M; $t = 200$ s, 0,22 M; $t = 250$ s, 0,16 M. Bu tepkimenin derecesini ve hız sabiti k yı bulunuz.

ALIŞTIRMA B: "A⟶ ürünler" tepkimesinde aşağıdaki veriler elde edilmiştir: $t = 0$ dak, [A] = 0,250 M; $t = 4{,}22$ dak, [A] = 0,210 M; $t = 6{,}60$ dak, [A] = 0,188 M; $t = 10{,}61$ dak [A] = 0,150 M; $t = 14{,}48$ dak, [A] = 0,114 M; $t = 18{,}00$ dak, [A] = 0,083 M. Bu tepkimenin derecesini ve hız sabiti k yı bulunuz.

▶ ŞEKİL 14-7
Tepkime derecesinin bulunması (Örnek 14-8)
1/[A] nın t ye karşı grafiği (grafik 3) doğrusaldır. Tepkime ikinci derecedendir.

14-5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Sadece [A] ya karşı zaman grafiğinden bir tepkimenin **(a)** Sıfırıncı dereceden mi; **(b)** birinci dereceden mi; **(c)** ikinci dereceden mi olduğunu nasıl anlarsınız?

14-8 Kimyasal Kinetikte Kuramsal Modeller

Tepkime kinetiğini pratik açıdan incelerken, molekül düzeyinde düşünmemize gerek olmamasına karşın, konu hakkında daha temel bilgiler edinebilmek için moleküllerin davranışlarını da ele almamız gerekir. Örneğin, H_2O_2 bozunmasının birinci dereceden olduğunu deneysel olarak kolayca gösterebiliriz. Acaba bu tepkime *niçin* birinci derecedendir? Bundan sonraki kesimlerde kimyasal kinetiği kuramsal açıdan inceleyerek, bu tür sorulara yanıt arayacağız.

Çarpışma Kuramı

Moleküllerin birim zamanda çarpışma sayısını, yani, çarpışma frekansını çarpışma kuramı (Kesim 6-7) yardımıyla hesaplayabiliriz. Örneğin, tipik bir gaz tepkimesinde **çarpışma frekansı** bir saniyede 10^{32} düzeyindedir.

▶ Her çarpışma bir tepkimeye neden olacak kadar etkin değildir. STP deki bir gazda çarpışmalar arasındaki süre yaklaşık 10^{-10} saniye ve gerçek çarpışma süresi ise 10^{-13} saniyedir.

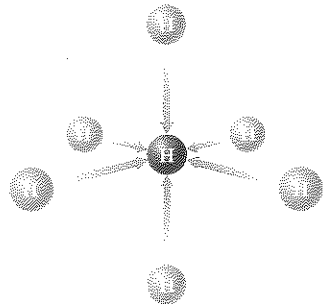
Bu çarpışmaların hepsi ürün verseydi, tepkimenin hızı 10^6 M s^{-1} olurdu ki, bu da çok hızlı bir tepkime anlamına gelirdi ve gaz fazındaki bu tepkime bir saniyeden çok kısa bir sürede tamamlanırdı. Oysa gaz fazındaki tepkimeler genelde çok daha yavaştırlar ve 10^{-4} M s^{-1} düzeyinde hızlara sahiptirler. Öyleyse, *gaz molekülleri arasındaki çarpışmaların ancak küçük bir kesri kimyasal tepkimeye yol açar.*

Moleküller arasındaki çarpışmalar bir enerji doğurmasına karşın, bir kimyasal bağı koparacak kadar büyük enerji veren çarpışmaların sayısı çok küçük olacaktır. Öyleyse, yukarıda vardığımız sonuç mantıklıdır. Yavaş hareket eden iki molekülün çarpışması sonucu bağların kopmasını bekleyemeyiz. Ancak, hızlı hareket eden iki molekülün ya da çok hızlı bir molekül ile yavaş bir molekülün çarpışması sonucunda bağların kopması olasıdır. Bir kimyasal tepkimenin olabilmesi için, çarpışan moleküllerin sahip olmaları gereken minimum toplam kinetik enerjiye, tepkimenin **eşik (etkinleşme) enerjisi** denir.

Bir karışımda belirli kinetik enerjiye sahip moleküllerin kesrini belirlemek için kinetik moleküler kuram kullanılabilir. Bu hesaplamanın sonuçları Şekil 14-8 de verilmiştir. Bu grafikte, belli bir enerji değerinden daha büyük enerjiye sahip moleküllerin kesri gösterilmiştir. Bu yüksek enerjili moleküllerin çarpışmaları sonucunda bir kimyasal tepkime olacağını varsayarsak, tepkime hızı, çarpışma frekansına *ve* yeterli enerjide çarpışan moleküllerin oranına bağlı olacaktır. Bu oran genellikle çok küçük olduğundan, tepkime hızı çarpışma frekansından çok küçüktür. Ayrıca, bir tepkimenin eşik enerjisi ne kadar *büyükse*, ürün veren çarpışmaların kesri o kadar *küçük* olacak ve tepkime yavaş yürüyecektir.

Bir tepkimenin hızına etki eden diğer bir etken de moleküllerin çarpışma anındaki *yönlenmeleri*dir. İki hidrojen atomunun, hidrojen molekülü oluşturmak üzere birleştiği tepkimeyi ele alalım. Bu tepkimede herhangi bir bağ kopmaz, ancak bir H — H bağı oluşur.

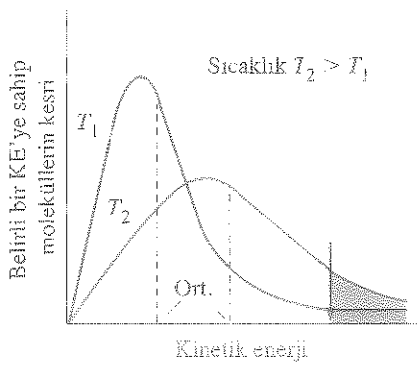
$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H_2$$



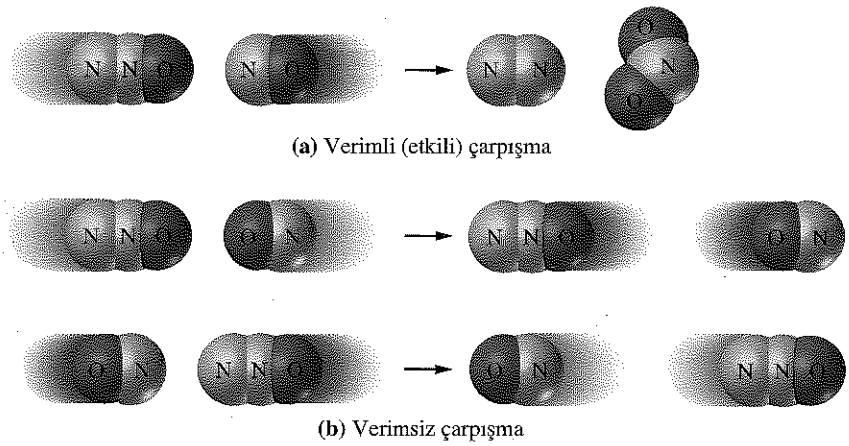
Hidrojen atomlarının küresel simetrisi nedeniyle, bu tepkimede yönlenme önemli değildir ve atomlar ne kadar hızlı çarpışırsa, tepkime de o kadar hızlı olur. Ancak, aşağıda kimyasal bağların gösterildiği N_2O ile NO tepkimesinde, yönlenme büyük önem taşır.

$$N{\equiv}N{-}O + N{=}O \longrightarrow N{\equiv}N + O{-}N{=}O \qquad (14.20)$$

Burada, verimli bir çarpışma anında, N_2O teki N — O bağı kopar ve NO molekülüne yeni bir O — N bağı eklenir; çarpışma sonucunda da N_2 ve



◀ ŞEKİL 14-8
Moleküllerde kinetik enerjilerin dağılımı
Her iki sıcaklıkta da siyah okla gösterilen kinetik enerji değerinden daha yüksek enerjiye sahip moleküllerin kesri küçüktür (sağ taraftaki taranmış bölge). Fakat yüksek sıcaklıkta T_2 (kırmızı) bu kesir, düşük sıcaklıktakinden T_1 (mavi) daha büyüktür.



(a) Verimli (etkili) çarpışma

(b) Verimsiz çarpışma

▶ ŞEKİL 14-9
Molekül çarpışmaları ve kimyasal tepkimeler
(a) N_2O ve NO arasındaki verimli (etkili) bir çarpışma N_2 ve NO_2 ürünlerini oluşur. **(b)** N_2O ve NO arasında meydana gelen iki verimsiz çarpışma ürün oluşmaz.

NO_2 molekülleri oluşur. Şekil 14-9 da görülebileceği gibi, verimli veya etkili bir çarpışma olabilmesi için, NO molekülünün N atomu ile N_2O nun O atomu çarpışmalıdır. Diğer yönlenmeler sonucunda meydana gelen çarpışmalar, örneğin NO molekülünün N atomu ile N_2O molekülünün uçtaki N atomunun çarpışması tepkimeye neden olmaz. Bir tepkime karışımında verimsiz çarpışmaların sayısı daima verimli çarpışmaların sayısından daha fazladır.

Geçiş Hali Kuramı

Henry Eyring (1901–1981) ve diğer bazı araştırmacılar tarafından önerilen bir kuramda, tepkenlerden ürün oluşurken, geçiş halinde bulunan bir ara maddenin meydana geldiği öne sürülmektedir. Bu maddeye **etkinleşmiş kompleks** ve durumuna ise **geçiş hali** denilmektedir. Çarpışmalar sonunda oluşan bu etkinleşmiş kompleks ya geriye doğru tekrar tepkenlere dönüşür ya da ileri giderek ürün moleküllerini oluşturur. Tepkime (14.20) için etkinleşmiş kompleks ve ürünleri aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$\underset{\text{Tepkenler}}{N{\equiv}N{-}O + N{=}O} \rightleftharpoons \underset{\text{Etkinleşmiş kompleks}}{N{\equiv}N{\cdots}O{\cdots}N^{\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}} \longrightarrow \underset{\text{Ürünler}}{N{\equiv}N + O{-}N^{\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}}$$

Tepkenlerde N_2O molekülünün O atomu ile NO molekülünün N atomu arasında bağ yoktur. Etkinleşmiş komplekste ise O atomu N_2O molekülünden kısmen kopmuş ve NO molekülüne kısmen bağlanmıştır. Bu durum yukarıda (· · ·) *kısmi bağları* ile gösterilmiştir. Etkinleşmiş kompleksin oluşumu tersinir bir olaydır. Etkinleşmiş kompleks moleküllerinden bazıları geriye doğru tekrar tepkenlere dönüşürken, bazıları da N_2O molekülündeki kısmi O bağının tamamen koparak NO ile O atomunun tamamen bağlandığı ürünlere dönüşür.

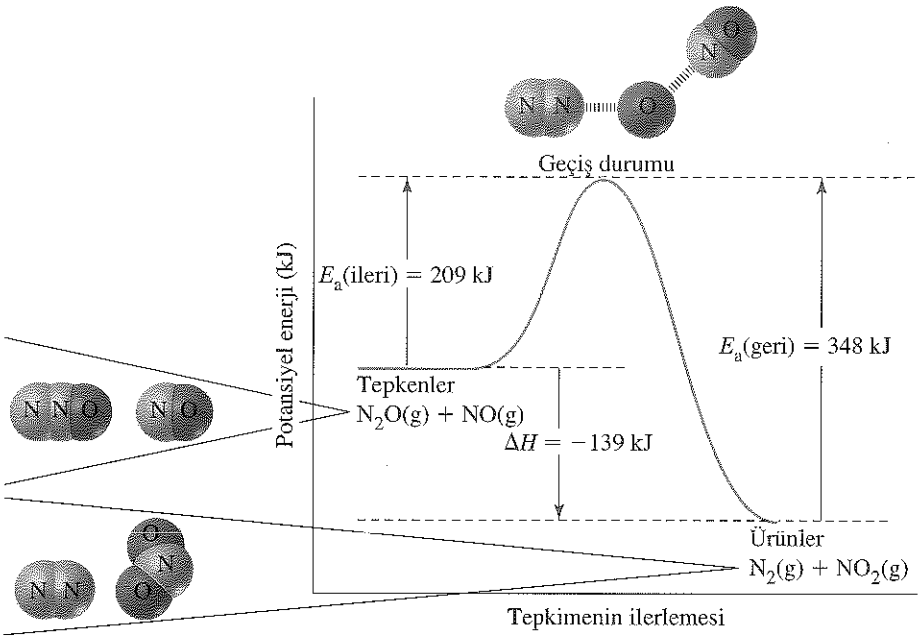
Şekil 14-10 tepkime enerji grafiğinde, eşik enerjisi (E_a) gösterilmektedir. Grafiğin düşey ekseninde enerji, yatay ekseninde ise "tepkimenin ilerleyişi" verilmektedir. Tepkime sol tarafta bulunan tepkenlerle başlar ve bir etkinleşmiş kompleks üzerinden, sağ tarafta bulunan ürünlerle sona erer.

Tepkenlerle ürünlerin enerjileri arasındaki fark, tepkimenin ΔH değeridir. Tepkime (14.20) ekzotermik bir tepkimedir ve $\Delta H = -139$ kJ dür. Etkinleşmiş kompleks ile tepkenlerin enerjileri arasındaki fark ise 209 kJ olup tepkimenin *eşik enerjisi*dir. Buna göre, tepkenlerle ürünler arasında büyük bir enerji engeli vardır ve sadece yeterli enerjiye sahip moleküller bu enerji engelini aşıp ürünleri oluştururlar. Şekil 14-11 de eşik enerjisi tepkime grafiği üzerinde gösterilmektedir.

▶ Femtosaniyelik (10^{-15}) bir süre içerisinde gerçekleşen tepkimeleri incelemek için modern Raman lazer spektroskopisi kullanılabilir. Bu yöntemde, elektronik geçişler dışında, tüm hareketler dondurulabilir. Bu yöntem etkinleştirilmiş kompleksler incelenirken kullanılır.

UNUTMAYINIZ

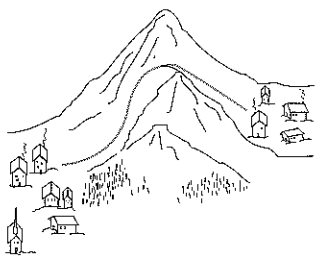
Tepkenlerle ürünler arasındaki potansiyel enerji farkı, tepkimenin ΔU değeridir. Bu tepkimede tepken gaz molekülleri sayısı, ürün gaz molekülleri sayısına eşit olduğundan $\Delta U = \Delta H$ tır. Bölüm 7 de gördüğünüz gibi, böyle olmasa bile ΔU ile ΔH arasındaki fark genellikle küçüktür.



▲ ŞEKİL 14-10

$N_2O(g) + NO(g) \longrightarrow N_2(g) + NO_2(g)$ tepkimesinin enerji grafiği

Bu basitleştirilmiş tepkime grafiği (14.20) tepkimesi süresince meydana gelen enerji değişimlerini göstermektedir. Tepken, ürün ve etkinleşmiş kompleks, molekül modelleriyle gösterilmiştir.



▲ ŞEKİL 14-11

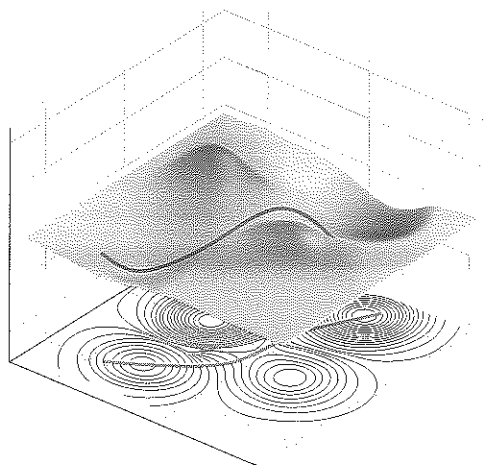
Eşik enerjisi ve tepkime grafiğine bir benzetişim

Soldaki vadiden (tepkenler) tepeyi aşarak sağdaki vadiye (ürünler) ulaşılıyor. Başlangıç noktasına göre yüksekte olan tepe etkinleşmiş komplekse benzetilebilir. Sağ taraf iniş olmasına rağmen, tepeye kaç kişinin tırmanabileceği tepenin yüksekliğine (eşik enerjisi) bağlıdır.

Şekil 14-10 da hem ileri tepkime hem de geri tepkime, yani N_2 ile NO_2 moleküllerinin N_2O ve NO moleküllerine dönüştüğü tepkime gösterilmektedir. Geri tepkime için eşik enerjisi 348 kJ olup, oldukça endotermiktir. Şekilden ayrıca şu iki faydalı sonuç çıkarılabilir: (1) Bir tepkimenin entalpisi, ileri ve geri tepkimelerin eşik enerjileri arasındaki farka eşittir. (2)

14-7 MERAK EDİYORSANIZ...

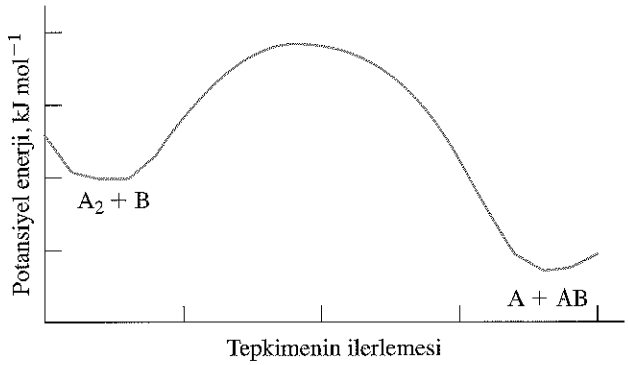
Bir kimyasal tepkimenin molekül düzeyinde açıklaması var mıdır?



Bir kimyasal tepkime en az enerji gerektiren yolu izler. En az enerji gerektiren yolu anlayabilmek için, sistemin potansiyel enerjisini bilmemiz gerekir. Bu potansiyel enerji, tepkimedeki tüm bileşenlerin birbirine göre konumlarına bağlıdır. Gaz fazında gerçekleşen, $A_2(g) + B(g) \longrightarrow AB(g) + A(g)$ şeklindeki çok basit bir ekzotermik tepkimeyi ele alalım. Bu tepkime için iki serbestlik derecesinin fonksiyonu olarak, potansiyel enerji, yandaki şekildeki gibi gösterilebilir. Şekilde potansiyel enerji, bir potansiyel enerji yüzeyi ile gösterilmiştir. Tepkime potansiyel enerji yüzeyindeki mavi çizgi boyunca gerçekleşir ve bu çizgi en az enerji gerektiren yolu göstermektedir.

(devam ediyor)

Mavi çizgi, tepkime sırasında tepkenlerin geçiş hali ve etkinleşmiş kompleks üzerinden ürüne dönüşme sürecindeki potansiyel enerji değişimini göstermektedir. Tepkime profili aşağıda verilmiştir.



Yukarıdaki grafik, üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyindeki en az enerji gerektiren yolun tek boyutlu çizilmiş halidir. Bu grafikteki en yüksek nokta geçiş haline aittir.

Endotermik tepkimelerde eşik enerjisi, tepkime entalpisine eşit ya da daha büyük olmalıdır (genellikle daha büyüktür).

Hız sabitlerinin, sadece kuramsal olarak öngörülmesi doğru sonuçlar vermemektedir. Ancak, kurumsal yaklaşımlar *deneysel olarak gözlenen* tepkime hızı verilerini açıklamada bize yardımcı olmaktadır. Örneğin, sıcaklığın tepkime hızına etkisinde, eşik enerjisi kavramının ne denli yararlı olduğunu bir sonraki kesimde göreceğiz.

14.6 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Bir kimyasal tepkime için aşağıdaki durumların mümkün olup olamayacağını belirtiniz. **(a)** $\Delta H < 0 < E_a$; **(b)** $0 < \Delta H < E_a$; **(c)** $0 < E_a < \Delta H$; **(d)** $0 = \Delta H < E_a$; **(e)** $E_a < \Delta H < 0$. Bu durumların nerede mümkün olabileceğini tepkime grafiği ile gösteriniz.

14-9 Sıcaklığın Tepkime Hızına Etkisi

Günlük deneyimlerimize göre, tepkimelerin yüksek sıcaklıklarda daha hızlı olmasını bekleriz. Örneğin, yemek pişirirken meydana gelen biyokimyasal tepkimeleri hızlandırmak için sıcaklığı arttırırız. Bazı tepkimeleri yavaşlatmak için ise sıcaklığı düşürürüz, yani soğuturuz (Örneğin, sütün ekşimesini önlemek için buzdolabında soğuttuğumuz gibi).

1889'da Svante Arrhenius, kimyasal tepkimelerin hız sabitlerinin, aşağıdaki bağıntıya göre, sıcaklıkla değiştiğini göstermiştir.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{14.21}$$

Bu eşitliğin her iki tarafının doğal logaritmasını alırsak, aşağıdaki eşitliği elde ederiz.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

▶ Bu bağıntıya göre, sıcaklık *arttıkça* ve eşik enerjisi *azaldıkça*, hız sabitinin değeri *büyür*.

$\ln k$ nın $1/T$ ye karşı çizilen grafiği doğrusaldır. Bir tepkimenin eşik enerjisini bulmak için 14.21 eşitliğini kullanabiliriz (Şekil 14-12). Ayrıca

bu eşitliği iki farklı sıcaklık ve k değeri için ikikere yazıp, ln$A$ sabitini yok ederek Arrhenius eşitliğini elde edebiliriz (14.22).

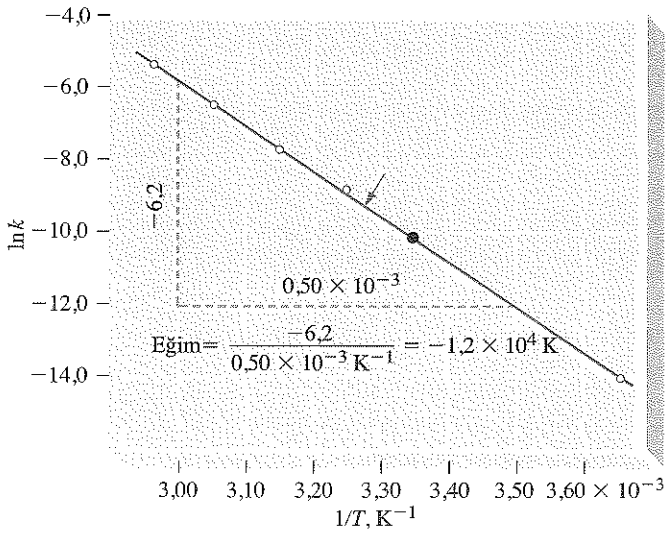
◀ Aynı işlem Clausius-Clapeyron denklemi için de yapılmıştı (Ek A-4 ve sayfa 516).

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \textbf{(14.22)}$$

Eşitlik (14.22)* de yer alan T_2 ve T_1 ifadeleri mutlak sıcaklıkları, k_2 ve k_1 ifadeleri ise bu sıcaklıklardaki hız sabitlerini göstermektedir. E_a simgesi J/mol biriminde eşik enerjisini, R simgesi ise 8,3145 J mol^{-1} K^{-1} biriminde gaz sabitini göstermektedir.

Eşitlik (14.22) değiştirilerek aşağıda verildiği gibi başka şekillerde de yazılabilir:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_2T_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2T_1}\right)$$



▲ ŞEKİL 14-12

$$N_2O_5\,(CCl_4\text{'de}) \longrightarrow N_2O_4\,(CCl_4\text{'de}) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$$

tepkimesi için hız sabiti, k nın sıcaklıkla değişimi

Şekil 14-12 üzerindeki siyah nokta ile gösterilen veriler örnek alınarak, grafiğin nasıl oluşturulduğu şöyle gösterilebilir:

$$t = 25\,°C = 298\,K$$
$$1/T = 1/298 = 0{,}00336 = 3{,}36 \times 10^{-3}\,K^{-1}$$
$$k = 3{,}46 \times 10^{-5}\,s^{-1};\ \ln k = \ln 3{,}46 \times 10^{-5} = -10{,}272$$

E_a değerini bulmak için,

$$\text{doğrunun eğimi} = -E_a/R = -1{,}2 \times 10^4\,K$$
$$E_a = 8{,}3145\,J\,mol^{-1}\,K^{-1} \times 1{,}2 \times 10^4\,K$$
$$= 1{,}0 \times 10^5\,J/mol = 1{,}0 \times 10^2\,kJ/mol$$

(Daha duyarlı bir çizim yapılırsa E_a için 106 kJ/mol değeri bulunur. Şekildeki kırmızı ok, Örnek 14-9 da belirtilen verileri işaret etmektedir.)

*Bu eşitlikte birimlerin tutarlı olduğunu görmek için, sağ tarafta paydaki birimlerin E_a için J mol^{-1}, parantezin içi için K^{-1}, paydada ise birimlerin R için, J mol^{-1} K^{-1} olduğuna dikkat ediniz. Pay ve paydadaki birimlerin birbirini götürmesi ile sağ taraf birimsiz kalır. Bu durum sol taraftaki birimsiz logaritmik ifade ile uyumludur.

14.22 eşitliği, parantez içerisindeki T_1 ve T_2'ler yer değitirilip eksi işaret parantez dışına alınarak, üstel şekilde aşağıdaki eşitliğe dönüştürülebilir.

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Hangi eşitlikten hesaplama yapmak daha kolay ve uygun ise o eşitlik tercih edilebilir.

ÖRNEK 14-9 Arrhenius Eşitliğin Uygulaması

Şekil 14-12 deki verileri kullanarak, N_2O_5 in birinci dereceden bozunma tepkimesinde $t_{1/2} = 2{,}00$ saat olması için sıcaklık ne olmalıdır?

Analiz

Öncelikle yarılanma ömrü 2,00 saat olduğuna göre buna karşılık gelen hız sabiti k yı bulalım. Birinci dereceden bir tepkime için verilen yarılanma ömrünü kullanarak hesaplama yapabiliriz.

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{2{,}00\,\text{h}} = \frac{0{,}693}{7200\,\text{s}} = 9{,}63 \times 10^{-5}\,\text{s}^{-1}$$

Şimdi $k = 9{,}63 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ için sıcaklığı aşağıdaki iki yöntemden birini kullanarak bulabiliriz: Grafik yöntemi ve analitik yöntem.

Çözüm

Grafik Yöntemi. $k = 9{,}63 \times 10^{-5}$ ve $\ln k = \ln 9{,}63 \times 10^{-5} = -9{,}248$ e karşılık gelen sıcaklığı bulmak için, Şekil 14-12 de $\ln k = -9{,}248$ olan noktayı ok ile işaretleyelim. Bu noktada $1/T = 3{,}28 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$ dir ve

$$T = \left(\frac{1}{3{,}28 \times 10^{-3}\,\text{K}^{-1}}\right) = 305\,\text{K} = 32\,^\circ\text{C}$$

bulunur.

Analitik Yöntem. $k = k_2 = 9{,}63 \times 10^{-5}\,\text{s}^{-1}$ olan bir T_2 sıcaklığını ele alalım. T_1 diğer bir sıcaklık olup, bu sıcaklıktaki k değeri bilinmektedir. $T_1 = 298$ K ve karşılık gelen $k_1 = 3{,}46 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ olduğu bilinmektedir (Şekil 14-12). Eşik enerjisi $E_a = 106$ kJ/mol $= 1{,}06 \times 10^5$ J/mol dür (Şekil 14-12 de verilen değer daha hassastır). Şimdi (14.22) eşitliğinden T_2 yi çözebiliriz. (Basitleştirmek için aşağıdaki işlemde birimleri yazmadık, ancak sonunda sıcaklığı K biriminden verdik.)

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{9{,}63 \times 10^{-5}}{3{,}46 \times 10^{-5}} = \frac{1{,}06 \times 10^5}{8{,}3145}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$1{,}024 = 1{,}27 \times 10^4\left(0{,}00336 - \frac{1}{T_2}\right) = 42{,}7 - \frac{1{,}27 \times 10^4}{T_2}$$

$$\frac{1{,}27 \times 10^4}{T_2} = 42{,}7 - 1{,}024 = 41{,}7$$

$$T_2 = \frac{(1{,}27 \times 10^4)}{41{,}7} = 305\,\text{K}$$

Değerlendirme

Her iki yöntemle bulunan sonuç birbirinin aynısıdır. Bu nedenle duruma göre bu yöntemlerden biri tercih edilebilir.

ALIŞTIRMA A: N_2O_5 molekülünün 75 °C de birinci dereceden bozunma tepkimesinin yarılanma ömrü nedir? Örnek 14-9 daki verileri kullanınız.

ALIŞTIRMA B: Örnek 14-9 daki N_2O_5 bileşiğinin üçte ikisinin, 1,5 saatte bozunması için hangi sıcaklıkta çalışılmalıdır?

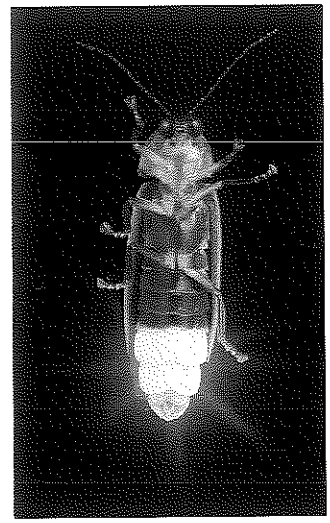
Arrhenius deneysel verileri (14.22) eşitliğinde yeni koyarak eşitliğin geçerli olduğunu gösterdi. Bu kuram çarpışma kuramı geliştirilmeden önce deneysel verilerden çıkılarak bulunmuş olmasına rağmen çarpışma kuramı ile iyi uyuşmaktadır. Önceki bölümlerde, çarpışma kuramı kapsamında şu konuları irdelemiştik: (1) moleküllerin çarpışma frekansı, (2) tepkime ile sonuçlanan enerjili çarpışmaların oranı, (3) çarpışmada yönlenmenin önemi. Çarpışma frekansını Z_0 ile gösterelim. Kinetik moleküler kurama göre yeterli enerjili çarpışmaların oranı $e^{-Ea/RT}$ ile verilmektedir. Çarpışan moleküllerin doğru yönlenme olasılığı ise p olup sterik faktöre bağlıdır. Aşağıdaki çizelgede bazı sterik faktörler verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi tepkenler karmaşık oldukça sterik faktör azalmaktadır, yani tepkime için daha az çarpışma olmaktadır.

Çarpışma kuramında, tepkimenin hız sabiti bu üç terimin çarpımı olarak ifade edilir. $Z_0 \times p$ yerine A koyarsak, çarpışma kuramından elde edilen sonuç, Arrhenius'un deneysel olarak bulduğu denklemle aynı olur.

$$k = Z_0 \cdot p \cdot e^{-Ea/RT} = Ae^{-Ea/RT}$$

Bazı Tepkimeler için Sterik Faktörler (p)

Tepkime	Sterik Faktör, p
$H + H \longrightarrow H_2(g)$	1
$O(g) + N_2(g) \longrightarrow N_2O(g)$	0,8
$2\,CH_3(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$	0,073
$SO(g) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + O(g)$	$2{,}4 \times 10^{-3}$
$CH_3(g) + C_2H_6(g) \longrightarrow CH_4(g) + C_2H_5(g)$	$7{,}3 \times 10^{-4}$
$H_2(g) + C_2H_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$	$2{,}5 \times 10^{-6}$



▲ Ateş böceğinin yaydığı ışığın parlaklığı her 10 °C de iki katına çıkar. Bu durum yaklaşık 50 kJ/mol eşik enerjisine karşılık gelir. Bu fizyolojik olay bir kimyasal tepkime sonunda meydana gelir.

14.7 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Hesaplama yapmadan, ln k karşı $1/T$ grafiğini kullanarak, hız sabitinin sıcaklıkla değişme hızının düşük eşik enerjisi olduğundan mı yoksa yüksek eşik enerjisi olduğundan mı daha fazla olduğunu açıklayınız.

14-10 Tepkime Mekanizmaları

Fotokimyasal duman oluşumunda, $NO_2(g)$ bileşiğinin anahtar bir rol oynadığı bilinmektedir (sayfa 635). Ancak $NO_2(g)$ bileşiğinin aşağıdaki tepkimeye göre atmosferde doğrudan doğruya ve büyük miktarda oluşması mümkün görünmemektedir.

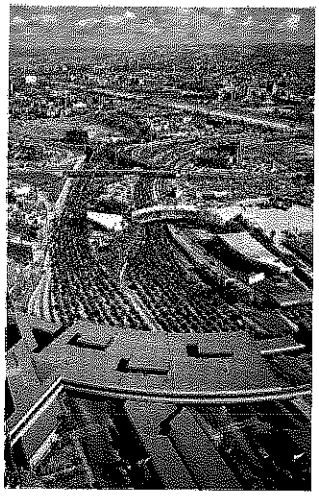
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad (14.23)$$

Tepkimenin yukarıdaki gibi tek basamakta meydana gelebilmesi için, (14.23) eşitliğinde verilen, *üç* molekülün aynı anda çarpışması gerekir. Oysa üç molekülün çarpışması beklenen bir olay değildir. Bu nedenle, tepkime farklı bir mekanizma ya da yol izler. Tepkimelerin hız yasalarını saptamamızın asıl nedenlerinden biri de, hız yasaları ile tepkime mekanizmaları arasında bir ilişki kurmaktır.

◀ Tepkime mekanizmasını açıklayabilmek için, kuramsal olarak bir çok işlem yapılmaktadır. Ancak, deneysel verilerden hız sabitleri kolayca elde edilebilmektedir.

Tepkime mekanizması, bir kimyasal tepkimenin tüm basamaklarını gösteren ve tek basamaklı **basit basamaklardan** oluşan tepkimeler dizisidir. **Basit basamaklar** ise molekülün enerjisini, geometrik yapısını ya da yeni molekül oluşumlarını gösterir. Tepkime mekanizmasının tepkimeye uygun olabilmesi için iki koşul gereklidir:

- Mekanizma net tepkimenin stokiyometrisi ile bağdaşmalıdır.
- Mekanizma *deneysel olarak bulunan* hız yasası ile uyum içinde olmalıdır.



▲ ŞEKİL 14-13
ABD ve Meksika arasındaki Tijuana sınır kapısı: Hız belirleyen basamağa bir benzeme
Meksika tarafında (üstte) trafiğin yoğunluğuna, buna karşılık Amerika Birleşik Devletleri tarafında (altta) nispeten daha az yoğun olduğuna dikkat ediniz. Bu kapı bir darboğaz olup, birbirine yalnızca 12 mil uzaklıkta olan Tijuana'dan San Diego'ya arabayla seyahatin hız belirleyen basamağı gibidir.

Bu kesimde tepkime basamaklarını inceleyerek ve bunları iki basit tepkime mekanizmasına uygulayacağız.

Basit Basamaklar

Basit basamakların özellikleri şunlardır:

1. Basit basamaklar ya tek bir molekülün parçalandığı ***bir moleküllü,*** veya iki molekülün çarpıştığı ***iki moleküllü*** basamaklardır. Üç molekülün aynı anda çarpıştığı *üç moleküllü* basit basamaklara pek rastlanmaz.
2. *Bir basit basamağın* hız ifadesinde, derişimlerin üsleri o tepkimenin denkleştirilmiş eşitliğindeki stokiyometrik katsayıları ile *aynıdır.* (Genel hız yasasında bu işlemin farklı olduğuna ve üslerin denklemdeki katsayılarla aynı *olmayabildiğine* dikkat ediniz.)
3. Basit basamaklar tersinir nitelikte olup, bazılarında ileri ve geri tepkime hızlarının eşit olduğu bir denge konumu olasıdır.
4. Bazı türler basit basamaklardan birinde üretilirken, diğerinde tüketilir. Bu nedenle, bu türler önerilen tepkime mekanizmasının net kimyasal eşitliğinde ve hız ifadesinde yer almazlar.
5. Basit basamaklardan biri, diğer basamaklardan çok daha yavaş olabilir ve toplam tepkimenin hızını bu yavaş basamak bilerleyebilir. Böyle basamaklara **hız belirleyen basamak** denir (Şekil 14-13).

Şimdi bu anlatılanları aşağıdaki mekanizmaları incelerken uygulayalım.

Yavaş Basamaktan Sonra Hızlı Basamak İçeren Mekanizma

Gaz halinde iyot monoklorür ile hidrojen gazının tepkimesi, iyot ve hidrojen klorür gazlarını verir.

$$H_2(g) + 2\,ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2\,HCl(g)$$

Bu tepkimenin deneysel olarak bulunan hız yasası şöyledir:

$$\text{tepkime hızı} = k[H_2][ICl]$$

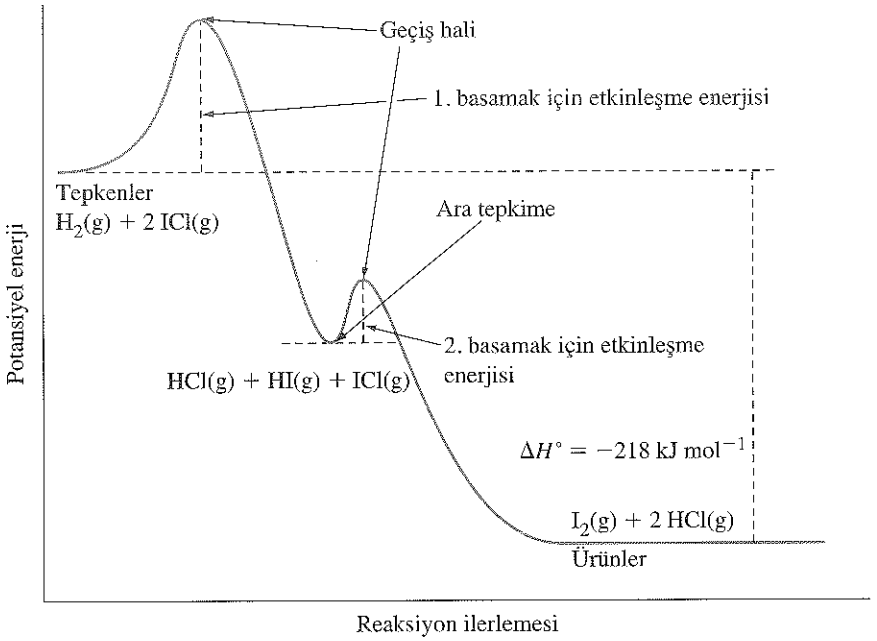
Tepkimenin aşağıda gösterilen ve aklan yakın görünen iki basamaklı bir mekanizma ile meydana geldiğini düşünürsek, bu tepkimeleri topladığımızda net tepkime şöyledir:

$$\begin{array}{lll} (1)\ Yavaş: & H_2 + ICl \longrightarrow HI + HCl \\ (2)\ Hızlı: & HI + ICl \longrightarrow I_2 + HCl \\ \hline Net: & H_2 + 2\,ICl \longrightarrow I_2 + 2\,HCl \end{array}$$

Bu tepkime şeması iki nedenle mantıklıdır: (1) İki basamağın toplamı, deneysel olarak gözlenen *net* tepkimeyi vermektedir. (2) Daha önce belirttiğimiz gibi, bir moleküllü ve iki moleküllü basit basamakların gerçekleşmesi daha olası olup yukarıdaki mekanizmada basamakların her ikisi de iki moleküllüdür. Her bir basamak birer basit basamak olduğundan bunların hız ifadelerini aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$\text{hız}(1) = k_1[H_2][ICl] \qquad \text{ve} \qquad \text{hız}(2) = k_2[HI][ICl]$$

Eğer 1. basamak *yavaş*, 2. basamak *hızlı* ise, 1. basamakta oluşan HI, 2. basamakta hemen tüketilecektir. Bu durumda, 1. basamak hız belirleyen basamaktır. Tepkime hızı yalnızca 1. basamaktaki tepkime hızı ile göste-



◀ ŞEKİL 14-14
İki basamaklı mekanizma için enerji grafiği

rilebilir. Bu durum deneysel olarak saptanan hız ifadesi olan hız $= k\,[H_2]\,[IC1]$ ile uyumludur.

Burada HI bir **ara üründür** ve deneysel olarak saptanan hız yasasında yer almaz. Çoğu zaman mekanizma oluştururken çok rastlanmayan, kararsız ara ürünler oluştuğunu varsayar, ancak varsayımlarımızı kimyasal açıdan mantıklı temellere oturtmaya çalışırız. Fakat yukarıdaki tepkimede oluşan ara ürün, HI, kararlı ve yaygın olarak rastlanan bir moleküldür. Bir tepkimede ara ürünler varsa, tepkimenin enerji grafiği biraz daha karmaşık olur. Şekil 14-14 te, yukarıdaki tepkimenin mekanizması için tepkime enerji grafiği gösterilmiştir. Bu grafikten, tepkimede iki tane geçiş hali ve bir tane ara ürün bulunduğu görülmektedir. Birinci basamağın eşik enerjisi, ikinci basamağınkinden büyüktür; bu da bize birinci basamağın en yavaş basamak olduğunu gösterir. Burada geçiş hali (etkinleşmiş kompleks) ile ara ürün arasındaki farkı çok iyi anlamalıyız. Geçiş hali bir tepkimede ya da mekanizma basamağında en yüksek enerji seviyesidir. Ayrıca, geçiş halleri sadece anlık olup geçiş hali kompleksleri asla izole edilemezler. Ara ürünler ise bazen izole edilebilirler. Geçiş halleri *kısmi kimyasal bağlar* içerirken, ara ürünlerde ise *tam kimyasal bağlar* vardır.

◀ Geçiş halini temsil eden "gerçek" bir madde yoktur. Bu yalnızca varsayımsal bir haldir.

Hızlı ve Tersinir Birinci Basamak ile Yavaş İkinci Basamak İçeren Mekanizma

$NO(g)$ ile $O_2(g)$ tepkimesi (14.23) ve bu tepkimenin hız yasası (14.24) aşağıda verilmiştir.

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad (14.23)$$

$$\text{tepkime hızı} = k\,[NO]^2[O_2] \qquad (14.24)$$

Bu tepkime, hız yasası ile uyumlu olmakla birlikte, (14.23) tepkimesinin *üç moleküllü* bir çarpışmayla tek bir basamakta meydana gelme *olasılığının zayıf* olduğunu daha önce belirtmiştik. Bu nedenle, aşağıda önerilen mekanizmayı incelemek yerinde olacaktır.

▶ IUPAC tarafından hız sabitlerinin gösterimi için şu kurallar belirlenmiştir: Birkaç adımdan oluşan tepkimelerde hız sabitleri k_1, k_2, k_3, v.b. şekilde simgelenmelidir. Eğer herhangi bir tekime basamağı, örneğin n inci basamak, tersinir ise ürün oluşumu yönündeki tepkimenin hız sabiti k_n ile ters yöne olan tepkimenin hız sabiti ise k_{-n} ile simgelenir. Bu yalnızca bir simgeleme şekli olup matematiksel anlam taşımaz.

Hızlı: $$2\,NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g) \qquad (14.25)$$

Yavaş: $$N_2O_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{k_2} 2\,NO_2(g) \qquad (14.26)$$

Net: $$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad (14.23)$$

Bu mekanizmanın birinci basamağında denge hızla oluşur, ancak ikinci basamak yavaştır ve N_2O_2 bu basamakta yavaş yavaş tüketilir. Bu yavaş ve *hız belirleyen* ikinci basamak (14.26) için hız yasası şöyledir:

$$\text{tepkime hızı} = k_2[N_2O_2][O_2] \qquad (14.27)$$

Burada N_2O_2 bir *ara ürün*dür ve hız yasasında yer alma olasılığı olmadığından denklemden yok edilmelidir. Mekanizmanın birinci basamağı hızlı ve tersinir bir tepkimedir ve hızla denge konumuna gelecektir. Bu durumda, birinci basamaktaki ileri tepkime hızı ile geri tepkime hızı birbirine eşit olacağından,

$$\text{ileri tepkime hızı} = \text{geri tepkime hızı}$$

$$k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2]$$

yazabiliriz.

Şimdi bu ifadeyi, hız sabitleri oranını eşitliğin bir tarafına, derişimlerin oranını ise diğer tarafına alarak yeniden düzenleyip ve hız sabitleri oranını tek bir sabit (K_1) olarak yazarsak,

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

▶ Denge sabiti ifadeleri kimyada çok önemlidir. Burada denge sabitlerinin kimyasal kinetikteki önemini gördük. Bölüm 15 de denge sabiti ifadelerinin deneysel temellerini, tersinir tepkimelerin stokiyometrisine nasıl uygulandıklarını göreceğiz. Bölüm 19 da ise denge sabiti ifadelerinin termodinamik temellere nasıl dayandığını göreceğiz.

eşitliğini elde ederiz. Yukarıdaki ifade, aynı zamanda denge sabiti ifadesi olarak bilinir. K_1 sayısal bir sabit olup denge sabiti adını alır. Yukarıdaki ifadeden,

$$[N_2O_2] = K_1[NO]^2 \qquad \text{bulunur.}$$

Bunu (14.27) deki hız belirleyen basamakta yerine koyarsak, $[N_2O_2]$ ara ürününü yok edip deneysel olarak bulunan hız yasasını elde ederiz.

$$\text{tepkime hızı} = k_2[N_2O_2][O_2] = k_2 K_1[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2]$$

Deneysel olarak saptanan hız sabiti, (k) önerilen bu mekanizmadaki diğer sabitlerle aşağıdaki gibi ilişkilendirilebilir.

$$k = k_2K_1 = k_2 \times \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Yukarıda anlatılan türde, birinci basamakta *hızlı bir denge* içeren mekanizmalar çok yaygındır. Bu tür mekanizmalar (14.23) tepkimesi gibi olası görülmeyen üç moleküllü çarpışmalar için öngörülür.

Yukarıda görüldüğü gibi, önerdiğimiz mekanizma hem tepkime stokiyometrisi hem de deneysel olarak bulunan hız yasası ile uyumludur. Ancak, gerçekten tepkime bu önerdiğimiz basamaklar üzerinden mi yürür, bunu kesin olarak söyleyemeyiz. Ancak, bu mekanizmanın *en olası* ve en mantıklı mekanizma olduğunu savunabiliriz.

Kararlı-Hal Yaklaşımı

Şimdiye kadar ele aldığımız tepkime mekanizmalarında bir tane hız belirleyen basamak vardı. Tepkimenin hız yasası ise, ara ürünlerde dikkate alınarak, bu hız belirleyen basamağın hızından saptanabiliyordu. Oysa karmaşık ve çok basamaklı tepkime mekanizmalarında, tepkime hızı birden çok basamağa bağlı olabilmektedir.

ÖRNEK 14-10 Bir Mekanizmanın Uygunluğunun Araştırılması

$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$ tepkimesi için alternatif olarak aşağıdaki mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizmanın aynı tepkime için daha önce önerilen (14.24) hız eşitliği ile uyum içinde olduğunu gösteriniz.

$$\text{Hızlı:} \quad NO(g) + O_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_3(g)$$

$$\text{Yavaş:} \quad NO_3(g) + NO(g) \xrightarrow{k_2} 2\,NO_2(g)$$

$$\text{Net:} \quad 2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

Analiz

Bu tür bir problemde önce yavaş olan tepkime basamağını belirler, sonra buna ait tepkime hızını yazarız. Çünkü hızlı tepkime basamağında dengeye hemen erişilir. İki tepkime basamağı arasında oluşan, örneğin NO_3 gibi, ara ürünler hız yasasında yer almazlar. Bunlar hızlı tepkime basamağına ait denge sabiti için yazılan eşitlik kullanılarak yok edilebilirler.

Çözüm

Hız belirleyen basamak için hız eşitliğini yazınız. tepkime hızı $= k_2[NO_3][NO]$

Birinci basamakta hızla denge konumuna ulaşıldığını varsayarak, eşitlikteki $[NO_3]$'ü yok ediniz. ileri tepkime hızı = geri tepkime hızı $k_1[NO][O_2] = k_{-1}[NO_3]$ yazarız.

k_1 ve k_{-1} değerlerini içeren bir K denge sabiti yazarak, son eşitliği yeniden düzenleyiniz.

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_3]}{[NO][O_2]}$$

buradan $[NO_3]$ ü çekiniz. $[NO_3] = K[NO][O_2]$ buluruz.

$[NO_3]$ ün, hız belirleyen ikinci basamağın hız eşitliğinde yerine koyunuz. hız $= k_2[NO_3][NO]$

$$\text{tepkime hızı} = k_2K[NO]^2[O_2] = k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2]$$

Değerlendirme

Elde edilen, hız $= k[NO]^2[O_2]$ şeklindeki hız yasası, deneysel olarak saptanan hız yasası ile aynı olup mantıklı olmakla birlikte, gerçek tepkime mekanizmasının bu şekilde olduğu kesin değildir.

ALIŞTIRMA A: $CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$ tepkimesi için önerilen iki basamaklı mekanizmada, ikinci ve hızlı olan basamak $NO_3(g) + CO(g) \longrightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$ olduğuna göre, birinci ve *yavaş* olan basamak nasıldır? Tepkimenin hız yasasının nasıl olmasını beklersiniz? Açıklayınız.

ALIŞTIRMA B: $NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2F(g)$ tepkimesi için aşağıda önerilen mekanizmanın mantıklı olduğunu gösteriniz. Tepkime hızı, hız $= k[NO_2][F_2]$ olarak verilmiştir.

$$\text{Hızlı:} \quad NO_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons NO_2F_2(g)$$

$$\text{Yavaş:} \quad NO_2F_2(g) \longrightarrow NO_2F(g) + F(g)$$

$$\text{Net:} \quad F(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO_2F(g)$$

Örnek olarak, azot monoksidin oksijenle tepkimesi için yukarıda önerilen ilk mekanizmayı tekrar ele alalım. Ancak, bu kez mekanizmada önerilen basamakların bağıl hızları hakkında herhangi bir varsayım yapmayalım. Önerilen mekanizma,

$$NO + NO \xrightarrow{k_1} N_2O_2$$

$$N_2O_2 \xrightarrow{k_{-1}} NO + NO$$

$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_2} 2\,NO_2$$

olup, daha önceki tersinir tepkime, burada iki ayrı basamak halinde yazılmıştır.

UNUTMAYINIZ

Bir maddenin, derişimindeki değişim hızı sıfır ise, maddenin derişimi sabittir.

Deneysel olarak gözlenen tepkime hızına göre yukarıdaki basamaklardan birini seçelim. Bu basamak, O_2 nin harcanmasını içerdiğinden üçüncü basamaktır. Buna göre, mekanizmadan elde edilen tepkime hızı,

$$\text{tepkime hızı} = k_2[N_2O_2][O_2] \qquad (14.27)$$

Daha önce yaptığımız gibi, yukarıdaki hız yasasında bir ara ürün olan N_2O_2 ten kurtulmalıyız. Bunun için, $[N_2O_2]$ *nin kararlı hal koşulu*na ulaştığını, kararlı halde N_2O_2 nin oluşma hızı ile tüketilme hızının eşit olduğunu, yani N_2O_2 derişiminin tepkime süresince sabit kaldığını kabul ederiz. Kararlı hal yaklaşımını kullanarak $[N_2O_2]$ derişimini [NO] cinsinden ifade edebiliriz.

$$\Delta[N_2O_2]/\Delta t = N_2O_2 \text{ oluşma hızı} - N_2O_2 \text{ tükenme hızı} = 0$$

$$N_2O_2 \text{ oluşma hızı} = N_2O_2 \text{ tükenme hızı}$$

N_2O_2 iki farklı tepkimede tüketilmektedir; bunlar eşitlik (14.25) teki geri tepkime ve eşitlik (14.26) daki ileri tepkimedir. Buna göre,

$$N_2O_2 \text{ tükenme hızı} = k_{-1}[N_2O_2] + k_2[N_2O_2][O_2]$$

yazarız. Yukarıda N_2O_2 derişimini azaltan tepkimelerin hız ifadelerini toplamış olduk. Şimdi de, kararlı hal varsayımına göre N_2O_2 tükenme hızını, N_2O_2 oluşma hızına, yani $k_1[NO]^2$ ifadesine eşitleyelim.

$$k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2] + k_2[N_2O_2][O_2] = [N_2O_2](k_{-1} + k_2[O_2])$$

ve

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}$$

buluruz.

Bunu (14.27) de yerine koyduğumuzda,

$$\text{hız} = k_2[O_2][N_2O_2] = k_2[O_2]\left(\frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}\right)$$

▶ Bu hız, Çizelge 14.5 te görülen *n.* dereceden tepkime hız yasasına uymaz.

ya da

$$\text{hız} = \frac{k_1k_2[O_2][NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}$$

elde edilir. Kararlı hal yaklaşımına göre, önerilen mekanizma için yukarıdaki hız yasasını elde etmiş oluruz. Ancak bulduğumuz bu hız yasası, deneysel olarak gözlenen hız yasasından çok daha karmaşıktır. Bunun nedeni nedir? Kararlı hal hesaplarımızda, mekanizmadaki basamakların hızına ilişkin hiçbir varsayımda bulunmamıştık. Ancak, şimdi N_2O_2 nin ikinci basamaktaki tükenme hızının, üçüncü basamaktaki tükenme hızından daha büyük olduğunu varsayarsak,

$$k_{-1}[N_2O_2] > k_2[N_2O_2][O_2]$$

yani

$$k_{-1} > k_2[O_2]$$

ve

$$k_{-1} + k_2[O_2] \approx k_{-1}$$

olur, buna göre

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1}}$$

bulunur. $[N_2O_2]$ nin değerini hız eşitliği (14.27) de yerine koyup, $k_1k_2/\ k_{-1}$ yerine de k koyarsak net tepkime için aşağıdaki ifadeyi buluruz.

$$\text{tepkime hızı} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2] \qquad (14.24)$$

Hız belirleyen basamağın bilinmediği herhangi bir mekanizmaya kararlı hal yaklaşımı uygulanırsa, elde edilen hız yasası genellikle karmaşık bir ifade olur. Bu tür hız ifadelerinin kullanılması daha sonraki konularda, enzim katalizi kesiminde gösterilecektir.

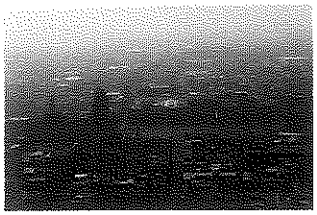
Hava Kirliliği: Temeli Kimyasal Kinetiğe Dayanan Bir Çevre Sorunu

Hava kirliliği veya **dumanlı sis**, yaklaşık 100 yıl önce İngilizlerin literatürüne giren, yeni bir terimdir. Ölüme kadar varan sağlık sorunları yaratan duman-sis karışımı, Londrada görülen hava koşulunu ifade etmek için kullanılmıştır. Bu durum, genellikle ağır sanayiden kaynaklanır ve buna endüstriyel hava kirliliği denir.

◀ Londra'da alınan önlemler sayesinde hava kirliliğinde önemli ölçüde azalma olmuştur. Örneğin, evlerde kömür yakılmasına son verilmesi, 1952 de görülen vahim hava kirliliğinin bir daha ortaya çıkmamasını sağlamıştır.

Hava kirliliğine neden olan duman baca gazlarından çıkan yanma ürünlerine güneş ışığının etkisi ile ortaya çıkar. Işığın neden olduğu kimyasal tepkimelere *fotokimyasal* tepkimeler denir. Fotokimyasal tepkimeler sonucu ortaya çıkan hava kirliliğine de fotokimyasal hava kirliliği adı verilir. Bu tür hava kirliliği, örneğin içten yanmalı motorlarda olduğu gibi, yüksek sıcaklıkta yanma sonucu ortaya çıkar. Çünkü motorda kullanılan yakıt saf oksijen yerine hava ile yandığından, motorlu taşıtların eksoz gazında bulunan azot oksitlerin büyük bir kısmı NO(g) gazıdır. Eksoz gazında bulunan diğer gazlar; yanmamış hidrokarbonlar ve yarı oksitlenmiş hidrokarbonlardır. Bunlar fotokimyasal hava kirliliğinin başlangıç maddeleridir.

Kirli dumanlı havada; NO, NO_2, O_3 ve petrol ürünlerinin yanmasından oluşan çeşitli organik maddeler saptanmıştır (ozon, Kesim 22-4 sayfa 416 da görüleceği gibi oksijenin bir allotropudur). Ozon, kirli havaya maruz kalan kişilerin de şahit olduğu gibi, solunum güçlüğüne neden olan çok etkin bir maddedir. Kirli havada bulunan diğer bir madde, göz yaşartıcı özelliğe sahip olan peroksi asetil nitrattır (PAN). Fotokimyasal olarak kirlenmiş havada bulunan maddeler, portakal gibi bahçe ürünleri ve lastikten üretilmiş eşyalar üzerinde de zararlı etki gösterirler. Fotokimyasal hava kirliliğinin en belirgin göstergesi, görüş mesafesini kısaltan koyu renkli sis oluşumudur (Şekil 14-15).



▲ ŞEKİL 14-15
Meksiko şehrinde hava kirliliği
Şehrin topografik yapısı, iklim koşulları, trafik yoğunluğu ve ağır sanayi çok vahim hava kirliliğine neden olmuştur.

Son yıllarda, fotokimyasal hava kirliliği ve duman üzerinde çalışan kimyacılar, güneş ışığının etkisi ile hava kirliliğine neden olan maddeleri belirlediler. Hava kirliliğine ve sisli dumana neden olan kimyasal tepkimeler çok karmaşıktır ve henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Bu nedenle, fotokimyasal hava kirliliğinin nasıl oluştuğunu, basitleştirilmiş bir tepkime mekanizması ile açıklamaya çalışacağız.

Hava kirliliğine neden olan sis, yüksek sıcaklıkta (14-28) tepkimesi uyarınca oluşan NO(g) ile başlar.

$$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,NO(g) \qquad (14.28)$$

Oluşan NO(g) bileşiği $NO_2(g)$ ye dönüşür ve $NO_2(g)$ de güneşten gelen mor ötesi (ultraviyole) ışığı absorplayarak bozunur.

$$NO_2 + \text{güneş ışığı} \longrightarrow NO + O \qquad (14.29)$$

Bu tepkimenin ardından ozon, O_3 oluşur.

$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \qquad (14.30)$$

Bu yaklaşıma göre, fotokimyasal duman içerisindeki ozon oluşumu için

bol miktarda NO_2 ye gereksinim vardır. Bir zamanlar NO_2 nin aşağıdaki 14.31 tepkimesi ile oluştuğu düşünülmekteydi.

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \qquad \textbf{(14.31)}$$

Günümüzde ise 14.31 tepkimesinin son derece yavaş gerçekleştiği ve saptanan miktarda NO_2 in bu tepkime ile oluşamayacağı anlaşılmıştır. Bunun yerine NO ile O_3 ün hızlı bir şekilde tepkimeye girerek NO_2 oluşturduğu düşünülmektedir.

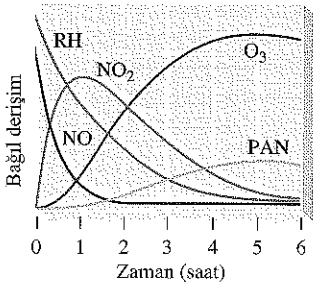
$$O_3 + 2\,NO \longrightarrow O_2 + 2\,NO_2 \qquad \textbf{(14.32)}$$

Ancak, 14.32 tepkimesine göre NO_2 oluşumu doğru olsaydı (14.28), (14.29), (14.30) ve (14.31) numaralı tepkimeler zinciri ile fotokimyasal hava kirliliği oluşumu söz konusu olmayacaktı. Çünkü (14.32) tepkimesinde ozon tüketildiğinden, (14.30) tepkimesinde oluşan ozon hemen yok olacak ve herhangi bir ozon birikimi olmayacaktır.

Bu gün bilinen, özellikle taşıtların egsoz gazında bulunan yanmamış hidrokarbonların, NO bileşiğini NO_2 bileşiğine dönüştürmede başlıca etken olduğudur. Bu NO_2 oluşumu sırasında birbiri arkasından gerçekleşen tepkimeler zincirinde son derece etkin ara ürünler vardır. Bu ara ürünler *serbest radikal* olarak bilinirler ve koyu renkli nokta içeren formüllerle simgelenirler. RH bir hidrokarbon molekülünü simgelerken R· hidrokarbon molekülünün radikalini simgeler. O_2 molekülünün parçası olan oksijen atomu ve H_2O molekülünün parçası olan hidroksit de serbest radikal halinde gösterilebilir.

$$RH + O\cdot \longrightarrow R\cdot + \cdot OH$$
$$RH + \cdot OH \longrightarrow R\cdot + H_2O$$
$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot$$
$$RO_2\cdot + NO \longrightarrow RO\cdot + NO_2$$

Yukarıdaki tepkime zincirinde en son tepkime, NO in NO_2 bileşiğine hızla dönüştüğü ve hava kirliliğine neden olan sis oluşumunun başlıca sorumlusu olan tepkimedir.



▲ ŞEKİL 14-16
Kirli havaya neden olan sis bileşenlerinin grafikleri Yapay olarak hava kirliliği oluşturulmuş kapalı bir ortamda yapılan ölçümler ile, sis oluşumuna neden olan bileşikler zamana göre grafiğe geçirilmiştir. Örneğin, hidrokarbon (RH) ve azot monoksit (NO) zamanla azalırken, azot dioksit önce artmakta, maksimum değere eriştikten sonra azalmaktadır. Ozon (O_3) ve peroksiasetil nitrat (PAN) ise daha yavaş oluşmaktadır. Hava kirliliğine neden olan sis oluşumunu açıklamak için yapılan tepkime modellemeleri bu tip gözlemler sonucu üretilmektedir. Gerçek yaşamdaki sis oluşumunda ise yukarıdaki şekilde görülen ölçümler gün içinde sürekli tekrarlanır.

Kirlenmiş havanın önemli bileşenlerinden olan peroksi asetil nitrat (PAN) oluşumunda NO_2 bileşiğinin işlevi ise aşağıdaki tepkime ile açıklanabilir.

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O\cdot + NO_2 \longrightarrow \underset{\text{PAN}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-ONO_2}$$

Hava kirliliği ve sis üzerindeki ayrıntılı araştırmalar, kapalı bir ortamda oluşturulan yapay kirli hava üzerinde yapılmıştır. Deney sırasınnda ortam koşulları değiştirilerek atmosferdekine benzer kirli hava modelleri oluşturulmuştur. Yapılan araştırmalarda ortama hidrokarbon verilmediğinde ozon oluşumu gözlenmemiştir. Şekil 14-16 da bu araştırmalardan elde edilen bazı sonuçlar görülmektedir.

Günümüzde hava kirliliğini önlemek için, otomobillere katalizör olarak platin veya paladyum içeren *katalitik dönüştürücüler* takılmaktadır. Bu dönüştürücülerde eksoz gazında bulunan hidrokarbon ve CO bileşikleri platin ve palladyum gibi yükseltgen katalizörler ile H_2O ve CO_2 bileşiklerine yükseltgenmektedir. NO bileşiğinin N_2 gazına dönüştürülerek yok edilmesi gerektiğinden bir indirgeme katalizörü kullanılmalıdır. Bu amaçla hem yükseltgeme, hem indirgeme tepkimesini katalizlemek üzere tasarlanmış ikili katalizör sistemi kullanılır. Eksozdan çıkan kirleticileri önlemenin başka bir yolu da; motora giren hava-yakıt oranını ayarlayarak eksoz gazında biraz CO ve yanmamış hidrokarbon bulunmasını sağlamaktır. Bunlar NO bileşiğini N_2 gazına indergeme işlevi görürler.

$$2\,CO(g) + 2\,NO(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + N_2(g)$$

Daha sonra eksoz gazı bir yükseltgeme katalizöründen geçer ve yukarıdaki tepkimeden arta kalan hidrokarbon ve CO bileşikleri H_2O ve CO_2 bileşiklerine yükseltgenir. Hava kirliliği ve duman-sis oluşumunu önlemek için taşıtlarda petrol ürünü yerine yakıt olarak metanol veya hidrojen kullanılması, elektrikle çalışan araçlar üretilmesi gibi yöntemler geliştirilmektedir.

14-11 Kataliz

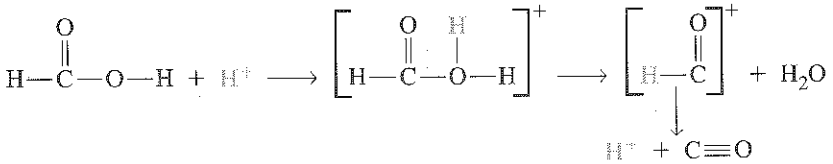
Bir tepkimenin hızı, genellikle sıcaklık yükseltilerek arttırılabilir. Hızı arttırmanın diğer bir yolu da katalizör kullanmaktır. **Katalizör**, tepkimenin *daha düşük* eşik enerjili bir yol (mekanizma) izlemesini sağlar ve tepkimeden değişmemiş olarak çıkar. Katalizör sonuç olarak değişmediği için net kimyasal tepkime denkleminde yer almaz. (Katalizörün formülü denklemdeki okun üzerine yazılır.)

Nitrik asit üretiminde olduğu gibi bir tepkimenin yürüyüp yürümeyeceği uygun bir katalizöre bağlıdır. Örneğin, $NH_3(g)$ gazının Pt–Rh katalizörü ile çok kısa sürede (1 milisaniyeden kısa) yükseltgenmesiyle ürün olarak $N_2(g)$ yerine NO(g) elde edilir. NO(g) bileşiğinden de HNO_3(suda) kolayca üretilir.

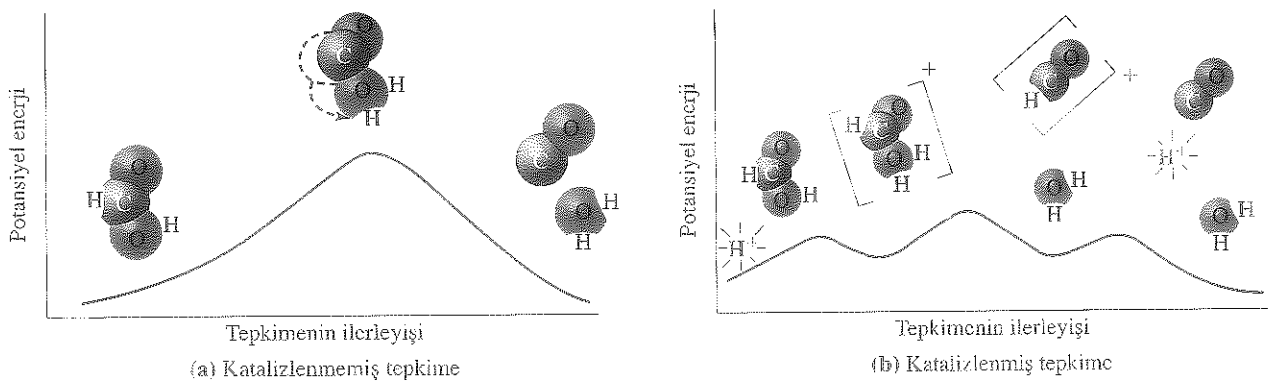
Bu kesimde önce homojen ve heterojen kataliz, daha sonra H_2O_2(suda) bileşiğinin bir katalizör varlığında bozunması ve son olarak enzim adı verilen biyolojik katalizörler anlatılacaktır.

Homojen Kataliz

Şekil 14-17 de formik asidin (HCOOH) bozunma tepkimesi ile ilgili enerji grafiği verilmektedir. Katalizör kullanılmayan tepkimede H atomu (okla gösterildiği gibi) formik asit molekülünün bir tarafından diğer tarafına geçmeli ve daha sonra da C—O bağı kopmalıdır. Bu H atomu geçişi için yüksek enerji gerektiğinden, tepkimenin eşik enerjisi büyüktür ve tepkime yavaş yürür. Formik asidin bir asit katalizörlüğünde bozunma tepkimesinde ise, çözeltide hidrojen iyonlarından biri, karbona tek bağla bağlı olan O atomuna bağlanır ve $[HCOOH_2]^+$ iyonunu oluşturur. Bundan sonra C—O bağı kopar ve kalan $[HCO]^+$ iyonundan *karbona* bağlı H atomu proton halinde ayrılarak çözeltiye geçer.



Bu tepkimede H atomunun formik asit molekülünün bir ucundan diğer ucuna geçmesi gerekmez. Ayrıca, bu tepkimenin eşik enerjisi daha düşük ve dolayısı ile hızı daha büyüktür. Tepkimede tepkenler, ürünler ve katalizör aynı çözelti içinde, yani *homojen* bir karışım şeklinde bulunduğundan, böyle katalize ***homojen* kataliz** denir.



▲ ŞEKİL 14-17
Homojen katalize bir örnek
Etkinleşmiş kompleksin enerjisi (eşik enerjisi) H^+ varlığında daha düşüktür. H^+, formik asidin (HCOOH) bozunma tepkimesinde katalizör görevi görür.

Heterojen Kataliz

Birçok tepkime, uygun bir katı yüzeyinde katalizlenerek gerçekleştirilebilir. Bu tür tepkimelerde ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşurlar. Katalizör, tepken ve ürünlerden farklı bir fazda olduğundan, böyle katalize ***heterojen*** **kataliz** adı verilir. Katalitik etkinlik geçiş metalleri ve bileşikleri ile sağlanır. Heterojen katalizin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte, katıdaki yüzey atomlarının *d* orbitalleri veya *d* elektronlarının önemli rolü olduğu sanılmaktadır. Heterojen katalizde geçiş elementleri ve bunların bileşikleri kullanılır.

Heterojen katalizin en önemli özelliği, gaz ya da çözelti fazında bulunan tepkenlerin, katalizör yüzeyine *tutunmalarıdır.* Ancak, yüzeydeki atomların hepsi katalizör görevi göremez. Katalizör görevi görebilen bölgelere **etkin bölgeler** denir. Temelde, heterojen kataliz şu aşamalardan geçer: (1) tepkenlerin *adsorplanması* (2) tepkenlerin yüzeye *yayılması,* (3) etkin bölgede tepkime ve adsorplanmış ürünlerin *oluşması* ve (4) ürünün katalizör yüzeyinden *ayrılması (desorplanma).*

Yukarıda hava kirliliği için sis-duman oluşumunu önleme yöntemlerinden biri olarak, otomobil eksozundan çıkan CO molekülünün CO_2 molekülüne yükseltgenmesi ve NO molekülünün N_2 gazına indirgenmesini anlatmıştık. Şekil 14-18 de bu tepkimenin katalitik dönüştürücüde, rodyum (Rh) yüzeyinde nasıl gerçekleşebileceği gösterilmektedir. Şekil 14-19'da ise bir heterojen kataliz yüzeyinde tepkime ilerleyişi şematik olarak görülmektedir.

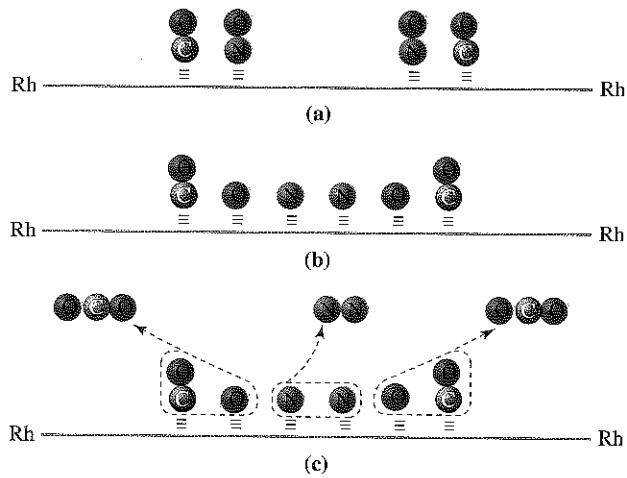
Hidrojen Peroksitin Katalitik Bozunması

Daha önce belirtildiği gibi (sayfa 605 deki dipnot), H_2O_2(suda) bileşiğinin bozunması yavaş bir tepkime olup, genellikle katalizör gerektirir. İyodür iyonu bu amaç için iyi bir katalizördür. Tepkimenin iki basamak üzerinden gerçekleştiği öne sürülmektedir.

$$\textit{Yavaş:}\quad H_2O_2 + I^- \longrightarrow OI^- + H_2O$$

$$\textit{Hızlı:}\quad H_2O_2 + OI^- \longrightarrow H_2O + I^- + O_2(g)$$

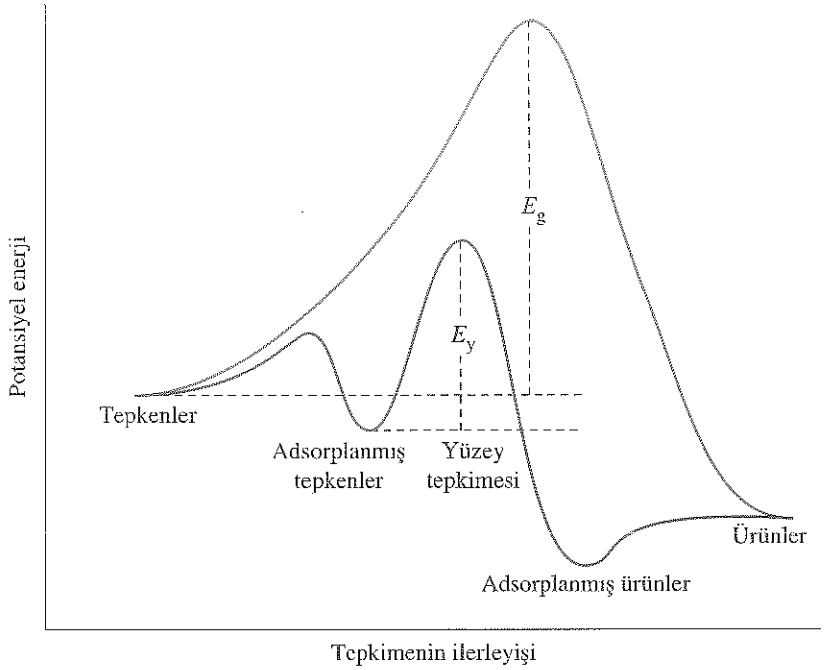
$$\textit{Net:}\quad 2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2(g)$$



▲ ŞEKİL 14-18

$2\,CO + 2\,NO \xrightarrow{Rh} 2\,CO_2 + N_2$ tepkimesinde heterojen kataliz

(a) CO ve NO molekülleri rodyum yüzeyinde adsorplanır. **(b)** Adsorplanan (yüzeyde tutunan) NO molekülleri adsorplanmış N ve O atomlarına ayrışır. **(c)** Adsorplanan CO ile O atomları birleşir ve gaz fazına geçen CO_2 molekülünü meydana getirir. Ayrıca, iki N atomu birleşerek N_2 molekülünü oluşturur ve bu da gaz fazına geçer.

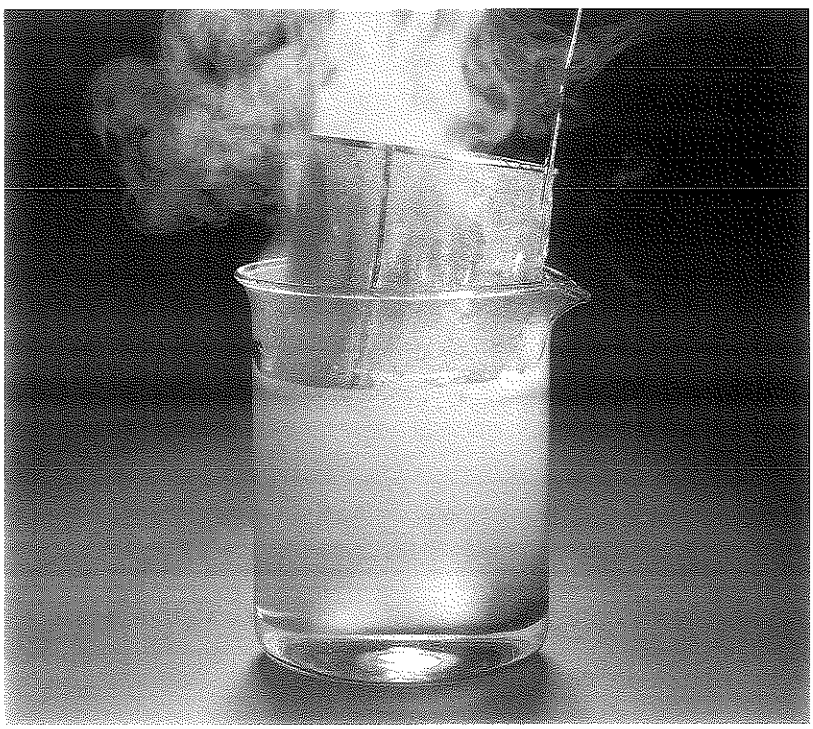


▲ ŞEKİL 14-19
Yüzey–kataliz tepkimenin enerji grafiği
Yüzey–kataliz tepkimenin (mavi) eşik enerjisi, (E_y), gaz fazında gerçekleşen katalizlenmemiş (kırmızı) tepkimenin eşik enerjisinden, (E_g) çok daha düşüktür.

Bilindiği gibi, katalizörün formülü net eşitlikte yer almaz. Aynı şekilde ara ürün OI^- da net tepkimede yer almaz. H_2O_2 parçalanma hızı, yavaş olan 1. basamağın hızına bağlıdır.

$$H_2O_2 \text{ tepkime hızı} = k[H_2O_2][I^-] \quad (14.33)$$

◀ Katalizörler net eşitlikte gösterilmemesine rağmen, kimyasal tepkimeye katılırlar ve mekanizmada gösterilirler.



◀ Hidrojen peroksitin, (H_2O_2), platin metali katalizörlüğünde H_2O ve O_2 ye bozunması oldukça ekzotermik bir tepkimedir.

I^- iyonu tepkimede sürekli olarak üretildiğinden, derişimi sabittir. İki sabitin çarpımı olan $k[I^-]$ yerine başka bir sabiti, k', koyarsak hız yasasını aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$H_2O_2 \text{ in tepkime hızı} = k'[H_2O_2] \qquad \textbf{(14.34)}$$

(14.33) eşitliğinde H_2O_2(suda) bileşiğinin bozunma hızının I^- başlangıç derişimine bağlı olduğu görülmektedir. Bu nedenle, bu tepkimede herbir başlangıç I^- derişimleri için (14.34) eşitliğinde farklı hız sabitleri, k', elde edilir.

Görüldüğü gibi, hidrojen peroksidin bozunmasındaki kataliz olayı *homojen katalize* bir örnektir. Bu bozunma için *heterojen kataliz* de kullanılabilir. Böyle bir durum sayfa 639'un en altında gösterilmiştir.

14.8 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Azot ve hidrojenden amonyak üretiminde, sıcaklık yükseltilerek veya katalizör kullanılarak tepkime hızı arttırılabilir. Bu iki farklı yöntemde tepkime hızındaki artış aynı mıdır? Açıklayınız.

Katalizör Olarak Enzimler

▶ Bazı kişiler orta yaşlarda bünyelerinde laktaz enzimini üretemezler. Böyle bir durumda laktoz bu kişilerde ince barsaktan geçerek kalın barsakta mayalanır ve sindirim bozukluklarına neden olur.

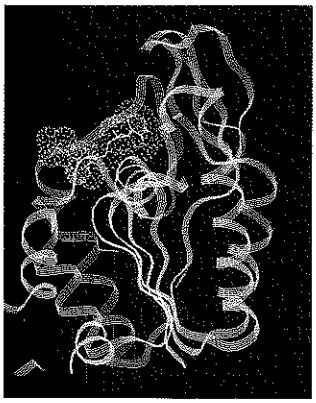
Platin gibi, çeşitli tepkimelerin katalizinde kullanılan katalizörlerden farklı olarak **enzimler** yüksek molekül ağırlığına sahip seçici katalitik etkinlik gösteren proteinlerdir. Örneğin, sütün sindiriminde, laktoz adı verilen şeker *laktaz* enzimi yardımıyla daha basit iki şekere, glukoz ve galaktoza parçalanır.

$$\underset{\text{"Süt şekeri"}}{\text{laktoz}} \xrightarrow{\text{laktaz}} \text{glukoz} + \text{galaktoz}$$

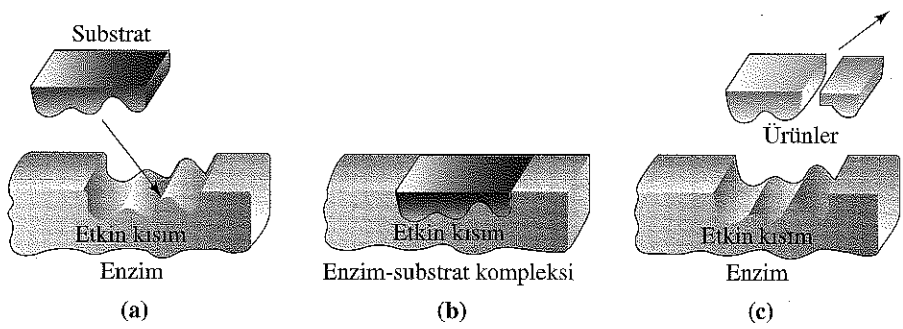
Biyokimyacılar enzim etkinliğini "kilit-anahtar" modeli ile açıklarlar (Şekil 14-20). Bu modelde **substrat** (S) adı verilen tepken, enzimin *etkin merkezi* denen bir bölgesinde enzime (E) bağlanır ve bir enzim–substrat kompleksi (ES) oluşur. Bu kompleksin bozunması sonucunda ürün (P) meydana gelir ve enzim yeniden serbest kalır.

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$



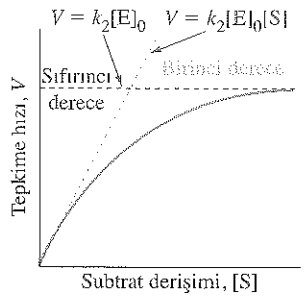
▲ Fosfogliserat kinaz enziminin bilgisayar modeli. Karbon iskeleti mavi şerit, ATP molekülü (substrat) yeşil ile gösterilmiştir.



▲ ŞEKİL 14-20
Enzim etkinliğinde kilit-anahtar modeli
(a) Substrat enzim molekülünün etkin merkezine bağlıdır. **(b)** Tepkime meydana gelir. **(c)** Ürün molekülleri oluşur, enzim serbest kalır ve başka bir substrat molekülüne bağlanabilir. Tepkime için enzim ve substrat yapıları birbirine uygun olmalıdır.

Enzim tepkimelerinin çoğu vücut sıcaklığı olan 37°C de maksimum hızda oluşur. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda ise enzim molekülünün yapısı değişir, etkin merkezlerin şekli bozulur ve enzim etkinliği yok olur.

Enzim tepkimelerinin hızlarının saptanması, enzim çalışmalarının önemli kısmını oluşturur. Şekil 14-21 enzim tepkimelerinde genellikle gözlenen durumu açıklamaktadır. Bu şekilde, tepkime hızı substrat derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafiğin yükselen kısmında tepkime hızı substrat derişimi, [S], ile doğru orantılıdır. Tepkime bu bölgede birinci derecedendir ve tepkime hızı = k[S] dir. Yüksek substrat derişimlerinde ise, tepkime hızı substrat derişimine bağlı değildir ve tepkime sıfırıncı derecedendir. Yani tepkime hızı = k dır.



▲ ŞEKİL 14-21
Bir enzim tepkimesinin hızına substrat derişiminin etkisi

Enzim tepkimelerinin bu davranışı, yukarıda verilen üç basamaklı mekanizmadan açıklanabilir. Biyokimyacılar tarafından genellikle V ile gösterilen ürün oluşma hızı,

$$P \text{ nin oluşma hızı} = V = k_2[ES]$$

Enzim–substrat kompleksi için kararlı hal yaklaşımını kullanarak bir ifade elde edebiliriz.

$$\text{ES nin oluşma hızı} = \text{ES nin tükenme hızı}$$

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \qquad (14.35)$$

Bu eşitliği [ES] için çözebiliriz, fakat serbest enzim derişimi olan [E] nin değerini bilmiyoruz. Buna karşın, deneydeki *toplam* enzim derişimi [E_0] değerini bildiğimizden *kütle denkliği* koşulunu yazabiliriz.

$$[E_0] = [E] + [ES]$$

Bu eşitliği [E] için çözüp eşitlik (14.35) da yerine koyarsak,

$$k_1[S([E]_0 - [ES]) = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

buluruz. Bu [ES] değerini tepkime hızında yerine koyarak,

$$V = \frac{k_2k_1[E]_0[S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

elde ederiz. Yukarıdaki eşitliğin pay ve paydasını k_1 e bölüp, hız sabitleri oranı yerine tek bir sabit K_M yazarız .

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Sonuç olarak

$$V = \frac{k_2[E_{i0}][S]}{K_M + [S]} \qquad (14.36)$$

bulunur.

◀ Burada anlatılan tepkime mekanizması 1913 te Michaelis ve Menten tarafından önerilmiştir. K_M sabitindeki M oradan gelir.

Şimdi, substrat derişiminin, (14.36) daki V tepkime hızına etkisinin gerçekten Şekil 14-21 de gösterildiği gibi olup olmadığına bakalım. S derişiminin yeterince düşük olduğu durumlarda, aşağıdaki eşitsizlik geçerlidir.

$$K_M \gg [S]$$

Bu durumda, (14.36) eşitliğinde, paydadaki [S] terimini ihmal ederiz ve tepkime hızı için,

$$V = \frac{k_2}{K_M}[E]_0[S]$$

buluruz. Ancak, toplam enzim derişimi $[E_0]$, sabit olduğundan deneysel olarak da gözlendiği gibi, hız yasası substrata göre birinci derecedendir.

Şimdi de, tepkime hızının substrat derişimine bağlı olmadığı duruma bakalım. Substrat derişiminin yeterince yüksek olduğu durumlarda

$$[S] >> K_M$$

ve

$$V = k_2[E_0]$$

olur. Burada seçilen belirli bir enzim derişiminde tepkime hızı sabit olup seçilen bu enzim için ulaşılabilen en yüksek hız elde edilir. Bu hız Şekil 14-21 de yüksek substrat derişimleri için deneysel olarak gözlenen plato bölgesindeki hızdır. Böylece, önerilen mekanizmada öngörülen sonuçlarla, deneysel sonuçlar uyum içindedir. Tüm bilimsel yaklaşımlarda olduğu gibi, önerilen bir mekanizmanın doğruluğu deneysel olarak devamlı kontrol edilir ve gerekirse buna göre düzeltmeler yapılır.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Patlama, hızı sürekli olarak artan bir yanma tepkimesidir. Hangi yanma tepkimesinin patlama şeklinde gerçekleşeceğini tahmin etmek ve bunun önüne geçebilmenin yollarını bulmak için, www.masteringchemistry.com adresinde 14. bölümün "Focus On Combustion and Explosion" konularına bakınız.

Özet

14-1 Kimyasal Tepkimenin Hızı—**Tepkime hızı**, bir tepkime sırasında tepken ya da ürün derişiminin değişme hızının ölçülmesiyle bulunur. Genel bir *tepkimenin hızı* [(14.2) eşitliği], kinetik ölçümlere esas olan ürün veya tepkenlerin türüne bağlı olmadan tanımlanır.

14-2 Tepkime Hızlarının Ölçülmesi—**Bir tepkimenin başlangıç hızı**, tepkime başlar başlamaz çok kısa bir zaman aralığında ölçülen hızdır. **Anlık tepkime hızı** ise, tepkime sırasında her hangi bir andaki en küçük zaman aralığındaki hızdır. Bu hız, genellikle derişim-zaman grafiğinde çizilen teğet eğiminden bulunur. Uzun zaman aralıklarında ölçülen tepkime hızları ise *ortalama* hızlardır. Çünkü neredeyse bütün tepkime hızları tepkime ilerledikçe sürekli azalır.

14-3 Derişimin Tepkime Hızına Etkisi: Hız Yasası—Tepkenlerin derişimleri ile tepkime hızı arasındaki bağıntıya **hız yasası** veya **hız eşitliği** (14.6 eşitliği) denir. Yani, tepkime hızı = $k[A]^m[B]^n\cdots$dir. Hız yasasındaki $m,n\ldots$ gibi üsler **tepkimenin derecesini** belirler. Eğer $m = 2$ ve $n = 1$ ise, tepkime A tepkenine göre ikinci dereceden, B tepkenine göre birinci dereceden tepkimedir. Tepkimenin toplam derecesi ise $m + n + \ldots$ şeklinde üslerin toplamından bulunur. Bir tepkimennin hız yasasını saptamanın yolu, *başlangıç hızları* yöntemini kullanmaktır. **Hız sabiti**, tepkime hızını tepken derişimlerine bağlayan bir sabittir.

14-4 Sıfırıncı Dereceden Tepkimeler— Eğer bir tepkimede $m + n + \cdots = 0$ ise o tepkime **sıfırıncı dereceden** bir tepkimedir (14.9 eşitliği). Tepken derişimlerinin zamanın fonksiyonu olarak yazılması ile elde edilen matematiksel ifadeye, **integrali alınmış hız yasası** adı verilir (14.10 eşitliği). "A⟶ ürünler" şeklindeki sıfırıncı dereceden bir tepkime için derişim-zaman grafiği, eğimi $-k$ olan bir doğru şeklinde ortaya çıkar (Şekil 14-3).

14-5 Birinci-Dereceden Tepkimeler—Eğer bir tepkimede $m + n + \cdots = 1$ ise o tepkime **birinci dereceden** bir tepkimedir (14.12 ve 14.13 eşitliği). "A ⟶ ürünler" şeklindeki birinci dereceden bir tepkime için ln[A] ile zaman (t) arasında çizilen grafik, eğimi $-k$ olan bir doğru şeklindedir (Şekil 14-4).Tepkimenin **yarılanma ömrü**, başlangıçtaki tepken miktarının yarısına inmesi için gereken zamandır. Yarılanma ömrü birinci-dereceden bir tepkime için sabittir (14.14 eşitliği). Radyoaktif çekirdek tepkimeleri dahil bir çok önemli tepkime birinci derecedendir (Çizelge 14.4).

14-6 İkinci-Dereceden Tepkimeler—Eğer bir tepkimede $m + n + \cdots = 2$ ise o tepkime **ikinci dereceden** bir tepkimedir (14.17 ve 14.18 eşitliği). "A⟶ ürünler" şeklindeki ikinci dereceden bir tepkime için

1/[A] ile zaman arasında çizilen grafik, eğimi k olan bir doğru şeklindedir (Şekil 14-6). İkinci dereceden bir tepkimenin yarılanma ömrü sabit *değildir*. Tepkime süresi birbirini izleyen zaman dilimleri halinde düşünülürse, herhangi bir zaman dilimindeki yarılanma ömrü bir öncekinin iki katıdır (14.19a ve 14.19b eşitlikleri).

Yalancı birinci dereceden tepkime olarak adlandırılan bazı ikinci dereceden tepkimeler, eğer tepkenlerden birinin derişimi tepkime sırasında sabit kabul edilecek kadar büyük tutulursa, birinci dereceden tepkime gibi değerlendirilirler.

14-7 Tepkime Kinetikleri: Özet—Tepkime kinetiği ile ilgili bazı temel bilgiler özet olarak sayfa 620-622 ve Çizelge 14.5 te verilmiştir.

14-8 Kimyasal Kinetiğin Kuramsal Modelleri—Tepkime hızı, birim hacimdeki ve birim zamandaki molekül çarpışma sayısına veya **eşik enerjisi**nden (Şekil 14-8) daha fazla enejiye sahip ve etkin çarpışma için doğru yönelmiş olan moleküllerin kesrine bağlıdır (Şekil 14-9). **Bir tepkime yürüyüşünü** gösteren grafikte tepkenlerin, ürünlerin ve varsayımsal *geçiş hali*ndeki **etkin kompleks**lerin enerji düzeyleri gösterilir (Şekil 14-10).

14-9 Tepkime Hızına Sıcaklığın Etkisi—Sıcaklığın tepkime hızına etkisi, Arhenius denklemi (14-21) ya da düzenlenmiş hali (14-22) ile açıklanabilir. $\ln k$ ile $1/T$ arasında çizilen grafik, eğimi $-E_a/R$ olan bir doğru şeklindedir (Şekil 14-12).

14-10 Tepkime Mekanizmaları—**Bir tepkime mekanizması,** bir kimyasal tepkimenin **basit basamaklardan** oluşan tepkimeler dizisini adım adım gösterir. Basit basamaklar için yazılmış hız yasaları birleştirilerek tüm tepkimenin hız yasası bulunur. Kabul edilebilir bir tepkime mekanizması, tepkimenin stokiyometrisi ve deneysel olarak saptanmış hız yasası ile uyum içinde olmalıdır.

Genel olarak basit basamaklar, **bir *moleküllü*** (bir molekülün ayrıştığı) ya da ***iki moleküllü*** (iki molekülün çarpıştığı) süreçlerdir. Basit basamakta oluşan bazı maddeler **tepkime ara ürünü**dür ve bunlar basit basamaklardan birinde üretilirken, diğerinde tüketilirler. Basit basamaklardan biri tepkime **hızını belirleyen basamak** olabilir. Tek bir hız belirleyici basamak olmadığında, mekanizma kararlı *hal yaklaşımı*na göre kurulabilir. Tepkime mekanizmaları, tepkime grafikleri ile de gösterilebilir (Şekil 14-14).

Fotokimyasal **hava kirliliği** ve kirli **sis**-duman oluşumu, içten yanmalı motorların yanma ürünlerine (eksoz gazı) güneş ışığının etkisi ile oluşur. Bu hava kirliliğinin oluşum mekanizması kimyasal kinetik kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmaktadır.

14-11 Kataliz—**Katalizör** tepkime mekanizmasındaki herhangi bir basamağı daha düşük eşik enerjili hale dönüştürerek tepkime hızını artırır ve kendisi tepkime sonunda değişmemiş olarak kalır. **Homojen katalizde** katalitik tepkime tek bir fazda gerçekleşir (Şekil 14-17). **Heterojen kataliz** söz konusu olduğunda ise tepkime iki fazı ayıran yüzeyde gerçekleşir (Şekil 14-18 ve 14-19). Biyokimyasal tepkimelerde kullanılan katalizörler, yüksek moleküllü protein kütleleri olup **enzim** olarak adlandırılırlar. **Substrat** adı verilen tepken, enzimin **etkin bölge**sine tutunur ve tepkime orada gerçekleşir (Şekil 14-20). Enzimle katalizlenmiş bir tepkimenin hızı, enzim katalizleri için kabul edilmiş olan mekanizmaya dayalı olarak türetilmiş 14.36 eşitliği ile hesaplanabilir.

Pekiştirici Örnek

Peroksiasetil nitrat (PAN), hidrokarbon ve azot oksitlerin güneş ışığı ile fotokimyasal tepkimesinden oluşan bir sis-duman hava kirleticidir. PAN kararsız bir molekül olup, peroksiasetil radikalleri ve NO_2 ye dönüşür. Bu nedenle PAN, kirli havada NO_2 nin depolandığı bir bileşik olarak kabul edilebilir.

$$\underset{\text{PAN}}{CH_3C(=O)OONO_2} \longrightarrow \underset{\text{Peroksiasetil radikali}}{CH_3C(=O)OO\cdot} + NO_2$$

PAN ın birinci dereceden bozunma tepkimesinin 0°C de yarılanma ömrü 35 saat, 25°C de ise 30 dakikadır. Litresinde 5×10^{14} PAN molekülü içeren bir hava örneği, hangi sıcaklıkta 1×10^{12} PAN molekülü/dak hızla bozunur?

Analiz

Problemi çözmek için, hız sabiti ile sıcaklık (14.22 eşitliği) ve hız sabiti ile tepkime hızı (14.6 eşitliği) arasındaki ilişkilere dayanan dört temel işlemi göz önüne almak gerekir. (1) Yarılanma ömürlerini k değerlerine dönüştürmeliyiz. (2) Tepkimenin eşik enerjisini bulmak için, k değerlerini ve karşılık gelen sıcaklıkları kullanmalıyız. (3) Belirlenmiş bozunma hızına karşılık gelen k değerini bulmalıyız. (4) Bu k değerine karşılık gelen sıcaklığı hesaplamalıyız.

Çözüm

Birinci dereceden tepkimenin *0°C deki k değerini hesaplayınız.*

$$k = 0{,}693/t_{1/2}$$

$$k = \frac{0{,}693}{35\ \text{s}} \times \frac{1\ \text{s}}{60\ \text{dak}} = 3{,}3 \times 10^{-4}\ \text{dak}^{-1}$$

25°C de

$$k = \frac{0{,}693}{30{,}0\ \text{dak}} = 2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{dak}^{-1}$$

Tepkimenin eşik enerjisi bu değerler kullanılarak bulunur,

$$k_2 = 2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{dak}^{-1};\ T_2 = 25\ ^\circ\text{C} = 298\ \text{K}$$
$$k_1 = 3{,}3 \times 10^{-4}\ \text{dak}^{-1};\ T_1 = 0\ ^\circ\text{C} = 273\ \text{K}$$

(14.22) eşitliğinden

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{dak}^{-1}}{3{,}3 \times 10^{-4}\ \text{dak}^{-1}} = \frac{E_a}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{273\ \text{K}} - \frac{1}{298\ \text{K}}\right)$$

$$= \frac{E_a}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}}(0{,}00366 - 0{,}00336) = 4{,}25$$

$$E_a = \frac{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1} \times 4{,}25}{0{,}00030} = 1{,}2 \times 10^5\ \text{J mol}^{-1}$$

Tepkime birinci dereceden olduğundan hız yasası, hız = k[PAN] şeklindedir ve buna göre,

$$k = \text{hız}/[\text{PAN}]$$

mol/L ve molekül/L Avogadro sayısına bağlı olup [PAN] molekül/L cinsinden yazılabilir.

$$k = \frac{\text{tepkime hızı}}{[\text{PAN}]} = \frac{1{,}0 \times 10^{12}\ \text{molekül L}^{-1}\ \text{dak}^{-1}}{5{,}0 \times 10^{14}\ \text{molekül L}^{-1}}$$
$$= 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{dak}^{-1}$$

yukarıdaki herhangi bir k ve T alınıp bunlar k_2 ve T_2 olarak gösterilerek bilinmeyen sıcaklık hesaplanır

$$k_2 = 2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{dak}^{-1};\ T_2 = 298\ \text{K}$$

Buna göre,

$$k_1 = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{dak}^{-1};\ T_1 = ?$$

Bu değerler (14.22) eşitliğinde $E_a = 1{,}2 \times 10^5$ Jmol^{-1} değeri ile birlikte yerine konularak T_1 hesaplanır.

$$\ln\frac{2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{dak}^{-1}}{2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{dak}^{-1}} = \frac{1{,}2 \times 10^5\ \text{J mol}^{-1}}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{298}\right)\text{K}^{-1}$$

$$\ln 12 = 1{,}4 \times 10^4\left(\frac{1}{T_1} - 3{,}36 \times 10^{-3}\right)$$

$$2{,}5 = \frac{1{,}4 \times 10^4}{T_1} - 47$$

$$50T_1 = 1{,}4 \times 10^4$$

$$T_1 = 2{,}8 \times 10^2\ \text{K}$$

Değerlendirme

273 K de $k = 3{,}3 \times 10^{-4}$ dak $^{-1}$, 298 K de $k = 2{,}31 \times 10^{-2}$ dak $^{-1}$ olduğuna göre, $k = 2{,}0 \times 10^{-3}$ dak $^{-1}$ koşulunu sağlayan sıcaklık, 273 K ile 298 K arasında bir yerde olmalıdır. Bulduğumuz sonuç da bu aralıkta olup, 280 K dir.

ALIŞTIRMA A: Oda sıcaklığında (20 °C) süt, yaklaşık 64 saat içinde ekşir. Buz dolabında 3 °C de ise bunun 3 katı sürede ekşimeden kalabilir. (a) Sütün ekşimesine neden olan tepkimenin eşik enerjisini tahmin ediniz. (b) 40 °C de süt ne kadar sürede ekşir?

ALIŞTIRMA B: Tek moleküllü bir tepkimenin derecesindeki değişimi bulmak için aşağıdaki mekanizma kullanılabilir. Siklopropanın (A) propene (P) dönüşmesi de bu tür bir tepkime ile gerçekleşir. Aşağıdaki tepkime denkleminde bulunan A*, siklopropanın enerjili hali olup tepkime verebileceği gibi tekrar siklopropana da dönüşebilir.

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} P$$

Hız yasasının, A ya göre, düşük siklopropan basıncında ikinci dereceden, yüksek siklopropan basıncında ise birinci dereceden olduğunu gösteriniz.

MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com adresinden, bu konu ile ilgili ilave çalışma sorularına ulaşabilirsiniz

Alıştırmalar

Tepkime Hızları

1. $2\ A + B \longrightarrow C + 3\ D$ tepkimesinde, A' nın $6{,}2 \times 10^{-4}$ M s^{-1} hızla tükendiği bulunmuştur. **(a)** Bu noktada tepkime hızı nedir? **(b)** B'nin tükenme hızı nedir? (c) D'nin oluşma hızı nedir?
2. Şekil 14-2 den yararlanarak, **(a)** $t = 800$ s de; **(b)** $[H_2O_2] = 0{,}50$ M iken, H_2O_2 in tepkime hızını bulunuz.
3. "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesi için $t = 71{,}5$ s'de [A] = 0,485 M ve $t = 812{,}4$ s'de [A] = 0,474 M dır. Bu zaman aralığında tepkimenin ortalama hızı nedir?
4. "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesinde $t = 0$ da [A] = 0,1565 M; 1 dakika sonra 0,1498 M ve 2,00 dakika sonra 0,1433 M olmaktadır.
   (a) Birinci ve ikinci dakika boyunca tepkimenin ortalama hızını bulunuz.
   (b) Bu iki hız niçin eşit değildir?
5. "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesinde tepkime başladıktan 4,40 dakika sonra [A] = 0,588 M dır. Bu noktada tepkime hızı = $-\Delta[A] / \Delta t = 2{,}2 \times 10^{-2}$ M dak^{-1} dir. Bu hızın kısa bir süre için sabit kaldığı varsayılırsa;
   (a) tepkime başladıktan 5,00 dakika sonra [A] nedir?
   (b) tepkime başladıktan kaç dakika sonra [A] = 0,565 M olur?
6. Çizelge 14.3 Deney 2, tepkime (14.7) ve hız yasası (14.8) e göre, tepkime başladıktan tam 1,00 saat sonra karışımda **(a)** $[HgCl_2]$ ve **(b)** $[C_2O_4^{2-}]$ nedir?
7. $A + 2\ B \longrightarrow 2\ C$ tepkimesinin hızı, [A] = 0,3580 M olduğu anda $1{,}76 \times 10^{-5}$ M s^{-1} dir.
   (a) C nin oluşma hızı nedir?
   (b) 1,00 dakika sonra [A] ne olur?
   (c) $1{,}76 \times 10^{-5}$ M s^{-1} hızının sabit kaldığı varsayılırsa, [A] nin 0,3580 M dan 0,3500 M a düşmesi için ne kadar süre gerekir?
8. Tepkime (14.3) de H_2O_2(suda) bileşiğinin bozunma hızı $5{,}7 \times 10^{-4}$ M s^{-1} ise, 1,00 L H_2O_2(suda) dan O_2(g) oluşma hızı **(a)** mol O_2 s^{-1}; **(b)** mol O_2 dak^{-1}; **(c)** mL O_2 (STP) dak^{-1} cinsinden nedir?
9. $A(g) \longrightarrow 2\ B(g) + C(g)$ tepkimesinde, A(g) nın *kısmi* basıncı düşerken *toplam* basınç artar. Sabit hacimli bir kapta bulunan A(g) nın başlangıç basıncı $1{,}000 \times 10^3$ mmHg ise,
   (a) tepkime tamamlandığında toplam basınç nedir?
   (b) A(g) nın kısmi basıncı $8{,}00 \times 10^2$ mmHg ya düştüğünde toplam basınç nedir?
10. 65 °C de N_2O_5(g) bileşiğinin birinci dereceden bozunma tepkimesinde yarılanma ömrü 2,38 dakikadır.

$$N_2O_5(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

65 °C de, içi boşaltılmış 15 L lik bir kaba 1,00 g N_2O_5 konulursa,
(a) N_2O_5(g) bileşiğinin mmHg cinsinden başlangıç kısmi basıncı nedir?
(b) 2,38 dakika sonra, N_2O_5(g) bileşiğinin mmHg cinsinden kısmi basıncı nedir?
(c) 2,38 dakika sonra, mmHg cinsinden toplam gaz basıncı nedir?

Başlangıç Hızları Yöntemi

11. $A + B \longrightarrow C + D$ tepkimesinin farklı başlangıç koşullarındaki başlangıç hızları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

(a) A ve B ye göre tepkimenin derecesi nedir?

(b) Tepkimenin toplam derecesi nedir?

(c) Hız sabiti k nın değeri nedir?

Deney	[A], M	[B], M	Başlangıç hızı, M s^{-1}
1	0,185	0,133	$3,35 \times 10^{-4}$
2	0,185	0,266	$1,35 \times 10^{-3}$
3	0,370	0,133	$6,75 \times 10^{-4}$
4	0,370	0,266	$2,70 \times 10^{-3}$

12. $A + B \longrightarrow C + D$ tepkimesi için aşağıdaki başlangıç hızları bulunmuştur. Bu tepkimenin hız yasası nedir?

Deney	[A], M	[B], M	Başlangıç Hızı M dak^{-1}
1	0,50	1,50	$4,2 \times 10^{-3}$
2	1,50	1,50	$1,3 \times 10^{-2}$
3	3,00	3,00	$5,2 \times 10^{-2}$

13. Aşağıda $2\,NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NOCl(g)$ tepkimesi için üç deneyde elde edilen tepkime hızları verilmiştir.

Deney	Başlangıç [NO], M	Başlangıç $[Cl_2]$, M	Başlangıç Hızı Ms^{-1}
1	0,0125	0,0255	$2,27 \times 10^{-5}$
2	0,0125	0,0510	$4,55 \times 10^{-5}$
3	0,0250	0,0255	$9,08 \times 10^{-5}$

Bu tepkimenin hız yasasını bulunuz?

14. $A + 2\,B + C \longrightarrow 2\,D + E$ tepkimesi ile ilgili veriler ve başlangıç hızları aşağıda verilmiştir.

Deney	Başlangıç [A], M	Başlangıç [B], M	Başlangıç [C], M	Başlangıç Hızı
1	1,40	1,40	1,00	R_1
2	0,70	1,40	1,00	$R_2 = \frac{1}{2} \times R_1$
3	0,70	0,70	1,00	$R_3 = \frac{1}{4} \times R_2$
4	1,40	1,40	0,50	$R_4 = 16 \times R_3$
5	0,70	0,70	0,50	$R_5 = ?$

(a) Tepkime derecesi A, B ve C ye göre nedir?

(b) R_5 in R_1 cinsinden değeri nedir?

Birinci Dereceden Tepkimeler

15. $2A \longrightarrow B + C$ birinci dereceden tepkimesi için aşağıdaki cümlelerden hangileri doğrudur? Yanıtlarınızı açıklayınız.

(a) B ve C oluştukça tepkime hızı düşer.

(b) A nın yarısının tepkimeye girmesi için gerekli zaman, A nın başlangıç miktarıyla doğru orantılıdır.

16. Birinci dereceden $2\,A \longrightarrow B + C$ tepkimesi için aşağıdaki cümlelerden hangileri doğrudur? Yanıtlarınızı açıklayınız.

(a) [A] nin zamanla değişimini gösteren grafik doğrusaldır.

(b) Tepkime hızı A nın tükenme hızının yarısına eşittir.

17. Birinci dereceden olan "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesinde $t_{1/2} = 180$ s dir.

(a) Tepkime başladıktan 900 s sonra A nın yüzde kaçı *geriye kalır?*

(b) [A] = 0,50 M iken tepkime hızı nedir?

18. "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesi A ya göre birinci derecedendir. Başlangıçta [A] = 0,800 M, 54 dakika sonra [A] = 0,100 M olduğuna göre

(a) kaçıncı dakikada [A] = 0,025 M olur?

(b) [A] = 0,025 M iken tepkime hızı nedir?

19. "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesi A ya göre birinci derecedendir.

(a) A nın 1,60 gramı 38 dakikaya kadar bozunmakta ve geriye 0,40 gram A tepkimeye girmemiş olarak kalmaktadır. Bu tepkimenin yarılanma ömrü, $t_{1/2}$ kaç dakikadır?

(b) 1,60 gram A ile tepkimeye başlandığına göre, 1,00 saat sonra kaç gram A tepkimeye girmemiş olarak kalır?

20. Birinci dereceden "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesinde, başlangıçta [A] = 0,816 M iken 16,0 dakika sonra [A] = 0,632 M dır.

(a) Hız sabiti, k nın değeri nedir?

(b) Bu tepkimenin yarılanma ömrü nedir?

(c) Kaç dakika sonra [A] = 0,235 M olur?

(d) 2,5 saat sonra [A] nın değeri ne olur?

21. Birinci dereceden "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesinde, A nın %99 u 137 dakikada bozunmaktadır. Bu tepkimenin yarılanma ömrü, $t_{1/2}$ nedir?

22. Radyoaktif bir izotop olan fosfor-32 nin yarılanma ömrü 14,3 gündür. Bir fosfor-32 örneğinin radyoaktifliğini %99 oranında kaybetmesi için ne kadar zaman gerekir?

23. Organik sentezlerde kullanılan asetoasetik asit, CH_3COCH_2COOH, asitli ortamda bozunarak aseton ve $CO_2(g)$ verir.

$$CH_3COCH_2COOH(suda) \longrightarrow CH_3COCH_3(suda) + CO_2(g)$$

Birinci dereceden olan bu bozunma tepkimesinin yarılanma ömrü 144 dakikadır.

(a) Bir asetoasetik asit örneğinin %65 inin bozunması ne kadar sürer?

(b) 10,0 gramlık bir (H_3COCH_2COOH) örneği 575 dakika süresince bozunursa, 24,5 °C ve 748 Torr basınçta kaç litre $CO_2(g)$ oluşur? [$CO_2(g)$ in sudaki çözünürlüğünü ihmal ediniz.]

24. Aşağıdaki birinci dereceden tepkime $CCl_4(s)$ içinde 45 °C de gerçekleşmektedir:

$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + O_2(g)$. Tepkimenin hız sabiti, $k = 6{,}2 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ dir. 80,0 g N_2O_5 45 °C de bozunmaya bırakıldığında

(a) N_2O_5 miktarı ne kadar sürede 2,5 g değerine düşer?

(b) Bu süre içinde oluşan O_2 gazı 45 °C ve 745 mmHg basınçta kaç litredir?

25. "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesi için A nın zamana göre değişimi şöyledir: $t = 0$ s, [A] = 0,600 M; 100 s, 0,497 M; 200 s, 0,413 M; 300 s, 0,344 M; 400 s, 0,285 M; 600 s, 0,198 M; 1000 s, 0,094 M.

Çeşitli Derecelerden Tepkimeler

Aşağıdaki çizelgede "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesi için [A] ya karşı zaman verileri üç farklı set halinde görünmektedir. [*İpucu*: Aşağıdaki soruları (Alıştırma 27'den 32'ye) cevaplandırmak için çeşitli yaklaşımlar vardır.]

Alıştırma 27-32 için Gerekli Veriler

I		II		III	
Zaman, s	[A], M	Zaman, s	[A], M	Zaman, s	[A], M
0	1,00	0	1,00	0	1,00
25	0,78	25	0,75	25	0,80
50	0,61	50	0,50	50	0,67
75	0,47	75	0,25	75	0,57
100	0,37	100	0,00	100	0,50
150	0,22			150	0,40
200	0,14			200	0,33
250	0,08			250	0,29

27. Yukarıdaki setlerden hangisinin (a) sıfırıncı dereceden, (b) birinci dereceden, (c) ikinci dereceden tepkimeye ait olduğunu bulunuz.

28. Sıfırıncı dereceden tepkimenin hız sabiti, k nın değeri nedir?

29. Birinci dereceden tepkimenin yaklaşık yarılanma ömrü nedir?

30. İkinci dereceden tepkimenin yaklaşık başlangıç hızı nedir?

31. (a) sıfırıncı dereceden, (b) birinci dereceden, (c) ikinci dereceden tepkimelerin $t = 75$ s deki yaklaşık hızları nedir?

32. (a) sıfırıncı dereceden, (b) birinci dereceden, (c) ikinci dereceden tepkimelerde, $t = 110$ s de tepkimeye girmemiş olarak kalan A nın yaklaşık molar derişimi nedir?

33. A + B $\longrightarrow$ C + D tepkimesi, A ya göre ikinci dereceden, B ye göre sıfırıncı derecedendir. $k = 0{,}0103\ M^{-1}\ dak^{-1}$ olduğuna göre [A]= 0,116 M ve [B]= 3,83 M iken bu tepkimenin hızı ne olur?

(a) Tepkimenin birinci dereceden olduğunu gösteriniz.

(b) Hız sabiti, k nın değerini bulunuz.

(c) $t = 750$ s de, [A] nedir?

26. Dimetil eterin 504 °C deki bozunma tepkimesi aşağıdadır:

$(CH_3)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$

Dimetil eterin (DME) zamana göre ölçülen kısmi basınçları şöyledir: $t = 0$ s, $P_{DME} = 312$ mm Hg; 390 s, 264 mm Hg; 777 s, 224 mm Hg; 1195 s, 187 mm Hg; 3155 s, 78,5 mm Hg.

(a) Tepkimenin birinci dereceden olduğunu gösteriniz.

(b) Tepkimenin hız sabiti, k, nın değeri nedir?

(c) 390 s de toplam gaz basıncı nedir?

(d) Tepkime tamamlandığında toplam gaz basıncı nedir?

(e) $t = 1000$ s de toplam gaz basıncı nedir?

34. Bir tepkime 30,0 dakikada %50 oranında tamamlanmaktadır. Bu tepkime (a) birinci dereceden, (b) sıfırıncı dereceden olduğunda, kaç dakikada %75 oranında tamamlanır?

35. HI(g) molekülünün 700 K sıcaklığındaki bozunma tepkimesi 400 s boyunca izlendiğinde aşağıdaki veriler elde edilmiştir: $t = 0$ da [HI] = 1,00 M; $t =$ 100 s, [HI] = 0,90 M; $t = 200$ s, [HI] = 0,81 M; $t = 300$ s, [HI] = 0,74 M; $t = 400$ s, [HI] = 0,68 M. Aşağıdaki bu tepkimenin hız derecesi ve hız sabiti nedir?

$$HI(g) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(g)?$$

700 K de bu tepkime için hız yasasını yazınız.

36. *p*-Toluen sülfinik asidin aşağıdaki yarılma tepkimesi için (Ar = *p*-$CH_3C_6H_4$—)

$3\ ArSO_2H \longrightarrow ArSO_2SAr + ArSO_3H + H_2O$

elde edilen veriler şunlardır: $t = 0$ dak, [$ArSO_2H$] = 0,100 M; $t = 15$ dak, [$ArSO_2H$] = 0,0863 M; 30 dak, 0,0752 M; 45 dak, 0,0640 M; 60 dak, 0,0568 M; 120 dak, 0,0387 M; 180 dak, 0,0297 M; 300 dak, 0,0196 M.

(a) Bu tepkimenin ikinci dereceden olduğunu gösteriniz.

(b) Hız sabiti k nın değerini bulunuz.

(c) Kaçıncı dakikada [$ArSO_2H$] = 0,0500 M olur?

(d) Kaçıncı dakikada [$ArSO_2H$] = 0,0250 M olur?

(e) Kaçıncı dakikada [$ArSO_2H$] = 0,0350 M olur?

37. "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesi için aşağıdaki veriler elde edilmiştir: $t = 0$ s, [A] = 0,715 M; 22 s, 0,605 M; 74 s, 0,345 M; 132 s, 0,055 M. (a) Bu tepkimenin derecesi nedir? (b) Tepkimenin yarılanma ömrü nedir?

38. 1,3-Butadienin 600 K de dimerleşme tepkimesi için $2\ C_4H_6(g) \longrightarrow C_8H_{12}(g)$, aşağıdaki veriler elde edilmiştir. $t = 0$, [C_4H_6] = 0,0169 M; 12,18 dak, 0,0144 M; 24,55 dak, 0,0124 M; 42,50 dak, 0,0103 M; 68,05 dak, 0,00845 M.

(a) Bu tepkimenin derecesi nedir?

(b) Hız sabiti k nın değeri nedir?

(c) Kaçıncı dakikada [C_4H_6] = 0,00423 M olur?

(d) Kaçıncı dakikada [C_4H_6] = 0,0050 M olur?

39. "A ⟶ ürünler" tepkimesi için aşağıdaki çizelgelerde gösterilen veriler elde edilmiştir.

(a) Her iki çizelgedeki deneyler için tepkimenin başlangıç hızını $(-\Delta[A]/\Delta t)$ saptayınız.

(b) Tepkimenin derecesini bulunuz.

Birinci Deney	
[A] = 1,512 M	t = 0 dak
[A] = 1,490 M	t = 1,0 dak
[A] = 1,469 M	t = 2,0 dak

İkinci Deney	
[A] = 3,024 M	t = 0 dak
[A] = 2,935 M	t = 1,0 dak
[A] = 2,852 M	t = 2,0 dak

40. A ⟶ 2 B + C tepkimesinde [A] nın zamanla değişimi şöyledir: $t = 0$ dak. [A] = 0,80 M; 8 dak. 0,60 M; 24 dak, 0,35 M; 40 dak. 0,20 M.

(a) Uygun bir yöntemle tepkime derecesini bulunuz.

(b) Hız sabitinin (k), değeri nedir?

(c) $t = 30$ dakika için B nin oluşma hızı nedir?

41. "A ⟶ ürünler" tepkimesi için üç ayrı deneyde şu veriler elde edilmiştir: $[A]_0 = 1{,}00$ M, $t_{1/2} = 50$ dak; $[A]_0 = 2{,}00$ M, $t_{1/2} = 25$ dak; $[A]_0 = 0{,}50$ M, $t_{1/2} = 100$ dak. Tepkimenin hız eşitliğini yazınız ve k nın değerini bulunuz.

42. Amonyak, yüksek sıcaklıkdaki tungsten tel üzerinde parçalanır. Aşağıda, 1100 °C de, farklı başlangıç NH_3 derişimleri için elde edilen yarılanma ömürleri verilmiştir. $[NH_3]_0 = 0{,}0031$ M, $t_{1/2} = 7{,}6$ dak; 0,0015 M, 3,7 dak; 0,00068 M, 1,7 dak. Tepkimenin **(a)** derecesini, **(b)** hız sabitini bulunuz.

43. Sıfırıncı ve ikinci dereceden tepkimelerde yarılanma ömrü başlangıç derişimine ve hız sabitine bağlıdır. Bunlardan birisinde başlangıç derişimi artarken yarılanma ömrü artar, diğerinde ise azalır. Hangisinde ne olur? Neden bu durum her ikisi için de aynı değildir?

44. Hız sabitleri birbirine eşit olan üç ayrı "A ⟶ ürünler" tepkimesinden, biri sıfırıncı, biri birinci, diğeri ise ikinci derecedendir. **(a)** Sıfırıncı ve birinci; **(b)** sıfırıncı ve ikinci; **(c)** birinci ve ikinci dereceden tepkimelerin yarılanma ömürlerinin aynı olması için, $[A]_0$, başlangıç derişiminin değeri ne olmalıdır?

Çarpışma Kuramı: Eşik Enerjisi

45. Aşağıdakilerin nedenlerini açıklayınız:

(a) Bir tepkimenin hızı, sadece çarpışma frekansı kullanılarak hesaplanamaz.

(b) Bir kimyasal tepkimenin hızı sıcaklıkla anormal derecede artabilir. Oysa aynı koşullarda çarpışma frekansındaki artış çok daha azdır.

(c) Sıcaklık sabit tutulsa bile, katalizör ilavesi tepkime hızında belirgin bir artışa neden olur.

46. Bir $H_2(g)$ ve $O_2(g)$ karışımı, bir kıvılcımla temas ettiğinde son derece ekzotermik ve patlayıcı bir tepkime meydana gelir. Oysa kıvılcım olmadığında herhangi bir tepkime olmaz ve karışım sonsuza kadar öyle kalır.

(a) Bu kimyasal davranışı açıklayınız.

(b) Tepkime niçin kıvılcımın büyüklüğüne bağlı değildir? Açıklayınız.

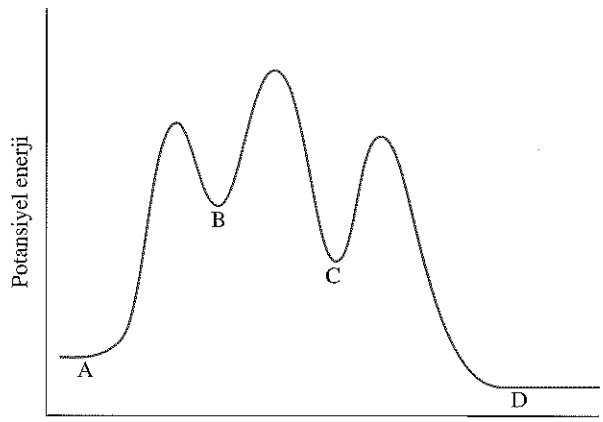
47. A + B ⟷ C + D tersinir tepkimesinde ileri tepkimenin entalpi değişimi +21 kJ/mol, eşik enerjisi 84 kJ/mol dur.

(a) Geri tepkimenin eşik enerjisi nedir?

(b) Tepkimenin enerji grafiğini, Şekil 14-10 da verilen tarzda, çiziniz.

48. Endotermik tepkimelerde entalpi değişimi ile eşik enerjisi arasında ilişki bulunduğu halde, ekzotermik tepkimelerde neden böyle bir ilişki olmadığını grafik çizerek gösteriniz.

49. "A ⟶ D tepkimesi" için aşağıda verilen enerji grafiğinden yararlanarak aşağıdaki soruları yanıtlayınız.



(a) Tepkimede kaç tane ara ürün vardır?

(b) Tepkimede kaç tane geçiş hali vardır?

(c) Tepkimede en hızlı basamak hangisidir?

(d) En küçük hız sabitine sahip tepkime basamağı hangisidir?

(e) Tepkimenin ilk basamağı endotermik midir, ekzotermik mi?

(f) Net tepkime endotermik midir, yoksa ekzotermik mi?

50. "A ⟶ D tepkimesi" için aşağıda (sağda) verilen enerji grafiğinden yararlanarak, aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

(a) Tepkimede kaç tane ara ürün vardır?

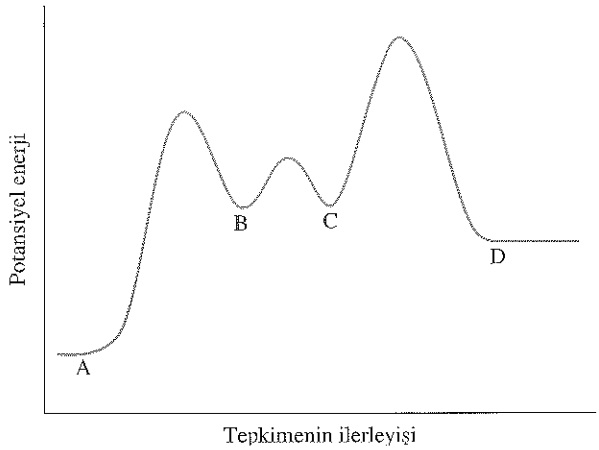
(b) Tepkimede kaç tane geçiş hali vardır?

(c) Tepkimede en hızlı basamak hangisidir?

(d) En küçük hız sabitine sahip tepkime basamağı hangisidir?

(e) Tepkimenin ilk basamağı endotermik midir, ekzotermik mi?

(f) Net tepkime endotermik midir, yoksa ekzotermik mi?



Sıcaklığın Tepkime Hızına Etkisi

51. $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g)$ tepkimesinin aşağıdaki sıcaklıklardaki hız sabitleri belirlenmiştir: 599 K, $k = 5{,}4 \times 10^{-4}\ M^{-1}\ s^{-1}$; 683 K, $k = 2{,}8 \times 10^{-2}\ M^{-1}\ s^{-1}$. Tepkimenin eşik enerjisini hesaplayınız.

52. Alıştırma 51 de verilen tepkime için hangi sıcaklıkta hız sabiti, $k = 5{,}0 \times 10^{-3}\ M^{-1}\ s^{-1}$ olur?

53. Atmosfer kimyası konusundaki bir kitapta, Bütünleyici Örnekte (sayfa 643) anlatılan PAN ın bozunma tepkimesine ilişkin hız sabitleri şu şekilde verilmiştir: 0 °C, $k = 5{,}6 \times 10^{-6}\ s^{-1}$; 10 °C, $k = 3{,}2 \times 10^{-5}\ s^{-1}$; 20 °C, $k = 1{,}6 \times 10^{-4}\ s^{-1}$; 30 °C, $t = 7{,}6 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

(a) ln k nın $1/T$ ye karşı grafiğini çiziniz.

(b) Tepkimenin eşik enerjisi, (E_a), nedir?

(c) Bu bozunma tepkimesinin 40 °C de yarılanma ömrünü hesaplayınız.

54. $C_2H_5I + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + I^-$ tepkimesi etanollü (C_2H_5OH) çözeltide gerçekleşmiş ve şu hız sabitleri bulunmuştur: 15,83 °C, $k = 5{,}03 \times 10^{-5}$; 32,02 °C, $3{,}68 \times 10^{-4}$; 59,75 °C, $6{,}71 \times 10^{-3}$; 90,61 °C, 0,119 $M^{-1}\,s^{-1}$.

(a) E_a değerini grafik yöntemi ile bulunuz.

(b) E_a değerini (14.22) eşitliğinden hesap yoluyla bulunuz.

(c) 100,0 °C de hız sabiti k nın değerini bulunuz.

55. Birinci dereceden "A ⟶ ürünler" tepkimesinin 25 °C deki yarılanma ömrü, 46,2 dakika ve 102 °C deki yarılanma ömrü ise 2,6 dakikadır.

(a) Bu tepkimenin eşik enerjisini hesaplayınız.

(b) Yarılanma ömrü hangi sıcaklıkta 10,0 dakikadır?

56. Birinci dereceden

$$N_2O_5(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

tepkimesi için $t_{1/2}$ değeri 20 °C de 22,5 saat ve 40 °C de 1,5 saattir.

(a) Bu tepkimenin eşik enerjisini hesaplayınız.

(b) Arrhenius sabiti, $A = 2{,}05 \times 10^{13}\ s^{-1}$ olduğuna göre, 30 °C de k nın değerini bulunuz.

57. Tepkime hızlarının, her 10 °C artışta, yaklaşık iki katına çıktığı genel olarak ortaya konulan bir kuraldır (Ancak bu kural çoğu kez doğru değildir).

(a) Bu kuralın geçerli olabilmesi için, oda sıcaklığında gerçekleşen bir tepkimenin eşik enerjisi yaklaşık olarak ne olmalıdır?

(b) Oda sıcaklığında, Şekil 14-10 da grafiği gösterilen tepkime için bu kural geçerli midir? Açıklayınız.

58. Alıştırma 57 deki kurala ilişkin olarak, su buhar basıncının 2,00 atm olduğu bir düdüklü tencerede pişirme işlemi, suyun normal kaynama koşullarına göre ne kadar hızlı olur? *[İpucu:* Çizelge 12.2 ye bakınız.]

Kataliz

59. Aşağıdaki katalizörle ilgili ifadeler, olması gerektiği kadar dikkatli düzenlenmemiştir. Bunlarda ne gibi küçük değişiklikler yapabilirsiniz?

(a) Katalizörler kimyasal tepkimeleri hızlandıran, fakat tepkimede yer almayan maddelerdir.

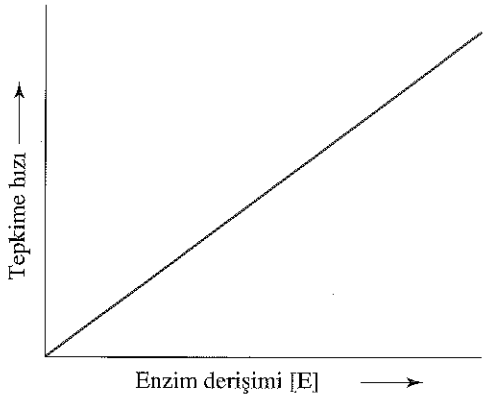
(b) Katalizörün işlevi bir kimyasal tepkimenin eşik enerjisini azaltmaktır.

60. Aşağıda, bir enzim tepkimesinde zamana karşı ölçülen substrat [S] derişimleri, verilmiştir. $t = 0$ dak, $[S] = 1{,}00$ M; 20 dak, 0,90 M; 60 dak, 0,70 M; 100 dak, 0,50 M; 160 dak, 0,20 M. Ölçüm yapılan derişim aralığında, tepkimenin S ye göre derecesi nedir?

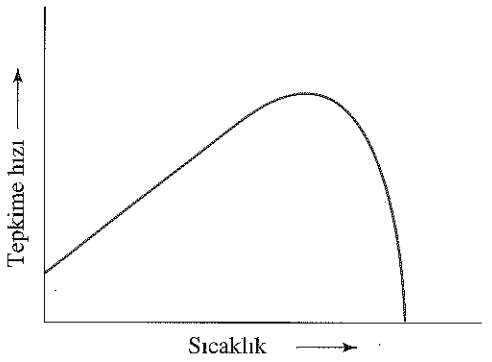
61. Platin metalinin ve enzimlerin katalitik etkinlikleri arasındaki benzerlikler ve farklar nelerdir?

62. Heterojen katalizörün yüzeyinde yer alan bazı gaz fazı tepkimeleri, düşük gaz basınçlarında birinci dereceden, yüksek gaz basınçlarında sıfırıncı derecedendir. Nedenini açıklayınız.

63. Aşağıdaki grafik, enzim derişiminin bir enzim tepkimesi hızına etkisini göstermektedir. Bu grafiği sağlamak için hangi tepkime koşulları gereklidir?



64. Aşağıdaki grafik sıcaklığın enzim aktifliğine etkisini göstermektedir. Bu grafiğin niçin genellikle böyle oluğunu açıklayınız. İnsan enzimleri için, grafikteki maksimum sıcaklığın ne olmasını beklersiniz?



Tepkime Mekanizmaları

65. *Bir tepkime derecesi ile bir basit basamağın moleküler liği* (tek moleküllü, iki moleküllü gibi) arasında bir ilişki var mıdır? Varsa, nedir?

66. Çarpışma kuramına göre, kimyasal tepkimeler moleküllerin çarpışmasıyla meydana gelir. Oysa, *bir* tepkime mekanizmasındaki *tek* moleküllü basit basamakta *tek* molekül ayrışarak ürünlere dönüşür. Burada bir çelişki bulunmadığını gösteriniz.

67. $2\,NO + 2\,H_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$ tepkimesi [NO] türüne göre ikinci dereceden, $[H_2]$ ye göre ise birinci derecedendir. Bu tepkime için *üç basamaklı* bir mekanizma önerilmiştir. Hızlı olan birinci basit basamak sayfa 632' de 14.25 eşitliğiyle verilmiştir. $N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ tepkimesi üçüncü basamağı oluşturur ve bu da hızlıdır. Her üç tepkime basamağında yazıp, mekanizmanın deneysel olarak bulunan tepkime derecesi ile uyumlu olduğunu gösteriniz.

68. $H_2(g)$ ile $I_2(g)$ tepkenlerinin HI(g) vermesi için önerilen mekanizma, $I_2(g)$ ve I(g) nin yer aldığı hızlı ve tersinir bir birinci basamak ve onu izleyen yavaş basamaktan oluşmaktadır. $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g)$ tepkimesi H_2 ve I_2 türlerine göre birinci derecedendir. Bu tepkime için iki basamaklı bir mekanizma öneriniz.

69. $2\,NO + Cl_2 \longrightarrow 2\,NOCl$ tepkimesi için hız yasası $= k\,[NO]^2[Cl_2]$ dir. Bu tepkime için, hızlı ve tersinir bir birinci basamak ve onu izleyen yavaş basamaktan oluşan iki basamaklı bir mekanizma öneriniz.

70. $2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)$ tepkimesi için deneysel olarak saptanan hız yasası şöyledir:

$$\text{hız} = k = \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Bu tepkime için hızlı ve tersinir bir birinci basamak ile yavaş bir ikinci basamaktan oluşan mekanizma öneriniz.

71. Çift sarmallı bir DNA molekülünün oluşum mekanizması aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$(S_1 + S_2) \longrightarrow (S_1 : S_2)^* \qquad \text{(hızlı)}$$
$$(S_1 : S_2) \longrightarrow S_1 : S_2 \qquad \text{(yavaş)}$$

Yukarıdaki denklemlerde S_1 *ve* S_2, 1 ve 2 zincirleri, $(S_1{:}S_2)^*$ ise kararsız sarmalı simgelemektedir. Çift sarmallı bir DNA molekülünün oluşum tepkime hızını yazınız.

72. Propanonun, $(CH_3)_2CO$, bazik ortamda kondensasyonu için aşağıdaki mekanizma verilmiştir.

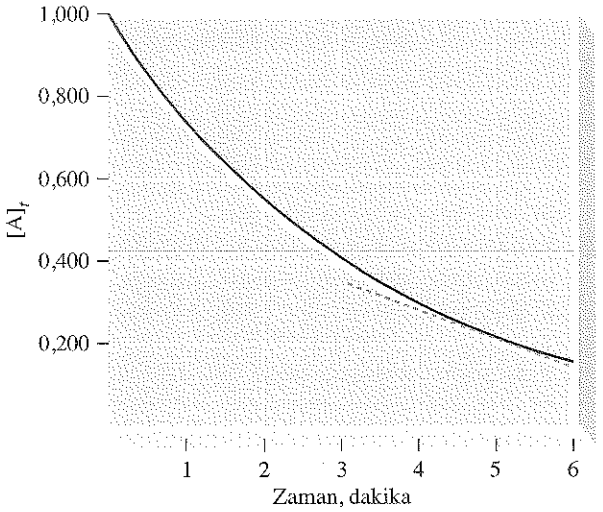
$$(CH_3)_2CO(suda) + OH^- = CH_3C(O)CH_2^-(suda) + H_2O(s)$$
$$CH_3C(O)CH_2^-(suda) + (CH_3)_2CO(suda) \longrightarrow \text{ürün}$$

Kararlı hal yaklaşımını kullanarak ürünün oluşum hızını bulunuz.

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

73. Örnek 14-8 deki tepkimenin, hız sabiti 0,12 dak^{-1} olan birinci dereceden bir tepkime olduğunu varsayınız. A nın başlangıç derişimi $[A]_0 = 1{,}00$ M alınırsa, birinci dereceden tepkimenin [A] ya karşı zaman (t) grafiği, ikinci dereceden bir tepkimenin grafiğini $t = 0$ anından sonra herhangi bir yerde kesermi? $[A]_0 = 2{,}00$ M olursa iki grafik kesişir mi? Eğer grafikler kesişirse kesişme hangi noktada olur?

74. "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesi için, $[A]_t$ nın zamana karşı grafiği aşağıda verilmiştir. Bu grafikteki verileri kullanarak, **(a)**tepkime derecesini; **(b)** hız sabiti, k yi; **(c)** (a) ve (b) deki sonuçlardan, $t = 3{,}5$ dakikadaki tepkime hızını; **(d)** teğetin eğiminden $t = 5$ dakikadaki tepkime hızını; **(e)**tepkimenin başlangıç hızını, saptayınız.



75. H_2O(suda) bozunma tepkimesi (tepkime 14.3) başladıktan tam 300 s sonra, karışımdan 5,00 mL lik bir örnek alınıyor ve 37,1 mL 0,1000 M $KMnO_4$ ile hemen titre ediliyor. 300 üncü saniyedeki $[H_2O_2]$ nedir?

76. Çizelge 14.1 deki her H_2O_2 derişimi için, 5 mL H_2O_2(suda) örneğinin titrasyonunda kullanılacak olan 0,1000 M $KMnO_4$ çözeltisinin hacmini bulunuz. (Alıştırma 75 deki yöntemi kullanınız.) Bulduğunuz $KMnO_4$ hacimlerini zamana karşı grafiğe geçiriniz. Bu grafikten, t= 1400 s deki tepkime hızını bulup, bu hızın Şekil 14-2 deki k= 1400 s de bulunan hıza eşit olduğunu gösteriniz.

77. H_2O_2 bozunma tepkimesinin (tepkime 14.3) başlangıç hızı $1,7 \times 10^{-3}$ M s^{-1} dir. Bu hızın iki dakika süre ile sabit kaldığı varsayılırsa, 175 mL 1,55 M H_2O_2 çözeltisi ile tepkimeye başlandığında, 1 dakika içinde çözeltiden çıkan O_2(g) gazının 24 °C ve 757 mm Hg basınçtaki hacmini hesaplayınız.

78. k nın birimi tepkimelerin toplam derecesine bağlıdır. Herhangi bir dereceden tepkime için derişimi molarite (M), zamanı saniye (s) ve tepkime derecesini d alarak, k nın birimini gösteren genel bir ifade türetiniz.

79. Aşağıdaki tepkimede, hidroksit iyonu mekanizmaya katıldığı halde net tepkimede tüketilmez.

$$OCl^- + I^- \xrightarrow{OH^-} OI^- + Cl^-$$

(a) Aşağıda verilen değerlerden yararlanarak, tepkimenin OCl^-, I^- ve OH^- türlerine göre derecesini saptayınız.

(b) Tepkimenin toplam derecesi nedir?

(c) Bu tepkimenin hız eşitliğini yazınız ve hız sabiti k nın değerini hesaplayınız.

$[OCl^-]$, M	$[I^-]$, M	$[OH^-]$, M	Oluşum hızı OI^-, M s^{-1}
0,0040	0,0020	1,00	$4,8 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0040	1,00	$5,0 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0020	1,00	$2,4 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0020	0,50	$4,6 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0020	0,25	$9,4 \times 10^{-4}$

80. Birinci dereceden NH_2NO_2(suda) $\longrightarrow$ N_2O(g) + H_2O(s) tepkimesinin 15 °C de yarılanma ömrü 123 dakikadır. 165 mL 0,105 M NH_2NO_2 çözeltisi 15 °C de ve 756 mmHg da su üzerinde 50 mL N_2O(g) toplaması için kaç dakika bozunmalıdır? (Suyun 15 °C deki buhar basıncı 12,8 mmHg dır.)

81. Etilen oksidin 690 K deki bozunma tepkimesi zamana göre *toplam* basınç ölçülerek izlenmiş ve aşağıdaki veriler elde edilmiştir. t = 10 dak, P_t = 139,14 mmHg; 20 dak, 151,67 mmHg; 40 dak, 172,65 mmHg; 60 dak, 189,15 mmHg; 100 dak, 212,34 mmHg; 200 dak, 238,66 mmHg; ∞, 249,88 mmHg. Bu verilere göre, $(CH_2)_2O$(g) $\longrightarrow$ CH_4(g) + CO(g) tepkimesinin derecesi nedir?

82. Örnek 14-7 ye göre di-*t*-butil peroksidin (DTBP) bozunma tepkimesinde *toplam* gaz basıncının 2100 mmHg olduğu zamanı bulunuz.

83. "2 A + B $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesine ait veriler aşağıda verilmiştir. Bu tepkimenin A ve B ye göre derecesini bulunuz.

Deney 1, [B]= 1,00 M		Deney 2, [B]= 0,50 M	
Zaman (dakika)	[A], M	Zaman, (dakika)	[A], M
0	$1,000 \times 10^{-3}$	0	$1,000 \times 10^{-3}$
1	$0,951 \times 10^{-3}$	1	$0,975 \times 10^{-3}$
5	$0,779 \times 10^{-3}$	5	$0,883 \times 10^{-3}$
10	$0,607 \times 10^{-3}$	10	$0,779 \times 10^{-3}$
20	$0,368 \times 10^{-3}$	20	$0,607 \times 10^{-3}$

84. Aşağıdaki mekanizmanın, Alıştırma 79'daki iyodür-hipoklorit tepkimesi için belirlenen hız yasası ile uyumlu olduğunu gösteriniz.

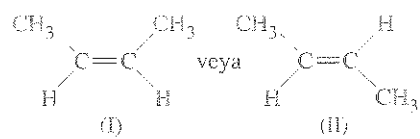
$$\text{Hızlı:} \quad OCl^- + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HOCl + OH^-$$

$$\text{Yavaş:} \quad I^- + HOCl \xrightarrow{k_2} HOI + Cl^-$$

$$\text{Hızlı:} \quad HOI + OH^- \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H_2O + OI^-$$

85. Karbon-karbon üçlü bağı içeren bir bileşiğin hidrojenlenme tepkimesinde, aşağıdaki örnekte görüldüğü gibi, iki ürünün oluşması mümkündür.

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + H_2 \longrightarrow$$



Oluşan ürünlerin miktarları uygun bir katalizör kullanılarak kontrol edilebilir. *Heterojen* bir katalizör olan Lindlar katalizörü kullanıldığında bu ürünlerden sadece bir tanesi oluşur. Sizce oluşan bu ürün hangisidir, ürün I mi, yoksa ürün II mi? Nedenlerini açıklayınız. Tepkimenin nasıl oluştuğunu şematik olarak gösteriniz.

86. Sulu çözeltide gözlenen hız yasası: hız=$k[Hg_2^{2+}][Tl^{3+}]/[Hg^{2+}]$ olan $Hg_2^{2+} + Tl^{3+} \longrightarrow 2\,Hg^{2+} + Tl^{+}$ tepkimesi için en mantıklı mekanizmayı yazınız.

87. Klorun kloroform ile tepkimesi için aşağıdaki üç basamaklı mekanizma önerilmiştir.

(1) $Cl_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,Cl(g)$

(2) $Cl(g) + CHCl_3(g) \xrightarrow{k_2} HCl(g) + CCl_3(g)$

(3) $CCl_3(g) + Cl(g) \xrightarrow{k_3} CCl_4(g)$

Bu basamaklar için hız sabitlerinin sayısal değerleri şunlardır: $k_1 = 4{,}8 \times 10^3$; $k_{-1} = 3{,}6 \times 10^3$; $k_2 = 1{,}3 \times 10^{-2}$; $k_3 = 2{,}7 \times 10^2$. Net tepkime için hız yasasını ve k nın değerini bulunuz.

88. "A $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesi üçüncü dereceden olduğuna göre; integrali alınmış hız yasasını yazıp, yarılanma ömrü için bir ifade elde ediniz.

89. "A + B $\longrightarrow$ ürünler" tepkimesi A ya ve B ye göre birinci, toplam olarak da ikinci derecedendir. Tepkenlerin başlangıç derişimleri $[A]_0$ ve $[B]_0$ ve t zamandaki azalma x olarak gösterilirse, yani $[A]_t = [A]_0 - x$ ve $[B]_t = [B]_0 - x$ olursa, bu tepkimenin integrali alınmış hız yasasının aşağıdaki gibi yazılabileceğini gösteriniz.

$$\ln\frac{[A]_0 \times [B]_t}{[B]_0 \times [A]_t} = ([B]_0 - [A]_0) \times kt$$

90. $2\,CO(g) \longrightarrow CO_2(g) + C(k)$

tepkimesinin hızı, tepkime kabına CO(g) enjekte edip sabit hacimde toplam basınç ölçülerek araştırılmıştır.

P_{toplam}(Torr)	Zaman (s)
250	0
238	398
224	1002
210	1801

Tepkimenin hız sabiti nedir?

91. 950 K de fosfinin bozunma tepkimesinin kinetiği, tepkime kabına $PH_3(g)$ enjekte edilip sabit hacimde toplam basınç ölçülerek incelenmiştir.

$$4\,PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6\,H_2(g)$$

P_{toplam}(Torr)	Zaman (s)
100	0
150	40
167	80
172	120

Bu tepkimenin hız sabiti nedir?

92. Enzim tepkimelerinin hızı bir inhibitör (I) kullanarak yavaşlatılabilir. İnhibitör aşağıda gösterildiği gibi enzim ile hızlı bir denge tepkimesine girer.

$$E + I \rightleftharpoons EI$$

Yukarıdaki basamağı sayfa 641 deki enzim katalizi mekanizmasına ekleyerek, inhibitör derişiminin $[I_0]$, enzim tepkime hızına etkisini bulunuz.

93. 15.36 eşitliğinin her iki tarafının tersini alarak $1/V$ için bir ifade elde ediniz. Bu ifadeyi kullanarak Michaelis–Menten sabiti, K_M ve k_2 değerini bulabilmek için bir yöntem öneriniz.

94. Hidrojen bromürün (HBr) yükseltgenme tepkimesi için aşağıdaki mekanizmanın geçerliliğini öğrenmek istiyorsunuz.

$$HBr + O_2 \xrightarrow{k_1} HOOBr$$
$$HOOBr + HBr \xrightarrow{k_2} 2\,HOBr$$
$$HOBr + HBr \xrightarrow{k_3} H_2O + Br_2$$

Tepkime hızı HBr ve O_2 ye göre birinci dereceden olup, ürünler arasında HOBr ye rastlanmamaktadır. Buna göre,

(a) Yukarıdaki mekanizma doğru ise, hız belirleyen basamak hangisidir?

(b) Yukarıdaki gözlemlerden, önerilen mekanizmanın geçerli olduğunu ispat edebilir misiniz?

(c) Yine yukarıdaki gözlemlerden önerilen mekanizmanın geçersiz olduğunu ispat edebilir misiniz?

95. Azot monoksidin bozunması aşağıdaki iki paralel tepkime uyarınca gerçekleşir.

$$NO(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad k_1 = 25{,}7\ s^{-1}$$

$$NO(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2O(g) + \frac{1}{4}O_2(g) \qquad k_2 = 18{,}2\ s^{-1}$$

(a) Bu tepkimelerin derecesi nedir?

(b) Hangi tepkime daha yavaştır?

(c) NO(g) başlangıç derişimi 2,0 M olduğunda, tepkimenin başlamasından 0,1 saniye sonra $N_2(g)$ derişimi ne olur?

(d) NO(g) başlangıç derişimi 4,0 M olduğunda, tepkimenin başlamasından 0,025 saniye sonra $N_2O(g)$ derişimi ne olur?

Özellikli Sorular

96. Benzendiazonyum klorür suda birinci dereceden bir tepkime ile bozunarak $N_2(g)$ ve monoklorbenzen oluşturur.

$$C_6H_5N_2Cl \longrightarrow C_6H_5Cl + N_2(g)$$

Bu tepkime, oluşan N_2 gazı hacminin zamana karşı ölçülmesiyle izlenebilir. 0,071 M çözeltinin 50 °C de bozunmasından aşağıdaki veriler elde edilmiştir. ($t = \infty$, tepkimenin sonlandığı zamandır.)

Zaman, dak	$N_2(g)$, mL	Zaman, dak	$N_2(g)$, mL
0	0	18	41,3
3	10,8	21	44,3
6	19,3	24	46,5
9	26,3	27	48,4
12	32,4	30	50,4
15	37,3	∞	58,3

(a) Yukarıdaki bilgilerden yararlanarak bir sütunda zaman (t) diğerinde $[C_6H_5N_2Cl]$ değerlerini içeren iki sütundan oluşan bir çizelge oluşturunuz.

(b) Çizelge 14.2 ye benzeyen ve zaman aralığı, $\Delta t = 3$ dak olan bir çizelge oluşturunuz.

(c) Şekil 14-2 deki gibi, zamana karşı $N_2(g)$ oluşumunu ve $C_6H_5N_2Cl$ tükenmesini gösteren grafikler çiziniz.

(d) (c) de çizdiğiniz grafikten, $t = 21$ dakikada tepkime hızını bulup, deneysel hız için verilen $1{,}1 \times 10^{-3}$ M dak^{-1} değeri ile karşılaştırınız.

(e) Tepkimenin başlangıç hızını bulunuz.

(f) $C_6H_5N_2Cl$ bileşiğinin birinci dereceden bozunma tepkimesi için hız yasasını yazınız. (d) ve (e) de elde ettiğiniz hızlardan k değerini hesaplayınız.

(g) Tepkimenin $t_{1/2}$ değerini, hem hız verilerinin grafiğinden hem de hesaplama ile bulunuz.

(h) Hangi anda, $C_6H_5N_2Cl$ örneğinin dörtte üçü bozunmuş olur?

(i) $\ln[C_6H_5N_2Cl]$ değerlerini zamana karşı grafiğe geçirip tepkimenin gerçekten birinci dereceden olduğunu gösteriniz.

(j) (i) deki grafiğin eğiminden k yı bulunuz.

97. Hedefimiz peroksidisülfat ile iyodür arasındaki tepkime kinetiğini incelemektir.

(a) $S_2O_8^{2-}(suda) + 3\,I^-(suda) \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(suda) + I_3^-(suda)$

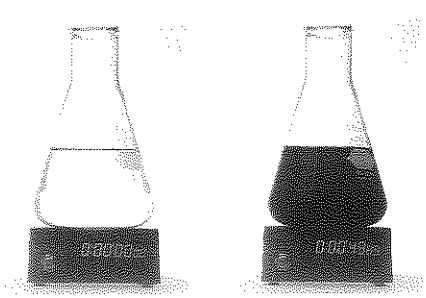
(a) da oluşan I_3^- iyonu gerçekte iyot (I_2) ile iyodürden (I^-) oluşmuş bir kompleks iyondur. Tepkime karışımında bulunan tiyosülfat iyonu ($S_2O_3^{2-}$) ise I_3^- oluşur oluşmaz onunla tepkimeye girer.

(b) $2\,S_2O_3^{2-}(suda) + I_3^-(suda) \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 3\,I^-(suda)$

Başlangıçtaki tiyosülfat iyonlarının tümü tepkime (b) de tüketildikten sonra, $I_3^-(suda)$ ile ortamdaki nişasta arasında bir üçüncü tepkime olur.

(c) $I_3^-(suda)$ + nişasta $\longrightarrow$ mavi kompleks

Tepkime (a) nın hızı ile mavi nişasta–iyot kompleksinin oluşması için gereken zaman arasında ters bir bağıntı vardır. Başka bir deyişle, (a) tepkimesinin hızı arttıkça, (b) de tiyosülfat iyonunun tükenme hızı artar ve (c) tepkimesinde mavi renk daha kısa sürede oluşur. Bu sayfanın sol alt köşesinde verilen fotoğraflardan bir tanesinde, renksiz başlangıç karışımı için $t = 0$ a ayarlanmış bir kronometre, diğerinde de mavi kompleksin oluştuğu anda, 49,89 saniye sonraki kronometre gösterilmiştir. Çizelge I ve II de ise bu çalışma için öğrencilerin elde ettiği gerçek veriler bulunmaktadır.



ÇİZELGE I

24 °C de tepkime koşulları: Aşağıdaki çizelgede yer alan 25,0 mL $(NH_4)_2S_2O_8$(suda) ve 25,0 mL KI(suda) ile çizelgede gösterilmeyen 10,0 mL 0,01 M $Na_2S_2O_3$(suda) ve 5,0 mL nişasta çözeltileri karıştırılır. Nişasta–iyot kompleksinin ilk oluştuğu süre kaydedilir.

	Başlangıç Derişimleri, M		
Deney	$(NH_4)_2S_2O_8$	KI	Zaman, s
1	0,20	0,20	21
2	0,10	0,20	42
3	0,050	0,20	81
4	0,20	0,10	42
5	0,20	0,050	79

ÇİZELGE II

Tepkime koşulları: Çizelge I deki Deney 4 için, ancak aşağıdaki sıcaklıklarda.

Deney	Sıcaklık, °C	Zaman, s
6	3	189
7	13	88
8	24	42
9	33	21

(a) Çizelge I deki verileri kullanarak tepkime (a) nın $S_2O_8^{2-}$ ve I^- ye göre derecesini belirleyiniz. Tepkimenin toplam derecesi nedir? [*İpucu:* Mavi kompleksin oluşumu için gereken süreler ile tepkime hızları arasındaki bağıntı nedir?]

(b) Deney 1 de tepkimenin başlangıç hızını M s^{-1} cinsinden hesaplayınız. [*İpucu:* Tepkime (a), (b) ve (c) nin stokiyometrisini ve çözeltiler karıştırıldığında meydana gelen seyrelmeleri dikkate alınız.]

(c) Deney 1 ve 2 ye göre hız sabiti, k nın değerini hesaplayınız.

(d) Çizelge II deki dört farklı sıcaklık için hız sabiti, k nın değerini hesaplayınız.

(e) Peroksidisülfat–iyodür iyonu tepkimesinin, eşik enerjisini (E_a) hesaplayınız.

(f) Tepkime (a) için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir. Birinci basamak yavaş, diğerleri hızlıdır.

$$I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow IS_2O_8^{3-}$$
$$IS_2O_8^{3-} \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + I^+$$
$$I^+ + I^- \longrightarrow I_2$$
$$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$$

Bu mekanizmanın tepkime (a) nın stokiyometrisi ve hız yasası ile uyumlu olduğunu gösteriniz. Neden birinci basamağın diğerlerinden daha yavaş olması beklenir? Açıklayınız.

Kendi Kendini Deneme Soruları

98. Aşağıdaki terim ve simgeleri kendi sözcüklerinizle tanımlayınız ya da açıklayınız. **(a)** $[A]_0$; **(b)** k; **(c)** $t_{1/2}$; **(d)** sıfırıncı dereceden tepkime; **(e)** katalizör.

99. Aşağıdaki kavram, olgu ve yöntemleri kısaca açıklayınız. **(a)** başlangıç hızları yöntemi; **(b)** etkinleşmiş kompleks; **(c)** tepkime mekanizması; **(d)** heterojen kataliz; **(e)** hız belirleyen basamak.

100. Aşağıda verilen terimler arasındaki önemli farklılıkları belirtiniz. **(a)** birinci ve ikinci dereceden tepkimeler; **(b)** hız yasası ve integrali alınmış hız yasası; **(c)** eşik enerjisi ve tepkime entalpisi; **(d)** basit süreç ve net tepkime; **(e)** enzim ve substrat.

101. 2 A + B ⟶ C tepkimesinde hız eşitliği, hız = k[A][B] olup, bu tepkime için aşağıdakilerden hangisi doğrudur? **(a)** k nın birimi s^{-1}; **(b)** $t_{1/2}$ = sabit; **(c)** k nın değeri [A] ve [B] ye bağlı değil; **(d)** C nin oluşum hızı, A nın tükenme hızının iki katı.

102. Birinci dereceden "A ⟶ ürünler" tepkimesinin yarılanma ömrü 75 s olduğuna göre, bu tepkime ile ilgili aşağıdakilerden hangi iki sonuç doğrudur? **(a)** tepkime 150 s sonra tamamlanır; **(b)** 150 s sonra kalan M miktarı, 75 s sonunda kalanın yarısıdır; **(c)** her 75 s sonunda tükenen A miktarı aynıdır; **(d)** tepkimenin ilk 37,5 saniyesinde A nın başlangıç miktarının 1/4 ü tükenir; **(e)** A nın başlangıç miktarı 2 katına çıkarıldığında A aynı miktarda tükenir; **(f)** 150 s de A nın tükenen miktarı 75 s'de tükenenin 2 katıdır.

103. Birince dereceden "A ⟶ ürünler" tepkimesinin yarılanma ömrü 13,9 dakika olup, [A] = 0,40 M iken tepkime hızı **(a)** 0,020 mol L^{-1} dak^{-1}; **(b)** 5,0 × 10^{-2} mol L^{-1} dak^{-1}; **(c)** 8,0 mol L^{-1} dak^{-1}; **(d)** 0,125 mol L^{-1} dak^{-1} dır, şıklarından hangisi doğrudur?

104. "A ⟶ ürünler" tepkimesi ikinci dereceden bir tepkimedir. $[A]_0$ = 0,50 M olduğunda A nın başlangıç bozunma hızı **(a)** farklı $[A]_0$ değerlerine ait başlangıç hızları ile aynıdır; **(b)** $[A]_0$ = 1,00 M için bulunan hızın yarısına eşittir; **(c)** $[A]_0$ = 0,10 M iken bulunan hızın beş katıdır; **(d)** $[A]_0$ = 0,25 M iken bulunan hızın dört katıdır, şıklarından hangisi doğrudur?

105. Genel olarak bir kimyasal tepkimenin hızı, sıcaklıktaki çok küçük bir yükselmede bile hızla artar. Bunun nedeni **(a)** çarpışma frekansı artar; **(b)** çok yüksek kinetik enerjiye sahip tepken oranı artar; **(c)** eşik enerji artar; **(d)** tepken moleküllerinin ortalama kinetik enerjisi artar, ifadelerinden hangisidir?

106. A + B ⟶ 2C tepkimesi tek basamaklı olup, iki moleküllü basit süreç üzerinden yürür. **(a)** $t_{1/2}$ = 0,693/k; **(b)** C nin oluşum hızı = –A nın tükenme hızı; **(c)** tepkime hızı = k[A][B]; **(d)** $\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$ ifadelerinden hangisi geçerlidir?

107. Bir A bileşiğinin birinci dereceden bozunma tepkimesi için şu veriler bulunmaktadır: t = 0 s, [A] = 0,88 M; t = 50 s, [A] = 0,62M; t = 100 s, [A] = 0,44 M; t = 150 s, [A] = 0,31 M. Buna göre, t = 100 s deki anlık bozunma hızını hesaplayın.

108. Bir tepkime 30 dakika sonra %50 oranında tamamlanıyor. **(a)** Bu tepkime birinci dereceden ise, **(b)** tepkime sıfırıncı dereceden ise, başlangıçtan ne kadar süre sonra %75 oranında tamamlanır?

109. "A ⟶ ürünler" tepkimesi için aşağıdaki kinetik veriler toplanmıştır: t = 0 s, [A] = 2,00 M; 500 s, 1,00 M; 1500 s, 0,50 M; 3500 s, 0,25 M. *Ayrıntılı hesaplamalar yapmaksızın*, bu tepkimenin derecesini bulunuz ve kullandığınız yöntemi irdeleyiniz.

110. "A ⟶ ürünler" tepkimesi için aşağıdaki değerler verilmiştir.

Deney 1		Deney 2	
[A] = 1,204 M	t = 0 dakika	[A] = 2,408 M	t = 0 dakika
[A] = 1,180 M	t = 1,0 dakika	[A] = ?	t = 1,0 dakika
[A] = 0,602 M	t = 35 dakika	[A] = ?	t = 30 dakika

(a) 1. deneydeki verilerden tepkimenin başlangıç hızını hesaplayınız.

(b) 2. deneydeki tepkime ikinci dereceden ise, t=1,0 dakikada [A] nın değeri ne olur?

(c) 2. deneydeki tepkime birinci dereceden ise, t = 30 dakikada [A] nın değeri ne olur?

111. A + 2 B ⟶ C + D tepkimesi için hız yasası, tepkime hızı = k[A][B] şeklindedir.

(a) Aşağıdaki mekanizmanın, net tepkimenin stokiyometrisine ve hız yasasına uygun olduğunu gösteriniz.

$$A + B \longrightarrow I \quad \text{(yavaş)}$$
$$I + B \longrightarrow C + D \quad \text{(hızlı)}$$

(b) Aşağıdaki mekanizmanın, net tepkimenin stokiyometrisine uygun olduğunu fakat hız yasasına uygun *olmadığını* gösteriniz.

$$2\,B \underset{k_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B_2 \quad \text{(hızlı)}$$
$$A + B_2 \xrightarrow{k_2} C + D \quad \text{(yavaş)}$$

112. Eğer tepken derişiminin zamana karşı grafiği doğrusal değilse, ancak her 10 saniyelik zaman diliminde tepken derişimi %50 oranında azalıyorsa, tepkime derecesi aşağıdakilerden hangisidir? **(a)** sıfırıncı dereceden; **(b)** birinci dereceden; **(c)** ikinci dereceden; **(d)** üçüncü derecedendir.

113. Eğer tepken derişiminin zamana karşı grafiği doğrusal ise tepkime derecesi aşağıdakilerden hangisidir? **(a)** sıfırıncı dereceden; **(b)** birinci dereceden; **(c)** ikinci dereceden; **(d)** üçüncü derecedendir.

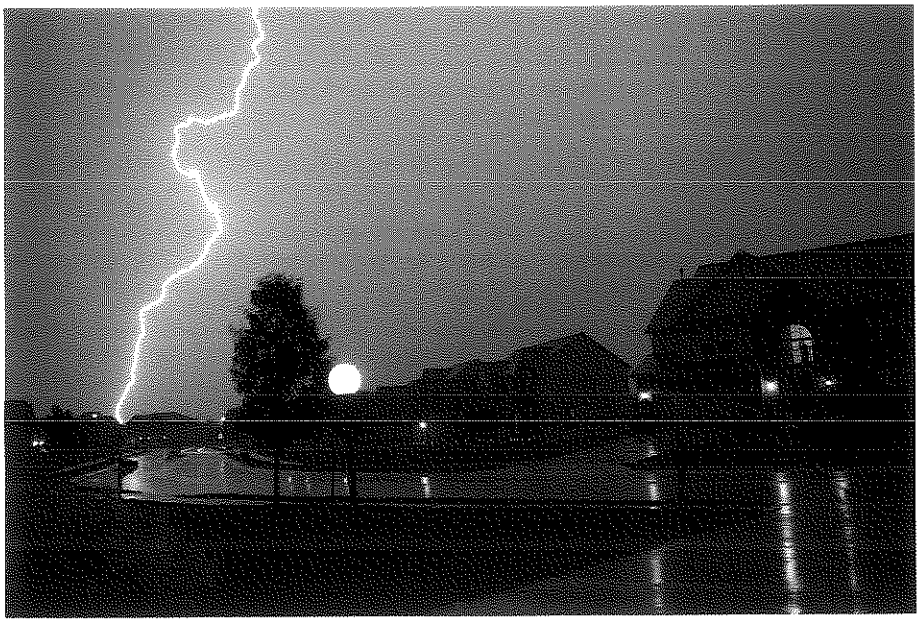
114. Verilen bir tepkimede sıcaklık iki katına çıktığında, tepkime hızı **(a)** 2; **(b)** 0,61; **(c)** 2,7; **(d)** 1,6 kat artar ifadelerinden hangisi doğrudur?

115. Amonyağın 2 $NH_3(g)$ ⟶ $N_2(g)$ + 3 $H_2(g)$ şeklindeki, kızdırılmış platin metali üzerindeki, bozunma tepkimesi birinci-dereceden tepkimeye bir örnektir. Eğer amonyak derişimi iki katına çıkarsa tepkime hızı **(a)** sıfır olur; **(b)** iki katına çıkar; **(c)** değişmez; **(d)** üssel olarak artar ifadelerinden hangisi doğrudur?

116. Ek E de verilen yöntemi kullanarak, Kesim 14-8 ve 14-9 daki kavramları gösteren bir kavram haritası oluşturunuz.

15

Kimyasal Dengenin İlkeleri



Resimde görülen yıldırım düşmesi sırasında gerçekleşen doğal bir tepkime; $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ tepkimesidir. Normalde, bu tersinir tepkimede belirgin ölçüde bir ileri tepkime oluşmasa da, yıldırım düşmesi sırasında oluşan yüksek sıcaklık, ileri tepkimenin gerçekleşmesini sağlar. Yüksek sıcaklıklardaki dengede, $N_2(g)$ ve $O_2(g)$ den NO(g) e doğru ölçülebilir miktarda bir dönüşüm gerçekleşir. Biz bu bölümde tersinir bir tepkimede denge koşulunu ve dengeyi etkileyen etkenleri inceleyeceğiz.

İÇİNDEKİLER

15-1 Dinamik Denge
15-3 Denge Sabiti Eşitliği
15-3 Denge Sabitlerini İçeren Bağıntılar
15-4 Denge Sabiti Büyüklüğü
15-5 Tepkime Oranı, Q: Net Tepkime Yönünün Belirlenmesi
15-6 Dengeye Etki Eden Etkenler: Le Châtelier İlkesi
15-7 Denge Hesaplamaları: Bazı Açıklayıcı Örnekler

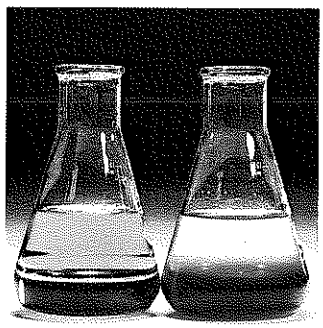
Buraya kadar, tek yönlü tepkimeler ve bu tepkimelere ait ürünlerinin hesaplanmasını mümkün kılan stokiyometrik kavramlar üzerinde durduk. Bazen hem ileri, hem de geriye doğru yürüyen *tersinir tepkime*lerle de zaman zaman karşılaştık. Bu bölümde bu tür tepkimeleri ayrıntılı ve sistematik bir biçimde ele alacağız.

Bu bölümde üzerinde durmak istediğimiz temel konu, tepkime hızlarının eşit olduğu, ileriye ve geriye doğru yürüyen denge koşullarının incelenmesidir. Dengeden söz ederken başlıca aracımız, denge sabiti olacaktır. Denge sabitine ilişkin bazı anahtar bağıntıları gördükten sonra, denge koşulları hakkında nitel öngörülerde bulunacağız. Daha sonrada çeşitli denge hesaplamalarını yapacağız. Bu ve bundan sonraki bölümlerde de görüleceğimiz gibi, denge koşulları çoğu doğal olaylarda rol oynamakta ve endüstride bir çok kimyasal maddenin üretim yöntemleri üzerinde etkili olmaktadır.

15-1 Dinamik Denge

Konuya üç fiziksel ve bir kimyasal olayı açıklayarak başlayalım. Bunlar, iki zıt işlemin eşit hızla gerçekleştiği **dengedeki** bir sistemde neler olacağını anlamamızda bize yardımcı olacaktır.

1. Bir sıvı kapalı bir kapta buharlaştığında, bir süre sonra buhar molekülleri, sıvı moleküllerinin buharlaşmasına eşit hızda sıvı hale yoğunlaşırlar. Bu durumda moleküllerin sıvı ve buhar arasındaki bu ileri ve geri hareketleri (*dinamik* bir işlem) devam ederken, sıvı üzerindeki buhar basıncı sabit kalır. *Bir sıvının buhar basıncı, denge konumundan kaynaklanan bir özelliktir.*
2. Bir çözücüye katı bir çözünen ilave edildiğinde, belli bir süre sonra katının çözünme hızı ile çözünen katının kristallenme yada çökelme hızı eşitlenebilir, yani çözelti doygun hale gelir. Çözünen katı tanecikler, doygun çözelti ile çözünmemiş katı arasında ileri-geri geçişlerini sürdürseler de, çözünen katının derişimi sabit kalır. *Çözünen bir katının çözünürlüğü, denge konumundan kaynaklanan bir özelliktir.*
3. İyodun(I_2) sudaki çözeltisi saf karbon tetraklorürle,CCl_4(s), çalkalandığında, I_2 molekülleri CCl_4 fazına doğru hareket ederler. CCl_4 deki I_2 derişimi arttıkça, I_2 un su fazına dönme hızı önem kazanır. I_2 moleküllerinin iki sıvı faz arasındaki geçiş hızları eşitlendiğinde —dinamik denge hali— iyodun her iki fazdaki derişimi sabit kalır. Bu durumda CCl_4 deki I_2 derişimi, sudakinden yaklaşık 85 kat daha fazladır (Şekil 15-1). Çözünen bir katının birbiriyle karışmayan iki çözücüdeki derişimlerinin oranına dağılma katsayısı denir. *Bir katının birbiriyle karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını gösteren dağılma katsayısı, denge konumundan kaynaklanan bir özelliktir.*
4. Gaz halindeki fosfor pentaklorür ısıtıldığında, fosfor triklorür ve klora ayrışır: $PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$. 250 °C sıcaklıktaki kapalı bir kapta bulunan ve başlangıçtaki basıncı 1 atm olan PCl_5(g) ü göz önüne alalım. Kabın içindeki gazın basıncı başlangıçta hızla, ardından daha yavaş bir şekilde artarak, maksimum değerine ulaşır ve 1,7 atm de sabit kalır. Bir mol PCl_5(g) ün ayrışmasıyla iki mol gaz oluştuğuna göre, tepkime tek yönlü yürümüş olsaydı, basıncın 2,0 atm olması beklenirdi. Buradan çıkarak; *$PCl_5(g)$ ün ayrışmasının denge konumuna ulaşmış tersinir bir tepkime* olduğu sonucuna varırız.



(a) (b)

▲ ŞEKİL 15-1
Fiziksel bir işlemde dinamik denge
(a) I_2 un sudaki sarı-kahverengi doymuş çözeltisi (üst faz) ve renksiz CCl_4(s) (alt faz) birbiriyle temas halindedir. **(b)** I_2 molekülleri, H_2O ile CCl_4 arasında dağılır. Dengeye ulaşıldığında, CCl_4 deki [I_2] (menekşe renkli, alt faz) sudakinin (renksiz, üst faz) yaklaşık 85 katıdır.

Yukarıda tanımlanan ilk üç durumdaki özellikler —buhar basıncı, çözünürlük ve dağılma katsayısı— fiziksel dengeler için örnek oluştururken, dördüncü durum, kimyasal bir denge için örnektir. Dört olayın tümü, bir sonraki kesimde açıklanacak olan ve *denge sabiti* olarak bilinen genel niceliksel özellik yoluyla tanımlanır.

15-1 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki kimyasal eşitliklerden her birini fiziksel ya da kimyasal bir denge eşitliği olarak tanımlayınız: **(a)** $CaCO_3(k) \rightleftharpoons Ca^{2+}(suda) + CO_3^{2-}(suda)$; **(b)** $I_2(k) \rightleftharpoons I_2(g)$; **(c)** $Fe(k) + 4\,H_2O(s) \rightleftharpoons Fe_3O_4(k) + 4\,H_2(g)$.

15-2 Denge Sabiti Eşitliği

Bakır (II) ve kalay (II) nin, sulu çözeltideki yükseltgenme-indirgenme tepkimesi, tersinir bir tepkimedir; yani, bakır (I) ve kalay (IV) oluşurken,

$$2Cu^{2+}(suda) + Sn^{2+}(suda) \longrightarrow 2Cu^{+}(suda) + Sn^{4+}(suda) \qquad (15.1)$$

eş zamanlı olarak, çözeltideki bakır (I) ve kalay (IV) iyonları, bakır (II) ve kalay (II) iyonlarını oluşturmak üzere tepkimeye girerler.

$$2Cu^{+}(suda) + Sn^{4+}(suda) \longrightarrow 2Cu^{2+}(suda) + Sn^{2+}(suda) \qquad (5.2)$$

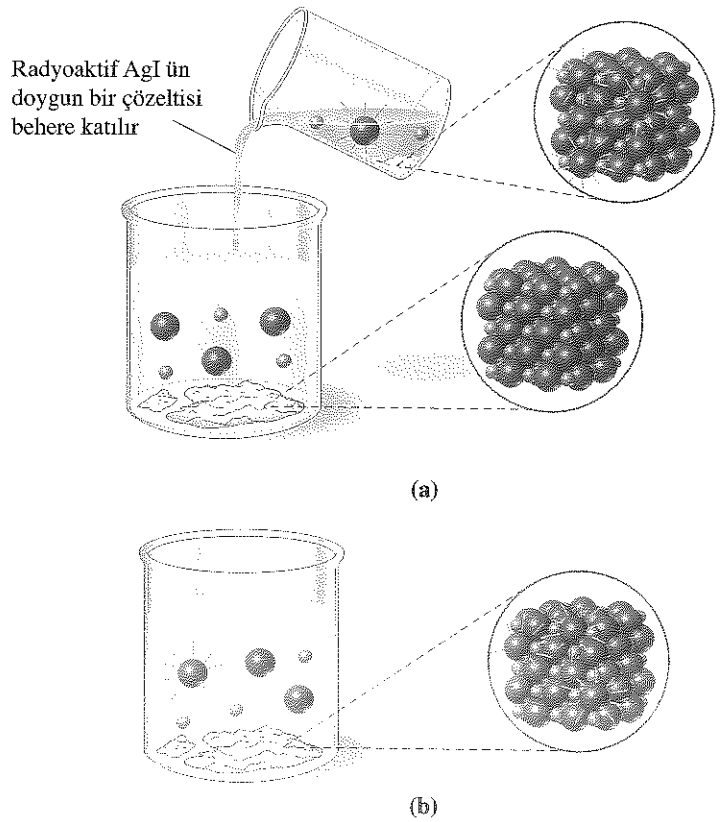
15-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Bir dengenin dinamik olduğunu, yani dengeye ulaştıktan sonra bile ileri ve geri yöndeki tepkimelerin devam ettiğini nasıl anlayabiliriz?

AgI (k) ile doygun çözeltisinin bir denge karışımı oluşturduğunu varsayalım.

$$AgI(k) \rightleftharpoons Ag^{+}(suda) + I^{-}(suda)$$

Şimdi bu karışıma, Şekil 15-2 de gösterildiği gibi, bir miktar radyoaktif iyot-131 içeren AgI ün doygun çözeltisini ekleyelim. Eğer dengede ileri ve geri yöndeki işlemler durmuş ise, yalnız çözeltide radyoaktiflik izlenecektir. Oysa, çözelti ile etkileşim halinde olan katıda da radyoaktiflik gözleriz. Öyleyse, zamanla, radyoaktif madde, doygun çözelti ile çözünmemiş katı madde arasında dağılmaktadır. Bu olay, bir miktar katı maddenin sürekli olarak çözündüğünü ve çözünmüş olan maddenin de çökeldiğini ortaya koymaktadır. Denge hali *dinamik* bir durumdur.



▲ ŞEKİL 15-2
Dinamik dengenin gösterimi
(a) AgI ün doygun çözeltisine, radyoaktif AgI ün doygun bir çözeltisi eklenir. **(b)** Radyoaktif iyodür iyonları hem bütün çözeltiye hem de katı AgI e dağılır. Bu da dinamik bir dengenin varlığını gösterir.

▶ Tanecikler arasındaki etkileşimlerden dolayı, bir maddenin "etkin" ya da "aktif" derişimi (aktiflik), genellikle stokiyometrik derişimden farklıdır (bakınız sayfa 587). Aktiflik katsayısı, γ, tanecikler arası etkileşimin bir ölçüsüdür.

Burada sadece birkaç önemli noktayı özetleyeceğiz. Çözeltideki bir madde için, aktiflik, $\gamma[X]/c^o$ şeklindeki birimsiz bir orana eşittir. Burada, γ, *aktiflik katsayısı* iken, [X], belirli bir derişim değerini gösterir, c^o ise; referans olarak seçilen halin derişimine karşılık gelir. Çözeltideki bir madde için referans hal olarak genel seçimimiz, derişimin litrede bir mol (1 mol L^{-1}) olduğu haldir. Gazlar için, aktiflik, $\gamma P/P^o$ ile gösterilen birimsiz bir orana eşittir. Burada P, belirli bir kısmi basıncı, P^o ise, referans haldeki kısmi basıncı gösterir. Referans hal için genel seçimimiz P^o değerinin 1 bar (aslında 1 atm e eşit) olmasıdır. Saf katıların ve saf sıvıların aktiflikleri genellikle 1 olarak kabul edilir.

Denge sabitleri neden aktifliklere dayanmaktadır? Gazların ideal gaz yasasına (Kesim 6-9) uymadığı ya da çözeltilerin ideal davranıştan saptığı koşullarda, (Kesim 13-3) denge sabiti toplam derişim ya da basınca bağlı olarak değişir. Bu sorun aktifliklerin kullanımıyla çözülebilir. Kesim 13-9 da öğrendiğimiz gibi, aktiflikler "etkin" ya da "aktif" derişimlerdir. Bu metinde genellikle sistemlerin ideal olduğunu kabul edeceğiz ve böylelikle aktiflikler yerine, derişimlerin ya da kısmi basınçların sayısal değerlerini kullanabileceğiz. Kitabın ilerleyen bölümlerinde denge ve termodinamik nicelikler arasındaki ilişkileri inceleyeceğiz.

(15.4) eşitliğini, maddelerin aktifliklerini kullanarak yeniden yazacak olursak, aşağıdaki eşitliği elde ederiz:

$$K = \frac{a^2_{Cu^+} a_{Sn^{4+}}}{a^2_{Cu^{2+}} a_{Sn^{2+}}} = 1{,}48 \qquad \textbf{(15.5)}$$

Aktiflikler kullanılarak ifade edilen bir denge sabiti ile, buna karşılık gelen ve derişimler cinsinden ifade edilen denge sabiti arasındaki ilişkiyi kavramak amacıyla, denge derişimi için; [ ], referans halin derişimi için ise; c^o simgesini kullanarak, her bir tür için aktiflikleri yazmakla işe başlarız.

$$a_{Cu^+} = \frac{\gamma_{Cu^+}[Cu^+]}{c^\circ}; \qquad a_{Sn^{4+}} = \frac{\gamma_{Sn^{4+}}[Sn^{4+}]}{c^\circ}$$

$$a_{Cu^{2+}} = \frac{\gamma_{Cu^{2+}}[Cu^{2+}]}{c^\circ}; \qquad a_{Sn^{2+}} = \frac{\gamma_{Sn^{2+}}[Sn^{2+}]}{c^\circ}$$

Daha sonra $c^o = 1$ mol L^{-1} değerini alarak ve bu bağıntıları denge sabiti eşitliğinde (15.5) yerine koyarak, aşağıdaki eşitliği elde ederiz:

▶ İyonlar arasında düşük derişimlerde bile belirgin bir çekim kuvveti bulunduğundan, iyonların aktiflik katsayıları 1 e eşit olmayacaktır.

$$K = \frac{\left(\frac{\gamma_{Cu^+}[Cu^+]_d}{c^\circ}\right)^2 \frac{\gamma_{Sn^{4+}}[Sn^{4+}]_d}{c^\circ}}{\left(\frac{\gamma_{Cu^{2+}}[Cu^{2+}]_d}{c^\circ}\right)^2 \frac{\gamma_{Sn^{2+}}[Sn^{2+}]_d}{c^\circ}} \approx \frac{\left[Cu^+\right]^2 \left[Sn^{4+}\right]_d}{\left[Cu^{2+}\right]^2 \left[Sn^{2+}\right]_d} = 1{,}48 \qquad \textbf{(15.6)}$$

(15.6) eşitliğini yazarken tüm γ değerlerinin bire eşit olduğu kabul edilmiştir. Bu yaklaşım, iyonların çözeltide ideal olarak davrandıklarını kabul etmek demektir (sayfa 587 ye bakınız). Dikkat ederseniz, sonuçta (15.4) eşitliğini elde ettiğimizi görebilirsiniz.

15.2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

$Cu(k) + 2H^+(suda) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + H_2(g)$ tepkimesinin denge sabiti eşitliğini nasıl yazarsınız? Eşitliği önce aktiflikler cinsinden yazınız ve sonra basınç ve derişimlere dönüştürünüz.

Genel *K* Eşitliği

Diğer konulara girmeden önce, daha genel bir durumun özelleştirilmiş bir örneği olan ve (15.6) eşitliği yoluyla verilen bakır (II) ve kalay (II) arasın-

ÖRNEK 15-1 Tepken ve Ürünlerin Denge Derişimleri Arasındaki Bağıntı

(15.3) tepkimesindeki denge derişimleri, 300 K de, [Cu+](denge) = 0,148 M, [Sn2+](denge) = 0,124 M, $[Sn^{4+}]_{(denge)}$ = 0,176 M olarak ölçüldüğüne göre, $[Cu^{2+}]$(suda) nin denge derişimi nedir?

Analiz

Önce, denge sabitinin değerini de yerine koyarak, (15.3) tepkimesinin denge sabiti eşitliğini aktiflikler cinsinden yazarız. Daha sonra aktiflikler yerine, verilen derişim değerlerini koyarız.

Çözüm

Denge eşitliğini yazalım.

$$K = \frac{a^2_{Cu^+} a_{Sn^{4+}}}{a^2_{Cu^{2+}} a_{Sn^{2+}}} = 1{,}48$$

Tepkime koşullarının, aktiflikler yerine derişim değerlerini almaya uygun olduğunu kabul edelim. Bunu yaptığımızda, (15.6) ifadesinde olduğu gibi, derişim birimleri birbirini götürür.

$$K = \frac{[Cu^+]_d^2\,[Sn^{4+}]_d}{[Cu^{2+}]_d^2\,[Sn^{2+}]_d} = 1{,}48$$

Bilinen derişimleri denge sabiti eşitliğinde yerine koyalım.

$$K = \frac{[Cu^+]_d^2\,[Sn^{4+}]_d}{[Cu^{2+}]_d^2\,[Sn^{2+}]_d} = \frac{(0{,}148)^2(0{,}176)}{[Cu^{2+}]_d^2\,(0{,}124)} = 1{,}48$$

Buradan, $[Cu^{2+}]$ nin denge değerini bulalım. (Gözardı ettiğimiz derişim birimini bulmak için işlem yapalım. $[Cu]^{+2} = a_{Cu^{+2}} \times c^\circ = 0{,}145 \times 1{,}000$ M = 0,145 M.)

$$[Cu^{2+}]^2 = \frac{0{,}148^2 \times 0{,}176}{0{,}124 \times 1{,}48} = 0{,}0210$$

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{0{,}0210} = 0{,}145\ M$$

Değerlendirme

Denge problemlerini çözerken, sağlama yapmak için, sonuçların anlamlı olup olmadığına bakmamız gerekir. Bunu, denge sabiti ifadesine geri dönüp, derişim değerlerini yerine koyduktan sonra, hesapladığımız denge sabiti değerini soruda verilen değerle karşılaştırarak yapabiliriz.

$$K = \frac{0{,}148^2 \times 0{,}176}{0{,}145^2 \times 0{,}124} = 1{,}48$$

ALIŞTIRMA A: Başka bir deneyde, (15.3) tepkimesindeki $[Cu^+]$, $[Sn^{2+}]$ ve $[Sn^{4+}]$ denge derişimleri eşit bulunmuştur. Bu koşullarda, $[Cu^{2+}]$ nin, denge derişimi ne olur?

ALIŞTIRMA B: 25 °C de, 2 Fe^{3+}(suda) + Hg_2^{2+}(suda) $\rightleftharpoons$ 2 Fe^{2+}(suda) + 2 Hg^{2+}(suda) tepkimesinin denge sabiti K= 9,14 10^{-6} dır. Fe^{3+}, Hg^{2+} ve Fe^{2+} nin denge derişimleri, sırasıyla 0,015 M, 0,0025 M, 0,0018 M olduğunda, Hg_2^{2+} nin denge derişimi ne olur?

daki yükseltgenme-indirgenme tepkimesinin denge sabiti eşitliği üzerinde duralım.

$$a\text{A(suda)} + b\text{B(suda)} \rightleftharpoons g\text{G(suda)} + h\text{H(suda)}\cdots$$

şeklindeki varsayımsal genel bir tepkime için, denge sabiti eşitliği aşağıdaki gibi gösterilir.

$$K = \frac{(a_G)^g(a_H)^h\cdots}{(a_A)^a(a_B)^b\cdots} \approx \left(\frac{1}{c^\circ}\right)^{\Delta n} \frac{[G]^g[H]^h\cdots}{[A]^a[B]^b\cdots} = \left(\frac{1}{c^\circ}\right)^{\Delta n} K_c \qquad (15.7)$$

Burada, $\Delta n = (g + h + \ldots) - (a + b + \ldots)$ ve K_c; derişimler cinsinden denge sabitidir. $(1/c^\circ)^{\Delta n}$ faktörü, K denge sabitinin birimsiz bir nicelik olduğunu gösterir.

Bir denge sabiti eşitliğinin *payı*, tepkime eşitliğinin *sağ* tarafında yer alan türlerin (a_G, a_H, ...) aktifliklerinin çarpımı olup, aktiflik değerleri verilen stokiyometrik katsayılar (g, h, ...) ile üssel olarak artar. *Payda*, eşitliğin *sol* tarafındaki türlerin (aA, aB, ...) aktifliklerinin çarpımıdır ve aynı şekil-

◀ (15-7) eşitliğini kullanırken, derişimleri herhangi bir birimle ifade edebilirsek de, mol/L dışında bir birim kullandığımızda, $(1/c^\circ)^{\Delta n}$ değerini belirlemek için "ek" bir hesaplama yapmamız gerekecektir. Derişimleri, mol/L olarak ifade ettiğimizde, $(1/c^\circ)^{\Delta n}$ çarpanının sayısal değeri 1 olur. Bu nedenle, (15-7) eşitliğini kullanırken, K nın gerçek değerini elde etmek için, derişimleri mol/L olarak ifade edecek ve K nın doğru değerini bulurken bu derişimleri denge sabiti ifadesinde, birimsiz olarak yerlerine koyacağız.

ÖRNEK 15-2 K ile Denkleştirilmiş Kimyasal Eşitlik Arasındaki İlişki

Amonyağın, $NH_3(g)$, 298 K de elementlerinden sentezine ilişkin K değeri aşağıda verilmiştir.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K = 5{,}8 \times 10^5$$

Aşağıdaki tepkimenin 298 K deki K değeri nedir?

$$NH_3(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \qquad K = ?$$

Analiz

Bu sorunun çözümü için, K değeri sorulan tepkimenin, bir önceki tepkimeye göre zıt yönde yürüdüğü ve stokiyometrik olarak 0,5 katı olduğu gözönünde bulundurulmalıdır. Bu örnekte, yukarıda denkleştirilmiş kimyasal tepkimelerin K değerlerine ilişkin olarak verilen kurallardan ikisini kullanırız.

Çözüm

Önce, ilk verilen eşitlik ters çevrilir. Bunun için $NH_3(g)$ eşitliğin sol tarafında yer almalıdır. $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$

Denge sabiti K' nün değeri bulunur. $K' = 1/(5{,}8 \times 10^5) = 1{,}7 \times 10^{-6}$

Daha sonra, eşitlik, 1 mol $NH_3(g)$ baz alınarak düzenlenir ve tüm katsayılar 2 ye bölünür. $NH_3(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g)$

Bu durumda K' nün karekökü alınmalıdır. $K = \sqrt{1{,}7 \times 10^{-6}} = 1{,}3 \times 10^{-3}$

Değerlendirme

Kitap buyunca, sayfa 663 deki kuralları sık sık kullanacağız. Bu nedenle, bunları akılda tutmakta yarar vardır.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki tepkimenin 298 K deki K değerini, Örnek 15-2 deki verileri kullanarak belirleyiniz.

$$\frac{1}{3}N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}NH_3(g)$$

ALIŞTIRMA B: $NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$ tepkimesi için 184 °C deki $K = 1{,}2 \times 10^2$ dir. Buna göre, 184 °C de $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + O_2(g)$ tepkimesinin K değeri nedir?

Denge Sabiti Eşitliklerinin Birleştirilmesi

Kesim 7-7 de, Hess yasasına göre bir eşitlik serisinin birleştirilerek nasıl tek bir eşitliğe dönüştürüldüğünü gördük ve net tepkimenin entalpi değişimini, her bir tepkimenin entalpi değişimini toplayarak bulduk. Denge sabitlerine de benzer bir işlem uygulanabilir. Ancak, burada önemli bir fark vardır:

Net tepkimenin denge sabitini elde etmek için, tek tek tepkimeler toplanırken, bunların denge sabitleri *çarpılır*.

Aşağıdaki tepkimenin denge sabitini bulmaya çalışalım.

$$N_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K = ? \qquad \textbf{(15.8)}$$

Aşağıdaki iki denge tepkimesinin K değerleri bilinmektedir.

$$N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons N_2O(g) \qquad K = 5{,}4 \times 10^{-19} \qquad \textbf{(15.9)}$$

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K = 4{,}6 \times 10^{-31} \qquad \textbf{(15.10)}$$

Eşitlik (15.9) ters çevrilir ve (15.10) eşitliği ile toplanırsa (15.8) eşitliği elde edilir. Bunlar yapılırken (15.9) a ait K değerinin tersi alınır.

(a) $$N_2O(g) \rightleftharpoons N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad K(a) = 1/(5{,}4 \times 10^{-19}) = 1{,}9 \times 10^{18}$$

(b) $$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K(b) = 4{,}6 \times 10^{-31}$$

Net: $$N_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K(net) = ?$$

Net tepkime, (15.8) eşitliğidir ve net tepkimenin K değeri (15.7) eşitliğine göre bulunur:

$$K(net) = \frac{a_{NO}^2}{a_{N_2O}\, a_{O_2}^{1/2}} = \underbrace{\frac{a_{N_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{N_2O}}}_{K(a)} \times \underbrace{\frac{a_{NO}^2}{a_{N_2}\, a_{O_2}}}_{K(b)} = K(a) \times K(b)$$

$$= 1{,}9 \times 10^{18} \times 4{,}6 \times 10^{-31} = 8{,}5 \times 10^{-13}$$

15.5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

$CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 4H_2(g)$ tepkimesinin K değerini, $CO_2(g) + 4\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2\,H_2O(g)$ tepkimesinin K değerinden nasıl bulursunuz ? Tüm K değerlerinin aynı sıcaklıkta olduğunu varsayarsak, başka K de-

Gaz Dengeleri

Gaz karışımları da, tıpkı sıvı karışımlar gibi çözeltilerdir. Bu nedenle, bir gaz karışımdaki derişimler de litrede mol olarak ifade edilebilir. Bununla birlikte, sayfa 660 da söz edildiği gibi, bir gazın aktifliği derişimler cinsinden tanımlanmaz, bunun yerine referans basınç $P^o = 1$ bar alınarak, bağıl kısmi basınçlar cinsinden tanımlanır. Özel bir gaz fazı tepkimesini göz önüne alarak, gazlarda dengeyi inceleyelim.

Aşağıdaki tersinir tepkime, sülfürik asidin endüstriyel üretiminde anahtar basamaktır.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad (15.11)$$

◀ Kükürt dioksidin oksijen gazı ile etkileşerek kükürt trioksit oluşturduğu tepkime, atmosferde gerçekleşir. Oluşan kükürt trioksidin sülfürik aside dönüşmesi, asit yağmurlarına neden olur.

Tepkimedeki türlerin tümü gaz fazında olduğundan, kısmi basınçları kullanmak uygun olacaktır. Denge sabiti eşitliğini, aktiflikler cinsinden yazarak başlayalım;

$$K = \left(\frac{(a_{SO_3})^2}{(a_{SO_2})^2 a_{O_2}} \right)_d \qquad (15.12)$$

Aktiflikleri kısmi basınçlar cinsinden ifade edersek,

$$a_{SO_2} = \frac{\gamma_{SO_2} P_{SO_2}}{P^o_{SO_2}}; \qquad a_{O_2} = \frac{\gamma_{O_2} P_{O_2}}{P^o_{O_2}}; \qquad a_{SO_3} = \frac{\gamma_{SO_3} P_{SO_3}}{P^o_{SO_3}}$$

$P^o = 1$ bar değerini 1 atm olarak alabiliriz. Tüm γ değerlerini 1 alıp, yukarıda kısmi basınçlar cinsinden ifade edilen eşitlikleri, eşitlik (15.12) de yerine koyduğumuzda, aşağıdaki ifadeyi elde ederiz.

$$K = \left(\frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{SO_2}}{P^\circ}\right)^2 \frac{P_{O_2}}{P^\circ}} \right)_d = P^\circ \left(\frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}} \right)_d = P^\circ \times K_p \qquad (15.13)$$

Her zaman olduğu gibi, denge sabiti K, birimsizdir. Eşitlik (15.13) ün sağ tarafında, P° ile çarpım halindeki nicelik, kısmi basınçlar cinsinden ifade edilen denge sabiti olup, K_p simgesi ile verilir:

$$K_p = \left(\frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}} \right)_d$$

Derişime bağlı denge sabitini bulmak için ideal gaz yasasını, $PV = nRT$, kullanır ve derişimler ile kısmi basınçlar arasındaki ilişkiyi bulabiliriz,

$$[SO_2] = \frac{n}{V} = \frac{P_{SO_2}}{RT}; \qquad [O_2] = \frac{n}{V} = \frac{P_{O_2}}{RT}; \qquad [SO_3] = \frac{n}{V} = \frac{P_{SO_3}}{RT}$$

Bu değerler, K_p denge eşitliğinde yerlerine konulursa (15.14) eşitliği elde edilir.

$$K_p = \left(\frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}} \right)_d = \left(\frac{([SO_3]RT)^2}{([SO_2]RT)^2 [O_2]RT} \right)_d = \frac{1}{RT} \left(\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]} \right)_d \qquad (15.14)$$

(15.14) eşitliğinin en sonundaki parantez içindeki ifade, K_c simgesi ile belirtilir ve buradaki "c" alt indisi, denge sabitinin derişimler cinsinden verildiğini gösterir. (15.14) eşitliğinden açıkça görüldüğü gibi, K_p ve K_c değerleri genellikle farklıdır. Bu sonuç yanlış değildir. Bu fark, gazlar için denge sabitlerini kısmi basınçlar ya da derişimler cinsinden ifade edebilmemizden kaynaklanır.

Böylece , (15.11) tepkimesi için, K_p ve K_c arasındaki bağıntı,

$$K_p = K_c(RT)^{-1} \text{ olur.}$$

Aşağıdaki gibi bir genel tepkime için benzer türetmeyi yaparsak,

$$aA(g) + bB(g) + \cdots \rightleftharpoons gG(g) + hH(g) + \cdots$$

$$K = \frac{(a_G)^g (a_H)^h \cdots}{(a_A)^a (a_B)^b \cdots} \approx \left(\frac{1}{P^\circ}\right)^{\Delta n} \frac{P_G^g P_H^h \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots} = \left(\frac{1}{P^\circ}\right)^{\Delta n} K_p \qquad (15.15)$$

eşitliği elde edilir. Buradan;

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n_{gaz}} \qquad (15.16)$$

eşitliği yazılabilir.

UNUTMAYINIZ

Yalnız, $\Delta n_{gaz} = 0$ olduğunda $K_p = K_c$ olur. Yani, $K_p = K_c (RT)^o = K_c$ dir; çünkü, üssü sıfır olan bir sayı, bire eşittir.

Burada Δn_{gaz}, *gaz* halindeki ürünlerin ve tepkenlerin stokiyometrik katsayılarının farkıdır, yani; $\Delta n_{gaz} = (g + h + ...) - (a + b + . . .)$ dır. Tepkime (15.11) de, $\Delta n_{gaz} = 2 - (2 + 1) = -1$ olduğundan, $K_p = K_c(RT)^{-1}$ olur. (15-16) eşitliği kullanıldığında, $R = 0{,}08314472$ bar L mol^{-1} K^{-1} alınmalıdır. Çünkü, daha önce açıkladığımız gibi, kısmi basınçlar bar; derişimler, mol/ L olarak ifade edilmektedir.

Denge sabitleri ile ilgili başka önemli bir noktayı daha vurgulamamız gerekir. Aktiflikler cisinden ifade edilen denge sabiti, K, birimsiz bir büyüklüktür. K dan farklı olarak, K_p ve K_c denge sabitleri, birimli büyüklükler olup, sırasıyla (bar)$^{\Delta n}$ ve (mol/L)$^{\Delta n}$ olarak verilirler. Aktiflikten gidilerek bulunan K değerleri (15.7) ve (15.15) eşitliklerinde kullandığımız $(1/c^o)^{\Delta n}$ ve$(1/P^o)^{\Delta n}$ çarpanlarından dolayı birimsizdir. Bu kitap boyunca, soruları çözerken, K_p ve K_c denge sabitlerini kullanacağız. Hesaplamalar-

ÖRNEK 15-3 *K* nın Referans Hal ile İlişkisinin Örneklenmesi

(15.11) tepkimesi için K_p nin değerini bulunuz. $K_c = 2{,}8 \times 10^2$ (1000 K de).

Analiz

$R = 0{,}08314$ bar L K^{-1} mol^{-1} alarak, (15.16) eşitliğini kullanırız. Sayfa 666 da açıklanan nedenlerden ötürü, hesaplamalar sırasında birimler gözardı edilir.

Çözüm

Farklı referans hallerini gösteren iki denge sabiti ile ilişkili eşitlik yazılır.

$$K_c = RT \times K_p$$

İstenen K_p değerini bulmak için eşitlik yeniden düzenlenir.

$$K_p = \frac{K_c}{RT}$$

Verilen değerler yerine koyularak, K_p değeri bulunur.

$$K_p = \frac{2{,}8 \times 10^2}{0{,}08314 \times 1000} = 3{,}4$$

Değerlendirme

Bu örnekte denge sabiti, kullanılan referans hale bağlıdır. Bu tür problemlerle çalışırken, Δn değerinin, gaz fazındaki ürünlerin katsayıları toplamından, gaz fazındaki tepkenlerin katsayıları toplamının çıkarılmasıyla elde edildiğini unutmayınız. Bu işlem, K_p değerini K_c ye dönüştürmek (ya da K_c yi K_p ye dönüştürmek) amacıyla yapılır. Δn, denge karışımında bulunan gazların gerçek miktarlarından değil, kimyasal tepkimedeki katsayılardan çıkarak elde edilir.

ALIŞTIRMA A: 298 K de $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g)$ tepkimesi için $K_c = 2{,}8 \times 10^{-9}$ dur. Bu tepkimenin K_p değeri nedir?

ALIŞTIRMA B: 1065°C de $2H_2S(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + S_2(g)$ tepkimesi için $K_p = 1{,}2 \times 10^{-2}$ olarak verilmiştir. Buna göre, $H_2(g) + \frac{1}{2}S_2(g) \rightleftharpoons H_2S(g)$ tepkimesinin 1065 °C deki K_c değeri nedir?

daki karışıklığı önlemek ve bir K_c ya da K_p değerinin, K ya dönüştürülmesini basitleştirmek için, eşitliklerdeki kısmi basınçlar ve derişimler için bar ve mol/L birimlerini gözardı ederek, bunların sayısal değerlerini alacağız.

Saf Sıvıları ve Saf Katıları İçeren Dengeler

Bu bölümde, şimdiye kadar gaz fazı tepkimelerini ya da sulu çözeltilerde gerçekleşen tepkimeleri inceledik. Gaz fazı tepkimeleri ve sulu çözeltilerdeki tepkimeler, *homojen* tepkimelerdir: tek faz içinde gerçekleşirler. Şimdi konuyu, bir ya da daha çok fazda gerçekleşen, gaz veya çözelti fazıyla temas halindeki katı ve sıvıları da içeren tepkimelere doğru genişletelim. Bu tür tepkimelere *heterojen* tepkimeler denir. Burada dikkat edilecek en önemli nokta şudur:

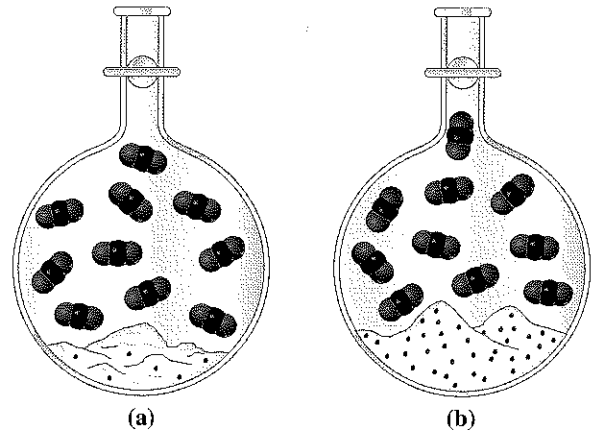
Tek bileşenli katı ve sıvı fazlar, yani saf katılar ve saf sıvıların derişimleri denge sabiti eşitliğinde yer almaz.

Yukarıdaki ifadeyi iki şekilde açıklayabiliriz. (1) Bir denge sabiti eşitliği, sadece kimyasal tepkime sırasında derişimleri ve / veya kısmi basınçları *değişebilen* tepkenlerin ve ürünlerin terimlerini içerir. Sıvı veya katı faz içerisindeki tek bileşenin derişimi *değişmez*. (2) Eğer aktiflikleri kullanırsak, saf sıvıların ve katıların aktiflikleri 1 alınır; bu durumun termodinamik denge sabitinin sayısal değeri üzerine yaptığı etki, saf katıların ve sıvıların terimlerinin denge eşitliğinde yer almamasıyla aynı sonucu doğurur.

Kömürden yakıt gazları (bakınız Kesim 8-6) elde etmek için uygulanan su gazı tepkimesi, gaz ve katı fazlarda tepkimeye giren maddelerle gerçekleşir.

$$C(k) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

◀ Katılar ve sıvılar için akla gelen diğer bir yol, bunların yoğunluklarını göz önüne almaktır. Yoğunluk bir maddenin birim hacminin kütlesidir. Yoğunluğu mol/L cinsinden elde etmek için birim hacim mililitreden litreye dönüştürülür, gram cinsinden verilen kütle ise mol kütlesine bölünür. Sonuçta elde edilen molar yoğunluk (mol/L) bir derişim terimi olup, sabit sıcaklıkta K_c değerine dahil edilen bir sabittir.



▶ ŞEKİL 15-4

$CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$ tepkimesinde denge
(a) $CaCO_3(k)$ ın kapalı bir kapta ısıtılarak bozunmasıyla az miktarda CaO(k) tanecikleri ile birlikte, denge kısmi basıncını uygulayan $CO_2(g)$ oluşur. **(b)** $CaCO_3(k)$ ve/veya CaO(k) eklenmesinin, $CO_2(g)$ in kısmi basıncı üzerine etkisi yoktur; basınç, (a) daki basınçla aynı kalır.

Tepkimenin gerçekleşmesi için, dengede katı karbonun bulunması gerekli olmasına karşın, denge sabiti eşitliğinde yalnız homojen gaz fazındaki maddelerin, H_2O, CO ve H_2 nin aktiflikleri yer alır.

$$K = \frac{a_{CO}\, a_{H_2}}{a_{C(s)}\, a_{H_2O}} \approx \frac{P_{CO}\, P_{H_2}}{P_{H_2O}} = K_p$$

Katı karbonun aktifliği, $a_{C(k)} = 1$ dir ve K nın birimsiz olarak elde edilmesi için, gaz basınçları referans basınca, $P^o = 1$ bar, bölünür.

Kalsiyum karbonatın (kireç taşı) bozunması da bir heterojen tepkimedir. Denge sabiti eşitliği tek bir derişim terimi içerir.

$$CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g) \qquad K_c = [CO_2] \qquad \textbf{(15.17)}$$

(15.17) tepkimesinin K_p sini (15.12) eşitliğini kullanarak ve $\Delta n_{gaz} = 1$ alarak yazabiliriz.

$$K_p = P_{CO_2} \qquad \text{ve} \qquad K_p = K_c(RT) \qquad \textbf{(15.18)}$$

(15.18) eşitliği, $CaCO_3(k)$ ve CaO(k) ile temasta olan $CO_2(g)$ in denge basıncının K_p ye eşit bir sabit olduğunu gösterir. Bu sabitin değeri, $CaCO_3(k)$ ve CaO(k) miktarına *bağlı değildir* (her iki katı da denge karışımında olduğu halde). Şekil 15-4 bu bozunma tepkimesini kavramamıza yardımcı olacaktır.

Kesim 15-1 deki örneklerden birisi sıvı–buhar dengesiydi. Bu bir kimyasal tepkime değil, bir fiziksel dengedir. Suyun sıvı–buhar dengesini ele alalım.

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

$$K_c = [H_2O(g)] \qquad K_p = P_{H_2O} \qquad K_p = K_cRT$$

Buradan görüldüğü gibi, suyun denge buhar basıncı, P_{H_2O}, K_p değerini verir. Daha önce de belirtildiği gibi, bu değerler dengedeki sıvı ya da buhar miktarlarına bağlı değildir.

ÖRNEK 15-4 Saf Katı ya da Sıvıları İçeren Tepkimelerin Denge Sabiti Eşitliklerinin Yazılması

Aşağıdaki tepkimede, 60 °C de gazların denge kısmi buhar basınçları $P_{HI} = 3{,}70 \times 10^{-3}$ bar ve $P_{H_2S} = 1{,}01$ bar olarak bulunmuştur. Tepkimenin K değeri nedir

$$H_2S(g) + I_2(k) \rightleftharpoons 2\,HI(g) + S(k) \qquad K_p = ?$$

Analiz

Önce aktifliklere bağlı denge sabiti eşitliğini yazar, saf sıvı ve katıların aktifliklerini 1 kabul ederek bilinen değerleri yerlerine koyarız.

Çözüm

Denge sabiti eşitliği aktiflikler cinsinden yazılır. Saf katıların aktiflikleri 1 olduğu için, iyot ve kükürtün bu eşitlikte yer almayacağını unutmayınız.

$$K = \frac{(a_{HI})^2}{(a_{H_2S})}$$

Örnekteki gazların kısmi basınçları bar olarak verilmiştir. Her bir gazın aktifliği, o gazın, kısmi basıncının sayısal değerine eşittir.

$$a_{HI} = 3{,}70 \times 10^{-3} \text{ ve } a_{H_2S} = 1{,}01$$

Verilen denge değerleri, denge sabiti eşitliğinde yerine konur.

$$K = \frac{(3{,}70 \times 10^{-3})^2}{1{,}01} = 1{,}36 \times 10^{-5}$$

Değerlendirme

Denge sabiti K nın birimsiz olduğunu unutmayınız. Ayrıca, aktifliklerin de birimsiz olduğunu, bir gazın kısmi basıncı bar olarak alındığında, aktifliğinin o gazın kısmi basıncının sayısal değerine eşit olacağını anımsayınız.

ALIŞTIRMA A: Dişler başlıca hidroksiapatit, $Ca_5(PO_4)_3OH$, mineralinden oluşmuştur ve bu bileşik ağızda bakteriler tarafından oluşturulan asidik çözeltilerde çözünebilir. Tepkime aşağıdaki şekilde gerçekleşir: $Ca_5(PO_4)_3OH(k) + 4\,H^+(suda) \rightleftharpoons 5\,Ca^{2+}(suda) + 3\,HPO_4^{2-}(suda) + H_2O(s)$. Bu tepkime için denge sabiti eşitliğini, K_c yazınız.

ALIŞTIRMA B: Su buharı–demir tepkimesi, çoğunlukla yağların hidrojenlenmesinde kullanılan $H_2(g)$ yi elde etmek için uygulanır. Demir metali ve su buharı [$H_2O(g)$] tepkimeye girdiğinde, $Fe_3O_4(k)$ ve $H_2(g)$ oluşur. Bu tersinir tepkimenin K_c ve K_p eşitliklerini yazınız. K_c ve K_p değerleri arasındaki ilişki nasıldır? Açıklayınız.

15-4 Denge Sabitinin Büyüklüğü

Aslında her kimyasal tepkimenin bir denge sabiti vardır; fakat bunlar çok sık kullanılmazlar. Neden? Çizelge 15.3 de kitabın bu ya da daha önceki bölümlerinde değinilmiş değişik tepkimelerin denge sabitleri yer almıştır. Bu tepkimelerin ilki, H_2O nun elementlerinden eldesidir. Bu tepkimenin tam yürüdüğünü kabul ederiz; yani, zıt tepkime ihmal edilebilir ve net tepkime sadece ileri yöne yürüyen tepkimedir. Eğer bir tepkime tam yürüyen bir tepkime ise, tepkimeye giren maddelerden birisi (ya da daha fazlası) tamamen harcanır. Bu durumda, denge sabiti eşitliğinin *paydasındaki* derişim terimi *sıfıra* yakın bir değerde olacağından, denge sabitinin değeri çok büyük olur. K_c ve K_p nin sayısal değerlerinin büyük olması, ileriye doğru olan tepkimenin *tam* ya da hemen hemen tam olarak gerçekleştiğini gösterir. Gerçekten de suyun sentezi tepkimesinin K_p değeri $1{,}4 \times 10^{83}$ dür; buna göre 298 K de bu tepkimenin tam yürüyen bir tepkime olduğu kesinlikle söylenebilir.

Denge sabiti çok büyük olduğu halde, neden hidrojen ve oksijen gazlarının karışımı oda sıcaklığında kararlıdır? Denge sabitinin değeri termo-

ÇİZELGE 15.3 Sık Karşılaşılan Bazı Tepkimelerin Denge Sabitleri

Tepkime	Denge Sabiti, K_p
$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(s)$	$1{,}4 \times 10^{83}$ 298 K de
$CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$	$1{,}9 \times 10^{-23}$ 298 K de
	1,0 yaklaşık 1200 K de
$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$	3,4 1000 K de
$C(k) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$	$1{,}6 \times 10^{-21}$ 298 K de
	10,0 yaklaşık 1100 K de

dinamik kararlılıkla ilgilidir: $H_2O(s)$, daha düşük enerji düzeyinde bulunduğundan, termodinamik olarak $H_2(g)$ ve $O_2(g)$ karışımından çok daha kararlıdır. Bölüm 14 de de belirtildiği gibi, bir kimyasal tepkimenin hızı, büyük ölçüde eşik enerjisinden, E_a etkilenir. $H_2O(s)$ nun, $H_2(g)$ ve $O_2(g)$ den sentezine ilişkin E_a çok yüksek olduğundan, 298 K de tepkime hızı önemsenmeyecek ölçüde düşüktür. Tepkimeyi dikkate değer bir hızla yürütmek için ya sıcaklığın yükseltilmesi ya da bir katalizör kullanılması gerekir. Bir kimyacı, 298 K de $H_2O(s)$ sentezinin *kinetik kontrollü* bir tepkime olduğunu söyleyebilir (*termodinamik kontrollü*nün karşıtı).

▶ *Kinetik kontrolu* bir tepkimede, oluşan ürünleri tepkime hızları belirler. *Termodinamik kontrollu* bir tepkimede ise, oluşan ürünler, bu ürünlerin kararlılıklarına bağlı olacaktır.

Çizelge 15.3 de, 298 K de $CaCO_3(k)$ (kireçtaşı) nın bozunması ile ilgili K_p değerinin çok küçük ($1{,}9 \times 10^{-23}$) olduğu görülmektedir. Bir denge sabiti değerinin çok küçük olması, *payın* çok küçük (sıfıra yakın) olduğunu belirtir. K_c ya da K_p değerlerinin çok küçük olması, ileri yöne olan tepkimenin *önemli boyutta olmadığını* gösterir. Kireç taşı normal sıcaklıkta bozunmadığı halde, $CaCO_3(k)$ ve $CaO(k)$ ile dengedeki $CO_2(g)$ in kısmi basıncı sıcaklıkla artar. Yaklaşık 1200 K de 1 atmosfere ulaşır. Bu bozunma tepkimesinin önemli bir uygulaması, sönmemiş kireç (CaO) üretimidir.

$SO_2(g)$ ve $O_2(g)$ nin 1000 K de $SO_3(g)$ e dönüşmesine ilişkin denge sabiti, hem tepkenlerin ve hem de ürünlerin önemli miktarlarda olmasını beklediğimiz bir değerdedir (bakınız Çizelge 15.3). Hem ileri yöne ve hem de geriye doğru olan tepkimeler önemlidir. Benzer bir durum, 1100 K de C(k) ile $H_2O(g)$ tepkimesinde ortaya çıkar; ancak 298 K de ileri yöndeki tepkime önemli ölçüde gerçekleşmez ($K_p = 1{,}6 \times 10^{-21}$).

Çizelge 15.3 deki bazı durumları değerlendirdiğimizde, aşağıdaki sonucu çıkarabiliriz.

$K > 10^{10}$ ise, tepkimenin tamamlandığı, $K < 10^{-10}$ ise, ileri tepkimenin oluşmadığı kabul edilir.

Buna göre, tüm tepkimelerin denge hesaplamalarını yapmaya gerek olmadığını söyleyebiliriz. Zaman zaman basit stokiyometrik hesaplamalar yaparak bir tepkimenin sonucunu ve bazı durumlarda hiç tepkime olmayacağını belirleyebileceğiz.

15.6 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Bir kimyasal tepkimenin ürünlerini öngörebilmek için, denkleştirilmiş tepkime eşitliği gerekli, ancak yeterli bir koşul değildir. Neden?

15-5 Tepkime Oranı, Q: Net Tepkime Yönünün Belirlenmesi

Kesim 15-2 de incelediğimiz aşağıdaki tepkimeyle ilişkili üç deneye yeniden dönelim.

$$2\,Cu^{2+}(suda) + Sn^{2+}(suda) \longrightarrow 2\,Cu^{+}(suda) + Sn^{4+}(suda) \quad K_c = 1{,}48 \qquad \textbf{(15.19)}$$

Birinci deney sadece Cu^{+2} ve Sn^{+2} tepkenleri ile başlar. Net tepkime Cu^{+} ve Sn^{+4} oluşumuyla sonuçlanır. Denge konumuna ancak, tüm tepken ve ürünlerin ortamda bulunduğu durumda ulaşılır. Bu tepkimede net değişimin *ileri* doğru olduğunu (*sağa doğru*) söyleyebiliriz.

İkinci deney, sadece ürünler; Cu^{+} ve Sn^{+4} ile başlar. Burada, denge kurulmadan önce Cu^{+} ve Sn^{+4} ün bir kısmı Cu^{+2} ve Sn^{+4} e dönüşmelidir. Bu tepkime için net değişimin *zıt* doğrultuda (*sola doğru*) olduğunu söyleyebiliriz.

Üçüncü deneyde, başlangıçta tüm tepkimeye girenler; Cu^+, Sn^{4+}, Cu^{2+} ve Sn^{2+} ortamda bulunmaktadır. Bu durumda, dengenin kurulabilmesi için, net tepkimenin hangi yönde olması gerektiğini söylemek kolay değildir.

Dengenin kurulabilmesi için gerekli net değişmenin hangi yöne doğru olduğunu öngörebilmek, iki nedenden dolayı önemlidir.

- Her zaman ayrıntılı denge hesapları yapmamız gerekmez. Onun yerine, başlangıç koşulları verilen değişmenin nasıl dengeye geldiğini nitel olarak bilmemiz yeterli olabilir.
- Bazı denge hesaplamalarında, ilk adım olarak net değişmenin yönünü belirlemek yararlı olabilir.

Bir tepkime karışımındaki *başlangıç* derişimleri için, denge sabiti eşitliğinde olduğu gibi, bir aktiflikler oranı yazılabilir. Bu orana, **tepkime oranı** denir ve Q_c ile gösterilir. Genelleştirilmiş kuramsal tepkime için, tepkime oranı, önce aktiflikler cinsinden yazılır, sonra bir referans hal derişimi alınarak, derişimler cinsinden yazılır.

$$Q_c = \frac{(a_{\text{başl}})^g(a_{\text{başl}})^h}{(a_{\text{başl}})^a(a_{\text{başl}})^b} \qquad Q_c = \frac{[G]^g_{\text{başl}}[H]^h_{\text{başl}}}{[A]^a_{\text{başl}}[B]^b_{\text{başl}}} \tag{15.20}$$

Eğer $Q = K$ ise, *tepkime dengededir*; fakat asıl önemli olan, dengede olmayan bir tepkime karışımı için Q ile K arasındaki ilişkidir. Bu ilişkiyi görebilmek için, Çizelge 15.1 deki deneylere yeniden dönelim.

1. Deneyde, Cu^{2+} ve Sn^{2+} nın başlangıç derişimleri 0,100 mol/1,00 L = 0,100 M dır. Başlangıçta ortamda Cu^+ ve Sn^{4+} yoktur. Q_c değeri,

$$Q_c = \frac{[Cu^+]^2_{\text{başl}}[Sn^{4+}]_{\text{başl}}}{[Cu^{2+}]^2_{\text{başl}}[Sn^{2+}]_{\text{başl}}} = \frac{0 \times 0}{(0{,}100)^2(0{,}100)} = 0 \tag{15.21}$$

Zamanla, *sağa doğru* net bir tepkimenin gerçekleştiğini ve bir miktar Cu^+ve Sn^{4+} oluştuğunu biliyoruz. Cu^+ve Sn^{4+}, oluştuğunda, (15.21) eşitliğinin payı büyür; paydası küçülür ve böylece Q_c değeri artar ve sonunda $Q_c = K_c$ olur.

Eğer $Q_c < K_c$ ise, tepkimede soldan sağa doğru (ileri tepkime yönünde) net bir değişme olur.

2. Deneyde, Cu^+ve Sn^{4+} ın başlangıç derişimi 0,100 mol/1,00 L = 0,100 M dır. Başlangıçta ortamda Cu^{2+} ve Sn^{2+} bulunmamaktadır. Q_c değeri,

$$Q_c = \frac{[Cu^+]^2_{\text{başl}}[Sn^{4+}]_{\text{başl}}}{[Cu^{2+}]^2_{\text{başl}}[Sn^{2+}]_{\text{başl}}} = \frac{(0{,}100)^2(0{,}100)}{0 \times 0} = \infty \tag{15.22}$$

◀ Bu durumda Q_c nin değerini belirleyemeyiz. Sıfıra bölünen herhangi bir değer belirsizdir. $Q_c = \infty$ yazdığımızda, bu, tepkenlerin derişimlerinin sıfıra, Q_c nin sonsuza (∞) yaklaştığı anlamına gelir.

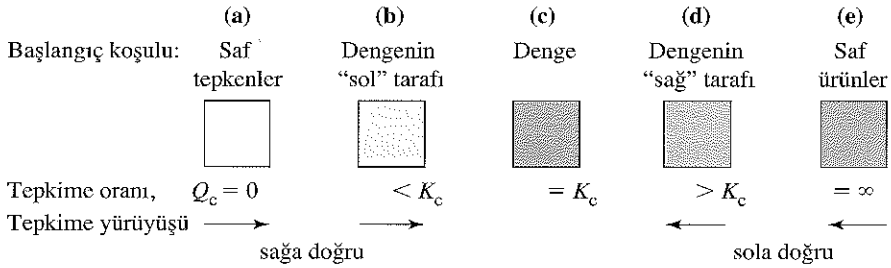
Burada Cu^{2+} ve Sn^{2+} oluşturmak üzere *sola doğru* net bir tepkime gerçekleştiğini biliriz. Bu durumda, (15.22) eşitliğinin payı küçülür, paydası büyür ve Q_c değeri azalır ve sonunda $Q_c = K_c$ olur.

Eğer $Q_c > K_c$ ise sağdan sola doğru (zıt yönde) net bir değişme meydana gelir.

Şimdi, net değişimin yönünün ilk bakışta öngörülemediği durumu inceleyelim. 3. deneyde her dört madde türünün derişimi de 0,100 mol/1,00 L = 0,100 M dır. Bu durumda Q_c değeri aşağıdaki gibi bulunur.

$$Q_c = \frac{[Cu^+]^2_{\text{başl}}[Sn^{4+}]_{\text{başl}}}{[Cu^{2+}]^2_{\text{başl}}[Sn^{2+}]_{\text{başl}}} = \frac{(0{,}100)^2(0{,}100)}{(0{,}100)^2(0{,}100)} = 1{,}00$$

$Q_c < K_c$ olduğu için (1 değeri, 1,48 den küçük olduğu için), net değişim *ileri* yöne doğru olur. Bu sonucu, Şekil 15-3 den doğrulayabilirsiniz. Den-



▲ ŞEKİL 15-5
Tersinir bir tepkimede net değişmenin yönünün önceden belirlenmesi
Burada, başlangıç ve denge koşullarının ilişkisini gösteren beş olasılık verilmiştir. Çizelge 15.1 ve Şekil 15-3 deki 1. deney, buradaki başlangıç koşuluna (a); 2. deney, (e) koşuluna; 3. deney (d) koşuluna karşılık gelmektedir. Örnek 15-5 deki durum ise, (d) koşuluna karşılık gelir.

gedeki Cu^{+2} ve Sn^{+2} başlangıç miktarlarından azken, Cu^{+} ve Sn^{+4} miktarları başlangıca göre daha fazladır.

Tersinir bir tepkimede net kimyasal değişimin yönünü öngörebilmek için kullanılacak ölçüt, Şekil 15-5 ve Örnek 15-5 de özetlenmiştir.

ÖRNEK 15-5 Dengenin Kurulmasında Net Tepkime Yönünün Önceden Belirlenmesi

Su gazı tepkimesinde, C(k) ve $H_2O(g)$ nun tepkimeye girerek CO(g) ve $H_2(g)$ verdiği tepkimede, $H_2(g)$ verimini arttırmak için genellikle bunu izleyen ve "su gazı kaydırma tepkimesi" olarak adlandırılan bir tepkime kullanılmaktadır. Bu tepkimede, su gazındaki CO(g) in bir kısmı $H_2(g)$ ile yer değiştirilmektedir.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Yaklaşık 1100 K de bu tepkimenin denge sabiti, $K_c = 1{,}00$ dir. Bu sıcaklıkta 1,00 mol CO, 1,00 mol H_2O, 2,00 mol CO_2 ve 2,00 mol H_2 birlikte tepkimeye sokulmuştur. Dengeye ulaşıldığı zaman, başlangıç miktarlarıyla karşılaştırıldığında, hangi maddenin daha fazla ve hangisinin daha az miktarda olacağını belirtiniz.

Analiz

Burada yapmamız gereken ilk iş, K_c ile Q_c değerini kıyaslayarak, net değişimin yönünü belirlemektir.

Çözüm

Q_c ifadesini *yazınız.*

$$Q_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

Hacim, V, için herhangi bir değer alarak, Q_c eşitliğinde derişimleri yerlerine koyunuz. Hacimler birbirlerini götürdüklerinden, V değeri önemli değildir.

$$Q_c = \frac{(2{,}00/V)(2{,}00/V)}{(1{,}00/V)(1{,}00/V)} = 4{,}00$$

Q_c ile K_c yi karşılaştırınız. $4{,}00 > 1{,}00$

$Q_c > K_c$ (yani 4,00 >1,00) olduğundan, net değişme *sola* doğrudur. Denge kurulduğunda; CO ve H_2O miktarları başlangıçtakinden daha fazla, CO_2 ve H_2 miktarları daha az olacaktır.

Değerlendirme

Tepkimenin yönünün belirlenmesi önemlidir. Kesim 15-7 de göreceğimiz gibi, dengedeki miktarlar belirlenmeden önce, bu adım tamamlanmalıdır.

ALIŞTIRMA A: Örnek 15-5 de, eşit kütlelerde CO, H_2O, CO_2 ve H_2 karıştırılmış ve karışım yaklaşık 1100 K e ısıtılmıştır. Denge kurulduğunda, hangi madde ya da maddelerin miktarı başlangıçtakinden daha fazla, hangilerininki daha az olacaktır?

ALIŞTIRMA B: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ tepkimesi için, 261 °C de $K_c = 0{,}0454$ dür. Tepkime kabı, başlangıçdaki kısmi basınçları ; $P_{PCl_3} = 2{,}19$ atm, $P_{Cl_2} = 0{,}88$ atm ve $P_{PCl_5} = 19{,}7$ atm olan bu gazlarla doldurulduğunda, net değişim hangi yöne doğru olur?

15-7 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Birer mol CO(g), $H_2O(g)$ ve $CO_2(g)$ alınarak 10,0 L lik bir balona konuluyor. K_p = 10,0 olan bir sıcaklıkta, aşağıdaki tepkime gerçekleşiyor.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Dengeye ulaşıldığında, aşağıdaki ifadelerden hangisi ya da hangileri doğru olur ? **(a)** $H_2(g)$ miktarı 1,00 mol olacaktır; **(b)** tüm tepken ve ürünlerin miktarı 1,00 mol den büyük olacaktır; **(c)** tüm tepken ve ürünlerin miktarı 1,00 mol den küçük olacaktır; **(d)** $CO_2(g)$ miktarı 1,00 mol den büyük, CO(g), $H_2O(g)$ ve $H_2(g)$ miktarları 1,00 mol den küçük olacaktır; **(e)** Tepkenlerin ve ürünlerin miktarları öngörülemez, sadece denge karışımının analiz edilmesiyle belirlenebilir.

UNUTMAYINIZ

Tepkime oranı ifadesinde ya da denge sabiti eşitliğinde, pay ve paydadaki üsler toplamı birbirine eşit olduğunda, hacim terimleri birbirini götürür. Bu, bazı durumlarda soru çözümlerini basitleştirebilir.

15-6 Dengeye Etki Eden Etkenler: Le Châtelier İlkesi

Bazen, dengedeki tersinir bir tepkimenin bir madde miktarı değişimi ile gideceği net yönü, nitel değerlendirmeler yapmak için öngörmek isteriz. Ayrıca, bazen elimizde nicel hesaplamalar yapmamız için gerekli olan veriler de bulunmayabilir. Bu gibi durumlarda, Fransız kimyacı Henri Le Châtelier (1884) tarafından ileri sürülen ve burada tam olarak açıklanması zor olmakla birlikte, temeli verilen **Le Châtelier ilkesi** denilen görüşü kullanabiliriz. Le Châtelier ilkesi, aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

> **Denge konumunda bulunan bir sistemdeki sıcaklık, basınç ve tepkimeye girenlerin derişiminde herhangi bir değişiklik olursa, sistem bu etkiye karşı, yeni bir denge oluşturarak tepki gösterir.**

Aşağıdaki örneklerde görüleceği gibi, dengedeki bir sistemde bir ya da daha fazla değişkenin değişmesinin sonucunu önceden belirlemek genelde zor değildir.

Dengeye Derişimin Etkisi

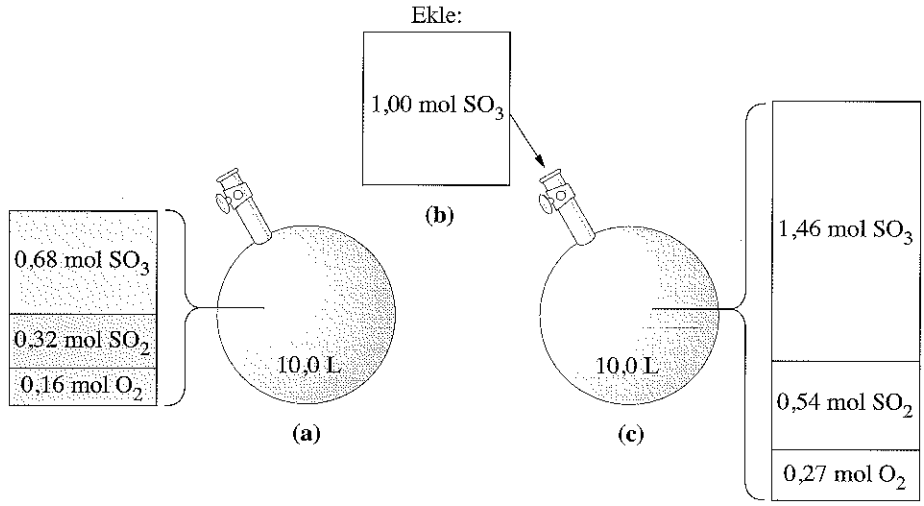
Tepkime (15.11) e yeniden dönelim.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad K_c = 2{,}8 \times 10^2 \text{ 1000 K de}$$



SO_2, O_2 ve SO_3 ün Şekil 15-6(a) da belirtilen denge miktarlarıyla başladığımızı varsayalım. Şimdi, 10,0 L lik balona 1,00 mol SO_3 daha ekleyerek dengeyi bozalım (Şekil 15-6b). Dengenin yeniden kurulabilmesi için, tepkimeye giren maddelerin miktarları nasıl değişecektir?

Le Châtelier ilkesine göre, dengedeki bir sistem, yapılan bir etkiyi azaltıcı yönde tepki göstereceğinden, yeniden dengeye erişmek için fazladan eklenen bileşiğin miktarını azaltıcı yönde bir tepkime verecektir. Bu da, eklenen SO_3 nin bir kısmının SO_2 ve O_2 ye dönüşeceği *zıt* tepkimedir. Yeni dengede tüm maddelerin miktarları, ilk dengedekinden daha fazladır. SO_3 ün miktarı, ilk dengedeki miktarı ile eklenen 1,00 molün toplamından daha azdır.



▲ ŞEKİL 15-6
Derişimin dengeye etkisi

$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$, $K_c = 2{,}8 \times 10^2$, 1000 K de

(a) İlk denge konumu. **(b)** 1,00 mol SO_3 eklenmesiyle dengenin bozulması. **(c)** Yeni denge konumu. Yeni denge karışımındaki SO_3 miktarı, 0,68 mol olan ilk denge karışımındaki miktardan fazla olmakla birlikte, 1,00 mol SO_3 in eklenmesinden hemen sonra ulaşılan 1,68 mol den daha az olup; 1,46 moldür. Denge yeniden kurulduğunda, denge karışımına eklenen SO_3 etkisi *kısmen* dengelenir.

Soruna diğer bir yaklaşım biçimi de, SO_3 eklenmesinden hemen sonra tepkime oranı ifadesini yazmaktır.

İlk denge	*Dengeye etki edildikten hemen sonra*
$Q_c = \dfrac{[SO_3]}{[SO_2]^2[O_2]} = K_c$	$Q_c = \dfrac{[SO_3]}{[SO_2]^2[O_2]} > K_c$

ÖRNEK 15-6 Le Châtelier İlkesinin Uygulaması : Denge Derişimin Etkisi

N_2, H_2 ve NH_3 ın sabit hacimdeki denge karışımına bir miktar daha $H_2(g)$ eklenmesinin etkisini belirtiniz.

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

Analiz

Dengedeki bir sisteme, tepkimeye giren maddelerden birinin fazlası eklendiğinde, sistem, eklenen maddenin miktarını (derişimini) azaltacak yönde tepki gösterir.

Çözüm

$[H_2]$ artışı, ileri tepkimeyi uyarır ve denge konumunu sağa kaydırır. Ancak, eklenen H_2 nin bir kısmı harcanır.

Değerlendirme

Denge yeniden kurulduğunda, dengede başlangıçta olduğundan daha fazla H_2 olacaktır. NH_3 miktarı da artacak, ancak N_2 miktarı *azalacaktır*. Denge karışımında var olan N_2 nin bir kısmı, eklenen H_2 nin bir kısmının NH_3 e dönüşmesi sırasında harcanacaktır.

ALIŞTIRMA A: $2\ CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO_2(g)$ tepkimesinde, sabit hacimdeki denge karışımına $O_2(g)$ eklenmesinin etkisi nedir?

ALIŞTIRMA B: Kireç taşının kalsinasyonu (ısıl bozunması), $CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$, sönmemiş kirecin(CaO) endüstriyel üretim yöntemidir. Sabit hacimli bir kapta, sabit sıcaklıkta denge kurulduktan sonra dengedeki karışıma bir miktar **(a)** CaO(k); **(b)** $CO_2(g)$; **(c)** $CaCO_3(k)$ *eklendiğinde*, dengenin yeniden kurulması için karışımındaki maddelerin miktarları nasıl değişir?

Sabit hacimdeki bir denge karışımına bir miktar SO_3 katılması Q_c nin K_c den daha büyük olmasına neden olur. Bu durumda, $[SO_3]$ ni azaltacak yönde; yani sola doğru, zıt yönde bir net değişme meydana gelir. Zıt yönde bir tepkimenin $[SO_2]$ ve $[H_2]$ ni arttıracağına ve Q_c değerini azaltacağına dikkat ediniz.

Dengeye Basınç ya da Hacim Etkisi

Sabit sıcaklıktaki bir denge karışımının basıncı üç ayrı yolla değiştirilebilir.

1. **Gaz halindeki bir tepkenin veya ürünün eklenmesi ya da denge karışımından çekilmesi.** Denge ortamına gaz halinde madde eklenmesi ya da çekilmesinin denge konumuna etkisi, daha önce açıklanan derişimin etkisine benzer.
2. **Sabit hacimli tepkime karışımına bir soy gaz eklenmesi.** Bu, *toplam* basıncın artışına yol açar; ancak tepkimeye girenlerin kısmi basınçları değişmez. Hacmi sabit olan bir denge karışımına bir soy gaz eklenmesi, denge konumunu etkilemez.
3. **Sistemin hacmini değiştirerek basıncı değiştirilmesi.** Sistemin hacmi küçültülürse basınç artar; hacim büyüdüğünde ise basınç azalır. O halde, bu tür bir basınç değişmesi, basitçe hacim değişmesindeki etkiyi yapar.

Önce üçüncü durumu inceleyelim. $SO_2(g)$ ve $O_2(g)$ den $SO_3(g)$ oluşumunu gözönüne alalım.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad K_c = 2{,}8 \times 10^2 \text{ 1000 K de}$$

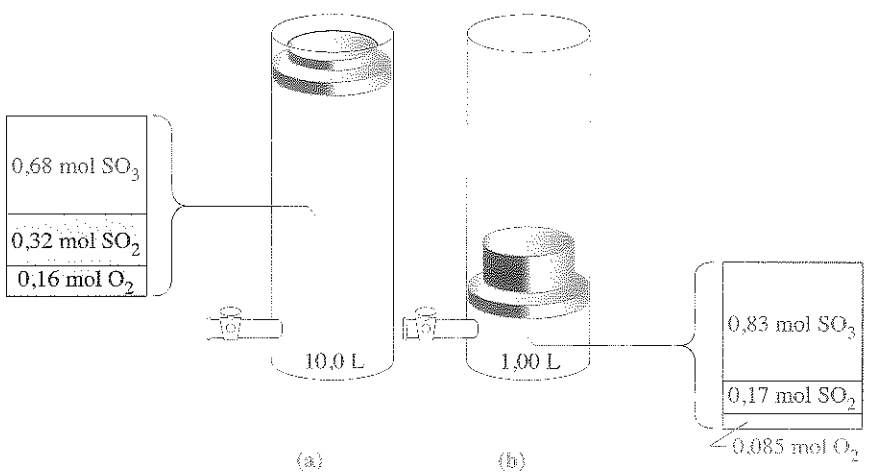
Şekil 15-7(a) daki denge karışımının hacmi, dış basınç arttırılarak onda bire düşürülmüştür. Gazların denge miktarlarının nasıl değiştiğini görmek için, önce denge sabiti eşitliğini tekrar düzenleyelim.

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{(n_{SO_3}/V)^2}{(n_{SO_2}/V)^2(n_{O_2}/V)} = \frac{(n_{SO_3})^2}{(n_{SO_2})^2(n_{O_2})} \times V = 2{,}8 \times 10^2 \quad \textbf{(15.23)}$$

(15.23) Eşitliğinden görüleceği gibi, hacim onda bire *düşürüldüğünde,*

$$\frac{(n_{SO_3})^2}{(n_{SO_2})^2(n_{O_2})}$$

oranı on kat *artmalıdır.* Bu durumda, dengenin yeniden kurulup, yukarıdaki oranın K_c değerine eşit olabilmesi için tek yol vardır; o da SO_3 in mol sayısının artması, SO_2 ve O_2 mol sayılarının azalmasıdır. Bu durumda



◀ ŞEKİL 15-7
$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ denge tepkimesine basıncın etkisi
Dış basıncın arttırılması tepkime hacminin azalmasına ve dengenin "sağa" kaymasına neden olur. (Yeni denge miktarlarının hesaplanması için Alıştırma 77 ye bakınız.)

denge, SO_3 oluşumu yönüne (sağa) kayar; yani sistem yapılan etkiyi azaltıcı (burada basınç artışını azaltıcı) yönde tepki gösterir.

Tepkime (15.11) de soldaki üç mol *gaz*dan, sağda iki mol *gaz* oluştuğuna dikkat ediniz. Aynı sıcaklık ve basınçta, iki mol $SO_3(g)$, iki mol $SO_2(g)$ ve bir mol $O_2(g)$ nin kapladığı hacimden daha az bir hacim kaplar. Bu gerçekten yola çıkarak ve (15.23) eşitliğindeki gözlemlere dayanarak hacim azalmasının, ek SO_3 oluşumuna yol açacağını söyleyebilir ve buna göre, uygulanması kolay olan şu ifadeyi ortaya koyabiliriz.

Gaz halindeki bir denge karışımının hacmi *azaltıldığında*, net değişim *daha az mol sayısı* içeren gazların oluşumu yönüne doğru kayarken, hacim arttığında, *daha fazla mol sayısı* içeren gazlar yönüne kayar.

UNUTMAYINIZ

Sabit hacimdeki bir gaz dengesine tepkimeye katılmayan (soy) bir gaz eklenirse, denge konumu değişmez; ancak, aynı gaz sabit basınçta eklendiğinde denge konumu değişir.

Şekil 15-7, dengedeki bir gaz karışımının hacminin, dış basıncın arttırılmasıyla nasıl azaltılacağını göstermektedir. Hacmi arttırmanın bir yolu ise, dış basıncın azaltılmasıdır. Diğer bir yol da, denge karışımını ilk kabından, daha geniş bir başka kaba aktarmaktır. Üçüncü bir yöntem ise, *sabit basınçta*, tepkimeye girmeyen (soy) bir gazın eklenmesidir; eklenen gaza yer açmak için karışımın hacminin artması gerekir. Dengeye olan etki, her üç yöntemde de aynıdır: Denge, daha fazla mol sayısında gaz oluşturacak yönde kayar.

Katı ve sıvı fazlardaki dengeler dış basınç değişimlerinden fazla etkilenmezler; çünkü, katı ve sıvılar gazlar gibi kolay sıkıştırılamazlar. Bu nedenle, basınç değişmesinin dengeyi ileriye mi yoksa geriye mi kaydırdığını kimyasal tepkimeye bakarak kestirmek zordur.

15.5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

$A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ şeklindeki genel denge tepkimesine bir soy gaz olan 0,1 mol argon eklendikten sonra kabın hacmi küçültülüyor. Le Chatelier ilkesine göre denge, sağa mı, sola mı kayar? Açıklayınız.

ÖRNEK 15-7 Le Châtelier İlkesinin Uygulaması: Dengeye Hacim Etkisi

$N_2(g)$, $H_2(g)$ ve $NH_3(g)$ ün bir denge karışımı, 1,50 L lik bir kaptan, 5,00 L lik başka bir kaba aktarılıyor. Dengenin yeniden kurulması için, hangi yönde net bir tepkime olur?

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Analiz

Hacim arttırıldığında tepkime, mol sayısının çok olduğu tarafa kayar.

Çözüm

Gaz karışımı daha geniş bir balona aktarıldığında, her gazın kısmi basıncı ve toplam basınç azalır. İster basınç azalmasını, isterse hacim artmasını gözönüne alalım, aynı sonuca varırız. Denge, gaz mol sayısının artacağı yöne kayar. Başlangıçta bulunan NH_3 ün bir kısmı, N_2 ve H_2 ye bozunur. Dengenin yeniden oluşması için, zıt yönde (sola doğru) bir net tepkime meydana gelir.

Değerlendirme

Basıncın azalması ya da hacmin artması bir denge için aynı sonucu verir.

ALIŞTIRMA A: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ tepkimesi 3,00 L lik bir silindir içinde dengededir. Basınç iki katına çıkarıldığında (silindirin hacmi 1,50 L ye düşürüldüğünde) bu değişimin $N_2O_4(g)$ ve $NO_2(g)$ derişimleri üzerindeki etkisi ne olur?

ALIŞTIRMA B: Su gazı tepkimesinde sistemin toplam basıncının ya da hacminin değişmesi, $H_2(g)$ nın denge miktarını nasıl etkiler? Açıklayınız.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

15-9 KAVRAM DEĞERLENDİRME

$2\ H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4\ H_2(g)$ tepkimesi 700 °C de dengeye getirilmiştir.

Verilen bilgilere dayanarak aşağıdaki yorumları doğru, yanlış, mümkün değil diye yanıtlayınız.

(a) Denge karışımı, daha geniş bir kaba aktarılırsa, hidrojenin mol kesri artar.

(b) Tepkime kabına birkaç mol Ar(g) eklenirse, $H_2S(g)$ ve $CH_4(g)$ ün miktarı artar.

(c) Denge karşımı, 100 °C ye soğutulursa, ortamdaki dört gazın mol kesirleri değişir.

(d) Denge karışımı, biraz daha küçük bir kaba alınırsa, dört gazın kısmi basıçları artar.

Sıcaklığın Dengeye Etkisi

Bir denge karışımının sıcaklığının değiştirilmesi, sisteme ısı verilmesi (sistemin ısıtılması) ya da sistemden ısı alınması (sistemin soğutulması) demektir. Le Chatelier ilkesine göre, sisteme ısı verilmesi *endotermik* tepkimelerde tepkimeyi ürünler yönüne, *ekzotermik* tepkimelerde sistemden ısı alınması tepkimeyi yine ürünler yönüne kaydırır. Başka bir deyişle;

Bir denge karışımının *sıcaklığının arttırılması*, denge konumunu *endotermik* tepkime yönüne, *sıcaklığın azaltılması* ise *ekzotermik* tepkime yönüne kaydırır.

Sıcaklığın denge üzerine etkisi, denge sabiti değerinin değişmesinden kaynaklanır. Denge sabitinin, sıcaklığa göre nasıl hesaplanacağını Bölüm 19 da öğreneceğiz. Burada nitel öngörmeler yapmakla sınırlı kalacağız.

ÖRNEK 15-8 Le Châtelier İlkesinin Uygulaması: Sıcaklığın Denge Üzerine Etkisi

Aşağıdaki tepkimeyi göz önüne alalım.

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g) \qquad \Delta H° = -197{,}8\ kJ$$

Belirli miktarlarda $SO_2(g)$ ve $O_2(g)$ den çıkıldığında, oluşacak $SO_3(g)$ miktarı, yüksek sıcaklıklarda mı yoksa düşük sıcaklıklarda mı daha fazla olacaktır?

Analiz

Burada, sıcaklık değişimlerinin denge üzerine etkisini düşünmeliyiz. Genel olarak, sıcaklık artışı dengenin endotermik tepkime yönüne kaymasına neden olur.

Çözüm

$\Delta H°$ değerinin işareti, ileri tepkimenin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Zıt yönlü tepkime, endotermiktir. Sıcaklığın artması, zıt yöndeki tepkimenin, sıcaklığın azalması ise; ileri yöndeki tepkimenin artmasına yol açar. Bu nedenle, *düşük* sıcaklıklarda SO_2 in SO_3 e dönüşümü daha fazla olacaktır.

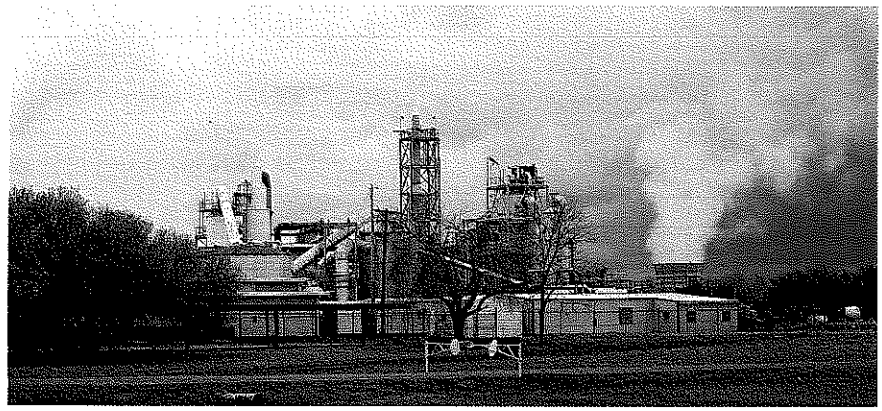
(devam ediyor)

Değerlendirme

Sıcaklık değişmesi ile tepkime hızlarındaki değişmeyi, dengedeki kayma ile birbirine karıştırmayınız. Sıcaklık artıkça, hem ekzotermik ve hem de endotermik tepkimelerin hızları *artmakla* birlikte, dengedeki kaymalar ekzotermik ve endotermik tepkimelerde *farklı* yönlerde olur. Sıcaklık değişiminin denge üzerine etkisi, bu bölümde değindiğimiz diğer değişimlerin etkilerinden farklıdır. Sıcaklık değişimi, denge konumunda kaymaya ve denge sabiti değerinin değişmesine yol açar. K nın sıcaklığa bağımlılığını Bölüm 19 da tartışacağız.

ALIŞTIRMA A: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ tepkimesine ilişkin $\Delta H° = +57{,}2$ kJ dür. $N_2O_4(g)$ den oluşacak $NO_2(g)$ miktarı yüksek sıcaklıklarda mı, yoksa düşük sıcaklıklarda mı daha fazla olacaktır?

ALIŞTIRMA B: NH_3 ın oluşum entalpisi $\Delta H°_{ol}[NH_3(g)] = -46{,}11$ kJ/mol NH_3 dır. NH_3 ın denge derişimi 100 °C de mi yoksa 300 °C de mi daha fazla olacaktır? Açıklayınız.



▲ **Sülfürik asit SO_3 den elde edilir**

$$SO_3(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2SO_4(suda)$$

Sülfürik asidin endüstriyel üretiminde SO_2 in SO_3 e dönüşümünü hızlandırmak için $V_2O_5(k)$ katalizörü kullanılır. Resimde gördüğünüz, soğutma kulesinden çıkan (arka tarafta görülen) duman, gerçekte, sadece su buharıdır.

Katalizörün Dengeye Etkisi

Bir tepkime karışımına katalizör eklendiğinde hem ileri yöne doğru, hem de zıt yöne doğru olan tepkime hızı artar. Denge daha kısa zamanda kurulur; fakat katalizör denge miktarlarını değiştirmez. (15.11) tepkimesini yeniden ele alalım.

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g) \qquad K_c = 2{,}8 \times 10^2,\ 1000\ K\ de$$

Belirtilen tepkime koşullarında, SO_3, SO_2 ve O_2 nin denge miktarları belirlidir ve değişmez bir değerdedir. Bu durum, tepkime ister yavaş homojen bir tepkime olsun, isterse gaz fazında katalizörlü ya da bir katalizör yüzeyinde heterojen tepkime olarak gerçekleştirilsin, doğrudur. Diğer bir deyişle, bir katalizörün varlığı, denge sabitinin sayısal değerini değiştirmez.

Şimdi katalizör hakkında, birisi daha önceki bölümden diğeri ise buradaki tartışmadan ortaya çıkan iki sonucu birleştirebiliriz.

- Katalizör tepkimenin daha düşük eşik enerjili bir mekanizma üzerinden yürümesini sağlar.
- Tersinir tepkimelerde, katalizör denge koşullarını değiştirmez.

Bu iki ifadeden şu sonuç çıkar: Denge konumu tepkime mekanizmasından *bağımsızdır*. Buna göre, biz dengeyi eşit hızlarla meydana gelen zıt iki tepkime olarak düşünsek bile, denge kavramını anlamak için kimyasal tepkimenin kinetiğine gerek duymayız. Bölüm 19 da ayrıntılı olarak inceleceğimiz üzere, denge sabiti termodinamik bir niceliktir.

15-10 KAVRAM DEĞERLENDİRME

İki öğrenci, hızla dengeye ulaşan, aynı endotermik tepkimeyi gerçekleştiriyorlar. Birinci öğrenci, tepkimenin gerçekleştirildiği beheri laboratuvar masasının üzerine bırakırken, diğer öğrenci tepkimeyi gerçekleştirdiği beheri elinde tutmaktadır. Diğer tüm çevre koşullarının aynı kaldığını kabul edersek, bu koşullarda tepkime sonunda hangi öğrencinin daha fazla ürün elde etmesini beklersiniz? Açıklayınız.

15-7 Denge Hesaplamaları: Bazı Açıklayıcı Örnekler

Bundan sonra, tersinir bir tepkimenin denge koşulu ile ilgili sayısal problemleri çözebiliriz. İlk bakışta, kullanacağımız bu cebirsel bakış açısı size yabancı gelebilir. Ancak bu "yeni bakış" a uyum sağladıktan sonra, mol kütleleri, molarite denkleştirilmiş eşitlikten stokiyometrik faktör gibi bazı tanıdık ve önemli ifadeleri kullanmaya devam edeceğiz.

Bu bölümde açıklamış olduğumuz denge ilkelerini beş sayısal örnek ile pekiştireceğiz. Sayısal örneklerden ilk dördü gazlarla, beşincisi sulu bir çözeltideki denge ile ilgilidir. (Bundan sonraki üç bölümün temel konusu, sulu çözeltilerdeki dengelerin incelenmesidir). Örnek problemin sonunda denge hesaplamalarının temel özelliklerini özetleyen bir değerlendirme yapılmaktadır. İlerideki bölümlerde, zaman zaman yeni denge koşullarıyla karşılaştığınızda, bu değerlendirmeler size yardımcı olacaktır.

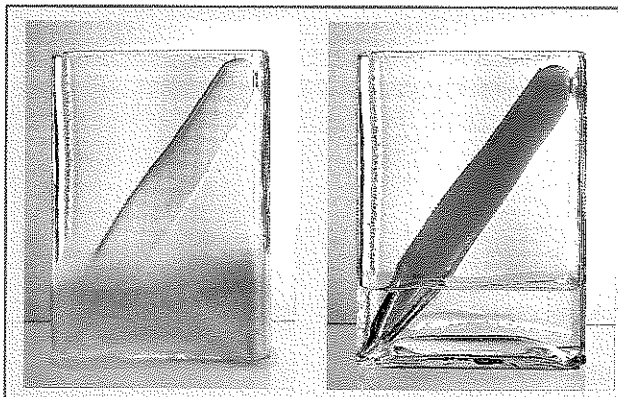
Örnek 15-9 göreli olarak kolay bir örnek olup; tepkenlerin ve ürünlerin denge derişimleri bilindiğinde, bir tepkimenin denge sabitini nasıl belirleyebileceğimizi göstermektedir.

Örnek 15-10, Örnek 15-9 dan daha kapsamlıdır. Bu örnekte yine tepkimenin denge sabitini bulacağız, burada tepken ve ürünlerin başlangıç derişimleri ve yalnızca birinin denge derişimi bilinmektedir. Bu durumda basit cebirsel işlemler ve bazı dikkatli hesaplamalar yapmak gerekir. Tepken ve ürünlerin derişimlerindeki değişimleri gösteren bir çizelge yapmak yararlı olacaktır. **BDD çizelgesi** olarak da adlandırılan bu çizelge, her bir türün *başlangıç*, *değişim* ve *denge* derişimlerini içerir. Bu tür yararlı bir çizelgeyi bundan sonraki üç bölüm boyunca kullanacağız.

ÖRNEK 15-9 Maddelerin Denge Miktarlarından K_c Değerinin Hesaplanması

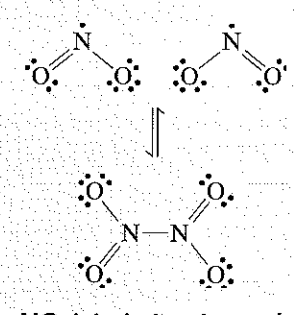
Diazot tetroksit, $N_2O_4(s)$, roket yakıtlarının önemli bir bileşenidir. Örneğin, bu bileşik Titan roketinde sıvı hidrazini yükseltgemek için kullanılır. Renksiz bir gaz olan N_2O_4, 25 °C de kısmen ayrışarak kızıl—kahverengi bir gaz olan NO_2 yi oluşturur. Bu iki gazın denge karışımının rengi sıcaklıkla değişen bağıl oranlarına bağlıdır (Şekil 15-8).

(devam ediyor)



(a) (b)

▲ ŞEKİL 15-8
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ dengesi
(a) Kuru buz sıcaklıklarında, N_2O_4 katı halde bulunur. Katı faz ile dengede olan gaz, başlıca renksiz N_2O_4 ve çok az miktardaki kahverengi NO_2 dir. (**b**) Oda sıcaklığına ya da daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında N_2O_4 erir ve buharlaşır. Dengedeki $NO_2(g)$ oranı, düşük sıcaklıklardakine göre artar; $N_2O_4(g)$ ve $NO_2(g)$ denge karışımının rengi kızıl–kahverengidir.



▲ **N_2O_4 ve $NO_2(g)$ nin Lewis yapıları**
Bir serbest radikal olan azot dioksit, ekzotermik olarak birleşerek diazot tetraoksidi oluşturur.

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ tepkimesinde, 25 °C de denge kurulduğunda, 3,00 L lik bir kapta iki gazın miktarları 7,64 g N_2O_4 ve 1,56 g NO_2 dir. Bu tepkimenin K_c değeri nedir?

Analiz

Dengedeki tepkenlerin ve ürünlerin kütle cinsinden miktarları ve tepkime kabının hacmi verilmiştir. Bu değerlerden denge derişimlerini bulup, denge sabiti ifadesinde yerine koyarız.

Çözüm

N_2O_4 ün kütlesi mole dönüştürülür.

$$\text{mol } N_2O_4 = 7{,}64\ \text{g } N_2O_4 \times \frac{1\ \text{mol } N_2O_4}{92{,}01\ \text{g } N_2O_4} = 8{,}303 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

N_2O_4 molü, mol/ L ye dönüştürülür.

$$[N_2O_4] = \frac{8{,}303 \times 10^{2}\ \text{mol}}{3{,}00\ \text{L}} = 0{,}0277\ \text{M}$$

NO_2 nin kütlesi mole dönüştürülür.

$$\text{mol } NO_2 = 1{,}56\ \text{g } NO_2 \times \frac{1\ \text{mol } NO_2}{46{,}01\ \text{g } NO_2} = 3{,}391 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

NO_2 molü, mol/L ye dönüştürülür.

$$[NO_2] = \frac{3{,}391 \times 10^{-2}}{3{,}00\ \text{L}} = 0{,}0113\ \text{M}$$

Denge sabiti eşitliği yazılarak, denge derişimleri de yerine konur ve buradan K_c değeri hesaplanır.

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0{,}0113)^2}{(0{,}0277)} = 4{,}61 \times 10^{-3}$$

Değerlendirme

Bir denge sabitinde K_c eşitliğinde yerine konulması gerekenler, gram olarak kütle ya da mol olarak denge miktarları değil, *litredeki mol miktarları yani denge molar derişimlerdir*. Denge problemlerinde tüm denge verilerinin gözönüne alınması ve birimlerinin dikkatle incelenmesi yararlı olur.

ALIŞTIRMA A: $2\ H_2S(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + S_2(g)$ tepkimesi 3,00 L lik bir kapta 1405 K de dengeye ulaştığında, dengede 0,11 mol $S_2(g)$, 0,22 mol $H_2(g)$ ve 2,78 mol $H_2S(g)$ bulunmaktadır. Bu tepkimenin K_c değeri nedir?

ALIŞTIRMA B: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ tepkimesi 25 °C de dengede olup denge sabiti $K_c = 4{,}61 \times 10^{-3}$ dür. Eğer 2,26 L lik bir balonda dengede $[NO_2] = 0{,}0236$ M ise, aynı zamanda kaç gram N_2O_4 bulunmaktadır?

ÖRNEK 15-10 Maddelerin Başlangıç ve Denge Miktarlarından K_p Değerinin Hesaplanması: K_p ve K_c Arasındaki ilişki

$SO_2(g)$, $O_2(g)$ ve $SO_3(g)$ in denge koşulları sülfürik asit üretiminde önemlidir. 900 K de 0,0200 mol SO_3 örneği, 1,52 L lik havası boşaltılmış bir kaba konuyor. Sistem dengeye geldiğinde ortamda 0,0142 mol SO_3 bulunduğu saptanıyor. 900 K de $SO_3(g)$ in ayrışmasına ilişkin K_p değeri nedir?

$$2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g) \qquad K_p=?$$

Analiz

Önce K_c yi belirleyelim ve sonra (15.12) eşitliğini kullanarak K_p yi hesaplayalım. Aşağıdaki BDD çizelgesinde anahtar birim, SO_3 miktarındaki değişmedir: 0,0200 mol SO_3 den 0,0142 mol SO_3 kaldığına göre, 0,0058 mol SO_3 ayrışmıştır. *Negatif işaret* (–0,0058 mol) denge kurulurken harcanan SO_3 miktarını gösterir. "Değişimler" olarak belirtilen sırada, SO_2 ve O_2 miktarlarındaki değişimler ile SO_3 miktarının değişimi arasındaki ilişki belirtilmelidir. Bunun için, denkleştirilmiş eşitlikteki stokiyometrik katsayıları (2, 2 ve 1) kullanırız. Bu, her *iki* mol SO_3 ayrıştığında, *iki* mol SO_2 ve *bir* mol O_2 oluştuğunu gösterir.

Çözüm

Tepkime:	**$2\,SO_3(g)$**	$\rightleftharpoons$	**$2\,SO_2(g)$**	+	**$O_2(g)$**
Başlangıç miktarları:	0,0200 mol		0,00 mol		0,00 mol
Değişimler:	−0,0058 mol		+0,0058 mol		+0,0029 mol
Denge miktarları:	0,0142 mol		0,0058 mol		0,0029 mol
Denge derişimleri:	$[SO_3] = \frac{0,0142\text{ mol}}{1,52\text{ L}}$;		$[SO_2] = \frac{0,0058\text{ mol}}{1,52\text{ L}}$;		$[O_2] = \frac{0,0029\text{ mol}}{1,52\text{ L}}$
	$[SO_3] = 9,34 \times 10^{-3}$ M;		$[SO_2] = 3,8 \times 10^{-3}$ M;		$[O_2] = 1,9 \times 10^{-3}$ M

$$K_c = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{(3,8 \times 10^{-3})^2(1,9 \times 10^{-3})}{(9,34 \times 10^{-3})^2} = 3,1 \times 10^{-4}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n_{gaz}} = 3,1 \times 10^{-4}\,(0,0821 \times 900)^{(2+1)-2}$$
$$= 3,1 \times 10^{-4}\,(0,0821 \times 900)^1 = 2,3 \times 10^{-2}$$

Değerlendirme

Tersinir bir tepkimenin kimyasal eşitliği, hem denge sabiti eşitliğinin yazılmasına, hem de bir maddenin denge miktarı ile diğerlerinin denge miktarları arasındaki bağıntının kurulabilmesi için gerekli çevirme faktörlerinin (stokiyometrik faktörler) bulunmasına olanak sağlar.

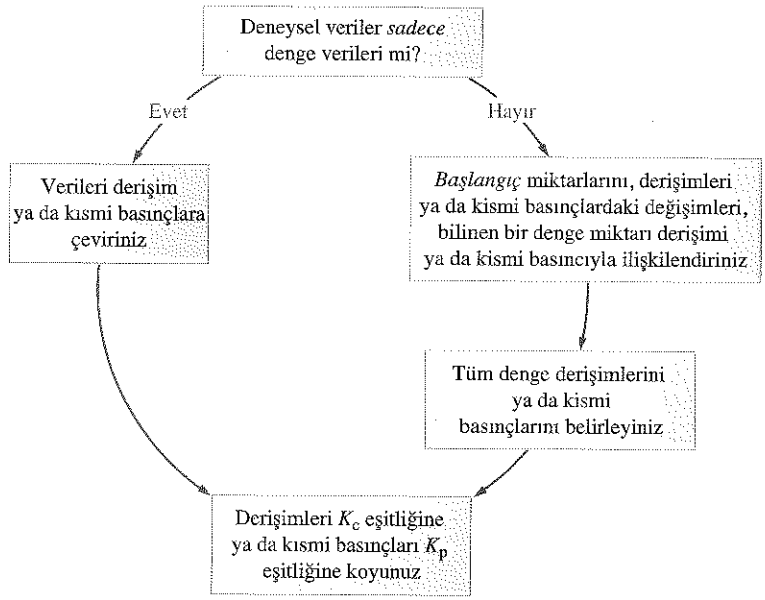
Gaz içeren dengeler için K_c veya K_p kullanılabilir. Genel olarak, eğer madde miktarları ve hacimler verilmiş ise K_c ile, kısmi basınçlar verilmiş ise K_p ile çalışmak daha uygundur. İster K_c, isterse K_p ile çalışılsın ya da ikisi arasındaki ilişki incelensin, denklemler daima, verilen kimyasal eşitliklere dayandırılmalıdır.

ALIŞTIRMA A: Havası boşaltılmış 5,00 L lik bir balon, 1,86 mol NOBr ile doldurulmuştur. 25 °C de, dengede 0,082 mol Br_2 bulunmaktadır. $2\,NOBr(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Br_2(g)$ tepkimesinin K_c ve K_p değerlerini hesaplayınız.

ALIŞTIRMA B: 900 K de 0,100 mol SO_2 ve 0,100 mol O_2, 1,52 L lik havası boşaltılmış bir balona konulmuştur. Dengeye ulaşıldığında, SO_3 miktarı 0,0916 mol olarak bulunmuştur. Bu verileri kullanak $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ tepkimesinin K_p değerini bulunuz.

Örnek 15-9 ve 15-10 da kullanılan yöntemler Şekil 15-9 da özetlenmiştir. Örnek 15-11, denge sabiti ve tepkime eşitliğinden yararlanarak denge sistemine ait bazı yararlı bilgiler edinebileceğimizi ortaya koymaktadır.

Örnek 15-12 de daha önce kullandığımız BDD çizelgesinin, biraz değiştirilmiş hali kullanılacaktır. Burada, tepkenlerin başlangıç miktarları ve denge sabiti bilinirken, tepken ve ürünlerin denge miktarları ile ilgili hiçbir bilgi verilmemiştir. Yani; başlangıç miktarının ne kadar değişeceği bilinmemektedir. Bu bilinmeyen miktarı çizelgede "x" ile göstereceğiz. Sorunun çözümü cebirseldir; ancak, sonuca ulaşmak için ikinci derece eşitliklerini kullanmamız gerekir.



▲ ŞEKİL 15-9
Deneysel verilerden K_c veya K_p nin belirlenmesi

ÖRNEK 15-11 K_p Değerinden Denge Kısmi Basınçlarının ve Denge Toplam Basıncının Belirlenmesi

Fotoğraf banyolarında kullanılan amonyum hidrojen sülfür, $NH_4HS(k)$, kararsız bir bileşiktir ve oda sıcaklığında ayrışır.

$$NH_4HS(k) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g) \qquad K_p(\text{atm}) = 0{,}108 \qquad 25°C \text{ de}$$

Bir $NH_4HS(k)$ örneği, 25 °C de havası boşaltılmış bir balona konulmuştur. Dengedeki toplam gaz basıncı nedir?

Analiz

Önce, denge sabiti eşitliği basınç cinsinden yazılır. Burada anahtar basamak, amonyak basıncının hidrojen sülfür basıncına eşit olduğunu görebilmektir. Bu durum, amonyak ve hidrojen sülfürün basınçlarını belirlenmemize olanak sağlar.

Çözüm

Bu tepkimenin K_p değeri, $NH_3(g)$ ve $H_2S(g)$ in atmosfer cinsinden verilmiş olan denge kısmi basınçlarının çarpımına eşittir. (NH_4HS katı olduğu için K_p eşitliğinde yer almaz.) Her iki gazın mol sayısı eşit olduğundan, $P_{NH_3} = P_{H_2S}$ dir.

$$K_p = (P_{NH_3})(P_{H_2S}) = 0{,}108$$
$$K_p = (P_{NH_3})(P_{H_2S}) = (P_{NH_3})(P_{NH_3}) = (P_{NH_3})^2 = 0{,}108$$

P_{NH_3} bulunur. (Denge ifadesinde gözükmesede, referans basınç, $P°$ olduğundan, basınç birimleri atm olacaktır).

$$P_{NH_3} = \sqrt{0{,}108} = 0{,}329 \text{ atm} \qquad P_{H_2S} = P_{NH_3} = 0{,}329 \text{ atm}$$

Toplam basınç:

$$P_{top} = P_{NH_3} + P_{H_2S} = 0{,}329 \text{ atm} + 0{,}329 \text{ atm} = 0{,}658 \text{ atm}$$

Değerlendirme

K_p eşitliği kullanıldığında, tepkimede yer alanların kısmi basınçları arasındaki ilişki göz önünde tutulur. Tepkimeye katılan maddelerin kısmi basınçlarıyla toplam basınç arasındaki ilişki için, 6. Bölümde verilmiş olan bazı eşitliklere (örneğin, 6.15, 6.16 ve 6.17) bakılabilir.

ALIŞTIRMA A: Sodyum hidrojen karbonat (kabartma tozu) yüksek sıcaklıklarda ayrışır ve fırında yapılan pişirmelerde oluşan $CO_2(g)$ kaynaklarından birisidir.

$$2\,NaHCO_3(k) \rightleftharpoons Na_2CO_3(k) + H_2O(g) + CO_2(g) \qquad K_p = 0{,}231,\ 100\ °C \text{ de}$$

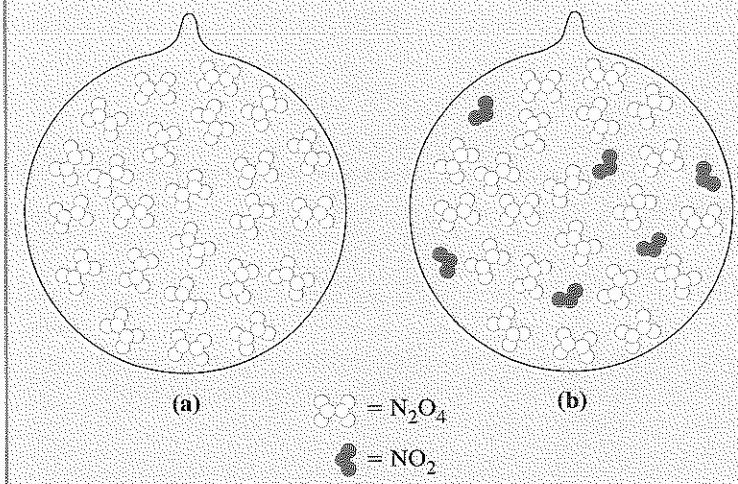
$NaHCO_3(k)$ ile başlayarak bu denge kurulduğunda, $CO_2(g)$ in kısmi basıncı ne olur?

ALIŞTIRMA B: Yukarıdaki örnekte (Örnek 16-11) sözü edilen balona, denge kısmi basıncını 0,500 atm e yükseltmek için yeterli miktarda $NH_3(g)$ eklenirse, denge yeniden kurulduğunda *toplam* gaz basıncı ne olur?

ÖRNEK 15-12 Başlangıç Koşullarından Denge Derişimlerinin Hesaplanması

0,0240 mol $N_2O_4(g)$ örneği, 0,372 L lik bir balonda 25 °C de $NO_2(g)$ ile dengeye getirilmiştir. Dengedeki N_2O_4 miktarını hesaplayınız (Şekil 16-10).

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = 4{,}61 \times 10^{-3},\ 25°C\text{ de}$$



◀ ŞEKİL 15-10
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ tepkimesinin 25 °C deki dengesi (Örnek 15-12 nin gösterimi)
Gösterilen her "molekül" 0,001 molü belirtir. **(a)** Başlangıçta, ampul 0,024 mol N_2O_4 içerir ve bu 24 "molekül" ile gösterilmiştir. **(b)** Dengede, bazı N_2O_4 "molekülleri" NO_2 ye ayrışmıştır. Denge konumunda, 21 N_2O_4 molekülü ve 6 NO_2 molekülüne karşılık gelen, 0,021 mol N_2O_4 ve 0,006 mol NO_2 bulunur.

Analiz

Dengenin kurulması için ayrışması gereken N_2O_4 miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Burada ilk kez bir cebirsel bilinmeyenle, x, karşılaşacağız. x = ayrışan N_2O_4 mol sayısı olsun. Aşağıdaki BDD çizelgesinde, $-x$ değeri "değişim" olarak belirtilen sırada yer alır. NO_2 nin stokiyometrik katsayısı 2, N_2O_4 in ki *1* olduğundan, oluşan NO_2 miktarı $+2x$ dir.

Çözüm

Tepkime:	**$N_2O_4(g)$**	$\rightleftharpoons$	**$2\,NO_2(g)$**
Başlangıç miktarları:	0,0240 mol		0,00 mol
Değişim:	$-x$ mol		$+2x$ mol
Denge miktarları:	$(0{,}0240 - x)$ mol		$2x$ mol
Denge derişimleri:	$[N_2O_4] = (0{,}0240 - x)$ mol/0,372 L		$[NO_2] = 2x$ mol/0,372 L

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{2x}{0{,}372}\right)^2}{\left(\frac{0{,}0240 - x}{0{,}372}\right)} = \frac{4x^2}{0{,}372(0{,}0240 - x)} = 4{,}61 \times 10^{-3}$$

$$4x^2 = 4{,}12 \times 10^{-5} - (1{,}71 \times 10^{-3})x$$

$$x^2 + (4{,}28 \times 10^{-4})x - 1{,}03 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4{,}28 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1{,}03 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$= \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(1{,}83 \times 10^{-7}) + 4{,}12 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$x = \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{4{,}14 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$= \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm 6{,}43 \times 10^{-3}}{2}$$

(devam ediyor)

$$= \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} + 6{,}43 \times 10^{-3}}{2} = \frac{6{,}00 \times 10^{-3}}{2}$$

$$= 3{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol } N_2O_4$$

N_2O_4 ün dengedeki miktarı; $(0{,}0240-x) = (0{,}0240-0{,}0030) = 0{,}0210$ mol N_2O_4 dür.

Değerlendirme

Cebirsel bir bilinmeyeni, x, denge hesaplamalarında kullanmak gerekiyorsa, aşağıdaki basamaklar izlenir.

- BDD çizelgesinde x, "değişim" olarak belirtilen sırada yeralır.
- Tepkimede harcanan maddenin miktarındaki azalmanın mı yoksa oluşan ürünün miktarının mı x olarak alınacağına karar verilir. Genellikle, denkleştirilmiş kimyasal eşitlikte stokiyometrik katsayıları en küçük olan maddeler temel alınır.
- Diğer değişimlerle x arasında bağıntı kurmak için stokiyometrik katsayılar ($2x$, $3x$, ... gibi) kullanılır.
- Denge miktarları = başlangıç miktarları + "değişimler" göz önüne alınır (Eğer değişimler doğru işaretlenirse, denge miktarları doğru bulunur).
- Denge sabiti eşitliğine veriler yerleştirildikten sonra, çoğunlukla eşitlik x e göre ikinci derecedendir; bu da ikinci dereceden eşitlikle çözülür. Bazen daha yüksek dereceden eşitliklerle de karşılaşabilirsiniz. Ek A-3 de bunların ana hatları verilmiştir.

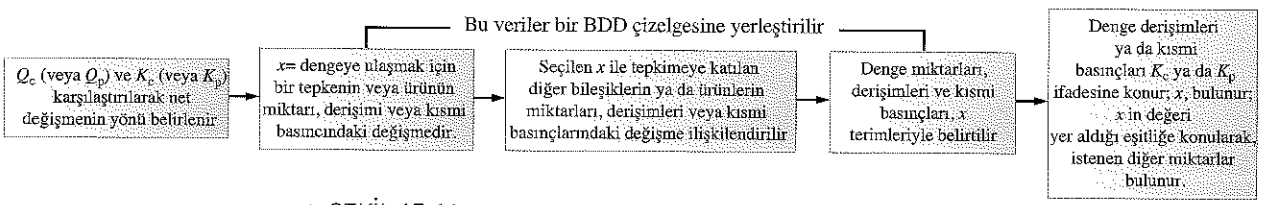
Çoğumuz ikinci derece eşitliklerini çözebilirken, ikinci dereceden daha büyük, çok terimli polinomları çözebilenler daha azdır. Üçüncü ya da daha yüksek dereceden bir eşitlikle karşılaştığınızda, uygun bir yaklaştırma yaparak işlemi basitleştirebilirsiniz.

ALIŞTIRMA A: 0,150 mol $H_2(g)$ ve 0,200 mol $I_2(g)$ 445 °C de 15,0 L lik bir balona konuluyor ve dengeye getiriliyor. Dengede kaç mol HI(g) bulunacaktır?

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_c = 50{,}2 \text{ 445°C de}$$

ALIŞTIRMA B: Bu örnekteki (Örnek 16-12) denge karışımının 10,0 L lik bir balona aktarıldığını varsayalım. (**a**) N_2O_4 ün denge miktarı artar mı, azalır mı? Açıklayınız. (**b**) N_2O_4 ün yeni denge koşullarındaki mol sayısını hesaplayınız.

Son örnek, daha önceki örneğe benzemekle birlikte, biraz daha karmaşıktır: Burada, başlangıçta, denge kurulurken net tepkimenin sağa doğru mu, yoksa sola doğru mu olacağı bilinmemektedir. Bunu, Q_c yi kullanarak ve Şekil 15-11 de önerilen sıralamayı izleyerek bulabiliriz. Ayrıca, tepkenler ve ürünler çözeltide bulunduklarından, derişimlerden yararlanarak K_c eşitliğini kurabiliriz.



▲ ŞEKİL 15-11
Denge derişimlerinin ve kısmı basınçlarının belirlenmesi

ÖRNEK 15-13 Denge Hesaplamalarında Tepkime Oranı, İfadesinin Q_c, Kullanılması

Başlangıç derişimleri $[Ag^+] = 0{,}200$ M, $[Fe^{2+}] = 0{,}100$ M ve $[Fe^{3+}] = 0{,}300$ M olan bir çözeltiye katı gümüş eklenmektedir. Aşağıdaki tersinir tepkime olmaktadır.

$$Ag^+(suda) + Fe^{2+}(suda) \rightleftharpoons Ag(k) + Fe^{3+}(suda) \qquad K_c = 2{,}98$$

Dengeye ulaşıldığında iyon derişimleri ne olur?

(devam ediyor)

Analiz

Başlangıçta tüm tepkenler ve ürünler ortamda bulunduklarından, net değişmenin hangi yönde olacağını belirlemek için, tepkime oranı, Q_c, bulmamız gerekir.

$$Q_c = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{0{,}300}{(0{,}200)(0{,}100)} = 15{,}0$$

Q_c =15,0 değeri K_c = 2,98 değerinden daha büyük olduğu için ters yönde, yani; *sola doğru*, bir tepkime olur. Fe^{3+} molaritesindeki değişmeyi x ile gösterelim. Net tepkime *sola doğru* olduğundan, eşitliğin sol tarafındaki iyonlara ilişkin değişmeler pozitif, sağ taraftaki değişmeler negatif alınır.

Çözüm

Tepkime:	**Ag^+(suda)**	**+**	**Fe^{2+}(suda)**	**$\rightleftharpoons$**	**Ag(k) + Fe^{3+}(suda)**
Başl. der.:	0,200 M		0,100 M		0,300 M
Değişimler:	$+x$ M		$+x$ M		$-x$ M
Denge der.:	$(0{,}200 + x)$ M		$(0{,}100 + x)$ M		$(0{,}300 - x)$ M

$$K_c = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{(0{,}300 - x)}{(0{,}200 + x)(0{,}100 + x)} = 2{,}98$$

İkinci dereceden bir denklem olan bu eşitlik, Ek A–3 de gösterildiği şekilde çözülürse, $x = 0{,}11$ bulunur. Bulunan x değeri, BDD çizelgesinde yerine konursa, denge derişimleri elde edilir.

$$[Ag^+]_{denge} = 0{,}200 + 0{,}11 = 0{,}31 \text{ M}$$

$$[Fe^{2+}]_{denge} = 0{,}100 + 0{,}11 = 0{,}21 \text{ M}$$

$$[Fe^{3+}]_{denge} = 0{,}300 - 0{,}11 = 0{,}19 \text{ M}$$

Değerlendirme

Eğer hesaplamayı doğru yaptıysak, hesapladığımız denge derişimlerini tepkime oranı ifadesinde, Q_c, yerine koyduğumuzda, K_c değerine çok yakın bir değeri elde etmemiz gerekir.

$$Q_c = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{(0{,}19)}{(0{,}31)(0{,}21)} = 2{,}9 \qquad (K_c = 2{,}98)$$

ALIŞTIRMA A: 1,20 M Fe^{3+}(suda) üzerine, aşırı Ag(k) ekleniyor ve aşağıda verilen tersinir tepkime meydana geliyor.

$$Ag^+(suda) + Fe^{2+}(suda) \rightleftharpoons Ag(k) + Fe^{3+}(suda) \qquad K_c = 2{,}98$$

çözeltideki iyonların denge derişimleri nedir?

ALIŞTIRMA B: $[V^{3+}] = [Cr^{2+}] = 0{,}0100$ M ve $[V^{2+}] = [Cr^{3+}] = 0{,}150$ M ile bir çözelti hazırlanıyor ve aşağıdaki tepkime meydana geliyor.

$$V^{3+}(suda) + Cr^{2+}(suda) \rightleftharpoons V^{2+}(suda) + Cr^{3+}(suda) \qquad K_c = 7{,}2 \times 10^2$$

Denge kurulduğunda, iyon derişimleri ne olur? [*İpucu:* Uygun bir yerde, eşitliğin her iki yanının kare kökü alınarak yapılacak cebirsel işlem, çözümü önemli ölçüde basitleştirebilir].

CHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Tersinir tepkimeler, gerek doğada, gerekse kimya endüstrisinde elementel azotun, N_2(g), azotlu bileşiklere dönüştürülmesinde önemli bir rol oynar. Elementel azotu, azotlu bileşiklere dönüştüren doğal ve endüstriyel işlemler hakkında bilgi elde etmek için, bakınız: Focus On feature for Chapter 15, The Nitrogen Cycle and the Synthesis of Nitrogen Compounds, on the MasteringChemistry site.

Özet

15-1 Dinamik Denge—**Denge**, tersinir bir tepkimede ileriye ve geriye doğru olan tepkime hızlarının birbirlerine eşit olduğu durumdur. Dengedeki, fiziksel ve kimyasal işlemler doğası gereği dinamiktir.

15-2 Denge Sabiti Eşitliği—Dinamik denge durumu, **denge sabiti eşitliği** ile tanımlanır. Denge sabiti eşitliği, denkleştirilmiş kimyasal tepkime eşitliğinden, "etkin" derişimleri ifade etmek üzere aktitiflikler kullanılarak yazılır (eşitlik 15.7). Denge sabiti eşitliğinden elde edilen sayısal değer, **denge sabiti**, *K*, olarak bilinir. Denge sabitleri birimsizdir.

15-3 Denge Sabitlerini İçeren Bağıntılar—Tersinir bir tepkime eşitliği ters yönde yazıldığında, denge sabiti eşitliği ve *K* değeri (her ikisi de) ters çevrilir. İki ya da daha fazla tepkime birleştirildiğinde, net tepkimenin denge sabiti, her bir tepkimenin *K* değerlerinin çarpımına eşittir. Bir tepkimenin denge sabiti kullanılan referans hale bağlı olarak farklı değerler alabilir. K_c için referans hal olarak derişim alınırken, K_p için alınan referans hal basınçtır. K_c ve K_p arasındaki ilişki eşitlik (15.16) ile verilmiştir.

15-4 Denge Sabiti Büyüklüğü—Denge sabitinin büyüklüğü bir tepkimenin sonucunu belirlemek için kullanılabilir. *K* değerinin büyük olması, tepkimenin tamamlandığını, tüm tepkenlerin ürünlere dönüştüğünü gösterir. Çok küçük denge sabitleri, pratik olarak neredeyse hiçbir tepkenin ürüne dönüşmediğini gösterir. Son olarak, denge sabitlerinin orta büyüklükte değerler almaları, örneğin, 10^{-10} ve 10^{10} arasında, tepkenlerin ancak bir kısmının ürünlere dönüştüğünü gösterir.

15-5 Tepkime Oranı, Q: Net Tepkime Yönünün Belirlenmesi—Tepkime oranı ifadesi, *Q* (eşitlik 15.20), denge sabiti ifadesine benzer, ancak; *Q* nun sayısal değeri, başlangıçtaki aktiflikler kullanılarak belirlenir. Tepkime oranının denge sabiti ile karşılaştırılması, denge oluşumuna yol açan net değişimin yönünü öngörmemizi sağlar (Şekil 15-5). Eğer, $Q < K$ ise, ileri tepkime yeğlenir; yani, tepkime dengeye ulaştığında ürünlerin miktarı artarken, tepkenlerin miktarları azalacaktır. $Q > K$ olduğunda, denge kurulana kadar zıt tepkime yeğlenir. $Q = K$ olması durumunda, ileri ve zıt yönlü tepkimelerin hiç biri yeğlenmez. Denge koşulları, başlangıç koşulları ile aynıdır.

15-6 Dengeye Etki Eden Etkenler: Le Châtelier İlkesi—**Le Châtelier ilkesi,** çeşitli değişkenlerin denge üzerindeki etkileri hakkında nitel öngörülerde bulunmak için kullanılır. Bu ilke, denge konumundaki bir tepkimeye tepken eklenmesi ya da çıkarılması, tepkime hacminin ya da dış basıncın veya sıcaklığın değişmesiyle denge konumunun nasıl değişeceğini, diğer bir deyişle, dengenin hangi tarafa "kayacağını" belirtir. Katalizör ileri ve geri tepkime hızlarını aynı ölçüde arttırır ve denge konumu üzerine hiç bir etkisi yoktur.

15-7 Denge Hesaplamaları: Bazı Açıklayıcı Örnekler—Sayısal denge hesaplamaları için bazı basit ilkeler ve cebirsel teknikler gereklidir. Bunun için tepken ve ürünlerin *başlangıç* derişimlerini, bu derişimlerdeki *değişimleri* ve *denge* derişimlerini izleyerek oluşturulan ve **BDD çizelgesi** (*Başlangıç, Değişim, Denge*) olarak adlandırdığımız bir çizelge oluşturmak oldukça faydalı bir yöntemdir.

Pekiştirici Örnek

Amonyak üretiminde kullanılan hidrojen gazının başlıca kaynağı, metanın yüksek sıcaklıklarda $H_2(g)$ ve $CO_2(g)$ e dönüştürülmesidir.

$$CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 4\,H_2(g) \qquad (15.24)$$

Ayrıca aşağıdaki verileride gözönüne alınız.

(a) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ $\quad \Delta H° = -40$ kJ; $K_c = 1{,}4$, 1000 K de

(b) $CO(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CH_4(g)$ $\quad \Delta H° = -230$ kJ; $K_c = 190$, 1000 K de

1,00 mol $CH_4(g)$ ve 1,00 mol $H_2O(g)$ 1000 K de 10,0 L lik bir balonda dengeye getiriliyor. Dengede bulunan H_2 nin mol sayısını hesaplayınız. Sıcaklık 1000 K nin üzerine çıkartılırsa, H_2 verimi artar mı?

Analiz

Önce, soruyu çözmek için gerekli verileri birleştirmeliyiz. Tepkimeye katılan maddelerin miktarları ve tepkime hacmi verildiği için, K_c eşitliği ile çalışabiliriz. Ancak, bize ilgilendiğimiz tepkimenin K_c değeri verilmediği için, bu değeri önce, verilen iki tepkimenin verilerinden bulmamız gerekmektedir. Bunu, verilerini bildiğimiz iki eşitliği birleştirerek yapabiliriz. Yapacağımız işlem, ilgilendiğimiz tepkimenin K_c ve $\Delta H°$ değerlerinin her ikisini de bulmamızı sağlayacaktır.

Dengedeki H_2 nin mol sayısını hesaplamak için, BDD yöntemini kullanabilir, sıcaklığın dengedeki H_2 verimi üzerindeki etkisini belirlemek için Le Châtelier ilkesinden yararlanabiliriz.

Çözüm

Problemi çözmek için gerekli verileri elde etmek üzere (a) ve (b) eşitliklerini birleştirelim.

(a)	$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$	$\Delta H = -40$ kJ	$K_c = 1{,}4$
(b)	$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$	$\Delta H = 230$ kJ	$K_c = 1/190$
Net:	$CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 4\,H_2(g)$	$\Delta H = 190$ kJ	$K_c = 1{,}4/190 = 7{,}4 \times 10^{-3}$

Bundan sonra BDD çizelgesini hazırlamalıyız. Burada x; dengeye ulaşıldığında harcanmış olan CH_4 ın mol sayısını gösterir.

Tepkime:	$CH_4(g)$	+	$2\,H_2O(g)$	$\rightleftharpoons$	$CO_2(g)$	+	$4\,H_2(g)$
Başlangıç miktarları:	1,00 mol		1,00 mol		0,00 mol		0,00 mol
Değişimler:	$-x$ mol		$-2x$ mol		x mol		$4x$ mol
Denge miktarları:	$(1{,}00 - x)$ mol		$(1{,}00 - 2x)$ mol		x mol		$4x$ mol
Denge deriş., M:	$(1{,}00 - x)/10{,}0$		$(1{,}00 - 2x)/10{,}0$		$x/10{,}0$		$4x/10{,}0$

Şimdi K_c eşitliğini düzenleyelim ve değerleri yerlerine koyalım.

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]^4}{[CH_4][H_2O]^2}$$

$$= \frac{(x/10{,}0)(4x/10{,}0)^4}{[(1{,}00 - x)/10{,}0][(1{,}00 - 2x)/10{,}0]^2}$$

$$= \frac{x(4x)^4}{100(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2} = 7{,}4 \times 10^{-3}$$

Yukarıdaki eşitlik şu eşitliğe indirgenir. Sonra aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$256x^5 = 0{,}74[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2]$$

$$256x^5 - 0{,}74[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2] = 0 \qquad \textbf{(15.25)}$$

Sonuç, $x = 0{,}23$ dür. Dengedeki H_2 nin mol sayısı ise $4x = 0{,}92$ dir.

Tepkime endotermik olduğundan ($\Delta H° = 190$ kJ), yüksek sıcaklıklarda ileri yöne doğru tepkime yeğlenir. Sıcaklık 1000 K in üzerine çıkarıldığında, H_2 nin denge verimi de artacaktır.

Değerlendirme

(15.25) eşitliğinin çözülmesi olanaksız gibi görünür, ancak öyle değildir. Ardarda yaklaştırma yöntemi ile oldukça basitleştirilerek, x için kolayca çözülür. Ek A–3 de, eşitlik (A.2) de bu yapılmıştır. Burada x in olası değerleri için önemli ip ucu, BDD çizelgesinde bulunabilir. $H_2O(g)$ ın denge miktarının $1{,}00\text{-}2x$, yani $x < 0{,}50$ olduğunu ya da H_2O nun tamamen tüketildiğini unutmayınız. Bu nokta, yaklaştırmalara başlamak için uygun bir başlangıç noktasıdır.

ALIŞTIRMA A : Glikoliz, on biyokimyasal tepkime içerir. Glikoz çevriminde ilk iki tepkime aşağıdaki gibidir.

$$C_6H_{12}O_6(\text{suda}) + \text{ATP(suda)} \rightleftharpoons \text{G6P(suda)} + \text{ADP(suda)} \qquad \Delta H° = -19{,}64 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{G6P(suda)} \rightleftharpoons \text{F6P(suda)} \qquad \Delta H° = 2{,}84 \text{ kJ/mol}$$

F6P(suda) nin normal vücut sıcaklığındaki (37°) denge derişimini, bulunuz. Başlangıç derişimleri için, $[C_6H_{12}O_6(\text{suda})] = 1{,}20 \times 10^{-6}$ M; [ATP(suda)] = 10^{-4} M; [ADP(suda)] = 10^{-2} M olarak verilmiştir. Birinci tepkimenin denge sabiti $4{,}630 \times 10^3$; ikinci tepkimenin denge sabiti $2{,}76 \times 10^{-1}$ dır. Vücut sıcaklığı arttığında, [G6P] artar mı, azalır mı ?

ALIŞTIRMA B : Bir denemede, tepkime ortamına 25 °C de 0,100 mol $Br_2(g)$ katılması gerekmektedir. Laboratuvarlarda bromu ancak sıvı brom şişesinden sağlayabilirsiniz. (a) Aşağıdaki bilgilere göre bu tepkime için yeterli miktarda $Br_2(g)$ alabilmek için, kabın hacmi (litre cinsinden) ne olmalıdır ? $Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$ tepkimesinin, 298 K deki denge sabiti, $K = 3{,}30 \times 10^{-29}$, sıvı bromun buhar basıncı, 0,289 atm dir. (b) 1000° K de, aynı tepkimenin denge sabiti, $3{,}4 \times 10^{-5}$ dir. Buhar sıcaklığı 1000 K e çıktığında kabın hacmi (litre olarak) ne olmalıdır?

Kimyasal Değişmenin Boyutu ve Yönü

29. 2,2 mol O_2, 3,6 mol SO_2 ve 1,8 mol SO_3 karışımı, K_c = 100 olan bir sıcaklıkta, 7,2 L lik bir balonda süresiz tutulabilir mi? Açıklayınız.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

30 5,25 L lik bir balondaki 0,0205 mol $NO_2(g)$ ve 0,750 mol $N_2O_4(g)$ karışımı 25 °C de dengede midir? Eğer değilse, tepkime hangi yönde (ürünler ya da tepkenler) ilerler?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$
$K_c = 4{,}61 \times 10^{-3}$, 25°C de

31. 0,455 mol SO_2, 0,183 mol O_2 ve 0,568 mol SO_3 1000 K de 1,90 L lik bir balona aynı anda konuluyor.
(a) Bu karışım dengede midir?
(b) Dengede değilse, net değişim hangi yöne olur?

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$
$K_c = 2{,}8 \times 10^2$, 1000 K de

32. $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ tepkimesine ilişkin 588 K de K = 31,4 dür. Her tepken ve üründen eşit miktarlarda alınarak 588 K deki tepkime kabına konulmuştur.
(a) Bu karışım dengede midir?
(b) Tepkime dengede değilse, net değişim hangi yöne doğru olur?

33. 0,150 mol H_2 ve 0,150 mol I_2 içeren bir karışım, 3,25 L lik bir balonda, 445 °C de dengeye getirilmiştir. H_2, I_2 ve HI nın denge miktarları nedir?

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_c = 50{,}2,\ 445\ °C\ de$$

34. 0,280 mol $SbCl_3$ ve 0,160 mol Cl_2, 2,50 L lik bir balona konuyor ve 248 °C de dengeye getiriliyor. Denge kurulduğunda, balonda kaç mol $SbCl_5$, $SbCl_3$ ve Cl_2 bulunur?

$$SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$$
$K_c = 2{,}5 \times 10^{-2}$, 248 °C de

35. 3,050 L lik bir balona 668 K de 0,3500 mol CO(g), 0,0550 mol $COCl_2(g)$ konuyor. Denge kurulduğunda kaç mol $Cl_2(g)$ olacaktır?

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$
$K_c = 1{,}2 \times 10^3$, 668 K de

36. CO, H_2O ve H_2 nin *her birinden* 1,00 er g alınarak, 1,41 L lik bir kaba konulmuş ve 600 K de dengeye getirilmişlerdir. Bu denge karışımında kaç gram CO_2 olacaktır?

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \qquad K_c = 23{,}2$$

37. 2,50 L lik bir balonda 250 °C de, $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ $K_c = 3{,}8 \times 10^{-2}$ tepkimesine ilişkin denge kurulmuştur. Eğer,
(a) başlangıçta balona 0,550 şer mol PCl_5 ve PCl_3 konursa,
(b) balona sadece 0,610 mol PCl_5 konulursa, dengede kaç mol PCl_5, PCl_3 ve Cl_2 bulunacaktır?

38. 1000 °C de aşağıdaki tepkime için K_c = 2,00 dir.

$$2\,COF_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + CF_4(g)$$

Eğer 1000 °C de 5,00 L lik bir karışım 0,145 mol COF_2, 0,262 mol CO_2 ve 0,074 mol CF_4 içerirse,
(a) Karışım dengede olacak mıdır?
(b) Eğer gazlar dengede değilse, hangi yönde net bir tepkime meydana gelir?
(c) Dengede herbir gazdan kaç mol bulunacaktır?

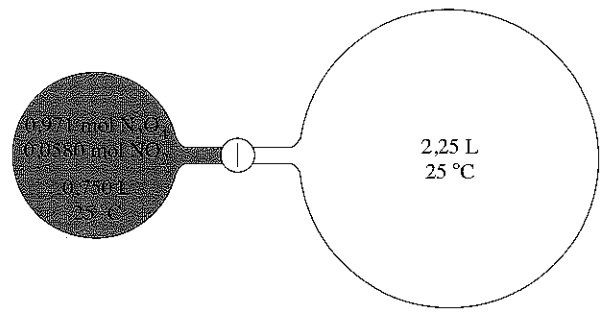
39. Aşağıdaki tepkimede K_c = 4,0 dir.

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

17,2 g C_2H_5OH, 23,8 g CH_3COOH, 48,6 g $CH_3COOC_2H_5$ ve 71,2 g H_2O karışımıyla bir tepkime yürütülüyor;
(a) Hangi yönde net bir tepkime meydana gelir?
(b) Dengede herbir maddeden kaç gram olacaktır?

40. Aşağıdaki şekilde, soldaki balonda bulunan N_2O_4–NO_2 denge karışımı, sağdaki havası boşaltılmış balona genleştiriliyor. Her iki balonu kapsayan sistemde denge yeniden kurulduğunda, gaz karışımının bileşimi ne olur?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$
$K_c = 4{,}61 \times 10^{-3}$, 25°C de



41. İlaç hammaddeleri, boyar madde ve zirai kimyasal maddelerin üretiminde kullanılan formamit, yüksek sıcaklıklarda bozunur.

$$HCONH_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g) + CO(g)$$
$K_c = 4{,}84$, 400 K de

Eğer 0,186 mol $HCONH_2(g)$ 400 K de 2,16 L lik bir balonda ayrışırsa, dengedeki *toplam* basınç ne olur?

42. 1,00 mol $NaHCO_3(k)$ ve 1,00 mol $Na_2CO_3(k)$ karışımı, $CO_2(g)$ in kısmi basıncının 2,10 atm ve $H_2O(g)$ un kısmi basıncının 715 mm Hg olduğu 2,50 L lik bir balona konuyor. 100 °C de denge kurulduğunda, $CO_2(g)$ ve $H_2O(g)$ un kısmi basınçları başlangıçtaki kısmi basınçlarından daha mı fazla yoksa daha mı az olacaktır? Açıklayınız.

$$2\,NaHCO_3(k) \rightleftharpoons Na_2CO_3(k) + CO_2(g) + H_2O(g)$$
$K_p = 0{,}23$, 100 °C de

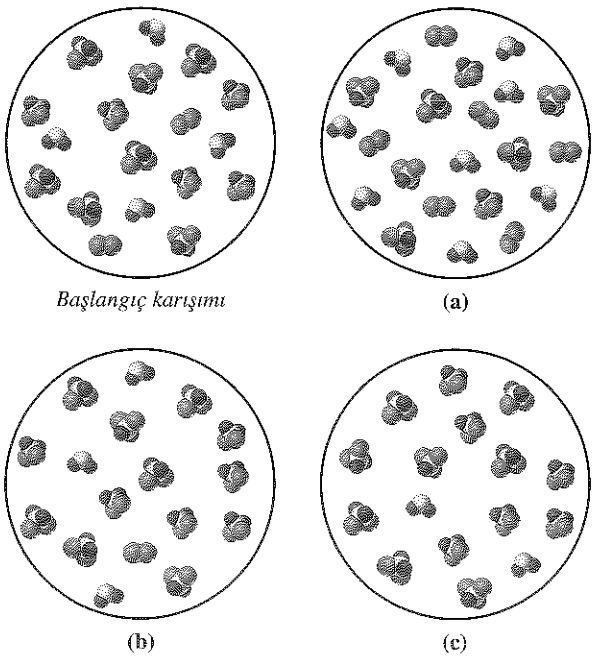
43. Cr^{3+} derişimi 1,00 M olan 0,350 L lik bir sulu çözeltiye metalik kadmiyum ekleniyor. Dengedeki iyonların derişimleri nedir? Dengenin kurulması için gerekli en az metalik kadmiyumun kütlesi nedir?

$$2\ Cr^{3+}(suda) + Cd(k) \rightleftharpoons 2\ Cr^{2+}(suda) + Cd^{2+}(suda) \qquad K_c = 0{,}288$$

44. 0,100 M Cr^{3+}(suda) e metalik kurşun ekleniyor. Tepkime dengesi kurulduğunda, $[Pb^{2+}]$, $[Cr^{2+}]$ ve $[Cr^{3+}]$ ne olur?

$$Pb(k) + 2\ Cr^{3+}(suda) \rightleftharpoons Pb^{2+}(suda) + 2\ Cr^{2+}(suda) \qquad K_c = 3{,}2 \times 10^{-10}$$

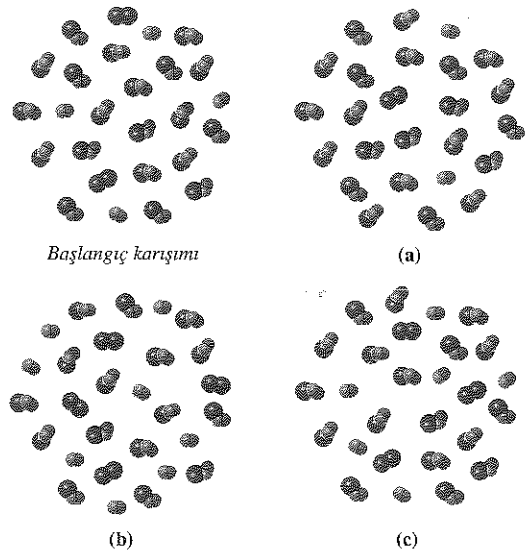
45. Aşağıdaki çizimlerden bir tanesi, SO_2 (g) + Cl_2 (g) $\rightleftharpoons$ SO_2Cl_2(g) şeklinde yürüyen ve $K_c = 4{,}0$ olan, tersinir tepkimenin dengeye gelmemiş başlangıç karışımını göstermektedir. Diğer üç çizimden denge karışımını en iyi gösteren çizim hangisidir? Açıklayınız.



46. Aşağıdaki çizimlerden biri,

$$2\ NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ NOBr(g)$$

tersinir tepkimesinin K_c değerinin 3,0 olduğu sıcaklıktaki dengeye gelmemiş başlangıç karışımını temsil etmektedir. Diğer üç şekilden hangisinin, bu tepkimenin denge karışımını en iyi temsil ettiğini belirleyiniz. Nedenini açıklayınız.



47. Sitrik asit çevriminin önemli bir tepkimesi aşağıdaki gibidir.

$$sitrat(suda) \rightleftharpoons akonitat(suda) + H_2O(s) \qquad K = 0{,}031$$

Bu tepkime için denge sabiti eşitliğini yazınız. Derişimler, [sitrat(suda)] = 0,00128 M, [akonitat(suda)] = $4{,}0 \times 10^{-5}$ M ve $[H_2O]$ = 55,5 M olarak verildiğinde, tepkime oranını bulunuz. Tepkime dengede midir? Değilse, hangi yöne doğru ilerleyecektir?

48. Sitrik asit çevriminde diğer önemli bir tepkime aşağıda verilmiştir.

$$sitrat(suda) + NAD_{yük}(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons CO_2(suda) + NAD_{in} + oksoglutarat(suda) \qquad K = 0{,}387$$

Yukarıdaki tepkimenin denge sabiti ifadesini yazınız. [sitrat] = 0,00128 M, $[NAD_{yük}]$ = 0,0868 M, $[H_2O]$ = 55,5 M, $[CO_2]$ = 0,0868 M, $[NAD_{in}]$ = 0,00132 M ve [oksoglutarat] = 0,0868 M olduğunda, tepkime oranını bulunuz. Tepkime dengede midir? Değilse, hangi yöne doğru ilerleyecektir?

Kısmi Basınç Denge Sabiti, K_p

49. Örnek 15-4 göre 747,6 mmHg basıncında H_2S(g), 1,85 g I_2(k) ile, 725 mL lik balonda 60° C de karıştırılıyor. Denge halinde balondaki toplam basınç ne olur?

$$H_2S(g) + I_2(k) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + S(k) \qquad K_p = 1{,}34 \times 10^{-5},\ 60°C\ de$$

50. Bir NH_4HS(k) örneği, 0,100 mol NH_3(g) içeren 2,58 L lik bir balona konuyor. 25 °C de denge kurulduğunda, toplam gaz basıncı ne olur?

$$NH_4HS(k) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g) \qquad K_p = 0{,}108,\ 25°C\ de$$

51. Bazı solunum aygıtlarında, aşağıdaki tepkimeden $O_2(g)$ kaynağı olarak yararlanılır.

$$4\,KO_2(k) + 2\,CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,K_2CO_3(k) + 3\,O_2(g)$$
$$K_p = 28{,}5,\ 25\ ^\circ C\ de$$

$KO_2(k)$ içeren havası boşaltılmış bir balona bir $CO_2(g)$ örneği ilave edildiğini ve dengenin kurulduğunu varsayalım. Eğer $CO_2(g)$ in denge kısmi basıncı 0,0721 atm bulunmuş ise, $O_2(g)$ nin denge kısmi basıncı ve toplam gaz basıncı nedir?

52. Alıştırma 51 deki tepkime ile ilgili olarak, eğer $KO_2(k)$ ve $K_2CO_3(k)$, 25 °C de ve 1,00 atm de hava ile temasa getirilirse, dengenin kurulması için net tepkime hangi yöne doğru olur? Açıklayınız. [*İpucu*: (6.17) eşitliğini ve havada hacimce %20,946 O_2, % 0,0379 CO_2 bulunduğunu anımsayınız.]

Le Châtelier İlkesi

55. Bir kimyasal tepkimede, ürünlerden birisinin sürekli olarak tepkime ortamından uzaklaştırılması, tepkimenin tam olarak gerçekleşmesine yol açar. Bu durumu, Le Châtelier ilkesi çerçevesinde açıklayınız.

56. $H_2O(s)$ nun 0 °C de donması, H_2O (s, d = 1,00 g/cm^3) $\rightleftharpoons$ H_2O(k, d = 0,92 g/cm^3) şeklinde ifade edilebilir. Buz üzerine uygulanan basıncın arttırılmasının neden buzun erimesine yol açacağını açıklayınız. Bu, katılardan beklediğiniz genel bir davranış mıdır? Açıklayınız.

57. $$3\,Fe(k) + 4\,H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(k) + 4\,H_2(g)$$
$$\Delta H^\circ = -150\ kJ$$

tepkimesinde, aşağıdakiler denge karışımındaki H_2 miktarını nasıl etkiler? Açıklayınız.
(a) Karışımın sıcaklığının arttırılması; **(b)** $H_2O(g)$ miktarının arttırılması; **(c)** Karışımın bulunduğu kabın hacminin iki katına çıkarılması; **(d)** Uygun bir katalizör eklenmesi.

58. Gaz fazında, iyot siklopentenle (C_5H_8) serbest radikal mekanizması uyarınca tepkimeye girerek, siklopentadien (C_5H_6) ve hidrojen iyodürü oluşturur.

$$I_2(g) + C_5H_8(g) \rightleftharpoons C_5H_6(g) + 2\,HI(g)$$
$$\Delta H^\circ = 92{,}5\ kJ$$

tepkimesinde, aşağıdakiler denge karışımındaki HI(g) miktarına nasıl etki eder? Açıklayınız.
(a) Karışımın sıcaklığının arttırılması; **(b)** karışıma daha fazla $C_5H_6(g)$ eklenmesi; **(c)** karışımın bulunduğu kabın hacminin iki katına çıkarılması; **(d)** uygun bir katalizör ilavesi; **(e)** sabit hacimdeki tepkime karışımına He gibi bir soy gaz eklenmesi.

59. $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$, $\Delta H^\circ = +181$ kJ tepkimesi, yüksek sıcaklıkta havada yakma işlemlerinde meydana gelir. Havada, oksijen ve azottan oluşan azot oksitleri, fotokimyasal hava kirliliğine neden olur. Sıcaklığın artışı; **(a)** NO(g) denge üretimine; **(b)** tepkime hızına, ne şekilde etkir?

53. CO ve Cl_2 un *her birinden* 1,00 er mol alınarak, havası boşaltılmış 1,75 L lik bir balona konuyor ve 668 K de aşağıdaki denge kuruluyor.

$$CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g) \qquad K_p = 22{,}5$$

Bu dengeye ilişkin, **(a)** $COCl_2(g)$ nin kısmi basıncını ve **(b)** toplam gaz basıncını hesaplayınız.

54. $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + O_2(g)$ tepkimesi için, 184°C de, $K_c = 1{,}8 \times 10^{-6}$ olduğuna göre,

$$NO(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$$

tepkimesinin aynı sıcaklıktaki K_p denge sabiti nedir?

60. Ek-D yi kullanarak, ileri yöne doğru tepkimenin yüksek sıcaklıkta mı yoksa düşük sıcaklıkta mı etkin olacağını belirleyiniz.

(a) $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$

(b) $SO_2(g) + 2\,H_2S(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g) + 3\,S(k)$

(c) $2\,N_2(g) + 3\,O_2(g) + 4\,HCl(g) \rightleftharpoons 4\,NOCl(g) + 2\,H_2O(g)$

61. $N_2(g)$, $H_2(g)$ ve $NH_3(g)$ denge karışımının hacmi, basıncı iki katına çıkarmak suretiyle azaltılırsa, denge tekrar kurulduğunda, P_{N_2} artar mı, azalır mı, yoksa aynı mı kalır? Açıklayınız.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

62. $$A(k) \rightleftharpoons B(k) + 2\,C(g) + \frac{1}{2}\,D(g) \qquad \Delta H^\circ = 0$$

tepkimesinde;
(a) K_p sıcaklıkla artar mı, azalır mı yoksa sabit mi kalır? Açıklayınız.
(b) Eğer 298 K de dengede olan *sabit hacimli* bir karışım 400 K e ısıtılır ve denge yeniden kurulursa, D(g) nin mol sayısı artar mı, azalır mı, yoksa sabit mi kalır? Açıklayınız.

63. Aşağıdaki tepkimelerde hacim artışı denge konumu üzerine nasıl etki eder?

(a) $C(k) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

(b) $Ca(OH)_2(k) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(k) + H_2O(g)$

(c) $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$

64. Aşağıdaki tepkimelerden hangilerinde, sıcaklığın artmasıyla ileri yöne doğru olan tepkimenin artmasını beklersiniz? Açıklayınız.

(a) $NO(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ $\Delta H^\circ = -90{,}2$ kJ

(b) $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ $\Delta H^\circ = +98{,}9$ kJ

(c) $N_2H_4(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\,H_2(g)$ $\Delta H^\circ = -95{,}4$ kJ

(d) $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$
$\Delta H^\circ = +108{,}3$ kJ

65. Aşağıdaki tepkime O_2 nin bir protein olan hemoglobine (Hb) bağlanma tepkimesini göstermektedir.

$$Hb(suda) + O_2(suda) \rightleftharpoons Hb:O_2(suda) \quad \Delta H < 0$$

Aşağıdaki koşulların $Hb:O_2$ nin miktarını nasıl etkileyeceğini açıklayınız.

(a) Sıcaklığın arttırılması; **(b)** O_2 basıncının düşürülmesi; **(c)** hemoglobin miktarının artırılması.

66. İnsan vücudunda CO_2 ile HCO_3^- ın birbirine dönüşümü, karbonik anhidraz enzimi ile katalizlenirken, hidroksit anyonu, dengeye eklenir veya çıkarılır. Net tepkime endotermiktir. Aşağıdaki koşulların CO_2 miktarını nasıl etkileyeceğini açıklayınız?

(a) Bikarbonat anyonunun miktarının artırılması; **(b)** CO_2 basıncının yükseltilmesi; **(c)** karbonik anhidraz miktarının artırılması; **(d)** sıcaklığın düşürülmesi.

67. Bir diazot tetraoksit kristali (e.n = -9,3 °C, k.n = 21,3°C), 20 °C de diazot tetraoksit ve azot dioksit denge karışımına ekleniyor. Azot dioksidin kısmi basıncı, artar mı, azalır mı yoksa değişmeden mi kalır? Açıklayınız.

68. Hidrojen iyodür ısıtıldığında, ayrışma derecesi artar. Ayrışma tepkimesinin, ısı alan mı, ısı veren mi olduğunu açıklayınız.

69. $CaCO_3$ ın bozunmasına ilişkin standart tepkime entalpisi, ΔH = 813,5 kJ mol^{-1} dür. $CaCO_3$ derişimi, sıcaklık artışıyla artar mı, azalır mı, değişmeden mi kalır? Açıklayınız.

70. Dalgıçların vücutlarındaki N_2 miktarı , dalgıç su yüzeyinden derine indikçe, artar mı, azalır mı, değişmeden mi kalır, neden?

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

71. $I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$ türü tepkimelerde, sıcaklık arttıkça atomlarına ayrışan molekül sayısının neden *daima* arttığını açıklayınız.

72. 1,100 L lik bir balon, 25 °C de ve 1,00 atm basınçta, 100,0 mL $[CO_2(suda)] = 3{,}29 \times 10^{-2}$ M doygun bir sulu çözelti ile temasta olan $CO_2(g)$ içermektedir.

(a) $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(suda)$ dengesinin 25 °C deki K_c değeri nedir?

(b) Eğer balona 0,01000 mol radyoaktif $^{14}CO_2$ ilave edilirse, denge yeniden kurulduğunda, gaz fazında ve sulu çözeltide kaç mol $^{14}CO_2$ bulunacaktır? [*İpucu:* Radyoaktif $^{14}CO_2$, tıpkı radyoaktif olmayan $^{12}CO_2$ gibi iki faz arasında dağılacaktır].

73. Örnek 15-13 ü gözönüne alalım. 0,100 L lik denge karışımını, su ile 0,250 L ye seyreltelim. Denge yeniden kurulduğunda, yeni derişimler ne olacaktır?

74. Örnek 15-12 de açıklanan dengede, N_2O_4 in ayrışma yüzdesi, aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{3{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol } N_2O_4}{0{,}0240 \text{ mol } N_2O_4 \text{ başlangıçta}} \times \%100 = \%12{,}5$$

Eğer $N_2O_4(g)$, 298 K de %10 ayrışırsa, gaz karışımının toplam basıncı ne olmalıdır?

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_2(g) \qquad K_p = 0{,}113 \quad 298\ K \text{ de}$$

75. 1,00 atm de $SO_3(g)$ ile başlayarak, 700 K de dengeye ulaşıldığında, aşağıdaki tepkimede toplam basınç ne olacaktır?

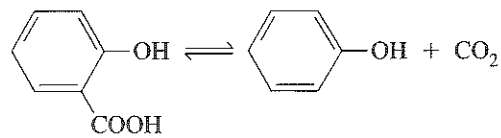
$$2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g) \qquad K_p = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

76. N_2, O_2 mol oranı 79 : 21 olan bir hava örneği 2500 K e ısıtılmıştır. Başlangıçtaki hava basıncının 1,00 atm olduğu bir kapalı kapta denge kurulduğunda, NO mol yüzdesi %1,8 olarak belirlenmiştir. Bu tepkimenin K_p değerini hesaplayınız.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$$

77. **(a)** Şekil 15-6(c); **(b)** Şekil 15-7(b) deki SO_2, O_2 ve SO_3 denge miktarlarını hesaplayınız.

78. Salisilik asit, tepkenlerin ve ürünlerin tümünün gaz halinde bulunduğu 200,0 °C de fenol ve karbon diokside bozunur. 0,300 g lık bir salisilik asit örneği, 50,0 mL lik bir tepkime kabına konulmuş ve denge kurulmuştur. Denge karışımı, salisilik asit ve fenolün katı olarak yoğunlaşması için hızla soğutulmuş, $CO_2(g)$ civa üzerinde toplanmış ve hacmi 20 °C de ve 730 mmHg da ölçülmüştür. Aynı şekilde uygulanan iki deneyde, $CO_2(g)$ hacimleri sırasıyla 48,2 ve 48,5 mL olarak bulunmuştur. Bu tepkimenin K_p değerini hesaplayınız.



79. Kömürün gazlaştırılmasında anahtar tepkimelerden biri, metanlaştırma tepkimesidir; bu tepkimede, CO ve H_2 karışımı olan sentez gazından metan üretilir.

$$CO(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$$
$$\Delta H = -230 \text{ kJ}; \quad K_c = 190, \ 1000\ K \text{ de}$$

(a) Sentez gazının metana denge dönüşümü yüksek sıcaklıklarda mı yoksa düşük sıcaklıklarda mı; yüksek basınçlarda mı yoksa düşük basınçlar da mı baskındır?

(b) 15,0 L lik bir balonda $H_2(g)$:CO(g) mol oranı 3:1 olan 4,00 mol sentez gazı bulunduğunu varsayalım. 1000 K deki dengede $CH_4(g)$ ın mol kesri ne olacaktır?

80. Saf bir $PCl_5(g)$ örneği, havası boşaltılmış bir balona konularak ayrıştırılmıştır.

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Ayrışan PCl_5 molekülleri kesri α, toplam basınç P ile ifade edilirse,

$$K_p = \frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$$

olduğunu gösteriniz.

81. Silindirlerde bulunan azot dioksit daima $NO_2(g)$ ve $N_2O_4(g)$ ün bir karışımıdır. Bir silindirden alınan 5,00 g lık bir örnek, 298 K de 0,500 L lik bir balona konuyor ve ağzı kapatılıyor. Bu karışımdaki NO_2 nin mol kesri nedir?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = 4{,}61 \times 10^{-3}$$

82. $COCl_2(g)$, 395 °C de ayrışmaya bırakıldığında toplam basıncın 3,00 atm olduğu bulunuyor. Oluşan gaz karışımının görünür mol kütlesi nedir?

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$
$$K_p = 4{,}44 \times 10^{-2},\ 395°C \text{ de}$$

Görünür mol kütlesini, gaz karışımdakine eşdeğer, düşünsel tek bir gazın mol kütlesi gibi düşününüz.

83. $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ tepkimesi için denge sabiti eşitliğinin gazların mol kesri ve toplam basınç terimleriyle,

$$K_p = \frac{(x_{NH_3})^2}{(x_{N_2})(x_{H_2})^2} \times \frac{1}{(P_t)^2}$$

olduğunu gösteriniz.

84. 500 K de amonyağın sentezine ilişkin $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ tepkimesi için, $K_p = 9{,}06 \times 10^{-2}$ dir. N_2 ve H_2 nin 1 : 3 mol oranında karıştırıldığını ve toplam basıncın 1,00 atm de tutulduğunu varsayarak, dengedeki NH_3 mol yüzdesini bulunuz. [*İpucu:* Alıştırma 83 deki eşitliği kullanınız.]

85. Mol oranı 2 : 1 olan bir $H_2S(g)$ ve $CH_4(g)$ karışımı, 700 °C de ve 1 atm toplam basınçta dengeye getiriliyor. Denge karışımı analiz edildiğinde, H_2S miktarı $9{,}54 \times 10^{-3}$ mol bulunuyor. Dengedeki CS_2 önce H_2SO_4 e, ardından $BaSO_4$ a dönüştürülüyor; $1{,}42 \times 10^{-3}$ mol $BaSO_4$ elde ediliyor. Bu verileri kullanarak aşağıdaki tepkimenin 700 °C deki K_p değerini bulunuz.

$$2\,H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4\,H_2(g)$$
$$700\ °C \text{ de } K_p = ?$$

86. Başlangıç derişimleri; $[Fe^{3+}] = [Hg_2^{2+}] = 0{,}5000$ M; $[Fe^{2+}] = [Hg^{2+}] = 0{,}03000$ M olan bir çözelti hazırlanıyor. 25 °C de iyonlar arasında aşağıdaki tepkime meydana geliyor.

$$2\,Fe^{3+}(suda) + Hg_2^{2+}(suda) \rightleftharpoons$$
$$2\,Fe^{2+}(suda) + 2\,Hg^{2+}(suda) \qquad K_c = 9{,}14 \times 10^{-6}$$

Dengede iyon derişimleri ne olacaktır?

87. Pekiştirici Örneği yeniden ele alalım. 5,00 L lik bir balonda 0,100 er mol $CH_4(g)$, $H_2O(g)$, $CO_2(g)$ ve $H_2(g)$ içeren bir gaz karışımı hazırlanıyor. Sonra bu karışım 1000 K de tepkime (15.24) uyarınca dengeye getiriliyor. Her bir gazın denge miktarları mol cinsinden ne olacaktır?

88. Alıştırma 26 daki tepkimeyi ve alıştırmanın (c) şıkkında açıklanan koşulu yeniden ele alalım. Denge yeniden kurulduğunda $C_2H_2(g)$ in mol kesri artar mı, azalır mı yoksa değişmez mi? Açıklayınız.

89. Nitrosil klorürün oluşumu, izleyen eşitlikle verilir: $2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$; $K_c = 4{,}6 \times 10^4$, 298 K de. 1,50 L lik bir balonda, dengede (298 K) 4,125 mol NOCl ve 0,1125 mol Cl_2 bulunmaktadır.

(a) Dengede NO in kısmi basıncını bulunuz.

(b) Dengede sistemin toplam basıncı nedir?

90. 500 K de, 0,424 mol N_2, 1,272 mol H_2 ve 1,152 mol NH_3 içeren 10,0 L lik bir denge karışımı, hızlı bir şekilde amonyağın sıvılaştığı bir sıcaklığa soğutuluyor ve $NH_3(s)$ tamamen uzaklaştırılıyor. 10,0 L lik gaz karışımı sonra 500 K e getiriliyor ve denge yeniden kuruluyor. Yeni denge karışımında kaç mol $NH_3(g)$ bulunmaktadır?

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3 \qquad K_c = 152;\ 500\ K \text{ de}$$

91. Gelecekte, otomobil yakıtları üretiminin kalbini oluşturacak olan metanolun sentez gazından eldesine ilişkin tersinir tepkimeye yeniden bakalım (sayfa 663).

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons$$
$$CH_3OH(g) \qquad K_c = 14{,}5,\ 483\ K \text{ de}$$

CO(g) mol yüzdesi 35,0 ve $H_2(g)$ mol yüzdesi 65,0 olan bir sentez gazı 100,0 atm toplam basınç ve 483 K de dengeye getiriliyor. Denge karışımındaki $CH_3OH(g)$ ün kısmi basıncı ne olur?

Özellikli Sorular

92. Denge çalışmalarıyla ilgili 1862 den beri yapılan klasik bir deney, etanol (C_2H_5OH) ve asetik asit (CH_3COOH) çözeltisinden etil asetat ve suyun oluştuğu tepkimeyi içerir.

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons$$
$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Denge karışımı analiz edilerek, tepkimenin asetik asit içeriği izlenebilir.

$$2\,CH_3COOH(suda) + Ba(OH)_2(suda) \rightleftharpoons$$
$$Ba(CH_3COO)_2(suda) + 2\,H_2O(s)$$

Bir deneyde, 1,000 mol asetik asit ve 0,5000 mol etanol karışımı dengeye getiriliyor. Denge karışımının tam yüzde birini içeren bir karışımın titrasyonunda 28,85 mL 0,1000 M lık $Ba(OH)_2$ harcanıyor. Bu deneydeki etanol–asetik asit tepkimesinin denge sabitini, K_c, hesaplayınız.

93. HI(g) ün bozunması aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

400 cm^3 lük özdeş, cam ampullere HI(g) konmuş ve bu ampuller 623 K de tutulmuşlardır. Belli bir süre sonra ampuller açılmış ve 0,0150 M $Na_2S_2O_3$(suda) ile titrasyon gerçekleştirilerek, I_2 analizi yapılmıştır.

$$I_2(suda) + 2\,Na_2S_2O_3(suda) \rightleftharpoons Na_2S_4O_6(suda) + 2\,NaI(suda)$$

Bu deneye ilişkin veriler aşağıdaki çizelgede görülmektedir. 623 K deki K_c değeri nedir?

Ampul Numarası	HI(g) un Başlangıç Kütlesi, (g)	Ampul Açılma Zamanı (saat)	Titrasyon için Harcanan 0,0150 M, $Na_2S_2O_3$ Hacmi (mL)
1	0,300	2	20,96
2	0,320	4	27,90
3	0,315	12	32,31
4	0,406	20	41,50
5	0,280	40	28,68

94. Amonyak sentezi tepkimesinin koşullarını belirlemek için Fritz Haber'in yaptığı deneylerin birinde, saf NH_3(g) 901 K de ve 30,0 atm basınçta demir katalizör üzerinden geçirilmiştir. Reaktörden çıkan gaz, 20,00 mL HCl(g) çözeltisinin içine verilmiştir. Bu şekilde, mevcut NH_3(g), HCl ile tepkimeye girerek uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan gaz STP de 1,82 L lik bir hacim kaplamıştır. İçinden gaz geçirilmiş olan 20,00 mL HCl(suda) ün titrasyonu için 15,42 mL 0,0523 M lık KOH harcanmıştır. İçinden gaz geçirilmemiş olan, aynı HCl(suda) örneğinin, 20,00 mL sinin titrasyonu için ise 18,72 mL 0,0523 M KOH kullanılması gerekmiştir. Bu verileri kullanarak, $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ tepkimesinin 901 °C deki K_p değerini bulunuz.

95. Aşağıdaki maddeler, bölüm içinde, 660. sayfada verilen denge sabiti ile hız sabitleri arasındaki bağıntıyı kurabilmek için bir yaklaşım sağlayabilir.

- Tepkimenin ayrıntılı mekanizmasının incelenmesi
- Mikroskopik tersinirlik ilkesinin, yani; bir tepkime mekanizmasında her basamağın tersinir olduğu görüşünün kullanılması (Bölüm 14 de, temel tepkimelerin tanıtılmasında, bazı tepkime basamaklarını tersinir, bazılarını da tek yönlü olarak inceledik. Ancak Çizelge 15.3 de de vurgulandığı gibi, tüm tepkimelerin bir denge sabiti vardır; ancak denge sabiti çok büyük olan tepkimeler tek yönlü tepkime olarak dikkate alınmaktadır.)
- Net tepkimede dengeye varılıyorsa, bunun mekanizmasındaki her basamağında da dengeye ulaşıldığı görüşünü dikkate alınız. Ayrıca, tepkime mekanizmasını açıklarken kararlı hal kabulü yaptığımız gibi, mekanizmanın her basamağının denge sabiti eşitliğini yazabiliriz.
- Net tepkimenin K_c eşitliğini elde etmek için, tek tek basamakların K_c eşitlikleri birleştirilir. Bu nedenle toplam K_c nin sayısal değeri, hız sabitlerinin (k) oranı, olarak ifade edilebilir.

Aşağıdaki net tepkimenin denge sabiti eşitliğini bulmak için bu yaklaşımları kullanınız.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

Tepkime mekanizması aşağıdaki gibidir.

Hızlı: $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$

Yavaş: $2\,I(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$

96. Sulu karbonik asit, H_2CO_3(suda), için aşağıdaki iki denge tepkimesi yazılabilir.

$$H_2CO_3(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + HCO_3^-(suda)\ K_1$$
$$HCO_3^-(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + CO_3^{2-}(suda)\ K_2$$

Her iki tepkime için denge sabiti eşitliğini yazınız. Bu sisteme H_2CO_3 eklenirse, Le Chatelier ilkesine dayanarak, basitçe, karbonat derişiminin artacağını öngörebiliriz. Uygulamada, denge karışımına H_2CO_3 eklendiğinde, $[CO_3^{2-}] << K_2$ olduğunda, $[CO_3^{2-}]$ derişiminin arttığını, $[CO_3^{2-}] >> K_2$ olduğunda, $[CO_3^{2-}]$ derişiminin azaldığını gözleriz. Çözeltiye az miktarda H_2CO_3 eklemeden önceki ve ekledikten sonraki $[H^+] / [HCO^-_3]$ oranını göz önüne alarak, bunun doğruluğunu gösteriniz. Yine bu orandan yararlanarak, $[CO_3^{2-}]$ derişimini hesaplayınız.

97. Birçok organik sentezde verim oldukça düşük, denge sabitleri K << 1 dir. A(suda) + B(suda) ⟶ C(suda), $K = 1 \times 10^{-2}$ hayali tepkimeyi dikkate alınız. Sulu faza bir organik faz ekleyerek, oluşan C ürününü, C(suda) ⟶ C(or), $K = 15$ tepkimesine göre sulu fazdan organik faza özütleriz. Tepkenlerin ve ürünün başlangıç derişimlerini [A] = 0,1 M, [B] = 0,1 M, [C] = 0,1 M kabul ederek, organik fazda ne kadar C bulunabileceğini hesaplayınız. Organik faz yoksa, ne kadar C oluşur?

Kendi Kendini Deneme Soruları

98. Aşağıdaki terim ve simgeleri kendi sözcüklerinizle açıklayınız. (a) K_p; (b) Q_c; (c) Δn_{gaz}

99. Aşağıdaki olayları ve fikirleri açıklayınız. (a) Dinamik denge; (b) Le Châtelier ilkesi; (c) net tepkime yönü; (d) dengeye katalizör etkisi.

100. Aşağıdak terimler arasındaki önemli farkları açıklayınız. (a) Tek yönlü tepkime ve tersinir tepkime; (b) K_c ve K_p; (c) tepkime oranı (Q) ve denge sabiti K; (d) homojen ve heterojen tepkime.

101. $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ tersinir tepkimesinde başlangıç karışımı 2 mol H_2 ve 1 mol I_2 içermektedir. Dengede beklenen HI miktarı aşağıdakilerden hangisidir? Açıklayınız. **(a)** 1 mol; **(b)** 2 mol; **(c)** 2 mol den fazla, fakat 4 molden az; **(d)** 2 mol den az.

102. $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ tepkimesinde K_c =100 olduğu sıcaklıkta, denge kurulmaktadır. Denge karışımındaki SO_3 ün mol sayısı, SO_2 nin mol sayısına eşit olursa, **(a)** O_2 nin mol sayısı da, SO_2 nin mol sayısına eşit olur; **(b)** O_2 nin mol sayısı, SO_2 nin mol sayısının yarısına eşit olur; **(c)** $[O_2]$ derişimi bir kaç farklı değer alabilir; **(d)** $[O_2]$ = 0,010 M olur.

103. $SO_2Cl_2\ (g) \rightleftharpoons SO_2\ (g) + Cl_2\ (g)$ tepkimesinin denge karışımını içeren tepkime kabının hacmi artırılıyor. Denge yeniden kurulduğunda, **(a)** Cl_2 miktarı artacaktır; **(b)** SO_2 miktarı azalacaktır; **(c)** Cl_2 ve SO_2 miktarları aynı kalacaktır; **(d)** SO_2Cl_2 miktarı artacaktır.

104. $2\ NO_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + O_2(g)$ tepkimesi için, 184°C de K_c=1,8 × 10^{-6} dır. $NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$ tepkimesinin, 184 °C deki K_p değeri nedir? **(a)** 0,9 × 10^6; **(a)** 7,5 × 10^2; **(c)** 5,6 × 10^5; **(d)** 2,8 × 10^5.

105. $2\ H_2S(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + S_2(g)$ ayrışma tepkimesi için, 1065°C de K_p = 1,2 × 10^{-2} dir. Aynı tepkime için, 1000 K de, **(a)** K_c, K_p den küçükdür; **(b)** K_c, K_p den büyükdür; **(c)** $K_c = K_p$ dir; **(d)** K_c sabitinin K_p den büyük, küçük veya eşit olması, toplam gaz basıncına bağlıdır.

106. $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ tepkimesi için, 1000 K de; ΔH = -42kJ; K_c = 0,66 dır. 1 L lik bir kapta denge kurulduktan sonra, H_2 nin denge miktarı izleyen seçeneklerden hangisinin yapılmasıyla arttırılabilir? **(a)** Katalizör ekleyerek; **(b)** sıcaklığı artırarak; **(c)** tepkimeyi 10,0 L lik bir kaba aktararak; **(d)** (a), (b) ya da (c) den farklı, başka bir yolla.

107. $2\ A + B \rightleftharpoons 2\ C$ tersinir tepkimesi denge konumundadır. Denge derişimleri, [A] = 0,55 M, [B] = 0,33 M, [C] = 0,43 M olduğuna göre, bu tepkimenin K_c değeri nedir?

108. Hidrojen klorürden Deacon yöntemiyle klor gazı üretimi, başka kimyasal işlemlerde HCl in yan ürün olarak oluşması durumunda uygulanır.

$$4\ HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(g) + 2\ Cl_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -114\ kJ$$

HCl, O_2, H_2O ve Cl_2 den oluşan bir karışım, 400 °C de dengeye getiriliyor. Aşağıdaki durumların, dengedeki Cl_2 miktarı üzerine etkisi nedir?

(a) Sabit hacimdeki karışıma, fazladan O_2 eklenmesi

(b) Sabit hacimdeki karışımdan HCl(g) çekilmesi

(c) Karışımın, ilk hacmin iki katı hacimdeki bir başka kaba aktarılması.

(d) Tepkime karışımına bir katalizör ilavesi.

(e) Sıcaklığın 500 °C ye yükseltilmesi.

109. $SO_2(g) \rightleftharpoons SO_2(suda)$, 25°C de, K = 1,25 dir. Bu koşullarda $SO_2(g)$ miktarı, $SO_2(suda)$ miktarından büyük mü, yoksa küçük mü olacaktır?

110. $H_2O_2(g) \rightleftharpoons H_2O_2(suda)$ tepkimesi için, 25°C deki K = 1,0 × 10^5 dir. Tepkenin mi, yoksa ürünün mü miktarca daha fazla olmasını beklersiniz?

111. SO_2, SO_3 ve O_2 gazlarının bir denge karışımı, 2,05 L lik bir balonda, K_c= 35,5 olduğu bir sıcaklıkta tutuluyor.

$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ tepkimesi için,

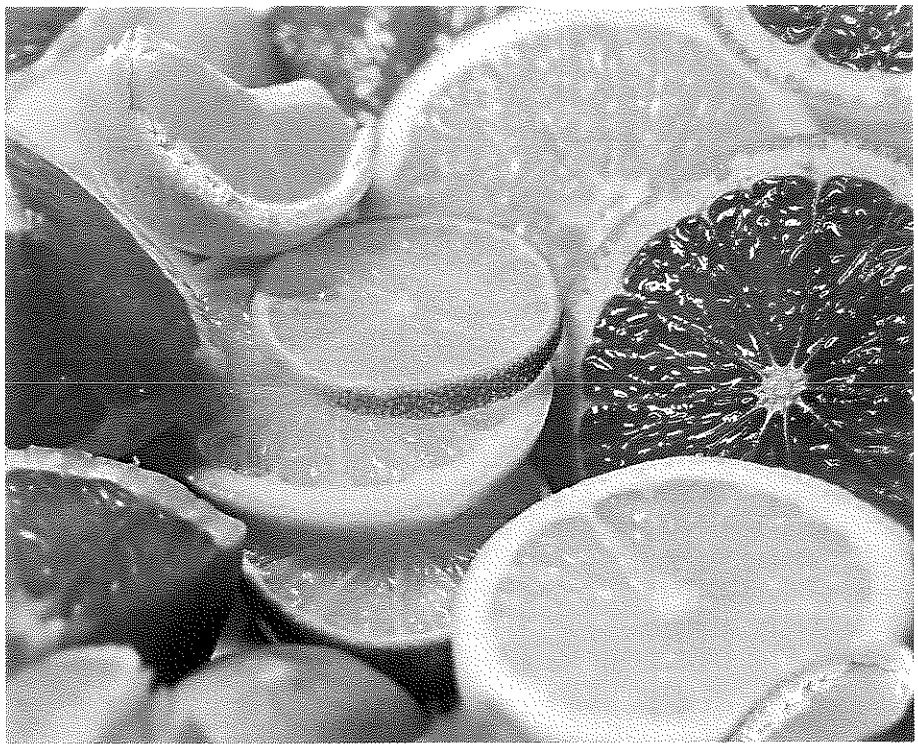
(a) Balondaki SO_2 ve SO_3 mol sayıları eşit ise, kaç mol oksijen bulunmaktadır?

(b) Balondaki SO_3 mol sayısı, SO_2 mol sayısının iki katı ise, O_2 nin mol sayısı nedir?

112. Ek-E de verilen kavram haritalama tekniğini kullanarak, Kesim 15-6 için, bu kesimde tartışılan farklı türdeki etkenlerin denge kayması üzerinde yarattığı değişimleri gösteren bir kavram haritası hazırlayınız.

Asitler ve Bazlar

16



Turunçgil meyvelerinin asidik nitelikleri, Kesim 16-6 da incelenen bir asit tipi (çok protonlu asit) olan sitrik asitten, $H_3C_6H_5O_7$, kaynaklanır. Turunçgil meyvesinin diğer önemli bir bileşeni de iskorbüt hastalığını önlemek için gerekli bir besin desteği olan askorbik asit ya da C vitaminidir (sayfa 592).

İÇİNDEKİLER

16-1 Arrhenius Kuramı
16-2 Brønsted–Lowry Asit ve Baz Kuramı
16-3 Suyun İyonlaşması ve pH Eşeli
16-3 Kuvvetli Asitler ve Bazlar
16-4 Zayıf Asitler ve Bazlar
16-5 Çok Protonlu Asitler
16-6 Asit ve Baz Özelliği Gösteren İyonlar
16-7 Molekül Yapısı ve Asit-Baz Davranışı
16-8 Lewis Asit ve Bazları

Asit ve baz kavramı günlük yaşamda sık karşılaşılan kavramlardandır. Bir çevre sorunu olan asit yağmuru, gazete ve dergilerin güncel konularından biridir. Deodorant, şampuan ve antiasit gibi çeşitli ürünlerin televizyon reklamlarında pH diye bir kavramdan söz edilir.

Kimyacılar uzun süreden beri maddeleri asit ve bazlar diye sınıflandırmaktadırlar. Antoine Lavoisier, asit adından yola çıkarak (Yunanca'da *oksijen* "asit oluşturucu" anlamındadır) bütün asitlerde oksijenin ortak element olduğunu düşündü. 1810 da Humphry Davy asitlerin ortak elementinin hidrojen olduğunu gösterdi. Svante Arrhenius, 1884 te asit ve bazlar için Bölüm 5 te gördüğümüz kuramı geliştirdi. Orada asit-baz tepkimelerinin stokiyometrisi üzerinde durulmuştu.

Bu bölümde inceleyeceğimiz konuların bazıları modern asit-baz kuramları, asit ve bazların kuvvetlerini etkileyen etmenler, pH eşeli ve zayıf asit ve bazların çözeltilerinde iyon derişimlerinin hesaplanmasıdır. Bu bölümdeki "Tartışmaya Odaklanma (Focus On)" kısmında asit yağmuru ile ilgili bir tartışma ile birlikte bu fikirlerin bazılarını bir araya getireceğiz (Mastering Chemistry sitesine bakınız).

▶ Arrhenius kuramından Bronsted-Lowry kuramına ve oradan Lewis kuramına gidildikçe asit ve baz tanımları daha genel ve daha az sınırlayıcı olur.

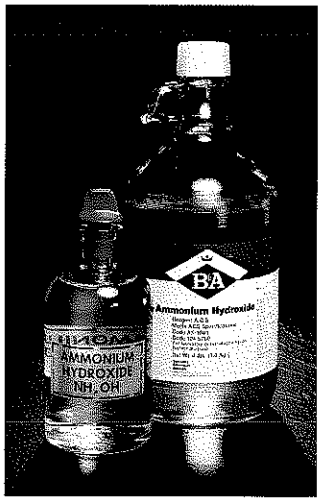
16-1 Arrhenius Kuramı

Asitler ve bazların bazı davranış biçimleri, Arrhenius'un elektrolitlerin ayrışması (Kesim 13-9) ile ilgili çalışmaları sırasında geliştirdiği kuram ile açıklanabilir. Arrhenius, sulu çözeltilerde kuvvetli elektrolitlerin yalnızca iyonlar halinde, buna karşılık zayıf elektrolitlerin kısmen iyon, kısmen de molekül halinde bulunduğunu ileri sürmüştür. HCl suda çözündüğünde, HCl molekülleri, ürünlerden biri olarak hidrojen iyonları, H^+, vererek tamamen iyonlaşır.

$$HCl \xrightarrow{H_2O} HCl(suda) \rightarrow H^+(suda) + Cl^-(suda)$$

NaOH bazı, suda çözündüğü zaman da katı halde mevcut olan Na^+ ve OH^- iyonları su moleküllerinin etkisiyle birbirlerinden ayrılırlar (Şekil 13-6).

$$NaOH(k) \xrightarrow{H_2O} Na^+(suda) + OH^-(suda)$$



▲ NH_3(suda) çözeltisinde, NH_4OH moleküllerinin bulunduğuna ilişkin bir kanıt olmamasına karşın, çözelti şişeleri genellikle böyle etiketlenir. Bu durum, Arrhenius kuramından kalan bir gösterim biçimidir.

HCl ve NaOH in nötürleşme tepkimesi iyonik bir tepkimeyle gösterilebilir.

$$\underset{\text{Asit}}{H^+(suda)} + Cl^-(suda) + \underset{\text{Baz}}{Na^+(suda) + OH^-(suda)} \longrightarrow \underset{\text{Tuz}}{Na^+(suda) + Cl^-(suda)} + \underset{\text{Su}}{H_2O(s)}$$

Belki de en iyisi, bu olayı, net iyonik eşitlikle göstermektir.

$$\underset{\text{Asit}}{H^+(suda)} + \underset{\text{Baz}}{OH^-(suda)} \longrightarrow \underset{\text{Su}}{H_2O(s)} \qquad \textbf{(16.1)}$$

Eşitlik (16.1) Arrhenius kuramının temel fikrini gösterir: *Hidrojen iyonu ile hidroksit iyonunun birleşerek su oluşturması bir nötürleşme tepkimesidir.*

Arrhenius kuramı, ilk başarılarına ve hâlâ kullanılabilir olmasına karşın, sınırlı bir kuramdır. Bu kuramın açıklamakta başarısız olduğu konulardan biri amonyağın (NH_3) baz olarak davranmasıdır. Arrhenius kuramına göre bütün bazlar OH^- iyonu *içermelidir. Oysa* NH_3 te OH^- görülmemektedir. Kimyacılar bu açmazdan kurtulmak için sulu amonyak çözeltilerinin amonyum hidroksit, NH_4OH, bileşiğini içerdiğini ve bu zayıf bazın kısmen NH_4^+ ve OH^- iyonlarına ayrıştığını düşünmeye başlamışlardır.

$$NH_3(g) + H_2O(s) \longrightarrow NH_4OH(suda)$$
$$NH_4OH(suda) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + OH^-(suda)$$

Bu formüllendirmedeki sorun, sulu çözeltilerde NH_4OH bileşiğinin varlığını gösteren kuvvetli bir kanıtın olmamasıdır. Varsayımsal maddelerin varlığını öne süren bir hipotez veya kuram karşısında daima bir soru işareti taşırız. Kesim 16-2 de göreceğimiz gibi, Arrhenius kuramının en temel eksikliği, çözünenin iyonlaşmasında *çözücünün* anahtar rolünün anlaşılamamasıdır.

UNUTMAYINIZ

"Bir proton verici" H^+ iyonları vericisidir. Hidrojen atomu bir proton ve bir elektrondan, hidrojen iyonu, H^+, ise; basitçe bir protondan ibarettir.

16-2 Brønsted–Lowry Asit ve Baz Kuramı

1923 yılında J. N. Brønsted Danimarka'da ve T. M. Lowry İngiltere'de birbirlerinden habersiz olarak yeni bir asit-baz kuramı önerdiler. Bu kurama göre, **proton veren** madde asit, **proton alan** madde bazdır. Buna göre, amonyağın, Arrhenius kuramıyla açıklanması zor olan bazlık davranışını açıklamak için, aşağıdaki eşitliği yazabiliriz.

$$\underset{\text{Baz}}{NH_3} + \underset{\text{Asit}}{H_2O} \longrightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad \textbf{(16.2)}$$

Tepkime (16.2) de, H_2O bir *asit olarak davranır* ve bir proton (H^+) verir. Bu proton bir *baz* olan NH_3 tarafından alınır. Bu H^+ iyonu aktarımı sonunda çok atomlu NH_4^+ ve OH^- iyonları oluşur (Arrhenius kuramına göre var

olduğu düşünülen NH_4OH de aynı iyonları verir). NH_3 zayıf bir baz olduğundan, Tepkime (16.2) nin *tersi* de sözkonusudur. Görüldüğü gibi, bu ters tepkimede NH_4^+ bir *asit* ve OH^- bir *bazdır.*

$$\underset{\text{Asit}}{NH_4^+} + \underset{\text{Baz}}{OH^-} \longrightarrow NH_3 + H_2O \qquad (16.3)$$

◀ Brønsted–Lowry kuramı, asit ve bazların suda ayrışmaları ile sınırlı olmayıp, herhangi bir çözücüde de geçerlidir.

Tersinir bir tepkimeyi göstermenin alışılmış yolu, çift yönlü okun kullanılmasıdır. Bu tersinir iyonlaşma tepkimesindeki türleri belirtmek için birbiriyle ilgili olan NH_3 ve NH_4^+ çiftini "1" sayısı, H_2O ve OH^- çiftini "2" sayısı ile niteledik.

$$\underset{\text{Baz(1)}}{NH_3} + \underset{\text{Asit(2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Baz(1)}}{NH_4^+} + \underset{\text{Asit(2)}}{OH^-} \qquad (16.4)$$

Tepkime (16.4) te, birbiriyle ilgili olan bir asit ve bir baz, yani NH_3/NH_4^+ ya da H_2O/OH^- çifti, *eşlenik çift* olarak adlandırılır. Böylece, NH_3 molekülü bir baz olarak düşünüldüğünde, NH_4^+ iyonu NH_3 ın **eşlenik asitidir.** Benzer şekilde, tepkime (16.4) te H_2O bir asit ve OH^- onun **eşlenik bazıdır.** Şekil 16-1 iki yönlü (16.4) tepkimesindeki proton aktarımını göstermektedir.

UNUTMAYINIZ

Eşlenik asit baz çiftinin gösterilmesinde, hangi eşlenik çiftin bir (1), hangi eşlenik çiftin iki (2) diye işaretleneceği önemli değildir. Ayrıca, eşitliğin her iki tarafındaki asit ve bazın hangi sırada yazılacağı da önemli değildir.

Bölüm 15 te öğrendiklerimize göre, (16.4) tepkimesinin denge sabiti ifadesini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$K = \frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{a_{NH_3} a_{H_2O}}$$

Bir sulu çözeltide NH_4^+, OH^- ve NH_3 türlerinin aktiflikleri, sırayla, yaklaşık olarak $[NH_4^+]$, $[OH^-]$ ve $[NH_3]$ e eşittir. Buna göre, yukarıdaki ifade şöyle yazılabilir:

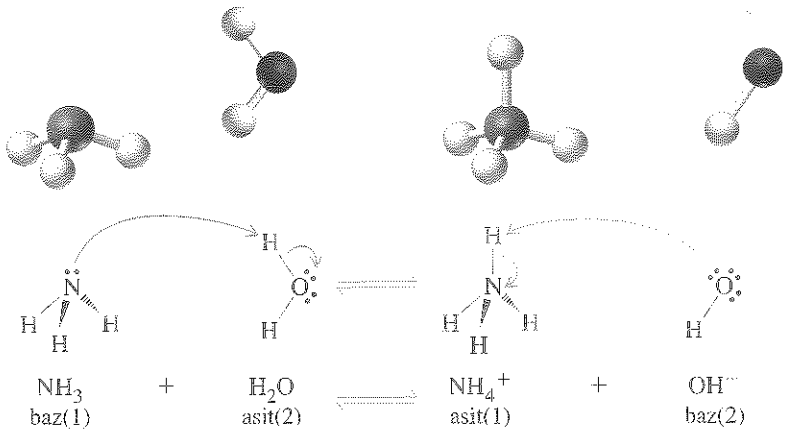
$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8 \times 10^{-5} = K_b$$

Denge sabiti K_b, **baz iyonlaşma sabiti** diye adlandırılır.

Asetik asidin iyonlaşması aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$\underset{\text{Asit(1)}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Baz(2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Baz(1)}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{Asit(2)}}{H_3O^+}$$

Burada asetat iyonu (CH_3COO^-), asetik asidin (CH_3COOH) eşlenik bazıdır. H_2O bu kez baz olarak davranmaktadır. H_2O nun eşlenik asidi **hid-**

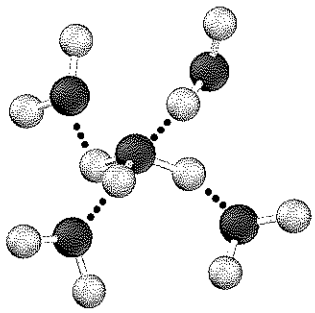


▲ ŞEKİL 16-1

Brønsted–Lowry asit-baz tepkimesi: zayıf baz

Şekildeki eğri oklar, elektronların bağları oluşturmak ve kırmak üzere nasıl hareket ettiklerini kısaca göstermektedir. Kırmızı oklar ileriye doğru, mavi oklar ise geriye doğru olan tepkimeyi gösterir. NH_4^+ iyonu H_2O dan daha kuvvetli bir asit ve OH^- iyonu da NH_3 dan daha kuvvetli bir baz olduğundan, geri yöndeki tepkime, ileri yöndeki tepkimeden daha baskındır. Bu nedenle, NH_3 çok az iyonlaşır.

ronyum iyonu, H_3O^+, dur. Bölüm 5 te (sayfa 154) hidronyum iyonunun oluşumunu inceledik. Basit H^+ iyonu çok küçük olduğundan, üzerindeki pozitif yük küçük bir bölgede yoğunlaşmıştır. Yani, bu iyonun yüksek bir pozitif yük yoğunluğu vardır. Bu nedenle, H^+ iyonlarının (protonlar), bağlanmak için hemen negatif bir yük merkezi arayacaklarını söylemeliyiz. H^+ iyonu su molekülündeki O atomunun ortaklanmamış elektron çiftine bağlandığında oluşan hidronyum iyonu, birkaç su molekülü ile hidrojen bağı yapar (Şekil 16-2). Şekil 16-3, asetik asidin tersinir iyonlaşma tepkimelerinde proton aktarımını göstermektedir.



▲ ŞEKİL 16-2
Hidratize bir hidronyum iyonu
Bu tür ($H_{11}O_5^+$), merkezde bir H_3O^+ iyonu ve onunla hidrojen bağı yapmış dört H_2O molekülünden oluşur.

NH_3(suda) için yaptığımız aynı yaklaşıma göre, asetik asidin iyonlaşması aşağıdaki şekilde açıklanabilir:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Buradaki denge sabiti K_a, **asit iyonlaşma sabiti** adını alır. (Asetik asidin K_a ve amonyağın K_b sabitinin aynı değere sahip olması bir rastlantıdır.)

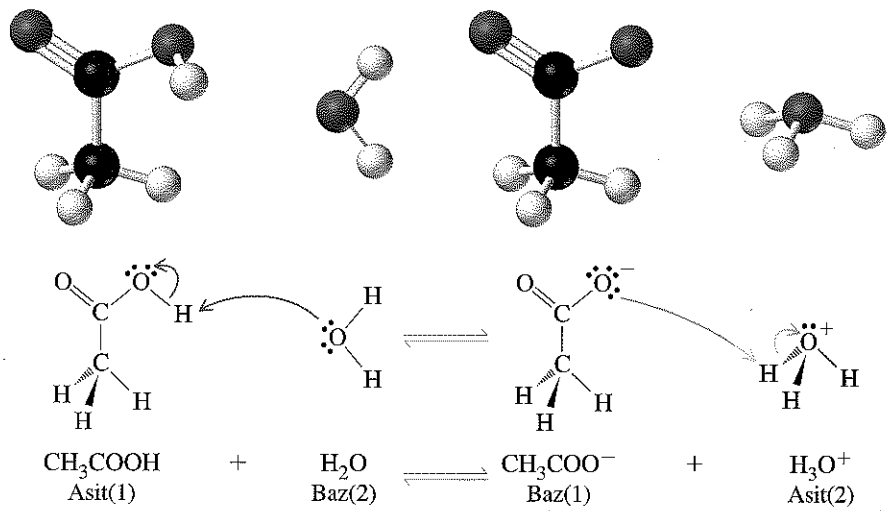
HCl in iyonlaşmasını da asetik asidin iyonlaşmasına benzer şekilde gösterebiliriz. Ancak bu durumda K_a çok büyüktür (yaklaşık 10^6) ve HCl tamamen iyonlaşır. Bu durumu, iyonlaşma eşitliğini tek yönlü bir ok ile göstererek ifade ederiz.

$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+ \qquad \textbf{(16.5)}$$

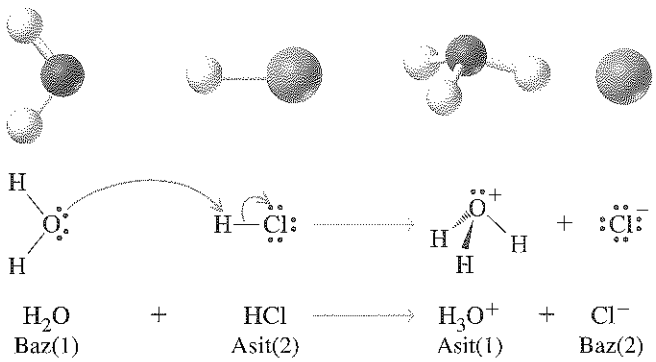
Şekil 16-4, hidroklorik asidin tamamen iyonlaşmasında proton aktarımını göstermektedir.

Örnek 16-1 de asitleri ve bazları, bazı tipik asit-baz tepkimeleriyle tanıyacağız. Bu örnek üzerinde çalışılırken şu noktalara dikkat edilmelidir: (1) Arrhenius kuramına göre asit olan bir tür, Brønsted-Lowry kuramına göre de asittir. Aynı şey bazlar için de geçerlidir. (2) OCl^- gibi bazı türler, yapılarında OH grubu içermeseler bile, sulu çözeltide OH^- iyonu verirler. Bu nedenle, bu türler, Brønsted-Lowry bazıdır. (3) Hem asit, hem de baz gibi davranabilen maddeler, Brønsted-Lowry kuramında ***amfiprotik*** maddeler adını alırlar. Arrhenius kuramı amfiprotik maddelerin özelliğini açıklamaz.

▶ *Amfiprotik* terimi, *amfoterik* terimi ile aynı olup, bir maddenin hem asit hem de baz olarak davranabilmesini belirtir. Amfiprotik terimi, asit ve bazların Brønsted–Lowry kuramında belirtilen proton aktarımı kavramını ifade eder.



▲ ŞEKİL 16-3
Brønsted–Lowry asit-baz tepkimesi: zayıf asit
Oklar, asetik asidin iyonlaşmasında proton aktarımını göstermektedir. Kırmızı oklar ileri tepkimeyi, mavi oklar ise geri yöndeki tepkimeyi gösterir. H_3O^+ iyonu CH_3COOH den daha kuvvetli asit ve CH_3COO^- iyonu da H_2O dan daha kuvvetli baz olduğundan, geri yöndeki tepkime ileri tepkimeye göre daha fazla gerçekleşir. Buna göre, CH_3COOH çok az iyonlaşır.



◀ ŞEKİL 16-4
Brønsted–Lowry asit-baz tepkimesi: kuvvetli asit
Kırmızı oklar hidroklorik asidin iyonlaşmasında proton aktarımını gösterir. H_3O^+ iyonu HCl den daha zayıf bir asit ve Cl^- iyonu da H_2O dan zayıf bir baz olduğundan, ileri yöndeki tepkime hemen hemen tamamlanmak üzere gerçekleşir. Böylece, HCl tamamen iyonlaşır.

ÖRNEK 16-1 Brønsted-Lowry Asitleri, Bazları ve Bunların Eşleniklerinin Belirlenmesi

Aşağıda her iki yöndeki tepkimelerde molekül ve iyonları, (16-4) eşitliğinde gösterildiği gibi asit ve baz diye belirtiniz.

(a) $HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons ClO_2^- + H_3O^+$

(b) $OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$

(c) $NH_3 + H_2PO_4^- \rightleftharpoons NH_4^+ + HPO_4^{2-}$

(d) $HCl + H_2PO_4^- \rightleftharpoons Cl^- + H_3PO_4$

Analiz

Bir Brønsted-Lowry asidinin proton veren bir madde ve bir Brønsted-Lowry bazının proton alan bir madde olduğunu anımsayınız. **(a)** tepkimesindeki $HClO_2$ yi gözönüne alınız. $HClO_2$ bir proton, H^+, vererek ClO_2^- durumuna geçer. Öyleyse $HClO_2$ bir asittir ve ClO_2^- onun eşlenik bazıdır. Şimdi H_2O yu gözönüne alınız. Burada H_2O, $HClO_2$ den bir proton alır ve H_3O^+ durumuna geçer. Bu nedenle, H_2O bir bazdır ve H_3O^+ onun eşlenik asididir. **(b)** tepkimesinde OCl^- bir bazdır ve sudan bir proton alır. Bu tepkimede oluşan OH^-, H_2O nun eşlenik bazıdır.

Çözüm

(a) $\underset{\text{Asit(1)}}{HClO_2} + \underset{\text{Baz(2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Baz(1)}}{ClO_2^-} + \underset{\text{Asit(2)}}{H_3O^+}$

(b) $\underset{\text{Baz(1)}}{OCl^-} + \underset{\text{Asit(2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Asit(1)}}{HOCl} + \underset{\text{Baz(2)}}{OH^-}$

(c) $\underset{\text{Baz(1)}}{NH_3} + \underset{\text{Asit(2)}}{H_2PO_4^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Asit(1)}}{NH_4^+} + \underset{\text{Baz(2)}}{HPO_4^{2-}}$

(d) $\underset{\text{Asit(1)}}{HCl} + \underset{\text{Baz(2)}}{H_2PO_4^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Baz(1)}}{Cl^-} + \underset{\text{Asit(2)}}{H_3PO_4}$

Değerlendirme

$H_2PO_4^-$ iyonunun **(c)** şıkkında bir asit gibi davrandığına ancak **(d)** şıkkında bir baz gibi davrandığına dikkat ediniz. $H_2PO_4^-$ iyonunun eşlenik bazı HPO_4^{2-} ($H_2PO_4^-$ iyonunun proton kaybetmiş hali) ve eşlenik asidi H_3PO_4 tür ($H_2PO_4^-$ iyonunun protonlanmış hali). Bu örnek, eşlenik çiftler için genel bir kuralı açıklar: asit protonlanmış yapı, baz da proton kaybetmiş yapıdır.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki tepkimelerde asit ve bazları belirleyiniz.

(a) $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$

(b) $HSO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + NH_4^+$

(c) $CH_3COO^- + HCl \rightleftharpoons CH_3COOH + Cl^-$

ALIŞTIRMA B: Su ile tepkimelerinde, aşağıdaki türlerden biri asidik, biri bazik ve biri de amfiprotik özellik gösterir: HNO_2, PO_4^{3-}, HCO_3^-. Bu durumu gösteren *dört* eşitlik yazınız.

16-1 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki çiftler bir eşlenik asit-baz çifti olarak tanımlanabilir mi? Açıklayınız. (**a**) HCO_3^- - CO_3^{2-}; (**b**) HSO_3^- - SO_4^{2-}; (**c**) H_2CO_3 - $H_2C_2O_4$; (**d**) HClO - ClO^-; (**e**) H_2S - S^{2-}.

HCl kuvvetli bir asit olduğundan, sulu çözeltide (tepkime 16.5) tamamen iyonlaşır ve H_2O molekülüne kolayca proton verir. Buna karşılık, Cl^- iyonunun (HCl nin eşlenik bazı) H_3O^+ dan bir proton alma eğilimi çok azdır; yani Cl^- iyonu çok zayıf bir bazdır. Bu gözlem, aşağıdaki genellemeyi yapmamızı sağlar.

Bir asit–baz tepkimesinde, tepkimenin tercih edilen yönü, eşlenik asit–baz çiftinin kuvvetli olan üyesinden zayıf olan üyesine doğrudur.

Bu genellemeye göre, HCl in OH^- ile nötürleşme tepkimesinin tek yönlü olacağını söyleyebiliriz.

$$\underset{\substack{\text{Asit(1)}\\\text{kuvvetli}}}{HCl} + \underset{\substack{\text{Baz(2)}\\\text{kuvvetli}}}{OH^-} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Baz(1)}\\\text{zayıf}}}{Cl^-} + \underset{\substack{\text{Asit(2)}\\\text{zayıf}}}{H_2O}$$

Aşağıdaki tepkimenin de hemen tümüyle *ters yöne* doğru olmasını bekleriz.

$$\underset{\substack{\text{Asit(1)}\\\text{zayıf}}}{H_2O} + \underset{\substack{\text{Baz(2)}\\\text{zayıf}}}{I^-} \longleftarrow \underset{\substack{\text{Baz(1)}\\\text{kuvvetli}}}{OH^-} + \underset{\substack{\text{Asit(2)}\\\text{kuvvetli}}}{HI}$$

▶ Çizelge 16.1 de listesi verilen asit-baz kuvvetleri, birçok kimyacının yaptığı deneylerin sonucudur.

Yukarıdaki genellemenin daha yaygın olarak uygulanabilmesi için Çizelge 16.1 deki gibi bir asit ve baz kuvvetleri çizelgesine gereksinim vardır. En kuvvetli asitler, soldaki sütunun üst tarafında ve en kuvvetli baz-

ÇİZELGE 16.1 Bazı yaygın Brønsted–Lowry Asit ve Bazlarının Bağıl Kuvvetleri

Asit		Eşlenik Baz	
Perklorik asit	$HClO_4$	Perklorat iyonu	ClO_4^-
Hidroiyodik asit	HI	İyodür iyonu	I^-
Hidrobromik asit	HBr	Bromür iyonu	Br^-
Hidroklorik asit	HCl	İyodür iyonu	Cl^-
Sülfürik asit	H_2SO_4	Hidrojen sülfat iyonu	HSO_4^-
Nitrik asit	HNO_3	Nitrat iyonu	NO_3^-
Hidronyum iyonu[a]	H_3O^+	Su[a]	H_2O
Hidrojen sülfat iyonu	HSO_4^-	Sülfat iyonu	SO_4^{2-}
Nitröz asit	HNO_2	Nitrit iyonu	NO_2^-
Asetik asit	CH_3COOH	Asetat iyonu	CH_3COO^-
Karbonik asit	H_2CO_3	Hidrojen karbonat iyonu	HCO_3^-
Amonyum iyonu	NH_4^+	Amonyak	NH_3
Hidrojen karbonat iyonu	HCO_3^-	Karbonat iyonu	CO_3^{2-}
Su	H_2O	Hidroksit iyonu	OH^-
Metanol	CH_3OH	Metoksit iyonu	CH_3O^-
Amonyak	NH_3	Amit iyonu	NH_2^-

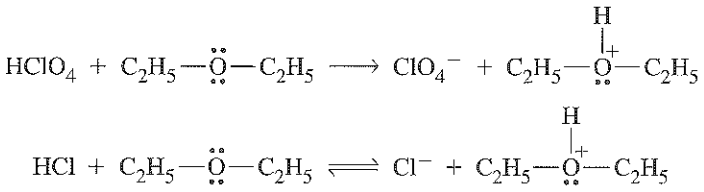
Asitlik artar ↑ — Bazlık artar ↓

[a]Hidronyum iyonu ve su birlikte olduğunda, proton bir su molekülünden diğerine geçer, yani; $H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$ olur.

lar sağdaki sütunun alt tarafında yer almaktadır. *Kuvvetli bir asidin eşlenik bazının zayıf* olacağı iyi bilinmelidir.

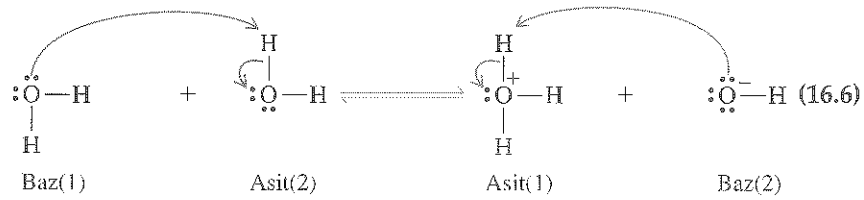
HCl ve $HClO_4$ nin her ikisi de kuvvetli asittir, çünkü su molekülü, tamamlanan bir tepkimede her iki asitten de proton alacak kadar kuvvetli bir bazdır. HCl ve $HClO_4$ den her ikisi de su ile tamamlanan bir tepkime vererek H_3O^+ (su içinde en kuvvetli asit) oluşturduğundan, çözücü olan suyun her iki asit üzerinde *düzeyleme (seviyeleme) etkisi* vardır denir. Öyleyse, Çizelge 16.1 de gösterildiği gibi, $HClO_4$ in HCl den daha kuvvetli bir asit olduğunu nasıl söyleyebiliriz?

$HClO_4$ ve HCl den hangisinin daha kuvvetli asit olduğunu anlayabilmek için, kuvvetli olandan daha kolay proton alabilen, sudan daha zayıf bir baza gereksinimimiz vardır. Bu çözücü iki asitten daha kuvvetli olanından, daha zayıf olanına göre, daha kolay proton alabilecek bir çözücü olmalıdır. Dietil eter, $(C_2H_5)_2O$, çözücüsü içinde $HClO_4$, tamamen iyonlaşmasına karşın, HCl kısmen iyonlaşır. Öyleyse, $HClO_4$ bileşiği HCl den daha kuvvetli bir asit ve ClO_4^- de Cl^-den daha zayıf bir bazdır.



16-3 Suyun Kendi Kendine İyonlaşması ve pH Eşeli

Su, çok saf olsa bile, çok duyarlı elektrik iletkenliği ölçümleri ile saptanabilen, çok düşük derişimlerde iyonlar içerir. Bu iyonlar, suyun amfiprotik niteliğinin bir sonucu olarak oluşur; bazı su molekülleri proton verir ve bazıları da proton alır. Bu olaya **suyun kendi kendine iyonlaşması** adı verilir. Suyun kendi kendine iyonlaşmasında, bir asit gibi davranan her H_2O molekülü, bir baz gibi davranan diğer bir su molekülü ile tepkimeye girerek hidronyum, H_3O^+, iyonu ve hidroksit iyonu, OH^-, meydana getirir. Tepkime tersinirdir ve ters yöndeki tepkimede H_3O^+ iyonu OH^- iyonuna proton verir. Ters yöndeki tepkime ileri yöndeki tepkimeden çok daha önemlidir. *Denge sol tarafa doğru kayar.* Tepkime (16.6) da, asit (1) ve baz (2), asit (2) ve baz (1)'den çok daha kuvvetlidir.



(16.6)

Burada yine, NH_3 ve CH_3COOH moleküllerinin iyonlaşmaları ile ilgili denge sabitleri yaklaşımında olduğu gibi, su moleküllerinin aktifliğini bir (1) kabul ederek, eşitlikteki diğer türlerin molarite değerlerini kullanırız. Suyun kendi kendine iyonlaşması için

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

şu eşitliği yazabiliriz:

$$K = [H_3O^+][OH^-]$$

Eşitlik 16.6, saf suda $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ derişiminin birbirine eşit olduğunu gösterir. Bu derişimleri belirlemek için çeşitli deneysel yöntemler vardır. Bu deneylerin tümü şu sonucu verir:

25 °C ta saf suda $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$ M

◀ Suyun kendi kendine iyonlaşma tepkimesi için K_{su} yerine K_c kullanılması sık yapılan bir yanlıştır. Doğrusu, K_{su} iyon çarpımıdır. Denge sabiti, $K_c = [H_3O^+]\,[OH^-]/[H_2O]$, 25 °C ta $10^{-14}/55,55 = 1,8 \times 10^{-16}$ değerine sahiptir. Bölüm 19 da $K = (a_{H_3O^-})(a_{OH^-})/(a_{H_2O})^2 = 1,0 \times 10^{-14}$ olduğunu göreceğiz.

Suyun kendi kendine iyonlaşması için denge koşuluna **suyun iyon çarpımı** denir. Suyun iyon çarpımı K_{su} simgesi ile gösterilir. 25 °C taki değeri aşağıdaki gibidir:

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad (16.7)$$

K_{su} bir denge sabiti olduğundan, hidronyum ve hidroksit iyonlarının derişimlerinin çarpımı her zaman 10^{-14} e eşit olmalıdır. Eğer, asit eklenmesiyle H_3O^+ derişimi artırılırsa, K_{su} değerinin sabit kalması için, $[OH^-]$ derişimi azalmalıdır. Eğer, bir baz ilavesiyle $[OH^-]$ derişimi artırılırsa, bu kez de $[H_3O^+]$ derişimi azalmalıdır. İleride kısaca göreceğimiz gibi, Eşitlik (16.7) daki H_3O^+ ve OH^-derişimleri birbirine bağlı olup, yalnız saf suda değil *tüm* sulu çözeltilerde biri arttığında, diğeri azalır.

pH ve pOH

Bir sulu çözeltide $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ çarpımları $1{,}0 \times 10^{-14}$ gibi çok küçük bir değere eşit olduğundan, $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ derişimleri de küçük olmalıdır. Genellikle bu derişimler 1 M dan çok daha azdır. Böyle durumlarda üstel gösterim daha uygundur, örneğin, $[H_3O^+] = 2{,}2 \times 10^{-13}$ M gibi. Ancak biz şimdi, hidronyum ve hidroksit derişimlerini ifade etmek için çok daha uygun bir yol biliyoruz.

UNUTMAYINIZ

pH gösterimi, doğal logaritma (ln) yerine 10 tabanlı logaritmanın (log) kullanıldığı çok az sayıda bilimsel eşitlikten biridir.

1909 yılında Danimarkalı biyokimyacı Søren Sørensen, "hidrojen iyonu potansiyeli" anlamında, **pH** terimini önerdi. Bu terimi $[H^+]$ *nin eksi logaritması* olarak tanımladı. Günümüzde pH, $[H_3O^+]$ cinsinden ifade edilmektedir.*

$$pH = -\log[H_3O^+] \qquad (16.8)$$

Buna göre, 0,025 M HCl içeren bir çözeltide,

$$[H_3O^+] = 2{,}5 \times 10^{-3}\ M \quad \text{ve} \quad pH = -\log(2{,}5 \times 10^{-3}) = 2{,}60$$

şeklinde yazılabilir. Eğer bir çözeltinin pH değeri verilmiş ise, $[H_3O^+]$ değerini bulmak için yukarıdaki işlemin tersini yaparız. pH = 4,50 olan bir çözeltide $[H_3O^+]$ derişimi şöyle bulunur:

$$\log[H_3O^+] = -4{,}50 \quad \text{ve} \quad [H_3O^+] = 10^{-4{,}50} = 3{,}2 \times 10^{-5}\ M$$

▶ Logaritma ve antilogaritmanın alınması Ek A da incelenmiştir. Logaritma için anlamlı rakam kuralları da orada verilmiştir.

Hidroksit iyonu derişimi, $[OH^-]$ de benzer şekilde, **pOH** olarak ifade edilebilir.

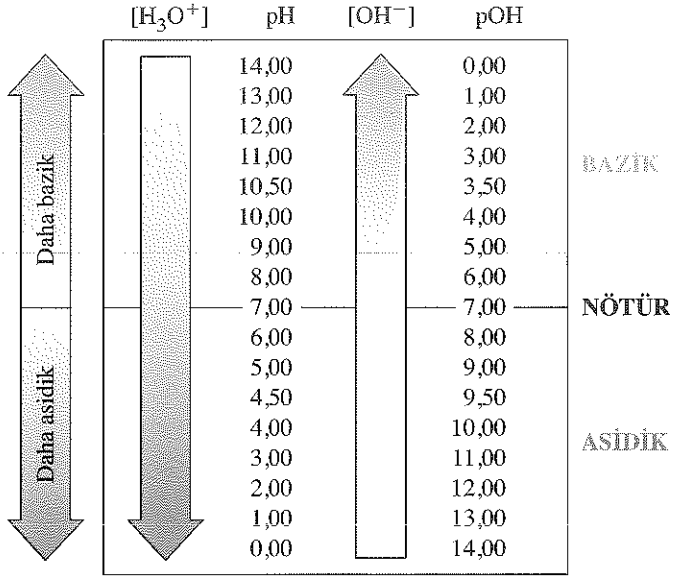
$$pOH = -\log[OH^-] \qquad (16.9)$$

25 °C deki K_{su} ifadesinin *eksi logaritması* alınarak ve buna pK_{su} simgesi verilerek bir başka yararlı ifade türetilebilir.

$$\begin{aligned} K_{su} &= [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \\ -\log K_{su} &= -(\log[H_3O^+][OH^-]) = -\log(1{,}0 \times 10^{-14}) \\ pK_{su} &= -(\log[H_3O^+] + \log[OH^-]) = -(-14{,}00) \\ &= -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = 14{,}00 \end{aligned}$$

$$pK_{su} = pH + pOH = 14{,}00 \qquad (16.10)$$

*Doğrusu, $[H_3O^+]$ yerine birimsiz bir büyüklük olan iyon *etkinliğini* ($a_{H_3O^+}$) kullanmaktır. Fakat biz burada, Bölüm 15 te de olduğu gibi etkinlikleri kullanmayacağız. H_3O^+ iyonunun etkinliği yerine onun molaritesinin sayısal değerini alacağız ve bazı pH hesaplama sonuçlarının sadece yaklaşık değerler olabileceğini kabul edeceğiz.



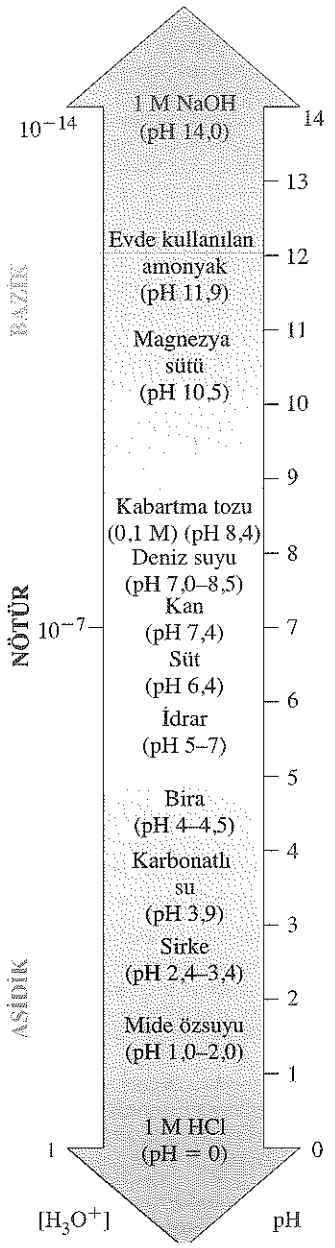
▲ ŞEKİL 16-5
$[H_3O^+]$, pH, $[OH^-]$ ve pOH arasındaki ilişki
Sulu çözeltilerde, suyun kendi kendine iyonlaşma dengesinden dolayı, pH ve pOH değerlerinin toplamı daima pK_{su} = 14,00 tür.

$[H_3O^+] = [OH^-]$ olan bir sulu çözeltiye *nötür denir*. Saf suda 25 °C ta $[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M ve pH = 7,00 dir. Böylece, 25 °C ta pH = 7,00 olan tüm sulu çözeltiler nötürdür. Eğer pH 7,00 den küçükse, çözelti *asidik*, pH 7,00 den büyükse çözelti *bazik* ya da alkalidir. Eşitlik (16.10), pH, pOH ve pK_{su} terimleri cinsinden $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ arasındaki ilişkinin bir başka ifadesidir. Eğer, $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ değerinden birini biliyorsak, diğerinin değerini hesaplayabiliriz (Şekil 16-5).

16-2 KAVRAMI DEĞERLENDİRME

Şekil 16-5, $[H^+]$ ve $[OH^-]$ arttıkça pH ve pOH nın azalacağını gösterir. Eğer pH ve pOH, pH = log$[H_3O^+]$ ve pOH = log$[OH^-]$ olarak tanımlanmış olsaydı, $[H^+]$ ve $[OH^-]$ arttıkça pH ve pOH da artardı. Bu son tanımlamanın neden uygulanmadığını düşündünüz mü? Logaritmik fonksiyonlara kimyada sıklıkla rastlanır (örneğin, kimyasal kinetikte ve termodinamikte); fakat bunlar doğal logaritmaya (ln) dayanır. Neden pH = – ln$[H_3O^+]$ ve pOH = – ln $[OH^-]$ ifadelerinin benimsenmediğini düşündünüz mü?

Çok bilinen bazı maddelerin pH değerleri Şekil 16-6 da verilmiştir. Bu değerler ile, bu ve bundan sonraki bölümdeki birçok örnek, sizi pH kavramına alıştıracaktır. Daha sonra, pH ölçümü için iki yöntem üzerinde duracağız. Birincisi asit–baz indikatörleri (Kesim 17-3) ve ikincisi elektriksel ölçümlerdir (Kesim 20-4).



▲ ŞEKİL 16-6
pH eşeli ve bazı yaygın maddelerin pH değerleri
Burada gösterilen eşelde pH = 0 ile pH = 14 arasındadır. Yaklaşık pH = –1 değerine ($[H_3O^+] \approx 10$ M değerine karşılık gelir) kadar olan negatif pH değerleri de olasıdır. Benzer şekilde, yaklaşık 15 değerine kadar pH değerleri de ($[OH^-] \approx 10$ M değerine karşılık gelir) olasıdır. Bununla birlikte, pratikte yalnız 2 < pH < 12 arasındaki pH eşeli kullanışlıdır; çünkü derişik asit ve bazlardaki $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ molariteleri gerçek *etkinliklerinden* önemli ölçüde farklıdır.

ÖRNEK 16-2 $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH ve pOH Arasındaki İlişki

Bir laboratuvar deneyinde öğrenciler yağmur suyunun ve evlerde kullanılan amonyak çözeltisinin pH sını ölçmüşlerdir. **(a)** pH değeri 4,35 olan yağmur suyunda $[H_3O^+]$ değeri nedir? **(b)** pH değeri 11,28 olan amonyak çözeltisinde $[OH^-]$ değeri nedir?

(devam ediyor)

$Ca(OH)_2$ in molaritesi ile OH^- iyonu molaritesi arasında bağıntı kurunuz.

$$[OH^-] = \frac{0{,}022\ \text{mol Ca(OH)}_2}{1\ \text{L}} \times \frac{2\ \text{mol OH}^-}{1\ \text{mol Ca(OH)}_2} = 0{,}044\ \text{M OH}^-$$

pOH ve bundan da pH değerini hesaplayınız.

$$\text{pOH} = -\log[OH^-] = -\log 0{,}044 = 1{,}36$$
$$\text{pH} = 14{,}00 - \text{pOH} = 14{,}00 - 1{,}36 = 12{,}64$$

Değerlendirme

Sık sık yapılan bir hata, $[OH^-]$ derişiminin belirlenmesinde 2 mol OH^- / 1 mol $Ca(OH)_2$ faktörünün gözardı edilmesidir. Bazik çözeltilerle ilgili problemleri çözerken, genellikle önce pOH değerini buluruz. Sonra pOH değerinden pH değerini buluruz. Sonuçtan gördüğünüz üzere, $Ca(OH)_2$ az çözünen bir hidroksit tuzu olmasına karşın, çözeltinin pH değeri oldukça yüksektir.

ALIŞTIRMA A: Magnezya sütü, $Mg(OH)_2$ bileşiğinin doymuş bir çözeltisidir. Bu bileşiğin 20 °C taki çözünürlüğü, 9,63 mg $Mg(OH)_2$/100,0 mL dir. Doymuş $Mg(OH)_2$ çözeltisinin 20 °C taki pH değeri nedir?

ALIŞTIRMA B: Yoğunluğu 1,0242 g/mL olan ve kütlece %3,00 KOH içeren sulu çözeltinin pH değerini hesaplayınız.

ÇİZELGE 16.2 Çok Bilinen Kuvvetli Asit ve Bazlar

Asitler	Bazlar
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
$HClO_4$	RbOH
HNO_3	CsOH
H_2SO_4[a]	$Mg(OH)_2$
	$Ca(OH)_2$
	$Sr(OH)_2$
	$Ba(OH)_2$

[a] H_2SO_4 iki ayrı basamakta iyonlaşır. Sülfürik asit, yalnızca birinci iyonlaşma basamağında kuvvetli bir asittir (sayfa 720 ye bakınız).

16-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Kuvvetli bir asidin aşırı seyreltik çözeltisinde $[H_3O^+]$ derişimi nasıl hesaplanır?

$1{,}0 \times 10^{-8}$ M gibi seyreltik bir çözeltinin pH değerini hesaplamak için Örnek 16-3 teki yöntem geçerli değildir. Eğer geçerli olsaydı, $[H_3O^+] = 1{,}0 \times 10^{-8}$ M ve pH = 8,00 yazacaktık. Ancak, kuvvetli bir asit çözeltisinin pH değeri, ne kadar seyreltik olursa olsun, 7 den büyük olamaz. Aşırı seyreltik çözeltilerde H_3O^+ iki kaynaktan gelir:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$
Molarite: x x

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
Molarite: $1{,}0 \times 10^{-8}$ $1{,}0 \times 10^{-8}$

Çözeltideki suyun K_{su} ifadesini, (16.7) eşitliğini kullanarak yazalım:

$$[H_3O^+][OH^-] = (x + 1{,}0 \times 10^{-8})x = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Bu ifadeyi ikinci dereceden eşitliğe çevirelim ve çözelim:

$$x^2 + (1{,}0 \times 10^{-8}x) - (1{,}0 \times 10^{-14}) = 0$$

Çözüm, $x = 9{,}5 \times 10^{-8}$ M. Böylece, her iki kaynaktan gelen hidronyum iyonunu topladığımızda,

$$[H_3O^+] = (9{,}5 \times 10^{-8}) + (1{,}0 \times 10^{-8}) = 1{,}05 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

ve pH = 6,98 değerlerini elde ederiz.

Bu sonuca göre, pH değeri 7 den biraz küçüktür ve çok seyreltik kuvvetli asit çözeltilerinde, suyun kendi kendine iyonlaşmasından gelen hidronyum iyonu, asitten gelenin yaklaşık 10 katıdır.

16-5 Zayıf Asitler ve Bazlar

Şekil 16-7 de bir asidin sulu çözeltide iyonlaşma derecesini gösteren iki yol verilmiştir: Birinci yol, bir asit-baz indikatörünün rengi; diğeri de bir pH metre ile ölçümdür. Şekil 16-7 deki çözeltinin pembe rengi, 0,10 M HCl çözeltisinin pH değerinin *1,2 den daha az* olduğunu gösterir. pH met-

re ise, yaklaşık olarak 0,1 M a eşit $[H_3O^+]$ içeren bir kuvvetli asit çözeltisi için beklediğimiz 1,2 değerini gösterir. Şekil 16-7 deki sarı renk ise aynı molariteye sahip, yani, 0,10 M CH_3COOH (asetik asit) çözeltisinin pH değerinin *2,8 ya da daha büyük* olduğunu gösterir. pH metre ise bu değeri 2,80 olarak belirtir.

Böylece, iki asidin aynı molariteye, fakat *farklı* pH lara sahip olabileceğini gördük. Bir asidin molaritesi, basit olarak, çözeltiye ne koyulduğunu gösterir; fakat $[H_3O^+]$ ve pH çözeltide *neler olduğuna* bağlıdır. Her iki çözeltide de suyun kendi kendine bir miktar iyonlaşmasından ileri gelen $[H_3O^+]$ iyonu vardır; fakat ihmal edilebilecek kadar azdır. Kuvvetli bir asit olan HCl in iyonlaşmasının, (16.5) eşitliğinde gösterildiği gibi, tamlandığı kabul edilebilir. Önceden belirttiğimiz gibi, zayıf bir asit olan CH_3COOH in iyonlaşması tersinir bir tepkimedir, tamamlanmaz ve bir denge konumuna ulaşır.*

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad \textbf{(16.11)}$$

(16.11) tepkimesinin denge sabiti ifadesi şöyledir:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8 \times 10^{-5} \qquad \textbf{(16.12)}$$

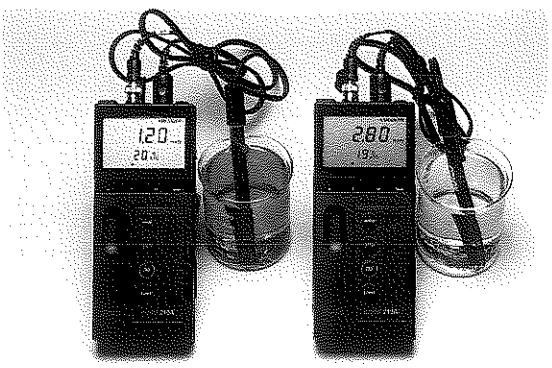
Nasıl ki $[H_3O^+]$ ni kısaca pH şeklinde gösteriyorsak, denge sabitini de kısaca pK şeklinde gösterebiliriz. Yani, pK = –log$K$. Öyleyse, asetik asit için pK_a değerini aşağıdaki gibi yazabiliriz.

◀ Denge sabitleri (ve dolayısıyla pK_a ve pK_b değerleri) sıcaklıkla değişir.

$$pK_a = -\log K_a = -\log(1{,}8 \times 10^{-5}) = -(-4{,}74) = 4{,}74$$

Tıpkı diğer denge sabitleri gibi, K_a (baz için K_b) değeri ne kadar büyükse, denge konumu o kadar ileri tepkime yönünde olur. Ayrıca, iyonlaşma ne kadar fazla ise, oluşan iyonların derişimleri de o kadar fazladır. İyonlaşma sabitleri *deneysel olarak* saptanmalıdır.

◀ K için verilen çok büyük ve çok küçük sayılar, daha kolay yazılıp kullanılabilsin diye, pK = – log K şekline çevirilirler.



◀ Birçok laboratuvar pH metreleri 0,01 birim duyarlıkla okunabilirken, araştırmalarda kullanılan bazı pH metreler 0,001 birim duyarlıkla okunabilir. Ancak böyle durumlarda, çok dikkat edilmediği sürece, pH metre okuması gerçek pH değerine karşılık gelmeyebilir.

▲ ŞEKİL 16-7
Kuvvetli ve zayıf asitlerin karşılaştırılması
Her iki çözeltide de bulunan timol mavisi indikatörünün rengi, çözeltinin pH değerine bağlıdır.

pH < 1,2 < pH < 2,8 < pH
Kırmızı Turuncu Sarı

pH metrenin çalışma ilkesi Kesim 20-4 te incelenmiştir. 0,1 M HCl, pH ≈ 1 değerine sahiptir (Solda). Gerçekte HCl çözeltisinin molaritesi 0,1 M dan biraz daha az olduğundan pH metre 1,20 değerini gösterir. 0,1 M CH_3COOH pH ≈ 2,8 değerine sahiptir (Sağda).

*İyonlaşma eşitliğini: asit(1) + baz(2) ⟹ baz(1) + asit(2) yazmamıza karşın, burada, genellikle hesaplamaya konu olan H_3O^+ iyonuna dikkati çekmek için bu eşitliği, asit(1) + baz(2) ⟹ asit(2) + baz(1) şeklinde yazdık.

ÇİZELGE 16.3 Bazı Zayıf Asitlerin ve Zayıf Bazların 25 °C da Sudaki İyonlaşma Sabitleri

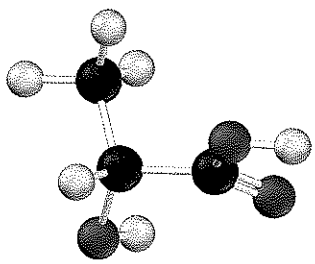
İyonlaşma Dengesi		İyonlaşma Sabiti, K	pK
Asit		K_a =	pK_a =
İyodik asit	$HIO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + IO_3^-$	$1{,}6 \times 10^{-1}$	0,80
Kloröz asit	$HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_2^-$	$1{,}1 \times 10^{-2}$	1,96
Klorasetik asit	$ClCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClCH_2COO^-$	$1{,}4 \times 10^{-3}$	2,85
Nitröz asit	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$	$7{,}2 \times 10^{-4}$	3,14
Hidroflorik asit	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	$6{,}6 \times 10^{-4}$	3,18
Formik asit	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$	$1{,}8 \times 10^{-4}$	3,74
Benzoik asit	$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5COO^-$	$6{,}3 \times 10^{-5}$	4,20
Hidrazoik asit	$HN_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + N_3^-$	$1{,}9 \times 10^{-5}$	4,72
Asetik asit	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,74
Hipokloröz asit	$HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$	$2{,}9 \times 10^{-8}$	7,54
Hidrosiyanik asit	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$6{,}2 \times 10^{-10}$	9,21
Fenol	$HOC_6H_5 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5O^-$	$1{,}0 \times 10^{-10}$	10,00
Hidrojen peroksit	$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$	$1{,}8 \times 10^{-12}$	11,74
Baz		K_b =	pK_b =
Dietilamin	$(C_2H_5)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NH_2^+ + OH^-$	$6{,}9 \times 10^{-4}$	3,16
Etilamin	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	$4{,}3 \times 10^{-4}$	3,37
Amonyak	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,74
Hidroksilamin	$HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$	$9{,}1 \times 10^{-9}$	8,04
Piridin	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1{,}5 \times 10^{-9}$	8,82
Anilin	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$7{,}4 \times 10^{-10}$	9,13

Asit kuvveti ↑ (pK değeri azalır)

Baz kuvveti ↑ (pK değeri azalır)

Bazı zayıf asit ve bazların iyonlaşma sabitleri Çizelge 16-3 te verilmiştir. Daha geniş bir liste ise Ek-D de bulunabilir.

Zayıf Asitler ve Bazların Belirlenmesi

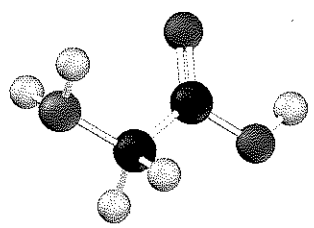


▲ Laktik asit $CH_3CH(OH)COOH$.

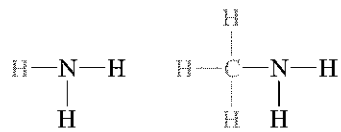
Birçok zayıf asit, asetik asitle aynı yapısal özelliğe sahiptir: Bir başka deyişle, molekülde —COOH grubu bulunur. Bu *karboksil grubu*, biyolojik bakımdan önemli olan laktik asit dahil, pek çok organik asitte ve glisin dahil, tüm amino asitlerde bulunur. Bu ve bundan sonra gelen diğer bölümlerde örnek olarak çok sayıda karboksilli asit kullanacağız.

Genel olarak, zayıf asidi kuvvetli asitten ayırt etmek için yalnızca, Çizelge 16.2 de yer alan altı kuvvetli asidi öğrenmeniz yeterlidir. Size aksi söylenmedikçe, Çizelge 16.2 de yer almayan herhangi bir asidi zayıf asit olarak kabul ediniz.

İlk bakışta, zayıf bazları belirlemek, zayıf asitleri belirlemekten daha zor görünmektedir: Asitlerdeki formül önüne yazılan H gibi, bazlarda ayırt edici bir element yoktur. Çizelge 16.3 teki zayıf bazlara bakarsanız, biri hariç (piridin), diğerlerinin amonyak molekülüne benzediğini görürsünüz. Bu zayıf bazlarda amonyaktaki H atomlarından biri $-C_6H_5$, $-C_2H_5$, —OH veya $-CH_3$ gibi gruplardan biri ile yer değiştirmiştir. Bir metil grubunun ($-CH_3$) bir hidrojen atomu ile yer değiştirmesi sonucu oluşan bileşiğin yapısal formülü aşağıda görülmektedir.

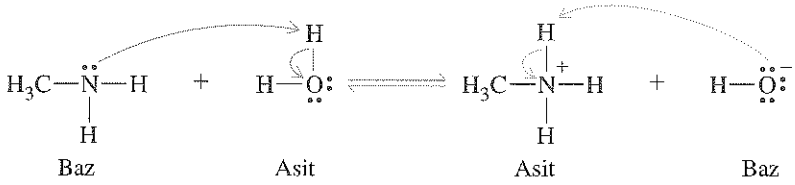


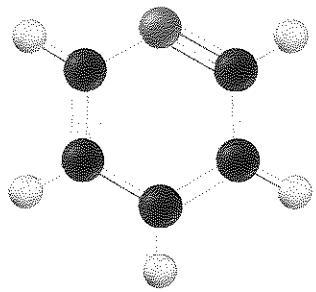
▲ Glisin, NH_2CH_2COOH.



Amonyak Metilamin

Metilaminin iyonlaşmasını aşağıdaki gibi gösterebiliriz:





▲ Piridin, C_5H_5N.

İyonlaşma sabiti ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]} = 4{,}2 \times 10^{-4} \qquad \textbf{(16.13)}$$

Bütün zayıf bazlar yapılarında N atomu bulundurmaz. Ancak, zayıf bazların çoğunun NH_3 molekülüne benzerlik gösterdiğini düşünmek, bellekte tutmak bakımından önemlidir. Amonyaktan türetilen bu zayıf bazlar *aminler* olarak bilinirler.

16.3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Bir zayıf asit çözeltisinin bir kuvvetli asit çözeltisinden daha düşük bir pH değerine sahip olması olası mıdır? Eğer değilse neden değildir? Eğer olası ise hangi koşullar altında olasıdır?

Açıklayıcı Örnekler

Çözelti denge hesaplamaları, bazı öğrenciler için genel kimyanın anlaşılması en zor konularından biridir. Buradaki zorluklardan biri, verilen bir sorunun çözümü için nereden başlanılması gerektiğinin belirlenememesidir. Hesaplama yollarının sayısı çok fazla gibi görünmesine karşın, aslında çok sınırlıdır. Çözelti denge problemlerini çözmenin anahtarı, çözeltide ne olup bittiğini gözönüne getirebilmektir. Böyle bir denge sorusunda, aşağıdaki soruları kendinize sorabilirsiniz.

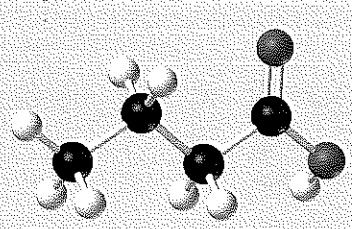
- Çözeltideki başlıca türler nelerdir?
- Bu türleri oluşturan kimyasal tepkimeler hangileridir?
- Bazı tepkimeler (suyun kendi kendine iyonlaşması gibi) ihmal edilebilir mi?
- Denge hesaplamalarını basitleştirmek için bazı varsayımlar yapabilir mi?
- Problemin mantıklı yanıtı nedir? Örneğin, son çözelti asidik mi (pH < 7), yoksa bazik mi (pH > 7) olmalıdır?

Kısaca söylemek gerekirse, bir problemi önce *nitel* olarak düşününüz. Bazı durumlarda, hiç hesaplama yapmak zorunda olmayabilirsiniz. Sonra, ilgili verileri açık ve mantıklı bir şekilde düzenleyiniz. Bu düzenleme sonunda, ilk bakışta size yeni gibi görünen birçok problem tanıdık gelecektir. Bu bölümde ve izleyen diğer iki bölümde, yararlı başka ipuçları bulacaksınız.

Örnek 16.6, zayıf asit ve zayıf bazları içeren, yaygın bir problemi göstermektedir: bilinen molaritedeki bir çözeltinin pH sının hesaplanması. Aslında hesaplama işlemi, her zaman ikinci dereceden bir eşitliği içerir; fakat genellikle zaman ve emekten kazanmak amacıyla kolay çözüme götüren bir basitleştirme yapabiliriz.

ÖRNEK 16-5 Zayıf Bir Asit Çözeltisinin pH Değerinden K_a Değerinin Bulunması

Bütirik asit [$CH_3(CH_2)_2COOH$], yapay tatlandırıcılar ve şuruplarda yer alan bileşiklerin elde edilmesinde kullanılır. Bütirik asidin 0,250 M lık çözeltisinin pH değeri 2,72 olarak bulunmuştur. Bütirik asidin K_a değerini hesaplayınız.



▲ Butirik asit, $CH_3CH_2CH_2COOH$.

Analiz

$CH_3(CH_2)_2COOH$ için K_a değeri K_{su} dan çok daha büyük olacaktır. Bu nedenle, suyun kendi kendine iyonlaşmasının önemsiz olduğunu ve H_3O^+ iyonlarının tek kaynağının bütirik asidin iyonlaşması olduğunu varsayarız. $CH_3(CH_2)_2COOH$ nin önce molekül halinde çözündüğünü ve sonra moleküllerin dengeye ulaşıncaya kadar iyonlaştığını düşünelim. Yani, dengeye gelmiş kimyasal eşitliği yazalım ve onu, Bölüm 15 te tartışıldığı gibi (sayfa 681) bir BDD çizelgesi için temel alalım. Dengede, H_3O^+ ve $CH_3(CH_2)_2COO^-$ derişimlerini x M olarak göstereceğiz.

Çözüm

$$CH_3(CH_2)_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3(CH_2)_2COO^-$$

başlangıç derişimi:	0,250 M	—	—
değişme:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
denge derişimi:	$(0,250 - x)$ M	x M	x M

Burada x bilinmektedir. Bu değer, verilen pH dan yararlanarak hesaplayabileceğimiz çözeltideki $[H_3O^+]$ derişimidir.

$$\log[H_3O^+] = -\text{pH} = -2,72$$
$$[H_3O^+] = 10^{-2,72} = 1,9 \times 10^{-3} = x$$

Şimdi, x in bilinen değerini aşağıdaki eşitlikte yerine koyarak K_a için çözebiliriz.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3(CH_2)_2COO^-]}{[CH_3(CH_2)_2COOH]} = \frac{x \cdot x}{0,250 - x}$$
$$= \frac{(1,9 \times 10^{-3})(1,9 \times 10^{-3})}{0,250 - (1,9 \times 10^{-3})} = 1,5 \times 10^{-5}$$

Değerlendirme

Başlangıçtaki temel varsayımımızın doğru olduğuna dikkat ediniz: K_a değeri K_{su} değerinden çok daha büyüktür.

ALIŞTIRMA A: Hipokloröz asit, HOCl, su arıtımında ve yüzme havuzlarında dezenfektan olarak kullanılır. 0,150 M HOCl çözeltisinin pH değeri 4,18 dir. Hipokloröz asidin K_a değerini bulunuz.

ALIŞTIRMA B: En zararlı uyuşturuculardan biri olan kokain bir alkaloiddir. Alkaloidler acı tatları ve bazik özellik göstermeleri ile bilinirler. Kokain suda 0,17 g/100 mL çözelti oranında çözünebilir ve doymuş çözeltisinin pH değeri 10,08 dir. Kokainin K_b değeri nedir?

ÖRNEK 16-6 Zayıf Asit Çözeltisinin pH Hesabı

0,100 M CH_3COOH çözeltisindeki pH değerinin Şekil 16-7 deki pH metrede görüldüğü gibi yaklaşık 2,8 olduğunu hesapla gösteriniz.

Analiz

Burada, K_a değerinin K_{su} değerinden çok büyük olduğunu biliyoruz. CH_3COOH in önce molekül halinde çözündüğünü ve sonra moleküllerin dengeye ulaşıncaya kadar iyonlaştığını varsayalım. Bu durumda, x miktarı bilinmeyendir ve bir cebirsel çözümle bulunmalıdır.

Çözüm

	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons$	$H_3O^+ +$	CH_3COO^-
başlangıç derişimi:	0,100 M	—	—
değişme:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
denge derişimi:	$(0,100 - x)$ M	x M	x M

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{0,100 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Bu eşitliği ikinci dereceden denklem ile çözebilirdik; ancak onun yerine bir varsayım yardımı ile basitleştirmek genellikle geçerli bir yoldur. Buna göre, x değerinin 0,100 ile karşılaştırıldığında çok küçük olduğunu varsayarız. Yani, $(0,100 - x) \approx 0,100$ alınabilir.

$$x^2 = 0,100 \times 1,8 \times 10^{-5} = 1,8 \times 10^{-6}$$

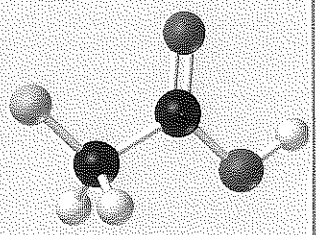
$$x = [H_3O^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-6}} = 1,3 \times 10^{-3}\ M$$

Şimdi, varsayımımızı kontrol etmeliyiz: $0,100 - 0,0013 = 0,099 \approx 0,100$. Varsayımımız sadece 100 de 1 (%1) oranında hatalıdır ve iki ya da üç anlamlı rakam içeren bir hesaplama için geçerlidir.

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,3 \times 10^{-3}) = -(-2,89) = 2,89$$

Değerlendirme

Yanıtımızın pH metrede görünen sayıya çok yakın olduğunu gördük. Buna göre, hesaplamayı basitleştirmek için yaptığımız varsayım kabul edilebilir bir varsayımdır. Bu tip bir varsayım her zaman geçerli olmayabilir ve bu nedenle, hesaplamaları kolaylaştırmak için bir varsayımın ne zaman uygulanabileceğini ve ne zaman uygulanamayacağını bilmek gerekir.



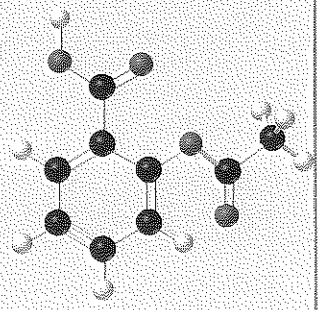
▲ Florasetik asit, CH_2FCOOH.

ALIŞTIRMA A: Bir karboksilli asit molekülünde karbona bağlı hidrojen atomları halojen atomlarıyle yer değiştirdiğinde, karboksilli asitlerin kuvveti artar. 0,100 M florasetik asidin (CH_2FCOOH) pH değerinin Örnek 16-6 daki 0,100 M CH_3COOH için hesaplanan değerden daha düşük olduğunu gösteriniz.

$$CH_2FCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_2FCOO^- \qquad K_a = 2,6 \times 10^{-3}$$

ALIŞTIRMA B: Asetilsalisilik asit, $HC_9H_7O_4$, aspirinin etkin maddesidir. Aspirin yutulduğunda bu asit, bazı insanlarda mide ağrısına neden olur. Her biri 500 mg asetilsalisilik asit içeren iki aspirin tableti 325 mL suda çözülüyor. Bu çözeltinin pH değeri nedir?

$$HC_9H_7O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_9H_7O_4^- \qquad K_a = 3,3 \times 10^{-4}$$



▲ Asetilsalisilik asit, $C_6H_4(OOCCH_3)COOH$.

ÖRNEK 16-7 Basitleştirmenin Yapılamıyacağı Durumlar

0,00250 M CH_3NH_2(suda) çözeltisinin pH sı nedir? Metilamin için $K_b = 4,2 \times 10^{-4}$.

Analiz

Bu örnekte, Örnek 16-6 da uyguladığımız tekniği uygulayacağız. Problemi bir kez ihmal yaparak ve bir kez de ihmal yapmadan çözerek, çok düşük derişimlerdeki zayıf asitler ve zayıf bazlar için basitleştirmenin geçerli olmadığını göreceğiz.

(devam ediyor)

Her zaman, yapılan herhangi bir kabullerin geçerli olup olmadığını kontrol etmek önemlidir. Eğer kabullerden kaynaklanan hata yüzde birkaç seviyesinde (örneğin, %5 ten küçük) ise, varsayım genellikle geçerlidir. Örnek 16-6 da basitleştirme varsayımı yaklaşık %1 kadar hatalıdır; fakat Örnek 16-7 de hata %40 gibi büyük bir değerdir.

İyonlaşma Yüzdesi

Zayıf asit ya da zayıf bazın iyonlaşma oranı, iyonlaşma derecesi ya da iyonlaşma yüzdesi cinsinden belirtilebilir. Zayıf bir asidi HA ve eşlenik bazını A^- genel simgesi ile göstermek uygundur.

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ tepkimesi için iyonlaşma derecesi, asit moleküllerinin iyonlaşan kesridir. Buna göre, eğer 1,00 M HA çözeltisinde iyonlaşma sonucu $[H_3O^+] = [A^-] = 0{,}05$ M ise, iyonlaşma derecesi = 0,05 M/1,00 M = 0,05 tir. **İyonlaşma yüzdesi** ise iyonlaşan moleküllerin yüzdesini belirtir.

$$\text{iyonlaşma yüzdesi} = \frac{\text{HA dan gelen } H_3O^+ \text{molaritesi}}{\text{HA nın başlangıç molaritesi}} \times \%100 \qquad \textbf{(16.14)}$$

Örneğin, iyonlaşma derecesi 0,05 ise, iyonlaşma yüzdesi %5 tir.

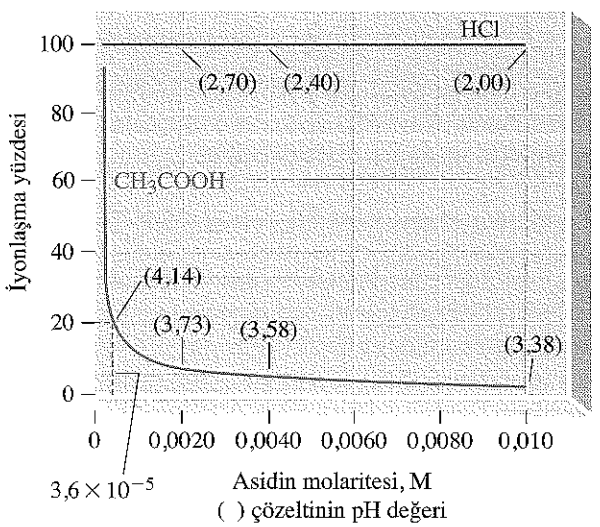
Şekil 16-8, zayıf bir asit ile kuvvetli bir asidin iyonlaşma yüzdesini ve çözelti molaritesini karşılaştırmaktadır. Örnek 16-8, bir zayıf asit ya da zayıf bazın iyonlaşma yüzdesinin çözelti *seyreldikçe arttığını* göstermektedir. Bu durumu, aşağıdaki basit bir iyonlaşma tepkimesini inceleyerek de görebiliriz.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

Tepkime dengede iken, n_{HA} mol HA asidi, $n_{H_3O^+}$ mol H_3O^+ ve n_{A^-} mol A^-, V litrelik bir hacimde bulunmaktadırlar. Buna göre, K_a ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(n_{H_3O^+}/V)(n_{A^-}/V)}{n_{HA}/V} = \frac{(n_{H_3O^+})(n_{A^-})}{n_{HA}} \times \frac{1}{V}$$

Çözeltiyi seyreltiğimizde, V artar, $1/V$ azalır ve K_a değerinin sabit kalması için $(n_{H_3O^+})\,(n_{A^-})/n_{HA}$ oranı artar. Yani, $n_{H_3O^+}$ ve n_{A^-} artmalı, n_{HA} azalmalıdır. Bu, iyonlaşma yüzdesinde bir artışı gösterir.



▶ ŞEKİL 16-8
Bir asidin iyonlaşma yüzdesi ile derişimi arasındaki ilişki
Kuvvetli bir asit olan HCl gösterilen derişim aralığında, hemen hemen %100 iyonlaşır. Zayıf bir asit olan CH_3COOH ın iyonlaşma yüzdesi 0,010 M derişimde yaklaşık % 4 ten $3{,}6 \times 10^{-5}$ M derşimde % 20 ye artar. İyonlaşma yüzdesi seyrelmenin artması ile ani olarak yükselir. $1{,}0 \times 10^{-7}$ M CH_3COOH çözeltisinin pH değeri yaklaşık 6,79 olup, $1{,}0 \times 10^{-7}$ M HCl ninki ile aynıdır.

ÖRNEK 16-8 **Zayıf Asidin Derişiminin Bir Fonksiyonu Olarak İyonlaşma Yüzdesinin Belirlenmesi**

1,0 M, 0,10 M ve 0,010 M CH_3COOH çözeltilerinde asetik asidin iyonlaşma yüzdesi nedir?

Analiz

Yüzde iyonlaşma, iyonlaşan asit miktarının başlangıçtaki asit derişimine oranının 100 ile çarpılmasıyla belirlenir.

Çözüm

1,0 M CH_3COOH çözeltisi için BDD çizelgesini kullanınız.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

Başlangıç derişimi:	1,0 M	—	—
Değişme:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
Denge derişimi:	$1,0 - x$ M	x M	x M

$x = [H_3O^+] = [CH_3COO^-]$ değerini hesaplamaya ihtiyacımız vardır. Bunun için alıştığımız $1,0 - x \approx 1,0$ kabulünü yapalım.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{1,0 - x} = \frac{x^2}{1,0} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = [C_2H_3O_2^-] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5}} = 4,2 \times 10^{-3}\,M$$

1,0 M CH_3COOH in iyonlaşma yüzdesini bulalım.

$$\%\ İyonlaşma = \frac{[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \times \%100 = \frac{4,2 \times 10^{-3}\,M}{1,0\,M} \times \%100 = \%0,42$$

1,0 ile karşılaştırıldığında x in küçük olduğu varsayımı açık olarak geçerlidir: x, 1,0 in yalnızca % 0,42 sidir. Hesaplamalar, 0,10 M CH_3COOH ve 0,010 M CH_3COOH çözeltileri için de çok benzerdir. Asetik asit molekülleri, 0,10 M CH_3COOH çözeltisinde %1,3, 0,010 M CH_3COOH çözeltisinde % 4,2 iyonlaşmıştır.

Değerlendirme

Üç asetik asit çözeltisinin iyonlaşma yüzdesini hesaplamaktaki amaç, sayfa 716 da vurgulanan çok önemli noktanın doğrulanmasıdır: Zayıf bir asidin iyonlaşma yüzdesi seyrelme arttıkça artar (Şekil 16-8). Çok seyreltik çözeltilerde iyonlaşma yüzdesinin hesaplanması daha karmaşıktır. (Sayfa 714 teki Merak Ediyorsanız a bakınız)

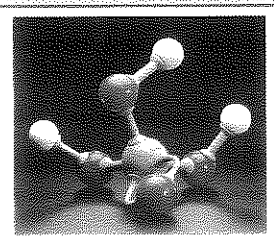
ALIŞTIRMA A: Hidroflorik asidin, 0,20 M HF ve 0,020 M HF de iyonlaşma yüzdesi nedir?

ALIŞTIRMA B: Laktik asit, fiziksel etkinliklerde kan ve kaslarda biriken bir karboksilli asittir. Laktik asidin, 0,0284 M lık sulu çözeltisinde % 6,7 oranında iyonlaştığı saptanmıştır. Laktik asidin K_a değerini hesaplayınız.

$$CH_3CH(OH)COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3CH(OH)COO^- \qquad K_a = ?$$

16-4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Size, her birinde bilinmeyen bir asidin 0,1 M lık çözeltisi bulunan iki şişe veriliyor. Bir şişenin etiketinde $K_a = 7,2 \times 10^{-4}$, diğerinde $K_a = 1,9 \times 10^{-5}$ yazmaktadır. Hangi şişedeki çözelti daha asidiktir? Hangi şişedeki asidin pK_a değeri daha büyüktür?



▲ Fosforik asit, H_3PO_4.

16-6 Çok Protonlu Asitler

Çizelge 16.3 te verilen bütün asitler, *tek protonlu* zayıf *asitlerdir*. Bu asitlerin birçoğunda birden çok H atomu bulunsa bile, moleküllerinde iyonlaşabilen yalnız bir H atomu vardır. Fakat bazı asitler molekül başına iyonlaşabilen birden fazla H atomu içerirler. Böyle asitlere **çok protonlu asitler** denir. Bazı çok protonlu asitlerin iyonlaşma sabitleri Çizelge 16.4 te verilmiştir. İlâve listeler, Ek D de bulunabilir. Biz fosforik asit, H_3PO_4, üzerine odaklanacağız.

◀ Fosforik asit, önemli ticari asitler arasında sülfürik asitten sonra ikinci sırada yer alır. Fosforik asit fosfatlı gübrelerin üretiminde kullanılır. Çeşitli sodyum, potasyum ve kalsiyum fosfatlar gıda sanayinde kullanılır.

ÇİZELGE 16.4 Bazı Yaygın Çok Protonlu Asitlerin İyonlaşma Sabitleri

Asit	İyonlaşma Dengeleri	İyonlaşma Sabitleri, K	pK
Hidrosülfürik [a]	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$	$K_{a_1} = 1{,}0 \times 10^{-7}$	$pK_{a_1} = 7{,}00$
	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$	$K_{a_2} = 1 \times 10^{-19}$	$pK_{a_2} = 19{,}0$
Karbonik [b]	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$	$K_{a_1} = 4{,}4 \times 10^{-7}$	$pK_{a_1} = 6{,}36$
	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$	$K_{a_2} = 4{,}7 \times 10^{-11}$	$pK_{a_2} = 10{,}33$
Sitrik	$H_3C_6H_5O_7 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2C_6H_5O_7^-$	$K_{a_1} = 7{,}5 \times 10^{-4}$	$pK_{a_1} = 3{,}12$
	$H_2C_6H_5O_7^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_6H_5O_7^{2-}$	$K_{a_2} = 1{,}7 \times 10^{-5}$	$pK_{a_2} = 4{,}77$
	$HC_6H_5O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5O_7^{3-}$	$K_{a_3} = 4{,}0 \times 10^{-7}$	$pK_{a_3} = 6{,}40$
Fosforik	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$	$K_{a_1} = 7{,}1 \times 10^{-3}$	$pK_{a_1} = 2{,}15$
	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$	$K_{a_2} = 6{,}3 \times 10^{-8}$	$pK_{a_2} = 7{,}20$
	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$	$K_{a_3} = 4{,}2 \times 10^{-13}$	$pK_{a_3} = 12{,}38$
Oksalik	$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^-$	$K_{a_1} = 5{,}6 \times 10^{-2}$	$pK_{a_1} = 1{,}25$
	$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-}$	$K_{a_2} = 5{,}4 \times 10^{-5}$	$pK_{a_2} = 4{,}27$
Sülfüröz [c]	$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$	$K_{a_1} = 1{,}3 \times 10^{-2}$	$pK_{a_1} = 1{,}89$
	$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-}$	$K_{a_2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$	$pK_{a_2} = 7{,}21$
Sülfürik [d]	$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$	K_{a_1} = çok büyük	$pK_{a_1} < 0$
	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$K_{a_2} = 1{,}1 \times 10^{-2}$	$pK_{a_2} = 1{,}96$

Asit kuvveti

[a] H_2S in K_{a_2} değeri eski kaynaklarda yaygın olarak yaklaşık 1×10^{-14} olarak bulunsa da, günümüzdeki bulgular bu değerin çok daha küçük olduğunu göstermektedir.

[b] H_2CO_3 saf olarak elde edilemez. H_2O ve çözünmüş CO_2 ile bir denge halinde bulunur. K_{a_1} için verilen değer, gerçekte aşağıdaki tepkime içindir:

$$CO_2(suda) + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$$

Genellikle, CO_2 nin sulu çözeltilerinde önce CO_2(suda) nin H_2CO_3 e dönüştüğü ve sonra da bu bileşiğin iyonlaştığı varsayılır.

[c] H_2SO_3 hayali bir bileşiktir ve elde edilemez. K_{a_1} için listede verilen değer, gerçekte aşağıdaki tepkime içindir:

$$SO_2(suda) + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$$

[d] H_2SO_4 birinci basamakta tamamen iyonlaşır.

▶ Yaygın bir hata, her *üç* iyonlaşma için de $[H_3O^+]$ değerinin aynı olduğu varsayımıdır. Farklı K_a değerlerinden anlaşılabileceği gibi, gerçekte pH değeri yalnızca birinci iyonlaşma tarafından belirlenir. Şüphesiz bu durum yalnız zayıf asitler için doğrudur. Burada verilen örnekler bu durumu çok iyi göstermektedir.

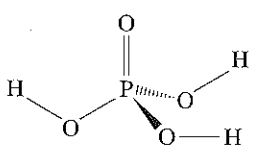
H_3PO_4 molekülünde iyonlaşabilen *üç* H atomu vardır ve dolayısı ile *üç protonlu* bir asittir. Fosforik asit üç basamakta iyonlaşır. Her iyonlaşma basamağı için bir iyonlaşma eşitliği ve farklı K_a değeri olan bir asit iyonlaşma sabiti ifadesi yazabiliriz.

$$\text{(1)}\quad H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}1 \times 10^{-3}$$

$$\text{(2)}\quad H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}3 \times 10^{-8}$$

$$\text{(3)}\quad HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a_3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}2 \times 10^{-13}$$

Fosforik asidin iyonlaşma sabitlerinin $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$ şeklindeki bağıl büyüklükleri için kolay bir açıklama vardır. 1. basamakta iyonlaşma olduğunda bir proton, H^+, molekülden ayrılır ve geriye –1 yüklü $H_2PO_4^-$ iyonu kalır. 2. basamakta proton –1 yüklü $H_2PO_4^-$ iyonundan ayrılır; bu ayrılma daha zordur. Sonuç olarak, ikinci basamağın iyonlaşma sabiti birinci basamağınkinden daha küçüktür. 3. basamaktaki iyonlaşma ise daha da zordur.



Fosforik asit

Örnek 16-9 da gösterildiği gibi, fosforik asidin iyonlaşması ile ilgili olarak aşağıdaki üç anahtar ifadeyi söyleyebiliriz:

1. K_{a1} değeri K_{a2} ve K_{a3} den çok daha büyüktür ve H_3O^+ iyonunun hemen hemen tamamı birinci iyonlaşma basamağında oluşur.
2. Birinci iyonlaşma sonunda oluşan $H_2PO_4^-$ iyonunun, ikinci iyonlaşmada çok azı iyonlaştığından, çözeltide $[H_2PO_4^-] = [H_3O^+]$ olduğunu varsayabiliriz.
3. Bu durumda, asidin molaritesi ne olursa olsun, $[HPO_4^{2-}] \approx K_{a2}$, kabul edilebilir.*

(2) ve (3) ifadelerinin geçerli olduğu durumlarda (1) ifadesi geçerliyse de, bu göründüğü kadar da önemli değildir. Çok protonlu asitlerin ardışık iyonlaşmalarına ait K_a değerleri arasında büyük bir fark olmasa da, ortamdaki $[H_3O^+]$ hemen hemen yalnızca K_{a1} den gelir ve (2) ve (3) ifadeleri de geçerli olarak kalır. Çok protonlu asidin birinci iyonlaşma basamağı zayıf ayrışma olduğu sürece, bu basamakta oluşan anyonun derişimi, asidin molaritesinden çok küçük olur ve ikinci iyonlaşma basamağında oluşan ilave $[H_3O^+]$ ihmal edilebilir.

ÖRNEK 16-9 Çok Protonlu Bir Asit Çözeltisinde İyon Derişimlerinin Hesaplanması

3,0 M H_3PO_4 çözeltisinde, **(a)** $[H_3O^+]$; **(b)** $[H_2PO_4^-]$; **(c)** $[HPO_4^{2-}]$ ve **(d)** $[PO_4^{3-}]$ derişimini hesaplayınız.

Analiz

Çok protonlu bir *zayıf* asit çözeltisinde, çözeltideki H_3O^+ iyonu, başlıca birinci iyonlaşma basamağı tarafından üretilir. Bu nedenle, tek protonlu zayıf bir asit çözeltisinde izleyeceğimiz yolu bu durumda da izleriz. Diğer türlerin derişimi K_{a2} ve K_{a3} ifadeleri yazılarak hesaplanır.

Çözüm

(a) Yukarıdaki tartışmaya göre, bütün H_3O^+ iyonlarının *birinci* iyonlaşma basamağından geldiğini varsayalım. Bu varsayım, H_3PO_4 asidi, sanki tek basamakta iyonlaşan tek protonlu bir asitmiş gibi düşünmeye eşdeğerdir.

	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons$	$H_3O^+ +$	$H_2PO_4^-$
Başlangıç derişimi:	3,0 M	—	—
Değişme:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
Denge derişimi:	$(3,0 - x)$ M	x M	x M

x değerinin 3,0 dan çok daha küçük olduğu ve $3,0 - x \approx 3,0$ genel varsayımını uygulayarak aşağıdaki çözümü elde ederiz.

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{x \cdot x}{(3,0 - x)} = \frac{x^2}{3,0} = 7,1 \times 10^{-3}$$

$$x^2 = 0,021 \qquad x = [H_3O^+] = 0,14 \text{ M}$$

$3,0 - x \approx 3,0$ varsayımında $x = 0,14$ olup, 3,0 ın % 4,7 sidir. Bu değer, yaklaşık olarak kabul edilebilir bir varsayım için izin verilebilecek en büyük hatadır.

(b) (a) dan, $x = [H_2PO_4^-] = [H_3O^+] = 0,14$ M.

(c) $[H_3O^+]$ ve $[H_2PO_4^-]$ yi hesaplarken ikinci iyonlaşmanın önemsiz olduğunu varsaydık. Ancak, burada ikinci iyonlaşmayı da oldukça az olmasına karşın gözönüne almalıyız, aksi takdirde HPO_4^{2-} iyonunu oluşturacak bir kaynağımız olmazdı. İkinci iyonlaşmayı da aşağıdaki biçimde gösterebiliriz. *Birinci iyonlaşmanın sonuçlarının işe nasıl katıldığına özellikle dikkat ediniz.* Bu basamağa $[H_2PO_4^-] = [H_3O^+] = 0,14$ M olan çözeltiyle başlarız.

	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons$	$H_3O^+ +$	HPO_4^{2-}
1. iyonlaşmadan gelen:	0,14 M	0,14 M	—
Değişmeler:	$-y$ M	$+y$ M	$+y$ M
2. iyonlaşmadan sonra:	$(0,14 - y)$ M	$(0,14 + y)$ M	y M

y nin 0,14 den çok küçük olduğunu varsayarsak, $(0,14 + y) \approx (0,14 - y) \approx 0,14$ olur. Böylece,

(devam ediyor)

* Eğer $[H_2PO_4^-] = [H_3O^+]$ olduğunu kabul edersek, ikinci iyonlaşma ifadesi aşağıdaki şekle indirgenir.

$$\frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_{a_2}$$

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{(0{,}14 + y)(y)}{(0{,}14 - y)} = \frac{(0{,}14)(y)}{(0{,}14)} = 6{,}3 \times 10^{-8}$$

$$y = [HPO_4^{2-}] = 6{,}3 \times 10^{-8}\,M$$

bulunur. Varsayımın geçerli olduğuna dikkat ediniz.

(d) PO_4^{3-} iyonu yalnız üçüncü iyonlaşma basamağında oluşur. Eğer bu asidin iyonlaşma sabiti ifadesini yazarsak, $[PO_4^{3-}]$ dışındaki iyon derişimlerini önceden bulduğumuzu görürüz. Öyleyse K_{a_3} ifadesini basitçe $[PO_4^{3-}]$ için çözebiliriz.

$$K_{a_3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{0{,}14 \times [PO_4^{3-}]}{6{,}3 \times 10^{-8}} = 4{,}2 \times 10^{-13}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{4{,}2 \times 10^{-13} \times 6{,}3 \times 10^{-8}}{0{,}14} = 1{,}9 \times 10^{-19}\,M$$

Değerlendirme

Bu örnekte, hidrojen iyonlarının ana kaynağı birinci iyonlaşma basamağıdır. İkinci basamakta hidronyum iyonu derişimi yaklaşık 10^{-8} M olup, 0,14 ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir.

ALIŞTIRMA A: Malonik asit iki protonlu bir asit olup, barbütiratların üretiminde kullanılır.

$$HOOCCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HOOCCH_2COO^- \qquad K_{a_1} = 1{,}4 \times 10^{-3}$$

$$HOOCCH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + {}^-OOCCH_2COO^- \qquad K_{a_2} = 2{,}0 \times 10^{-6}$$

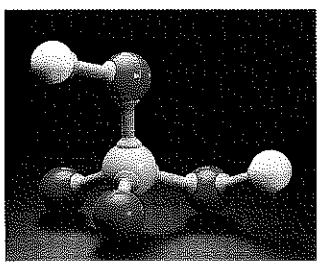
1,00 M malonik asit çözeltisindeki $[H_3O^+]$, $[HOOCCH_2COO^-]$ ve $[{}^-OOCCH_2COO^-]$ derişimlerini hesaplayınız.

ALIŞTIRMA B: Oksalik asit iki protonlu bir asit olup, kuzukulağında ve başka bazı bitkilerde bulunur.

$$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^- \qquad K_{a_1} = ?$$

$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-} \qquad K_{a_2} = ?$$

1,05 M lık bir $H_2C_2O_4$ çözeltisinde pH = 0,67 dir. Bu çözeltideki serbest oksalat iyonu derişimi, $[C_2O_4^{2-}] = 5{,}3 \times 10^{-5}$ M dır. Oksalik asidin K_{a_1} ve K_{a_2} değerlerini bulunuz.



▲ Sülfürik asit, H_2SO_4

Biraz Farklı Bir Durum: H_2SO_4

Sülfürik asit şu önemli özelliği ile çok protonlu asitlerin çoğundan farklıdır: Birinci iyonlaşması ile *kuvvetli bir* asit, ikinci iyonlaşması ile ise *zayıf bir* asittir. Birinci basamakta iyonlaşma tamdır ve H_2SO_4(suda) çözeltilerinin pek çoğunda $[H_2SO_4] \approx 0$ M dır. Buna göre, eğer bir çözelti 0,50 M H_2SO_4 içeriyorsa, onu başlangıçtaki çözeltisinde 0,50 M H_3O^+ ve 0,50 M HSO_4^- varmış gibi işleme tabi tutabiliriz. Daha sonra, Örnek 16-10 da gösterildiği gibi, HSO_4^- den ilave olarak gelen H_3O^+ ve SO_4^{2-} iyonlarının miktarını belirleyebiliriz.

ÖRNEK 16-10 Sülfürik Asit Çözeltilerinde İyon Derişimlerinin Hesaplanması: Kuvvetli Asit İyonlaşması ve Bunu İzleyen Zayıf Asit İyonlaşması

0,50 M H_2SO_4 çözeltisinde $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$ ve $[SO_4^{2-}]$ derişimlerini hesaplayınız.

Analiz

H_2SO_4 in birinci iyonlaşması tam olduğundan, Örnek 16-9 da kullandığımız yaklaşımı H_2SO_4 için değiştireceğiz.

Çözüm

	$H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow$	H_3O^+	$+HSO_4^-$
Başlangıç derişimi:	0,50 M	—	—
Değişme:	−0,50 M	+0,50 M	+0,50 M
Denge derişimi:	≈ 0	0,50 M	0,50 M

	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ SO_4^{2-}$
1. iyonlaşmadan gelen:	0,50 M	0,50 M	—
Değişmeler:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
2. iyonlaşmadan sonra:	$(0,50 - x)$ M	$(0,50 + x)$ M	x M

Bu durumda sadece K_{a_2} iyonlaşma sabiti ifadesini kullanmaya ihtiyacımız vardır. x in 0,50 ten çok küçük olduğunu varsayarsak, $(0,50 + x) \approx (0,50 - x) \approx 0,50$ olur ve

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(0,50 + x) \cdot x}{(0,50 - x)} = \frac{0,50 \cdot x}{0,50} = 1,1 \times 10^{-2}$$

dir. Buna göre sonuçlar şöyledir:

$$[H_3O^+] = 0,50 + x = 0,51\ M; \quad [HSO_4^-] = 0,50 - x = 0,49\ M$$
$$[SO_4^{2-}] = x = K_{a_2} = 0,011\ M$$

Değerlendirme

Bu sonuçları elde ederken x değerinin 0,50 den çok küçük olduğunu varsaydık. Bu varsayım uygundur; çünkü $x = 0,011$ olup, 0,50 nin yalnızca % 2,2 si kadardır. x değeri 0,50 nin % 5 inden büyük olsaydı, varsayım uygun olmayacaktı. Örneğin, daha seyreltik H_2SO_4 çözeltilerinde böyle bir durum ortaya çıkar.

ALIŞTIRMA A: 0,20 M H_2SO_4 çözeltisinde $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$ ve $[SO_4^{2-}]$ derişimlerini hesaplayınız.

ALIŞTIRMA B: 0,020 M H_2SO_4 çözeltisinde $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$ ve $[SO_4^{2-}]$ derişimlerini hesaplayınız. [*İpucu*: $[HSO_4^-] = [H_3O]^+$ varsayımı geçerli midir?]

Çözelti Denge Hesaplamalarına Genel Yaklaşım

Bizden pH = 2,15 olan bir çözelti hazırlamak için gerekli H_2SO_4(suda) nın stokiyometrik molaritesi istensin. Çözüme, çözeltideki hidronyum iyonu derişimini belirlemekle başlayabiliriz: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,15} = 7,1 \times 10^{-3}$ M. Sonra ne yapacağız? Örnek 16-6 dakine benzer bir yol izleyemeyiz; çünkü H_2SO_4 tek protonlu bir asit *değildir*. Onun yerine, 16-1 ve 16-2 Merak Ediyorsanız kısımlarında özetlenene benzer bir yöntemi kullanmalıyız. Dikkate değer alternatif bir yaklaşım, bütün çözelti denge hesaplamalarına uygulanabilen bir yol izlemektir. Bu yöntem aşağıdaki düzene sahiptir.

1. Çözeltide önemli miktarda bulunan türleri (su molekülleri hariç) belirleyiniz. Bu türlerin derişimlerini bilinmeyenler olarak kabul ediniz.
2. Bu türleri içeren eşitlikleri yazınız. Türleri içeren eşitliklerin sayıları, bilinmeyenlerin sayıları ile aynı olmalıdır. Bu eşitlikler üç çeşittir.
   (a) denge sabiti ifadeleri,
   (b) kütle denkliği eşitlikleri
   (c) yük denkliği koşulu
3. Eşitlikleri, bilinmeyenler için çözünüz.

Şimdi bu yaklaşımı, bu kesimin ilk cümlesinde ifade edilen H_2SO_4(suda) çözeltisine uygulayalım.

16-5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Sadece zayıf elektrolitlerin pK_a değerlerini veren bir el kitabında aşağıdaki değerler verilmektedir: 1,2-etandiamin ($NH_2CH_2CH_2NH_2$) için pK_1= 6,85(+2); pK_2= 9,92(+1) ve 2-aminopropanoik asit [$NH_2CH(CH_3)COOH$] için pK_1= 2,34(+1); pK_2= 9,87(0). Verilen pK değerlerine ait iyonlaşma tepkimelerini yazınız. Bunlara karşılık gelen baz iyonlaşma sabitlerinin (K_{b1} ve K_{b2}) değerleri nedir?

Hidroliz

25 °C taki saf suda $[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M ve pH = 7,00 dir. *Saf su pH bakımından nötürdür.* NaCl, 25 °C ta suda çözündüğü zaman tamamen Na^+ ve Cl^- iyonlarına ayrışır ve çözeltinin pH değeri 7,00 olarak kalır. Biz bu olayı aşağıdaki eşitlikle ifade edebiliriz.

$$Na^+ + Cl^- + H_2O \longrightarrow \text{tepkime olmaz}$$

Şekil 16-9 da gösterildiği gibi, suya NH_4Cl ilave edildiğinde pH, 7 nin altına iner. Bu, çözeltide $[H_3O^+] > [OH^-]$ demektir. Öyleyse, burada H_3O^+ iyonu veren bir tepkime olmalıdır.

$$Cl^- + H_2O \longrightarrow \text{tepkime olmaz}$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

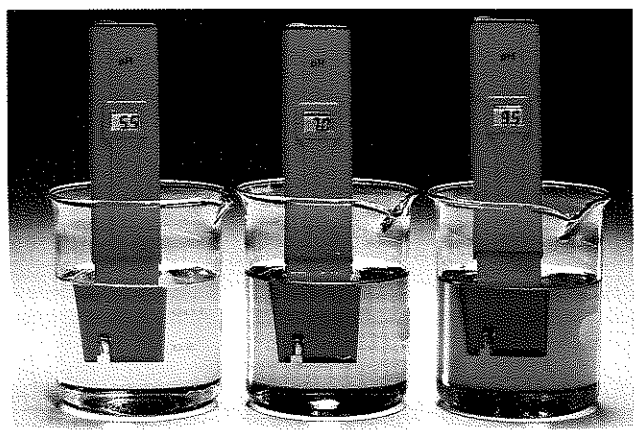
UNUTMAYINIZ

Birçok öğrenci hidroliz problemlerini zor olarak görür. Gerçekte denge hesaplamaları oldukça basittir. Bu problemlerin zor görünen yanı, hesaplamaya temel olan tepkimenin *ne zaman* bir hidroliz tepkimesi olduğunu anlamaktır.

NH_4^+ ile H_2O arasındaki tepkime, temelde, diğer asit-baz tepkimelerinden farklı değildir. Bir iyon ile su arasında meydana gelen tepkimeye çoğu kez **hidroliz** tepkimesi adı verilir. Buna göre, amonyum iyonu *hidroliz olur* (klorür iyonu hidroliz olmaz) deriz.

Sodyum asetat suda çözündüğü zaman pH değeri 7 nin üstüne çıkar (Şekil 16-9). Bunun anlamı, çözeltide $[OH^-] > [H_3O^+]$ olması demektir. Burada asetat iyonu hidroliz olur.

$$Na^+ + H_2O \longrightarrow \text{tepkime olmaz}$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$



▲ ŞEKİL 16-9
Asit ve baz özelliği gösteren iyonlar
1 M lık çözeltilerin üçü de, pH değerine göre aşağıdaki renkleri alabilen bromtimol mavisi indikatörünü içermektedir.

pH < 7	pH = 7	pH > 7
Sarı	Yeşil	Mavi

(Sol) NH_4Cl(suda) asidiktir. (Orta) NaCl(suda) nötürdür. (Sağ) $NaCH_3COO$(suda) baziktir.

Tuz Çözeltilerinin pH sı

Şimdi, tuzların sulu çözeltilerinin pH değeri ile ilgili olarak, hem nitel öngörüleri hem de nicel hesaplamaları yapabilecek bir durumdayız. Ne olursa olsun, hidroliz, yalnızca zayıf bir asit ya da zayıf bir baz oluşturan bir kimyasal tepkime varsa meydana gelir. Konuyla ilgili aşağıdaki genellemeleri yapabiliriz:

- Kuvvetli asit ve kuvvetli bazların tuzları (örneğin, NaCl) *hidroliz olmaz.* Çözeltinin pH değeri 7 dir.
- Kuvvetli baz ve *zayıf* asitlerden oluşan tuzlar (örneğin. $NaCH_3COO$) *hidroliz olur:* pH > 7. (*Anyon* bir *baz* gibi davranır.)
- *Zayıf bazlar* ve kuvvetli asitlerden oluşan tuzlar (örneğin, NH_4Cl) *hidroliz olur:* pH < 7 (*katyon* bir *asit* gibi davranır.)
- *Zayıf* asit ve *zayıf* bazlardan oluşan tuzlar (örneğin, NH_4CH_3COO) *hidroliz olur.* (Katyonlar asit, anyonlar bazdır. Ancak, çözeltinin asidik mi, yoksa bazik mi olacağı, iyonların K_a ve K_b lerinin bağıl değerlerine bağlıdır.)

ÖRNEK 16-11 Hidroliz Tepkimelerinde Asitlik ve Bazlığın Nitel Olarak Öngörülmesi

Aşağıdaki çözeltilerin asidik, bazik ya da pH bakımından nötür olup olmadıklarını öngörünüz. **(a)** NaOCl(suda); **(b)** KCl(suda); **(c)** NH_4NO_3(suda).

Analiz

Üç tuzun da kuvvetli elektrolit olduğunu ve suda tamamen ayrıştıklarını bilmemiz gerekir. Sonra, iyonları ayrı ayrı göz önüne alabilir ve hangisinin suyla tepkimeye girebileceğini (bir asit ya da baz olarak) sorgulayabiliriz. Kuvvetli asitlerin anyonlarının (Örneğin, Cl^-) ve kuvvetli bazların katyonlarının (Örneğin, Na^+) hidroliz olmadıklarını anımsayınız.

Çözüm

(a) Ortamdaki iyonlardan Na^+ hidroliz olmaz, OCl^- hidroliz olur. OCl^- iyonu HOCl nin eşlenik bazıdır ve bazik bir çözelti oluşturur.

$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$$

(b) K^+ ve Cl^- iyonunun ikisi de hidroliz olmaz. KCl (suda) nötürdür, yani pH = 7 dir.

(c) NH_4^+ hidroliz olur, fakat NO_3^- hidroliz olmaz (HNO_3 kuvvetli asittir).

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Bu durumda, $[H_3O^+] > [OH^-]$ olur ve çözelti asidiktir.

Değerlendirme

Bazı iyonların suda hidroliz olabilmeleri, bundan sonraki bölümün önemli bir konusu olacaktır. Burada, bu kavramın nasıl uygulandığını öğrenmek ve anlamak önemlidir.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki 1,0 M çözeltilerin her birinin asidik, bazik veya pH bakımından nötür olup olmadığını öngörünüz. **(a)** $CH_3NH_3^+NO_3^-$(suda), **(b)** NaI(suda), **(c)** $NaNO_3$(suda)

ALIŞTIRMA B: $H_2PO_4^-$ iyonu içeren bir sulu çözeltinin pH sı yaklaşık 4,7 dir. $H_2PO_4^-$ iyonunun su ile verdiği *iki* tepkimeyi yazınız ve hangi tepkimenin daha fazla olacağını açıklayınız.

16.4 KAVRAMI DEĞERLENDİRELİM

HPO_4^{2-} iyonunun sulu çözeltide hem bir asit hem de bir baz olarak davranabileceğini gösteren bir kimyasal eşitlik yazınız. Hiç pH hesaplaması yapmadan, 0,10 M Na_2HPO_4 ün asidik, bazik ya da pH bakımından nötür olup olmadığını belirleyiniz. 0,10 M NaH_2PO_4 nasıldır?

ÖRNEK 16-12 Hidroliz Tepkimelerinde İyonlaşma Sabitlerinin Değerlendirilmesi

Sodyum nitrit, $NaNO_3$ ve sodyum benzoat, NaC_6H_5COO, her ikiside gıdaların korunmasında kullanılır. Bu iki tuzun eşit molaritedeki çözeltilerinden hangisinin pH değeri *daha büyük* olacaktır?

Analiz

Her iki bileşik de kuvvetli bir baz (NaOH) ile bir *zayıf asidin* tuzudur. Anyonlar *baz* olarak iyonlaşmalı ve çözeltilerini biraz bazik yapmalıdır. Hidroliz sonucu K_a değerini bildiğimiz bir zayıf asit türü oluşacak; ancak yazdığımız eşitlik K_b için olacaktır.

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^- \qquad K_b(NO_2^-) = ?$$

$$C_6H_5COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COOH + OH^- \qquad K_b(C_6H_5COO^-) = ?$$

Bunun için K_a ve K_b arasındaki bağıntıyı anımsamamız gerekir.

Çözüm

Yapacağımız iş, bu bölümde herhangi bir çizelgede verilmeyen K_b değerlerini bulmaktır. Ancak, Çizelge 16.3 eşlenik asitler için K_a değerlerinin listesini vermektedir. Eşitlik (16.18) aşağıdakileri yazmak için kullanılabilir:

$$NO_2^- \text{ için } K_b = \frac{K_{su}}{K_a(HNO_2)} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{7{,}2 \times 10^{-4}} = 1{,}4 \times 10^{-11}$$

$$C_6H_5COO^- \text{ için } K_b = \frac{K_{su}}{K_a(C_6H_5COOH)} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{6{,}3 \times 10^{-5}} = 1{,}6 \times 10^{-10}$$

$C_6H_5COO^-$ iyonunun K_b değeri NO_2^- iyonununkinden daha büyük olduğundan, benzoat iyonu nitrit iyonundan daha fazla hidroliz olacak ve daha fazla $[OH^-]$ içeren bir çözelti verecektir. Buna göre, bir sodyum benzoat çözeltisi aynı derişimdeki bir sodyum nitrit çözeltisinden daha baziktir ve daha yüksek pH değerine sahiptir.

Değerlendirme

Yanıtı, herhangi bir hesaplama yapmadan, ancak eşlenik asitler üzerine odaklanarak bulabildik. HNO_2 asiti C_6H_5COOH ten daha kuvvetli asit olduğundan, elbetteki NO_2^- iyonu $C_6H_5COO^-$ iyonundan daha zayıf bir baz olacaktır. Hangi çözeltinin daha bazik olduğuna karar vermek için bu kadar bilgi yeterlidir.

ALIŞTIRMA A: Organik birer baz olan kokain ($pK_b = 8{,}41$) ve kodein ($pK_b = 7{,}95$) hidroklorik asit ile tepkime vererek tuz oluştururlar (NH_3 ve HCl in tepkimeye girerek NH_4Cl oluşturduğuna benzer şekilde). Eğer aşağıdaki tuzların çözeltileri aynı molaritelere sahipse, hangi çözeltinin pH değeri daha büyüktür? Kokain hidroklorür, $C_{17}H_{21}O_4NH_4^+Cl^-$ veya kodein hidroklorür, $C_{18}H_{21}O_3NH_4^+Cl^-$?

ALIŞTIRMA B: NH_4CN(suda) çözeltisinin asidik, bazik veya nötür olup olmadığını öngörünüz ve öngörünüzün dayandığı temeli açıklayınız.

ÖRNEK 16-13 Hidrolizin Yer Aldığı Bir Çözeltide pH Hesabı

Sodyum siyanür, NaCN, çok zehirli bir bileşiktir, fakat altın ve gümüş metalurjisinde ve metallerin elektrolizle kaplanmasında çok yararlı uygulamaları vardır. Sulu siyanür çözeltilerinin asitlendirilmesi çok tehlikelidir; çünkü çok zehirli hidrojen siyanür gazı, HCN(g), açığa çıkar. NaCN(suda) çözeltileri normal olarak asidik, bazik ya da pH bakımından nötür müdür? 0,50 M NaCN(suda) çözeltisinin pH değeri nedir? Siyanür iyonu içeren çözeltiler kullanılırken aşırı dikkat gösterilmesi gerektiği unutulmamalıdır. Bu çözeltiler yalnızca koruyucu elbise giymiş bir kişi tarafından bir çeker ocakta kullanılmalıdır.

Analiz

Na^+ iyonu hidroliz olmaz, ancak CN^- iyonu aşağıda gösterildiği gibi hidroliz olur ve bazik bir çözelti verir.

Çözüm

Hidroliz tepkimesinde yer alan türlerin derişimlerini BDD çizelgesi haline getirirken, $[OH^-] = x$ alalım.

	$CN^- + H_2O \rightleftharpoons$	HCN +	OH^-
Başlangıç derişimi:	0,50 M	—	—
Değişme:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
Denge derişimi:	$(0{,}50 - x)$ M	x M	x M

(16.18) eşitliğinden yararlanarak K_b değerini bulabiliriz.

$$K_b = \frac{K_{su}}{K_a(HCN)} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-10}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

Şimdi, yukarıdaki çizelgedeki değerleri yerine koyabiliriz.

$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{x \cdot x}{0,50 - x} = \frac{x^2}{0,50 - x} = 1,6 \times 10^{-5}$$

$x << 0,50$ ve $0,5 - x \approx 0,5$ kabul edilerek

$$x^2 = 0,50 \times 1,6 \times 10^{-5} = 0,80 \times 10^{-5} = 8,0 \times 10^{-6}$$
$$x = [OH^-] = (8,0 \times 10^{-6})^{1/2} = 2,8 \times 10^{-3}$$
$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(2,8 \times 10^{-3}) = 2,55$$
$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 2,55 = 11,45$$

Değerlendirme

Bu örnekte, nasıl ihmal yapıldığını gördük. Aynı zamanda, bir zayıf asit ile bir kuvvetli bazdan oluşmuş tuzun seyreltik çözeltisinin göreceli olarak oldukça bazik olduğunu da anladık.

ALIŞTIRMA A: Sodyum florür (NaF), bazı diş macunlarında çürümeyi önleyici katkı maddesidir. 0,10 M NaF(suda) çözeltisinin pH değeri nedir?

ALIŞTIRMA B: Sulu bir NaCN çözeltisinin pH değeri 10,38 dir. Bu çözeltide $[CN^-]$ derişimi nedir?

16-8 Molekül Yapısı ve Asit-Baz Davranışı

Buraya kadar, asit-baz kimyasının çeşitli yönlerini hem nitel hem de nicel olarak inceledik. Fakat hala yanıtlanacak bazı çok temel sorular var. Bunların bazıları şunlardır: Örneğin, HF zayıf bir asit olduğu halde, HCl niçin kuvvetli bir asittir? Asetik asit (CH_3COOH) niçin etanolden (CH_3CH_2OH) daha kuvvetli, fakat klorasetik asitten daha zayıf bir asittir?

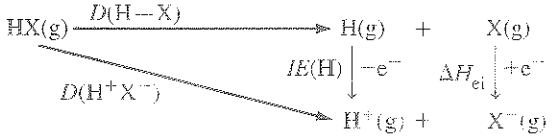
Bu sorular bağıl asit kuvvetlerini içerir. Bu kesimde, molekül yapıları ile asit ve bazların kuvvetleri arasındaki ilişkiyi inceleyeceğiz.

İkili Asitlerin Kuvvetleri

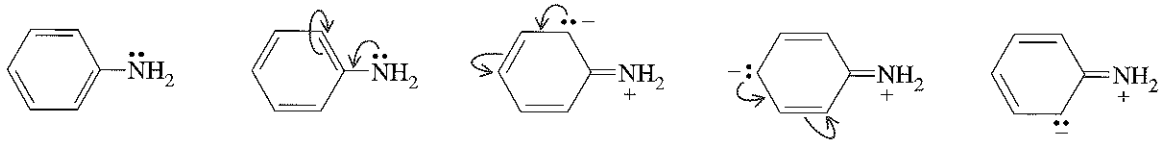
Asitlerin davranışı, bağ kırılması ile bir proton kaybını gerektirdiğinden, asitlik kuvveti ve bağ kuvveti arasında bir ilişki olmalıdır. Genelde, H—X bağı ne kadar kuvvetli ise asit o kadar *zayıf* demektir. Kuvvetli bağlar kısa bağ uzunlukları ve yüksek bağ ayrışma enerjilerine sahiptir. Bağ ayrışma enerjisi gaz fazındaki H—X bağının iyonlaşması için gerekli olan enerjidir [Eşitlik (16.19) ya bakınız].

$$HX(g) \longrightarrow H^+(g) + X^-(g) \qquad (16.19)$$

Gaz fazı iyonlaşma tepkimelerinde (eşitlik 16.19) bağ ayrışma enerjisi, aşağıdaki termodinamik çevrim kullanılarak elde edilebilir:



Buna göre, $D(H^+X^-) = D(H–X) + IE(H) + \Delta H_{ei}$ yazabiliriz. Burada, $D(H–X)$, $HX(g) \rightarrow H(g) + X(g)$ tepkimesi için bağ ayrışma enerjisi, $IE(H)$, hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi ve ΔH_{ei}, sayfa 378 de tanımlandığı gibi X atomunun elektron ilgisidir. $D(H^+X^-)$ e *heterolitik bağ ayrışma enerjisi* denir.



NH_2 grubu üzerindeki elektron yük yoğunluğunun çekilmesi ve bu şekilde azalması, anilinin sikloheksilaminden daha zayıf bir baz olmasına neden olur. (Aşağıdaki yapılarda halkadaki karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları gösterilmemiştir.)



Sikloheksilamin, $pK_b = 3{,}36$ Anilin, $pK_b = 9{,}13$

▶ *Meta*-kloranilinin pK_b değeri 10,66 dır.

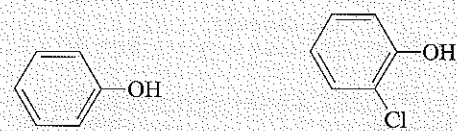
Anilindeki halkaya bağlı hidrojen atomlarından biri çok elektronegatif bir atom veya grupla yer değiştirdiğinde, NH_2 grubu üzerindeki elektron yoğunluğu daha da çekileceğinden bazlık kuvveti biraz daha azalır. Halkadaki bu yer değiştiren atom (sübstitüent) NH_2 grubuna ne kadar yakınsa, etki o kadar fazladır.



para-Kloranilin, $pK_b = 10{,}01$ *ortho*-Kloranilin, $pK_b = 11{,}36$

16.7 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Orto-klorfenolün pK_a değerinin fenolünkinden daha büyük, daha küçük veya aynı olmasını mı beklersiniz? Açıklayınız.



Fenol, $pK_a = 10{,}00$ *ortho*-Kloranilin, $pK_a = ?$

16-9 Lewis Asitleri ve Bazları

Önceki kesimde asitlerin ve bazların molekül yapıları hakkında bilgiler verdik. 1923 te G. N. Lewis, bağ ve yapı ile yakından ilişkili olan bir asit-baz kuramı önerdi. Lewis asit-baz kuramı, H^+ ve OH^- iyonlarının yer aldığı tepkimelerle sınırlı değildir. Bu kuram, asit-baz kavramını gazlardaki ve katılardaki tepkimelere de genişletmektedir. Lewis kuramı, özellikle organik moleküller arasındaki bazı tepkimelerin açıklanmasında önemlidir.

Bir ***Lewis asidi*** *elektron çifti alıcısı* bir tür (bir atom, iyon ya da molekül), bir ***Lewis bazı*** ise *elektron çifti vericisi* bir türdür. Bir Lewis asidi (A) ile bir Lewis bazı (B:) arasındaki tepkime, bunlar arasında bir kovalent bağ oluşumu ile sonuçlanır. Lewis asit–baz tepkimesinin ürünü bir **katılma ürünüdür.** Bu tepkime aşağıdaki gibi gösterilebilir.

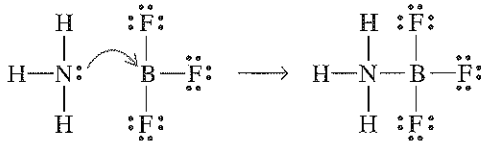
$$B: + A \longrightarrow B - A$$

Burada B:A katılma ürünüdür. Bir türün başka bir türe elektron çifti vermesiyle bir kovalent bağ oluşumuna *koordinasyon* denir. Lewis asidi ile Lewis bazını birleştiren bağa ise *koordine kovelent bağ* adı verilir (bakınız sayfa 399). *Lewis asitleri* elektron çifti alabilecek boş orbitaller taşıyan moleküller ve iyonlar, *Lewis bazları* ise ortaklanabilecek elektron çiftlerine sahip moleküller ve iyonlardır.

Bu tanımlamalara göre, bir Brønsted-Lowry bazı olan OH^- iyonu, O atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri bulundurduğundan, aynı zamanda bir Lewis bazıdır. Yine NH_3 de bir Lewis bazıdır. Diğer taraftan, HCl

bir Lewis asidi değildir. Çünkü o bir elektron çifti alıcısı değildir. Bununla birlikte, HCl molekülünü H^+ oluşturucu olarak düşünebiliriz ve H^+ bir Lewis asididir. H^+ bir elektron çifti vericisi ile bir koordine kovalent bağ oluşturur.

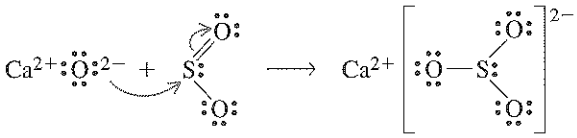
Değerlik kabuğu tam dolmamış (oktetini tamamlamamış) türler Lewis asitleridir. Lewis asidi bir Lewis bazı ile koordine kovalent bağ yaptığı zaman oktetini tamamlar. Oktet tamamlamaya en iyi örnek BF_3 ile NH_3 arasındaki tepkimedir.



◀ $H_3N - BF_3$ katılma ürününde bağlanma, N atomu tarafından sağlanan iki elektronla N ve B atomlarındaki sp^3 orbitallerinin örtüşmesiyle açıklanabilir.

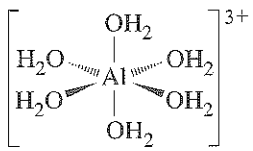


Sönmemiş kirecin (CaO) kükürt dioksitle verdiği tepkime, kömürle çalışan elektrik santrallerinden yayılan SO_2 nin tutulmasında kullanılan önemli bir tepkimedir. Bir katı ile bir gaz arasında meydana gelen bu tepkime, maddenin bütün hallerinde Lewis asit-baz tepkimesinin olabileceğini göstermesi bakımından dikkat çekicidir. (16.20) tepkimesindeki kırmızı ok (küçük olanı) Lewis yapısındaki bir elektron çiftinin yeniden düzenlendiğini gösterir.



(16.20)

Lewis asit–baz kuramının diğer önemli bir uygulaması, *kompleks iyonların* oluşmasıdır. Kompleks iyonlar çok atomlu iyonlar olup, diğer iyonların veya küçük moleküllerin bağlandığı bir merkez metal iyonu bulundururlar. *Hidratlaşmış metal iyonları* sulu çözeltide oluşur; çünkü su molekülü bir Lewis bazı olarak, metal iyonu ise bir Lewis asidi olarak davranır. Su molekülleri, metal iyonları ile koordine kovalent bağ oluşturarak bağlanırlar. Örneğin, susuz $AlCl_3$ bileşiğine su eklenirse, oluşan çözelti ısınır; çünkü hidratlaşmış metal iyonu, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$(suda), oluşumunda ısı açığa çıkar (Şekil 16-11).

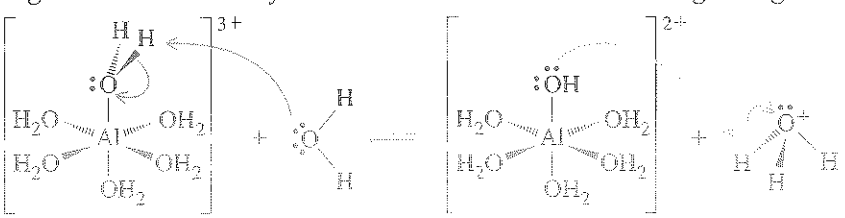


Burada, metal iyonu ile su molekülleri arasındaki etkileşim o kadar kuvvetlidir ki, tuz çözeltiden kristallendirildiğinde, su molekülleri de metal iyonu ile birlikte hidratlaşmış metal tuzu, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, oluşturarak kristallenir. Hidratlaşmış metal iyonları, sulu çözeltide Brønsted asitleri gibi davranabilirler. Örneğin, hidratlaşmış Al^{3+}nın hidrolizi aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

Bu tepkimede, hidratize metal iyonundaki bir su molekülünün OH bağı zayıflar. Bunun nedeni, su molekülünün O atomu ile koordine kovalent bağ yaparken, metal iyonunun elektron yoğunluğunu kendine doğru çekmesi olup; bu etki OH bağındaki elektron yoğunluğunu azaltır. Sonuç olarak, koordine kovalent bağla bağlı bulunan su molekülü, çözücü olan su molekülüne bir H^+ verebilir (Şekil 16-12). Bileşikte iyonlaşan H_2O molekülü (H^+ veren), OH^- iyonuna dönüşür ve Al^{3+} iyonuna bağlı kalır. Bu yüzden, kompleks iyon üzerindeki yük 3+ dan 2+ ya azalır. Şekil 16.13 te gösterildiği gibi $[Al(H_2O)_6]^{3+}$nın iyonlaşma derecesi (K_a değeri ile ölçülen) esas olarak asetik asitinki ($K_a = 1{,}74 \times 10^{-5}$) ile aynıdır. Diğer birçok metal iyonu da, özellikle geçiş metallerinin iyonları hidroliz olurlar. Bunları ve asit olarak davranan diğer hidratize metal iyonlarını daha sonraki bölümlerde göreceğiz.

▲ **ŞEKİL 16-11**
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$ nın Lewis yapısı ve top-çubuk modeli



◀ **ŞEKİL 16-12**
H_3O^+ oluşturmak üzere $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ nın hidrolizi
Bağlanmamış (koordine olmamış) bir su molekülü bağlanmış (koordine) bir su molekülünden bir proton uzaklaştırır.



▲ ŞEKİL 16-13
Hidratize metal iyonlarının asidik özellikleri
$Al_2(SO_4)_3$(suda) çözeltisindeki bromtimol mavisi indikatörünün sarı rengi, çözeltinin asidik olduğunu gösterir. pH metre ise çözelti pH sını daha kesin verir.

Geçiş metali iyonları ile NH_3 gibi diğer Lewis bazları arasında da kompleks iyonlar oluşabilir. Örneğin, Zn^{2+} iyonu NH_3 ile birleşerek $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonunu oluşturur. Merkezdeki Zn^{2+} iyonu NH_3 Lewis bazından elektronları alarak koordine kovalent bağ yapar. Zn^{2+} iyonu bir Lewis asididir. Lewis asit–baz kuramının kompleks iyonlara uygulanmasını Bölüm 24 te inceleyeceğiz.

16-13 MERAK EDİYORSANIZ...

Na^+(suda) iyonu, sulu çözeltide neden bir asit olarak davranmaz?

Bir metal iyonunun sulu çözeltisinin asidik olup olmaması iki temel etkene bağlıdır. Birincisi, katyon üzerindeki yük miktarı, ikincisi ise iyonun büyüklüğüdür. Katyon üzerindeki yük ne kadar fazla olursa, metal iyonunun hidratize küresindeki bir H_2O molekülünün O - H bağından elektron yoğunluğunu çekmesi o kadar fazla olur ve H^+ iyonu verilmesi kolaylaşır. Katyon ne kadar küçük olursa pozitif yük yoğunluğu o kadar fazlalaşır. Böylece, verilen pozitif bir yük için; katyon ne kadar küçük olursa, çözelti o kadar asidik olur.

Katyon üzerindeki yükün katyonun hacmine oranı, *yük yoğunluğu* olarak tanımlanır.

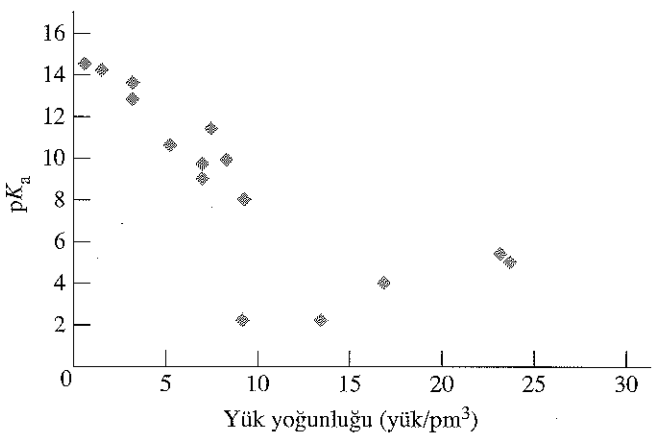
$$\rho = \text{yük yoğunluğu} = \frac{\text{iyon yükü}}{\text{iyon hacmi}}$$

Bir iyonun yük yoğunluğu ne kadar fazla ise, bu iyonun bir O - H bağından elektron yoğunluğunu çekmedeki etkinliği o kadar fazladır ve hidratize katyonun asitliği de o kadar fazla olur (aşağıdaki çizelgeye ve grafiğe bakınız). Üzerinde pozitif yük yoğunluğu fazla olan küçük bir katyonun O – H bağından elektron yoğunluğunu çekmesi, daha az pozitif yük yoğunluğuna sahip olan büyük bir katyondan daha fazladır.

Böylece, küçük ve oldukça fazla yüklü Al^{3+} iyonu asidik çözelti oluşturur; fakat daha büyük yarıçaplı +1 yüklü Na^+ katyonu H_3O^+ derişimini artırmaz. Gerçekte, Grup 1 katyonlarının hiçbiri önemli derecede asidik çözelti oluşturmazken, yalnız Grup 2 elementlerinden Be^{2+} iyonu az miktarda asidik çözelti oluşturur ($pK_a = 5{,}4$).

Metal Katyonu	İyonik Yarıçap, pm	$\rho \times 10^7$, Yük pm^{-3}	pK_a
Li^+	76	3,27	13,6
Na^+	102	1,53	14,2
K^+	138	0,680	14,5
Be^{2+}	45	23,2	5,4
Cu^{2+}	66	9,33	8,0
Ni^{2+}	69	8,35	9,9
Mg^{2+}	72	7,51	11,4
Zn^{2+}	74	7,00	9,0
Co^{2+}	74	7,00	9,7
Mn^{2+}	83	5,23	10,6
Ca^{2+}	100	3,22	12,8
Al^{3+}	53	23,8	5,0
Cr^{3+}	61	17,0	4,0
Ti^{3+}	67	13,5	2,2
Fe^{3+}	78	9,19	2,2

H_3O^+ iyonun pK_a sı –1,7 ve suyun pK_a sı 15,7 dir.



ÖRNEK 16-15 Lewis Asit ve Bazlarının Belirlenmesi

Lewis kuramına göre, aşağıdaki tepkimelerin her biri bir asit-baz tepkimesidir. Hangi tür asit, hangi tür bazdır?

(a) $BF_3 + F^- \longrightarrow BF_4^-$

(b) $OH^-(suda) + CO_2(suda) \longrightarrow HCO_3^-(suda)$

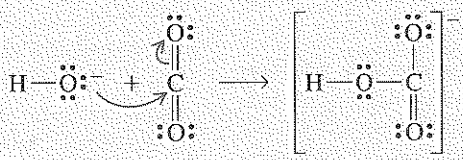
Analiz

Lewis kuramına göre, bir asit-baz tepkimesinin elektron hareketi içerdiğini hatırlayalım. Lewis asidi elektron alır, Lewis bazı elektron verir. Bu örnekte elektron alan ve veren türleri belirlemeliyiz.

Çözüm

(a) BF_3 deki B atomu boş bir orbitale ve eksik oktete sahiptir. Florür iyonu ise dış kabuğunda oktetini tamamlamıştır. BF_3 molekülü elektron çifti alıcısı olup; bir Lewis asidi, F^- iyonu ise bir elektron çifti vericisi olup; Lewis bazıdır.

(b) OH^- iyonunun bir Lewis bazı olduğunu belirtmiştik. Öyleyse OH^- in baz ve CO_2(suda) in Lewis asidi olduğunu söyleyebiliriz. Aşağıda verilen Lewis yapıları da durumun böyle olduğunu göstermektedir. Tepkime (16.20) de olduğu gibi, ikili bağlardan birindeki bir elektron çiftinin kırmızı okla (daha küçük olan) gösterildiği şekilde yeniden düzenlenmesi gerekir.



Değerlendirme

Genel olarak orbitalleri dolu olan türler Lewis bazları, boş olanlar Lewis asitleridir. Bir Lewis bazından bir Lewis asidinin boş orbitaline elektron yoğunluğu aktarımı, kimyada sık karşılaşılan bir kavramdır. Bu kavramı, organik kimyada olduğu kadar, ilerideki bölümlerde de kullanacağız. Bu yolla (b) deki tepkimeyi açıklamak için, molekül orbitali kuramına göre CO_2 nin elektron yapısını göz önüne almamız gerekir. Buna göre, CO_2 deki karbon ve oksijen atomlarının bazı $2p$ orbitalleri bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı π molekül orbitalleri vermek üzere birleşir. Benzer bir durumu Bölüm 11 de açıkladık (Şekil 11-33 e bakınız). OH^- den ortaklanmamış elektron çifti alan CO_2 deki boş orbital, π tipi bir karşıt bağ orbitalidir.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki tepkimelerde Lewis asit ve bazlarını belirtiniz.

(a) $BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3BNH_3$

(b) $Cr^{3+} + 6\,H_2O \longrightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+}$

ALIŞTIRMA B: Aşağıdaki tepkimelerde Lewis asit ve bazlarını belirtiniz.

(a) $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^-$

(b) $SnCl_4 + 2\,Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{2-}$

16.8 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Demir(III) tribromür varlığındaki sıvı brom, bir bromonyum:demir(III) tribromür katılma ürünü oluşturur. Katılma bileşiğinin oluşumu için mantıklı bir mekanizma öneriniz ve Lewis asidi ile Lewis bazını belirleyiniz. [*İpucu*: demir(III) ün elektron dağılımı nedir?]

CHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Saf suyun pH değeri 7, fakat yağmur suyununki değildir. Yağmur suyu neden asidiktir? Yağmur suyu kısmen asidiktir; çünkü atmosferdeki karbon dioksit su ile tepkimeye girerek iki protonlu bir asit olan karbonik asidi (H_2CO_3) oluşturur. Yağmur suyundaki asitliğe doğal kaynakların ve insan etkinliklerinin nasıl katkıda bulunduğunun bir tartışması için bakınız: Focus On Feature for Chapter 16, Acid Rain, on MasteringChemistry site.

Özet

16-1 Arrhenius Kuramı—Arrhenius kuramının temeli, hidrojen iyonları ile hidroksit iyonlarının su oluşturmasında olduğu gibi, nötürleşme tepkimeleridir (eşitlik 16.1). Bu kuramın en büyük eksikliği, çözünenin iyonlaşmasında çözücünün anahtar rolünün dikkate alınmamasıdır.

16-2 Brønsted-Lowry Asit ve Baz Kuramı—Brønsted-Lowry kuramı asidi **bir proton verici** ve bazı da bir **proton alıcı** olarak tanımlar. Bir asit-baz tepkimesinde baz asitten proton (H^+) alır. Genel olarak, asit-baz tepkimeleri tersinirdir; ancak denge daha *kuvvetli* olan asit ve bazlardan daha *zayıf* olan eşleniklerine doğru kayar. **Eşlenik asit** (HB^+), B bazından türetilirken, **eşlenik baz** (A^-), HA asidinden türetilir. HA/A^- ve B/HB^+ birliktelikleri eşlenik asit-baz çiftleri olarak bilinir. H_2O bazının eşlenik asidi **hidronyum iyonu** (H_3O^+) dur. Bir asit ya da bir bazın sudaki iyonlaşmasını gösteren denge sabitleri **asit iyonlaşma sabiti** ya da **baz iyonlaşma sabiti** olarak bilinir. Bazı maddeler, örneğin su, **amfiprotiktir**, yani, bu maddeler hem asit, hem de baz olarak davranabilirler.

16-3 Suyun Kendi Kendine İyonlaşması ve pH Eşeli—Saf suda ve sulu çözeltilerde, **suyun kendi kendine iyonlaşması** çok azdır. Oluşan iyonların, H_3O^+ ve OH^-, çarpımı **suyun iyon çarpımı** (eşitlik 16.7) adını alır ve denge sabiti (K_{su}) ile gösterilir. Sulu çözeltilerdeki H_3O^+ ve OH^- derişimleri genelde **pH** (Eşitlik 16.8) ve **pOH** şeklinde (eşitlik 16.9) ifade edilir.

16-4 Kuvvetli Asitler ve Kuvvetli Bazlar—Kuvvetli asitler sulu çözeltilerde tamamen iyonlaşır ve H_3O^+ iyonu verirler; kuvvetli bazlar da OH^- iyonu vererek tamamen iyonlaşırlar. Yaygın kuvvetli asitler ve bazlar Çizelge 16.2 de verilmiştir ve kolayca bellekte tutulabilirler.

16-5 Zayıf Asitler ve Zayıf Bazlar—Zayıf asitlerin ve zayıf bazların iyonlaşmaları tersinir tepkimelerdir ve iyonlaşmalarının derecesi iyonlaşma sabitleri K_a ve K_b veya logaritmik eşdeğerleri olan $pK_a = -\log K_a$ ve $pK_b = -\log K_b$ ile ilgilidir (Çizelge 16.3). İyonlaşma derecesini ifade etmenin bir başka yolu **iyonlaşma yüzdesidir** (eşitlik 16.14). Birçok zayıf asidin asitliği karboksilli asit grubu (–COOH) ile ilişkilidir (sayfa 97). Zayıf bazlar genel olarak bir veya daha fazla azot atomu içerirler. İyonlaşma dengelerini içeren hesaplamalar, çok protonlu asitler için bazı ilave etkenlerin göz önüne alınmasını gerektirmesine karşın, Bölüm 15 te açıklanan ilkelere benzerdir.

16-6 Çok Protonlu Asitler—**Çok protonlu asitler** iyonlaşabilen birden fazla H atomu içeren asitlerdir. Bu iyonlaşma, basamaklı iyonlaşma şeklinde yürür ve her basamak için farklı bir iyonlaşma sabiti (K_{a1}, K_{a2}, ... gibi) vardır.

16-7 Asit ve Baz olarak İyonlar—İyonlar ve su arasındaki tepkimelerde - **hidroliz** tepkimeleri - iyonlar zayıf asit veya zayıf baz olarak davranabilirler. Tuz çözeltilerinin pH değerleri anyon ve katyonlarına bağlıdır. Zayıf bazların katyonları çözeltinin pH sını 7 den küçük yaparken, zayıf asitlerin anyonları 7 den büyük yapar.

16-8 Molekül Yapısı ve Asit Baz Davranışı—Bir maddenin asidik, bazik veya amfiprotik olup olmadığının belirlenmesinde molekül bileşimi ve yapısı önemli rol oynar. Ayrıca, molekül yapısı, bir asit veya bazın kuvvetli ya da zayıf olup olmamasına da etki eder. Asit kuvvetinin öngörülmesinde, örneğin, H^+ vermek üzere kırılması gereken bağın kuvvetine etki eden etmenler de göz önüne alınmalıdır. Baz kuvvetinin öngörülmesinde, ortaklanmamış elektron çiftlerinin proton bağlama etkinliğine etki eden etmenler, öncelikle düşünülmelidir.

16-9 Lewis Asitleri ve Bazları—Lewis asit-baz kuramı, bir elektron çifti alıcısını **Lewis asidi** ve elektron çifti vericisini de **Lewis bazı** olarak görür. Bir Lewis asit-baz tepkimesinin ürünü bir **katılma ürünüdür**. Bu kuram, gazları ve katıları içeren tepkimeler ile organik bileşikler arasındaki tepkimelerde (Bölüm 26 da incelenecek), proton aktarımı ile açıklanamayan durumlarda oldukça yararlıdır.

Pekiştirici Örneği

Bromasetik asit ($BrCH_2COOH$) $pK_a = 2,902$ değerine sahiptir. (a) 0,0500 M $BrCH_2COOH$(suda) çözeltisinin donma noktası ve (b) 0,00500 M $BrCH_2COOH$(suda) çözeltisinin 25 °C taki osmotik basıncı için beklenen değerleri hesaplayınız.

Analiz

Donma noktası ve osmotik basıncın her ikisi de tanecik özellikleridir (kolligatif özellikler). Bölüm 13 te gördüğümüz gibi, bu özelliklerin değerleri bir çözeltideki taneciklerin (moleküller ve iyonlar) toplam derişimine bağlıdır, fakat o taneciklerin ne olduğuna bağlı değildir. Bu bölümde öğrendiğimiz gibi, zayıf bir elektrolit çözeltisinde taneciklerin (moleküller ve iyonlar) toplam derişimlerini belirlemek için denge hesaplamalarında (Bölüm 15) kullanılan BDD yöntemini kullanabiliriz. Bu sonuçları bir kez elde ettikten sonra, (a) ve (b) şıklarında istenen hesaplamaları yapmak için Eşitlik 13.5 ve 13.4 e dönebiliriz.

Çözüm

Önce, pK_a yı bromasetik asidin K_a değerine dönüştürürüz.

$$pK_a = 2,902 = -\log K_a$$

$$K_a = 10^{-2,902} = 1,25 \times 10^{-3}$$

Sonra, tersinir iyonlaşma tepkimesi için eşitlik ve denge sabiti ifadesi yazarız.

$$BrCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + BrCH_2COO^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][BrCH_2COO^-]}{[BrCH_2COOH]} = 1{,}25 \times 10^{-3}$$

(a) İyonlaşma tepkimesi için eşitliğin altına BDD düzeninde ilgili veriler girilir.

	$BrCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons$	$H_3O^+ +$	$BrCH_2COO^-$
Başlangıç derişimi:	0,0500 M	—	—
Değişmeler:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
Denge derişimleri:	$(0{,}0500 - x)$ M	x M	x M

Bu verilere dayalı denge sabiti ifadesi

$$K_a = \frac{[H_3O^+][BrCH_2COO^-]}{[BrCH_2COOH]} = \frac{x \cdot x}{0{,}0500 - x} = 1{,}25 \times 10^{-3}$$

x için çözülür.

$$x^2 + 1{,}25 \times 10^{-3}x - 6{,}25 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-1{,}25 \times 10^{-3} \pm \sqrt{(1{,}25 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 6{,}25 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$x = \frac{-1{,}25 \times 10^{-3} \pm 1{,}59 \times 10^{-2}}{2} = 7{,}3 \times 10^{-3}\,\text{M}$$

Dengedeki moleküllerin ve iyonların toplam derişimleri

$(0{,}0500 - x)$ M + x M + x M = $(0{,}0500 + x)$ M = 0,0573 M dır.

0,0573 M = 0,0573 m varsayılarak, 0,0573 mol/L taneciğin neden olduğu, suyun donma noktasındaki alçalma

$\Delta T_d = -K_d \times m = -1{,}86\ °C\ m^{-1} \times 0{,}0573\ m = -0{,}107\ °C$ olur.

0,0500 M $BrCH_2COOH$(suda) çözeltisinin donma noktası suyun donma noktasından (0,000 °C) 0,107 °C düşük, yani - 0,107 °C tur.

(b) İyonlaşma tepkimesi için eşitliğin altına BDD düzeninde ilgili veriler girilir.

	$BrCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons$	$H_3O^+ +$	$BrCH_2COO^-$
Başlangıç derişimi:	0,00500 M	—	—
Değişmeler:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
Denge derişimleri:	$(0{,}00500 - x)$ M	x M	x M

Bu verilere dayalı denge sabiti ifadesi

$$K_a = \frac{[H_3O^+][BrCH_2COO^-]}{[BrCH_2COOH]} = \frac{x \cdot x}{0{,}00500 - x} = 1{,}25 \times 10^{-3}$$

x için çözülür.

$$x^2 + 1{,}25 \times 10^{-3}x - 6{,}25 \times 10^{-6} = 0$$

$$x = \frac{-1{,}25 \times 10^{-3} \pm \sqrt{(1{,}25 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 6{,}25 \times 10^{-6}}}{2}$$

$$x = \frac{-1{,}25 \times 10^{-3} \pm 5{,}15 \times 10^{-3}}{2} = 1{,}95 \times 10^{-3}\,\text{M}$$

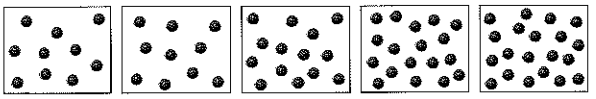
Dengedeki moleküllerin ve iyonların toplam derişimleri

$(0{,}00500 - x)$ M + x M + x M = $(0{,}00500 + x)$ M = 0,00695 M dır.

0,00695 mol/L tanecik (moleküller ve iyonlar) derişimli bir sulu çözeltinin 25 °C taki osmotik basıncı

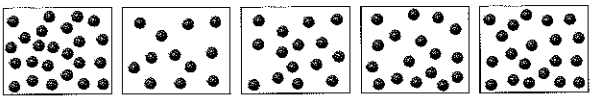
$\pi = M \times RT = 0{,}00695\ \text{mol L}^{-1} \times 0{,}08206\ \text{L atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K} = 0{,}170\ \text{atm}$ olur.

37. En soldaki resim, molaritesi M olan bir asetik asit çözeltisindeki $[H_3O^+]$ derişimini göstermektedir. Eğer bu çözeltinin molaritesi iki katına çıkarılırsa, elde edilen son çözeltiyi sağdaki resimlerden hangisi en iyi temsil eder?



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

38. En soldaki resim, molaritesi M olan bir amonyak çözeltisindeki $[OH^-]$ derişimini göstermektedir. Eğer çözelti başlangıçtaki molaritesinin yarısına seyreltilirse, elde edilen son çözeltiyi sağdaki resimlerden hangisi en iyi temsil eder?



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

İyonlaşma Yüzdesi

39. 0,45 molar propiyonik asit, $CH_3CH_2CO_2H$, çözeltisindeki propiyonik asidin **(a)** iyonlaşma derecesi, **(b)** iyonlaşma yüzdesi nedir?

$$CH_3CH_2CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3CH_2CO_2^- \qquad pK_a = 4{,}89$$

40. 0,85 M etilamin ($C_2H_5NH_2$) sulu çözeltisindeki etilaminin **(a)** iyonlaşma derecesi, **(b)** iyonlaşma yüzdesi nedir?

41. Bir sulu çözeltisinde NH_3, % 4,2 iyonlaştığına göre, bu amonyak çözeltisinin molaritesi ne olmalıdır?

42. 0,100 M $CH_3CH_2CO_2H$ (propiyonik asit, $K_a = 1{,}3 \times 10^{-5}$) ile aynı iyonlaşma yüzdesine sahip olan bir asetik asit çözeltisinin molaritesi ne olmalıdır?

43. Örnek 16-8 de açıklanan seyreltmeye devam edildiğinde, 0,0010 M CH_3COOH çözeltisindeki iyonlaşma yüzdesinin %13 ve 0,00010 M CH_3COOH çözeltisindeki iyonlaşma yüzdesinin de %42 olacağını bekleyebilir miyiz? Açıklayınız.

44. 0,035 M CCl_3COOH çözeltisinde triklorasetik asidin **(a)** iyonlaşma derecesi **(b)** iyonlaşma yüzdesi nedir?

$$CCl_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CCl_3COO^- \qquad pK_a = 0{,}52$$

Çok Protonlu Asitler

(Gerektiğinde Çizelge 16.4 teki verileri kullanınız)

45. 1,00 M H_3PO_4 çözeltisindeki $[PO_4^{3-}]$ derişiminin neden $1/3[H_3O^+]$ *olmadığını;* fakat $1/3[H_3O^+]$ den çok çok küçük olduğunu açıklayınız.

46. Kolalı içecekler kütlece %75 lik fosforik asitten, %0,057 - %0,084 oranında fosforik asit içerir. Bu miktarlarda H_3PO_4 içeren kolalı içeceklerin pH aralığını bulunuz.

47. Aşağıdaki H_2S(suda) çözeltilerinin $[H_3O^+]$, $[HS^-]$ ve $[S^{2-}]$ derişimlerini hesaplayınız: **(a)** 0,075 M H_2S; **(b)** 0,0050 M H_2S; **(c)** $1{,}0 \times 10^{-5}$ M H_2S.

48. İki protonlu zayıf bir asit olan H_2CO_3 in 0,045 M lık çözeltisinin **(a)** $[H_3O^+]$, **(b)** $[HCO_3^-]$ ve **(c)** $[CO_3^{2-}]$ derişimlerini hesaplayınız. Gerekli olduğunda Çizelge 16.4 teki verileri kullanınız.

49. **(a)** 0,75 M H_2SO_4; **(b)** 0,075 M H_2SO_4; **(c)** $7{,}5 \times 10^{-4}$ M H_2SO_4 çözeltilerindeki $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$ ve $[SO_4^{2-}]$ derişimlerini hesaplayınız.

50. Adipik asit, $HOOC(CH_2)_4COOH$, endüstride en çok üretilen ilk 50 bileşik içindedir. Başlıca kullanım alanı naylon üretimidir. Adipik asit, $K_{a1} = 3{,}9 \times 10^{-5}$ ve $K_{a2} = 3{,}9 \times 10^{-6}$ olan *iki protonlu* bir asittir. Adipik asidin doymuş çözeltisi yaklaşık 0,10 M $HOOC(CH_2)_4COOH$ içermektedir. Bu çözeltideki bütün iyonik türlerin derişimlerini hesaplayınız.

51. Sıtma ilacı olan kinin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, *iki protonlu baz* olup, sudaki çözünürlüğü 1,00 g/1900 mL dir.

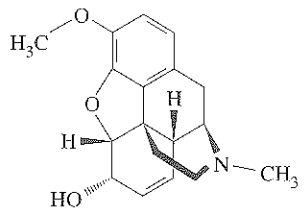
(a) $pK_{b1} = 6{,}0$ ve $pK_{b2} = 9{,}8$ e karşılık gelen iyonlaşma dengeleri eşitliklerini yazınız.

(b) Kininin sudaki doymuş çözeltisinde pH nedir?

52. Hidrazin (N_2H_4) için $pK_{b1} = 6{,}07$ ve $pK_{b2} = 15{,}05$ tir. Hidrazinin yapı formülünü çiziniz ve iyonlaşmasını iki basamaklı olarak gösteren eşitlikleri yazınız. 0,245 M N_2H_4(suda) çözeltisinin pH değerini hesaplayınız.

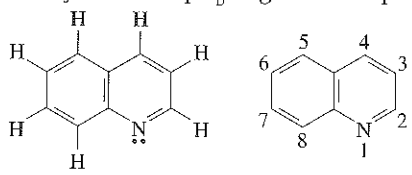
Asit ve Baz Özelliği Gösteren İyonlar (Hidroliz)

53. Kodein, $C_{18}H_{21}O_3N$, ağrı kesici (analjezik) ve antidiyare özelliği olan bir uyuşturucudur ve yaygın olarak kullanılır. Kodein suda zayıf bir bazdır. Bir el kitabında protonlanmış kodein, $C_{18}H_{21}O_3NH^+$, için $pK_a = 6{,}05$ olarak verilmektedir. $C_{18}H_{21}O_3NH^+$ için hidroliz tepkimesini yazınız ve kodeinin pK_b değerini hesaplayınız.



Kodein

54. Yılda yaklaşık olarak 4 ton kinolin, C_9H_7N, üretilmektedir. Kinolinin başlıca kaynağı kömür katranıdır. Kinolin suda zayıf bir bazdır. Bir el kitabında protonlanmış kinolin, $C_9H_7NH^+$, için $K_a = 6{,}3 \times 10^{-10}$ verilmektedir. $C_9H_7NH^+$ için hidroliz tepkimesini yazınız ve pK_b değerini hesaplayınız.



Kinolin

55. Aşağıdaki eşitliklerden hidroliz tepkimeleri gerçekleşenleri tamamlayınız. Eğer tepkime olmuyorsa, belirtiniz.

(a) $NH_4^+(suda) + NO_3^-(suda) + H_2O \longrightarrow$

(b) $Na^+(suda) + NO_2^-(suda) + H_2O \longrightarrow$

(c) $K^+(suda) + C_6H_5COO^-(suda) + H_2O \longrightarrow$

(d) $K^+(suda) + Cl^-(suda) + Na^+(suda) + I^-(suda) + H_2O \longrightarrow$

(e) $C_6H_5NH_3^+(suda) + Cl^-(suda) + H_2O \longrightarrow$

56. Çizelge 16.3 teki verilerden (a) $C_6H_5NH_3^+$ için K_a; (b) $HCOO^-$için K_b; (c) $C_6H_5O^-$ için K_b değerlerini hesaplayınız.

Molekül Yapısı ve Asit-Baz Davranışı

65. Aşağıdaki asit çiftlerinden hangisinin daha kuvvetli asit olduğunu belirleyiniz: (a) $HClO_2$ ve $HClO_3$; (b) H_2CO_3 ve HNO_2; (c) H_2SiO_3 ve H_3PO_4. Açıklayınız.

66. Triklorasetik asidin, CCl_3COOH, asetik asitten, CH_3COOH, niçin daha kuvvetli olduğunu açıklayınız.

67. Aşağıdaki asit çiftlerinde hangisi daha kuvvetlidir? Nedeni ile açıklayınız. (a) HBr ve HI; (b) HOClO ve HOBr; (c) $I_3CCH_2CH_2COOH$ ve $CH_3CH_2CCl_2COOH$.

68. Aşağıdakilerden hangisinin *en zayıf* asit olduğunu, nedenleriyle birlikte açıklayınız: HBr; $CH_2ClCOOH$; CH_3CH_2COOH; CH_2FCH_2COOH; Cl_3COOH.

57. Aşağıdaki tuz çözeltilerinin asidik, bazik ya da pH bakımından nötür olup olmadıklarını öngörünüz: (a) KCl; (b) KF; (c) $NaNO_3$; (d) $Ca(OCl)_2$; (e) NH_4NO_2.

58. Aşağıdaki 0,010 M çözeltileri *artan* pH sırasına göre düzenleyiniz: NH_3(suda); HNO_3(suda); $NaNO_2$(suda); CH_3COOH(suda); NaOH(suda); NH_4CH_3COO(suda); NH_4ClO_4(suda).

59. 0,089 M sulu bir NaOCl çözeltisinin pH değeri nedir?

60. 0,123 M sulu bir NH_4Cl çözeltisinin pH değeri nedir?

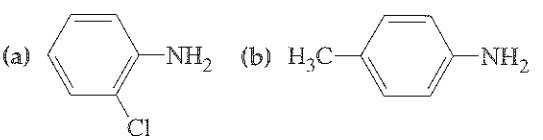
61. Sorbik asit, $CH_2CH = CH = CHCH_2CO_2H$, ($pK_a$ = 4,77) gıda sanayisinde gıda koruyucu olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Örneğin, potasyum tuzu (potasyum sorbat) küf oluşumunu önlemek amacıyla peynire eklenir. 0,37 M lık bir potasyum sorbat çözeltisinin pH değeri nedir?

62. Piridin, C_5H_5N, (pK_b = 8,82), HCl ile tepkime vererek piridinyum klorür tuzunu oluşturur. Piridinyum iyonunun hidrolizini gösteren bir iyonik eşitlik yazınız ve 0,0482 M $C_5H_5NH^+Cl^-$(suda) çözeltisinin pH değerini hesaplayınız.

63. Aşağıdaki iyonların her birisi için, bir asit olarak bir de bir baz olarak davrandıklarını gösteren iki eşitlik yazınız: (a) HSO_3^-; (b) HS^-; (c) HPO_4^{2-}. Çizelge 16.4 teki verileri kullanarak, her bir iyonun çözeltiyi asidik mi yoksa bazik mi yapacağını belirtiniz.

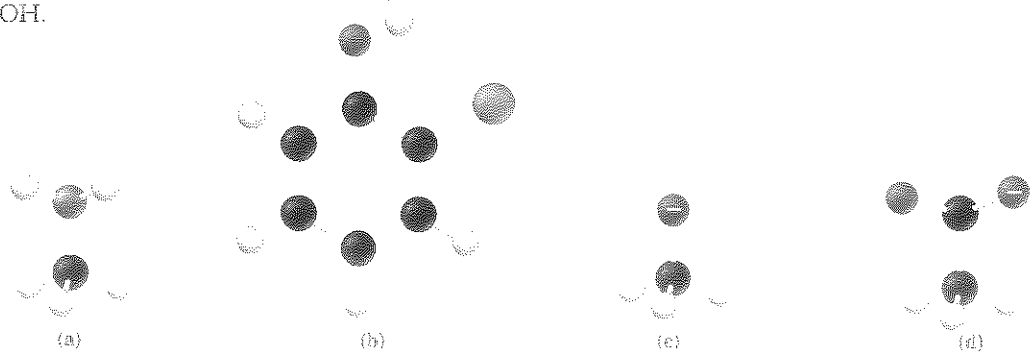
64. Aşağıdaki tuzlardan birini suda çözerek pH = 8,65 olan bir sulu çözelti hazırlamak istediğinizi varsayalım. Hangi tuzu, hangi molaritede kullanırdınız? (a) NH_4Cl; (b) $KHSO_4$; (c) KNO_2; (d) $NaNO_3$.

69. Aşağıdaki bazlardan *en küçük* ve *en büyük* K_b değerine sahip olanı seçiniz ve seçiminizin nedenlerini açıklayınız.



(c) $CH_3CH_2CH_2NH_2$ (d) $N{\equiv}CCH_2NH_2$

70. Aşağıda gösterilen molekül modelleri için en asidik ve en bazik olan türün formülünü yazınız ve seçiminizin nedenlerini açıklayınız.



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

Lewis Asit-Baz Kuramı

71. Verilen tepkimelerdeki her bir türün Lewis yapısını çiziniz. Hangisinin asit, hangisinin baz olduğunu belirtiniz.
(a) $CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$
(b) $H_2O + BF_3 \longrightarrow H_2OBF_3$
(c) $O^{2-} + H_2O \longrightarrow 2\,OH^-$
(d) $S^{2-} + SO_3 \longrightarrow S_2O_3^{2-}$

72. Aşağıdaki tepkimelerde hangisi Lewis asidi hangisi Lewis bazıdır?
(a) $SOI_2 + BaSO_3 \longrightarrow Ba^{2+} + 2\,I^- + 2\,SO_2$
(b) $HgCl_3^- + Cl^- \longrightarrow HgCl_4^{2-}$

73. Aşağıdakilerden hangisi Lewis asidi, hangisi Lewis bazıdır? (a) OH^-; (b) $(C_2H_5)_3B$; (c) CH_3NH_2.

74. Aşağıdakiler birer Lewis asit-baz tepkimesidir. Tepkimeye girenlerden hangisi asit, hangisi bazdır? Açıklayınız.
(a) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$
(b) $Zn(OH)_2(k) + 2\,OH^-(suda) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(suda)$

75. Aşağıdaki üç tepkime Lewis kuramına göre birer asit–baz tepkimesidir. Lewis yapılarını yazınız ve herbir tepkimedeki Lewis asidi ve bazını belirtiniz.
(a) $B(OH)_3 + OH^- \longrightarrow [B(OH)_4]^-$
(b) $N_2H_4 + H_3O^+ \longrightarrow N_2H_5^+ + H_2O$
(c) $(C_2H_5)_2O + BF_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2OBF_3$

76. $CO_2(g)$ bazik metal hidroksitlerle tepkimeye sokularak, uzay mekikleri gibi kapalı bölmelerden uzaklaştırılabilir. Bu olayın bir Lewis asit baz tepkimesi olduğunu gösteriniz. Örneğin;
$$CO_2(g) + LiOH(k) \longrightarrow LiHCO_3(k)$$

77. $I_2(k)$ suda çok az çözünür, fakat KI ün sulu çözeltisinde çözünen $I_2(k)$, I_3^- anyonu oluşumu nedeniyle çok daha fazla çözünmektedir. I_3^- anyonu oluşumu için bir eşitlik yazarak, Lewis asit ve Lewis bazını gösteriniz.

78. Aşağıdaki çok kuvvetli asitler, gösterilen tepkimelerle oluşmaktadırlar;
$$HF + SbF_5 \longrightarrow HSbF_6$$
(hekzaflorantimonik asit, "süper asit" adını alır)
$$HF + BF_3 \longrightarrow HBF_4$$
(tetraflorborik asit)
(a) Lewis asit ve bazlarını belirleyiniz.
(b) Herbir asitte hidrojen atomu hangi atoma bağlanır?

79. Aşağıdaki tepkimeyi eşitlik (16.20) deki Lewis yapılarına benzer şekilde gösteriniz.
$$H_2O + SO_2 \longrightarrow H_2SO_3$$
Lewis asit ve bazını belirleyiniz.

80. Aşağıdaki tepkimenin diyagramını, tepkime (16.20) den hareketle Lewis yapılarını kullanarak çiziniz.
$$2\,NH_3 + Ag^+ \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$
Lewis asit ve bazını belirleyiniz.

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

81. Brønsted–Lowry kuramı *susuz* çözücülerdeki asit–baz tepkimelerine uygulanabilir. Susuz çözücülerdeki asit ve bazların bağıl kuvvetleri, sulu çözücülerdeki kuvvetlerinden farklıdır. Aşağıda verilenlerin, saf sıvı asetik asit, CH_3COOH, çözücüsünde asit, baz ya da amfiprotik olup olmadığını gösteriniz. (a) CH_3COO^-; (b) H_2O; (c) CH_3COO; (d) $HClO_4$. [*İpucu*: Çizelge 16.1 e bakınız].

82. Doymuş $Sr(OH)_2(suda)$ çözeltisinde pH = 13,12 bulunmuştur. 10 mL doymuş $Sr(OH)_2(suda)$ çözeltisi örneği bir ölçülü balonda 250 mL ye seyreltiliyor. Buradan alınan 10,0 mL seyreltik $Sr(OH)_2(suda)$ çözeltisi bir behere aktarılarak biraz su ilave ediliyor. Bu son çözeltinin titrasyonu için 25,1 mL HCl çözeltisi harcanıyor. Bu HCl çözeltisinin molaritesi nedir?

83. Aşağıdaki pH eşelinde birkaç yaklaşık pH değeri işaretlenmiştir.



Aşağıda verilen çözeltilerin bazıları, yukarıdaki eşelde işaretlenen yaklaşık pH değerlerine uymakta, bazıları ise uymamaktadır. Bu pH değerlerine uyan çözeltileri ve pH değerlerini belirleyiniz. pH değerlerine uymayan çözeltileri de belirleyerek, uymamalarına bir açıklama getiriniz. (a) 0,010 M H_2SO_4; (b) 1,0 M NH_4Cl; (c) 0,050 M KI; (d) 0,0020 M CH_3NH_2; (e) 1,0 M NaOCl; (f) 0,10 M C_6H_5OH; (g) 0,10 M HOCl; (h) 0,050 M $ClCH_2COOH$; (i) 0,050 M HCOOH.

84. Bir çözeltideki $[H_3O^+]$ derişimi yarıya düşürülürse, *başlangıç pH değeri ne olursa olsun*, çözelti pH sının 0,30 birim arttığını gösteriniz. Herhangi bir çözeltinin derişimi, seyreltilerek yarıya düşürüldüğünde de pH nın 0,3 birim artması gerekir mı? Açıklayınız.

85. Kuvvetli bir asit çözeltisinde, asit derişimi iki kat artırıldığında $[H_3O^+]$ değeri de iki kat artarken, zayıf bir asit çözeltisinde $[H_3O^+]$ değeri yalnızca $\sqrt{2}$ faktörü kadar artar? Açıklayınız.

86. Ek D deki verileri kullanarak, suyun iyon çarpımı (K_{su}), sıcaklık arttıkça artar mı, azalır mı yoksa sabit mi kalır, yanıtlayınız.

87. 0,0500 M vinilasetik asidin –0,096 °C donduğu belirlenmiştir. Bu asidin K_a değerini bulunuz.
$$CH_2{=}CHCH_2CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_2{=}CHCH_2CO_2^-$$

88. Aşağıda verilen çözünenlerin uygun miktarlarını pH = 7 olan suda çözerek, 100,0 mL lik pH = 5,50 olan bir çözelti hazırlamanız isteniyor. Bunlardan hangisini, ne miktarda kullanırsınız? Seçiminizi açıklayınız.
(a) 15 M $NH_3(suda)$; (b) 12 M HCl(suda); (c) $NH_4Cl(k)$; (d) buzlu saf asetik asit, CH_3COOH

89. Aşağıda verilen çözeltilerin pH değerlerini hesaplayınız. **(a)** $1,0 \times 10^{-5}$ M HCN ve **(b)** $1,0 \times 10^{-5}$ M $C_6H_5NH_2$ (anilin).

90. Çeşitli çözeltilerin pH, pK_a ve molariteleri (M) arasında bir bağıntı yazmak olasıdır. Bu bağıntılardan üçü aşağıda verilmiştir:

Zayıf asit: $\text{pH} = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log \text{M}$

Zayıf baz: $\text{pH} = 14,00 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log \text{M}$

Zayıf asit (pK_a) ve kuvvetli bazın tuzu: $\text{pH} = 14,00 - \frac{1}{2}pK_{su} + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log \text{M}$

(a) Bu üç eşitliği de türetiniz ve türetirken hangi varsayımları yaptığınızı belirtiniz.

(b) Bu eşitlikleri kullanarak, 0,10 M CH_3COOH(suda), 0,10 M NH_3(suda) ve 0,10 M $NaCH_3COO$ çözeltilerinin pH larını hesaplayınız. Bu pH değerlerini bir de alışılmış yolla bularak, eşitliklerin doğru sonuçlar verdiğini kanıtlayınız.

91. Bir el kitabı, zayıf bir asidin iyonlaşma yüzdesi hesabı için aşağıdaki formülü vermektedir:

$$\%\ \text{iyonlaşma} = \frac{100}{1 + 10^{(pK - pH)}}$$

(a) Bu eşitliği türetiniz. Bu türetmeyi yapabilmek için hangi varsayımları kabul etmelisiniz?

(b) Bu eşitliği pH değeri 2,50 olan bir formik asit çözeltisinin, HCOOH(suda), iyonlaşma yüzdesini belirlemek için kullanınız.

(c) Propiyonik asidin, CH_3CH_2COOH, 0,150 M lık bir çözeltisinin pH değeri 2,85 tir. Propiyonik asidin K_a değeri nedir?

$$CH_3CH_2CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3CH_2CO_2^-$$

92. İki protonlu zayıf bir asit olan oksalik asit, HOOCCOOH, için $pK_{a_1} = 1,25$ ve $pK_{a_2} = 3,81$ dir. Benzer iki protonlu bir asit olan suberik asit, $HOOC(CH_2)_8COOH$, için ise $pK_{a_1} = 4,21$ ve $pK_{a_2} = 5,40$ tır. Oksalik asidin pK_{a_1} ve pK_{a_2} değerleri arasındaki *farkın* niçin suberik asidin pK_{a_1} ve pK_{a_2} değerleri arasındaki farktan daha büyük olduğunu mantıklı bir şekilde açıklayınız.

93. Bu soru, sayfa 719 da çok protonlu asitlerin iyonlaşması için verilen üç temel yaklaşımın geçerliliğini kontrol etmek için iyi bir fırsattır. 0,100 M süksinik asidin pH değerini iki yolla belirleyiniz: Birinci yolda, H_3O^+ iyonunun sadece birinci iyonlaşma basamağında oluştuğunu varsayınız ve ikinci yolda, bir kısım H_3O^+ iyonunun ikinci iyonlaşma basamağında da oluşabileceği olasılığını gözönüne alınız. Sonuçları karşılaştırınız ve bulgularınızın önemini tartışınız.

$$H_2C_4H_4O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_4H_4O_4^- \qquad K_{a_1} = 6,2 \times 10^{-5}$$

$$HC_4H_4O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_4H_4O_4^{2-} \qquad K_{a_2} = 2,3 \times 10^{-6}$$

94. Eğer sulu bir asetik asit çözeltisinin donma noktası, 0,150 M $ClCH_2COOH$ (klorasetik asit) çözeltisinin donma noktası ile aynı ise, bu sulu çözeltinin litresinde kaç gram asetik asit, CH_3COOH, çözünmüş olmalıdır?

95. 0,68 M H_2SO_4 ve 1,5 M HCOOH (formik asit) içeren bir çözeltide pH nedir?

96. İki zayıf asidin sulu çözeltisinin stokiyometrik molaritesi, her bir asit için M dir. Eğer, asitlerden birinin K_a değeri diğer asidinkinin iki katı ise, çözeltinin pH ifadesinin, - 1/2log 3 M K_a eşitliği ile verildiğini gösteriniz. Sayfa 715 te verilen basitleştirme varsayımı için ölçütün sağlandığını kabul ediniz.

97. Alıştırma 78 de verilen kuvvetli asitlerdeki bağlanmayı, melez orbital kavramını kullanarak açıklayınız.

98. Ek D de verilen fosforöz asit, *iki protonlu* bir asittir. Fosforöz aside, bu gerçekle bağdaşan bir Lewis yapısı öneriniz.

99. Aşağıdaki dört denge sağa doğru ilerlemektedir:
$N_2H_5^+ + CH_3NH_2 \longrightarrow N_2H_4 + CH_3NH_3^+$;
$H_2SO_3 + F \longrightarrow HSO_3 + HF$; $CH_3NH_3^+ + OH^- \longrightarrow CH_3NH_2 + H_2O$; ve $HF + N_2H_4 \longrightarrow F^- + N_2H_5^+$

(a) Tepkimelerde yer alan bütün asitleri azalan asitlik kuvvetine göre sıralayınız.

(b) Tepkimelerde yer alan bütün bazları azalan bazlık kuvvetine göre sıralayınız.

(c) Aşağıdaki iki dengenin her birinin başlıca sağa mı, yoksa sola mı ilerleyeceğini belirleyiniz.

(i) $HF + OH^- \longrightarrow F^- + H_2O$; (ii) $CH_3NH_3^+ + HSO_3^- \longrightarrow CH_3NH_2 + H_2SO_3$.

Özellikli Problemler

100. Maleik asit, kumaş boyamada ve apreleme işlemlerinde ya da sıvı ve katı yağlarda koruyucu olarak kullanılan, karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan bir bileşiktir. Bir yakma analizinde 1,054 g maleik asit örneğinden 1,599 g CO_2 ve 0,327 g H_2O oluşmuştur. Yapılan donma noktası alçalması deneyinde, 0,615 g maleik asit, 25,10 g buzlu asetik asit, CH_3COOH(s), içinde çözündüğünde (asetik asidin donma noktası alçalması sabiti $K_d = 3,90\ ^\circ\text{C}\ m^{-1}$ olup, maleik asit asetik asitte iyonlaşmaz) donma noktası alçalmasının 0,82 °C olduğu bulunmuştur. Bir titrasyon deneyinde ise, 0,4250 g maleik asit örneği suda çözülmüş ve maleik asidi tam olarak nötürleştirmek için 34,03 mL 0,2152 M KOH gerekmiştir. Ayrıca, 50,00 mL sulu çözeltide çözünen 0,2150 g maleik asit örneğinin pH değeri 1,80 olarak bulunmuştur.

(a) Maleik asidin kaba formülünü ve molekül formülünü bulunuz. [*İpucu*: Gerekli veriler hangi deneyden veya deneylerden sağlanır?].

(b) Molekülde iyonlaşabilen H atomlarının sayısını göstermek için, (a) daki sonuçları ve titrasyon verilerini kullanarak molekül formülünü tekrar yazınız.

(c) Maleik asidin, karboksil grubu veya gruplarıyla ilişkili iyonlaşabilen hidrojen atomu veya atomlarını veren akla yakın yapı formülünü yazınız.

(d) Maleik asidin iyonlaşma sabitini ya da sabitlerini belirleyiniz. Eğer verilen veriler yeterli değilse, hangi ek verilere gereksinim olduğunu gösteriniz.

(e) 0,0500 M sulu bir maleik asit çözeltisinin beklenen pH değerini hesaplayınız. Bu hesaplamada gerekli olabilecek herhangi bir varsayımı belirtiniz.

101. Örnek 16-7 de, ikinci dereceden eşitliği çözmek için, ikinci dereceden formülü kullanma yerine aşağıdaki yolu izleyebilirsiniz: Hatalı varsayımımızdan elde edilen $x = 0{,}0010$ değerini, ikinci dereceden eşitliğin *paydasındaki* yerine koyunuz. Yani, $[CH_3NH_2]$ değeri olarak (0,00250 – 0,0010) kullanınız ve yeni bir x değeri bulunuz. Bu ikinci x değerini kullanarak $[CH_3NH_2]$ değerini yeniden belirleyiniz: $[CH_3NH_2] = (0{,}00250 - x$ in ikinci değeri). x in üçüncü değeri için basit ikinci dereceden eşitliği çözünüz ve böylece devam ediniz. Üç veya dört kez denemeden sonra artık x değerinin değişmediğini göreceksiniz. Bu sizin aradığınız yanıttır. (a) Bu yöntemle 0,00250 M CH_3NH_2 in pH hesaplamasını tamamlayınız ve sonucun ikinci dereceden eşitliğin çözümünde bulunan sonuçla aynı olduğunu gösteriniz. (b) Bu yöntemi kullanarak 0,500 M $HClO_2$ in pH sını hesaplayınız.

102. Aşağıdaki çözeltilerin pH değerlerini, sayfa 720 de özetlenen çözelti denge hesaplamaları için verilen genel yöntemi uygulayarak bulunuz. Bu yöntemin uygulanmasında, sayısal hesaplamaları basitleştirebilen geçerli varsayımları yapınız.

(a) 0,315 M CH_3COOH ve 0,250 M HCOOH çözeltisi,

(b) 375 mL de 0,315 g CH_3NH_2 ve 12,5 g NH_3 içeren bir çözelti,

(c) 1,0 M NH_4CN(suda) çözeltisi.

Kendi Kendini Değerlendirme Soruları

103. Aşağıdaki terim veya simgeleri kendi sözcüklerinizle tanımlayınız ya da açıklayınız: (a) K_{su}; (b) pH; (c) K_a; (d) hidroliz; (e) Lewis asidi.

104. Aşağıdaki terim ya da kavramları kısaca açıklayınız: (a) Eşlenik baz; (b) Bir asit veya bazın iyonlaşma yüzdesi; (c) Kendi kendine iyonlaşma; (d) Amfiprotik davranış.

105. Aşağıda verilen her bir çift arasındaki önemli farkı açıklayınız: (a) Bronsted–Lowry asit ve bazı; (b) $[H_3O^+]$ ve pH; (c) NH_4^+ için K_a ve NH_3 için K_b; (d) Seviyeleme etkisi ve elektron çekme etkisi.

106. Aşağıdakilerden hangisi amfiprotik iyondur? (a) HCO_3^-; (b) CO_3^{2-}; (c) NH_4^+; (d) $CH_3NH_3^+$; (e) ClO_4^-.

107. 0,10 M CH_3CH_2COOH(suda) çözeltisinin pH değeri; (a) 0,10 M HNO_2(suda) çözeltisindeki $[H_3O^+]$ a eşit olmalıdır; (b) 0,10 M HI(suda) çözeltisinin pH değerinden daha düşük olmalıdır; (c) 0,10 M HBr(suda) çözeltisinin pH değerinden daha yüksek olmalıdır; (d) 1,0 a eşit olmalıdır.

108. 0,10 M CH_3NH_2(suda) çözeltisinde; (a) $[H_3O^+] =$ 0,10 M dır; (b) $[OH^-] = 0{,}10$ M dır; (c) pH < 7 dir; (d) pH < 13 tür.

109. CH_3COOH(suda) in bir baz ile tepkimesi, bu baz (a) H_2O; (b) $CH_3NH_3^+$; (c) NH_4^+; (d) Cl^-; (e) CO_3^{2-} ise daha fazla tamamlanma yönünde ilerler.

110. 0,10 M H_2SO_4(suda) çözeltisinde $[H_3O^+]$ değeri (a) 0,050 M; (b) 0,10 M; (c) 0,11 M; (d) 0,20 M a eşittir.

111. H_2SO_3(suda) için $K_{a1} = 1{,}3 \times 10^{-2}$ ve $K_{a2} = 6{,}3 \times 10^{-8}$ dir. 0,10 M H_2SO_3(suda) çözeltisinde (a) $[HSO_3^-] = 0{,}013$ M; (b) $[SO_3^{2-}] = 6{,}3 \times 10^{-8}$ M ; (c) $[H_3O^+] = 0{,}10$ M; (d) $[H_3O^+] = 0{,}013$ M; (e) $[SO_3^{2-}] = 0{,}036$ M dır.

112. 24,80 mL 0,248 M HNO_3 çözeltisi ile 15,40 mL 0,394 M KOH çözeltisinin karıştırılmasıyla elde edilen çözeltinin pH değeri nedir?

113. pH değeri 3,25 olan 12,5 L çözelti elde etmek için kaç mililitre derişik asetik asit çözeltisi (Kütlece %35,0 lik CH_3COOH; $d = 1{,}044$ g/mL) su ile seyreltilmelidir?

114. 2,05 M $NaCH_2ClCOO$ çözeltisinin pH değerini belirleyiniz. (Gerekli olduğunda Çizelge 16-3 teki verileri kullanınız)

115. Birkaç sulu çözelti hazırlanıyor. *Metindeki herhangi bir çizelgeden yararlanmaksızın,* bu on çözeltiyi *artan* pH değerine göre sıralayınız: 1,0 M NaBr, 0,05 M CH_3COOH, 0,05 M NH_3, 0,02 M KCH_3COO, 0,05 M $Ba(OH)_2$, 0,05 M H_2SO_4, 0,10 M HI, 0,06 M NaOH, 0,05 M NH_4Cl ve 0,05 M $CH_2ClCOOH$.

116. Bir çözelti için pH = 5 × pOH bulunuyor. Bu çözelti asidik mi yoksa bazik midir? Çözeltideki $[H_3O^+]$ nedir? Bu çözeltide aşağıdaki türlerden hangisi bulunabilir? O türün molaritesi ne olabilir? NH_3, CH_3COOH ya da NH_4CH_3COO.

117. Propiyonik asit, CH_3CH_2COOH, 0,80 M lık çözeltisinde % 0,42 oranında iyonlaşır. Bu asidin K_a değeri hangisidir? (a) $1{,}42 \times 10^{-5}$; (b) $1{,}42 \times 10^{-7}$; (c) $1{,}77 \times 10^{-5}$; (d) $6{,}15 \times 10^{4}$; (e) hiçbiri.

118. HPO_4^{2-} iyonunun eşlenik asidi hangisidir? (a) PO_4^{3-}; (b) $H_2PO_4^-$; (c) H_3PO_4; (d) H_3O^+; (e) hiçbiri.

119. $OH^- + HClO \longrightarrow H_2O + ClO^-$ ve $ClO^- + HNO_2 \longrightarrow HClO + NO_2^-$dengelerinin her ikisi de sağa doğru ilerler. Aşağıdakilerden hangisi asitleri azalan kuvvet sırasına göre sıralamaktadır?

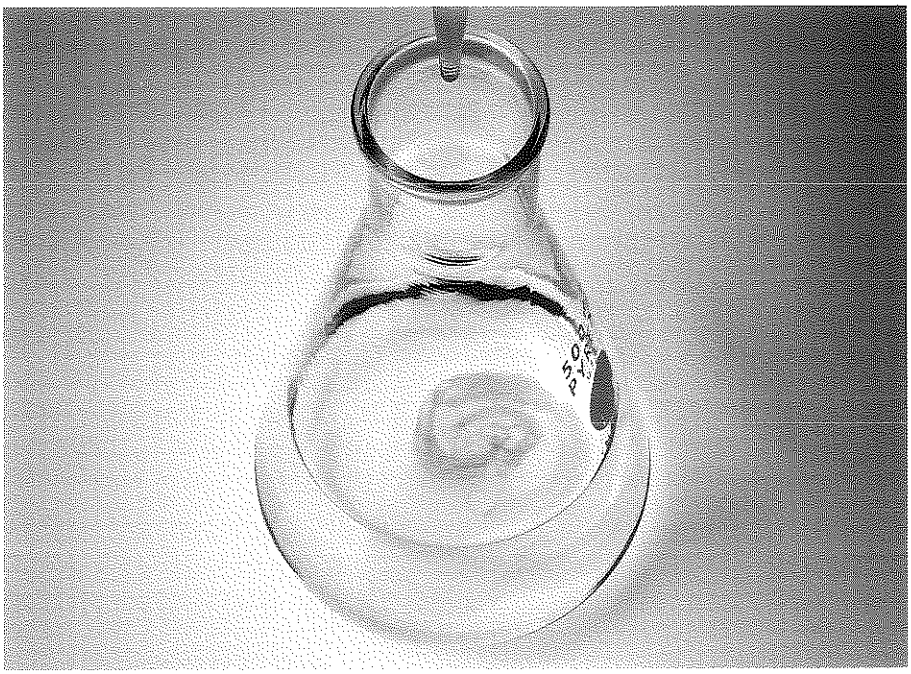
(a) $HClO > HNO_2 > H_2O$
(b) $ClO^- > NO_2^- > OH^-$
(c) $NO_2^- > ClO^- > OH^-$
(d) $HNO_2 > HClO > H_2O$
(e) Hiçbiri.

120. 3,00 mol kalsiyum klorit yeterli miktarda suda çözülerek 2,50 L çözelti elde ediliyor. HClO için $K_a = 2{,}9 \times 10^{-8}$ ve $HClO_2$ için $K_a = 1{,}1 \times 10^{-2}$ olduğuna göre çözeltinin pH değerini hesaplayınız.

121. Ek E, "kavram haritalama" olarak bilinen faydalı bir yardımcı çalışmayı açıklamaktadır. Ek E de verilen bu yöntemi kullanarak, Bölüm 16-8 de tartışılan konuyu özetleyen bir kavram haritası oluşturunuz.

17

Asit-Baz Dengeleri: Ek Konular



HCl(suda) ve fenolftalein indikatörü içeren bir sulu çözeltiye yavaş yavaş NaOH(suda) ilave edildiğinde, pH 8,0 den 10,0 a değişirken indikatörün rengi renksizden kırmızıya döner. Nötürleşmenin eşdeğerlik noktasına, çözelti rengi pembeye (Resimdeki pembe renk, tepkenleri karıştırmak için erlen çalkalandığında kaybolur) dönüştüğü zaman ulaşılır. Asit-baz titrasyonlarında indikatör seçimi bu bölümde ele alınan konulardan biridir.

İÇİNDEKİLER

17-1 Asit-Baz Dengelerinde Ortak İyon Etkisi
17-2 Tampon Çözeltiler
17-3 Asit-Baz İndikatörleri
17-4 Nötürleşme Tepkimeleri ve Titrasyon Eğrileri
17-5 Çok Protonlu Asit Tuzlarının Çözeltileri
17-6 Asit-Baz Denge Hesaplamaları: Özet

Asit yağmurları ile ilgili çalışmamızda (MasteringChemistry web sitesinde Focus On 16-1 e bakınız), atmosferdeki $CO_2(g)$ gazının yağmur suyunda çok az miktarda çözündüğünü öğrendik. Ancak, bu miktar bile yağmur suyunun pH sını yaklaşık 2 birim düşürmeye yeterlidir. SO_2, SO_3 ve NO_2 gibi asit oluşturucu kirleticiler de yağmur suyunda çözünür ve su daha da asidik hale gelir. Bir kimyacı, suyun "tamponlama kapasitesi" olmadığını bilir; yani, içinde çok az miktarda asit veya baz çözündüğü zaman bile suyun pH sı ani olarak değişir.

Bu bölümün en önemli konularından biri tampon çözeltilerdir. Tampon çözeltiler, içine asit ya da baz eklendiğinde, pH değişmelerine karşı koyan çözeltilerdir. Biz burada, böyle çözeltilerin nasıl hazırlandığını, pH değerini nasıl hemen hemen sabit tutabildiklerini ve nerede kullanıldıklarını öğreneceğiz. Bölümün sonunda ise, belki de insanoğlu için en önemli tampon sistemi olan kanın pH değerinin sabit kalmasını sağlayan tampon sistemi üzerinde duracağız.



▲ ŞEKİL 17-1
Zayıf asit-kuvvetli asit karışımı
Şekilde 0,100 M CH_3COOH ve 0,100 M HCl içeren bir çözeltinin resmi görülüyor. pH metrede okunan 1,0 değeri, H_3O^+ iyonunun daha çok HCl kuvvetli asidinden geldiğini gösterir. Çözeltinin kırmızı rengi ise timol mavisi indikatöründen ileri gelir. Yukarıdaki fotoğrafı, zayıf ve kuvvetli asitlerin pH ölçümünü ayrı ayrı gösteren Şekil 16-7 ile karşılaştırınız.

İnceleyeceğimiz ikinci konu asit-baz titrasyonlarıdır. Buradaki amacımız, bir titrasyon sırasında pH nın nasıl değiştiğini hesaplamaktır. Bu bilgiyi, bir titrasyon için uygun bir indikatörü seçmek ve genel olarak, hangi titrasyonun gerçekleştirilebileceğini ya da gerçekleştirilemeyeceğini belirlemek için kullanabiliriz. Bu bölümün çoğu yerinde, 16. bölümde anlatılan hesaplamaların daha kapsamlı olanları ile karşılaşacaksınız.

17-1 Asit-Baz Dengelerinde Ortak İyon Etkisi

Bölüm 16 da yanıtlanan soruların birçoğu "0,10 M $HC_2H_3O_2$ in, 0,1 M NH_3 ın, 0,10 M H_3PO_4 in, ya da 0,10 M NH_4Cl ün pH değeri nedir?" şeklindeydi. Bu sulu çözeltilerde *bir tek* bileşiğin çözündüğünü düşündük ve dengede bulunan türlerin derişimlerini belirledik. Bu bölümde inceleyeceğimiz çoğu zayıf asit ya da zayıf baz çözeltisi, asit ya da bazın kendi iyonlaşmasıyla oluşan iyonlardan birinin yanı sıra, ikinci bir ortak iyon kaynağını da içermektedir. İlave edilen iyonlara, zayıf asit ya da zayıf bazın *ortak iyonu* denir. Bir ortak iyonun varlığı önemli sonuçlar doğurabilir.

Zayıf Asitlerin ve Kuvvetli Asitlerin Çözeltileri

Aynı anda 0,100 M CH_3COOH ve 0,100 M HCl içeren bir çözeltiyi ele alalım. Biri zayıf aside, diğeri kuvvetli aside ait iki iyonlaşma eşitliği yazabiliriz. Çözeltideki molekül ve iyonların beklenen derişimleri tepkimenin altına yazılabilir.

$$\underset{(0{,}100 - x)\ \text{M}}{CH_3COOH} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x\,\text{M}}{H_3O^+} + \underset{x\,\text{M}}{CH_3COO^-} \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$\underset{}{HCl} + H_2O \longrightarrow \underset{0{,}100\ \text{M}}{H_3O^+} + \underset{0{,}100\ \text{M}}{Cl^-}$$

Elbette ki çözeltide tek bir H_3O^+ derişimi olmalıdır ve değeri $[H_3O^+] = (0{,}100 + x)$ M dır. H_3O^+ iyonuna, her iki iyonlaşmadan da meydana geldiği için, *ortak iyon* deriz. Burada anlatılan zayıf asit-kuvvetli asit karışımı, Şekil 17-1 de gösterilmiştir. pH nın 1,0 den daha küçük olacağının beklenmesine karşın, şekil bunun böyle olmadığı göstermektedir.

Örnek 17-1 de bir zayıf asit ve kuvvetli asit karışımında var olan türlerin derişimleri hesaplanmış ve sonuçların önemi belirtilmiştir.

▶ Ortak iyon etkisi zayıf asitler ve zayıf bazlarla sınırlı değildir. Tamponlar, zayıf asit ve zayıf bazlarda ortak iyon etkisine en önemli örneklerdir.

ÖRNEK 17-1 Ortak İyon Etkisinin Gösterilmesi: Zayıf Asit ve Kuvvetli Asit Çözeltisi

(a) 0,100 M CH_3COOH çözeltisindeki $[H_3O^+]$ ve $[CH_3COO^-]$ değerlerini hesaplayınız. **(b)** Sonra aynı türlerin derişimlerini 0,100 M CH_3COOH ve 0,100 M HCl içeren bir çözelti için hesaplayınız.

Analiz

(a) şıkkında zayıf bir asit çözeltisindeki türleri tayin etmeliyiz, (b) şıkkında ise kuvvetli bir asit ilavesinin etkilerini araştırmalıyız. İki asitte de H_3O^+ ortak iyonu vardır.

Çözüm

(a) Bu hesaplama Örnek 16-6 da (sayfa 712) yapıldı ve 0,100 M CH_3COOH çözeltisinde $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 1{,}3 \times 10^{-3}$ M bulundu.

(b) Az önce yazdığımız gibi iki ayrı eşitlik yazmak yerine, yalnızca CH_3COOH için iyonlaşma eşitliğini yazalım ve ortak iyon olan olan H_3O^+ değerini yerine koyalım.

	CH_3COOH	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+ CH_3COO^-
Başlangıç derişimi:					
zayıf asit:	0,100 M			—	—
kuvvetli asit	—			0,100 M	—
Değişme:	$-x$ M			$+x$ M	$+x$ M
Denge derişimi:	$(0{,}100 - x)$ M			$(0{,}100 + x)$ M	x M

Bilindiği gibi çözüme, x in 0,100 yanında çok küçük olduğunu varsayarak başlarız. Böylece, $0{,}100 - x \approx 0{,}100 + x \approx 0{,}100$ olur.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0{,}100 + x)\cdot x}{0{,}100 - x} = \frac{0{,}100 \cdot x}{0{,}100} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x = [CH_3COO^-] = 1{,}8 \times 10^{-5}\ \text{M} \quad 0{,}100 + x = [H_3O^+] = 0{,}100\ \text{M}$$

x değerinin 0,100 in sadece %0,018 i olduğuna dikkat ediniz. Görüldüğü gibi x in 0,100 den küçük olduğu varsayımı geçerlidir.

Değerlendirme

Bu örnekte, asetat iyonu derişimi kuvvetli asitten gelen hidronyum iyonu ilavesinden sonra azalır. Başka bir deyişle, asetik asidin iyonlaşması kuvvetli asit ilavesiyle baskılanır. Ortak iyon etkisi zayıf asitler ve zayıf bazlarla sınırlı değildir. Tamponlar, zayıf asit ve bazlarda ortak iyon etkisini gösteren en önemli örneklerdir. Ortak iyon ilavesi nedeniyle denge derişimindeki bu kayma, Le Chatelier ilkesi ile de açıklanabilir.

ALIŞTIRMA A: 0,500 M HF içindeki $[H_3O^+]$ ve [HF] derişimlerini bulunuz. Daha sonra bu derişimleri 0,100 M HCl ve 0,500 M HF içeren bir çözeltide hesaplayınız.

ALIŞTIRMA B: 0,100 M lık 1,00 L CH_3COOH çözeltisine, 12 M HCl çözeltisinden kaç damla ilave edildiğinde, $[CH_3COO^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ M olur? 1 damla = 0,050 mL olduğunu ve çözelti hacminin 12 M HCl ilavesinden sonra da 1,00 L olarak kaldığını varsayınız. [*İpucu:* Çözeltide $[H_3O^+]$ ne olmalıdır?]

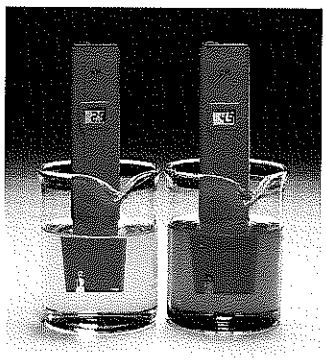
Şimdi zayıf bir aside (CH_3COOH), kuvvetli bir asit (HCl) eklenmesinin sonuçlarını görelim: bu durumda $[CH_3COO^-]$ anyonunun derişimi önemli ölçüde azalmıştır. Örnek 17-1 de (a) ile (b) şıkları arasında $[CH_3COO^-]$ 10^{-3} M dan $1{,}8 \times 10^{-5}$ M a düşmüştür. Yani neredeyse 100 kat azalmıştır. Bu sonucu açıklamanın bir başka yolu da Le Châtelier ilkesini (Bölüm 15 sayfa 673 e bakınız) uygulamaktır. Bir tepkimenin *ürünlerinden* birinin (ortak iyon) derişiminin arttırılması, denge konumunu *ters* yöne kaydırır. **Ortak iyon etkisi,** zayıf elektrolitin iyonlaşma ürünü olan bir iyonun fazlasının ilave edilmesiyle zayıf asidin iyonlaşmasının bastırılmasıdır. H_3O^+ iyonunun asetik asidin iyonlaşması üzerine ortak iyon etkisi aşağıda görülmektedir.

Kuvvetli asit ortama H_3O^+ ortak iyonu verirse, denge daha fazla CH_3COOH oluşacak yöne kayar.

Eklenen H_3O^+

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \quad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Denge daha fazla $HC_2H_3O_2$ oluşacak yöne kayar.



(a) (b)

▲ ŞEKİL 17-2
Zayıf asit ve tuzunun karışımı
Her iki çözeltide de bromfenol mavisi indikatörü bulunmaktadır. Bu indikatörün pH ya bağlı olarak renk değişimi şöyledir.

pH < 3,0 < pH < 4,6 < pH

		Mavi-
Sarı	Yeşil	Menekşe

(a) 0,100 M CH_3COOH çözeltisinin hesaplanan pH sı 2,89 dur. **(b)** Eğer bu çözeltide aynı zamanda 0,100 M $NaCH_3COO$ da bulunuyorsa hesaplanan pH 4,74 tür. (Burada pH metrenin duyarlığı 0,1 birimdir ve doğruluğu muhtemelen bundan biraz daha azdır. 4,74 ile 4,9 değeri arasındaki fark, pH metrelerin duyarlık sınırından kaynaklanmaktadır.)

NH_3 gibi zayıf bir bazın iyonlaşması, NaOH gibi kuvvetli bir baz ilavesiyle baskılanır. Burada OH^- ortak iyondur ve derişiminin artması dengeyi sola kaydırır.

Kuvvetli bir baz, ortama OH^-, ortak iyonunu verirse, denge NH_3 ı artıracak yöne kayar.

Eklenen OH^-

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Denge NH_3 yönüne kayar.

Zayıf Asitler ve Tuzlarının Çözeltileri

Zayıf bir asidin tuzu kuvvetli bir elektrolittir (sulu çözeltide iyonları birbirinden tamamen ayrılır). Bu tuzun iyonlarından bir tanesi, yani *anyon*, zayıf asidin iyonlaşma dengesinde ortak iyondur. Bu ortak iyonun varlığı zayıf asidin iyonlaşmasını zorlaştırır. Örneğin, asetat tuzlarının asetik asit dengesine etkisini şöyle gösterebiliriz:

Bir tuz ortalama CH_3COO^-, ortak iyonunu verirse, denge daha fazla CH_3COOH oluşturacak şekilde kayar.

$$NaCH_3COO(suda) \longrightarrow Na^+ + CH_3COO^-$$

Eklenen CH_3COO^-

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Denge daha fazla CH_3COOH oluşturacak yöne kayar

▶ Zayıf asit ve eşlenik bazının derişimleri aynı olduğu zaman $K_a = [H_3O^+]$ ve dolayısıyla $pH = pK_a$ dır.

Asetat iyonunun asetik asidin iyonlaşması üzerine ortak iyon etkisi Şekil 17-2 de gösterilmiş ve Örnek 17-2 de açıklanmıştır. Ortak iyon ile ilgili soruların çözümünde, Örnek 17-2 deki gibi, zayıf asidin (ya da bazın) iyonlaşmasının, hem kendisi hem de tuzu çözeltiye konduktan sonra başladığını varsayınız. Sonra iyonlaşmanın, dengeye ulaşıncaya kadar devam ettiğini kabul ediniz.

ÖRNEK 17-2 Ortak İyon Etkisinin Gösterilmesi: Zayıf Bir Asit ve Tuzunun Çözeltisi

0,100 M CH_3COOH ve 0,100 M $NaCH_3COO$ içeren bir çözeltide $[H_3O^+]$ ve $[CH_3COO^-]$ derişimlerini hesaplayınız.

Analiz

Bu örnek, Örnek 17-1 e çok benzer. Bununla birlikte, burada ortama çözülen zayıf asidin tuzunu ilave edeceğiz ve dengedeki kaymayı gözleyeceğiz. Burada gösterilen çözüm, $NaCH_3COO$ nun ortak iyon kaynağı olması dışında, Örnek 17-1(b) dekine çok benzer. Bu, Le Chatelier ilkesinin bir başka uygulamasıdır.

Çözüm

Önce BDD çizelgesini oluşturunuz.

	CH_3COOH	+ H_2O ⇌	H_3O^+	+ CH_3COO^-
Başlangıç derişimleri:				
zayıf asit:	0,100 M		—	—
tuz:	—		—	0,100 M
Değişme:	$-x$ M		$+x$ M	$+x$ M
Denge derişimi:	$(0{,}100 - x)$ M		x M	$(0{,}100 + x)$ M

Tuz, CH_3COOH ın iyonlaşmasını baskıladığı için, $[H_3O^+] = x$ değerinin çok küçük olmasını bekleriz ve $0{,}100 - x \approx 0{,}100 + x \approx 0{,}100$ alınabilir. Aşağıdaki çözüm bunun geçerli bir varsayım olduğunu kanıtlamaktadır.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot (0{,}100 + x)}{0{,}100 - x} = \frac{x \cdot 0{,}100}{0{,}100} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = 1{,}8 \times 10^{-5}\ \text{M} \qquad 0{,}100 + x = [CH_3COO^-] = 0{,}100\ \text{M}$$

Değerlendirme

İlâve edilen tuz nedeniyle CH_3COOH ın iyonlaşması yaklaşık 100 kat azalmıştır. Bu örnekte yaptığımız hesaplamalar Örnek 17-1(b) de yaptığımız hesaplamalara çok benzer. Bununla birlikte, buradaki önemli bir fark, $x = [H_3O^+]$ için çözüm yapmamızdır. Örnek 17-1(b) de $x = [CH_3COO^-]$ için çözüm yapmıştık. Zayıf asit ve eşlenik bazının derişimleri eşit olduğu zaman $K_a = [H_3O^+]$ ve $pH = pK_a$ olduğuna dikkat ediniz.

ALIŞTIRMA A: 0,100 M HCOOH ve 0,150 M NaHCOO içeren bir çözeltide $[H_3O^+]$ ve $[HCOO^-]$ derişimlerini hesaplayınız?

ALIŞTIRMA B: pH = 5,00 olması için, 1,00 L 0,100 M CH_3COOH çözeltisine kaç gram $NaCH_3COO$ eklenmelidir? Hacmin 1,00 L olarak sabit kaldığını varsayınız.

Zayıf Bazlar ve Tuzlarının Çözeltileri

Zayıf bir bazın tuzunun ortak iyon etkisi yukarıda açıklanan zayıf asit-anyon durumunda görülene benzer. NH_3 ün iyonlaşmasının ortak *katyon*, NH_4^+ tarafından bastırılması Şekil 17-3 te gösterilmiş ve aşağıda açıklanmıştır.

Bir tuz ortama ortak iyon NH_4^+ verirse, denge daha fazla NH_3 olacak yöne kayar.

$$NH_4Cl(suda) \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Eklenen NH_4^+

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Denge daha fazla NH_3 olacak yöne kayar



(a) (b)

▲ ŞEKİL 17-3
Zayıf bir baz ve tuzunun karışımı
pH < 10 ise timolftalein indikatörü renksiz, pH > 10 ise mavidir. (a) 0,100 M NH_3 çözeltisinin pH sı 10 un üzerindedir (hesaplanan pH =11,11). (b) Eğer bu çözeltide 0,100 M NH_4Cl de bulunuyor ise pH 10 nun altına düşer (hesaplanan pH= 9,26). NH_3 ın iyonlaşması eklenen NH_4^+ ile zorlaşır ve $[OH^-]$ azalırken $[H_3O^+]$ artar, dolayısıyla pH düşer.

KAVRAM DEĞERLENDİRME 17-1

Aşağıdakilerden hangisinin 1,00 L 0,100 M NH_3(suda) çözeltisine ilave edildiğinde pH değerini yükselteceğini ayrıntılı hesaplama yapmadan belirleyiniz? (a) 0,010 mol NH_4Cl(k), (b) 0,010 mol $(CH_3CH_2)_2NH$(s); (c) 0,010 mol HCl(g); (d) 1,00 L 0,050 M NH_3(suda); (e) 1,00 g $Ca(OH)_2$(k). NH_3 için $pK_b = 4{,}74$; $(CH_3CH_2)_2NH$ için $pK_b = 3{,}16$.

17-2 Tampon Çözeltiler

Şekil 17-4, bu bölümün girişinde söylenen şu ifadenin gösterimidir: Saf suyun tamponlama kapasitesi yoktur. Buna karşın, pH değeri belirli miktarda asit ya da baz ilavesiyle çok az değişen ve **tampon** (veya tamponlanmış) **çözelti** olarak adlandırılan bazı sulu çözeltiler vardır.

Tampon çözeltilerde iki bileşen vardır; bunlardan biri asitleri, diğeri bazları nötürleştirebilir. Ancak tamponu oluşturan bu iki bileşen birbirini nötürleştirmemelidir. Bu gereklilik, kuvvetli bir asit ve kuvvetli bir baz karışımının bir tampon verme olasılığını ortadan kaldırır. Yaygın tampon çözeltiler aşağıdakilerin bir bileşimi olarak tanımlanır:

- zayıf bir asit ile onun eşlenik bazı ya da
- zayıf bir baz ile onun eşlenik asidi.

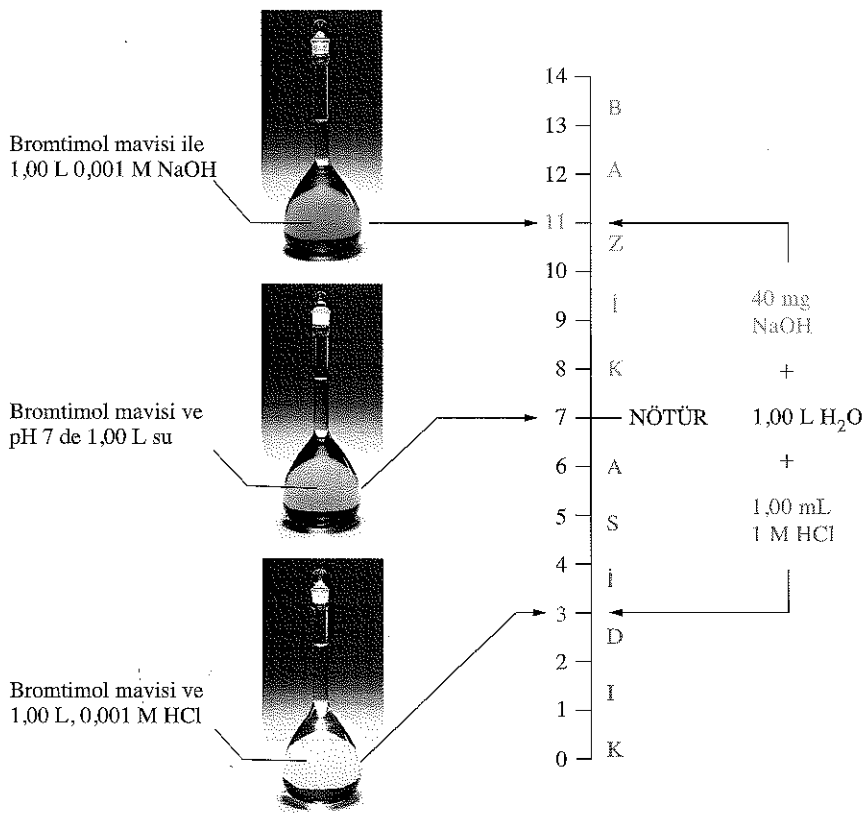
▶ Brønsted-Lowry kuramını ve eşlenik asit-baz tanımlarını hatırlayınız.

Böyle karışımların tampon çözelti olarak davranışlarını göstermek için, denge derişimleri $[CH_3COOH]=[CH_3COO^-]$ olan bir çözeltiyi ele alalım. Eşitlik (17.1) de özetlendiği gibi, böyle bir çözeltide $[H_3O^+] = K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$ M dır.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 1{,}8 \times 10^{-5}\,\text{M} \qquad \textbf{(17.1)}$$

Sonuç olarak, $pH = -\log [H_3O^+] = -\log K_a = -\log 1{,}8 \times 10^{-5} = 4{,}74$ tür.



▶ ŞEKİL 17-4
Saf suyun tamponlama özelliği yoktur
Bromtimol mavisi indikatörü pH > 7 de mavi, pH = 7 de yeşil ve pH < 7 de sarıdır. Saf suyun pH sı 7,0 dır. 1,00 L suya 0,001 mol H_3O^+ ilavesi (1,00 mL, 1 M HCl) sonucunda, $[H_3O^+] = 0{,}001$ M ve pH = 3,0 olur. 1,00 L suya 0,001 mol OH^- (40 mg NaOH) ilave edilirse $[OH^-] = 0{,}001$ M ve pH = 11,0 olur.

Şimdi bu tampon çözeltiye *az* miktarda kuvvetli bir asit eklendiğini varsayalım. Bu durumda, *az* miktarda CH_3COO^- bazının, eşlenik asidi olan CH_3COOH a dönüştüğü bir tepkime meydana gelir.

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

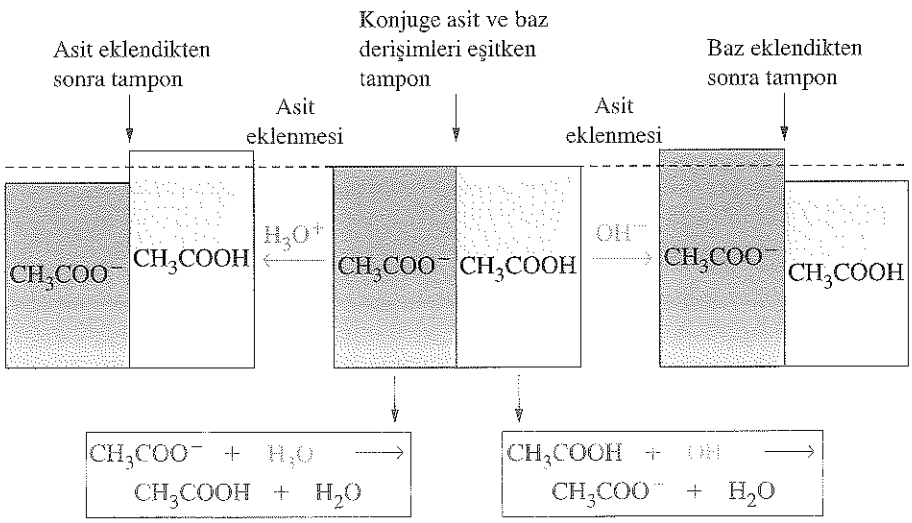
Eklenen H_3O^+nun nötürleşmesinden sonra, (17.1) eşitliğindeki $[CH_3COOH]$ derişiminin *çok az* arttığını ve $[CH_3COO^-]$ derişiminin de *çok az* azaldığını görürüz. $[CH_3COOH]$ / $[CH_3COO^-]$ oranı 1 den *çok çok az* büyük olur ve dolayısıyla $[H_3O^+]$ hemen hemen hiç değişmemiştir. Yani tampon çözelti az miktarda asit eklenmesinden ileri gelecek olan pH değişmesine karşı direnç göstermiştir; sonuçta pH başlangıç değeri olan 4,74 e yakın olarak kalır.

Şimdi, $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ olan tampon çözeltiye *az* miktarda kuvvetli baz eklendiğini düşünelim. Bu durumda *az* miktarda zayıf asidin (CH_3COOH) eşlenik bazı olan CH_3COO^- ye dönüştüğü bir tepkime meydana gelir.

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Burada $[CH_3COO^-]$ derişiminin *biraz* arttığını, $[CH_3COOH]$ derişiminin ise *biraz* azaldığını görürüz. Bu durumda $[CH_3COOH]$ / $[CH_3COO^-]$ oranı 1 den *çok çok az* küçük olur ve yine $[H_3O^+]$ hemen hemen hiç değişmez. Tampon çözelti, az miktarda baz eklendiğinde pH değişmesine yine direnç göstemiştir, yani pH, başlangıç değeri olan 4,74 e yakın olarak kalmıştır. Zayıf asidin ve eşlenik bazının derişimlerindeki değişme Şekil 17-5 te gösterilmiştir.

İleride, *az miktarda* asit ya da bazın eklenmesiyle tampon bileşenleri derişimi ve pH nın nasıl çok *az miktarda* etkilediğini daha ayrıntılı olarak ele alacağız. Ayrıca, bir asetik asit-sodyum asetat tamponunun, pH = pK_a = 4,74 merkez olmak üzere, pH yı yaklaşık 2 *birim* aralığında oldukça sabit tutabildiğini göreceğiz. Bu aralığın dışındaki pH yı sabit tutulabilen bir tampon çözelti için ise, Örnek 17-3 te önerildiği gibi farklı tampon bileşenleri gereklidir.



▲ ŞEKİL 17-5
Bir tampon nasıl çalışır?
Asetik asidin eşlenik bazı olan asetat iyonu, kuvvetli asit ilave edildiğinde bir proton alıcısı olarak davranır. Böylece, [eşlenik baz] / [asit] oranı yaklaşık olarak sabit kalır ve pH çok az değişir. Benzer biçimde, kuvvetli baz eklendiği zaman, asetik asit bir proton verici olarak davranır ve [eşlenik baz] / [asit] oranını yaklaşık olarak sabit tutarak pH daki değişmeyi en aza indirir.

ÖRNEK 17-3 Bir Çözeltinin Tampon Çözelti Olup Olmadığının Saptanması

NH_3 - NH_4Cl çözeltisinin bir tampon çözelti olduğunu gösteriniz. Bu çözeltinin hangi pH aralığında tampon özelliği göstermesini beklersiniz?

Analiz

Bir çözeltinin tampon özelliğini göstermek için önce çözeltide asitleri nötürleştirecek bir bileşen ve bazları nötürleştirecek başka bir bileşen belirlenmelidir.

Çözüm

Bu örnekte bu bileşenler sırasıyla NH_3 ve NH_4^+ dır.

$$NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$$
$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

NH_3 ve NH_4^+ içeren *tüm* sulu çözeltilerde

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad \text{ve}$$
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

olduğunu biliyoruz. Eğer çözeltide NH_4^+ ve NH_3 derişimleri yaklaşık olarak eşitse, bu tampon çözeltide $[OH^-] \approx 1{,}8 \times 10^{-5}$ M, pOH ≈ 4,74 ve pH ≈ 9,26 dır. Amonyak-amonyum klorür çözeltileri yaklaşık olarak pH = 8-10 aralığında işlev gören *bazik* tampon çözeltilerdir.

Değerlendirme

İleride göreceğimiz üzere, NH_3 - NH_4Cl tampon çözeltilerinin tümü etkili tamponlar olmayabilir. En iyi tamponlar, $[NH_3] \approx [NH_4^+]$ olmak üzere, yüksek $[NH_3]$ ve $[NH_4^+]$ derişimine sahip olanlardır.

ALIŞTIRMA A: Kuvvetli bir asit (HCl gibi) ile zayıf bir asidin tuzunun ($NaCH_3COO$ gibi) karışımının nasıl bir tampon çözelti olabileceğini açıklayınız. (*İpucu:* CH_3COOH oluşturan tepkime nedir?)

ALIŞTIRMA B: NH_3 ve HCl in bir karışımının nasıl bir tampon çözelti oluşturabileceğini açıklayınız.

Örnek 17- 4 de önce tampon bileşenlerinin stokiyometrik derişimlerini hesaplarız. Daha sonra, Örnek 17-1 ve 17-2 de olduğu gibi bir denge hesaplaması gerçekleştiririz.

ÖRNEK 17-4 Bir Tampon Çözeltinin pH sının Hesaplanması

25,5 g $NaCH_3COO$ ın yeterli hacimde 0,550 M CH_3COOH içinde çözülmesi ve hacmin 500,0 mL ye tamamlanmasıyla hazırlanan bir tampon çözeltinin pH değeri nedir?

Analiz

Bu örnek, Örnek 17-2 ye çok benzer. Aradaki fark, denge kısmını çözmeden önce asetat iyonunun molaritesini hesaplamaya gereksinim olduğudur.

Çözüm

500,0 mL çözelti içerisinde 25,5 g $NaCH_3COO$ a karşılık gelen CH_3COO^- iyonunun molaritesi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\text{CH_3COO^- iyonunun miktarı} = 25{,}5 \text{ g } NaCH_3COO \times \frac{1 \text{ mol } NaCH_3COO}{82{,}04 \text{ g } NaCH_3COO} \times \frac{1 \text{ mol } CH_3COO^-}{1 \text{ mol } NaCH_3COO}$$
$$= 0{,}311 \text{ mol } CH_3COO^-$$
$$[CH_3COO^-] = \frac{0{,}311 \text{ mol } CH_3COO^-}{0{,}500 \text{ L}} = 0{,}622 \text{ M } CH_3COO^-$$

Denge hesaplaması:

	CH_3COOH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	CH_3COO^-
Başlangıç derişim:							
zayıf asit:	0,550 M				—		—
tuz:	—				—		0,622 M
Değişmeler:	$-x$ M				$+x$ M		$+x$ M
Denge derişimi:	$0,550 - x$ M				$+x$ M		$0,622 + x$ M

Alıştığımız şekilde, x in çok küçük olduğunu ve böylece $0,550 - x = 0,550$ ve $0,622 + x \approx 0,622$ olduğunu varsayalım. Bu varsayımın geçerli olacağını göreceğiz.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(0,622)}{0,550} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = \frac{0,550}{0,622} \times 1,8 \times 10^{-5} = 1,6 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,6 \times 10^{-5}) = 4,80$$

$x = 1,6 \times 10^{-5}$ değerinin 0,550 nin yalnızca % 0,003 ü olduğuna dikkat ediniz. Böylece x in küçük olduğu varsayımı doğrulanmıştır.

Değerlendirme

Asetik asit ve asetat iyonu derişimleri eşit ise $pH = pK_a = 4,74$ olduğunu görmüştük. Ancak burada eşlenik *bazın* (asetat iyonu) derişimi asetik asidinkinden büyüktür. Bundan dolayı çözelti, pH = 4,74 ten biraz daha bazik (daha az asidik) olur. pH = 4,80 mantıklı bir yanıttır.

ALIŞTIRMA A: 23,1 g NaHCOO tuzunun yeterli hacimde 0,432 M HCOOH içinde çözülmesi ve 500,0 mL ye tamamlanmasıyla hazırlanan bir tampon çözeltinin pH değeri nedir?

ALIŞTIRMA B: Bir el kitabında 100,0 mL tampon çözelti hazırlamak için 63,0 mL 0,200 M CH_3COOH ile 37,0 mL 0,200 M $NaCH_3COO$ karıştırılması öneriliyor. Bu tampon çözeltinin pH sı ne olur?

Örnek 17-4 de vurgulanması gereken önemli bir nokta şudur: bir çözeltinin etkin bir tampon olması isteniyorsa $(c - x) \approx c$ ve $(c + x) \approx c$ varsayımları daima geçerli olmalıdır (c, molar derişimin sayısal değerini gösterir). Başka bir deyişle, tampon bileşenlerinin *denge* derişimleri *stokiyometrik* derişimlerine çok yakın olmalıdır. Bu sonuca göre, Örnek 17-4 deki tampon bileşenlerinin stokiyometrik derişimlerini, aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi BDD çizelgesi oluşturmadan da doğrudan kullanabilirdik.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H_3O^+](0,622)}{0,550} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Yukarıdaki işlem, aşağıda açıklanacak olan özel bir eşitlik halinde formüllendirilebilir.

UNUTMAYINIZ

Stokiyometrik derişim, çözünmüş olan çözünenin miktarına bağlıdır.

Tampon Çözeltiler İçin Bir Eşitlik: Henderson-Hasselbalch Eşitliği

Tampon çözelti hesaplamaları için Örnek 17-4 te gösterilen çözüm biçimini kullanmaya devam edebileceğimiz gibi, **bir tampon çözeltiyi Henderson-Hasselbalch eşitliği olarak bilinen bir eşitlik yardımıyla hazırlamak da oldukça kullanışlı bir yoldur.** Genelde biyokimyacılar ve moleküler biyologlar bu eşitliği yaygın olarak kullanırlar. İyonlaşma sabiti eşitliğinin bir çeşiti olan bu eşitliği türetmek için hayali bir zayıf asit, HA, (örneğin CH_3COOH) ve onun tuzunun, NaA, (örneğin $NaCH_3COO$) karışımını ele alalım. Tanıdık bir eşitlikle başlayalım.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

K_a eşitliğinin sağ tarafı yeniden düzenleyelim,

$$K_a = [H_3O^+] \times \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Sonra, eşitliğin her iki tarafının *negatif logaritmasını* alalım.

$$-\log K_a = -\log[H_3O^+] - \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Şimdi, $pH = -\log [H_3O^+]$ ve $pK_a = -\log K_a$ olduğunu hatırlar ve yerlerine koyarsak,

$$pK_a = pH - \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

elde edilir. Bu eşitlik yeniden düzenlenerek pH için çözülür.

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

A^- anyonu, HA zayıf asidinin eşlenik bazıdır ve böylece daha genel bir eşitlik (17.2) olan, Henderson-Hasselbalch eşitliğini yazabiliriz.

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} \qquad \textbf{(17.2)}$$

▶ [Eşlenik baz] = [Asit] olduğu zaman $pH = pK_a$ dır. Titrasyonlarda, pH değeri indikatörün pK_a değerine eşit olduğunda renk değiştiren bir indikatör seçilir.

UNUTMAYINIZ

Henderson-Hasselbalch eşitliği çok yararlıdır, ancak ezberlenmemelidir. Bu eşitlik, eşlenik baz ve asit terimlerinden kolayca türetilebilir. Daha da önemlisi, bu eşitliğin dayandığı ilkeleri anlamaktır. Böylece, bu eşitliği yanlış veya geçersiz olduğu durumlarda kullanma hatasına düşmemiş oluruz.

Bu eşitliği asetik asit-sodyum asetat tamponuna uygulamak için; CH_3COOH in pK_a değerini, [asit] yerine $[CH_3COOH]$ ve [eşlenik baz] yerine $[CH_3COO^-]$ derişimleri kullanırız. Bu eşitliği amonyak-amonyum klorür tamponuna uygulamak için ise, NH_4^+ un pK_a değerini, [asit] yerine $[NH_4^+]$ derişimini ve [eşlenik baz] yerine $[NH_3]$ kullanırız:

Eşitlik (17.2), denge derişimleri yerine basitçe *stokiyometrik* veya ilk derişimlerin kullanabildiği durumlarda, BDD çizelgesi yapmaktan kaçınmamız açısından kullanışlıdır.

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{eşlenik baz}]_{\text{ilk}}}{[\text{asit}]_{\text{ilk}}}$$

Bununla birlikte, bu eşitliğin bazı koşullardaki geçerliliği konusunda önemli sınırlamalar vardır. Konular ilerledikçe, bir karışımın etkin bir tampon çözelti olabilmesi için sağlaması gereken koşullar olduğunu da göreceğiz. Etkin bir tampon çözelti olması (tampon kapasitesinin iyi olması) ve (17.2) eşitliğinin geçerli olabilmesi için, aşağıda verilen iki kuralın sağlanması gerekir.

1. [eşlenik baz] / [asit] oranı, aşağıdaki sınırlar içindedir.

$$0{,}10 < \frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} < 10 \qquad \textbf{(17.3)}$$

2. Tampon bileşenlerinin molariteleri K_a değerinden en az 100 kat büyük olmalıdır.

Bir başka ifadeyle, (17.2) Eşitliği $(c - x) \approx c$ varsayımının geçerli olması halinde uygulanabilir. Tamponlarda denge sabiti ifadesini çözmek için bir ikinci derece denkleminin çözümünden kaçınılamıyorsa eşitlik (17.2) geçersiz olur.



▲ İstenilen pH da bir tampon çözelti hazırlamak için izlenen bir yol.

Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

pH = 5,09 olan bir tampon çözeltiye ihtiyacımız olduğunu düşünelim. Eşitlik (17.2) bize iki seçenek sunar. Birincisi, pK_a=5,09 olan zayıf bir asit (HA) bulmak ve bu asit ve tuzunu eşit molaritede içeren bir çözelti hazırlamaktır.

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 5{,}09 + \log 1 = 5{,}09$$

Bu seçenek kavram olarak kolay olmasına karşın, genellikle uygulanabilir değildir. Çünkü pK_a değeri tam 5,09 olan, kolay temin edilebilen ve suda çözünebilen bir zayıf asiti bulmamız *çoğu kez* olası değildir. Yukarıda, soldaki yan yazıda özetlenen ikinci seçenek, asetik asit (CH_3COOH) (pK_a = 4,74) gibi ucuz, yaygın bir zayıf asit kullanmak ve 5,09 pH değerini elde etmek için uygun bir $[CH_3COO^-]$ / $[CH_3COOH]$ oranı oluşturmaktır. Örnek 17-5 bu ikinci seçeneğin uygulamasıdır.

ÖRNEK 17-5 İstenen pH da Bir Tampon Çözelti Hazırlanması

pH sı 5,09 olan bir çözelti hazırlamak için 0,300 L 0,250 M CH_3COOH içinde ne kadar $NaCH_3COO$ çözülmelidir? (Çözelti hacminin 0,300 L de sabit kaldığını varsayınız.)

Analiz

Tampon bileşenleri arasındaki denge, aşağıdaki eşitlikle

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

ve asetik asidin iyonlaşma sabiti ifadesi ile verilir.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Yukarıda, K_a eşitliğinde görülen her üç türün derişimi de denge derişimi olmalıdır. pH = 5,09 a karşılık gelen $[H_3O^+]$ derişimi de denge derişimidir. Burada $[CH_3COOH]$ denge derişiminin, stokiyometrik ya da ilk derişime eşit olduğunu kabul edeceğiz. K_a ifadesini kullanarak hesaplayacağımız $[CH_3COO^-]$ değeri de denge derişimidir ve onun da stokiyometrik derişimle aynı olduğunu kabul edeceğiz. Böylece, hem CH_3COOH nin iyonlaşarak CH_3COO^- oluşturmadığını hem de CH_3COO^- nin hidroliz olarak CH_3COOH oluşturmadığını ve buna göre tampon bileşenlerinin stokiyometrik (ilk) ve denge derişimleri arasında bir fark olmadığını varsaymış olacağız. Ancak bu varsayımlar, eşitlik (17.3) te belirtilen koşulların sağlanması halinde geçerli olur.

Çözüm

İlgili derişimler şöyledir:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5{,}09} = 8{,}1 \times 10^{-6}\ M$$
$$[CH_3COOH] = 0{,}25\ M$$
$$[CH_3COO^-] = ?$$

Tampon çözeltide istenen asetat iyonu derişimi şöyle hesaplanır,

$$[CH_3COO^-] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[H_3O^+]} = 1{,}8 \times 10^{-5} \times \frac{0{,}25}{8{,}1 \times 10^{-6}} = 0{,}56\ M$$

Çözelti stokiyometrisinin bazı bilinen ilkelerini kullanarak, sodyum asetat kütlesini hesaplarız.

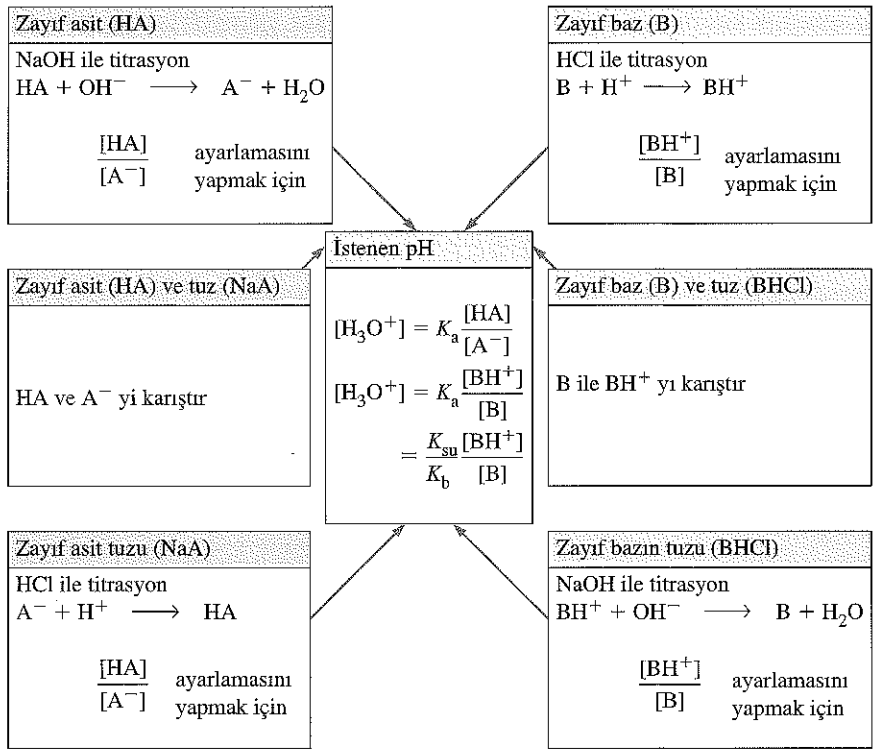
$$\text{kütle} = 0{,}300\ L \times \frac{0{,}56\ \text{mol}\ CH_3COO^-}{1\ L} \times \frac{1\ \text{mol}\ NaCH_3COO}{1\ \text{mol}\ CH_3COO^-}$$
$$\times \frac{82{,}0\ \text{g}\ NaCH_3COO}{1\ \text{mol}\ NaCH_3COO} = 14\ \text{g}\ NaCH_3COO$$

Değerlendirme

Bulduğumuz asetat iyonu ve asetik asit derişimini pK_a ile birlikte Eşitlik (17.2) de yerine koyarak pH = 5,09 u sağlayıp sağlamadığını kontrol edelim. Örnek 17-5 te açıklanan yöntem, tampon çözelti elde etmenin yollarından sadece biridir. Bir başka yol ise 0,300 L 0,025 M CH_3COOH(suda) ya uygun bir miktarda kuvvetli baz (örneğin, 0,052 mol NaOH) ilave edilmesidir.

ALIŞTIRMA A: pH = 9,00 olan bir çözelti hazırlamak için 0,500 L 0,35 M NH_3 çözeltisinde kaç gram $(NH_4)_2SO_4$ çözülmelidir? (Çözelti hacminin 0,500 L de sabit kaldığını varsayınız.)

ALIŞTIRMA B: Alıştırma 17-3A da, bir tampon çözelti oluşturmak amacıyla, bir kuvvetli asit ile bir zayıf asit tuzunu uygun bir şekilde karıştırılabileceğini belirttik. 300 mL 0,250 M HCl çözeltisine 33,05 g $NaCH_3COO$(k) eklenerek hazırlanan bir çözeltide, pH ≈ 5,1 olduğunu gösteriniz.

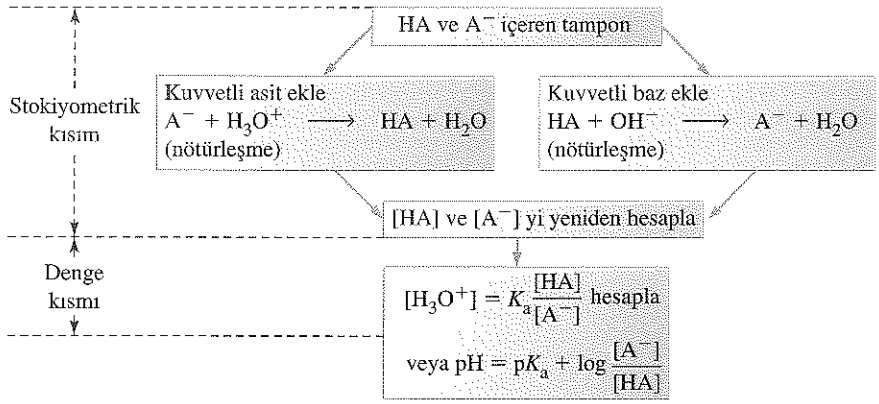


▲ ŞEKİL 17-6
Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan altı yöntem
İstenilen pH aralığına ve tamponun kullanılacağı deney türüne uygun bir tampon çözelti hazırlamak için ya bir zayıf asit ya da zayıf baz kullanılabilir.

Örnek 17-5 te, önceden hazırlanmış 0,25 M CH_3COOH çözeltisine 14 g sodyum asetat eklendiğinde istenen $[CH_3COO^-]$ / $[CH_3COOH]$ oranına ulaşmıştık. Bu, bir tampon çözelti elde etmenin yaygın bir yoludur. Ancak diğer yöntemler de kullanılabilirdi. Örneğin, zayıf asidi (CH_3COOH) kısmen nötürleştirerek CH_3COO^- *oluşturmak* için, CH_3COOH(suda) çözeltisine yeterli miktarda NaOH(suda) eklenebilirdi. Ya da HCl nin tamamını nötürleştirip, bir miktar CH_3COOH ve fazladan bir miktar CH_3COO^- oluşturacak kadar $NaCH_3COO$(k), HCl(suda) çözeltisine eklenebilirdi. Ayrıca, Bölüm 16 da gördüğümüz gibi aminler zayıf bazlardır ve bir amin ile eşlenik bazının sulu karışımı da bir tampon çözeltidir. Aminlere dayalı tampon çözeltiler de benzer yollarla hazırlanabilir. Tampon çözeltilerin hazırlanması için mevcut yöntemler Şekil 17-6 da özetlenmiştir.

Tampon Çözeltilerde pH Değişiminin Hesaplanması

Bir tampon çözeltiye az miktarda kuvvetli asit ya da baz eklendiğinde meydana gelen pH değişimini hesaplamak için, tampon bileşenlerinden birinin ne kadar tüketildiğini ve diğer bileşenin ne kadar oluştuğunu önce *stokiyometrik* ilkeleri kullanarak belirlemeliyiz. Sonra tampon çözeltinin pH değerini zayıf asidin (ya da zayıf bazın) ve tuzunun yeni derişimlerini kullanarak hesaplayabiliriz. Esas olarak bu problem iki basamakta çözülür. Bunun için, önce nötürleşme tepkimesinin *tamamlandığını* varsayarız ve sonra yeni stokiyometrik derişimleri hesaplarız. Daha sonra, bu yeni stokiyometrik derişimler denge sabiti ifadesinde yerine konularak, eşitlik $[H_3O^+]$ için çözülür ve elde edilen değer pH ya dönüştürülür. Bu yöntem Örnek 17-6 da uygulanmış ve Şekil 17-7 de gösterilmiştir.



▲ ŞEKİL 17-7
Kuvvetli asit veya baz eklendikten sonra bir tamponun yeni pH sının hesaplanması
Hesaplamanın stokiyometrik ve denge kısımları gösterilmiştir. Bu şema, eşlenik asit-baz çifti olan BH^+/B çiftine de uygulanabilir. Burada B bazı göstermektedir.

ÖRNEK 17-6 Bir Tampon Çözeltide pH Değişimlerinin Hesaplanması

0,250 M CH_3COOH ve 0,560 M $NaCH_3COO$ içeren 0,300 L lik bir tampon çözeltiye; **(a)** 0,0060 mol HCl ve **(b)** 0,0060 mol NaOH eklenmesinin pH ya etkileri nasıl olur?

Analiz

(a) ve (b) şıklarında aslında aynı hesaplamaları yaparız. Öncelikle, tampon çözeltiye bir kuvvetli asit ya da bir kuvvetli baz eklediğimizin farkında olmalıyız. Bu eklemenin etkisini araştırmak için önce stokiyometrik hesaplama sonra da bir denge hesaplaması yapmalıyız. Tampon çözeltinin baz ya da asit bileşeninin nötürleşmesini bulmak için stokiyometrik hesaplama gereklidir.

Çözüm

(a) asit ve (b) baz eklenmesinin tampon pH sına etkisine karar verirken, orijinal tampon çözeltinin pH sını akılda tutmalıyız. CH_3COOH ve CH_3COO^- türlerinin başlangıç (veya stokiyometrik) derişimleri çok büyük ve çok farklı olmadığından, tamponun ilk pH değeri, başlangıç derişimleri eşitlik (17-2) de yerine konularak hesaplanabilir. (sayfa 754 teki eşitlik (17.2) yi izleyen tartışmaya bakınız.)

$$pH = pK_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$= 4{,}74 + \log\frac{0{,}560}{0{,}250} = 4{,}74 + 0{,}35 = 5{,}09$$

(a) Stokiyometrik Hesaplama: Miktarları mol cinsinden hesaplayalım ve nötürleşmenin tamamlandığını varsayalım. Esas olarak, bu bir sınırlayıcı bileşen hesaplamasıdır, ancak Bölüm 4 tekilerden bile daha basittir. İlave edilen H_3O^+ iyonunun nötürleşmesi sonucu 0,0060 mol CH_3COO^- 0,0060 mol CH_3COOH a dönüşür.

	CH_3COO^-	+ H_3O^+ ⟶	CH_3COOH	+ H_2O
ilk tampon:	$\underbrace{0{,}300\text{ L} \times 0{,}560\text{ M}}_{0{,}168\text{ mol}}$		$\underbrace{0{,}300\text{ L} \times 0{,}250\text{ M}}_{0{,}0750\text{ mol}}$	
eklenen:		0,0060 mol		
değişmeler:	−0,0060 mol	−0,0060 mol	+0,0060 mol	
son tampon:				
miktarlar:	0,162 mol	≈ 0	0,0810 mol	
derişimler:	$\underbrace{0{,}162\text{ mol}/0.300\text{ L}}_{0{,}540\text{ M}}$	≈ 0	$\underbrace{0{,}0810\text{ mol}/0{,}300\text{ L}}_{0{,}270\text{ M}}$	

(devam ediyor)

Denge Hesaplaması: Yeni denge derişimlerini kullanarak, (17.2) eşitliği yardımı ile pH yı hesaplayabiliriz.

$$pH = pK_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$= 4{,}74 + \log\frac{0{,}540}{0{,}270} = 4{,}74 + 0{,}30 = 5{,}04$$

(b) Stokiyometrik Hesaplama: Eklenen OH^- nin nötürleştirilmesi sonucu 0,0060 mol CH_3COOH, 0,0060 mol CH_3COO^- iyonuna dönüşür. Yeni stokiyometrik derişimlerin hesaplanması aşağıdaki çizelgenin son satırında gösterilmektedir.

	CH_3COOH	+ OH^-	⟶ CH_3COO^-	+ H_2O
ilk tampon:	$\underbrace{0{,}300\text{ L} \times 0{,}250\text{ M}}_{0{,}0750\text{ mol}}$		$\underbrace{0{,}300\text{ L} \times 0{,}560\text{ M}}_{0{,}168\text{ mol}}$	
eklenen:		0,0060 mol		
değişmeler:	−0,0060 mol	−0,0060 mol	+0,0060 mol	
son tampon:				
miktarlar:	0,0690 mol	≈0	0,174 mol	
derişimler:	$\underbrace{0{,}0690\text{ mol}/0{,}300\text{ L}}_{0{,}230\text{ M}}$	≈0	$\underbrace{0{,}174\text{ mol}/0{,}300\text{ L}}_{0{,}580\text{ M}}$	

Denge Hesaplaması: Bu, (a) şıkkındaki hesaplama yolunun aynısıdır, ancak derişimler biraz farklıdır.

$$pH = 4{,}74 + \log\frac{0{,}580}{0{,}230} = 4{,}74 + 0{,}40 = 5{,}14$$

Değerlendirme

0,0060 mol HCl ilavesi pH değerini 5,09 dan 5,04 e *düşürür* ki, bu yalnızca çok küçük bir değişmedir. 0,0060 mol OH^- ilavesi pH değerini 5,09 dan 5,14 e *yükseltir* (bu da küçük bir değişmedir). 0,0060 mol HCl veya 0,0060 mol NaOH i tampon yerine 0,300 L suya ilave etmiş olsaydık, pH 5 birimden daha fazla değişirdi. Tampon çözeltiye kuvvetli asit ya da baz ilavesi içeren bu tip bir hesaplamada *doğrulama* için en önemli faktör, pH değişmesinin az olması ve değişmenin doğru pH yönünde olmasıdır: Asit ilavesi pH yı *düşürür*, baz ilavesi ise pH yı *artırır*. Buna göre, elde ettiğimiz sonuçlar gerçekten mantıklıdır.

ALIŞTIRMA A: 0,350 M NaHCOO (sodyum format) ve 0,550 M HCOOH (formik asit) karıştırılarak 1,00 L lik bir tampon hazırlanıyor. **(a)** Başlangıçdaki pH değeri nedir? **(b)** Bu tampon çözeltiye 0,0050 mol HCl(suda) eklenirse pH ne olur? (Hacmin 1,0 L olarak sabit kaldığını varsayınız.) **(c)** Başlangıçtaki tampona 0,0050 mol NaOH eklenirse pH ne olur?

ALIŞTIRMA B: Örnek 17-6 daki 300 mL lik tampon çözeltiye 6,0 M HNO_3 den kaç mL eklendiğinde pH değeri 5,09 dan 5,03 e düşer?

▶ Bir tamponun seyreltik ve derişik hali aynı pH değerine sahiptir; ancak, sonraki kesimde bahsedileceği gibi belirli bir hacimdeki seyreltik bir tampon, aynı hacimdeki daha derişik olanından daha düşük tampon kapasitesine sahiptir.

17-6 daki örnekte, hesaplamayı basitleştirmek için yapılan bir işlemi farketmişsinizdir. Tampon bileşenleri daima aynı V hacmindeki çözeltide bulunduklarından, V nin sayısal değeri dikkate alınmaksızın, doğrudan mol sayıları (17.2) eşitliğinde yerine konabilir. Buna göre Alıştırma 17-6(b) de,

$$pH = 4{,}74 + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4{,}74 + \log\frac{0{,}174\text{ mol}/V}{0{,}0690\text{ mol}/V} = 4{,}74 + 0{,}40 = 5{,}14$$

olur.

Bu eşitlik, tampon çözeltilerin seyrelme ile pH değerlerini değiştirmedikleri gözlemi ile de uyumludur. Tamponun seyrelmesi demek, hacminin (V) su ilavesiyle arttırılması demektir. Bu olay [eşlenik baz]/[asit] oranının pay ve paydasında aynı değişime neden olur. Bu durumda [eşlenik baz]/[asit] oranı ve dolayısıyla pH değişmez.

Tampon Kapasitesi ve Tampon Aralığı

Örnek 17-6 da verilen tampon çözeltiye, 0,0750 mol dan daha fazla OH^- eklersek, 0,0750 mol CH_3COOH nin tümü CH_3COO^- iyonuna dönüşecektir. OH^- iyonunun fazlası artacak ve çözelti kuvvetli bazik hale gelecektir.

Tampon kapasitesi, pH yı önemli bir değişime uğratmadan, tampon çözeltinin nötürleştirebileceği asit ya da baz miktarını gösterir. Genel olarak, tamponu oluşturan zayıf asidin ve onun eşlenik bazının derişimleri *büyük* ve *yaklaşık birbirine eşitse* tampon kapasitesi en yüksektir. **Tampon aralığı** ise, bir tampon çözeltinin kendisine ilave edilen asit ya da bazı etkin olarak nötürleştirebildiği ve pH nın neredeyse sabit kaldığı pH aralığıdır. (17.2) eşitliğine göre;

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]}$$

[eşlenik baz]/[asit] = 1 olduğu zaman, pH = pK_a dır. Eğer bu oran 0,10 olursa, log 0,10 = −1 olacağından, pH değeri pK_a dan 1 pH birimi *az* olur. Bu oran 10 değerini alırsa, log 10 = 1 değerini alır ve pH değeri 1 pH birimi *artar.* Uygulamada, bu 2 pH birimlik aralık, tampon çözeltinin etkili olduğu en büyük aralık olarak kabul edilir. Buna göre, asetik asit-sodyum asetat tamponunun etkili olduğu aralık pH nın yaklaşık 3,7 − 5,7 olduğu; amonyak - amonyum klorür tamponunun etkili olduğu aralık ise pH nın yaklaşık 8,2 − 10,2 olduğu aralıktır.

◀ Gözümüz yaklaşık 2 pH birimi aralığındaki indikatör renk değişimini görebilir.

UNUTMAYINIZ

Bir kural olarak, tampon kapasitesinin sağlanması için, tampon bileşenlerinin miktarları, nötürleştirilecek asit ya da baz miktarından en az 10 kat fazla olmalıdır.

◀ Amonyak-amonyum klorür çözeltisinin tampon aralığı, NH_4^+ türünün pK_a sına (9,26) bağlıdır.

Tampon Çözeltilerinin Uygulamaları

Tampon sistemine en iyi örnek kandır. İnsan kanı pH 7,4 te sabit kalacak şekilde tamponlanmıştır. Bu bölümün MasteringChemistry Web sitesindeki Focus On kısmında kanın tamponlanmasını inceleyeceğiz. Ancak, tamponların daha başka önemli uygulamaları da mevcuttur.

Protein ile ilgili çalışmalar tamponlanmış ortamda yapılmalıdır; çünkü protein moleküllerinin yapıları ve üzerlerindeki yüklerin türü ve miktarı ortamın pH sına bağlıdır (bakınız Kesim 28-4). Normal bir enzim, biyokimyasal bir tepkimeyi katalizleme özelliği olan bir proteindir. Enzimin etkinliği ise protein yapısı ve dolayısıyla pH ile yakından ilgilidir. Vücuttaki çoğu enzimlerin en etkin olduğu pH aralığı 6 ile 8 arasıdır. Bu nedenle, laboratuvarda yapılan enzim etkinliği çalışmalarında genellikle bu aralığa tamponlanmış ortamlar kullanılır.

pH kontrolü endüstriyel işlemlerde de oldukça önemlidir. Örneğin, bira üretiminin birinci basamağı olan biralık arpa maltında, proteaz ve peptidaz enzimlerinin arpadaki proteinleri hidrolizleyebilmeleri için çözelti pH sı 5,0-5,2 arasında olmalıdır. pH eşelini bulan Soren Sorensen bira sanayiinde çalışan bir araştırmacı idi.

Tampon çözeltilerin çözünürük/çökme işlemlerindeki önemini Bölüm 18 de ele alacağız.



▲ Bir bira üretim uzmanı maltın sıcaklığını ve pH sını kontrol ediyor.

17-2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Sizden pH daki artışa en iyi direnç gösterecek ve pH değeri 4 e yakın bir tampon hazırlamanız isteniyor. Bunun için, aşağıdaki asit-eşlenik baz çiftlerinden birini seçebilir ve asit - eşlenik baz oranı 1:1; 2:1 veya 1:2 olacak şekilde karıştırabilirsiniz: Asetik asit - asetat, $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$; amonyum iyonu - amonyak, $K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$; ya da benzoik asit - benzoat, $K_a = 6{,}3 \times 10^{-5}$. Hangi çift en iyi tamponu oluşturur?

◀ Biyolojik tamponların en önemlilerinden ikisi, fosfat ve bikarbonat tampon sistemleridir. Hücrede proteinler ve nükleotitler de tampon ödevi görürler.

17-3 Asit-Baz İndikatörleri

Asit-baz indikatörü, ilave edildiği çözeltilerin pH sına bağlı olarak renk değiştiren bir maddedir. Bu ve önceki bölümlerde asit-baz indikatörleri-

nin kullanılmalarına ilişkin birkaç fotoğraf gösterilmişti ve indikatör seçimi, çözeltinin ne kadar asidik ya da bazik olduğuna bağlıydı. Bu kesimde, asit-baz indikatörlerinin nasıl çalıştığını ve pH ölçmeleri için uygun indikatörlerin nasıl seçileceğini inceleyeceğiz.

Asit-baz indikatörleri iki yapıda bulunur: (1) HIn simgesiyle gösterilen ve bir rengi olan zayıf asit ve (2) In^- olarak gösterilen ve daha farklı bir rengi olan eşlenik bazıdır. Bir çözeltiye küçük bir miktar indikatör eklendiğinde, indikatör çözeltinin pH değerine etki etmez. Buna karşın, indikatörün iyonlaşma dengesi çözeltide oluşan $[H_3O^+]$ tarafından etkilenir.

$$\underset{\text{Asit rengi}}{HIn} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{Baz rengi}}{In^-}$$

Le Châtelier ilkesinden, bir çözeltideki $[H_3O^+]$ derişiminin *artmasının* dengeyi sola kaydıracağını, böylece HIn oranının artacağını ve asit renginin görüleceğini anlayabiliriz. Bu çözeltide $[H_3O^+]$ derişiminin *azalması* ise dengeyi sağa kaydırır. Böylece In^- oranı artar ve baz rengi oluşur. Çözeltinin rengi, asit ve bazın bağıl oranlarına bağlıdır. Çözeltinin pH değeri, bağıl oranları ve pK_a sı, eşitlik (17.2) ye benzer bir şekilde, şöyle ilişkilendirilebilir:

$$pH = pK_{HIn} + \log\frac{[In^-]}{[HIn]} \qquad \textbf{(17.4)}$$

▶ Az sayıda da olsa bazı indikatörler asidik ortamda renksizdirler.

Genel olarak, bir indikatörün % 90 ya da daha fazlası HIn yapısındaysa, çözelti indikatörün asit rengini alır. % 90 ya da daha fazlası In^- şeklinde ise, çözelti bu kez indikatörün baz (anyon) rengini alır. HIn ve In^- derişimleri yaklaşık olarak eşit ise, indikatör bir yapıdan diğerine değişim halindedir ve bir ara renk gözlenir. Tam bir renk değişimi ancak yaklaşık 2 *pH birimi* aralığının üzerindeki pH değişimlerinde gözlenir. Bu aralığın ortası $pH = pK_{HIn}$ dolayındadır. Bazı asit-baz indikatörlerinin renkleri ve pH aralıkları Şekil 17-8 de verilmiştir. Çizelge 17.1 de ise indikatörler ile ilgili anlatılanların özeti sunulmakta ve aşağıda uygulamaya ilişkin bir örnek gösterilmektedir.

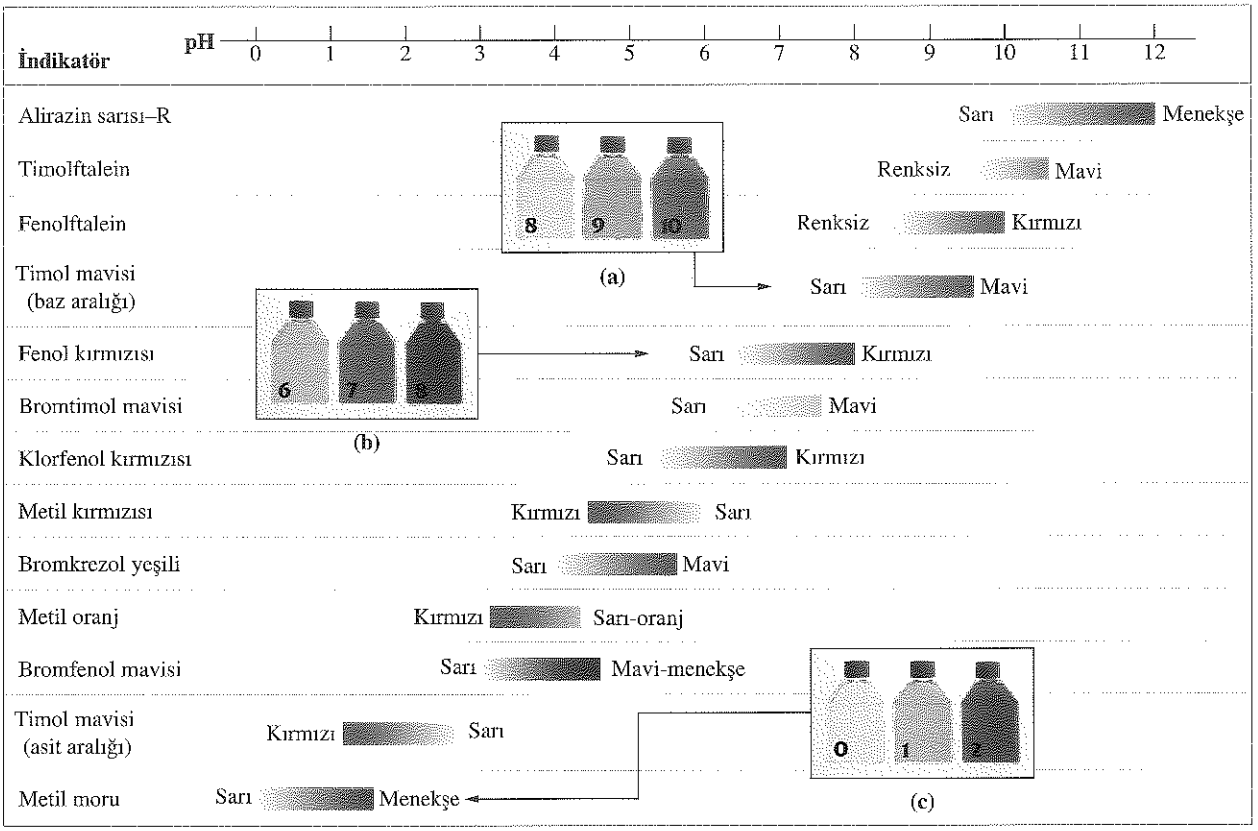
Bromtimol mavisi, $pK_{HIn} = 7{,}1$

$pH < 6{,}1$ (sarı) | $pH \approx 7{,}1$ (yeşil) | $pH > 8{,}1$ (mavi)

Asit-baz indikatörü genelde çözelti halinde hazırlanır (su, etanol ya da bir başka çözücü içinde). Asit-baz titrasyonlarında, titre edilecek olan çözeltiye, titrasyona başlamadan önce, birkaç damla indikatör çözeltisi damlatılır. Diğer uygulamalarda, gözenekli bir turnusol kağıdına indikatör çözeltisi emdirilir ve kurutulduktan sonra pH testi için kullanılır. Bu kağıt pH testi yapılan çözetiye değdirilirse, çözeltinin pH sına göre bir renk alır. Bu kâğıda genellikle *pH kağıdı* adı verilir.

ÇİZELGE 17.1 pH ve Asit–Baz İndikatörlerinin Renkleri

Asit Rengi	Ara Renk	Baz Rengi
$[In^-]/[HIn] < 0{,}10$	$[In^-]/[HIn] \approx 1$	$[In^-]/[HIn] > 10$
$pH < pK_{HIn} + \log 0{,}10$	$pH \approx pK_{HIn} + \log 1$	$pH > pK_{HIn} + \log 10$
$pH < pK_{HIn} - 1$	$pH \approx pK_{HIn}$	$pH > pK_{HIn} + 1$



▲ ŞEKİL 17-8

Bazı yaygın asit-baz indikatörleri ve renk değiştirdikleri pH değerleri

Şekilde görülen indikatörler ve renk değiştirdikleri pH değerleri (**a**) timol mavisi (pH 8-10), (**b**) fenol kırmızısı (pH 6-8), (**c**) metil moru (pH 0-2).

17-3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

(1) Bir indikatörün kendisi de zayıf bir asit ya da baz olduğu halde, bir çözeltiye ilave edildiğinde, niçin denge durumunu değiştirmez?

(2) 10 mL seyreltik NaCl(suda) çözeltisine birkaç damla fenol kırmızısı indikatörü damlatılıyor. Aşağıdaki her bir işlem sonunda çözelti hangi rengi alacaktır? (**a**) Çözeltiye önce 10 damla 1,0 M HCl(suda) ilave ediliyor. (**b**) Sonra (**a**) daki çözeltiye 15 damla1,0 M $NaCH_3COO$(suda) ilave ediliyor. (**c**) Ardından (**b**) deki çözeltiye bir damla 1,0 M KOH(suda) ekleniyor. (**d**) (**c**) deki çözeltiye 10 damla daha 1,0 M KOH(suda) ilave ediliyor.

Uygulamalar

Yaklaşık pH tayinlerine gereksinim duyulduğunda, asit-baz indikatörleri oldukça kullanışlıdır. Örneğin, toprağın yaklaşık pH sının belirlenmesinde kullanılan toprak testi kitlerinde bu indikatörler kulanılır. Bol yağış alan ve bitki örtüsü fazla olan bölgelerde toprak genellikle asidik, kurak bölgelerde ise genellikle baziktir. Bununla birlikte, pH yerel koşullara bağlı olarak önemli derecede değişebilir. Belli bir ürün için toprak fazla asidikse, bir miktar sönmüş kireç [$Ca(OH)_2$] eklenerek pH değeri yükseltilebilir. Toprağın pH sını düşürmek için ise toprağa organik maddeler katılabilir.

Yüzme havuzlarında kullanılan klorlama maddeleri, pH değeri yaklaşık 7,4 olduğunda en etkindir. Bu pH değerinde yosun oluşumu önlenir ve havuz tesisatlarındaki korozyon en aza iner. Yüzme havuzu sularının istenen pH da olup olmadığının anlaşılabilmesi için genellikle fenol kırmızısı indikatörü (bakınız Şekil 17-8) kullanılır. Eğer havuz suyunun klorlanmasında $Cl_2(g)$ kullanılırsa, Cl_2'nin H_2O ile, H_2O: $Cl_2 + 2\ H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- + HOCl$



▲ Yüzme havuzu suyunun klor içeriğinin ve pH sının ölçülmesi.

şeklinde tepkime vermesinden dolayı ortam asidik olur. Bu durumda havuza, pH yı yükseltmek için, sodyum karbonat gibi bazik bir bileşik eklenir. Diğer bir klorlama bileşiği, $Cl_2(g)$ nin *aşırı* NaOH(suda) ile, NaOH(suda): $Cl_2 + 2\,OH^- \longrightarrow Cl^- + OCl^- + H_2O$ şeklinde tepkimesinden elde edilen sodyum hipoklorittir [NaOCl(suda)]. NaOH in aşırısı havuz suyunun pH sını yükseltir. Bu durumda pH, havuza HCl ya da H_2SO_4 gibi bir asit eklenerek ayarlanır.

17-4 Nötürleşme Tepkimeleri ve Titrasyon Eğrileri

Titrasyon tepkimelerinin stokiyometrisini incelerken (Kesim 5-7) öğrendiğimiz üzere, bir nötürleşme tepkimesinin **eşdeğerlik noktası,** *hem* asit *hem de* bazın tükendiği, yani *hiç birinin* aşırısının kalmadığı noktadır.

Bir titrasyonda, nötürleştirilecek çözeltilerden biri, örneğin, asit çözeltisi, bir erlene veya bir behere konur ve üzerine birkaç damla asit-baz indikatörü çözeltisi eklenir. Titrasyonda kullanılan diğer çözelti (baz), bir büretе doldurulur ve bu çözelti **titrant** olarak adlandırılır. Titrant, asit çözeltisine, başlangıçta hızla ve sonra eşdeğerlik noktasına yaklaştıkça damla damla eklenir (Şekil 5-17). Eşdeğerlik noktası asit-baz indikatörünün renk değiştirmesiyle belirlenir. Bir titrasyonda indikatörün renk değiştirdiği noktaya indikatörün **dönüm noktası** adı verilir. İndikatörün dönüm noktası, nötürleşmenin eşdeğerlik noktası ile çakışmalıdır. Yani, indikatörün dönüm noktası nötürleşmenin eşdeğerlik noktasının yakınında ise, dönüm noktasındaki renk değişmesi eşdeğerlik noktasına ulaşıldığının bir işareti olacaktır. Arzu edilen bu dönüm ve eşdeğerlik noktası çakışması, pH renk değiştirme aralığı eşdeğerlik noktasını kapsayan bir indikatörün kullanılmasıyla sağlanır.

pH ya karşı, titrant (büretteki çözelti) hacmi alınarak çizilen grafiğe **titrasyon eğrisi** denir. Titrasyon eğrileri, titrasyon sırasında değişen pH nın bir pH-metre ile ölçülmesi ve elde edilen verilerin bir kaydediciyle grafiğe geçirilmesiyle kolayca oluşturulabilir. Bu kesimde, titrasyon süresince bazı noktalardaki pH ların nasıl hesaplandığını göreceğiz. Bu hesaplamalar, bu ve önceki bölümde gördüğümüz asit-baz dengelerinin gözden geçirilmesi şeklinde olacaktır.

Milimol

Genel olarak titrasyonlarda, büretten akıtılan çözeltinin hacmi 50 mL den daha azdır (çoğu kez 20-25 mL dolayında). Aynı şekilde, titrasyon için kullanılan çözeltinin molaritesi genellikle 1 M dan daha küçüktür. Bu durumda büretten akıtılan çözeltideki OH^- (ya da H_3O^+) iyonunun miktarı bir molün bir kaç binde biri, örneğin, $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol kadardır. Bu nedenle, mol yerine milimol birimini kullanmak daha kolaydır. **Milimol** için **mmol** simgesi kullanılır ve mmol bir molün binde biri, yani 10^{-3} mol demektir.

Bölüm 4 ten molaritenin litre başına mol sayısı olarak tanımlandığını hatırlayınız. Burada molariteyi, mol birimini milimole ve litreyi de mililitreye dönüştürerek yeniden tanımlayabiliriz:

$$M = \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{\text{mol}/1000}{\text{L}/1000} = \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$

Böylece, Bölüm 4 te verilen "çözünenin miktarı, molarite ile çözelti hacminin çarpımıdır ifadesi" (sayfa 126) ya mol/L × L = mol ya da mmol/mL × mL = mmol şeklinde yazılabilir.

Kuvvetli Bir Asidin Kuvvetli Bir Baz ile Titrasyonu

Küçük bir erlen veya behere 25,00 mL 0,100 M HCl (kuvvetli asit) koyduğumuzu ve bu çözeltiye bir büretten 0,100 M NaOH (kuvvetli baz) ek-

lediğimizi düşünelim. Titrasyonun farklı noktalarında erlendeki toplam çözeltinin pH değerlerini hesaplayabilir ve bu pH değerlerini eklenen NaOH hacmine karşı grafiğe geçirebiliriz. Bu titrasyon eğrisinden eşdeğerlik noktası pH sını saptayabilir ve titrasyon için uygun bir indikatör seçebiliriz. Bununla ilgili olarak Örnek 17-7 de bazı hesaplamalar gösterilmiştir.

ÖRNEK 17-7 Bir Titrasyon Eğrisinde Hesaplama Noktaları: Kuvvetli Asidin Kuvvetli Bazla Titrasyonu

25,00 mL 0,100 M HCl çözeltisinin 0,100 M NaOH çözeltisiyle titrasyonunda, aşağıda belirtilen noktalarda pH nedir?

(a) NaOH eklenmeden önce (*başlangıç pH sı*).

(b) 24,00 mL 0,100 M NaOH eklendikten sonra (*eşdeğerlik noktası öncesi*).

(c) 25,00 mL 0,100 M NaOH eklendikten sonra (*eşdeğerlik noktasında*).

(d) 26,00 mL 0,100 M NaOH eklendikten sonra (*eşdeğerlik noktası sonrası*).

Analiz

(a) dan (d) ye kadar olan kısımlar titrasyonun dört farklı aşamasına karşılık gelir. (a) kısmında, titrasyon başlamadan önce HCl çözeltisinin başlangıç pH sını hesaplarız. (b) kısmında asidin çoğu (fakat tamamı değil) nötürleştirilmiştir. (c) kısmında asidin tümü nötürleşmiştir ki, bu nokta eşdeğerlik noktasına karşılık gelir. (d) kısmında eşdeğerlik noktasını geçtik ve artık elimizde tepkimeye girmemiş kuvvetli baz içeren bir çözelti vardır.

Çözüm

Önce titrasyon eşitliğinin iyonik ve net iyonik eşitliklelerini yazalım:

İyonik tepkime: $H_3O^+(suda) + Cl^-(suda) + Na^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow Na^+(suda) + Cl^-(suda) + 2\,H_2O(s)$

Net iyonik tepkime: $H_3O^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow 2\,H_2O(s)$

(a) NaOH eklenmeden önce yalnızca 0,100 M HCl ile ilgileniyoruz. Bu çözeltide $[H_3O^+] = 0{,}100$ M ve pH = 1,00 dir.

(b) Titre edilecek H_3O^+ iyonunun milimol sayısı şöyle hesaplanır:

$$25{,}00\text{ mL} \times \frac{0{,}100\text{ mmol } H_3O^+}{1\text{ mL}} = 2{,}50\text{ mmol } H_3O^+$$

24,00 mL 0,100 M NaOH te bulunan OH^- iyonunun milimol sayısı

$$24{,}00\text{ mL} \times \frac{0{,}100\text{ mmol}}{1\text{ mL}} = 2{,}40\text{ mmol } OH^-$$

Şimdi nötürleşme tepkimesinin net iyonik eşitliğini alıştığımız biçimde yazabiliriz:

	H_3O^+	+	OH^-	$\longrightarrow$	$2\,H_2O$
başlangıçta bulunan:	2,50 mmol		—		
eklenen:			2,40 mmol		
değişmeler:	−2,40 mmol		−2,40 mmol		
tepkime sonunda:	0,10 mmol		≈0		

Şu anda 49,00 mL çözelti (25,00 mL asit + 24,00 mL eklenen baz) içinde 0,10 mmol H_3O^+ bulunmaktadır.

$$[H_3O^+] = \frac{0{,}10\text{ mmol } H_3O^+}{49{,}00\text{ mL}} = 2{,}0 \times 10^{-3}\text{ M}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2{,}0 \times 10^{-3}) = 2{,}70$$

(c) Eşdeğerlik noktası HCl nin NaOH ile tamamen nötürleştiği ve hiç NaOH aşırısının olmadığı noktadır. Nötürleşme tepkimesi için yazılan iyonik eşitlikten görülebileceği gibi, eşdeğerlik noktasındaki çözelti NaCl(suda) dan başka bir şey değildir. Kesim 17-7 de öğrendiğimiz gibi, ne Na^+ ne de Cl^- suda hidroliz olur ve dolayısıyla pH=7,00 dir.

(devam ediyor)

(d) Eşdeğerlik noktası sonrasında çözeltinin pH sını bulmak için (b) deki yöntemi kullanabiliriz. Ancak bu durumda OH^- fazladır. Eklenen OH^- miktarı, 26,00 *mL* × 0,100 mmol/mL = 2,60 mmol olacaktır.

	H_3O^+	+	OH^-	⟶	$2\,H_2O$
başlangıçta bulunan:	2,50 mmol		—		
eklenen:			2,60 mmol		
değişmeler:	−2,50 mmol		−2,50 mmol		
tepkime sonrası:	≈0		0,10 mmol		

51,00 mL çözelti (25,00 mL asit + 26,00 mL eklenen baz) içinde 0,10 mmol aşırı NaOH vardır. Bu çözeltideki OH^- derişimi şöyle hesaplarız:

$$[OH^-] = \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ OH^-}{51{,}00\ \text{mL}} = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

$$\text{pOH} = -\log(2{,}0 \times 10^{-3}) = 2{,}70 \qquad \text{pH} = 14{,}00 - 2{,}70 = 11{,}30$$

Değerlendirme

Kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonlarında pH daki değişmeler birdenbire olur ve çoğunlukla tam eşdeğerlik noktasından hemen önce ve sonra meydane gelir. Bir kuvvetli asit - kuvvetli baz titrasyonu için eşdeğerlik noktasındaki pH, 7 ye eşittir.

ALIŞTIRMA A: 25,00 mL 0,150 M HCl nin 0,250 M NaOH ile titrasyonunda (**a**) başlangıç pH sını; (**b**) nötürleşmenin %50,0 tamamlanmasından sonraki pH yı; (**c**) nötürleşmenin %100,0 tamamlanmasından sonraki pH yı; (**d**) eşdeğerlik noktadan sonra 1 mL daha NaOH eklendiğinde pH yı hesaplayınız.

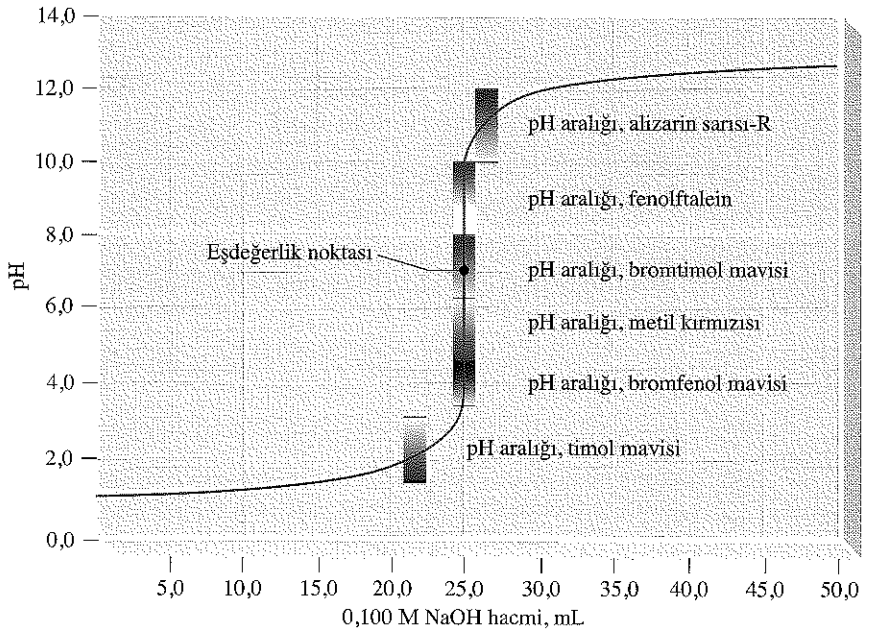
ALIŞTIRMA B: 50,00 mL 0,00812 M $Ba(OH)_2$ in 0,0250 M HCl ile titrasyonunda (**a**) başlangıç pH sını; (**b**) nötürleşmenin %50,0 tamamlanmasından sonraki pH yı; (**c**) nötürleşmenin %100,0 tamamlanmasından sonraki pH yı hesaplayınız.

Titrasyon Verileri

mL NaOH(suda)	pH
0,00	1,00
10,00	1,37
20,00	1,95
22,00	2,19
24,00	2,70
25,00	7,00
26,00	11,30
28,00	11,75
30,00	11,96
40,00	12,36
50,00	12,52

Şekil 17-9 da HCl-NaOH titrasyonunun hacime karşı pH verileri ve titrasyon eğrisi verilmiştir. Bu şekilden *bir kuvvetli asidin kuvvetli baz ile* titrasyon eğrisinin önemli özelliklerini görebiliriz.

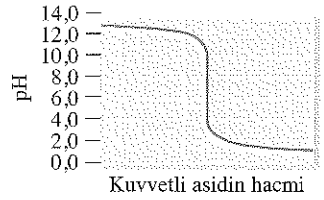
- Titrasyonun başlangıcında pH değeri küçüktür.
- Eşdeğerlik noktasının hemen öncesine kadar pH değişmesi yavaş olur.



▶ ŞEKİL 17-9
Kuvvetli bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyon eğrisi (25,00 mL 0,100 M HCl nin 0,100 M NaOH ile)
Bu titrasyon için, renk değişimi titrasyon eğrisinin dik bölgesine rastlayan bütün indikatörler uygundur. Timol mavisi çok erken renk değiştirirken, alizarin sarısı-R çok geç renk değiştirir.

- Eşdeğerlik noktasında pH aniden hızla yükselir. Bu yükselme, örneğin 0,10 mL (2 damla) baz eklenmesiyle 6 pH birimi kadar olabilir.
- Eşdeğerlik noktasından sonra pH yükselmesi yine yavaş olur.
- Bu titrasyon için renk değişimi pH = 4 – 10 aralığına düşen herhangi bir asit-baz indikatörü uygundur.

Kuvvetli bazın kuvvetli asit ile titrasyonunda titrasyon eğrisini, titrant hacmine karşı (kuvvetli asit) pOH değerlerini grafiğe geçirerek hemen hemen Şekil 17-9 daki ile aynı şekilde elde edebiliriz. Bu durumda, pH yerine pOH kullanılarak yukarıdaki örnek için yapılanlara benzer ifadeleri sıralayabiliriz. Başka bir seçenek olarak, eğer pH titrant (asit) hacmine karşı grafiğe geçirilseydi, titrasyon eğrisi Şekil 17-10 da gösterildiği gibi olurdu: Bu da Şekil 17-9 un tersidir.



▲ ŞEKİL 17-10
Kuvvetli bir bazın kuvvetli bir asit ile titrasyon eğrisi

Zayıf Asidin Kuvvetli Baz ile Titrasyonu

Zayıf asidin kuvvetli bazla titrasyonu ile kuvvetli asidin kuvvetli bazla titrasyonu arasında birçok önemli fark vardır. Ancak bu iki titrasyonu karşılaştırdığımızda bir özelliğin *değişmediğini* görürüz.

Aynı molaritedeki asit çözeltilerinin eşit hacimlerinin titrasyonunda, eşdeğerlik noktasına ulaşmak için gereken bazın hacmi, asidin kuvvetine bağlı değildir.

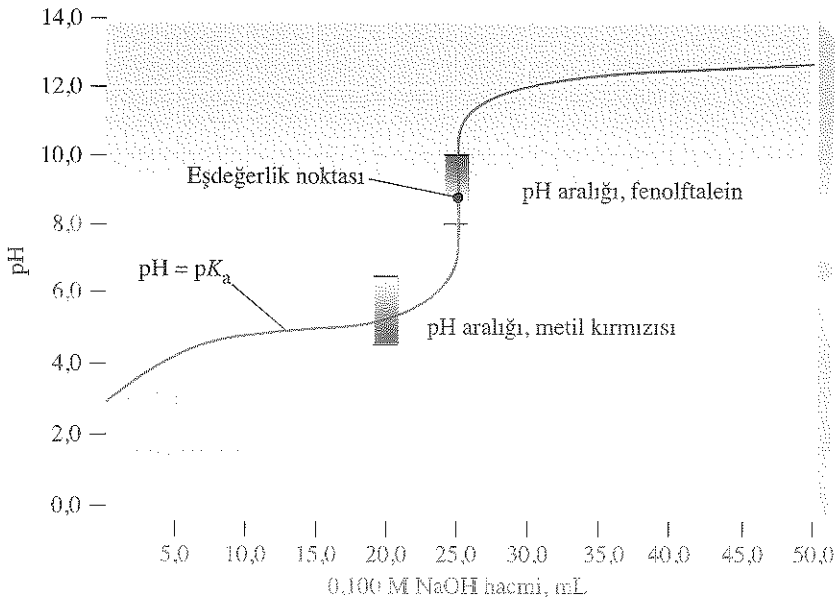
Örneğin, CH_3COOH gibi zayıf bir asidin nötürleşmesini, CH_3COOH moleküllerindeki protonların doğrudan OH^- iyonlarına aktarılması gibi düşünebiliriz. Oysa kuvvetli asidin nötürleştirilmesinde protonlar H_3O^+ iyonundan aktarılır. Ancak her iki durumda da asit ve baz 1:1 mol oranında tepkimeye girer.

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow H_2O + CH_3COO^-$$
$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + H_2O$$

Zayıf asidin kuvvetli baz ile titrasyonu için yapılan hesaplamalar iki kısıma ayrılabilir; stokiyometrik kısım ve zayıf asidin kısmi iyonlaşmasını dikkate alan denge kısmı. Hesaplama yöntemi ise, bir tampon çözeltiye kuvvetli bir baz eklemeye benzer. Örnek 17-8 ve Şekil 17-11 de, 25,00 mL 0,100 M CH_3COOH in 0,100 M NaOH ile titrasyonu incelenmiştir.

Titrasyon Verileri

mL NaOH(suda	pH
0,00	2,89
5,00	4,14
10,00	4,57
12,50	4,74
15,00	4,92
20,00	5,35
24,00	6,12
25,00	8,72
26,00	11,30
30,00	11,96
40,00	12,36
50,00	12,52



◀ ŞEKİL 17-11
Zayıf bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyon eğrisi. 0,100 M NaOH ile 25,00 mL 0,100 M CH_3COOH in titrasyonu
Bu titrasyon için fenolfalein uygun bir indikatördür; fakat metil kırmızısı değildir. Asidin tam yarısı nötürleştiğinde, $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ ve $pH = pK_a = 4,74$ tür.

ÖRNEK 17-8 Titrasyon Eğrisinde Hesaplama Noktaları: Zayıf Asidin Kuvvetli Bazla Titrasyonu

25, 00 mL 0,100 M CH_3COOH in 0,100 M NaOH ile titrasyonunda aşağıdaki noktalarda pH nedir?

(a) NaOH eklenmeden önce *(başlangıç pH sı)*

(b) 10,00 mL 0,100 M NaOH eklendikten sonra *(eşdeğerlik noktası öncesi)*

(c) 12,50 mL 0,100 M NaOH eklendikten sonra *(yarı nötürleşme noktası)*

(d) 25,00 mL 0,100 M NaOH eklendikten sonra *(eşdeğerlik noktası)*

(e) 26,00 mL 0,100 M NaOH eklendikten sonra *(eşdeğerlik noktası sonrası)*

Analiz

Zayıf asitler ve kuvvetli bazlar ya da zayıf bazlar ve kuvvetli asitler arasındaki titrasyonlar dört ilginç nokta içerir. Birinci nokta, başlangıç pH sı olup, bu pH zayıf asit veya zayıf baz çözeltilerinin tek başına bulundukları durumlardaki hesaplamaya benzer şekilde hesaplanır. İkinci nokta tampon bölgesi; üçüncü nokta hidroliz bölgesi ve dördüncü nokta eşdeğerlik noktası sonrasıdır.

Çözüm

(a) Başlangıçtaki $[H_3O^+]$, Örnek 17-6 (sayfa 712) da hesaplandığı şekilde hesaplanır. $pH = -\log(1{,}3 \times 10^{-3}) = 2{,}89$.

(b) Nötürleştirilmesi gereken CH_3COOH in mmol sayısı,

$$25{,}00\ \text{mL} \times \frac{0{,}100\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}} = 2{,}50\ \text{mmol}\ CH_3COOH$$

dir. Titrasyonun bu noktasında eklenen OH^- iyonunun milimol sayısı

$$10{,}00\ \text{mL} \times \frac{0{,}100\ \text{mmol}\ OH^-}{1\ \text{mL}} = 1{,}00\ \text{mmol}\ OH^-$$

dir. Toplam çözelti hacmi = 25,00 mL başlangıçtaki asit + 10,00 mL eklenen baz = 35,00 mL. Bunu aşağıdaki düzende ilgili yerlere yazarız.

Stokiyometrik Hesaplama:

	CH_3COOH	+ OH^-	$\longrightarrow$ CH_3COO^-	+ H_2O
başlangıçta varolan:	2,50 mmol	—	—	
eklenen:		1,00 mmol		
değişimler:	−1,00 mmol	−1,00 mmol	+1,00 mmol	
tepkime sonu:				
mmol:	1,50 mmol		1,00 mmol	
derişimler:	1,50 mmol/35,00 mL	≈0	1,00 mmol/35,00 mL	
	0,0429 M		0,0286 M	

Denge Hesaplaması: En kestirme yaklaşım, asetik asit – sodyum asetat çözeltisinin bir tampon çözelti olduğunu anlamak ve bu tampon çözeltinin pH sını Henderson-Hasselbalch eşitliği ile hesaplamaktır. Bu eşitliğin burada kullanılabilmesinin haklı iki nedeni vardır: (1) $[CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = 0{,}0286 / 0{,}0429 = 0{,}667$ oranı (sayfa 754 te verilen, bu değerin 0,10 ile 10 arasında olması koşulu sağlandı; sayfa 754) ve (2) $[CH_3COO^-]$ ve $[HC_2H_3O_2]$ değerlerinin K_a $(1{,}8 \times 10^{-5})$ değerinden, sıra ile, $1{,}6 \times 10^3$ ve $2{,}4 \times 10^3$ kat daha büyük olması (sayfa 715 te verilen, bu değerin 100 den büyük olması koşulu sağlandı). Böylece;

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 4{,}74 + \log\frac{0{,}0286}{0{,}0429} = 4{,}74 - 0{,}18 = 4{,}56$$

CH_3COO^- ve CH_3COOH in milimol sayılarını, molariteye çevirmeden, basitçe Henderson-Hasselbalch eşitliğinde yerine koyarak, pH değerini kolayca hesaplayabiliriz.

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$= 4{,}74 + \log\frac{1{,}00\ \text{mmol}/V}{1{,}50\ \text{mmol}/V} = 4{,}74 - 0{,}18 = 4{,}56$$

(c) 12,50 mL 0,100 M NaOH eklendiği zaman $12,50 \times 0,100 = 1,25$ mmol OH^- eklenmiş demektir. Aşağıda göreceğimiz gibi, bu 1,25 mmol baz, asidin *tam yarısını* nötürleştirmek için yeterlidir.

	CH_3COOH	+ OH^-	$\longrightarrow$ CH_3COO^-	+ H_2O
başlangıçta varolan:	2,50 mmol	—	—	
eklenen:		1,25 mmol		
değişmeler:	−1,25 mmol	−1,25 mmol	+1,25 mmol	
tepkime sonrası:	1,25 mmol		1,25 mmol	

Tekrar Henderson-Hasselbalch eşitliğini uygulayarak,

$$pH = pK_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$= 4,74 + \log\frac{1,25 \text{ mmol}/V}{1,25 \text{ mmol}/V} = 4,74 + \log 1 = 4,74$$

elde edilir.

(d) Eşdeğerlik noktasında nötürleşme tamamlanmıştır ve 50,00 mL çözeltide 2,50 mmol $NaCH_3COO$, oluşmuştur. Bu durumda $NaCH_3COO$ derişimi, 0,0500 M olur. Şimdi, sorulacak olan soru "0,0500 M $NaCH_3COO$ çözeltisinin pH sı nedir?" şeklindedir. Bu soruya yanıt verebilmek için CH_3COO^- iyonunun hidroliz olduğunu (ve Na^+ iyonunun olmadığını) düşünmeliyiz. Hidroliz tepkimesi ve K_b aşağıda verilmiştir.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$K_b = \frac{K_{su}}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Örnek 16-13 teki (sayfa 726) hidroliz hesaplamalarında kullanılan yol ile aşağıdaki eşitliği elde ederiz. Burada $x = [OH^-]$ ve $x << 0,0500$ dir.

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x \cdot x}{0,0500 - x} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$x^2 = 2,8 \times 10^{-11} \qquad x = [OH^-] = 5,3 \times 10^{-6}\,M$$

$$pOH = -\log(5,3 \times 10^{-6}) = 5,28$$

$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 5,28 = 8,72$$

(e) Eklenen OH^- miktarı 26,00 mL × 0,100 mmol/mL = 2,60 mmol dür. Çözelti hacmi, 25,00 mL asit + 26,00 mL baz = 51,00 mL dir. 2,60 mmol OH^-, 2,50 mmol asidi nötürleştirir ve 0,10 mmol OH^- artar. Eşdeğerlik noktasından sonra, çözeltinin pH sı artan kuvvetli baz tarafından belirlenir.

$$[OH^-] = \frac{0,10 \text{ mmol } OH^-}{51,00 \text{ mL}} = 2,0 \times 10^{-3}\,M$$

$$pOH = -\log(2,0 \times 10^{-3}) = 2,70 \qquad pH = 14,00 - 2,70 = 11,30$$

Değerlendirme

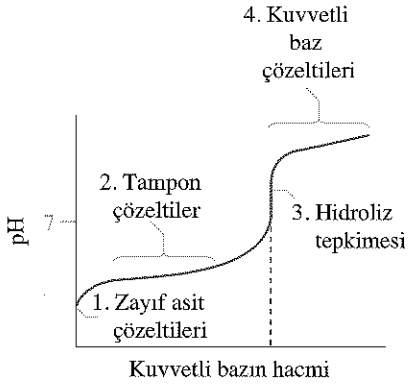
Bu örnekte eşdeğerlik noktasındaki pH, kuvvetli asit - kuvvetli baz probleminde olduğu gibi 7 *değildir*. Bu sonucu bir hesaplama yapmadan da tahmin edebilirdik. Eşdeğerlik noktasında çözeltideki başlıca tür, bir zayıf asidin (CH_3COOH) eşlenik bazı olan CH_3COO^- iyonudur. Zayıfın eşleniğinin yine zayıf olduğunu hatırlayarak, CH_3COO^- iyonunun zayıf baz olduğu ve böylece eşdeğerlik noktadaki pH nın 7 den daha büyük olması gerektiği sonucuna varabiliriz

ALIŞTIRMA A: 20,00 mL 0,150 M HF çözeltisi 0,250 M NaOH ile titre ediliyor. **(a)** Başlangıçtaki pH değerini ve nötürleşmenin **(b)** %25,0; **(c)** %50,0; **(d)** % 100,0 tamamlandığı durumdaki pH yı hesaplayınız. (*İpucu:* Başlangıçta ve diğer durumlarda nötürleşmeden kalan HF miktarı ne kadardır?)

ALIŞTIRMA B: 50,00 mL 0,106 M NH_3 ın 0,225 M HCl ile titrasyonu için, **(a)** başlangıçtaki pH değerini ve nötürleşmenin **(b)** %25,0; **(c)** %50,0; **(d)** % 100,0 tamamlandığı durumdaki pH yı hesaplayınız.

▶ ŞEKİL 17-12
Zayıf bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyonu için titrasyon eğrisinin oluşturulması
Bu grafiği oluşturmak için gerekli olan (ve Örnek 17-8 de gösterilen) hesaplamalar *dört* aşamada yapılabilir.

1. Saf zayıf asidin pH sı (başlangıç pH sı)
2. Zayıf asit ile tuzundan oluşmuş tamponun pH sı (eşdeğerlik noktası öncesinde geniş bir aralık)
3. Hidrolize uğrayan bir tuz çözeltisinin pH sı (eşdeğerlik noktası)
4. Kuvvetli bazın pH sı (eşdeğerlik noktası sonrası geniş bir aralık)



Aşağıda kuvvetli bir baz ile titre edilen zayıf bir asit için elde edilen titrasyon eğrisinin önemli özellikleri verilmiştir (Şekil 17-11).

- Başlangıç pH sı kuvvetli asit titrasyonunda görülen başlangıç pH sından daha yüksektir (daha az asidiktir, çünkü zayıf asit kısmen iyonlaşır).
- Titrasyonun başlangıcında pH da biraz keskin bir artış görülür. [Zayıf asidin nötürleşmesi ile oluşan anyon ortak iyondur (A^-) ve asidin daha fazla iyonlaşmasını engeller.]
- Eşdeğerlik noktası öncesinde, titrasyon eğrisinin uzun bir bölümünde, pH sadece yavaş yavaş artar. (Çünkü eğrinin bu bölümlerine karşılık gelen çözeltiler tampon çözeltilerdir.)
- Yarı nötürleşme noktasında $[HA] = [A^-]$ olacağı için $pH = pK_a$ dır.
- Eşdeğerlik noktasında $pH > 7$ dir. (Çünkü zayıf asidin eşlenik bazı OH^- oluşturarak hidroliz olur.)
- Eşdeğerlik noktasından sonra titrasyon eğrisi, kuvvetli asit ile kuvvetli baz titrasyon eğrisinde olduğu gibidir. (Titrasyon eğrisinin bu bölgelerinde pH, tepkimeye girmemiş OH^- derişimi tarafından belirlenir.)
- Eşdeğerlik noktası dolayında titrasyon eğrisindeki dik yükselme göreceli dar bir pH (7-10) aralığında olur.
- Titrasyon için indikatör seçimi, kuvvetli asit-baz titrasyonlarına göre daha sınırlıdır. (pH 7 nin altında renk değişimi gösteren indikatörler kullanılamaz.)

Örnek 17-8 de açıklandığı ve Şekil 17-12 de gösterildiği gibi, bir zayıf asit-kuvvetli baz titrasyon eğrisi için gerekli hesaplamalar, titrasyon eğrisindeki bölgelere bağlı olarak dört farklı tiptedir. Zayıf asidin zayıf baz ile titrasyonu (ya da tersi) genellikle iyi sonuç vermez. Çünkü pH titrant hacmi değiştikçe tetrici olarak değişir ve bu nedenle eşdeğerlik noktasının yerini tam olarak belirlemek kolay değildir.

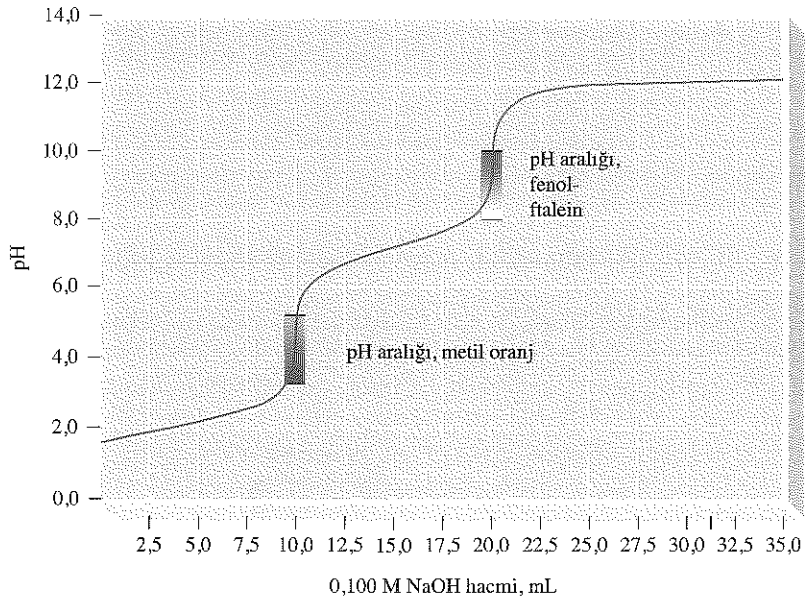
17-4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

1,00 L 0,50 M HCl(suda) çözeltisinin pH değerini *önemli derecede* yükseltmek için bu çözeltiye aşağıdakilerden hangisini ilave edersiniz? Neden? (**a**) 0,50 mol CH_3COOH; (**b**) 1,00 mol NaCl; (**c**) 0,60 mol $NaCH_3COO$; (**d**) 0,40 mol NaOH.

Çok Protonlu Zayıf Asidin Titrasyonu

Çok protonlu bir asidin aşamalı olarak iyonlaşdığının en büyük kanıtı, titrasyon eğrisi elde edildiğinde görülür. Genellikle, çok protonlu asitlerin titrasyonunda her asidik hidrojen için ayrı bir eşdeğerlik noktası görmeyi bekleriz. Buna göre H_3PO_4, NaOH(suda) ile titre edildiğinde üç eşdeğerlik noktası görmemiz gerekir. Forforik asidin sodyum hidroksit ile nö-

▶ Basamaklı iyonlaşma sabitlerinin (K_{a_1}, K_{a_2}, ...) büyüklükleri arasında önemli farklar (örneğin 103 veya daha fazla) varsa basamaklı nötürleşme gözlenir. Aksi halde birinci nötürleşme basamağı tamamlanmadan ikincisi başlar ve böyle devam eder.



▲ ŞEKİL 17-13
Çok protonlu zayıf bir asidin titrasyonu (10,0 mL 0,100 M H_3PO_4 in 0,100 M NaOH ile)
Birinci eşdeğerlik noktasına ulaşmak için 10,0 mL 0,100 M NaOH gerekir. İkinci eşdeğerlik noktasına ulaşmak için gereken 0,100 M NaOH ın hacmi de 10,0 mL dir. Üçüncü eşdeğerlik noktasının görüleceği yerde (30 mL) ani bir pH değişimi gözlenmez.

türleşmesinde, H_3PO_4 moleküllerinin hemen hemen tamamı önce NaH_2PO_4 tuzuna dönüşür. Sonra, NaH_2PO_4 ın tümü Na_2HPO_4 a ve nihayet Na_2HPO_4 da Na_3PO_4 a dönüşür.

10,0 mL 0,100 M H_3PO_4 ın 0,100 M NaOH ile titrasyonu Şekil 17-13 te gösterilmiştir. İlk iki eşdeğerlik noktasının, hacim ekseni üstünde eşit aralıklarla görüldüğüne (10,0 mL ve 20,0 mL de) dikkat ediniz. Her ne kadar üçüncü eşdeğerlik noktasının 30,0 mL hacimde olması beklenirse de bu titrasyonda bu nokta *gerçekleşmez*. Çünkü üçüncü eşdeğerlik noktasında şiddetle hidroliz olan Na_3PO_4 çözeltisinin pH sı 13 e yaklaşır. Bu değer, 0,100 M NaOH in suya eklenmesiyle ulaşılabilecek değerden daha yüksektir. Yani Na_3PO_4(suda), titrasyonda kullanılan NaOH(suda) kadar baziktir (Bu durum Kesim 17-5 te incelenecektir).

Şimdi bu titrasyonun birkaç ayrıntısını görelim. Bir mol H_3PO_4 çözeltisinde birinci eşdeğerlik noktasına ulaşmak için 1 mol NaOH gerekir. Birinci eşdeğerlik noktasında çözelti başlıca NaH_2PO_4(suda) içerir. Bu bir *asidik* çözeltidir, çünkü $H_2PO_4^-$ için $K_{a_2} > K_b$ dir ve H_3O^+ oluşturan tepkime, OH^- oluşturan tepkimeye üstün gelir.

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = 6{,}3 \times 10^{-8}$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- \qquad K_b = 1{,}4 \times 10^{-12}$$

Bu titrasyonda, birinci eşdeğerlik noktadaki pH, metil oranj indikatörünün kırmızıdan turuncuya dönen pH aralığına girer.

1 mol $H_2PO_4^-$ iyonunu 1 mol HPO_4^{2-} haline çevirebilmek için 1 mol NaOH e daha gereksinim vardır. H_3PO_4 in titrasyonundaki bu ikinci eşdeğerlik noktasında çözelti *baziktir*, çünkü HPO_4^{2-} için $K_b > K_{a_3}$ tür.

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_b = 1{,}6 \times 10^{-7}$$
$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a_3} = 4{,}2 \times 10^{-13}$$

Bu ikinci eşdeğerlik noktası için fenolftalein uygun bir indikatör olup, indikatörün rengi, renksizden açık pembeye dönüşür.

17-5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

HCl(suda) ile 1,2-etandiaminin ($NH_2CH_2CH_2NH_2$(suda)) titrasyon eğrisini çiziniz ve titrasyon eğrisindeki bütün önemli noktaları işaretleyiniz. 1,2-Etandiamin için $pK_{b_1} = 4{,}08$; $pK_{b_2} = 7{,}15$ dir.

17-5 Çok Protonlu Asit Tuzlarının Çözeltileri

Fosforik asidin kuvvetli bir baz ile nötürleşmesi olayını tartışırken, birinci eşdeğerlik noktasına biraz asidik bir çözeltide, ikinciye de hafif bazik bir çözeltide ulaşıldığını bulmuştuk. Üçüncü eşdeğerlik noktasına ise ancak kuvvetli bazik bir çözeltide ulaşılabileceğinin nedenini açıklamıştık. Bu üçüncü eşdeğerlik noktasındaki pH yı hesaplamak zor değildir. Bu nokta Na_3PO_4(suda) çözeltisine karşılık gelir ve bir baz olarak yalnızca PO_4^{3-} iyonu iyonlaşabilir (hidroliz olur).

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_b = K_{su}/K_{a_3} = 2{,}4 \times 10^{-2}$$

ÖRNEK 17-9 Çok Protonlu Bir Asidin Anyonunu (A^{n-}) İçeren Bir Çözeltinin pH Hesabı

Sodyum fosfat Na_3PO_4, duvarlardaki eski boyaların tekrar boyanmadan önce temizlenmesinde kullanılan bazı ürünlerin hazırlanmasında önemli bir katkı maddesidir. 0,025 M Na_3PO_4(suda) çözeltisinin pH değeri nedir?

Analiz

PO_4^{3-}, su ile tepkimeye girerek HPO_4^{2-} ve OH^- oluşturan bir zayıf baz olup, çözeltiyi bazik hale getirir. HPO_4^{2-} iyonunun ayrıca su ile tepkimeye girerek $H_2PO_4^-$ ve OH^- oluşturduğu tepkimeler gibi ilave tepkimeleri göz önüne almamıza gerek yoktur. Çünkü, sayfa 719 da tartışıldığı gibi, çözeltideki OH^- nin çoğu PO_4^{3-} ve H_2O arasındaki tepkimeden kaynaklanır. Ayrıca, PO_4^{3-} için K_b değeri yeteri kadar büyüktür ve bu nedenle alıştığımız basitleştirme yaklaşımı olan $0{,}025 - x \approx 0{,}025$ varsayımını bu kez *yapamayız*.

Çözüm

Alıştığımız biçimde aşağıdaki şemayı yazabiliriz:

	PO_4^{3-} +	H_2O ⇌	HPO_4^{2-} +	OH^-	$K_b = 2{,}4 \times 10^{-2}$
ilk derişimler:	0,025 M		—	—	
değişmeler:	$-x$ M		$+x$ M	$+x$ M	
denge derişimleri:	$(0{,}025 - x)$ M		x M	x M	

$$K_b = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{x \cdot x}{0{,}025 - x} = 2{,}4 \times 10^{-2}$$

İkinci derece denklem olan $x^2 + 0{,}024x - (0{,}025)(0{,}024) = 0$ çözülerek $x = [OH^-] = 0{,}015$ M bulunur.

Böylece

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(0{,}015) = 1{,}82$$

$$pH = 14{,}00 - 1{,}82 = 12{,}18$$

Değerlendirme

PO_4^{3-} zayıf bazının yarıdan çoğunun (yaklaşık %61) tepkimeye girdiğine dikkat ediniz. Problemin çözümünde, çözeltideki OH^- nin çoğunun PO_4^{3-} ile H_2O tepkimesinden kaynaklandığını varsaydık. Yani, HPO_4^{2-} ve H_2O arasında gerçekleşen sonraki tepkimenin OH^- derişimine önemli bir katkısı yoktur. Bu yaklaştırmanın geçerliliğini kontrol edebilir miyiz? Şüphesiz yapabiliriz. Sayfa 769 da şu tepkimeyi gördük:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_b = [H_2PO_4^-][OH^-]/[HPO_4^{2-}] = 1{,}6 \times 10^{-7}$$

$[H_2PO_4^-] \approx [OH^-] \approx 0{,}015$ M (yukarıdan) kullanarak $[H_2PO_4^-] \approx 1{,}6 \times 10^{-7}$ elde ederiz. HPO_4^{2-} ve H_2O arasındaki tepkimeyle oluşan $H_2PO_4^-$ miktarı (ve OH^-) öngörüldüğü gibi çok küçüktür. Yaklaştırmamız geçerlidir.

ALIŞTIRMA A: Çizelge 16.4 teki verileri kullanarak 1,0 M Na_2CO_3(suda) çözeltisinin pH sını hesaplayınız.

ALIŞTIRMA B: Çizelge 16.4 teki verileri kullanarak 0,500 M Na_2SO_3 çözeltisinin pH sını hesaplayınız.

NaH_2PO_4(suda) ve Na_2HPO_4(suda) çözeltilerinin pH larını hesaplamak, Na_3PO_4(suda) için olandan daha zordur. Çünkü $H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-} çözeltilerinde aynı anda gerçekleşen iki iyonlaşma dengesi göz önüne alınmalıdır: bir asit olarak iyonlaşma ve bir baz olarak iyonlaşma (hidroliz). Bu amfiprotik türlerde, çözelti derişimlerinin 0,10 M ve daha büyük olduğu durumlarda, pH değerlerinin çözelti derişimlerinden *bağımsız* olduğu görülmüştür. Bunların pH hesabı (Çizelge 16-4 ten alınan pK_a değerleri ile) aşağıdaki mavi yazılı ifadelerle verilmiştir. Bu ifadeler $H_2PO_4^-$(suda) ve HPO_4^{2-}(suda) çözeltilerine şöyle uygulanır:

$H_2PO_4^-$ için:
$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) = \frac{1}{2}(2{,}15 + 7{,}20) = 4{,}68 \qquad \textbf{(17.5)}$$

HPO_4^{2-} için:
$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_2} + pK_{a_3}) = \frac{1}{2}(7{,}20 + 12{,}38) = 9{,}79 \qquad \textbf{(17.6)}$$



17-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Eşitlik (17.5) ve (17.6) yı nasıl türetebilirsiniz?

Burada, Kesim 16-6 da (sayfa 721) verilen genel problem çözme yöntemini kullanmanın tam sırasıdır. M molaritede bir NaH_2PO_4 çözeltisini ele alalım. Bu çözeltide dikkate alınması gereken başlıca derişimler $[Na^+]$, $[H_3O^+]$, $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$ ve $[OH^-]$ dir. Bunlardan ikisinin bulunması çok basittir, $[Na^+] = M$ ve $[OH^-] = K_{su}/[H_3O^+]$. Bundan başka aşağıdaki eşitlikleri yazabiliriz:

1. *Asidik iyonlaşma:* $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$
$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$
2. *Hidroliz:* $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$
$$K_b = K_{su}/K_{a_1} = \frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]}$$
3. *Kütle Denkliği:* Fosfor içeren türlerin derişimleri toplamı stokiyometrik molaritedir (*M*). *Aynı zamanda,* $[Na^+] = M$ dir.
$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = M = [Na^+]$$
4. *Yük Denkliği Koşulu:* $[H_3O^+] + [Na^+] = [H_2PO_4^-] + 2 \times [HPO_4^{2-}] + 3 \times [PO_4^{3-}] + [OH^-]$.

Kütle denkliği koşulu ve yük denkliği koşulunun her ikisi de $[PO_4^{3-}]$ ve $[OH^-]$ büyüklükleri ihmal edilerek basitleştirilebilir.

Yukarıdaki eşitliklerin çözümü: Eşitlik (3) ü (4) te yerine koymakla başlayalım.

$$[H_3O^+] = [H_2PO_4^-] + 2 \times [HPO_4^{2-}] - [H_3PO_4] - [H_2PO_4^-] - [HPO_4^{2-}]$$
$$= [HPO_4^{2-}] - [H_3PO_4]$$

Eşitlik (1) i yeniden düzenleyerek $[HPO_4^{2-}]$ miktarını $[H_3O^+]$, $[H_2PO_4^-]$ ve K_{a_2} cinsinden buluruz. Sonra eşitlik (2) den $[H_3PO_4]$ miktarını $[H_3O^+]$, $[H_2PO_4^-]$ ve K_{a_1} cinsinden buluruz. Daha sonra bu sonuçları $[H_3O^+] = [HPO_4^{2-}] - [H_3PO_4]$ eşitliğinde yerine koyarız. Şimdi $[H_3O^+]$, $[H_2PO_4^-]$, K_{a_1} K_{a_2} $[PO_4^{3-}]$ ve $[OH^-]$ terimlerini içeren bir eşitliğiniz oldu. $K_{a_1} + [H_2PO_4^-] \approx [H_2PO_4^-]$ kabul ederek eşitlik (17.5) ten türetebileceğiniz bir eşitlik elde edeceksiniz. Bu türetmenin geri kalanı ve (17.6) eşitliğinin türetilmesi size bırakılmıştır (bakınız. Alıştırma 79).

◀ K_a ve K_b değerleri (bakınız sayfa 769) $H_2PO_4^-$ iyonunun bir baz gibi değil, bir asit gibi davranma eğiliminde olduğunu gösterir. Yani $H_2PO_4^-$ çözeltisi asidik ve $[OH^-]$ derişimi 10^{-7} M dan daha az olacaktır. Ayrıca, bu çözeltideki $[PO_4^{3-}]$ derişiminin çok küçük olmasını da bekleriz. $[PO_4^{3-}]$ eldesi için $H_2PO_4^-$ iki kez iyonlaşmalıdır. Ayrıca, $H_2PO_4^-$ bir zayıf asit olduğundan, sadece çok küçük bir kesri HPO_4^{2-} iyonuna ve daha da küçük bir kesri PO_4^{3-} iyonuna ayrışır.

17-6 Asit-Baz Denge Hesaplamaları: Özet

Bu ve önceki bölümde değişik asit-baz denge hesaplamalarını gördük. Yeni bir problem türü ile karşılaştığınızda, bunun çözümünü daha önce karşılaştığınız bir türle ilişkilendirmek yararlı olabilir. Ancak, problem çözümünü sırf böyledir diye "etiketlemek" güvenilir bir yol değildir. Bazı problemler tam bir sınıflamaya uymayabilir. Buna karşın, belirli bir prob-

leme yönelik olmayan ve aşağıdaki sorularda önerilen bazı ilkeleri akılda tutunuz.

1. **Çözeltide hangi türlerin bulunma olasılığı vardır ve bu türlerin derişimleri hangi düzeylerde olabilir?**

   Yaklaşık aynı miktarlarda HCl ve CH_3COOH içeren bir çözeltide önemli miktardaki *iyonik* türler yalnızca H_3O^+ ve Cl^- dür. HCl, tamamen iyonlaşabilen bir kuvvetli asittir ve bir kuvvetli asidin varlığında ortak iyon etkisi nedeniyle CH_3COOH çok az iyonlaşır. Yaklaşık aynı kuvvetteki iki *zayıf* asidin yaklaşık aynı miktarlarını içeren bir çözeltide, örneğin CH_3COOH ve HNO_2, her iki asit de kısmen iyonlaşır. Böyle bir karışımda, şu derişimlerin tamamı önemli olacaktır: $[CH_3COOH]$, $[CH_3COO^-]$, $[HNO_2]$, $[NO_2^-]$ ve $[H_3O^+]$. Fosforik asit ya da bir fosfat tuzu (veya bunların her ikisini) içeren bir çözeltide ise H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, OH^-, H_3O^+ ve olası başka katyonlar bulunabilir. Bununla birlikte, eğer çözelti yalnızca H_3PO_4(suda) içeriyorsa, çözeltide önemli derişimlerde bulunabilecek türler, asidin birinci iyonlaşması ile ilgili H_3PO_4, H_3O^+ ve $H_2PO_4^-$ dir. Eğer çözelti diyelim ki Na_3PO_4(suda) tuzu ise, önemli miktardaki türler Na^+ ve PO_4^{3-} iyonları ile PO_4^{3-} iyonunun hidrolizi sonucu oluşan HPO_4^{2-} ve OH^- iyonlarıdır.

▶ Vücut sıcaklığı 37 °C dir ve bu sıcaklıkta K_{su} 1,0 × 10^{-14} e eşit değildir. Sayfa 781 deki Alıştırma 83 e bakınız.

2. **Çözeltide bulunan türler arasında tepkimeler söz konusu mudur? Eğer tepkimeler var ise stokiyometrileri nedir?**

   Sizden 0,10 M NaOH ve 0,20 M NH_4Cl içeren bir çözeltideki OH^- derişimini hesaplamanız isteniyor. Hemen $[OH^-]$ = 0,10 M şeklinde bir yanıt vermeden önce, çözeltide *aynı anda* 0,10 M OH^- ve 0,20 M NH_4^+ olup olamayacağını düşününüz. Şüphesiz olamaz; çünkü hem NH_4^+ hem de OH^- içeren herhangi bir çözelti aralarındaki tepkimeden dolayı aynı zamanda NH_3 de içermelidir. OH^- ve NH_4^+ türleri , OH^- iyonu neredeyse tamamen tükeninceye kadar 1:1 mol oranında tepkimeye girer.

   $$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

   Bu tepkime sonucunda, şimdi artık 0,10 M NH_3 – 0,10 M NH_4^+ tampon çözeltisi üzerinde durabilirsiniz.

3. **Özel durumlarda uygulanacak denge eşitlikleri hangileridir? Bu eşitliklerden hangileri daha önemlidir?**

   Sulu çözeltilerdeki bütün asit ve bazlar için uygulanan eşitlik, $K_{su} = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$ tür. Bununla birlikte, bu eşitlik birçok hesaplamada diğer eşitlikler yanında önemli değildir. Bu eşitlik, *asidik* bir çözeltide $[OH^-]$ hasaplanması ya da *bazik* bir çözeltide $[H_3O^+]$ hesaplanmasında önemlidir. Gerçekte bir asit OH^-, bir baz H_3O^+ oluşturmaz. K_{su} değerinin önemli olduğu durumlardan bir diğeri de pH nın 7 dolaylarında olduğu çözeltilerdir.

Genellikle en büyük K değerine sahip iyonlaşma dengelerinin daha anlamlı olduğunu göreceksiniz; fakat bu her zaman böyle değildir. Çözeltideki çeşitli türlerin miktarları da önemlidir. Örneğin, 1,00 L 0,100 M CH_3COOH (K_a = 1,8 × 10^{-5}) içine bir damla 1,00 M H_3PO_4 (K_{a_1} = 7,1 × 10^{-3}) eklendiğinde, çözelti pH sının hesaplanmasında asetik asidin iyonlaşması daha çok önemlidir. Çünkü çözelti, fosforik asitten çok daha fazla asetik asit içermektedir.

17-6 KAVRAM DEĞERLENDİRME

200,0 mL 0,100 M KOH çözeltisi ile 0,200 M CH_3COOH ve 0,050 M HI içeren 100,0 çözelti karıştırılarak yeni bir çözelti hazırlanıyor. *Ayrıntılı hesaplama yapmadan* son çözeltide (**a**) bütün çözünen türleri, (**b**) en çok bulunan iki çözünen türü ve (**c**) en az bulunan iki türü belirleyiniz.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Kanda uygun bir pH nın sağlanması kişinin sağlığı için önemlidir. Vücudun kandaki normal pH değerini nasıl sağladığını bulmak için bakınız: Focus On Feature for Chapter 17, Buffers in Blood, on Mastering Chemistry site.

Özet

17-1 Asit-Baz Dengelerinde Ortak İyon Etkisi—Zayıf bir elektrolitin iyonlaşması, bu iyonlaşmanın ürünü olan bir iyonun ilavesi ile baskılanır ve bu durum **ortak iyon etkisi** olarak bilinir. Bu etki, Bölüm 15 te açıklanan Le Châtelier ilkesinin bir sonucudur.

17-2 Tampon Çözeltiler Az miktarda bir asit ya da baz ilave edildiğinde pH değişmelerine direnç gösteren çözeltilere **tampon çözeltiler** denir. Bir tampon çözeltinin nötürleştirebildiği asit ya da bazın belirli bir miktarı **tampon kapasitesi** olarak bilinir. Tampon çözeltinin, ilave edilen asit ya da bazı nötürleştirebildiği pH aralığı **tampon aralığı** olarak adlandırılır. Saf suyun tampon kapasitesi yoktur (Şekil 17-4). Bir tampon çözeltinin işlev yapmasının nedeni, ortamda ya bir zayıf asit ve onun eşlenik bazı ya da bir zayıf baz ve onun eşlenik asidinin varlığıdır (Şekil 17-5). Bir tampon çözeltinin pH değeri Bölüm 15 te geliştirilen BDD yöntemi ya da **Henderson-Hasselbalch eşitliği** (eşitlik 17.2) kullanılarak hesaplanır. Kuvvetli asit veya baz ilavesinden sonra bir tampon çözeltinin pH değerinin tayini, stokiyometrik hesaplama ve ardından bir denge hesaplamasını gerektirir (Şekil 17-7).

17-3 Asit-Baz İndikatörleri—Bir çözeltinin pH sına bağlı olarak renk değiştiren maddeler **asit-baz indikatörleri** olarak bilinir. Asit-baz indikatörleri çözeltide bir zayıf asit (HIn) ve eşlenik bazını (In^-) içerir. Her iki tür de farklı bir renge sahiptir ve iki türün oranları, çözeltinin pH değerine bağlı olarak çözeltinin rengini belirler. Bir asit-baz indikatörünün renk değiştirdiği pH aralığı o indikatörün K_a değerince belirlenir (Şekil 17-8).

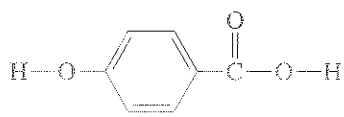
17-4 Nötürleşme Tepkimeleri ve Titrasyon Eğrileri—Bölüm 5 te açıklandığı gibi, miktarı bilinmeyen bir asit veya baz çözeltisinin derişimi, derişimi kesin olarak bilinen bir baz veya asit ile titre edilerek tayin edilebilir. Bu titrasyon işleminde, derişimi bilinen çözeltinin **(titrant)** kesin olarak ölçülen hacmi, bir büret yardımıyla beher veya erlendeki "bilinmeyenin" tam olarak ölçülen miktarına ilave edilir. Genelde, titrasyonlarda tepkimeye girenlerin miktarları 10^{-3} mol, yani **milimol (mmol)** düzeyindedir. **Bir titrasyon eğrisi,** tepkime karışımının ölçülen bir özelliğinin (asit-baz titrasyonu için pH, Şekil 17-9) titrantın hacminin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesiyle elde edilir. Titrasyonda tepkimeye girenlerin hiçbirinin fazlasının kalmadığı nokta **eşdeğerlik** noktası olarak bilinir. Bir asit-baz titrasyonunun **dönüm noktası,** bir indikatörün rengindeki değişmenin olduğu noktadır. Renk değiştirmesi olabildiğince eşdeğerlik noktasına yakın olan bir indikatör seçilmelidir. Kuvvetli asit - kuvvetli baz titrasyon eğrisi (Şekil 17-9 ve 17-10) zayıf asit - kuvvetli baz titrasyon eğrilerinden (Şekil 17-11) farklıdır. Sonrakinde iki temel fark görülür; bir tampon bölgesi ve eşdeğerlik noktasında bir hidroliz tepkimesi (Şekil 17-12).

17-5 Çok Protonlu Asit Tuzlarının Çözeltileri—Çok protonlu asitlerin tuzlarını içeren çözeltilerin pH sını hesaplamak, aynı anda iki veya daha fazla dengenin varlığı nedeniyle zordur. Bazı çözeltiler için hesaplamalar basit bir biçime indirgenebilir (eşitlik 17.5 ve 17.6).

17-6 Asit-Baz Denge Hesaplamaları: Özet—Asit-baz denge hesaplamalarının genel bir özeti olarak; çözeltideki bütün türleri, bunların derişimlerini, aralarındaki olası tepkimeleri, bu tepkimelerin stokiyometrisini ve denge sabitlerini belirlemek gerekir.

Pekiştirici Örnek

Aşağıda gösterilen yapı formülü, gıda koruyucu olarak kullanılan ve iki protonlu bir zayıf asit olan *para*-hidroksibenzoik aside aittir. Bu asidin 25,00 mL seyreltik sulu çözeltisinin titrasyonunda, birinci eşdeğerlik noktasına ulaşmak için 16,24 mL 0,0200 M NaOH gerekmektedir. Ölçülen pH, 8,12 mL baz ilavesinden sonra 4,57, 16,24 mL baz ilavesinden sonra 7,02 dir. *Para*-hidroksibenzoik asidin pK_{a_1} ve pK_{a_2} değerlerini ve titrasyondaki iki eşdeğerlik noktasının pH değerlerini belirleyiniz.



5. Verilen çözeltilerdeki $[H_3O^+]$ derişimlerini hesaplayınız. **(a)** 0,035 M HCl ve 0,075 M HOCl; **(b)** 0,100 M $NaNO_2$ ve 0,0550 M HNO_2; **(c)** 0,0525 M HCl ve 0,0768 M CH_3COONa.

Tampon Çözeltiler

(Gerektiğinde Çizelge 16-3 ve 16-4 teki verileri kullanınız.)

7. pH = 4,06 olan bir tampon çözelti hazırlamak için 0,336 M HCOOH çözeltisinde olması gereken $[HCOO^-]$ derişimi ne olmalıdır?

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^- \qquad K_a = 1,8 \times 10^{-4}$$

8. pH = 9,12 olan bir tampon çözelti hazırlamak için $[NH_4^+]$ = 0,732 M çözeltisinde olması gereken $[NH_3]$ derişimi ne olmalıdır? NH_3 için $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.

9. Aşağıdaki tampon çözeltilerin pH değerlerini hesaplayınız:

(a) 0,012 M C_6H_5COOH ($K_a = 6,3 \times 10^{-5}$) ve 0,033 M NaC_6H_5COO.

(b) 0,408 M NH_3 ve 0,153 M NH_4Cl.

10. Laktik asit $[CH_3CH(OH)COOH]$ ekşi sütte bulunur. 100,0 mL 0,0500 M laktik asit çözeltisinde 1,00 g sodyum laktat ($C_3H_5O_3Na$) içeren çözelti için pH = 4,11 dir. Laktik asidin K_a değeri nedir?

11. Aşağıdaki sulu çözeltilerden hangilerinin tampon çözelti olduğunu belirtiniz ve nedenini açıklayınız. (*İpucu:* Çözelti bileşenleri arasında olabilecek tepkimeleri de gözönüne alınız)

(a) 0,100 M NaCl

(b) 0,100 M NaCl – 0,100 M NH_4Cl

(c) 0,100 M CH_3NH_2 – 0,150 M $CH_3NH_3^+Cl^-$

(d) 0,100 M HCl – 0,050 M $NaNO_2$

(e) 0,100 M HCl – 0,200 M $NaC_2H_3O_2$

(f) 0,100 M $HC_2H_3O_2$ – 0,125 M $NaC_3H_5O_2$

12. Kanın pH sının sabit tutulmasında $H_2PO_4^-$ – HPO_4^{2-} çiftinin rolü vardır.

(a) Bu iyonları içeren çözeltinin nasıl tampon işlevi gördüğünü, eşitlikleri yazarak gösteriniz.

(b) Bu tamponun pH = 7,2 de en etkili olduğunu doğrulayınız

(c) $[H_2PO_4^-] = 0,050$ M ve $[HPO_4^{2-}] = 0,150$ M olan bir tampon çözeltinin pH sı nedir? [*İpucu:* Fosforik asidin ikinci iyonlaşma basamağını dikkate alınız.]

13. 1,15 mg anilin hidroklorür ($C_6H_5NH_3^+Cl^-$) 0,105 M, 3,18 L anilin ($C_6H_5NH_2$) çözeltisine eklenirse elde edilen çözeltinin pH değeri ne olur? [*İpucu:* Yaptığınız yaklaştırmaları kontrol ediniz.]

14. 8,50 g anilin hidroklorürün ($C_6H_5NH_3^+Cl^-$), 750 mL 0,215 M anilin ($C_6H_5NH_2$) içinde çözülmesiyle hazırlanan çözeltinin pH değeri ne olur? Bu çözelti etkili bir tampon mudur? Açıklayınız.

15. pH sı 9,45 olan bir tampon çözelti hazırlamak istiyorsunuz.

(a) 425 mL 0,258 M NH_3 çözeltisine kaç gram $(NH_4)_2SO_4$ eklenmelidir? (Çözelti hacminin sabit kaldığını varsayınız.)

(b) (a) şıkkındaki tampon çözeltinin 0,100 L sinin pH sını 9,30 yapabilmek için hangi tampon bileşeninden ne kadar (gram) eklenmelidir? (çözelti hacminin sabit kaldığını varsayınız.)

6. Verilen çözeltilerdeki $[OH^-]$ derişimlerini hesaplayınız. **(a)** 0,0062 M $Ba(OH)_2$ ve 0,0105 M $BaCl_2$; **(b)** 0,315 M $(NH_4)_2SO_4$ ve 0,486 M NH_3; **(c)** 0,196 M NaOH ve 0,264 M NH_4Cl.

16. 2,00 g benzoik asit, C_6H_5COOH,, ve 2,00 g sodyum benzoat, NaC_6H_5COO , 750 mL suda çözülerek bir tampon çözelti hazırlanıyor.

(a) Bu tampon çözeltinin pH sı nedir? (Hacmin 750 mL de sabit kaldığını varsayınız.)

(b) Bu 750 mL tampon çözeltinin pH sını 4,00 yapabilmek için hangi tampon bileşeni, ne kadar (gram) eklenmelidir?

17. Alıştırma 15(a) da verilen tampon çözeltinin 0,100 L sine 0,55 mL 12 M HCl eklenirse pH ne olur?

18. Alıştırma 16(a) daki tampon çözeltinin 0,750 L sine 0,35 mL 15 M NH_3 eklenirse çözeltinin pH sı ne olur?

19. Her biri 0,100 M olan aşağıdaki çözeltiler ile pH = 3,50 olan bir tampon çözelti hazırlamanız isteniyor. HCOOH, CH_3COOH, H_3PO_4, NaCHOO, $NaCH_3COO$ ve NaH_2PO_4. Bu tampon çözeltiyi nasıl hazırlayabileceğinizi açıklayınız. [*İpucu:* Hangi çözeltilerden kaç mL kullanılmalıdır?]

20. Örnek 17.5 teki 0,300 L tampon çözeltinin pH sını 5,09 dan 5,00 a düşürmeniz isteniyor. Bu amaçla aşağıdaki çözeltilerin hangisinden kaç mililitre kullanırsınız: 0,100 M NaCl, 0,150 M HCl, 0,100 M $NaCH_3COO$, 0,125 M NaOH.

21. 0,100 M CH_3CH_2COOH ve 0,100 M KCH_3CH_2COO içeren 1,00 L çözelti veriliyor.

(a) Bu çözelti hangi pH aralığında etkili bir tampondur?

(b) Bu çözeltinin tampon kapasitesi nedir? Yani, önemli bir pH değişimi olmadan kaç milimol kuvvetli asit veya kuvvetli baz eklenebilir?

22. 0,0500 M CH_3NH_2 ve 0,0500 M $CH_3NH_3^+Cl^-$ içeren 125 mL çözelti veriliyor.

(a) Bu çözelti hangi pH aralığında etkili bir tampondur?

(b) Bu çözeltinin tampon kapasitesi nedir? Yani, önemli bir pH değişimi olmadan kaç milimol kuvvetli asit veya kuvvetli baz eklenebilir?

23. 75,0 mL çözeltide 15,5 mmol $HCHO_2$ ve 8,50 mmol NaHCOO bulunmaktadır.

(a) Bu çözeltinin pH sı nedir?

(b) Bu çözeltiye 0,25 mmol $Ba(OH)_2$ eklenirse pH ne olur?

(c) Bu çözeltiye 1,05 mL 12 M HCl eklenirse pH ne olur?

24. 0,500 L çözelti 1,68 g NH_3 ve 4,05 g $(NH_4)_2SO_4$ içeriyor.

(a) Bu çözeltinin pH sı nedir?

(b) Bu çözeltiye 0,88 g NaOH eklenirse pH ne olur?

(c) pH nın 9 olması için 0,500 L orijinal çözeltiye 12 M HCl den kaç mL eklenmelidir?

25. Tampon çözelti hazırlamak için el kitaplarında çeşitli yollar önerilmiştir. pH = 9,00 elde etmek için 36,00 mL 0,200 M NH_3 ile 64,00 mL 0,200 M NH_4Cl ün karıştırılması tavsiye edilmektedir.
(a) Bu çözeltinin pH sının 9,00 olduğunu hesaplayarak gösteriniz.
(b) Çözeltinin 100 mL sinin 1,00 L veya 1000 L ye seyreltilmesi halinde pH nın 9,00 da kalabilmesi mümkün müdür? Açıklayınız.
(c) 100,00 mL tampon çözeltiye 0,20 mL 1,00 M HCl eklenmesi halinde pH ne olur?
(d) pH nın 8,90 nın altına düşmemesi için 100,00 mL orijinal tampon çözeltiye eklenebilecek 1,00 M HCl in en büyük hacmi ne olmalıdır?

26. Bir asetik asit-sodyum asetat tamponu aşağıdaki tepkimeye göre hazırlanabilir.

$$\underset{(NaCH_3COO'dan)}{CH_3COO^-} + \underset{(HCl'den)}{H_3O^+} \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

(a) 12,0 g $NaCH_3COO$, 0,300 L 0,200 M HCl çözeltisine eklenirse oluşan çözeltinin pH sı ne olur?
(b) (a) da verilen çözeltiye 1,00 g $Ba(OH)_2$ eklenirse oluşan çözeltinin pH sı ne olur?
(c) (a) da verilen tampon çözelti tarafından nötürleştirilebilecek $Ba(OH)_2$ miktarı en çok kaç gramdır?.
(d) (a) daki çözeltiye 5,50 g $Ba(OH)_2$ eklenirse oluşan çözeltinin pH sı ne olur?

Asit-Baz İndikatörleri

(Gerektiğinde 17.3 ve 17.4 nolu çizelgeleri kullanınız.)

27. Bir el kitabında aşağıdaki liste veriliyor:

İndikatör	K_{HIn}	Renk değişmesi Asit → Anyon
Bromfenol mavisi	$1,4 \times 10^{-4}$	Sarı → mavi
Bromkresol yeşili	$2,1 \times 10^{-5}$	Sarı → mavi
Bromtimol mavisi	$7,9 \times 10^{-8}$	Sarı → mavi
2,4-Dinitrofenol	$1,3 \times 10^{-4}$	renksiz → sarı
Klorfenol kırmızısı	$1,0 \times 10^{-6}$	sarı → kırmızı
Timolftalein	$1,0 \times 10^{-10}$	renksiz → mavi

(a) Bu indikatörlerden hangileri asidik çözeltide, bazik çözeltide ve nötür noktaya yakın çözeltide renk değiştirir?
(b) Bir çözeltinin pH değeri, (i) eğer bromkresol yeşili indikatörünün rengi yeşile döndüğünde ve (ii) eğer klorfenol kırmızısı turuncu renge döndüğünde yaklaşık olarak nedir?

28. Alıştırma 27 de listesi verilen indikatörler göz önüne alındığında, aşağıdaki her bir çözeltinin rengi nedir?
(a) 0,100 M HCl(suda) çözeltisinde 2,4-dinitrofenol.
(b) 1,00 M NaCl(suda) çözeltisinde klorfenol kırmızısı
(c) 1,00 M NH_3 çözeltisinde timolftalein
(d) Deniz suyunda bromkrezol yeşili (Şekil 17-8 i hatırlayınız)

29. Asit-baz indikatörlerinin kullanımında,
(a) Asit-baz titrasyonlarında genellikle tek bir indikatör yeterli iken, bir çözeltinin yaklaşık pH sının bulunmasında neden *birkaç* indikatöre ihtiyaç duyulur?
(b) Titrasyonda kullanılan indikatörün hacmi neden olabildiğince küçük tutulmalıdır?

30. Metil kırmızısı indikatörü için $pK_{HIn} = 4,95$ dir ve rengi pH 4,4 - 6,2 aralığında kırmızıdan sarıya dönmektedir.
(a) Bu indikatör pH = 4,55 olan bir tampon çözeltiye eklenirse yüzde kaçı asit yapısında (HIn), yüzde kaçı anyon (In^-) şeklinde bulunur?
(b) İndikatörün hangi şeklinin rengi daha kuvvetlidir (yani daha fazla görünürdür) [asit yapısı mı (kırmızı), yoksa anyon yapısı mı (sarı)]? Açıklayınız.

31. Fenol kırmızısı indikatörün rengi pH 6,6 dan 8,0 aralığında sarıdan kırmızıya değişir. *Ayrıntılı hesaplama yapmadan*, aşağıdaki çözeltilerde indikatörün rengini tahmin ediniz: (a) 0,10 M KOH; (b) 0,10 M CH_3COOH; (c) 0,10 M NH_4NO_3 (d) 0,10 M HBr; (e) 0,10 M NaCN; (f) 0,10 M CH_3COOH – 0,10 M $NaCH_3COO$.

32. Timol mavisi indikatörünün *iki* pH aralığı vardır. pH 1,2 - 2,8 aralığında renk kırmızıdan sarıya, pH 8,0-9,6 aralığında ise sarıdan maviye döner. Aşağıdaki çözeltilerde indikatör hangi rengi alır?
(a) İndikatör 350,0 mL 0,205 M HCl çözeltiye konuyor.
(b) (a) daki çözeltiye 250,0 mL 0,500 M $NaNO_2$ ekleniyor.
(c) (b) deki çözeltiye 150,0 mL 0,100 M NaOH ekleniyor.
(d) (c) deki çözeltiye 5,00 g $Ba(OH)_2$ ekleniyor.

33. 10,00 mL 0,04050 M HCl çözeltisi 0,01120 M $Ba(OH)_2$ ile titre edilirken, 2,4-dinitrofenol indikatörü içeren asit çözeltisine 17,90 mL baz eklendiğinde, çözeltinin rengi renksizden sarıya dönüşüyor. 2,4-Dinitrofenol indikatörünün pK_{HIn} değeri yaklaşık nedir? 2,4-Dinitrofenol bu titrasyon için iyi bir indikatör müdür?

34. Çözelti (a) 100,0 mL 0,100 M HCl; Çözelti (b) 150,0 mL 0,100 M $NaCH_3COO$ dir. Bu çözeltilere birkaç damla timol mavisi indikatörü konuyor. Çözeltiler hangi rengi alırlar? Bu iki çözelti karıştırıldığı zaman elde edilen çözeltinin rengi nedir?

Nötürleşme Tepkimeleri

35. 25,00 mL H_3PO_4(suda) çözeltisinin ikinci eşdeğerlik noktasına kadar titrasyonu için 31,15 mL 0,2420 M KOH kullanılıyor. Fosforik asit (H_3PO_4) çözeltisinin molaritesi nedir?

36. 20,00 mL H_3PO_4(suda) çözeltisinin birinci eşdeğerlik noktadan ikinci eşdeğer noktasına kadar titrasyonu için 0,1885 M NaOH çözeltisinden 18,67 mL kullanılıyor. Fosforik asidin (H_3PO_4) molaritesi nedir?

37. 50,0 mL 0,0150 M H_2SO_4 ve 50,0 mL 0,0385 M NaOH karıştırılıyor. Oluşan çözeltinin pH sı nedir?

38. pH sı 2,50 olan 100,0 mL HCl(suda) çözeltisi pH sı 11,00 olan 100,0 mL NaOH(suda) çözeltisi ile karıştırılıyor. Oluşan çözeltinin pH sı nedir?

Titrasyon Eğrileri

39. 25,00 mL 0,160 M HCl nin 0,242 M KOH ile titrasyonunda (a) 10,00 mL; (b) 15,00 mL KOH ilave edildiğinde çözeltinin pH değeri ne olur?

40. 20,00 mL 0,275 M KOH in 0,350 M HCl ile titrasyonunda (a) 15,00 mL ve (b) 20,00 mL HCl ilave edildiğinde çözeltinin pH değeri ne olur?

41. 25,00 mL 0,132 M HNO_2 nin titrasyonunda (a) 10,00 mL ve (b) 20,00 mL 0,116 M NaOH eklendiği zaman çözeltinin pH değeri ne olur? HNO_2 için $K_a = 7{,}2 \times 10^{-4}$.

$$HNO_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + NO_2^-$$

42. 20,00 mL 0,318 M NH_3 ün titrasyonunda (a) 10,00 mL ve (b) 15,00 mL 0,475 M HCl ilave edildiği zaman çözeltinin pH değeri ne olur? NH_3 için $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

$$NH_3(suda) + HCl(suda) \longrightarrow NH_4^+(suda) + Cl^-(suda)$$

43. 25,00 mL 0,100 M HA nın (zayıf veya kuvvetli) titrasyonunda kullanılacak 0,100 M NaOH hacminin, asidin kuvvetli ya da zayıf olduğuna bakılmaksızın neden hep aynı, ancak eşdeğerlik noktasında pH nın farklı olacağını açıklayınız.

44. Aşağıdaki titrasyonlarda eşdeğerlik noktası, pH 7 de mi, 7 nin altında mı yoksa 7 nin üstünde midir açıklayınız. (a) $NaHCO_3$(suda), NaOH(suda) ile titre ediliyor; (b) HCl(suda), NH_3(suda) ile titre ediliyor; (c) KOH(suda), HI(suda) ile titre ediliyor.

45. Aşağıdaki karışımların titrasyon eğrilerini çiziniz. Başlangıç pH larını ve eşdeğerlik noktası pH larını bulunuz. Eşdeğerlik noktasına ulaşmak için gerekli titrant hacmini bulunuz ve Şekil 17-8 den uygun bir indikatör seçiniz.
   (a) 25,0 mL 0,100 M KOH çözeltisi 0,200 M HI ile
   (b) 10,0 mL 1,00 M NH_3 çözeltisi 0,250 M HCl ile.

46. 20,0 mL 0,275 M NH_3(suda) çözeltisinin 0,325 M HI(suda) ile titrasyonunda aşağıdakileri bulunuz
   (a) Başlangıç pH sı
   (b) Eşdeğerlik noktasında 0,325 M HI(suda) hacmi,
   (c) Yarı nötürleşme noktasındaki pH
   (d) Eşdeğerlik noktasındaki pH.

47. 20,00 mL 0,175 M NaOH çözeltisinin 0,200 M HCl ile titrasyonunda pH nın (a) 12,55, (b) 10,80, (c) 4,25 olması için ilave edilmesi gereken asit hacimlerini (mL) hesaplayınız? [*İpucu:* Cebirsel eşitliği x cinsinden çözünüz. Hangi pH da hangi bileşen artmıştır?]

48. 25,00 mL 0,100 CH_3COOH çözeltisinin 0,200 M NaOH ile titrasyonunda pH nın (a) 3,85, (b) 5,25, (c) 11,10 olması için ilave edilmesi gereken baz hacimlerini (mL) hesaplayınız? [*İpucu:* Cebirsel eşitliği x cinsinden çözünüz. Hangi pH da hangi bileşen artmıştır?]

49. Aşağıda verilen hayali üç zayıf asidin 0,100 M NaOH ile titrasyonu için titrasyon eğrilerini (mL titranta karşı pH) çiziniz. Titrasyonlar için Şekil 17-8 den uygun indikatörleri seçiniz. [*İpucu:* Çözeltinin pH değerlerini hesaplamak için bir kaç önemli nokta seçiniz]
   (a) 10,00 mL 0,100 M HX; $K_a = 7{,}0 \times 10^{-3}$
   (b) 10,00 mL 0,100 M HY; $K_a = 3{,}0 \times 10^{-4}$
   (c) 10,00 mL 0,100 M HZ; $K_a = 2{,}0 \times 10^{-8}$

50. Aşağıda verilen hayali üç zayıf bazın 0,100 M HCl ile titrasyonu için titrasyon eğrilerini (mL titranta karşı pH) çiziniz. Titrasyonlar için Şekil 17-8 den uygun indikatörleri seçiniz. [*İpucu:* Çözeltinin pH değerlerini hesaplamak için bir kaç önemli nokta seçiniz]
   (a) 10,00 mL 0,100 M RNH_2; $K_b = 1 \times 10{-}3$
   (b) 10,00 mL 0,100 M R NH_2; $K_b = 3 \times 10^{-6}$
   (c) 10,00 mL 0,100 M R″NH_2; $K_b = 7 \times 10^{-8}$

51. 25,00 mL 0,100 M NaOH, 0,100 M HCl ile titre ediliyor. Titrasyonun birkaç temsili noktasındaki pOH değerini hesaplayınız. Titrant hacmine karşı pOH ı grafiğe geçirerek titrasyon eğrisini çiziniz ve bu eğrinin Şekil 17-9 daki ile aynı olduğunu gösteriniz. Sonra bu eğriyi ve olası en basit yöntemi kullanarak titrant hacmine karşı pH yı grafiğe geçirerek titrasyon eğrisini çiziniz.

52. 25,00 mL 0,100 M NH_3 çözeltisi 0,100 M HCl ile titre ediliyor. Titrasyon için birkaç temsili noktada pOH değerini hesaplayınız; titrant hacmine karşı pOH ı grafiğe geçirerek titrasyon eğrisini çiziniz ve bu eğrinin Şekil 17-11 deki ile aynı olduğunu gösteriniz. Sonra bu eğriyi ve olası en basit yöntemi kullanarak titrant hacmine karşı pH yı grafiğe geçirerek titrasyon eğrisini çiziniz.

Çok Protonlu Asitlerin Tuzları

(Gerekirse Çizelge 16.4 veya Ek D deki verileri kullanınız.)

53. 0,10 M Na_2S(suda) çözeltisi asidik mi, bazik mi yoksa nötür müdür? Açıklayınız.

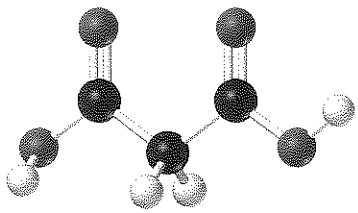
54. Sodyum dihidrojen sitrat, NaH_2Cit(suda) çözeltisi asidik mi, bazik mi yoksa nötür müdür? Açıklayınız. (Sitrik asit; H_3Cit, $H_3C_6H_5O_7$ dir.)

55. Sodyum fosfatın, Na_3PO_4, ticari olarak elde edilmesinde, önce fosforik asit sodyum karbonatla nötürleştirilir ve Na_2HPO_4 elde edilir. Sonra, Na_2HPO_4 NaOH ile nötralleştirilir.
   (a) Bu tepkimelerin net iyonik eşitliklerini yazınız.
   (b) Na_2CO_3, NaOH ten çok daha ucuz bir bazdır. Buna karşın Na_3PO_4 elde edilmesi için Na_2CO_3 yanında NaOH kullanılmasının nedeni ne olabilir?

56. Hem sodyum hidrojen karbonat (sodyum bikarbonat) hem de sodyum hidroksit, asit dökülmelerinde nötürleştirici olarak kullanılabilir. 1,00 M $NaHCO_3$(suda) ve 1,00 M NaOH(suda) çözel-

tisinin pH sı nedir? Bu iki bazın birer litresinin asitleri nötürleştirmede kapasiteleri aynı mıdır? Açıklayınız. $NaHCO_3$(k) ile NaOH(k) gram başına düşünülürse, bu iki katı bazın asitleri nötürleştirme kapasiteleri aynı mıdır? Açıklayınız. Asit dökülmesinde neden çoğunlukla $NaHCO_3$ tercih edilir?

57. 0,250 L de 19,5 g malonik asit içeren çözeltinin pH sı 1,47 dir. 0,300 M sodyum hidrojen malonat çözeltisinin pH sı 4,26 dır. Malonik asidin K_{a_1} ve K_{a_2} değerleri nelerdir?

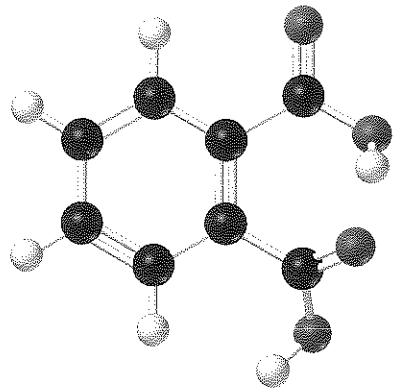


Malonik asit

58. *Orto*-ftalik asitin iyonlaşma sabitleri, $K_{a_1} = 1{,}1 \times 10^{-3}$ ve $K_{a_2} = 3{,}9 \times 10^{-6}$ dır.

1. $C_6H_4(COOH)_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_8H_4O_4^-$
2. $HC_8H_4O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_4(COO^-)_2$

Aşağıdaki sulu çözeltilerin pH değerleri nedir? **(a)** 0,350 M potasyum hidrojen *orto*-ftalat; **(b)** Litresinde 36,35 g potasyum *orto*-ftalat içeren bir çözelti.



ortho-Ftalik asit

Genel Asit-Baz Dengeleri

59. Aşağıdaki pH değerinde sulu çözeltiler hazırlayabilmek için, verilen maddelerden hangi stokiyometrik derişimler gereklidir? **(a)** pH = 11,88 için $Ba(OH)_2$; **(b)** pH = 4,52 için 0,294 M $NaCH_3COO$ içerisinde CH_3COOH.

60. Aşağıdaki pH değerinde sulu çözeltiler hazırlayabilmek için, verilen maddelerden hangi stokiyometrik derişimler gereklidir? **(a)** pH = 8,95 için anilin, $C_6H_5NH_2$; **(b)** pH = 5,12 için NH_4Cl.

61. Uygun denge sabitlerini kullanarak, *fakat ayrıntılı hesaplama yapmadan*, bir çözeltinin aynı anda aşağıdakileri içerip içeremeyeceğini belirleyiniz:

(a) pH = 6,07 de 0,10 M NH_3 ve 0,10 M NH_4Cl.

(b) 0,10 M $NaC_2H_3O_2$ ve 0,058 M HI.

(c) 0,10 M KNO_2 ve 0,25 M KNO_3.

(d) 0,050 M $Ba(OH)_2$ ve 0,65 M NH_4Cl

(e) pH = 4,20 de 0,018 M C_6H_5COOH ve 0,018 M NaC_6H_5COO.

(f) pH = 6,4 te 0,68 M KCl, 0,42 M KNO_3, 1,2 M NaCl ve 0,55 M NaC_6H_5COO

62. Aşağıdaki denge eşitliği bu ve önceki bölümde bulunan farklı durumlara uygulanabilir.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

Aşağıda verilenleri şu dört olayla eşleştiriniz; saf asidin iyonlaşması, ortak-iyon etkisi, tampon çözelti ve hidroliz.

(a) $[H_3O^+]$ ve $[CH_3COOH]$ yüksek, $[CH_3COO^-]$ çok düşük.

(b) $[CH_3COO^-]$] yüksek, fakat $[CH_3COOH]$ ve $[H_3O^+]$ çok düşük.

(c) $[CH_3COOH]$ yüksek, fakat $[H_3O^+]$ ve $[CH_3COO^-]$ düşük.

(d) $[CH_3COOH]$ ve $[CH_3COO^-]$ yüksek, fakat $[H_3O^+]$ düşük.

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

63. Sodyum hidrojen sülfat ($NaHSO_4$), çeşitli amaçlar için (örneğin metal yüzeylerinin temizlenmesinde) kullanılan asidik bir tozdur. $NaHSO_4$, NaCl ile H_2SO_4 in tepkimesinden elde edilir. $NaHSO_4$ içindeki NaCl nin safsızlık oranını belirlemek için 1,016 g örnek, NaOH(suda) ile titre ediliyor. Titrasyonda 35,56 mL 0,225 M NaOH kullanıldığına göre;

(a) Nötürleşme tepkimesinin net iyonik eşitliğini yazınız.

(b) Titre edilen örnekteki NaCl yüzdesini bulunuz.

(c) Şekil 17-8 den uygun bir indikatör(ler) seçiniz.

64. Size 250,0 mL 0,100 M CH_3CH_2COOH (propiyonik asit, $K_a = 1{,}35 \times 10^{-5}$) veriliyor. Bu çözeltinin pH sını uygun çözeltiler ilave ederek ayarlamak istiyorsunuz. Aşağıdaki çözeltilerden ilave etmeniz gereken hacim nedir? **(a)** pH yı 1,00 düşürmek için 1,00 M HCl; **(b)** pH yı 4,00 e yükseltmek için 1,00 M $NaCH_3CH_2COO$; **(c)** pH yı 0,15 birim yükseltmek için su.

65. Kanın pH sını sabit tutmada karbonik asit-hidrojen karbonat tampon sisteminin vazgeçilemez bir karışım olmasına karşın, bir laboratuvarda tampon çözeltisi olarak kullanımı pek uygun değildir. Bunun nedenini ya da nedenlerini belirtiniz [*İpucu:* Bölüm 16 da pekiştirici örneğin, Alıştırma A sındaki verilere bakınız.]

66. Timol mavisi indikatörü HCl nin NaOH ile titrasyonunda uygun bir indikatör değildir. Şekil 17-9 da görülen titrasyonda bir öğrencinin yanlışlıkla timol mavisi kullandığını ve indikatör dönüm

noktasını pH = 2,0 olarak alacağını düşünelim.

(a) Tek bir damla NaOH(suda) eklenmesi ile keskin bir renk değişimi gözlenir mi?

(b) pH = 2,0 de HCl nin yaklaşık yüzde kaçı nötürleşmeden kalmıştır?

67. Titrasyon eğrisi çiziminde, farklı hacimlerde titrant eklendikten sonra pH nın hesaplanmasından ziyade, belirli pH değerlerine ulaşmak için gerekli titrant hacmi hesaplanarak bir titrasyon eğrisi oluşturulabilir. Buna göre 20,00 mL 0,150 M HCl nın titrasyonunda aşağıda verilen pH lara ulaşmak için gerekli 0,100 M NaOH çözeltisinin hacmini belirleyiniz ve sonra titrasyon eğrisini çiziniz. **(a)** 2,00; **(b)** 3,50; **(c)** 5,00; **(d)** 10,50; **(e)** 12,00.

68. Alıştırma 67 deki yöntemi aşağıdaki titrasyonlarda belirtilen pH değerlerine ulaşmak için gerekli titrant hacmini hesaplamakta kullanınız.

(a) 25,00 mL 0,250 M NaOH, 0,300 M HCl ile titre ediliyor. pH = 13,00, 12,00, 10,00, 4,00, 3,00.

(b) 50,00 mL 0,0100 M benzoik asit (C_6H_5COOH) 0,0500 M KOH ile titre ediliyor. pH = 4,50, 5,50, 11,50 ($K_a = 6,3 \times 10^{-5}$).

69. Bir tampon çözelti, zayıf bir asidin (HA) kuvvetli bir baz ile titre edilerek kısmen NaA ya dönüştürülmesiyle hazırlanabilir. Kuvvetli baz eklendikten sonra, zayıf asidin *"f"* ile gösterilen bir *kesrinin* tuz haline (NaA) dönüştüğünü düşünelim.

(a) Eşitlik (17.2) ye benzer bir eşitlik türetiniz. Ancak eşitlikte derişimi f cinsinden ifade ediniz.

(b) Fenolün, (C_6H_5OH) titrasyonunda f = 0,27 noktasında pH nedir? (Fenol için $pK_a = 10,00$.)

70. Kan ile aynı pH ya sahip (7,40) bir KH_2PO_4–Na_2HPO_4 çözeltisi hazırlamanız isteniyor.

(a) Bu çözeltide $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ derişim oranı ne olmalıdır?

(b) (a) daki oranda 1,00 L tampon çözelti hazırlandığını ve kan ile izotonik (kan ile aynı osmotik basınçta) olduğunu varsayalım. Kullanacağınız KH_2PO_4 ve $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ kütlelerini bulunuz? (*İpucu:* İzotonik tanımını hatırlayınız (sayfa 580). 9,2 g NaCl/L lik bir sodyum klorür çözeltisi kan ile tamamen izotoniktir ve NaCl sulu çözeltide tamamen iyonlaşır.)

71. 500 mL 0,500 M NH_4Cl(suda) çözeltisinin pH sını 7,00 ye ayarlamanız isteniyor. Bu amaçla 10,0 M HCl ya da 10,0 M NH_3 çözeltilerinden hangisini ve kaç damla (1 damla = 0,05 mL) eklemek gerekir?

72. Bir asit-baz indikatörü zayıf bir asittir ve kuvvetli bir baz ile titre edilebilir. 25,00 mL 0,0100 M *p*-nitrofenol, ($HOC_6H_4NO_2$), indikatörünü, 0,0200 M NaOH ile titre ettiğinizi varsayınız. *p*-Nitrofenolun pK_a sı 7,15 tir ve bu bileşik 5,6-7,6 pH aralığında renksizden sarıya döner.

(a) Bu titrasyonun titrasyon eğrisini çiziniz.

(b) *p*-Nitrofenolün renk değiştirdiği pH aralığını gösteriniz.

(c) *p*-Nitrofenolün bu titrasyonda kendi kendisinin indikatörü olarak neden kullanılamayacağını gösteriniz.

73. NaOH ile HCl nin nötürleşme tepkimesi (1) eşitliği ile, NH_3 ile HCl nin nötürleşme tepkimesi (2) eşitliği ile gösteriliyor:

1. $OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2\,H_2O \qquad K = ?$
2. $NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O \qquad K = ?$

(a) Tepkimelerin denge sabitlerini, K, bulunuz.

(b) Bu tepkimelerin niçin tamamlanabildiğini açıklayınız.

74. Zayıf bir asit ile zayıf bir bazın titrasyonu, eşdeğerlik noktasında pH ani olarak artmadığı için, başarılı bir işlem değildir. Bu durumu 10,00 mL 0,100 M CH_3COOH nin 0,100 M NH_3 ile nötürleşmesi için titrasyon eğrisini çizerek gösteriniz.

75. Bazen zayıf bir bazın tuzu kuvvetli bir baz ile titre edilebilir. 10,00 mL 0,0500 M $C_6H_5NH_3^+Cl^-$ ün 0,100 M NaOH ile titrasyonu için, kitapta verilen uygun verileri kullanarak bir titrasyon eğrisini çiziniz.

76. Sülfürik asit, birinci iyonlaşma basamağı kuvvetli, ikinci iyonlaşma basamağı ($K_{a_2} = 1,1 \times 10^{-2}$) zayıf olan iki protonlu bir asittir. 10,00 mL 0,100 M H_2SO_4 ün 0,100M NaOH ile titrasyonunda iki ayrı dönüm noktası görülüp görülemeyeceğini uygun hesaplamalar yaparak gösteriniz.

77. Karbonik asit iki iyonlaşma sabiti, $K_{a_1} = 4,4 \times 10^{-7}$ ve $K_{a_2} = 4,7 \times 10^{-11}$ olan iki protonlu bir zayıf asittir. Titrasyonda eşdeğerlik noktaları yaklaşık olarak pH 4 ve 9 dadır. Karbonik asit ve karbonat çözeltilerinin titrasyonunda en uygun indikatörler metil oranj ve fenolftaleindir.

(a) Bir $NaHCO_3$(suda) örneğinin 1,00 M HCl ile titrasyonundan elde edilecek titrasyon eğrisini çiziniz.

(b) Na_2CO_3(suda) nın 1,00 M HCl ile titrasyonu için titrasyon eğrisini çiziniz.

(c) 1,00 g $NaHCO_3$(k) ın tamamını nötürleştirmek için 0,100 M HCl den kaç mL gerekir?

(d) 1,00 g Na_2CO_3(k) ın tamamını nötürleştirmek için 0,100 M HCl den kaç mL gerekir?

(e) Bir NaOH örneğinde bir miktar Na_2CO_3 bulunmaktadır. Bu örneğin 1,000 gramını fenolftaleinin dönüm noktasına kadar titre etmek için 0,1000 M HCl den 23,98 mL gerekmektedir. Metil oranj dönüm noktası için ise 0,78 mL daha HCl kullanılmıştır. Örnekte Na_2CO_3 ın kütlece yüzdesi nedir?

78. Korozyon önleyici ve böcek öldürücü olarak kullanılan piperazin bir diprotik zayıf bazdır. Bu zayıf bazın iyonlaşması aşağıdaki eşitliklerle verilebilir:

$$HN(C_4H_8)\,NH + H_2O \rightleftharpoons [HN(C_4H_8)\,NH_2]^+ + OH^- \qquad pK_{b_1} = 4,22$$

$$[HN(C_4H_8)\,NH_2]^+ + H_2O \rightleftharpoons [H_2N(C_4H_8)\,NH_2]^{2+} + OH^- \qquad pK_{b_2} = 8,67$$

Piperazin ticari olarak bir heksahidrat şeklindedir, $C_4H_{10}N_2 \cdot 6H_2O$. Bu heksahidratın 1,00 g lık bir örneği 100,0 mL suda çözülüyor ve 0,500 M HCl ile titre ediliyor. Bu titrasyon için; **(a)** başlangıçtaki pH yı, **(b)** yarı nötürleşmede (ilk dönüm noktası için) pH yı, **(c)** birinci eşdeğerlik noktası için gereken HCl hacmini, **(d)** birinci eşdeğerlik noktadaki pH yı, **(e)** ikinci eşdeğerlik noktadaki pH yı, **(f)** ikinci nötürleşme noktasının yarısındaki pH yı, **(g)** ikinci eşdeğerlik noktası için gereken 0,500 M HCl(suda) hacmini ve **(h)** ikinci eşdeğerlik noktasındaki pH yı belirleyerek bir titrasyon eğrisi çiziniz.

79. 17-1 Merak Ediyorsanız kısmında özetlenen 17.5 eşitliğinin türetilmesini tamamlayınız. Sonra Eşitlik 17.6 yı türetiniz.

80. Eşitlik (17.5) seyreltik çözeltiler için (örneğin 0,010 M NaH_2PO_4 ün pH değeri hesaplanacağı zaman) uygulandığında neden başarısız olur? Açıklayınız. [*İpucu:* Alıştırma 79 a da bakınız.]

81. 0,150 M CH_3COOH ve 0,250 M $NaCH_3COO$ içeren bir çözelti hazırlanıyor.

(a) Bunun bir tampon çözelti olduğunu gösteriniz.

(b) Bu çözeltinin pH sını hesaplayınız.

(c) Bu tampon çözeltinin 1,00 L sine 1,00 L 0,100 M HCl eklenirse pH ne olur?

82. Laktik asidin ($CH_3CH(OH)COOH$) ($pK_a = 3{,}86$) bir seri titrasyonu planlanıyor. Yaklaşık 1,00 mmol asit NaOH(suda) ile titre edilirken eşdeğerlik noktasında son hacim 100 mL oluyor. **(a)** Titrasyon için Çizelge 17.8 den hangi indikatörü seçersiniz? Eşdeğerlik noktasının belirlenmesine yardımcı olmak amacıyla, eşdeğerlik noktasının pH sına eşit pH da başka bir tampon çözelti hazırlanıyor. Bu tampona eklenen birkaç damla indikatör, laktik asit titrasyonlarındaki dönüm noktası ile aynı rengi verecektir. **(b)** Hazırlanan tampon çözelti aşağıdakilerden hangisi olmalıdır? $CH_3COOH - CH_3COO^-$, $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ ya da $NH_4^+ - NH_3$? **(c)** Bu tamponda eşlenik bazın aside oranı ne olmalıdır?

83. Hidrojen peroksit (H_2O_2) sudan biraz daha kuvvetli bir asittir. İyonlaşması şu eşitlikle gösterilir:

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$$

1912 de, bu iyonlaşmanın 0 °C taki pK_a değerini belirlemek amacıyla, aşağıdaki deneyler yapılmıştır. Bir H_2O_2 örneği, bir su ve 1-pentanol karşımına 0 °C ta ilave edilmiştir. Karışım, iki faza ayrılması için bekletilmiştir. Dengede, hidrojen peroksit iki faz arasında dağılmıştır. Sulu fazdaki peroksitin, 1-pentanol fazındakinden 6,78 kez daha fazla olduğu görülmüştür. İkinci bir deneyde H_2O_2 örneği 0,250 M NaOH(suda) ve 1-pentanol karışımı ile karıştırılmıştır. Dengede 1-pentanol içinde 0,00357 M H_2O_2, sulu fazda 0,259 M H_2O_2 olduğu görülmüştür. Üçüncü deneyde bir H_2O_2 örneği 1-pentanol ve 0,125 M NaOH(suda) içinde dengeye getirilmiş ve H_2O_2 nin denge derişiminin 1-pentanol ve sulu fazda sırası ile 0,00198 M ve 0,123 M olduğu bulunmuştur. Suyun 0 °C taki pK_{su} değeri 14,94 olduğuna göre, H_2O_2 bileşiğinin 0 °C taki pK_a değerini bulunuz. [*İpucu:* Sulu fazdaki hidrojen peroksitin derişimi H_2O_2 ve HO_2^- derişimlerininm toplamıdır. 1-Pentanolde iyonik tür bulunmadığını varsayınız.]

84. Sodyum amonyum hidrojen fosfat ($NaNH_4HPO_4$), H_3PO_4 in iyonlaşabilen H atomlarından birinin Na^+, bir başkasının da NH_4^+ iyonu ile yer değiştirdiği bir tuzdur. Üçüncü proton HPO_4^{2-} anyonunda kalır. 0,100 M $NaNH_4HPO_4$(sulu) çözeltisinin pH sını hesaplayınız. [*İpucu:* Sayfa 729 de verilen genel yöntemi kullanılabilirsiniz. Önce var olan bütün türleri ve bu türleri içeren dengeleri belirleyiniz. Sonra, baskın olan iki denge ifadesini belirleyiniz ve derişimleri ihmal edilebilecek düzeyde olan türlerin tümünü dikkate almayınız. Artık sadece birkaç cebirsel eşitliğin çözülmesi gerekir.]

85. K_{HA} ve K_{HB} iyonlaşma sabitlerine sahip, tek protonlu iki zayıf asit içeren bir çözelti düşününüz. Bu sistem için yük denkliğini yazınız ve buradan H_3O^+ derişimini, HA ve HB nin derişimleri ve diğer sabitlerin bir fonksiyonu olarak veren ifadeyi türetiniz.

86. 0,050 M asetik asit ve 0,010 M fenilasetik asit içeren çözeltinin pH sını hesapayınız.

87. Biyokimyasal çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir tampon olan TRIS, $[(HOCH_2)_3CNH_2]$ 25 °C ta pK_b değeri 5,91 olan bir zayıf bazdır. Bir öğrenciye, TRIS in hidroklorürünün bir örneği ile 10 M NaOH ve HCl standart çözeltileri veriliyor.

(a) Bu öğrenci, TRIS kullanarak pH sı 7,79 olan 1,00 L tamponu nasıl hazırlayabilir?

(b) Yapılan bir deneyde, (a) şıkkında hazırlanan tampon çözeltinin 500 mL sine 30,00 mmol proton veriliyor. Bu işlem için tampon kapasitesi yeterli midir? Bu durumda pH nedir?

(c) Bir başka öğrenci (a) şıkkında hazırlanan tampon çözeltinin 500 mL sine yanlışlıkla 20,00 mL 10,00 M HCl ilave ediyor. Tampon bozulur mu? Eğer tampon bozulursa, yeniden nasıl geri dönüştürülebilir?

88. Henderson -Hasselbalch eşitliği şöyle yazılabilir:

$$pH = pK_a - \log\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \text{ burada } \alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}.$$

Eğer çözeltinin pH sı ve asidin pK_a sı biliniyorsa, bu eşitlikten bir asidin iyonlaşma derecesi (α) belirlenebilir.

(a) Bu eşitliği fosforik asidin ikinci iyonlaşma sabiti için iyonlaşma derecesinine karşı pH yı grafiğe geçirmekte kullanınız ($K_a = 6{,}3 \times 10^{-8}$).

(b) Eğer $pH = pK_a$ ise iyonlaşma derecesi nedir?

(c) Eğer çözeltinin pH değeri 6,0 olsaydı α ne olurdu?

89. Okyanus suyunun pH sı atmosferdeki karbon dioksidin miktarına bağlıdır. Karbon dioksidin okyanus suyundaki çözünmesi yaklaşık olarak aşağıdaki kimyasal eşitliklerde görüldüğü gibidir (CO_2 için Henry yasası sabiti, $K_H = [CO_2(suda)]/[CO_2(g)] = 0{,}8317$.):

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(suda) \quad (1)$$

$$CaCO_3(k) \rightleftharpoons Ca^{2+}(suda) + CO_3^{2-}(suda) \quad (2)$$

$$H_3O^+(suda) + CO_3^{2-}(suda) \rightleftharpoons HCO_3^-(suda) + H_2O(s) \quad (3)$$

$$H_3O^+(suda) + HCO_3^-(suda) \rightleftharpoons CO_2(suda) + 2\,H_2O(s) \quad (4)$$

(a) Aşağıdaki eşitlikleri kullanarak hidronyum iyonu derişimini $[CO_2(g)]$ ve $[Ca^{2+}]$ derişiminin bir fonksiyonu şeklinde hesaplayınız.

(b) Endüstrideki ön işlemlerde $[CO_2(g)]$ denge derişimini 280 ppm, $[Ca^{2+}]$ denge derişimini 10,24 mM varsayabiliriz. Buna göre bir okyanus suyu örneğinin pH sını hesaplayınız.

90. Bir su örneği 23,0 g L^{-1} Na^+(suda), 10,0 g L^{-1} Ca^{2+}(suda), 40,2 g L^{-1} CO_3^{2-}(suda) ve 9,6 g L^{-1} SO_4^{2-}(suda) içeriyor. Ortamda bulunan diğer iyonlar H_3O^+ ve OH^- ise çözeltinin pH sı nedir?

91. 1922 de Donald D. van Slyke (*J. Biol. Chem.*, 52, 525) tampon indeksi olarak bilinen bir büyüklüğü tanımladı: $\beta = dC_b/d(pH)$, burada dC_b bir litre tampon çözeltide kuvvetli bazın mol sayısındaki fazla-

lığı gösterir. Kuvvetli bir asit ilave edildiğinde ise $\beta = -dC_a/d(pH)$ olur. Bu fikri tek protonlu bir asit ve onun eşlenik bazına uygulayarak aşağıdaki eşitliği türetebiliriz:

$$\beta = 2{,}303\left(\frac{K_w}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] + \frac{CK_a[H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2}\right)$$

Burda C, tek protonlu asit ve eşlenik bazın toplam derişimidir.

(a) Toplam asetik asit ve asetat derişimi $2{,}0 \times 10^{-2}$ ve pH = 5,0 olan asetik asit tamponunun tampon indeksini yukarıdaki eşitlik yardımı ile hesaplayınız.

(b) (a) şıkkında bulunan tampon indeksini kullanarak, kuvvetli asit ilavesinden sonra tamponun pH sını hesaplayınız. [*İpucu*: $dC_a/d(pH) \approx \Delta C_a/\Delta pH$ alınız.]

(c) 0,1 M asetik asit tampon sisteminde pH ya karşı β yı grafiğe geçiriniz. En büyük ve en küçük tampon indeksini belirleyiniz.

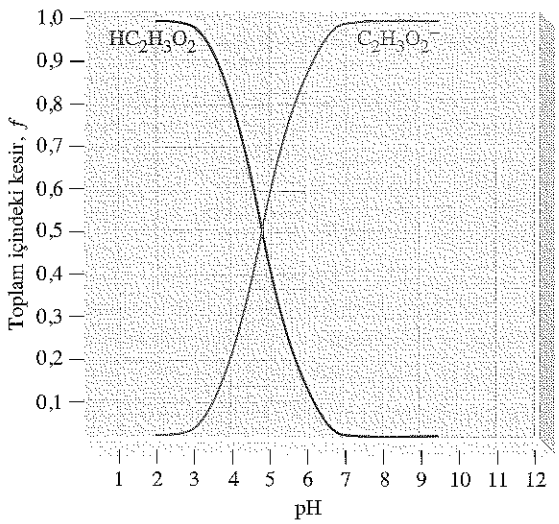
Özellikli Sorular

92. Bir titrasyon eğrisiyle ilgili olarak aşağıdaki grafikte, iyonlaşmamış asetik asitin (CH_3COOH) ve asetatın (CH_3COO^-) stokiyometrik miktarlarının kesri (f), bu türleri içeren çözelti pH sının fonksiyonu olarak verilmiştir.

(a) İki eğrinin kesiştiği noktanın önemini açıklayınız. Bu noktada her bir türün kesri ve pH nedir?

(b) Karbonik asit (H_2CO_3) için, bu grafikle karşılaştırılabilir benzer eğrileri çiziniz. [*İpucu*: Grafikte kaç tane karbonat içeren tür görünmelidir? Kaç tane kesim noktası olacaktır ve bunların pH değerleri nedir?]

(c) Fosforik asit (H_3PO_4) için, bu grafikle karşılaştırılabilir benzer eğrileri çiziniz. [*İpucu*: Grafikte kaç tane fosfat içeren tür görünecektir? Kaç tane kesim noktası olacaktır ve bunların pH değerleri nedir?]

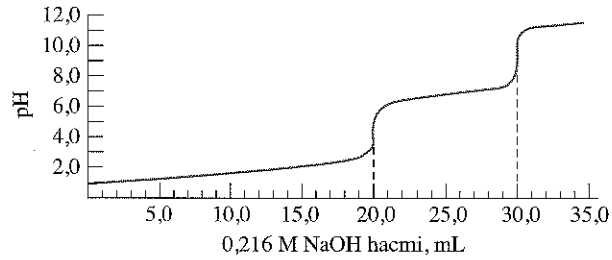


93. Bazı durumlarda *iki* asit karışımının titrasyon eğrisi bir asidin titrasyon eğrisi gibi görünebilir. Bazı durumlarda ise ayrı dönüm noktaları görülebilir.

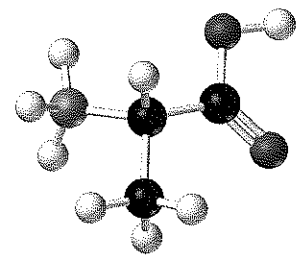
(a) 0,100 M HCl ve 0,100 M HNO_3 içeren 25 mL çözeltinin 0,200 M NaOH ile yaplan titrasyonu için titrasyon eğrisini (titrant hacmine karşı pH) çiziniz. Bu eğri, 25 mL 0,200 M HCl nin 0,200 M NaOH ile titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisinden farklı mıdır? Açıklayınız.

(b) Aşağıdaki titrasyon eğrisi, içinde HCl ve H_3PO_4 bulunan 10,00 mL çözeltinin 0,216 M NaOH ile titrasyonundan elde edilmiştir. Bu eğriden HCl ve H_3PO_4 in stokiyometrik molaritelerini hesaplayınız.

(c) 0,0400 M H_3PO_4 ve 0,0150 M NaH_2PO_4 içeren 10,00 mL çözelti 0,0200 M NaOH ile titre ediliyor. Titrasyon eğrisini çiziniz.

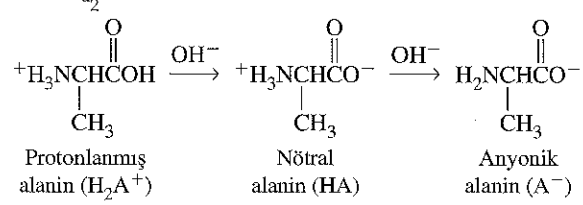


94. Amino asitler asidik karboksil (–COOH) ve bazik amino ($-NH_2$) grupları içerirler. Amino grupları kuvvetli asidik ortamda *protonlanabilirler* (bir proton daha bağlayabilirler). Böylece H_2A^+ şeklinde gösterilen iki protonlu bir asit elde edilir. Protonlanmış amino aside, alanin bir örnektir. Protonlanmış amino asit, OH^- ile titre edilebilen iki iyonlaşabilen proton içerir.



Protonlanmış alanin

–COOH grubu için $pK_{a_1} = 2{,}34$; $-NH_3^+$ grubu için $pK_{a_2} = 9{,}69$ dur.



Protonlanmış alanin (H_2A^+) | Nötral alanin (HA) | Anyonik alanin (A^-)

0,500 M alanin hidroklorürün 0,500 M NaOH ile titrasyonunu ele alalım. Aşağıdaki çözeltilerin pH değerleri nedir? (a) 0,500 M alanin hidroklorür; (b) Birinci yarı nötralleşme noktasındaki çözelti; (c)Birinci eşeğerlik noktasındaki çözelti.

Pozitif ve negatif yüklere sahip olmasına rağmen, birinci eşdeğerlik noktasında baskın tür olarak bulunan alanin, eletriksel olarak nötürdür. Nötür yapının elde edildiği bu nokta *izoelektrik nokta* olarak adlandırılır. İzoelektrik noktada

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2})$$

olduğunu doğrulayınız.

Aşağıdaki çözeltilerin pH değerleri nedir? (d) Birinci ve ikinci eşdeğerlik noktaları arasındaki yarı nötürleşmede; (e) İkinci eşdeğerlik noktasında.

(f) 50,00 mL 0,500 M alanin hidroklorüre 0,500 M NaOH dan 10,0 mL, 20,0 mL, 30,0 mL, 40,0 mL, 50,0 mL, 60,0 mL, 70,0 mL, 80,0 mL, 90,0 mL, 100,0 mL ve 110,0 mL eklendiğinde elde edilen çözeltilerin pH larını hesaplayınız.

(g) 0,500 M alanin hidroklorür çözeltisinin titrasyon eğrisini çiziniz ve eğri üzerindeki önemli noktaları işaretleyiniz.

Kendi Kendini Deneme Soruları

95. Aşağıdaki terim ve simgeleri kendi sözcüklerinizle tanımlayınız ya da açıklayınız: (a) mmol; (b) HIn; (c) bir titrasyonun eşdeğerlik noktası; (d) titrasyon eğrisi.

96. Aşağıdaki fikirlerin, olayların ve yöntemlerin her birini kısaca açıklayınız: (a) ortak iyon etkisi; (b) Sabit bir pH sağlamak için tampon çözelti kullanılması; (c) bir titrasyon eğrisinden zayıf bir asidin pK_a değerinin tayini; (d) bir asit-baz indikatörü ile pH ölçülmesi.

97. Aşağıdaki terim çiftlerinin her biri arasındaki önemli farklılıkları açıklayınız: (a) tampon kapasitesi ve tampon aralığı; (b) hidroliz ve nötürleşme; (c) iki protonlu bir zayıf asidin titrasyonunda birinci ve ikinci eşdeğerlik noktaları; (d) bir titrasyonun eşdeğerlik noktası ve bir indikatörün dönüm noktası.

98. Aşağıdaki her bir tampon çözeltinin az miktarda kuvvetli bir asit veya kuvvetli bir baz ilavesiyle nasıl tepkimeye girdiğini gösteren eşitlikleri yazınız: (a) $HCOOH - KHCOO$; (b) $C_6H_5NH_2 - C_6H_5NH_3^+Cl^-$; (c) $KH_2PO_4 - Na_2HPO_4$.

99. Aşağıdaki titrasyonların eğrilerini çiziniz. Her titrasyon için Şekil 17-8 den uygun bir indikatör seçiniz.

(a) NaOH(suda) çözeltisi HNO_3(suda) ile titre ediliyor.

(b) NH_3(suda) çözeltisi HCl(suda) ile titre ediliyor.

(c) CH_3COOH(suda) çözeltisi KOH(suda) ile titre ediliyor.

(d) NaH_2PO_4(suda) çözeltisi KOH(suda) ile titre ediliyor.

100. 25 mL 0,0100 M C_6H_5COOH ($K_a = 6,3 \times 10^{-5}$) çözeltisi 0,0100 M $Ba(OH)_2$ ile titre ediliyor. Aşağıdaki durumlarda pH yı hesaplayınız: (a) başlangıçtaki asit çözeltisi; (b) 6,25 mL 0,0100 M $Ba(OH)_2$ ilave edildikten sonra; (c) eşdeğerlik noktasında; (d) toplam 15,0 mL 0,0100 M $Ba(OH)_2$ ilavesinden sonra.

101. Formik asidin, HCOOH(suda), iyonlaştırmasını *bastırmak* için çözeltiye aşağıdakilerden hangisi ilave edilmelidir? (a) NaCl; (b) NaOH; (c) NaHCOO; (d) $NaNO_3$.

102. Formik asidin, HCOOH(suda), iyonlaşmasını *artırmak* için, çözeltiye aşağıdakilerden hangisi ilave edilmelidir? (a) NaCl; (b) NaHCOO; (c) H_2SO_4; (d) $NaHCO_3$.

103. NH_4^+(suda) iyonunu NH_3(suda) ya dönüştürmek için (a) H_3O^+ ilave edilir; (b) pH artırılır; (c) KNO_3(suda) ilave edilir; (d) NaCl ilave edilir.

104. Eşit derişimdeki bir zayıf baz ve bir kuvvetli asidin titrasyonunda hangi noktada $pH = pK_a$ olacaktır? (a) başlangıç pH sında; (b) Eşdeğerlik noktsının yarısında; (c) Eşdeğerlik noktasında; (d) eşdeğerlik noktasından sonra.

105. Eşit hacimlerde $[C_2H_5NH_2] = 1,49$ M ile $[HClO_4] = 1,001$ M ın karıştırılmasıyla oluşan tamponun pH değerini hesaplayınız. $K_b = 4,3 \times 10^{-4}$.

106. 0,5 M $Ca(HSe)_2$ çözeltisinin pH değerini hesaplayınız. H_2Se için $K_{a_1} = 1,3 \times 10^{-4}$ ve $K_{a_2} = 1 \times 10^{-11}$.

107. 1,00 L lik 0,10 M NH_3-0,10 M NH_4Cl çözeltisine 0,001 mol KOH ilave edilmesinin etkisi nasıldır? (a) pH yı çok az miktarda yükseltir; (b) pH yı çok az miktarda düşürür; (c) pH yı birkaç birim yükseltir; (d) pH yı birkaç birim düşürür.

108. Aşağıdaki 0,10 M lık tuz çözeltilerinden hangisi en asidiktir? (a) Na_2S; (b) $NaHSO_4$; (c) $NaHCO_3$; (d) Na_2HPO_4.

109. Eğer bir indikatör, eşdeğerlik noktası pH 8 -10 arasında olan bir asit-baz titrasyonunda kullanılacaksa bu indikatör (a) bir zayıf baz olmalıdır; (b) K_a değeri 1×10^{-9} olmalıdır. (c) İki basamakta iyonlaşmalıdır; (d) yalnızca çözelti alkali olduktan sonra çözeltiye ilave edilmelidir.

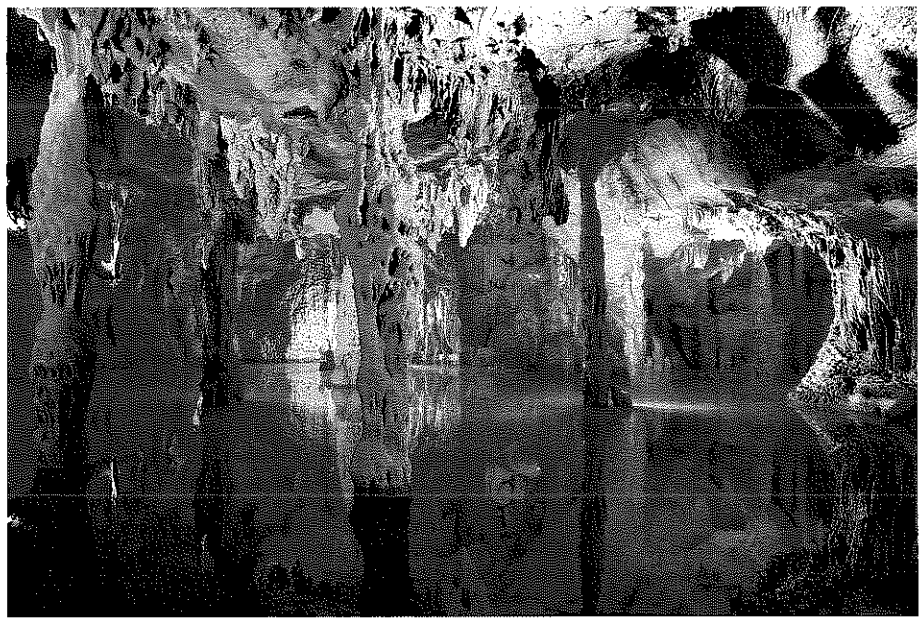
110. Aşağıdaki titrasyonların her biri için eşdeğerlik noktasının pH nın 7 de, 7 nin altında veya 7 nin üstünde olup olmadığını gösteriniz. Nedenlerinizi açıklayınız. (a) $NaHCO_3$(suda) NaOH(suda) ile titre ediliyor; (b) HCl(suda) NH_3(suda) ile titre ediliyor; (c) KOH(suda) HI(suda) ile titre ediliyor.

111. Ek E de verilen yöntemi kullanarak, Kesim 17-2, 17-3 ve 17-4 teki kavramlarla ilgili bir kavram haritası oluşturunuz.

18 Çözünürlük ve Kompleks-İyon Dengeleri

İÇİNDEKİLER

18-1 Çözünürlük Çarpımı Sabiti, $K_{çç}$
18-2 Çözünürlük ve $K_{çç}$ Arasındaki İlişki
18-3 Çözünürlük Dengelerinde Ortak İyon Etkisi
18-4 $K_{çç}$ Kavramında Sınırlamalar
18-5 Çökme ve Tam Çökme Ölçütleri
18-6 Ayrımsal Çöktürme
18-7 Çözünürlük ve pH
18-8 Kompleks İyonları İçeren Dengeler
18-9 Nitel Katyon Analizi



Çin Halk Cumhuriyeti, Guangxi Şehrinde'nde bir mağaradaki sarkıt ve dikit oluşumu. Sarkıtlar ve dikitler, yer altı sularının mağaralara sızması ve buharlaşması sonucu kalsiyum tuzlarının birikmesinden oluşur.

Kireç taşının ($CaCO_3$) çözünmesi ve çökmesi, kireç taşı mağaralarının oluşumu gibi çeşitli doğal olayların temelini oluşturur. Ca^{2+} ve CO_3^{2-} iyonlarını içeren bir çözeltiden çökelek oluşumu, bu iyonların derişimlerine bağlıdır. Ayrıca çözeltideki CO_3^{2-} iyon derişimi çözeltinin pH sına bağlıdır. $CaCO_3$ un çözünmesi veya çökmesinin hangi koşullarda gerçekleşeceğini daha iyi anlamak için Ca^{2+} ve CO_3^{2-} ile CO_3^{2-}, H_3O^+ ve HCO_3^- arasındaki denge ilişkilerini göz önüne almamız gerekir. Bunun için, Bölüm 16 ve 17 deki asit–baz denge kavramları ile bu bölümde anlatılacak olan yeni denge türlerini birleştirmeliyiz.

Gümüş klorür genel kimya laboratuvarından bildiğimiz bir çökelektir; ancak bu bileşik orta ya da yüksek derişimdeki NH_3(suda) çözeltilerinde *çökmez.* Gümüş iyonu ve amonyak, *kompleks iyon* adı verilen ve çözünen bir bileşik türü oluşturur. Kompleks iyon oluşumu ve kompleks iyonları içeren dengeler bu bölümde anlatılan diğer konulardır.

18-1 Çözünürlük Çarpımı Sabiti, $K_{çç}$

Alçı taşı ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), suda az çözünen bir kalsiyum mineralidir. Alçı taşı ile temas eden yeraltı suları çoğu kez bir miktar çözünmüş kalsiyum sülfat içerir. Sudaki kalsiyum sülfatın çökmesi ve boruları tıkamasından dolayı, bu su enerji santrallerindeki buharlaştırıcı soğutma sistemleri gibi belirli alanlarda kullanılamaz. Ca^{2+}(suda), SO_4^{2-}(suda) iyonları ve çözünmemiş $CaSO_4$(k) arasındaki denge şu şekilde gösterilebilir:

$$CaSO_4(k) \rightleftharpoons Ca^{2+}(suda) + SO_4^{2-}(suda)$$

Bu denge için, denge sabiti ifadesini Bölüm 15 de (sayfa 659) anlatıldığı gibi yazabiliriz;

$$K = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4}}$$

Saf katıların aktifliği 1 dir. Bu iyonların derişimi çok küçük olduğundan, aktifliklerini molar derişimlerine eşit kabul edebiliriz. Bu kabuller doğrultusunda, (18.1) eşitliği elde edilir.

$$K_{çç} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 9{,}1 \times 10^{-6} \text{ (25°C de)} \qquad \textbf{(18.1)}$$

Çözünürlük çarpımı sabiti $K_{çç}$, katı bir çözünen ve bu çözünenin doymuş çözeltideki iyonları arasında kurulan denge için yazılan sabittir. Çizelge 18.1 çeşitli $K_{çç}$ değerlerini ve bunlarla ilgili çözünürlük dengelerini göstermektedir.

ÇİZELGE 18.1 25°C de Bazı Çözünürlük Çarpımı Sabitleri[a]

Çözünen	Çözünürlük Dengesi	$K_{çç}$
Aluminyum hidroksit	$Al(OH)_3(k) \rightleftharpoons Al^{3+}(suda) + 3\,OH^-(suda)$	$1{,}3 \times 10^{-33}$
Baryum karbonat	$BaCO_3(k) \rightleftharpoons Ba^{2+}(suda) + CO_3^{2-}(suda)$	$5{,}1 \times 10^{-9}$
Baryum sülfat	$BaSO_4(k) \rightleftharpoons Ba^{2+}(suda) + SO_4^{2-}(suda)$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
Kalsiyum karbonat	$CaCO_3(k) \rightleftharpoons Ca^{2+}(suda) + CO_3^{2-}(suda)$	$2{,}8 \times 10^{-9}$
Kalsiyum florür	$CaF_2(k) \rightleftharpoons Ca^{2+}(suda) + 2\,F^-(suda)$	$5{,}3 \times 10^{-9}$
Kalsiyum sülfat	$CaSO_{4(k)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(suda)} + SO_4^{2-}{}_{(suda)}$	$9{,}1 \times 10^{-6}$
Krom (III) hidroksit	$Cr(OH)_{3(k)} \rightleftharpoons Cr^{3+}_{(suda)} + 3\,OH^-_{(suda)}$	$6{,}3 \times 10^{-31}$
Demir (III) hidroksit	$Fe(OH)_{3(k)} \rightleftharpoons Fe^{3+}_{(suda)} + 3\,OH^-_{(suda)}$	$4{,}0 \times 10^{-38}$
Kurşun (II) klorür	$PbCl_{2(k)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(suda)} + 2\,Cl^-_{(suda)}$	$1{,}6 \times 10^{-5}$
Kurşun (II) kromat	$PbCrO_{4(k)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(suda)} + CrO_4^{2-}{}_{(suda)}$	$2{,}8 \times 10^{-13}$
Kurşun (II) iyodür	$PbI_{2(k)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(suda)} + 2\,I^-_{(suda)}$	$7{,}1 \times 10^{-9}$
Magnezyum karbonat	$MgCO_{3(k)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(suda)} + CO_3^{2-}{}_{(suda)}$	$3{,}5 \times 10^{-8}$
Magnezyum florür	$MgF_{2(k)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(suda)} + 2\,F^-_{(suda)}$	$3{,}7 \times 10^{-8}$
Magnezyum hidroksit	$Mg(OH)_{2(k)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(suda)} + 2\,OH^-_{(suda)}$	$1{,}8 \times 10^{-11}$
Magnezyum fosfat	$Mg_3(PO_4)_{2(k)} \rightleftharpoons 3\,Mg^{2+}_{(suda)} + 2\,PO_4^{3-}{}_{(suda)}$	$1{,}0 \times 10^{-25}$
Civa (I) klorür	$Hg_2Cl_{2(k)} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}{}_{(suda)} + 2\,Cl^-_{(suda)}$	$1{,}3 \times 10^{-18}$
Gümüş bromür	$AgBr_{(k)} \rightleftharpoons Ag^+_{(suda)} + Br^-_{(suda)}$	$5{,}0 \times 10^{-13}$
Gümüş karbonat	$Ag_2CO_{3(k)} \rightleftharpoons 2\,Ag^+_{(suda)} + CO_3^{2-}{}_{(suda)}$	$8{,}5 \times 10^{-12}$
Gümüş klorür	$AgCl_{(k)} \rightleftharpoons Ag^+_{(suda)} + Cl^-_{(suda)}$	$1{,}8 \times 10^{-10}$
Gümüş kromat	$Ag_2CrO_{4(k)} \rightleftharpoons 2\,Ag^+_{(suda)} + CrO_4^{2-}{}_{(suda)}$	$1{,}1 \times 10^{-12}$
Gümüş iyodür	$AgI_{(k)} \rightleftharpoons Ag^+_{(suda)} + I^-_{(suda)}$	$8{,}5 \times 10^{-17}$
Stronsiyum karbonat	$SrCO_{3(k)} \rightleftharpoons Sr^{2+}_{(suda)} + CO_3^{2-}{}_{(suda)}$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
Stronsiyum sülfat	$SrSO_{4(k)} \rightleftharpoons Sr^{2+}_{(suda)} + SO_4^{2-}{}_{(suda)}$	$3{,}2 \times 10^{-7}$

[a] $K_{çç}$ değerlerinin daha ayrıntılı bir listesi Ek-D de verilmiştir.

Çözüm

Bu derişimler $K_{çç}$ ifadesinde yerine konursa;

$$K_{çç} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (s)(2s)^2 = 7{,}1 \times 10^{-9}$$

$$4s^3 = 7{,}1 \times 10^{-9}$$

$$s^3 = 1{,}8 \times 10^{-9}$$

$$s = (1{,}8 \times 10^{-9})^{1/3} = 1{,}2 \times 10^{-3}$$

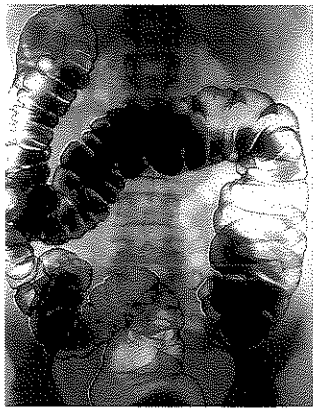
= PbI_2 in molar çözünürlüğü = $1{,}2 \times 10^{-3}$ M

Değerlendirme

Bu alıştırmada, her türün mol sayısının doğru hesaplanması çok önemlidir. Bir mol kurşun başına 2 mol iyodür iyonu buluştuğuna dikkat ediniz.

ALIŞTIRMA A: $Cu_3(AsO_4)_2$ bileşiğinin 25 °C deki $K_{çç}$ değeri $7{,}6 \times 10^{-36}$ dır. $Cu_3(AsO_4)_2$ bileşiğinin 25 °C de, sudaki molar çözünürlüğü nedir?

ALIŞTIRMA B: Doymuş bir $BaSO_4$(suda) örneğinin 225 mL sinde kaç mg $BaSO_4$ çözünür? $K_{çç} = 1{,}1 \times 10^{-10}$



▲ Baryum sülfat ($BaSO_4$), X-ışınlarını çok iyi soğurur. "Baryum sütü şurubu", yani $BaSO_4$ bağırsak alanını kaplar ve bu yumuşak doku X-ışınları ile görüntülenebilir. Ba^{2+}(suda) zehirli olmasına rağmen, sudaki çözünürlüğü çok düşük olduğu için $BaSO_4$(k) sağlığa zararlı değildir.

18-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Molar çözünürlükler karşılaştırıldığında, $K_{çç}$ değeri büyük olan bir katının, küçük olandan daha fazla çözüneceğini her zaman söyleyebilir miyiz?

Eğer aynı tip bileşikleri karşılaştırıyorsak (örneğin, MX türündeki bileşikleri kendi aralarında ya da MX_2 türündeki bileşikleri kendi aralarında), bu bileşiklerin molar çözünürlükleri, $K_{çç}$ değerleri karşılaştırılarak değerlendirilebilir. Yani $K_{çç}$ değeri büyük olan bileşik, daha fazla molar çözünürlüğe sahip olacaktır. Örneğin AgCl ($K_{çç} = 1{,}8 \times 10^{-10}$) bileşiği AgBr ($K_{çç} = 5{,}0 \times 10^{-13}$) bileşiğinden daha fazla çözünür. Bu tip bileşiklerin molar çözünürlüğü $s = (K_{çç})^{1/2}$ dir.

Eğer çözünen bileşikler aynı tip *değilse*, her bileşiğin molar çözünürlüğü için hesaplama yapmak ve sonuçları karşılaştırmak gerekir. Örneğin, çözünürlük çarpımı sabiti daha küçük olmasına rağmen Ag_2CrO_4 ($K_{çç} = 1{,}1 \times 10^{-12}$) bileşiği, $K_{çç}$ değeri daha büyük olan AgCl ($K_{çç} = 1{,}8 \times 10^{-10}$) bileşiğinden daha fazla çözünür. Ag_2CrO_4 için molar çözünürlük, $s = [K_{çç}/4]^{1/3} = 6{,}5 \times 10^{-5}$ ve AgCl için molar çözünürlük, $s = \sqrt{K_{çç}} = 1{,}3 \times 10^{-5}$ M dır.

18-2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

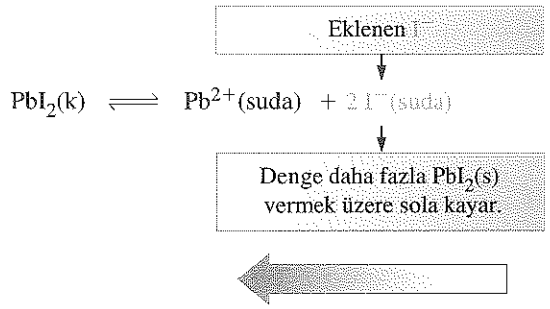
CaF_2, $CaCl_2$, AgF ve AgCl bileşiklerinden hangisi veya hangileri az çözünen tuzlardır? Açıklayınız.

18-3 Çözünürlük Dengelerinde Ortak İyon Etkisi

Örnek 18-2 ve 18-3 de verilen, doygun çözeltilerdeki iyonlar tek bir kaynaktan, yani saf katı bir bileşikten gelmekteydi. Şimdi PbI_2 ün Örnek 18-3 deki doygun çözeltisine bir miktar I^- iyonu (*ortak iyon*) [örneğin, KI(suda)] eklendiğini varsayalım. Bu durum, ilk Bölüm 17 de karşılaştığımız ortak iyon etkisine benzer.

Le Châtelier ilkesine göre, denge karışımındaki reaktiflerden birinin derişimi arttırıldığında denge bu reaktifi azaltacak yöne kayar. Ortak iyon

olarak I^- eklendiğinde, kurşun(II) iyodür çözünürlük dengesi bu iyonun miktarını azaltıcı yöne kayar, yeni bir denge kurulur.

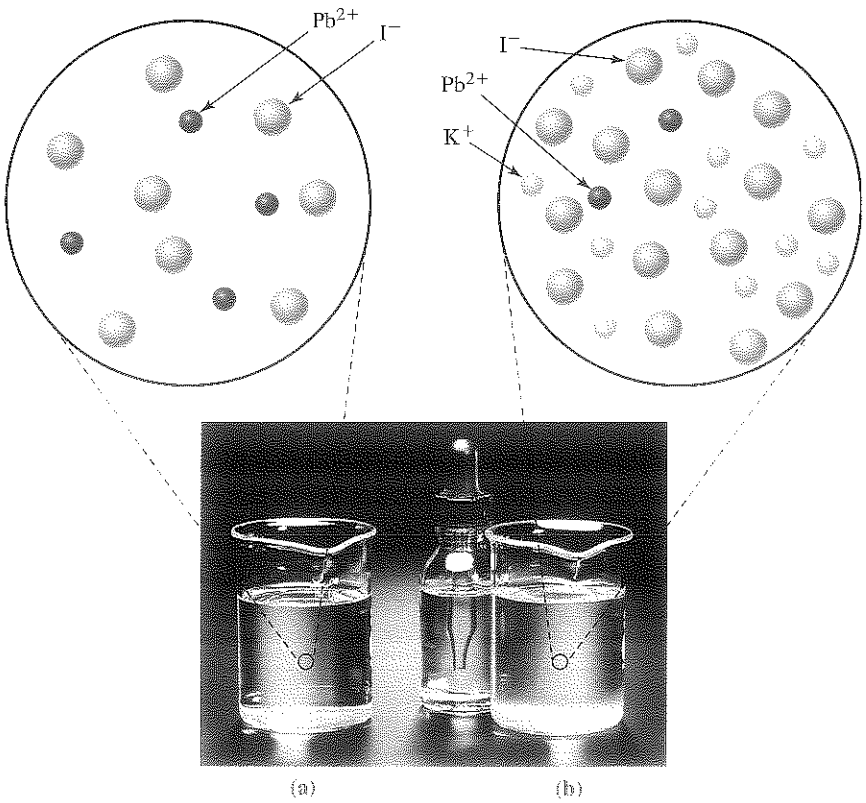


Ortak iyonun eklenmesi, az çözünen iyonik bileşiğin dengesini çözünmemiş bileşiğe doğru kaydırır ve daha fazla çökelek oluşmasına neden olur. Böylece bileşiğin çözünürlüğü azalır.

Az çözünen iyonik bir bileşiğin çözünürlüğü, ortak iyon etkisi gösteren ikinci bir çözünenin varlığında azalır.

Ortak iyon etkisi Şekil 18-1 de görülmektedir. Bu konuda yapılan nicel hesaplamalara ait bir uygulama Örnek 18-4 de verilmiştir.

0,10 M I^- varlığında PbI_2 ün çözünürlüğü Örnek 18-4 deki gibi hesaplandığında, saf sudaki çözünürlüğünden (Örnek 18-3) yaklaşık 2000 kat daha azdır. Eğer Alıştırma 18-4A yı çözerseniz, eklenen Pb^{2+} iyonunun PbI_2 ün çözünürlüğünü azaltma etkisinin, I^- iyonunun etkisi kadar fazla olmadığını görürsünüz. Ancak, bu değer yine de önemlidir.



◀ Burada K^+ iyonları işlemde yer almaz ve çözünürlük eşitliğine yazılmaz. Ancak bu tür iyonlar çözeltinin elektriksel nötürlüğünü sağlamak için her zaman bulunmalıdır. Bu iyonlar bazen "izleyici iyonlar" olarak adlandırılırlar.

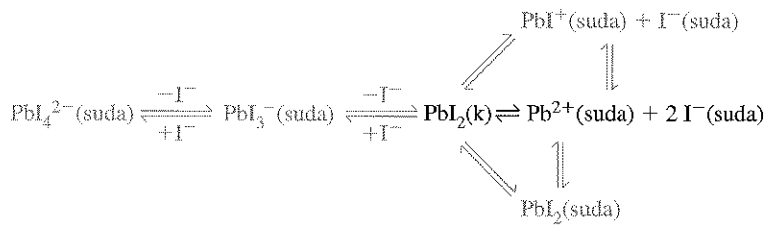
◀ ŞEKİL 18-1
Çözünürlük dengesine ortak iyon etkisi
(a) Aşırı ilave edilen PbI_2 katısı süzülerek, kurşun(II) iyodürün berrak bir doygun çözeltisi elde edilmiştir. (b) Bu doygun berrak çözeltiye bir miktar derişik KI çözeltisi (ortak iyon, I^-) eklendiğinde, bir miktar $PbI_2(k)$ çökmüştür. Bunun nedeni, ortak iyon etkisi ile az çözünen tuzların çözünürlüğünün azalmasıdır.

yı, $[Mg^{2+}] = 4 \times 10^{-3}$ M ve $[F^-] = 8 \times 10^{-3}$ M demek pek doğru değildir. Bu durumda, iyon derişimleri çarpımının bileşiğin $K_{çç}$ değerine eşit olması için, bir miktar bileşiğin daha çözünmesi gerekir. Böylece gerçek çözünürlük, $K_{çç}$ değerinden beklenenden daha büyük olur.

İyon çifti oluşum derecesi anyon ve katyon arasında karşılıklı elektrostatik etkileşim arttıkça artar. Bundan dolayı, çözeltideki anyon ve katyonların yükleri büyük olduğu zaman iyon çifti oluşumu artar. (Örneğin, Mg^{2+} veya SO_4^{2-}).

Eş Zamanlı Diğer Dengeler

Çözünen katı ve bunun sulu çözeltideki iyonları arasındaki tersinir tepkime, hiçbir zaman ortamdaki tek denge tepkimesi değildir. En azından, ihmal etmemize rağmen, suyun kendi kendine iyonlaşması dengesi vardır. Ayrıca, çözünen iyonlar ile çözeltideki diğer türler arasındaki tepkimeler de başka dengeler oluşturabilirler. Bu tür dengelere iki olası örnek, asit-baz tepkimeleri (Kesim 18-7) ve kompleks-iyon oluşumu (Kesim 18-8) tepkimeleridir. Böyle durumlarda, çözeltide aynı anda var olan diğer denge tepkimelerini göz ardı edersek, sadece $K_{çç}$ ifadesine dayalı hesaplamalar hatalı olabilir. Bu bölümde PbI_2 in çözünmesi birkaç kez yer almıştır. Fakat çözünme işlemi gerçekte, aşağıda gösterildiği gibi, oldukça karmaşıktır ve yarışan dengeleri içerir.



$K_{çç}$ deki Sınırlamaların Değerlendirilmesi

Yukarıda anlatılan etkilerin önemini kavramak için $CaSO_4$ örneğini ele alalım. Örnek 18-2 de $CaSO_4$ ın ölçülen çözünürlüğünden yararlanılarak, $K_{çç}$ değeri $2{,}3 \times 10^{-4}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer, Çizelge 18.1 de verilen $K_{çç} = 9{,}1 \times 10^{-6}$ değerinden yaklaşık 25 kat daha büyüktür.

$CaSO_4$ için birbiriyle çelişen bu iki değer aslında anlaşılabilir bir olaydır. Çizelge 18.1 de verilen $K_{çç}$ değeri, iyon aktifliklerinden hesaplanırken, deneysel olarak belirlenen $K_{çç}$ değeri iyon derişimlerinden hesaplanmıştır. Deneysel olarak bulunan $K_{çç}$ değerinde, çözünen iyonların tamamen iyonlarına ayrıştığı ve iyon çifti oluşumu olmadığı kabul edilmiştir. Eğer iyon aktiflikleri yerine iyon derişimini almaya devam edersek, $CaSO_4$ için bulacağımız değerlerin büyüklükleri gerçek değerden 10 ile 100 kat arasında farklı çıkabilecektir. Ancak, elde edilen sonuçların "doğruluk derecesi" bu kitaptaki pek çok hesaplama için yeterli sayılabilir.

18-5 Çökelme ve Tam Çökmenin Ölçütleri

Gümüş iyodür fotoğraf filmlerinde ve yapay yağmur eldesinde kullanılan, ışığa duyarlı bir bileşiktir. Çözünürlük dengesi ve $K_{çç}$ değeri aşağıdaki gibidir.

$$AgI(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + I^-(suda)$$

$$K_{çç} = [Ag^+][I^-] = 8{,}5 \times 10^{-17}$$

$AgNO_3$(suda) ve KI(suda) çözeltilerini karıştırarak, $[Ag^+] = 0{,}010$ M ve $[I^-] = 0{,}015$ M olan bir çözelti karışımı elde ettiğimizi varsayalım. Bu çözelti doymamış, doymuş ya da aşırı doymuş mudur?

Bölüm 15 de verilen Q ifadesini anımsayınız. Bu ifade, denge sabiti ifadesine benzemekle birlikte, denge derişimleri yerine, başlangıç derişimlerini içerir. Başlangıçta

$$Q_{çç} = [Ag^+]_{başl} \times [I^-]_{başl} = (0{,}010)(0{,}015) = 1{,}5 \times 10^{-4} > K_{çç}$$

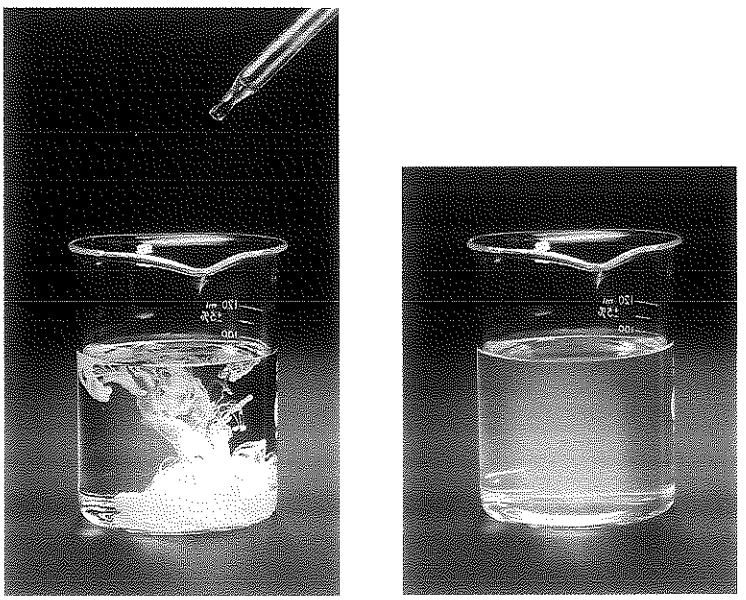
$Q_{çç} > K_{çç}$ olması, Ag^+ ve I^- iyonları derişimlerinin, doymuş çözeltide bulunması gerekenden fazla olduğunu gösterir ve sola doğru net bir tepkime meydana gelmelidir. Bu çözelti *aşırı doymuştur*. Genelde, aşırı doymuş çözeltide bulunan fazla AgI çöker. Eğer $Q_{çç} < K_{çç}$ olarak bulunsaydı, çözelti *doymamış* olacaktı. Bu tür çözeltilerde herhangi bir çökelme olmaz.

Çözünürlük dengelerine uygulandığında $Q_{çç}$, iyonların uygun üsler taşıyan derişimleri çarpımı olduğundan, **iyon çarpımı** adını alır. Çözeltideki iyonların bir çökelek oluşturup oluşturmayacağının belirlenmesi için iyon çarpımı $Q_{çç}$ ile $K_{çç}$ nin karşılaştırılması gerekir.

- $Q_{çç} > K_{çç}$ ise çökelme *olur*.
- $Q_{çç} < K_{çç}$ ise çökelme *olmaz*.
- $Q_{çç} = K_{çç}$ ise çözelti tam doymuştur.

Bu ölçütler Şekil 18-3 ve Örnek 18-5 de gösterilmiştir. Örnek 18-5, çökme için ölçüt uygulanmadan önce çözeltide meydana gelebilecek *herhangi bir seyrelmenin önemli olduğunu ve gözönüne alınması gerektiğini vurgulamaktadır.*

Bir çökelme tepkimesinin tam olması demek, çözünen maddenin çözelti içinde çok çok az miktarda kalması, yani büyük oranda çökmesi de-



(a) (b)

▲ ŞEKİL 18-3
Çökelme ölçütünün uygulanması (Örnek 18-5)
(a) 100,0 mL 0,010 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisine üç damla 0,20 M KI eklendiğinde, $K_{çç}$ değeri aşılacağı için damlanın çevresinde hemen bir çökelme olur. (b) $Pb(NO_3)_2$ çözeltisine KI eklendikten sonra çözelti karıştırılırsa, $K_{çç}$ değeri aşılamadığı için çökelek çözünür. Çökme ölçütü seyrelme gerçekleştirildikten sonra uygulanmalıdır.

mektir. Burada keyfi olarak kullanılan ölçüt, belli bir iyonun %99,9 ya da daha fazlasının çökeleğe geçmesi yani % 0,1 ya da daha azının çözeltide kalmasıdır. Örnek 18-6 da $Mg(OH)_2(k)$ çökeleği oluşmakta ve çözeltide kalan Mg^{2+} iyonu derişimi hesaplanmaktadır. Çökelmenin tamlığına karar vermek için başlangıçtaki $[Mg^{2+}]$ ile çözeltide kalan $[Mg^{2+}]$ karşılaştırılacaktır.

ÖRNEK 18-5 Az Çözünen Bir Bileşiğe Çökme Ölçütlerinin Uygulanması

100,0 mL 0,010 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisine üç damla 0,20 M KI eklenmiştir. Kurşun (II) iyodür çökeleği oluşur mu? (1 damlanın 0,05 mL olduğunu varsayınız.)

$$PbI_2(k) \rightleftharpoons Pb^{2+}(suda) + 2\,I^-(suda) \qquad K_{çç} = 7{,}1 \times 10^{-9}$$

Analiz

Başlangıç derişimlerini kullanarak elde edilen $[Pb^{2+}][I^-]^2$ çarpım değeri (Q) ile PbI_2 bileşiğinin $K_{çç}$ değerinin karşılaştırılması gerekir. $[Pb^{2+}]$ için 0,1 L çözeltiye eklenen 3 damlanın (0,15 mL = 0,00015 L) neden olduğu seyrelme ihmal edilebilir ve bu yüzden çözeltideki $[Pb^{2+}]$ derişimi 0,010 M olarak alınabilir. Ancak 100,0 mL içine üç damla 0,20 M I^- eklendiğinde I^- iyonunun derişiminde büyük bir azalma gerçekleşir. Bu yüzden $[I^-]$ derişimi hesaplanmalıdır.

Çözüm

Seyrelme Hesabı:

$$I^- \text{ miktarı} = 3 \text{ damla} \times \frac{0{,}05 \text{ mL}}{1 \text{ damla}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{0{,}20 \text{ mol KI}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol } I^-}{1 \text{ mol KI}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol } I^-$$

$$\text{Toplam hacim} = 0{,}1000 \text{ L} + \left(3 \text{ damla} \times \frac{0{,}05 \text{ mL}}{\text{damla}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}\right) = 0{,}1002 \text{ L}$$

$$[I^-] = \frac{3 \times 10^{-5} \text{ mol } I^-}{0{,}1002 \text{ L}} = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Çökme Ölçütünün Uygulanması:

$$Q_{çç} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (0{,}010)(3 \times 10^{-4})^2 = 9 \times 10^{-10}$$

9×10^{-10} olan $Q_{çç}$ değeri, $7{,}1 \times 10^{-9}$ olan $K_{çç}$ değerinden küçük olduğundan $PbI_2(k)$ *çökmeyecektir.*

Değerlendirme

Bu hesaplamada ve benzer diğer alıştırmalarda, çökme ölçütü uygulanmadan *önce,* seyrelmeler hesaplanmalıdır. Eklenen 3 damla KI ün Pb^{2+} iyonunun derişimini değiştirmediğine dikkat ediniz: $[Pb^{2+}]$: 0,010 M × (0,1000 L / 0,1002 L)= 0,010 M (iki anlamlı rakam).

ALIŞTIRMA A: 100 mL 0,010 M $AgNO_3$ çözeltisine 3 damla 0,20 M KI çözeltisi eklenmiştir. Gümüş iyodür çökeleği oluşur mu?

ALIŞTIRMA B: 100,0 mL 0,010 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisine 3 damla 0,20 M KI çözeltisi eklemenin çökelek oluşturmak için yetersiz olduğunu Örnek 18-5 de gördük. Çökelmeyi başlatabilmek için en az kaç damla gerekir?

ÖRNEK 18-6 Bir Çöktürme Tepkimesinin Tamlığının Değerlendirilmesi

Deniz suyundan magnezyumun ticari olarak eldesinde ilk basamak, Mg^{2+} iyonlarını $Mg(OH)_2(k)$ şeklinde çöktürmektir. Deniz suyundaki magnezyum iyonları derişimi yaklaşık 0,059 M dır. Bir deniz suyu örneğinde, $[OH^-]$ derişimi $2{,}0 \times 10^{-3}$ M değerinde sabit tutulursa, (**a**) çökelme durduğu anda çözeltide kalan $[Mg^{2+}]$ ne olacaktır ($K_{çç} = 1{,}8 \times 10^{-11}$)? (**b**) Bu koşullarda $Mg(OH)_2(k)$ çökelmesinin tam olduğunu söyleyebilir misiniz?

Analiz

Bu örneğin (a) şıkkında, çökmenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirlemek için $Mg(OH)_2$ in bilinen $K_{çç}$ değeri ile çözeltinin $Q_{çç}$ değeri karşılaştırılmalıdır. İyon çarpımı olan $Q_{çç}$ değeri $K_{çç}$ den büyük olduğu sürece çökelme devam edecektir. Fakat $Q_{çç} = K_{çç}$ olduğu anda duracaktır. İşte bu anda, çözel-

tide kalan Mg^{2+} iyonu derişimi ile ortamdaki $[OH^-]$ çarpımı $K_{çç}$ değerine eşit olacaktır. (b) şıkkında ise, başlangıçtaki Mg^{2+} derişimi ile, çökelmeden sonra çözeltide kalan Mg^{2+} derişiminin karşılaştırılması gerekir.

Çözüm

(a) İyon çarpımı $Q_{çç} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = (0{,}059)\ (2{,}0 \times 10^{-3})^2 = 2{,}4 \times 10^{-7}$ dir ve bu değer $K_{çç}$ den büyüktür. Öyleyse bir çökelme olacağından kuşku yoktur

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = [Mg^{2+}](2{,}0 \times 10^{-3})^2 = 1{,}8 \times 10^{-11} = K_{çç}$$

$$[Mg^{2+}]_{kalan} = \frac{1{,}8 \times 10^{-11}}{(2{,}0 \times 10^{-3})^2} = 4{,}5 \times 10^{-6}\ M$$

(b) Deniz suyundaki $[Mg^{2+}]$, çöktürme sonunda 0,059 M dan $4{,}5 \times 10^{-6}$ M a inmiştir. Kalan Mg^{2+} yüzdesi aşağıdaki gibi bulunur.

$$\%[Mg^{2+}]_{kalan} = \frac{4{,}5 \times 10^{-6}\ M}{0{,}059\ M} \times \%100 = \%0{,}0076$$

Kalan Mg^{2+} iyonu %0,1 den küçük olduğu için, çökmenin tam olduğunu söyleyebiliriz.

Değerlendirme

$[OH^-]$ sabit bir değerde kaldığı için, $[Mg^{2+}]_{kalan}$ nın hesaplanması kolaydır. (Çökme işlemi boyunca $[OH^-]$ derişiminin sabit kaldığı yöntem tampon çözeltide gerçekleşen çökmedir.) Eğer başlangıçtaki $[OH^-]$ derişimi $2{,}0 \times 10^{-3}$ M olsaydı ancak tampon çözeltide olduğu gibi harcanan OH^- in yerini doldurucak kaynak olmasaydı, $[Mg^{2+}]_{kalan}$ miktarı 0,058 M olacaktı. Bu sonucu kendiniz doğrulayınız.

ALIŞTIRMA A: Deniz suyundaki Ca^{2+} derişimi genellikle 0,01 M dir. $[OH^-]$ derişimi 0,040 M de tutulursa, bir deniz suyu örneğinden $Ca(OH)_2$ in çökelmesi tam olur mu?

ALIŞTIRMA B: Mg^{2+} iyonunun $Mg(OH)_2(k)$ şeklinde çöktürülmesinden sonra, çözeltide kalan Mg^{2+} miktarı 1 μg Mg^{2+}/L ise, $[OH^-]$ nedir?

18-2 MERAK EDİYORSANIZ...

Hangi koşullar çökmenin tamamlanmasını kolaylaştırır?

Çökmede, çöktürülecek olan iyonun çözeltiden tamamen ayrılıp ayrılmadığını belirleyen temel etkenler (1) $K_{çç}$ değeri, (2) çöktürülecek iyonun başlangıç derişimi ve (3) ortak iyonun derişimidir. Genelde aşağıdaki durumlar çökelmenin tamamlanma olasılığını artırır.

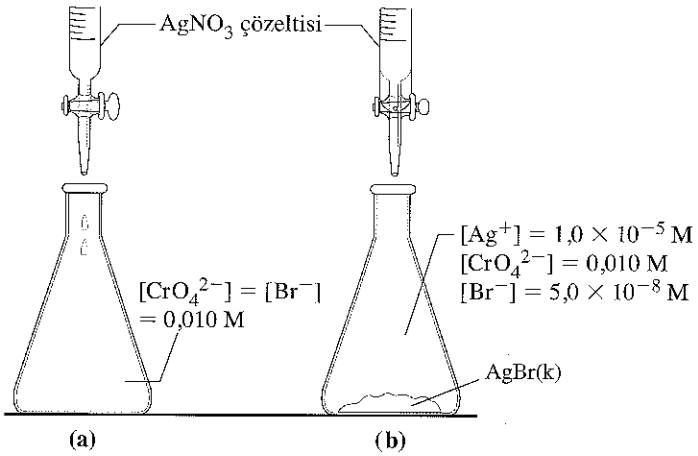
- *$K_{çç}$ değeri çok küçükse.* (Çöktürülecek iyonun çözeltide kalan derişimi çok küçük olacaktır.)
- *Çöktürülecek iyonun başlangıç derişimi büyükse.* (Çöktürülecek iyonun çözeltide kalan derişimi, başlangıç derişiminin çok küçük bir kesri olacaktır.)
- *Ortak iyonun derişimi çöktürülecek iyonunkinden çok daha büyükse.* (Çökelme süresince ortak iyon derişimi hemen hemen sabit kalacaktır.)

18-6 Ayrımsal Çöktürme

CrO_4^{2-} ve Br^- iyonları içeren bir çözeltiye aşırı miktarda $AgNO_3(k)$ eklenirse, $Ag_2CrO_4(k)$ ve $AgBr(k)$ çökeleklerinin bir karışımı elde edilir. Bununla birlikte, çözeltiye $AgNO_3(k)$ ilavesi, $AgBr(k)$ çöktürülüp, CrO_4^{2-} çözeltide kalacak şekilde de ayarlanabilir. Bu yöntem ayrımsal çöktürme yöntemidir.

Ayrımsal çöktürme, çözeltide bulunan iki ya da daha fazla iyonun, aynı çöktürücü iyonla çökelek verebildiği durumlarda, herbir iyonun o çöktürücü reaktifin uygun miktardaki ilavesiyle ayrı ayrı çöktürülebilmesini ve dolayısı ile birbirinden ayrılmasını sağlayan bir tekniktir. *Bir iyon*

◀ Ayrımsal çöktürme, *seçimli çöktürme* olarak da adlandırılır.



▶ ŞEKİL 18-4
Ayrımsal çöktürme (Örnek 18-7) **(a)** 0,010 M Br^- ve 0,010 M CrO_4^{2-} içeren bir çözeltiye yavaş yavaş $AgNO_3$(suda) çözeltisi ilave edilir. **(b)** Hemen hemen tüm Br^- iyonu açık sarı AgBr(k) şeklinde çöker ve çözeltide sadece $5{,}0 \times 10^{-8}$ M Br^- iyonu kalır. İşte bu andan sonra, kırmızı-kahve Ag_2CrO_4(k) çökmeye başlar.

çökelek verirken, diğer iyon ya da iyonlar çözeltide kalır. Başarılı bir ayrımsal çöktürmenin temel koşulu, ayrılacak bileşiklerin çözünürlükleri arasında önemli derecede fark olmasıdır. Bu teknik uygulanırken, çöktürücü ayıracın derişik bir çözeltisi, ayrılacak iyonları içeren çözeltiye bir büret yardımıyla yavaş yavaş eklenir (Şekil 18-4).

CrO_4^{2-}(suda) ve Br^-(suda) iyonlarının Ag^+(suda) yardımıyla ayrılması Örnek 18-7 de verilmektedir.

ÖRNEK 18-7 İyonların Ayrımsal Çöktürme ile Ayrılması

0,010 M CrO_4^{2-} ve 0,010 M Br^- iyonları içeren bir çözeltiye yavaş yavaş $AgNO_3$(suda) ekleniyor.
(a) AgBr(k) bileşiğinin Ag_2CrO_4(k) bileşiğinden daha önce çökeceğini gösteriniz.
(b) Ag_2CrO_4(k) çökmeye başladığı anda, çözeltide kalmış olan $[Br^-]$ nedir?
(c) Br^-(suda) ve CrO_4^{2-}(suda) ın ayrımsal çöktürme ile tamamen ayrılmaları olası mıdır?

Analiz

İlk olarak çözünürlük dengeleri için eşitlikler ve ilgili $K_{çç}$ değerleri yazılmalıdır.

$$Ag_2CrO_4(k) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(suda) + CrO_4^{2-}(suda) \qquad K_{çç} = 1{,}1 \times 10^{-12}$$

$$AgBr(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + Br^-(suda) \qquad K_{çç} = 5{,}0 \times 10^{-13}$$

Ardından, hem AgBr(k) hem de Ag_2CrO_4(k) ın çökmesi için gerekli olan gümüş iyonu derişimi hesaplanır. En az gümüş iyonu gerektiren bileşik ilk olarak çöker. İlk çökeleğin oluşması $[Ag^+]$ derişimini, ikinci çökeleğin oluşması için gerekli olandan daha düşük düzeyde tutar. Ancak $[Ag^+]$ derişimi yavaşça artırıldığında, sonuç olarak ikinci çökelek oluşacaktır. İkinci bileşiğin çökmeye başladığı andaki $[Ag^+]$ derişimi kullanılarak, $[Br^-]$ ve $[CrO_4^{2-}]$ derişimleri hesaplanabilir. Buradan tam bir ayırmanın mümkün olup olmadığını (yani, bromürün %99,9 oranında çöküp çökmediğini) belirleyebiliriz.

Çözüm

(a) Çökelmenin başlaması için gerekli $[Ag^+]$ değerlerini bulalım.

AgBr ün çökmesi için: $Q_{çç} = [Ag^+][Br^-] = [Ag^+](0{,}010) = 5{,}0 \times 10^{-13} = K_{çç}$

$$[Ag^+] = 5{,}0 \times 10^{-11}\ \text{M}$$

Ag_2CrO_4 ın çökmesi için: $Q_{çç} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = [Ag^+]^2(0{,}010)$

$$= 1{,}1 \times 10^{-12} = K_{çç}$$

$$[Ag^+]^2 = 1{,}1 \times 10^{-10} \text{ ve } [Ag^+] = 1{,}0 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

AgBr(k) ün çökmesi için gerekli $[Ag^+]$, Ag_2CrO_4(k) ın çökmesi için gereken Ag^+ iyonu derişiminden çok daha az olduğundan, önce AgBr(k) çöker. AgBr(k) çöktüğü sürece, Ag_2CrO_4(k) ın çökmesi için gereken gümüş iyonu derişimine ancak yavaş yavaş ulaşılır.

(b) AgBr(k) çökmeye devam ettiği sürece, $[Br^-]$ sürekli azalır ve $[Ag^+]$ artmaya başlar. $[Ag^+] = 1,5 \times 10^{-5}$ M değerine ulaştığında bu kez $Ag_2CrO_4(k)$ çökmeye başlar. $[Ag^+] = 1,5 \times 10^{-5}$ M olduğu anda, çözeltide çökmeden kalan $[Br^-]$ ni bulmak için AgBr ün çözünürlük sabiti kullanılır.

$$K_{çç} = [Ag^+][Br^-] = (1,0 \times 10^{-5})[Br^-] = 5,0 \times 10^{-13}$$

$$[Br^-] = \frac{5,0 \times 10^{-13}}{1,0 \times 10^{-5}} = 5,0 \times 10^{-8}\ M$$

(c) $Ag_2CrO_4(k)$ çökmeye başlamadan önce, Br^- iyonu derişimi, $1,0 \times 10^{-2}$ M dan $5,0 \times 10^{-8}$ M a düşer. Buna göre, aslında Br^- iyonunun neredeyse tümü AgBr(k) şeklinde çökmekte ve CrO_4^{2-} çözeltide kalmaktadır. Öyleyse Br^- ve CrO_4^{2-} karışımını ayırmak için ayrımsal çöktürme tekniği uygundur.

Değerlendirme

Bu iki bileşiğin çözünürlük çarpımı değerleri birbirine yakın olmasına karşın, bu iki iyonu ayırabildik. Ayrımsal çöktürme kavramı çözeltideki iyonları ayırma ve bilinmeyen iyonları tanımlamak için kullanılır.

ALIŞTIRMA A: $[Cl^-] = 0,115$ M ve $[Br^-] = 0,264$ M olan bir çözeltiye yavaş yavaş $AgNO_3$(suda) ekleniyor. AgCl(k) çökmeye başladığı anda çözeltide kalan Br^- iyonunun yüzdesi nedir?

AgCl: $K_{çç} = 1,8 \times 10^{-10}$ AgBr: $K_{çç} = 5,0 \times 10^{-13}$

ALIŞTIRMA B: Bir çözeltide $[Ba^{2+}] = [Sr^{2+}] = 0,10$ M dır. Ek-D deki verileri kullanarak bu iki iyonu ayırmak için en iyi çöktürücü reaktifi seçiniz. İkinci iyon çökmeye başladığında birinci iyonunun derişimi ne olur?

18-3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

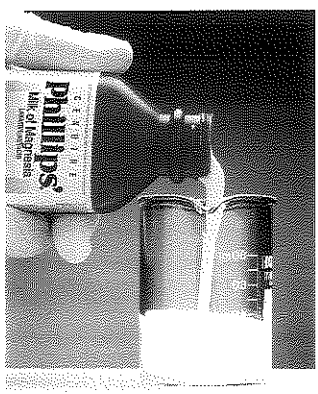
Şekil 18-4 ve Örnek 18-7 de verilen ayrımsal çöktürmede, kullanılan $AgNO_3$ derişiminden hiç bahsedilmemiştir. $AgNO_3$(suda) derişimi önemsiz midir? Açıklayınız.

18-7 Çözünürlük ve pH

Çözelti pH sı, bir tuzun çözünürlüğünü büyük ölçüde etkiler. Tuzun anyonu zayıf bir asitin eşlenik bazı ise veya OH^- bazının kendisi ise, pH nın çözünürlük üzerine etkisi daha da önem kazanır. Buna ilginç bir örnek, magnezya sütü olarak bilinen ve bir anti-asit olan, suda çok az çözünen $Mg(OH)_2$(k) in süspansiyonudur. Süspansiyon, çökmeye yetecek kadar büyük katı tanecikler içeren heterojen bir akışkandır ve kolloidlerin aksine çöker. Çözünmüş $Mg(OH)_2$(k) den gelen hidroksit iyonları, hidronyum iyonları ile (mide asidinde) tepkimeye girerek su oluştururlar.

$$Mg(OH)_2(k) \rightleftharpoons Mg^{2+}(suda) + 2\,OH^-(suda) \qquad (18.2)$$

$$OH^-(suda) + H_3O^+(suda) \longrightarrow 2\,H_2O(s) \qquad (18.3)$$



▲ Magnezya sütü, $Mg(OH)_2$(k) nın sulu süspansiyonudur.

Le Châtelier ilkesine göre, (18.2) tepkimesinin sağa kayması beklenir. Yani, nötürleşme tepkimesinde (18.3) harcanan OH^- iyonlarının yerini almak için daha fazla $Mg(OH)_2$(k) çözünecektir. Net iyonik eşitlik (18.3) eşitliğinin iki katı ile (18.2) eşitliğinin toplamı olacaktır. Aynı zamanda, sayfa 664 de öğrendiğimiz denge sabitlerinin birleştirilmesi yöntemini uygulayabiliriz. Elde ettiğimiz sonuç şöyledir.

$$Mg(OH)_2(k) \rightleftharpoons Mg^{2+}(suda) + 2\,OH^-(suda) \quad K_{çç} = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$2\,OH^-(suda) + 2\,H_3O^+(suda) \rightleftharpoons 4\,H_2O(k) \quad K' = 1/K_{su}^2 = 1,0 \times 10^{28}$$

$$Mg(OH)_2(k) + 2\,H_3O^+ \rightleftharpoons Mg^{2+}(suda) + 4\,H_2O(s) \qquad (18.4)$$

$$K = K_{çç}/K_{su}^2 = 1,8 \times 10^{-11} \times 1,0 \times 10^{28} = 1,8 \times 10^{17}$$

▶ Genellikle, zayıf bir asidin suda çözünmeyen tuzu, asit eklenmesi ile çözülebilirken kuvvetli asitin tuzu çözünmez.

▶ Denge sabiti ifadeleri Kesim 15-3 de gösterildiği gibi birleştirilebilir.

Tepkime (18.4) deki K değerinin büyük olması, asidik çözeltilerde $Mg(OH)_2$ in saf suya göre daha fazla tepkimeye girdiğini ve büyük bir kısmının çözündüğünü gösterir.

Bazik anyonlara sahip diğer az çözünen bileşikler de ($ZnCO_3$, MgF_2 ve $Ca_2C_2O_4$ gibi) asidik çözeltilerde çok daha fazla çözünürler. Bu bileşiklerin çözünürlük dengesine ait net iyonik eşitlikleri ve bunlara karşılık gelen K değerini, çözünenin $K_{çç}$ değerlerinden ve anyonların eşlenik asitlerinin K_a değerlerinden yararlanarak yazılabilir.

$Mg(OH)_2$ asidik çözeltilerde çözünmesine karşın, orta ya da kuvvetli bazik çözeltilerde çözünmez. Örnek 18-8 de NH_3 zayıf bazı çözeltisinde bulunan $[OH^-]$ derişimini hesapladık ve bu derişimin $Mg(OH)_2(k)$ i çöktürüp çöktüremeyeceğini belirlemeye çalıştık. $Mg(OH)_2(k)$ in çökmesini engellemek için $[OH^-]$ nin nasıl ayarlanacağı ise Örnek 18-9 da gösterilmektedir. Bu ayarlama, NH_3(suda) çözeltisine NH_4^+ iyonları ilave edilerek bir tampon çözelti elde edilmesiyle gerçekleştirilmektedir.

18.4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

CaF_2 ve $CaCl_2$ ün çözünürlüklerini kuvvetli asit ve kuvvetli baz eklenmesi nasıl etkiler? Açıklayınız.

ÖRNEK 18-8 İyonlaşma Dengesi İçeren Bir Çözeltide Çökelek Oluşumunun Araştırılması

0,010 M $MgCl_2$ ve 0,10 M NH_3 içeren bir çözeltiden $Mg(OH)_2(k)$ çöker mi?

Analiz

Burada $[OH^-]$, NH_3(suda) ın iyonlaşmasından ileri gelir.

$$NH_3(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + OH^-(suda) \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Çözüm

Eğer her zamanki bildiğimiz şekilde yazarsak, denge değerleri: $x = [NH_4^+] = [OH^-]$ olur ve $[NH_3] = (0{,}10 - x) \approx 0{,}10$ dur. $[OH^-]$ için aşağıdaki değer bulunur.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x \cdot x}{0{,}10} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 1{,}8 \times 10^{-6} \qquad x = [OH^-] = 1{,}3 \times 10^{-3}\,M$$

Şimdi, baştaki soruyu şu şekle çevirebiliriz: $[Mg^{2+}] = 1{,}0 \times 10^{-2}$ M ve $[OH^-] = 1{,}3 \times 10^{-3}$ M olan bir çözeltiden $Mg(OH)_2(k)$ çöker mi? Soruyu yanıtlayabilmek için iyon çarpımı $Q_{çç}$ ile $K_{çç}$ değerlerini karşılaştırmalıyız.

$$Q_{çç} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = (1{,}0 \times 10^{-2})\,(1{,}3 \times 10^{-3})^2$$

$$= 1{,}7 \times 10^{-8} > K_{çç} = 1{,}8 \times 10^{-11}$$

Öyleyse, bir çökelme olacaktır.

Değerlendirme

Bu örnekte, iyonlaşma dengesinin belirlenmesi kolaydı. Tuzların anyon ve katyonlarının bir iyonlaşma dengesi oluşturup oluşturmadığına daima dikkat ediniz (örneğin, hidroliz gibi).

ALIŞTIRMA A: 0,010 M $MgCl_2$ ve 0,10 M $NaC_2H_3O_2$ içeren bir çözeltiden $Mg(OH)_2(k)$ çöker mi? $Mg(OH)_2$ için $K_{çç} = 1{,}8 \times 10^{-11}$; K_a $(HC_2H_3O_2) = 1{,}8 \times 10^{-5}$ [*İpucu*: Hangi denge ifadesi çözeltiye $[OH^-]$ i verir?]

ALIŞTIRMA B: 0,150 M $HC_2H_3O_2$ ve 0,250 M $NaC_2H_3O_2$ içeren bir tampon çözeltide bulunan 0,013 M Fe^{3+}, $Fe(OH)_3$ olarak çöker mi?

ÖRNEK 18-9 Bir İyon Derişiminin, Çökmeyi Sağlayacak ya da Önleyecek Şekilde Ayarlanması

0,010 M $MgCl_2$ ve 0,10 M NH_3 içeren bir çözeltiden $Mg(OH)_2$ in çökmemesi için ortamda ne kadar $[NH_4^+]$ olmalıdır?

Analiz

$Mg(OH)_2$ in çökmeye başlamadan önce iyon çarpımının maksimum değeri $Q_{çç} = 1,8 \times 10^{-11}$ dir ve bu değer aynı zamanda $Mg(OH)_2$ in $K_{çç}$ değeridir. Bundan yararlanarak, çökelmenin başlamaması için $[OH^-]$ in en fazla ne kadar olması gerektiğini bulabiliriz.

Çözüm

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = (1,0 \times 10^{-2})[OH^-]^2 = 1,8 \times 10^{-11}$$
$$[OH^-]^2 = 1,8 \times 10^{-9}$$
$$[OH^-] = 4,2 \times 10^{-5}\,M$$

Ardından, $[OH^-] = 4,2 \times 10^{-5}$ M olması için, 0,10 M NH_3(suda) içinde ne kadar $[NH_4^+]$ olması gerektiğini bulalım.

$$NH_3(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + OH^-(suda) \qquad K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+](4,2 \times 10^{-5})}{0,10} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$[NH_4^+] = \frac{0,10 \times 1,8 \times 10^{-5}}{4,2 \times 10^{-5}} = 0,043\,M$$

$[OH^-]$ derişimini $4,2 \times 10^{-5}$ M da veya daha *düşük* tutmak ve dolayısıyla $Mg(OH)_2$(k) in çökmesini önlemek için, $[NH_4^+]$ derişimi 0,043 M da ya da daha fazla olmalıdır.

Değerlendirme

Yüksek NH_4^+ derişimlerinde NH_3 ün iyonlaşma dengesinin OH^- miktarını azaltmak için sola kaymasını sağlamak amacıyla, $[NH_4^+]$ derişimi 0,043 M dan daha yüksek tutulur. Pratikte, derişimler 0,1 M alınır ve $[NH_3]/[NH_4^+]$ oranı 1 yapılır. Bu değer tampon kapasitesinin maksimum olduğu değerdir.

ALIŞTIRMA A: 0,0050 M $MnCl_2$ ve 0,025 M NH_3 içeren çözeltiden $Mn(OH)_2$(k) in çökmesini önlemek için en az $[NH_4^+]$ derişimi ne olmalıdır? $Mn(OH)_2$ için $K_{çç} = 1,9 \times 10^{-13}$.

ALIŞTIRMA B: 0,250 M NH_3 ve 0,100 M NH_4Cl den oluşan çözeltide $Mg(OH)_2$(k) in molar çözünürlüğü nedir? [*İpucu:* Eşitlik (18.4) ü kullanınız.]

18.5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

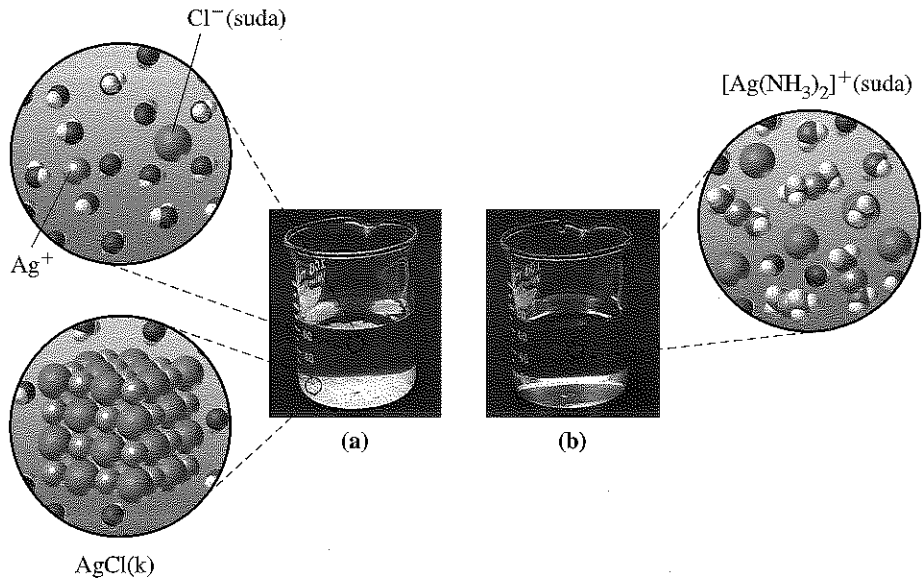
(a) pH = 10 ve **(b)** pH = 5 ortamında $Mg(OH)_2$ in doymuş çözeltisindeki $[Mg^{2+}]$ derişimini hesaplayınız. Bunların her ikisi de makul miktarlar mıdır? Açıklayınız.

18.8 Kompleks İyonlar İçeren Dengeler

Şekil 18-5 de görüldüğü gibi, AgCl(k) çökeleği ile birlikte bulunan doymuş gümüş klorür çözeltisine biraz NH_3(suda) eklendiğinde, katı çökelek çözünür. Bu çözünme işleminin temelinde AgCl den gelen Ag^+ iyonlarının NH_3 molekülleri ile birleşerek $[Ag(NH_3)_2]^+$ iyonlarını oluşturması yatmaktadır. $Ag(NH_3)_2Cl$ bileşiği $[Ag(NH_3)_2]^+$ ve Cl^- iyonlarını vererek çözünür.

$$AgCl(k) + 2\,NH_3(suda) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(suda) + Cl^-(suda) \qquad (18.5)$$

Burada $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleks iyon, ve $Ag(NH_3)_2Cl$ koordinasyon bileşiği olarak adlandırılır. **Kompleks iyon** çok atomlu bir katyon ya da anyon olup, *ligand* olarak adlandırılan başka molekül veya iyonların bağlandığı



▲ ŞEKİL 18-5
Kompleks iyon oluşumu: AgCl(k) ün NH_3(suda) da çözünmesi
(**a**) Aşırı AgCl(k) katısı içeren doymuş gümüş klorür çözeltisi. (**b**) NH_3(suda) eklendiğinde AgCl(k) katısı, $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleks iyonu oluşturarak çözünür.

bir merkez metal iyonu içerir. **Koordinasyon bileşikleri**, kompleks iyonları içeren maddelerdir. Tepkime (18.5) iki eş zamanlı dengeyi anlamamıza yardımcı olur.

$$AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + Cl^-(suda) \quad \textbf{(18.6)}$$

$$Ag^+(suda) + 2\,NH_3(suda) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(suda) \quad \textbf{(18.7)}$$

Bir koordinasyon bileşiği
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
Kompleks iyon — Anyon
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — $3\,Cl^-$
Merkez iyon — Ligantlar

(18.7) denge tepkimesi sağa kaymıştır ve kararlı bir kompleks iyonu olan $[Ag(NH_3)_2]^+$ oluşmuştur. (18.7) deki Ag^+ iyonunun denge derişimi öylesine düşük tutulmuştur ki, buna bağlı olarak $[Ag^+]$ $[Cl^-]$ iyon çarpımı $K_{çç}$ değerini geçmez ve böylece AgCl çözeltide kalır. Bunu nitel olarak Örnek 18-10 da uygulayalım. Sonra olası nicel hesaplamaları yapabiliriz.

Zayıf bir asidin iyonlaşmasını açıklamak için, iyonlaşma sabiti olan K_a değerini kullanırız. Az çözünen bir bileşiğin çözünürlük dengesini belirtmek için ise çözünürlük çarpımı sabiti olan $K_{çç}$ ifadesini kullanırız. Kompleks iyon dengeleri için kullanılan sabit ise, kompleks oluşma sabiti olarak adlandırılır. Bir kompleks iyonun **oluşum sabiti, K_{ol},** merkez iyonu ve ona bağlı gruplardan bir kompleks oluşumunu açıklayan denge sabitidir. Buna göre, (18.7) tepkimesinin denge sabiti şöyle yazılabilir;

$$K_{ol} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1{,}6 \times 10^7$$

Çizelge 18.2 de bazı oluşum sabitlerinin, K_{ol}, değerleri verilmiştir.

K_{ol} sabitini daha önce sözü edilen diğer pek çok denge sabitinden ayıran özellik değerinin çok büyük olmasıdır. Bu durum, hesaplamalara yaklaşımımızı farklı etkiler. Büyük K değerleri ile hesaplama yaparken, problemleri bazen iki aşamada çözmek daha uygundur. İlk olarak ileri tepkimenin tamamlandığını, daha sonra da dengeyi kurmak üzere ters yönde çok az değişikliğin olduğunu kabul ederiz. Bu yaklaşım Örnek 18-11 de gösterilmiştir.

ÖRNEK 18-10 Kompleks İyon İçeren Tepkimelerin Öngörülmesi

NH_3(suda) içerisindeki $[Ag(NH_3)_2]Cl$ çözeltisine nitrik asit eklendiğinde ne olacağını tahmin ediniz.

Analiz

Eşitlik (18.6) ve (18.7) de verilen dengelere ve Le Châtelier ilkesine göre, bu çözeltiye HNO_3 eklenmesinin etkileri anlaşılabilir. Buradaki önemli bir nokta, nitrik asidin çözeltideki NH_3 bazını protonlamasıdır.

Çözüm

HNO_3(suda) kuvvetli bir asit olduğundan, asit H_3O^+ ile gösterilebilir ve protonlama tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H_3O^+(suda) + NH_3(suda) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + H_2O(s)$$

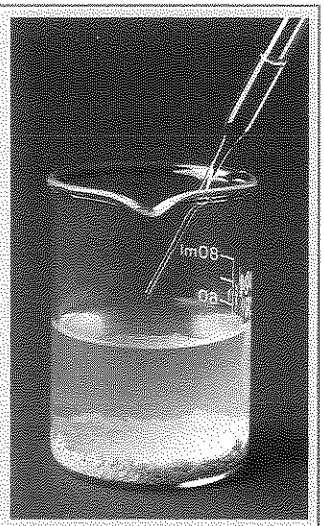
Kompleks oluşum tepkimesi ise şöyledir.

$$Ag^+(suda) + 2\,NH_3(suda) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(suda)$$

Bu nötürleşme tepkimesinde tüketilen serbest NH_3 bileşiğini karşılamak için, kompleks oluşum tepkimesinin dengesi *sola* kayar. Bunun sonucu olarak $[Ag^+]$ derişimi artar. Bu artış sonucunda $[Ag^+][Cl^-]$ iyon çarpımı $K_{çç}$ değerini aşacak kadar fazla olursa, AgCl(k) çöker (Şekil 18-6).

Değerlendirme

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ çözeltisine herhangi bir asit eklenmesi çökmeye neden olur.



▲ ŞEKİL 18-6 **AgCl(k) nın tekrar çökmesi** $[Ag(NH_3)_2]^+$ ve Cl^- iyonları içeren çözeltiye HNO_3(suda) eklenmektedir. Asitten gelen H_3O^+, NH_3 ile tepkimeye girerek NH_4^+(suda) verir. Bunun bir sonucu olarak, $[Ag(NH_3)_2]^+$ ile Ag^+ ve NH_3 arasındaki denge bozulur. Kompleks iyon bozunur, $[Ag^+]$ hızlı bir şekilde artar ve AgCl için $K_{çç}$ değeri aşılır. Böylece AgCl(k) çöker.

ALIŞTIRMA A: Bakır (II) iyonu, az çözünen hidroksit ve $[Cu(NH_{3)4}]^{2+}$ kompleks iyonunu oluşturabilir. Aşağıda verilen koşullarda meydana gelmesini beklediğiniz tepkimelerin eşitliklerini yazınız. (a) $CuSO_4$(suda) ve NaOH(soda) karıştırıldığında; (b) (a) şıkkında oluşan ürüne aşırı NH_3(suda) eklendiğinde; (c) (b) şıkkında oluşan ürüne aşırı HNO_3(suda) eklendiğinde.

ALIŞTIRMA B: Çinko (II) iyonu, az çözünen hidroksit ve $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ile $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonlarını oluşturabilir. Aşağıda verilen dört tepkimenin eşitlikleri yazınız. (a) NH_3(suda) ile $ZnSO_4$(suda) karıştırıldığında; (b) (a) şıkkında oluşan ürünü asidik yapmak için yeterli miktarda HNO_3(suda) eklendiğinde; (c) (b) şıkkında oluşan ürünü hafif bazik yapmak için yeterli miktarda NaOH(suda) eklendiğinde; (d) (c) şıkkında oluşan ürünü kuvvetli bazik yapmak için yeterli NaOH(suda) eklendiğinde.

ÇİZELGE 18.2 Bazı Kompleks İyonların Oluşma Sabitleri[a]

Kompleks İyon	Denge Tepkimesi[b]	K_{ol}
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$Co^{3+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$4{,}5 \times 10^{33}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}1 \times 10^{13}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$Fe^{2+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	1×10^{37}
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$Fe^{3+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{42}
$[Pb(OH)_3]^-$	$Pb^{2+} + 3\,OH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)_3]^-$	$3{,}8 \times 10^{14}$
$[PbCl_3]^-$	$Pb^{2+} + 3\,Cl^- \rightleftharpoons [PbCl_3]^-$	$2{,}4 \times 10^{1}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	$1{,}6 \times 10^{7}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	$5{,}6 \times 10^{18}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1{,}7 \times 10^{13}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$Zn^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$4{,}1 \times 10^{8}$
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4\,CN^- \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}$	1×10^{18}
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4\,OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	$4{,}6 \times 10^{17}$

[a] Daha kapsamlı bir liste Ek-D de verilmiştir.

[b] Bu çizelge *toplam* oluşum tepkimelerini ve bunlara karşılık gelen *toplu* oluşum sabitlerini vermektedir. Kompleks iyonların oluşum *basamakları* ve bu basamakların oluşum sabitleri Kesim 24-8 dedir.

ÖRNEK 18-11 Kompleks İyonlar İçeren Bir Çözeltiden Çökelek Oluşup Oluşmayacağının Belirlenmesi

1,00 M NH_3 içeren 1,00 L lik bir çözücüde 0,10 mol $AgNO_3$ çözülüyor. Bu çözeltiye 0,010 mol NaCl eklenirse, AgCl(k) çöker mi?

Analiz

$[Ag(NH_3)_2]^+$ için K_{ol} değeri çok büyük olduğundan, oluşum tepkimesinin tek yönlü olduğunu varsayarak başlayalım. Ardından bu sonuçları denge hesaplamalarında kullanalım. Son olarak, denge hesaplamalarından tepkimenin $Q_{çç}$ değerini hesaplar ve çökelek oluşup oluşmayacağını belirleriz.

Çözüm

Oluşum tepkimesinin tek yönlü olduğu varsayılırsa;

$$Ag^+(suda) + 2\,NH_3(suda) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(suda)$$

başlangıç derişimi, M:	0,10	1,00	
değişme, M:	−0,10	−0,20	+0,10
tepkime sonunda, M:	≈0	0,80	0,10

Bununla beraber, kompleks oluşturmayan yer almayan gümüş iyonunun derişimi çok küçüktür; fakat sıfır değildir. $[Ag^+]$ derişimini hesaplamak için, çözeltideki $[[Ag(NH_3)_2]^+]$ ve $[NH_3]$ derişimlerinden yola çıkılır.

$$Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

başlangıç derişimi, M:	0	0,80	0,10
değişme, M:	$+x$	$+2x$	$-x$
tepkime sonunda, M:	x	$0,80 + 2x$	$0,10 - x$

Aşağıdaki eşitlikte bu denge derişimlerini yerine koyduğumuzda, $x << 0,10$ yaklaşımıyla

$$\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{0,10 - x}{x(0,80 + 2x)^2} \approx \frac{0,10}{x(0,80)^2} = 1,6 \times 10^7$$

$$x = [Ag^+] = \frac{0,10}{(1,6 \times 10^7)(0,80)^2} = 9,8 \times 10^{-9}\,M$$

bulunur.

Son olarak, $Q_{çç} = [Ag^+][Cl^-]$ ile AgCl ün $K_{çç}$ $(1,8 \times 10^{-10})$ değeri karşılaştırılmalıdır. $[Ag^+]$ değeri yukarıda hesaplanan x değeridir. Çözelti 0,010 mol NaCl/L içerdiğinden, $[Cl^-] = 0,010\,M = 1,0 \times 10^{-2}\,M$ dır. Buna göre,

$$Q_{çç} = (9,8 \times 10^{-9})(1,0 \times 10^{-2}) = 9,8 \times 10^{-11} < 1,8 \times 10^{-10}$$

olduğundan, AgCl çökmeyecektir.

Değerlendirme

Oluşum tepkimesi hemen hemen tamamlanmıştır ve çözeltide kalan gümüş iyonu derişimi çok küçüktür. Başlangıçta oluşum tepkimesinin tek yönlü olduğu şeklinde yaptığımız varsayım, çok küçük Ag^+ derişimi nedeniyle geçerlidir. Çözeltide kalan gümüş iyonu derişimi çökelek oluşturamayacak kadar küçüktür.

ALIŞTIRMA A: 0,100 M $AgNO_3$ ve 0,225 M NH_3 içeren 1,50 L lik bir çözeltiye 1,00 mL 3,50 M NaCl eklenirse AgCl(k) çöker mi? [*İpucu*: 1,0 mL 3,5 M NaCl eklendikten hemen sonra $[Ag^+]$ ve $[Cl^-]$ nedir? NaCl (suda) ün seyrelmesini dikkate alınız, ancak toplam hacmin 1,5 L kaldığını kabul ediniz.]

ALIŞTIRMA B: 0,250 M etilendiamintetraasetat anyonu, $EDTA^{4-}$, ve 0,100 M $Pb(NO_3)_2$ içeren bir çözelti hazırlanmıştır. Pb^{2+} ve $EDTA^{4-}$ çözeltileri $[PbEDTA]^{2-}$ kompleks iyonunu oluşturur. Çözeltiye, 0,10 M I^- eklenirse, PbI_2(k) çöker mi? PbI_2 için $K_{çç} = 7,1 \times 10^{-9}$; $[PbEDTA]^{2-}$ için $K_{ol} = 2 \times 10^{18}$.

Çöktürme tepkimeleri tampon çözelti kullanılarak kontrol edilebildiği gibi (Örnek 18-9), kompleks iyon çözeltilerindeki çökelmeler de ligand derişimi sabit tutularak kontrol edilebilir. Böyle bir durum, Örnek 18-12 de AgCl için gösterilmiştir.

ÖRNEK 18-2 Bir Kompleks İyon Çözeltisinde Çökelmenin Olması veya Engellenmesi için Derişimin Ayarlanması

0,10 mol $AgNO_3$ ve 0,010 mol NaCl içeren 1,00 L lik bir çözeltiden AgCl(k) çökmemesi için, çözeltideki NH_3 derişimi *en az* ne olmalıdır?

Analiz

AgCl bileşiğinin çökmesini engellemek için, AgCl ün iyon çarpımı değerinin $K_{çç}$ değerini aşmaması gerekir. Çözeltideki klorür iyonu miktarı sabit ise, çökmenin gerçekleşmemesi için gümüş iyonunun maksimum derişimi bulunur. Son olarak, tüm gümüş iyonunu kompleksleştirmek için gerekli NH_3 miktarı hesaplanır.

Çözüm

Çözeltide mevcut $[Cl^-] = 1{,}0 \times 10^{-2}$ M dır. Ayrıca, çökelmenin meydana gelmemesi için $[Ag^+][Cl^-] \leq K_{çç}$ olmalıdır.

$$[Ag^+](1{,}0 \times 10^{-2}) \leq K_{çç} = 1{,}8 \times 10^{-10} \qquad [Ag^+] \leq 1{,}8 \times 10^{-8}\,M$$

Yani, gümüş iyonu derişimi, değerini almalıdır. Buna göre, *kompleksleşmemiş* Ag^+ derişimi en fazla $1{,}8 \times 10^{-8}$ M olmalıdır. Bunun anlamı, hemen hemen bütün Ag^+ iyonunun (0,10 mol/L), $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleks iyonuna dönüşmüş olmasıdır. Şimdi, sağdaki denklemi $[NH_3]$ için çözmeliyiz.

$$K_{ol} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1}}{1{,}8 \times 10^{-8}[NH_3]^2} = 1{,}6 \times 10^7$$

$$[NH_3]^2 = \frac{1{,}0 \times 10^{-1}}{1{,}8 \times 10^{-8} \times 1{,}6 \times 10^7} = 0{,}35 \qquad [NH_3] = 0{,}59\,M$$

Hesaplanan bu değer *serbest*, yani *kompleksleşmemiş* NH_3 değeridir. 0,10 M $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleksinin oluşmasında 0,20 mol/L NH_3 harcandığını kabul edersek, gereken NH_3 ın toplam derişimi, olacaktır.

$$[NH_3]_{top} = 0{,}59\,M + 0{,}20\,M = 0{,}79\,M$$

Değerlendirme

Bu örnekte çözeltiden çökelek oluşumu ligandın derişimi yüksek tutularak kontrol edilir [yani, NH_3].

ALIŞTIRMA A: 0,13 M $AgNO_3$ ve 0,0075 M NaCl içeren bir çözeltiden AgCl ün çökmemesi için $[NH_3]$ derişimi toplam ne olmalıdır?

ALIŞTIRMA B: 0,010 M Cl^- içeren 0,10 M lık bir $AgNO_3$(suda) çözeltisine eklenen tiyosülfat iyonu ($S_2O_3^{2-}$) derişimi en az ne olmalı ki, AgCl(k) çökmesin? $K_{çç}$ (AgCl) = $1{,}8 \times 10^{-10}$; K_{ol} ($[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$) = $1{,}7 \times 10^{13}$

NH_3(suda) ortamında AgCl ün çözünürlüğünün nasıl arttığını sayfa 799 da açıklamıştık. NH_3(suda) içinde AgCl çözünürlüğünün nasıl hesaplanabileceği Örnek 18-13 de gösterilmektedir.

18.2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

(1) Suda AgCl ün ölçülen molar çözünürlüğü $1{,}3 \times 10^{-5}$ M dır. Ortak iyon olarak farklı derişimlerdeki Cl^- varlığında AgCl ün ölçülen çözünürlükleri aşağıda verilmiştir.

$[Cl^-]$, M:	0,0039	0,036	0,35	1,4	2,9	3,8
AgCl çözünürlüğü, M:	$7{,}2 \times 10^{-7}$	$1{,}9 \times 10^{-6}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$	$1{,}8 \times 10^{-4}$	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}5 \times 10^{-2}$

AgCl ün molar çözünürlüklerinin bu şekilde değişmesi ile ilgili bir açıklama yapınız.

(2) Kurşun (II) klorür çözeltisine sodyum hidroksit eklendiğinde hangi türler oluşur?

ÖRNEK 18-13 Kompleks İyon Oluştuğunda Bir Bileşiğin Çözünürlüğünün Hesaplanması

0,100 M NH_3(suda) içinde AgCl(k) ün molar çözünürlüğü nedir?

Analiz

AgCl(k) ve NH_3(suda) dan $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleks iyonunun oluşum tepkimesi için denge sabiti gereklidir. $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleks iyonunun oluşumuna ait K_{ol} değeri ve AgCl e ait $K_{çç}$ değeri çarpılarak denge sabiti değeri belirlenebilir. Denge sabiti kullanılarak molar çözünürlük hesaplanır.

Çözüm

Daha önce gördüğümüz gibi, (18.5) eşitliği çözünürlük dengesini açıklamaktadır.

$$AgCl(k) + 2\,NH_3(suda) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(suda) + Cl^-(suda) \qquad (18.5)$$

Hesaplamamızı (18.5) tepkimesinin denge sabiti, K, üzerinden yapalım. Bu değeri elde etmek için iki yol vardır. Birinci yöntemde, (18.5) eşitliğini sayfa 800 deki (18.6) ve (18.7) eşitliklerinin toplamı olarak yazarız. Daha sonra, K değerini, $K_{çç}$ ve K_{ol} değerlerinin çarpımı olarak elde ederiz.

$$\begin{aligned} AgCl(k) &\rightleftharpoons Ag^+(suda) + Cl^-(suda) \quad K_{çç} = 1{,}8 \times 10^{-10} \\ Ag^+(suda) + 2\,NH_3(suda) &\rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2^+](suda) \quad K_{ol} = 1{,}6 \times 10^{7} \\ \hline AgCl(k) + 2\,NH_3(suda) &\rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2^+](suda) + Cl^-(suda) \end{aligned}$$

$$K = K_{çç} \times K_{ol} = 1{,}8 \times 10^{-10} \times 1{,}6 \times 10^{7} = 2{,}9 \times 10^{-3}$$

İkinci yöntemde ise önce (18.5) tepkimesi için denge sabiti ifadesini yazarız ve sonra pay ve paydayı $[Ag^+]$ ile çarparız.

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-][Ag^+]}{[NH_3]^2[Ag^+]} = K_{ol} \times K_{çç} = 2{,}9 \times 10^{-3}$$

Kırmızı ile gösterilen ifade $[Ag(NH_3)_2]^+$ için K_{ol}; mavi ile gösterilen AgCl nin $K_{çç}$ değeridir. Tepkime (18.5) için K değeri ise bu ikisinin çarpımıdır.

$$K = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{s \cdot s}{(0{,}100 - 2s)^2} = \left(\frac{s}{0{,}100 - 2s}\right)^2 = 2{,}9 \times 10^{-3}$$

(18.5) eşitliğine göre, AgCl(k) ün çözünürlüğü, s mol AgCl/L (molar çözünürlük) ise, $[Ag(NH_3)_2]^+$ ve Cl^- derişimleri de s olmalıdır.

Denklem, her iki tarafın karekökü alınarak çözülebilir.

$$\frac{s}{0{,}100 - 2s} = \sqrt{2{,}9 \times 10^{-3}} = 5{,}4 \times 10^{-2}$$

AgCl(k) ün 0,100 M NH_3(suda) da molar çözünürlüğü $4{,}9 \times 10^{-3}$ M dır.

$$\begin{aligned} s &= 5{,}4 \times 10^{-3} - 0{,}11s \\ 1{,}11s &= 5{,}4 \times 10^{-3} \\ s &= 4{,}9 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Değerlendirme

Bu hesaplamada bilinen basitleştirme, yani $(0{,}100 - 2s) \approx 0{,}100$ kabulü çok iyi bir yaklaşım değildir. Eğer s ihmal edilseydi elde edilen s değeri $5{,}4 \times 10^{-3}$ M ve $2s$ değeride 0,100 değerinin % 10,8 i kadar olurdu. Yani, $0{,}100 - (2 \times 0{,}0054) \neq 0{,}100$ olurdu. Ayrıca, molar çözünürlük gerçekte, çözeltideki gümüş iyonunun toplam derişimidir: $[Ag^+] + [[Ag(NH_3)_2]^+]$. Sadece K_{ol} değeri büyük ve ligand derişimi yeterli olduğunda, kompleksleşmemiş metal iyonu derişimi ihmal edilebilir.

ALIŞTIRMA A: 0,100 M $C_2O_4^{2-}$ içeren bir çözeltide $Fe(OH)_3$ ün molar çözünürlüğü nedir? $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ için $K_{ol} = 2 \times 10^{20}$ dir.

ALIŞTIRMA B: Ayrıntılı hesaplama yapmaksızın, 0,100 M NH_3(suda) içinde çözünürlüğün AgCl > AgBr > AgI şeklinde *azalması* gerektiğini gösteriniz.

18-9 Nitel Katyon Analizi

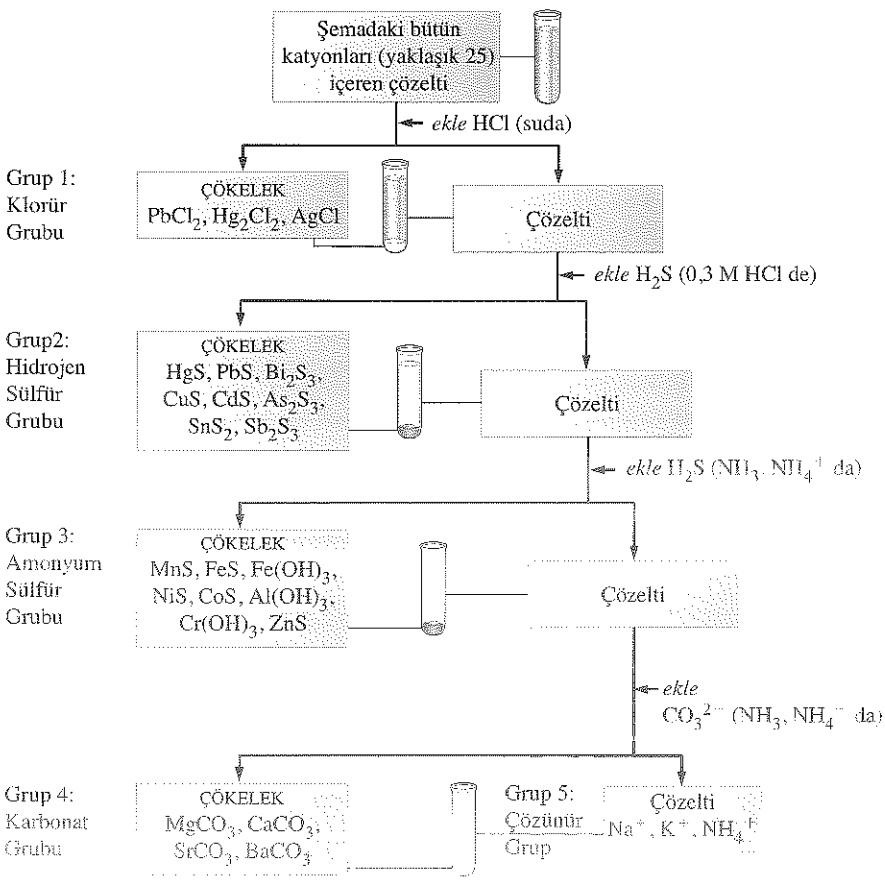
Nitel analizde, karışımda bulunan maddelerin neler olduğu belirlenir; ancak maddelerin miktarları tayin *edilmez.* Bir karışımda bulunan katyonların belirlenmesini amaçlayan analizler, **nitel katyon analizi** olarak adlandırılır. Nitel katyon analizi, çökme (ve çözünme) dengeleri, asit-baz dengeleri ve indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri ile ilgili bilgi edinilmesini sağlar. Ayrıca, genel kimya laboratuvarlarında iyi bir uygulama niteliği taşır ve "bilinmeyen" bir katyonun ortaya çıkarılmasıyla bir gizem aydılatılmış olur.

Şekil 18-7 de verilen şemada yaklaşık 25 katyon, oluşturdukları bileşiklerin çözünürlüklerine göre beş gruba ayrılmıştır. Birinci grupta ayrılan katyonlar, *klorürleri* çözünmeyen Pb^{2+}, Hg_2^{2+} ve Ag^+ katyonlarıdır. Kullanılan çöktürücü reaktif HCl(suda) dir. Diğer tüm katyonlar, klorürleri çözündüğü için çözeltide kalır. Çöken klorür grubu ayrıldıktan sonra, kalan çözelti asidik ortamda H_2S ile muamele edilir. Bu koşullar altında sülfür grubu çöker. Bunlar hidrojen sülfür grubu olarak bilinir. Bu grup ayrıldıktan sonra çözelti, amonyak ve amonyum iyonu karışımından oluşan tampon çözeltide H_2S ile muamele edilir. Bu durumda, çözünmeyen hidroksitler ve sülfürler çöker.

◀ Hg_2^{2+} iyonunda, Hg^{2+} iyonu kovalent bağ ile Hg atomuna bağlanmıştır.

Bu grup amonyum sülfür grubu olarak adlandırılır. Alüminyum (III) ve krom (III) sülfürleri kararsızdır ve su ile tepkimeye girerek hidroksitlerini oluştururlar.

Amonyum sülfür grubunun süzüntüsü, CO_3^{2-} ile muamele edildiğinde Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} ve Ba^{2+} katyonlarının karbonatlarını içeren dördüncü grup çökeleği oluşur. Sulu karbonat anyonu çöktürücü reaktif olduğu için, bu grup karbonat grubu olarak bilinir. Bu seri çöktürmelerden son-



◀ ŞEKİL 18-7
Nitel katyon analizi şeması
Bu şemada özetlenenlerin çoğu konu içerisinde açıklanmıştır. 25 katyonu içeren bir numune, belirtilen çöktürücü reaktifler ile beş gruba ayrılabilir.

ra, çözeltide Na^+, K^+ ve NH_4^+ katyonları kalır ve bunların başlıca tuzları suda çözünür.

Bu kesimde, klorür ve sülfür gruplarının kimyası tartışılacaktır. Metal karbonatların kimyası ise Bölüm 21 de incelenmiştir.

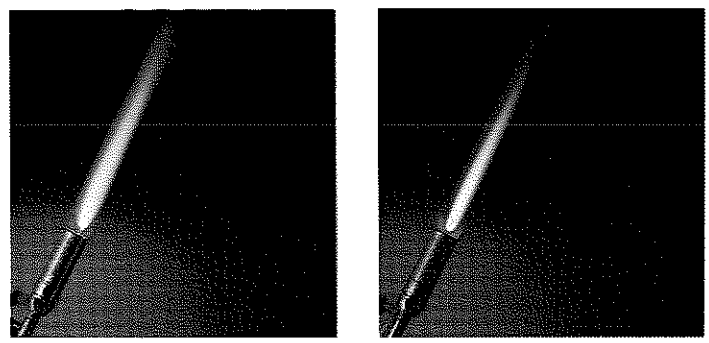
18-3 MERAK EDİYORSANIZ...

Na^+, K^+ ve NH_4^+ katyonlarının varlığı deneysel olarak nasıl anlaşılır?

Bu katyonların tuzları tamamen çözünür olduğu için çöktürme yapılarak tayinleri zordur. Ancak, Na^+ ve K^+ iyonları alev denemesi ile kolayca tespit edilebilir. Sodyum iyonlarını içeren çözelti alevle temas ettirilirse, sodyum iyonları için karakteristik yayılma spektrumu olan portakal-sarısı renk elde edilir. Potasyum iyonları için yapılan alev denemesinde ise açık mor-menekşe rengi gözlenir. NH_4^+ iyonlarının tespitinde, bu iyonun uçucu zayıf bir baz olan amonyağın eşlenik asidi olması gerçeğinden hareket ederiz. Hiç işleme tabi tutulmamış olan başlangıç çözeltisinin (ayrımsal çöktürme şemasındaki NH_4^+ reaktifi eklenmiş son çözelti değil) aşırı kuvvetli baz ilavesinden sonra ısıtılmasıyla amonyak açığa çıkacaktır.

$$NH_4^+(suda) + OH^- \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(s)$$

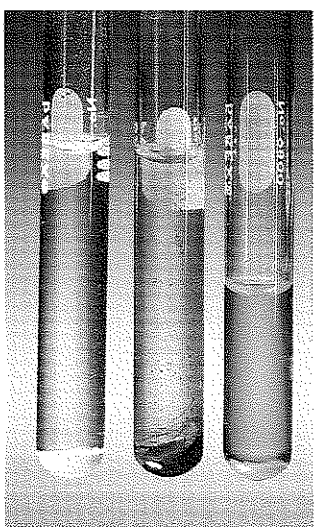
Oluşan NH_3 kendine özgü kokusundan veya turnusol kağıdı gibi asit-baz indikatörünün renginden anlaşılır.



(a) (b)

▲ **(a)** Sodyumun alev rengi, **(b)** potasyumun alev rengi.

▶ Alev testlerindeki ışık yayılması mekanizması sayfa 921 de verilmiştir.



(a) (b) (c)

▲ ŞEKİL 18-8
Klorür grubu çökelekleri **(a)** 1. Grup çökelekleri: $PbCl_2$(beyaz). Hg_2Cl_2 (beyaz) ve AgCl (beyaz) karışımı **(b)** Hg_2^{2+} iyonunun aranması: Hg (siyah) ve $HgNH_2Cl$ (beyaz) karışımı. **(c)** Pb^{2+} aranması: $PbCrO_4$ (k) sarı çökeleği.

1. Grup Katyonları: Klorür Grubu

Bir çözelti HCl(suda) ile muamele edildiğinde bir çökelek oluşuyorsa, çözeltide Pb^{2+}, Hg_2^{2+} ve Ag^+ katyonlarından biri ya da birkaçı vardır. Bu üç katyondan hangisinin ya da hangilerinin bulunduğunu anlamak için, klorür grubu çökeleği süzülür ve her bir katyon kendine özgü ayıraçlar ile aranır.

Çöken üç klorürden en fazla çözüneni $PbCl_2$(k) dır ve $K_{çç}$ değeri AgCl ve Hg_2Cl_2 bileşiklerinden çok daha büyüktür. Süzülerek ayrılan çökelek sıcak su ile yıkanırsa, kurşun varlığını test etmeye yetecek miktarda Pb^{2+} çözeltiye geçer. Çözeltiye geçmiş olan Pb^{2+} iyonu $PbCl_2$ den daha az çözünen bir çökelek olan kurşun(II) kromat çöker (Şekil 18-8).

$$Pb^{2+}(suda) + CrO_4^{2-}(suda) \longrightarrow PbCrO_4(k)$$

Sıcak suda çözünmeyen klorür grubu çökeleği ise, NH_3(suda) ile muamele edilir. Burada iki olay gerçekleşir: Birincisi, (18.5) eşitliğinde açıklandığı gibi, ortamda mevcut olan AgCl(k) çözünür ve $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleks iyonunu oluşturur.

$$AgCl(k) + 2\,NH_3(suda) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(suda) + Cl^-(suda)$$

Aynı zamanda, ortamdaki $Hg_2Cl_2(k)$ indirgenme-yükseltgenme tepkimesi verir. Tepkime ürünlerden biri, çok ince dağılmış siyah cıvadır. Siyah renk çok ince dağılmış metallerin yaygın rengidir.

$$Hg_2Cl_2(k) + 2\,NH_3(suda) \longrightarrow \underbrace{Hg(s) + HgNH_2Cl(k)}_{\text{koyu gri}} + NH_4^+(suda) + Cl^-(suda)$$

Siyah cıva ve beyaz $HgNH_2Cl$ [cıva (II) amidoklorür] karışımının koyu gri renginin gözlenmesi, cıva (I) in nitel analizinde kullanılır (bakınız Şekil 18-8).

Tepkime (18.5) den elde edilen çözelti $HNO_3(suda)$ ile asitlendirilirse, çözeltide bulunan gümüş iyonları $AgCl(k)$ şeklinde çöker. Bu tepkime Örnek 18-10 da öngörülen ve Şekil 18-6 da gösterilen tepkimedir.

18-7 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Bir nitel analizde, bilinmeyen klorür grubu HCl(suda) ile beyaz bir çökelek oluşturmuştur. Çökelek sıcak su ile muamele edildikten sonra, $K_2CrO_4(suda)$ ilavesiyle sarı renkli bir çökelek vermiştir. Başlangıçtaki beyaz çökelekteki çözünmeyen kısım $NH_3(suda)$ ile muamele edildiğinde ise herhangi bir renk değişikliği gözlenmemiştir. Buna göre, klorür grubu katyonlarının her birinin varlığını ya da yokluğunu, bulunması şüpheli olanları belirtiniz.

2. ve 3. Grup Katyonları: Hidrojen Sülfür İçeren Dengeler

Şekil 18-7 den görüleceği gibi, sulu hidrojen sülfür (hidrosülfürik asit), 2. ve 3. grup katyonlarının analizinde çöktürücü reaktif konumundadır. H_2S, sulu çözeltilerinde iki protonlu zayıf bir asittir.

$$H_2S(suda) + H_2O(s) \longrightarrow H_3O^+(suda) + HS^-(suda) \qquad K_{a1} = 1{,}0 \times 10^{-7}$$
$$HS^-(suda) + H_2O(s) \longrightarrow H_3O^+(suda) + S^{2-}(suda) \qquad K_{a2} = 1 \times 10^{-19}$$

K_{a2} değerinin oldukça küçük olması, sülfür iyonunun çok kuvvetli bir baz olduğunu gösterir. Bu durum aşağıdaki hidroliz tepkimesi ve K_b değerinden de görülmektedir.

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad K_b = K_{su}/K_{a2}$$
$$= (1{,}0 \times 10^{-14}) \,/\, (1 \times 10^{-19}) = 1 \times 10^5$$

◀ $H_2S(g)$ çürümüş yumurta kokusundadır. Bu kokuyu özellikle volkanik bölgelerde, kükürtlü ılıcalarda hissedebilirsiniz. Kokusundan dolayı belirli miktarda (4 ppm veya daha fazla) H_2S ilave edilmiş herhangi bir gaz "gaz alarmı" için kullanılır.

S^{2-} iyonunun hidrolizi hemen hemen tek yönlüdür ve sulu çözeltisinde yok denecek kadar az S^{2-} iyonu kalır. Bu nedenle, belki de sülfürlerin çökmesinde sülfür iyonu çöktürücü reaktif değildir.

Sülfür çökeleklerinin oluşması ve çözünmesi konusunu asidik çözeltilerle sınırlayalım. Bu durumda, HS^- ve S^{2-} derişim terimleri denge sabiti ifadelerinde yazılmaz. Bu yaklaşım, sülfür ayırmalarının çoğu asidik çözeltilerde gerçekleştiği için akla uygundur.

Aşağıda verilen (1) eşitliği, S^{2-} ün hidrolizini yansıtmak için yazılan PbS ün çözünürlük denge eşitliğini, (2) eşitliği, H_2S ün birinci iyonlaşma dengesinin tersi için yazılan denge eşitliğini, (3) eşitliği ise suyun kendi kendine iyonlaşmasının tersini ifade eden eşitliği göstermektedir. Bu üç eşitlik birleştirildiğinde, PbS ün asidik çözeltideki çözünürlüğüne ait tek bir net eşitlik elde edebiliriz. Bu net eşitliğin denge sabiti genellikle $K_{çça}$ olarak belirtilir.*

(1) $PbS(k) + H_2O(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(suda) + HS^-(suda) + OH^-(suda)$ $\quad K_{çç} = 3 \times 10^{-28}$

(2) $H_3O^+(suda) + HS^-(suda) \rightleftharpoons H_2S(suda) + H_2O(s)$ $\quad 1/K_{a1} = 1/1{,}0 \times 10^{-7}$

(3) $H_3O^+(suda) + OH^-(suda) \rightleftharpoons 2\,H_2O(s)$ $\quad 1/K_{su} = 1/1{,}0 \times 10^{-14}$

$PbS(k) + 2\,H_3O^+(suda) \rightleftharpoons Pb^{2+}(suda) + H_2S(suda) + 2\,H_2O(s)$ $\quad K_{çça}$

*Bakınız, R.J. Myers, *J.Chem. Educ.* 63, 687 (1986).

▶ $PbCl_2$ ün çözünürlüğü fazla olduğundan, Pb^{2+} iyonlarının tamamı 1. grup da çökmez ve bir kısmı çözeltiye geçerek 2. grup da tekrar PbS(k) olarak çöker.

$$K_{\text{çça}} = \frac{K_{\text{çç}}}{K_{a_1} \times K_{\text{su}}} = \frac{3 \times 10^{-28}}{(1{,}0 \times 10^{-7})(1{,}0 \times 10^{-14})} = 3 \times 10^{-7}$$

2. ve 3. grupta sülfür türlerinin hesaplanmasında $K_{\text{çça}}$ değerinin nasıl kullanıldığı Örnek 18-14 de gösterilmektedir. Bu örnekte, 2. Grup nitel katyon analizi için Pb^{2+}, 3. Grup nitel katyon analizi için ise Fe^{3+} seçilmiştir. Örnekte belirtilen koşullar, uygulamada çok kullanılan koşullardır.

18-8 KAVRAM DEĞERLENDİRME

PbS(k) ün sudaki çözünmesi aşağıda verildiği gibidir.

$$PbS_{(k)} + H_2O(s) = Pb^{2+}(\text{suda}) + HS^- = OH^-(\text{suda})$$

Le Châtelier ilkesinin açık bir ihlali olarak, çözeltiye NaOH eklenmesi PbS çökeleğini daha fazla çözmektedir. Açıklayınız.

ÖRNEK 18-17 Metal Sülfürlerinin Seçici Çöktürülmesiyle Metal İyonlarının Ayrılması

H_2S ile doyurulmuş (0,10 M H_2S) ve $[H_3O^+] = 0{,}30$ M a ayarlanmış bir çözeltideki 0,010 M Pb^{2+} ve 0,010 M Fe^{2+} iyonlarından PbS(k) ün çökeceğini, ancak FeS(k) ün çökmeyeceğini gösteriniz. PbS için $K_{\text{çça}} = 3 \times 10^{-7}$, FeS için $K_{\text{çça}} = 6 \times 10^{2}$ dir.

Analiz

Belirtilen koşullarda, aşağıdaki dengenin ileriye doğru mu, yoksa geriye doğru mu yöneleceğine bakmalıyız.

$$MS(k) + 2\,H_3O^+(\text{suda}) \rightleftharpoons M^{2+}(\text{suda}) + H_2S(\text{suda}) + 2\,H_2O(s) \qquad \textbf{(18.8)}$$

Burada M, Pb veya Fe i göstermektedir. Her iki metal için tepkime (18.8) deki $Q_{\text{çça}}$ değerlerini, karşılık gelen $K_{\text{çça}}$ değerleri ile karşılaştırmalıyız. Eğer $Q_{\text{çça}} > K_{\text{çça}}$ ise, net tepkime *sola* kayacak, yani MS(k) çökecektir. Eğer $Q_{\text{çça}} < K_{\text{çça}}$ ise, tepkime *sağa* kayacak, yani metal sülfür çözünecek ve hiç bir çökelek oluşmayacaktır.

Çözüm

$Q_{\text{çça}}$ değeri aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$Q_{\text{çça}} = \frac{[M^{2+}][H_2S]}{[H_3O^+]^2} = \frac{0{,}010 \times 0{,}10}{(0{,}30)^2} = 1{,}1 \times 10^{-2}$$

PbS için: $Q_{\text{çça}}$ $1{,}1 \times 10^{-2} > K_{\text{çça}}$ 3×10^{-7} dir. PbS(k) çökecektir.

FeS için: $Q_{\text{çça}}$ $1{,}1 \times 10^{-2} < K_{\text{çça}}$ 6×10^{2} dir. FeS(k) çökmeyecektir.

Değerlendirme

Bu örnekte elde edilen sonuçlar, asidik ortamda hidrojen sülfür kullanılarak 2. ve 3. grup katyonlarının iyi bir şeklide ayrılabileceğini gösterir. FeS için $K_{\text{çça}}$ değerinin nasıl elde edildiğini merak edebilirsiniz. FeS için $K_{\text{çça}}$ değeri PbS için yapılan hesaplamalara benzer şekilde, FeS bileşiğinin $K_{\text{çç}}$ $(6{,}0 \times 10^{-19})$ değeri kullanılarak belirlenebilir.

ALIŞTIRMA A: 0,010 M Ag^+ ve 0,020 M Fe^{2+} içeren ve diğer koşulların Örnek 18-14 de olduğu gibi tutulduğu bir çözeltiden Ag_2S(k) ($K_{\text{çça}} = 6 \times 10^{-30}$) bileşiğinin çöktüğünü, ancak FeS(k) ($K_{\text{çça}} = 6 \times 10^{2}$) bileşiğinin çökmediğini gösteriniz.

ALIŞTIRMA B: H_2S ile doyurulmuş (0,10 M H_2S) ve 0,015 M Fe^{2+} iyonu içeren bir çözeltiden FeS(k) ün ($K_{\text{çça}} = 6 \times 10^{2}$) çökelmesi için pH en az kaç olmalıdır?

18-9 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Bir sulu çözelti hem Cu^{2+} hem de Ag^+ içermektedir. Aşağıdaki reaktiflerden hangisi bu iyonlardan birisini çöktürmezken diğerini çöktürerek ayırmak için en uygundur: $(NH_4)_2CO_3$, HNO_3, H_2S, HCl, NH_3 ve NaOH. Açıklayınız.

Metal Sülfürlerin Çözünmesi

Nitel katyon analizinde, sülfürlerin hem çöktürülmesi hem de tekrar çözülmesi işlemleri önemlidir. Burada, metal sülfürleri çözme yöntemlerinden bir kaçı incelenecektir. Bu yöntemlerden biri, herhangi bir sülfürün çözünürlüğünü arttırmak için bir asitle tepkimeye sokmaktır (eşitlik 18.8). Le Châtelier ilkesine göre, çözeltinin asitliği arttıkça çözünürlük artmakta, yani denge sağa kaymaktadır. Bunun sonucu olarak da, FeS gibi suda çözünmeyen sülfürler kuvvetli asidik çözeltilerde çözünürler. PbS ve HgS gibi diğerleri $K_{çç}$ değerleri çok küçük olduğu için asidik çözeltilerde bile çözünemezler. Bu durumda $[H_3O^+]$ derişimi, (18.8) tepkimesini sağa kaymaya zorlayacak kadar yüksek tutulamaz.

Metal sülfürlerini çözmeyi sağlayabilmenin bir yolu, HNO_3(suda) gibi *yükseltgen* bir asit kullanmaktır. Bu durumda, sülfür iyonu elementel kükürde yükseltgenir ve serbest metal iyonu çözeltiye geçer. CuS(k) örneğini ele alalım:

$$3\,CuS(k) + 8\,H^+(suda) + 2\,NO_3^-(suda) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(suda) + 3\,S(k) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(s) \qquad (18.9)$$

Cu^{2+}(suda) iyonunu daha belirgin hale getirmek ve tanımak için, NH_3 ilavesiyle koyu mavi renkli $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonuna dönüştürmek yararlı olur. Bu tepkimede, kompleks iyondaki H_2O moleküllerinin yerini NH_3 molekülleri alır (Şekil 18-9).

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+}(suda) + 4\,NH_3(suda) \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}(suda) + 4\,H_2O(s)$$
Açık mavi — Koyu mavi

Nasıl ki asidik oksitler, yüksek derişimde OH^- içeren çözeltilerde çözünürlerse, bazı metal sülfürleri de yüksek derişimde HS^- içeren bazik çözeltilerde çözünürler. Bu özellik, 8 tane 2. grup katyonunun sülfürlerini iki alt gruba ayırmamızı sağlar. Bazik çözeltide aşırı HS^- eklendiğinde çözünmeden kalanlar HgS, PbS, Bi_2S_3 ve CdS, çözünenler ise As_2S_3, Sb_2S_3 ve SnS_2 olarak ayrılabilir.



▲ ŞEKİL 18-9
Kompleks-iyon oluşumu: Cu^{2+}(suda) aranması
Seyreltik $CuSO_4$(suda) (solda), $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ kompleks iyonundan dolayı açık mavi renktedir. NH_3(suda) eklendiğinde (şekilde derişik amonyum hidroksit olarak etiketlenmiş) çözelti rengi $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ oluşumunu gösteren (sağda) koyu mavi-menekşeye dönüşür. Koyu mavi renk yardımıyla çok düşük derişimlerdeki Cu^{2-} iyonu açık maviye göre daha kolay tespit edilebilir. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ oluşumu, Cu^{2+} varlığını tayin için duyarlı bir denemedir.

UNUTMAYINIZ

Cu^{2-}(suda) demek bakır (II) iyonu su molekülleri ile koordine olmuş demektir (bakınız sayfa 733).

CHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Dünyadaki bazı mineraller kimyasal çökelme ile oluşmuşlardır. Biyolojik çökelmeler ise bazı deniz tabakalarının oluşumundan sorumludur. Kabuklar, dişler ve fosiller arasındaki ilişki için bakınız: Focus On Feature for Chapter 18, Shells, Teeth, and Fossils, on MasteringChemistry site.

Özet

18-1 Çözünürlük Çarpımı Sabiti: $K_{çç}$—Doymuş sulu çözeltide katı bir iyonik bileşik ile bu bileşiğin iyonları arasındaki denge sabiti **çözünürlük çarpımı sabiti** ($K_{çç}$) adını alır (açıklama 18.1 ve Çizelge 18.1).

18-2 $K_{çç}$ ve Çözünürlük Arasındaki İlişki—Doymuş sulu bir çözeltide çözünenin molaritesi, molar çözünürlük olarak bilinir. Molar çözünürlük ve $K_{çç}$ birbiri ile ilişkilidir ve biri bilindiğinde diğeri hesaplanabilir.

18-3 Çözünürlük Dengesine Ortak İyon Etkisi—Az çözünen iyonik bir bileşiğin çözünürlüğü, ortak iyon içeren sulu çözeltilerde büyük oranda azalır.

18-4 $K_{çç}$ Kavramında Sınırlamalar—Çözünürlük çarpımı kavramı genellikle az çözünen iyonik bileşikler için kullanılır ve aktiflikler yerine molar derişimler yer alır. Orta veya yüksek derecede çözünen iyonik bileşikler için aktifliklerin kullanılması gerekir. Ortak iyon varlığında, az çözünen bir iyonik bileşiğin çözünürlüğü önemli derecede azalır.

Diğer faktörler de bileşiğin çözünürlüğünü etkiler. Yabancı iyon (ortak olmayan iyon) varlığında çözünürlük genelde artar ve bu etki **tuz etkisi** olarak adlandırılır. Bileşiğin aktifliği ve çözünürlüğü, iyonlar arası etkileşimlerden dolayı önemli oranda etkilenir. Özellikle yüksek derişim ve iyon yükleri olduğunda bu etki daha da önemlidir. İyonik bileşiklerin ayrışması MgF_2 de MgF^+ gibi iyon çiftlerinin oluşmasından dolayı % 100 değildir.

18-5 Çökme ve Tam Çökmenin Ölçütleri—Çözeltide az çözünen bir bileşiğin çökelek oluşturup oluşturmayacağı, iyon çarpımı $Q_{çç}$ ile çözünürlük çarpımı sabiti $K_{çç}$ nin karşılaştırılması ile belirlenir. $Q_{çç}$, çözeltideki iyonların başlangıç derişimlerini esas alır. $K_{çç}$ ise doymuş çözeltide iyonların denge derişimlerini temel alır. Eğer $Q_{çç} > K_{çç}$ ise çökme gerçekleşir, $Q_{çç} < K_{çç}$ ise çözelti doymamıştır. $Q_{çç} = K_{çç}$ ise çözelti tam doymuştur.

18-6 Ayrımsal Çöktürme—$K_{çç}$ değerlerinin karşılaştırılması ile iyonik türlerden birinin çöktürüldüğü diğerinin ise çözeltide kaldığı **ayrımsal çöktürmenin** olabilirliği belirlenir.

18-7 Çözünürlük ve pH—Eğer anyon, OH^- veya zayıf bir asitten türemiş olan bir anyon ise, az çözünen bileşiklerin çözünürlüğü pH tarafından etkilenir. pH azaldıkça çözünürlük artar, pH arttıkça çözünürlük azalır. Bu olay Le Châtelier ilkesi ile açıklanabilir. Ayrıca, çözünme tepkimesi için denge sabiti, zayıf elektrolitin iyonlaşma denge eşitliği ve çözünürlük denge eşitliğinin birleştirilmesi ile elde edilebilir. Bazı az çözünen bileşikler, **süspansiyon** adı verilen ve katı tanecikleri içeren, çökme eğiliminde olan heterojen akışkanları oluştururlar.

18-8 Kompleks İyon İçeren Dengeler—Bir **kompleks iyon**, ligand adı verilen iki veya daha fazla molekülün merkez metal iyonuna bağlı olduğu çokatomlu iyondur. Kompleks iyon oluşumuna ait denge sabiti, **oluşum sabiti** K_{ol} olarak adlandırılır. Eğer oluşum sabiti büyük ise, kompleks iyon ile dengede bulunan kompleksleşmemiş metal iyonunun derişimi çok küçüktür. Kompleks iyon oluşumu, AgCl gibi suda çözünmeyen bazı bileşikleri suda çözünür hale getirir. Kompleks iyonun katyon veya anyon olması merkez metal iyonuna ve liganda bağlıdır. Kompleks iyon ve zıt yüklü iyon birleşir ise **koordinasyon bileşiği** oluşur.

18-9 Nitel Katyon Analizi—Çökme, asit-baz, yükseltgenme-indirgenme ve kompleks iyon oluşum tepkimeleri **nitel katyon analizlerinde** etkin olarak kullanılır. Nitel analiz, bilinmeyen bir numunede katyonların varlığını veya yokluğunu belirlemek için hızlı bir işlemdir.

Pekiştirici Örnek

Sönmemiş kireç (CaO), kireçtaşının ($CaCO_3$) yüksek sıcaklıkta bozunmasından elde edilir. Sönmemiş kireç, temel maddeler için çok ucuz bir kaynaktır, ancak suda çözünmez. CaO su ile tepkimeye girer ve $Ca(OH)_2$ (sönmüş kireç) oluşturur. $Ca(OH)_2(k)$ ne yazık ki suda az çözünür ve yüksek pH ya sahip sulu çözeltilerin hazırlanmasında kullanılamaz.

$$Ca(OH)_2(k) \rightleftharpoons Ca^{2+}(suda) + 2\ OH^-(suda) \quad K_{çç} = 5{,}5 \times 10^{-6}$$

Ancak, $Ca(OH)_2(k)$ bileşiği $Na_2CO_3(suda)$ gibi suda *çözünebilen* bir karbonat çözeltisi içinde çözünebilir ve yüksek pH ya sahip çözeltiler oluşturur. $CaCO_3(k)$ ın $Ca(OH)_2(k)$ den daha az çözünmesi nedeniyle aşağıda verilen (18.10) tepkime dengesi sağa kaymıştır.

$$Ca(OH)_2(k) + CO_3^{2-}(suda) \rightleftharpoons CaCO_3(k) + 2\ OH^-(suda) \qquad \textbf{(18.10)}$$

Tepkime (18.10) da başlangıçtaki $[CO_3^{2-}] = 1{,}0$ M varsayarak, denge pH sının gerçekte doygun $Ca(OH)_2(suda)$ çözeltisinin pH sından daha büyük olacağını gösteriniz.

Analiz

(1) Doygun $Ca(OH)_2(suda)$ çözeltisinin pH değerini hesaplayınız. (2) (18.10) tepkimesinin denge sabiti değerini bulunuz. (3) (18.10) tepkimesinde dengedeki $[OH^-]$ derişimini hesaplayınız. (4) $[OH^-]$ derişimini pOH ve pH ya çeviriniz. Basamak (1) ve (4) deki pH değerlerini karşılaştırınız.

Çözüm

$Ca(OH)_2(k)$ in $K_{çç}$ ifadesini yazınız. Bileşiğin molar çözünürlüğü s ise, $[OH^-] = 2s$ dir.

$$K_{çç} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3 = 5{,}5 \times 10^{-6}$$
$$s = (5{,}5 \times 10^{-6}/4)^{1/3} = 0{,}011\ M$$
$$[OH^-] = 2s = 0{,}022\ M$$

pOH hesaplayınız.

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0{,}022$$

pH yı pOH dan, pOH değerini 14 den çıkararak hesaplayınız.

$$pOH = 1{,}66 \quad pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 1{,}66 = 12{,}34$$

$Ca(OH)_2$ in çözünürlük denge eşitliği ile $CaCO_3$ ın çözünürlük denge eşitliğini tek bir net eşitlik (18.10) şeklinde birleştiriniz.

$$Ca(OH)_2(k) \rightleftharpoons Ca^{2+}(suda) + 2\,OH^-(suda) \qquad K_{çç} = 5{,}5 \times 10^{-6}$$
$$Ca^{2+}(suda) + CO_3^{2-}(suda) \rightleftharpoons CaCO_3(k) \qquad 1/K_{çç} = 1/(2{,}8 \times 10^{-9})$$
$$Ca(OH)_2(k) + CO_3^{2-}(suda) \rightleftharpoons CaCO_3(k) + 2\,OH^-(suda) \qquad \textbf{(18.10)}$$

$Ca(OH)_2$ in $K_{çç}$ değeri ile $CaCO_3$ ın $K_{çç}$ değerini uygun biçimde birleştirerek toplam tepkimenin K değerini elde ediniz.

$$K = \frac{K_{çç}[Ca(OH)_2]}{K_{çç}[CaCO_3]}$$
$$K = 5{,}5 \times 10^{-6}/2{,}8 \times 10^{-9} = 2{,}0 \times 10^3$$

Tepkime (18.10) in dengedeki OH^- değerini $[CO_3^{2-}] = 1{,}0$ M alarak hesaplayınız. İkinci dereceden bir çözüm için her zamanki gibi işlemleri sürdürünüz. İki anlamlı rakamla elde edilen çözüm şöyledir.

	$Ca(OH)_2(k) + CO_3^{2-}(suda) \rightleftharpoons CaCO_3(k) + 2\,OH^-(suda)$	
başlangıç der., M:	1,0	≈0
değişimler, M:	$-x$	$+2x$
denge der., M:	$1{,}0 - x$	$2x$

$$K = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = \frac{(2x)^2}{(1{,}0 - x)} = 2{,}0 \times 10^3$$
$$4x^2 + (2{,}0 \times 10^3)x - 2{,}0 \times 10^3 = 0$$
$$x = 1{,}0\ M$$

x değerinden $[OH^-]$, pOH ve pH yı bulunuz.

$$[OH^-] = 2x = 2{,}0\ M$$
$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 2{,}0 = -0{,}30$$
$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 + 0{,}30 = 14{,}30$$

Değerlendirme

Doygun $Ca(OH)_2$ için hesaplanan pH değeri 12,34 iken, tepkime (18.10) ile elde edilen çözümde hesaplanan pH değeri daha yüksek, yani 14,30 olarak elde edilmiştir. Bu hesaplamada ilginç bir yaklaşım ikinci dereceden denklemin, $4x^2 + (2{,}0 \times 10^3)x - 2{,}0 \times 10^3 = 0$ çözümü ile ilgilidir. İkinci dereceden formül kullanılarak, $x = 0{,}998$ olarak bulunmuştur ve bu değer 1,0 a yuvarlanmıştır. Alternatif olarak, $x = 1{,}0$ değeri ikinci dereceden denklemin ikinci ve üçüncü terimlerinde yerine konulduğunda sonuç, $4(1{,}0)^2 + (2{,}0 \times 10^3)(1{,}0) - 2{,}0 \times 10^3 = 4{,}0$ dır. Burada x değerinin 1,0 değerinden çok az düşük olduğu kabul edilebilir. $x = 0{,}998$ değeri ise denklemin sol tarafında yerine konduğunda sonuç −0,016 olacaktır ki, bu da tam çözüm için gerekli olan 0 a çok yakın bir değerdir.

ALIŞTIRMA A: Yoğun gübreler göllerde, özellikle su yosunlarında aşırı bitki büyümesine neden olan fosfat kirliliğini oluştururlar. Fazla sayıdaki su yosunları, diğer bitkilerin büyümesi ve canlıların yaşaması için gerekli olan oksijeni tüketir. Büyük bir çiftliğin ortasındaki bir gölde, fosfat iyonu derişimi $5{,}13 \times 10^{-4}$ M dır. Gölün boyutları 300 m × 150 m × 5m dir. PO_4^{3-} iyonunu nötürleştirmek için kalsiyum tuzları kullanılabilir. Göldeki fosfat iyon derişimini $1{,}0 \times 10^{-12}$ M a düşürmek için gerekli olan $Ca(NO_3)_2$ miktarı ne kadardır? $Ca_3(PO_4)_2$ için $K_{çç} = 1{,}30 \times 10^{-32}$ dir.

ALIŞTIRMA B: 350,0 mL 0,200 M $AgNO_3$(suda) çözeltisi ile 250,0 mL 0,240 M Na_2SO_4(suda) çözeltisi karıştırılmıştır. Hangi çökelek gözlenir? Bu karışıma 400,0 mL 0,500 M $Na_2S_2O_3$ eklendiğinde oluşan çökelek çözünür. Kalan çökeleğin kütlesi ne kadardır?

MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com adresinden, bu bölümle ilgili ilave çalışma sorularına ulaşabilirsiniz

Alıştırmalar

Bronsted-Lowry Asit Baz Kuramı

(Gerektiğinde, Bölüm 16 ve 18 ve Ek-D deki verilerden yararlanınız.)

$K_{çç}$ ve Çözünürlük

1. Aşağıdaki dengelerin $K_{çç}$ ifadelerini yazınız.

   Örneğin, $AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + Cl^-(suda)$ tepkimesi için $K_{çç} = [Ag^+]\,[Cl^-]$ dir.

   (a) $Ag_2SO_4(k) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(suda) + SO_4^{2-}(suda)$
   (b) $Ra(IO_3)_2(k) \rightleftharpoons Ra^{2+}(suda) + 2\,IO_3^-(suda)$
   (c) $Ni_3(PO_4)_2(k) \rightleftharpoons 3\,Ni^{2+}(suda) + 2\,PO_4^{3-}(suda)$
   (d) $PuO_2CO_3(k) \rightleftharpoons PuO_2^{2+}(suda) + CO_3^{2-}(suda)$
2. Aşağıda $K_{çç}$ ifadeleri verilen çözünürlük denge eşitliklerini yazınız. Örneğin, $K_{çç} = [Ag^+][Cl^-]$ için $AgCl(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + Cl^-(suda)$.
   (a) $K_{çç} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$
   (b) $K_{çç} = [BiO^+][OH^-]$
   (c) $K_{çç} = [Hg_2^{2+}][I^-]^2$
   (d) $K_{çç} = [Pb^{2+}]^3[AsO_4^{3-}]^2$
3. Aşağıdaki $K_{çç}$ değerleri bir el kitabından alınmıştır. Her birinin çözünürlük çarpımı ifadesini yazınız. Örneğin, $K_{çç}\,(AgCl) = [Ag^+]\,[Cl^-] = 1{,}8 \times 10^{-10}$
   (a) $K_{çç}(CrF_3) = 6{,}6 \times 10^{-11}$
   (b) $K_{çç}[Au_2(C_2O_4)_3] = 1 \times 10^{-10}$
   (c) $K_{çç}[Cd_3(PO_4)_2] = 2{,}1 \times 10^{-33}$
   (d) $K_{çç}(SrF_2) = 2{,}5 \times 10^{-9}$
4. Aşağıdaki bileşiklerin suda çözünürlüklerini mol/litre cinsinden hesaplayınız.
   (a) $BaCrO_4$, $K_{çç} = 1{,}2 \times 10^{-10}$
   (b) $PbBr_2$, $K_{çç} = 4{,}0 \times 10^{-5}$
   (c) CeF_3, $K_{çç} = 8 \times 10^{-16}$
   (d) $Mg_3(AsO_4)_2$, $K_{çç} = 2{,}1 \times 10^{-20}$
5. Aşağıdaki bileşikleri, suda artan molar çözünürlüklerine göre sıralayınız ve sebebini açıklayınız. AgCN, $AgIO_3$, AgI, $AgNO_2$, Ag_2SO_4
6. Aşağıda verilen bileşiklerin sudaki doygun çözeltilerinin hangisinde Mg^{2+} derişimi en fazladır? (a) $MgCO_3$; (b) MgF_2; (c) $Mg_3(PO_4)_2$. Açıklayınız.
7. Florlanmış içme suları yaklaşık 1 ppm F^- içerir. CaF_2 ün sudaki çözünürlüğü içme suyunu florlayabilmek için yeterli midir? Açıklayınız. [*İpucu*: 1 ppm F^- anlamı: 10^6 g çözeltide 1 g F^- var demektir.]
8. Nitel katyon analizinde Bi^{3+} iyonu, bizmutil hidroksidin [$BiOOH_{(k)}$] beyaz çökeltisi ile saptanır.

   $BiOOH(k) \rightleftharpoons BiO^+(suda) + OH^-(suda)$

   $K_{çç} = 4 \times 10^{-10}$

   BiOOH doygun sulu çözeltisinin pH sını hesaplayınız.
9. Bir çözelti 50 °C de magnezyum palmitat [$Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$] ile doyuruluyor. Bu çözeltinin 965 mL si 25 °C ye soğutulduğunda kaç miligram magnezyum palmitat çöker? [$Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$] için 50 °C de $K_{çç} = 4{,}8 \times 10^{-12}$ ve 25 °C de $K_{çç} = 3{,}3 \times 10^{-12}$.
10. 95 °C deki kalsiyum okzalatın (CaC_2O_4), 725 mL doymuş sulu çözeltisi 13 °C ye soğutuluyor. Kaç miligram kalsiyum okzalat çöker? CaC_2O_4 için 95 °C de $K_{çç} = 1{,}2 \times 10^{-8}$ ve 13 °C de $K_{çç} = 2{,}7 \times 10^{-9}$ dur.
11. 25,00 mL lik berrak, *doygun* PbI_2 çözeltisini titre etmek için derişimi belli bir $AgNO_3$(suda) çözeltisinden 13,3 mL harcanmıştır. Bu $AgNO_3$(suda) çözeltisinin molaritesi nedir?

    I^-(doygun PbI_2) + Ag^+($AgNO_3$ den) ⟶ AgI(k)
12. 250 mL doygun CaC_2O_4 çözeltisini titre etmek için asidik ortamda 4,8 mL 0,00134 M $KMnO_4$(suda) harcanıyor. Buna göre CaC_2O_4 ın $K_{çç}$ değeri nedir? Bu titrasyon tepkimesinde, $C_2O_4^{2-}$ iyonu CO_2 e yükseltgenir ve MnO_4^- ise Mn^{2+} ye indirgenir.
13. 338 mL lik doygun bir $AgBrO_3$ çözeltisinde bulunan bütün Ag^+ iyonlarını $Ag_2S(k)$ şeklinde çöktürmek için, 23 °C ve 748 mmHg da 30,4 mL $H_2S(g)$ gerekmektedir. $AgBrO_3$ için $K_{çç}$ nedir?
14. Aşırı miktardaki $Ca(OH)_2(k)$ su ile doygun bir çözelti elde etmek için çalkalanmıştır. Berrak çözeltiden alınan 50,00 mL lik doygun çözeltinin titrasyonu için 0,1032 M lık HCl den 10,7 mL gerekmektedir. $Ca(OH)_2$ için $K_{çç}$ değeri nedir?

Ortak İyon Etkisi

15. $Mg(OH)_2$ in ($K_{çç} = 1{,}8 \times 10^{-11}$) çözünürlüğünü (a) saf suda, (b) 0,0862 M $MgCl_2$ içerisinde, (c) 0,0355M KOH(suda) içerisinde hesaplayınız.
16. $CaCO_3$ ın sudaki molar çözünürlüğünü, aşağıdaki bileşiklerin nasıl etkilemesini beklersiniz? Açıklayınız. (a) Na_2CO_3; (b) HCl; (c) $NaHSO_4$.
17. AgI nın sudaki çözünürlüğüne KI ve $AgNO_3$ tuzlarının etkilerini açıklayınız.
18. AgI ün sudaki çözünürlüğüne KNO_3 tuzunun etkisini ve bu etkinin Alıştırma 17 deki etkilerden neden farklı olduğunu açıklayınız.

19. Ag_2SO_4 ile doygun hale getirilmiş 0,150 M Na_2SO_4 çözeltisinin Ag^+ iyonu derişimi $9,7 \times 10^{-3}$ M dir. Bu verilere göre Ag_2SO_4 için $K_{çç}$ değeri nedir?
20. 100 mL 0,0025 M Na_2SO_4(suda) çözeltisi $CaSO_4$ ile doygun hale getirilirse, oluşan çözeltide kaç gram $CaSO_4$ bulunur? [*İpucu*: Bilinen basitleştirme yöntemi geçerli midir?]
21. PbI_2(k) eklendiğinde, PbI_2(k) ün çözünürlüğünün $1,5 \times 10^{-4}$ mol PbI_2/L olması için $Pb(NO_3)_2$(suda) çözeltisinde $[Pb^{2+}]$ ne olmalıdır?
22. PbI_2(k) eklendiğinde, PbI_2(k) çözünürlüğünün $1,5 \times 10^{-5}$ mol PbI_2/L olması için KI(suda) çözeltisinde $[I^-]$ ne olmalıdır?
23. Ortak iyon olarak CrO_4^{2-} kullanıldığında, Ag_2CrO_4 ın çözünürlüğü $5,0 \times 10^{-8}$ mol Ag_2CrO_4/L ye düşürülebilir mi? Ag^+ ile de aynı sonuç alınabilir mi? Açıklayınız.
24. $BaSO_4$ için $K_{çç} = 1,1 \times 10^{-10}$ ve $BaCO_3$ için $K_{çç} = 5,1 \times 10^{-9}$ olarak verilmiştir. Doygun $BaSO_4$(suda) çözeltisine 0,50 M Na_2CO_3 eklendiğinde $BaCO_3$(k) çökeleği oluşmaktadır. $BaCO_3$'nın $K_{çç}$ değeri $BaSO_4$ ın $K_{çç}$ değerinden büyük olduğu halde, bu çökmeyi nasıl açıklarsınız?
25. CaF_2 ile doyurulmuş bir su numunesinin Ca^{2+} miktarı 115 ppm dir, yani 10^6 gram su numunesinde 115 g Ca^{2+} vardır. Su numunesindeki F^- miktarı ppm cinsinden nedir?
26. Bir çökeleğin çıplak gözle görülebilmesi için 1 mg dan fazla olması gerektiğini varsayınız. 100,0 mL doygun berrak AgCl sulu çözeltisine 1,0 mL 1,0 M NaCl(suda) eklendiğinde, ortak iyon etkisi ile oluşacak AgCl(k) gözle görülebilir mi? Açıklayınız.

Çökme Ölçütleri

27. 22,5 mg $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bileşiği, 325 mL 0,035 M KF ye eklenirse MgF_2(k) çöker mi?
28. 155 mL 0,016 M KCl(suda), 245 mL 0,175 M $Pb(NO_3)_2$(suda) çözeltisine eklendiğinde $PbCl_2$(k) çöker mi?
29. 0,0055 M Cd^{2+}(suda) iyonu içeren bir çözeltiden $Cd(OH)_2$ çökmesi için pH en az kaç olmalıdır?
30. 0,086 M Cr^{3+}(suda) iyonu içeren bir çözeltiden $Cr(OH)_3$ in çökmesi için pH en az kaç olmalıdır?
31. Aşağıdaki koşullarda çökelme olur mu?
(a) 1,0 L 0,10 M $AgNO_3$(suda) çözeltisine 0,10 mg NaCl eklendiğinde,
(b) 250 ml doygun AgCl çözeltisine bir damla (0,05 mL) 0,10 M KBr eklendiğinde,
(c) Litresinde 2,0 mg Mg^{2+} içeren çözeltinin 3,0 L sine bir damla (0,05 mL) 0,0150 M NaOH(suda) eklendiğinde.
32. $MgCl_2$(suda) ün elektrolizi aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

$$Mg^{2+}(suda) + 2\ Cl^-(suda) + 2\ H_2O(s) \longrightarrow Mg^{2+}(suda) + 2\ OH^-(suda) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

315 mL 0,185 M $MgCl_2$ örneğinin elektrolizi 22 °C ve 752 mmHg da 0,652 L H_2(g) toplanıncaya kadar devam etmiştir. Bu noktaya kadar devam ettirilen elektroliz sonunda $Mg(OH)_2$(k) çöker mi? (*İpucu:* Elektroliz sırasında $[OH^-]$ *artarken* $[Mg^{2+}]$ nin sabit kaldığına dikkat ediniz.)
33. CaC_2O_4(k) ($K_{çç} = 1,3 \times 10^{-9}$) oluşmadan, 0,200 L 0,150 M $CaCl_2$ çözeltisinde 1,50 g $H_2C_2O_4$ (okzalik asit: $K_{a1} = 5,2 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 5,4 \times 10^{-5}$) çözülebilir mi?
34. 250 mL berrak doygun $PbCrO_4$ çözeltisine 100 mL berrak doygun Ag_2SO_4 eklenirse herhangi bir çökelek oluşur mu? [*İpucu:* Seyrelmeleri dikkate alınız. Olası çökelekler nelerdir?]

Tam Çökme

35. 200,0 mL 0,350 M K_2CrO_4(suda) çözeltisi, 200 mL 0,0100 M $AgNO_3$(suda) çözeltisine eklendiğinde, *çökmeden kalan* Ag^+ yüzdesi nedir?
36. 175 mL 0,0208 M $AgNO_3$ çözeltisi 250 mL 0,0380 M K_2CrO_4 çözeltisine eklendiğinde başlangıçtaki Ag^+ miktarının yüzde kaçı geriye kalır?
37. Pb^{2+} iyonunun başlangıç derişiminin 0,0065 M olduğu ve $[Cl^-] = 0,100$ M da sabit tutulan bir çözeltide, $PbCl_2$ ün çökmesinden sonra çökmeden kalan $[Pb^{2+}]$ başlangıç derişiminin yüzde kaçıdır? Pb^{2+} miktarının %1,0 inin çökmeden kalması için $[Cl^-]$ ne olmalıdır?
38. Eski Roma'lılar şarabı berraklaştırmak ve çözünmüş kurşunu uzaklaştırmak için şaraba kalsiyum sülfat eklemişlerdir. Kalsiyum sülfat eklendikten sonra şarapta bulunabilecek maksimum $[Pb^{2+}]$ ne olur?

Ayrımsal Çöktürme

39. Örnek 18-6 da tanımlanan deniz suyu numunesinin her bir tonunun yaklaşık 440 g Ca^{2+} içerdiğini varsayınız. (1 ton = 10^3 kg; deniz suyunun yoğunluğu= 1,03 g/mL)
(a) Belirtilen koşullarda, $[OH^-] = 2,0 \times 10^{-3}$ M olduğunda deniz suyundan $Ca(OH)_2$ çöker mi?
(b) Deniz suyunda Mg^{2+} iyonundan Ca^{2+} iyonunun ayrılması mümkün müdür?

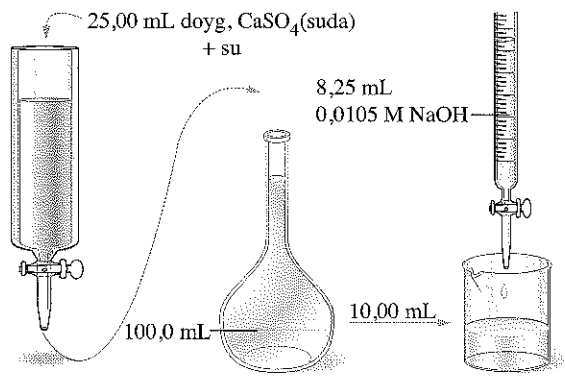
(a) pH = 5,6 olan normal yağmur suyunda, (b) pH = 4,20 olan asidik yağmur suyunda, hesaplayınız. Net tepkimenin aşağıdaki gibi olduğunu varsayınız.

$$CaCO_3(k) + H_3O^+(suda) \rightleftharpoons Ca^{2+}(suda) + HCO_3^-(suda) + H_2O(s)$$

74. 0,100 M $HC_2H_3O_2$ – 0,500 M $NaC_2H_3O_2$ tampon çözeltisinde MnS ün gram/L cinsinden çözünürlüğü nedir? $K_{çça}$ (MnS) = 3 × 10^7.
75. Aşağıdaki gözlemleri gösteren net eşitlikleri yazınız.
(a) Derişik $CaCl_2$(suda) çözeltisine Na_2HPO_4 (suda) eklendiğinde oluşan beyaz çökelek kütlece %38,7 Ca içerir.
(b) Berrak, seyreltik [Ca(OH)$_2$(suda)] çözeltisine bir parça kuru buz [CO_2(k)] eklendiğinde gaz kabarcıkları çıkar. Önce beyaz bir çökelek oluşur, ancak sonra bu çökelek yeniden çözünür.
76. Alıştırma 75(b) de belirtilen tepkimeyle ilgili olarak aşağıdaki durumları açıklayınız.
(a) Ca(OH)$_2$(suda) yerine $CaCl_2$(suda) kullanılırsa aynı durum gözlenir mi?
(b) Ca(OH)$_2$(suda) derişimi yaklaşık 0,005 M ise beyaz çökeleğin tekrar çözündüğünü, ancak çözelti doymuşsa çözünmediğini gösteriniz.
77. Pekiştirici Örnekte yer alan (18.10) tepkimesi *karbonat aktarımı* olarak adlandırılır. Böyle bir tepkimede, az çözünen bir bileşiğin anyonları (örneğin hidroksitler ve sülfatlar) sulu çözeltide yeterli bir derişimde elde edildiğinde, nitel analizle tayin edilebilirler. 3,0 M Na_2CO_3 ın kullanıldığını ve tayin için 0,05 M anyon derişiminin yeterli olduğunu varsayınız. (a) $BaSO_4$(k) dan SO_4^{2-} iyonunun; (b) AgCl(k) den Cl^- iyonunun; (c) MgF_2(k) den F^- iyonunun tayini için karbonat aktarımının etkili bir tayin yöntemi olup olmadığını belirtiniz.
78. Örnek 18-7 deki titrasyon için, AgBr çökelmesinin tamamlandığı ve Ag_2CrO_4 çökelmesinin başladığı an arasında, [Ag^+] derişiminin çok hızlı bir şekilde arttığı iddiasını doğrulayınız.
79. Aluminyum bileşikleri asidik çözeltide çözünürler ve çözündüklerinde aluminyum (III) iyonu [$Al(H_2O)_6]^{3+}$ kompleks iyonu halinde bulunur. Ancak bu kısaca Al^{3+}(suda) şeklinde gösterilir. Bu bileşikler aynı zamanda bazik çözeltilerde de çözünürler ve aluminyum (III) iyonu[$Al(OH)_4]^-$ kompleks iyonu halinde bulunur. Orta pH değerlerinde ise çözeltideki aluminyum (III) derişimi en azdır. Bu nedenle aluminyum (III) ün çözeltideki toplam derişiminin pH nın fonksiyonu olarak grafiği U–şeklinde bir eğri verir. Bir kaç hesaplama ile durumun böyle olduğunu gösteriniz.
80. 0,20 M NH_3 içerisinde AgCN(k) bileşiğinin çözünürlüğü 8,8 × 10^{-6} mol/L dir. AgCN(k) bileşiğinin $K_{çç}$ değerini hesaplayınız.
81. 1,00 M KI(suda) içerisinde $CdCO_3$(k) ın çözünürlüğü 1,2 × 10^{-3} M dır. $CdCO_3$ için $K_{çç}$ değeri 1,2 × 10^{3-} ise $[CdI_4]^{2-}$ için K_{ol} nedir?
82. $PbCl_2$ için $K_{çç}$ ve $[PbCl_3]^-$ için K_{ol} değerlerini kullanarak $PbCl_2$ ün 0,10 M HCl içerisindeki molar çözünürlüğünü hesaplayınız. [*İpucu:* Çözeltideki kurşun türlerinin toplam derişimi nedir?]
83. $PbSO_4$(k) ve PbS_2O_3(k) karışımı doygun bir çözelti oluşuncaya kadar saf su ile çalkalanmıştır. Her iki katının da bir kısmı çözünmemiştir. Doygun çözeltideki [Pb^{2+}] nedir? $PbSO_4$ için $K_{çç}$ = 1,6 × 10^{-8}; PbS_2O_3 için $K_{çç}$ = 4,0 × 10^{-7}.
84. Alıştırma 83 deki yöntemi kullanarak $PbCl_2$(k) ve $PbBr_2$(k) karışımının bulunduğu doygun bir çözeltideki [Pb^{+2}] derişimini tayin ediniz.
85. 2,50 g Ag_2SO_4(k) numunesi 0,025 M $BaCl_2$ içeren 0,150 L behere eklenmiştir.
(a) Oluşabilecek tepkimenin eşitliğini yazınız.
(b) Tepkimeden sonra çözeltideki iyon derişimlerini ve çökeleğin kütlesini hesaplayınız.
86. 25°C de baryum florürün (BaF_2) 1,0 L doymuş çözeltisine, 0,030 mol F^-/L elde etmek için kaç mol katı sodyum florür eklenmelidir? BaF_2 bileşiğinin ne kadarı çöker? Florür iyonunun hidrolizini ihmal ediniz.

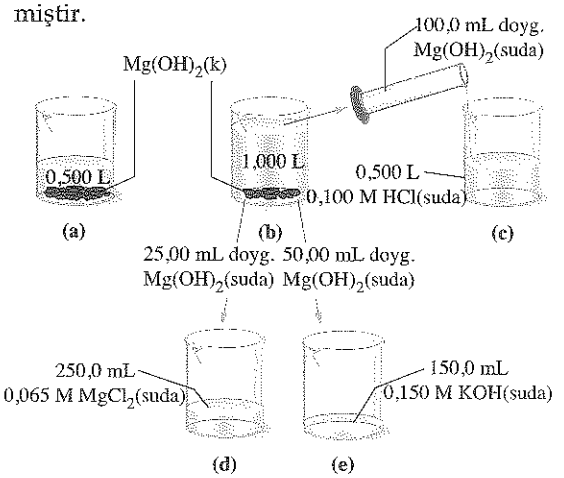
Özellikli Sorular

87. $CaSO_4$ ın $K_{çç}$ değerini ölçmek için yapılan bir deneyde [D. Masterman, *J. Chem, Educ.* **64**, 409, (1987)] doygun bir $CaSO_4$(suda) çözeltisi şekildeki iyon değiştirici kolona (Bölüm 21 de açıklanacaktır) boşaltılıyor. Çözelti kolondan geçerken Ca^{2+} iyonu, iyon değiştirici tarafından tutuluyor ve H_3O^+ açığa çıkıyor (her bir Ca^{2+} için iki H_3O^+ iyonu oluşur). 25,00 mL numune kolona ilave ediliyor ve kolondan alınan sıvı bir ölçülü balonda 100,0 mL ye seyreltiliyor. Bu seyreltilmiş çözeltiden alınan 10,00 mL lik kısım 8,25 mL 0,0105 M NaOH ile titre ediliyor. Bu verileri kullanarak $CaSO_4$ için $K_{çç}$ değerini bulunuz.



88. *Mohr titrasyonunda,* Cl^-(suda) iyonu yaklaşık pH = 7 de $AgNO_3$(suda) çözeltisi ile titre edilir. Bu yüzden Mohr yöntemi içme suyundaki klorür iyonu tayini için uygundur. Titrasyonda kullanılan indikatör K_2CrO_4(suda) dır. Bütün Cl^- çöktükten sonra kırmızı-kahverengi Ag_2CrO_4(k) çökeleği oluşur. Titrasyon tepkimesi Ag^+(suda) + Cl^-(suda) ⟶ AgCl(k) dır. Titrasyonun eşdeğerlik noktasında titrasyon karışımı AgCl(k) yanında, ne Ag^+ iyonunun ne de Cl^- iyonunun aşırı olduğu bir çözelti içerir. Ayrıca, eşdeğerlik noktasında Ag_2CrO_4(k) yoktur, ancak eşdeğerlik noktasından hemen sonra oluşur.
(a) Klorür miktarı 29,5 mg Cl^-/L olan bir kullanma suyunun 100,0 mL sini titre etmek için 0,01000 M $AgNO_3$(suda) dan kaç mL gereklidir?
(b) Mohr titrasyonunun eşdeğerlik noktasında $[Ag^+]$ nedir?
(c) Eşdeğerlik noktasının hemen sonrasına kadar Ag_2CrO_4(k) ın çökmemesi için titrasyon karışımındaki $[CrO_4^{2-}]$ ne olmalıdır?
(d) Eğer $[CrO_4^{2-}]$ derişimi (c) şıkkından hesaplanandan büyük(1) veya küçük(2) olsaydı, titrasyon sonuçları üzerine etkisi ne olurdu, açıklayınız.
(e) Eğer tepkimeye girenler yer değiştirseydi, yani Cl^-(suda) titrant ve Ag^+(suda) analiz edilecek numune olsaydı, Mohr titrasyonu iyi bir sonuç verir miydi? Açıklayınız.

89. Yandaki çizim, başlangıç maddesi olarak doygun $Mg(OH)_2$(suda) çözeltisinin kullanıldığı bir seri deneyi göstermektedir. Belirtilen her basamakta $[Mg^{2+}]$(suda) derişimini hesaplayınız.
(a) 0,500 L doygun $Mg(OH)_2$(suda) çözeltisi ile $Mg(OH)_2$(k) bir aradadır.
(b) (a) daki çözeltinin 0,500 L sine 0,500 L su eklenmiş, çözelti çok şiddetli karıştırılmış ve çözünmeyen $Mg(OH)_2$(k) kalmıştır.
(c) (b) deki berrak çözeltiden 100,0 mL alınıp, 0,500 L 0,100 M HCl(suda) çözeltisine eklenmiştir.
(d) (b) deki berrak çözeltiden 25,00 mL alınıp, 250,0 ml 0,065 M $MgCl_2$(suda) çözeltisine eklenmiştir.
(e) (b) deki berrak çözeltiden 50,00 mL alınıp, 150,0 mL 0,150 M KOH(suda) çözeltisine eklenmiştir.



Kendi Kendini Deneme Soruları

90. Aşağıdaki terim ve simgeleri kendi sözcüklerinizle açıklayınız.
(a) $K_{çç}$ (b) K_{ol} (c) $Q_{çç}$ (d) Kompleks iyon.

91. Aşağıdaki kavram, yöntem ve olayları kısaca tanımlayınız.
(a) çözünürlük dengesine ortak iyon etkisi, (b) ayrımsal çöktürme, (c) iyon çifti oluşumu (d) nitel katyon analizi.

92. Aşağıdaki terimler arasındaki farkları açıklayınız.
(a) çözünürlük ve çözünürlük çarpımı sabiti; (b) ortak iyon etkisi ve tuz etkisi; (c) iyon çifti ve iyon çarpımı.

93. Saf su, az çözünen PbI_2 ile doyurulmuştur. Çözeltideki kurşun iyonu ile ilgili olarak aşağıdaki ifadelerden hangisi doğrudur? Diğer ifadeler niçin yanlıştır?
(a) $[Pb^{2+}] = [I^-]$ (b) $[Pb^{2+}] = K_{çç}(PbI_2)$ (c) $[Pb^{2+}] = \sqrt{K_{çç}}$ (d) $[Pb^{2+}] = 0,5\ [I^-]$.

94. Doygun sulu $BaSO_4$ çözeltisinin 500 mL sine 1,85 g Na_2SO_4 eklendiğinde aşağıdaki durumlardan hangisi veya hangileri gerçekleşir?
(a) $[Ba^{2+}]$ azalır; (b) $[SO_4^{2-}]$ azalır; (c) $BaSO_4$ ın çözünürlüğü artar; (d) herhangi bir etki gözlenmez.

95. Az çözünen bir bileşik olan Ag_2CrO_4 aşağıda verilen çözeltilerin hangisinde en fazla çözünür?
(a) saf su (b) 0,10 M K_2CrO_4 (c) 0,25 M KNO_3 (d) 0,40 M $AgNO_3$.

96. Bir sulu çözeltide Pb^{2+} ve Cu^{2+} bir arada bulunmaktadır. Çözeltideki iyonlardan birini çöktürmek ve diğerini çözeltide bırakmak için aşağıdakilerden hangisi veya hangileri kullanılabilir?
(a) H_2S(suda) (b) H_2SO_4(suda) (c) HNO_3(suda) (d) NH_4NO_3(suda).

97. Aşağıdakilerden ikisi 2 M NH_3 eklendiğinde çökelek oluşturur. Bu iki maddeyi belirleyiniz. (a) $MgCl_2$(suda) (b) $FeCl_3$(suda) (c) $(NH_4)_2SO_4$(suda) (d) $Cu(NO_3)_2$(suda) (e) $Al_2(SO_4)_3$(suda).

98. Doygun sulu çözeltide $CaCO_3$ ın molar çözünürlüğünü arttırmak için aşağıdakilerden hangisi veya hangileri eklenebilir?
(a) Amonyum klorür (b) sodyum karbonat (c) amonyak (d) daha fazla su.

99. Bir metal iyonunun (M^{2+}), doygun H_2S(suda) çözeltisinden sülfürleri [MS(k)] halinde tam olarak çökmesi için hangisi en iyi yoldur?
(a) asit eklenmesi (b) çözeltideki $[H_2S]$ in arttırılması (c) pH ının arttırılması (d) çözeltinin ısıtılması.

100. Aşağıdaki katılardan hangileri asidik çözeltilerde, hangileri bazik çözeltilerde daha çok çözünür? Hangilerinin çözünürlüğü pH dan bağımsızdır? Açıklayınız.
(a) $H_2C_2O_4$ (b) $MgCO_3$ (c) CdS (d) KCl (e) $NaNO_3$ (f) $Ca(OH)_2$.

101. Bir sulu çözeltide hem Mg^{2+} hem de Cu^{2+} iyonları vardır. İyonlardan birini çöktürmek, diğerini çözeltide bırakmak suretiyle, aşağıdaki reaktiflerden hangisi bunları en iyi ayırır? NaOH(suda).

HCl(suda), NH_4Cl(suda) ve NH_3(suda). Yanıtınızı açıklayınız.

102. 0,45 M CH_3COOH ve 0,35 M $NaCH_3COO$ içeren bir tampon çözeltide 0,275 M Al^{3+}(suda) vardır. $Al(OH)_3$(k) çöker mi? $K_{çç}[Al(OH)_3] = 1,3 \times 10^{-33}$ ve $K_a(CH_3COOH) = 1,8 \times 10^{-5}$.

103. Sodyum fosfat, bakır (II) klorür ve amonyum asetatın doymuş çözeltisi karıştırılmıştır. Oluşan çökelek aşağıdakilerden hangisidir?
(**a**) bakır (II) asetat (**b**) bakır (II) fosfat (**c**) sodyum klorür (**d**) amonyum fosfat (**e**) herhangi bir çökelek oluşmaz.

104. Aşağıdakilerden hangisinin molar çözünürlüğü en yüksektir? (**a**) MgF_2, $K_{çç} = 3,7 \times 10^{-8}$ (**b**) $MgCO_3$, $K_{çç} = 3,5 \times 10^{-8}$ (**c**) $Mg_3(PO_4)_2$, $K_{çç} = 1 \times 10^{-25}$ (**d**) Li_3PO_4, $K_{çç} = 3,2 \times 10^{-9}$.

105. Kurşun (II) klorür aşağıdakilerden hangisinde en fazla çözünür?
(**a**) 0,100 M NaCl (**b**) 0,100 M $Na_2S_2O_3$ (**c**) 0,100 M $Pb(NO_3)_2$ (**d**) 0,100 M $NaNO_3$ (**e**) 0,100 M $MnSO_4$.

106. Hg^{2+}, I^-, Ag^+ ve NO_3^- içeren bir çözeltide kompleks iyon oluşumu çökelek miktarını arttırır mı, azaltır mı?

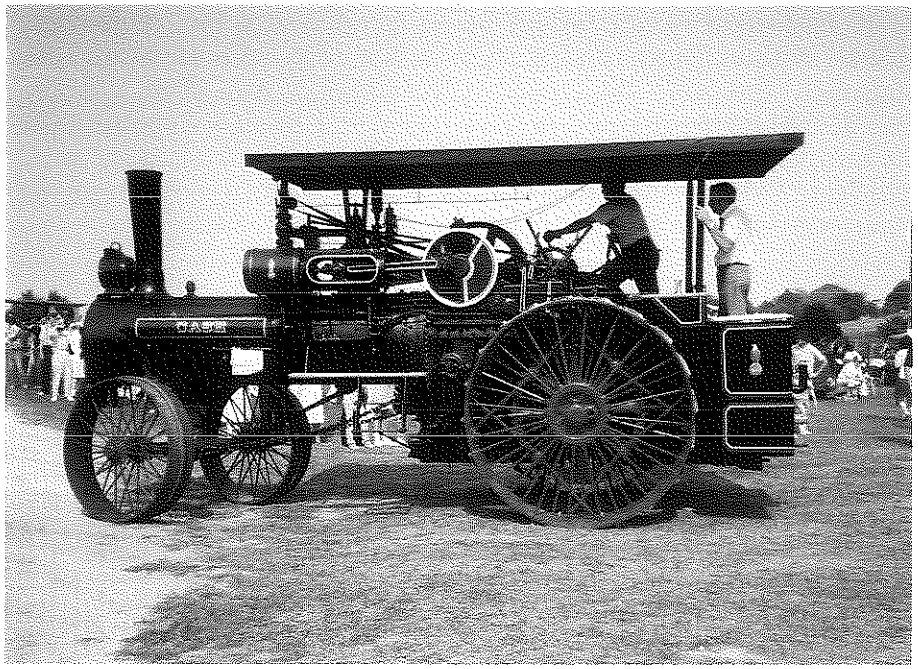
107. $[Ag(CN)_2]^-] = 0,012$ M, $[CN^-] = 1,05$ M ve $[I^-] = 2,0$ M olan bir çözeltiden AgI(k) çöker mi? $K_{çç}$ (AgI) = $8,5 \times 10^{-17}$, $[Ag(CN)_2]^-$ için $K_{ol} = 5,6 \times 10^{18}$ dir.

108. Ayrıntılı hesaplamalar yapmadan, NH_3 çözeltisinde aşağıdaki bileşiklerin hangisinin çözünür olduğunu gösteriniz. (**a**) CuS(k), $K_{çç} = 6,3 \times 10^{-36}$ (**b**) $CuCO_3$(k), $K_{çç} = 1,4 \times 10^{-10}$. Ayrıca, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ için oluşum sabiti $1,1 \times 10^{13}$ tür.

109. Ek-E de kavram haritası olarak bilinen faydalı bir çalışma açıklanmıştır. Ek-E de verilen bu yöntemleri kullanarak, az çözünen bileşiklerin çözünürlüğünü etkileyen çeşitli etmenleri birbirine bağlayan bir kavram haritası oluşturunuz.

İstemli Değişme: Entropi ve Gibbs Enerjisi

19



Termodinamik, ondokuzuncu yüzyılın başlarında buharlı makine verimlerinin artırılmasına yönelik çalışmalarla ortaya çıkmıştı. Ancak, termodinamiğin yasaları, bölüm içinde de görüleceği gibi kimyanın bütün alanlarında ve hatta biyolojide bile geniş çapta kullanılmaktadır.

İÇİNDEKİLER

19-1 İstemlilik: İstemli Değişimin Anlamı
19-2 Entropi Kavramı
19-3 Entropi ve Entropi Değişiminin Belirlenmesi
19-4 İstemli Değişim Ölçütleri: Termodinamiğin İkinci Yasası
19-5 Standart Gibbs Enerji Değişimi, ΔG°
19-6 Gibbs Enerji Değişimi ve Denge
19-7 ΔG° ve K nın Sıcaklıkla Değişimi
19-8 Çiftlenimli Tepkimeler

Bölüm 15 de belirtildiği gibi, azot ile oksijen gazları arasındaki ileri tepkime oda sıcaklığında pek oluşmadığı halde, *yüksek* sıcaklıklarda dengede önemli miktarda NO(g) oluşur.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$$

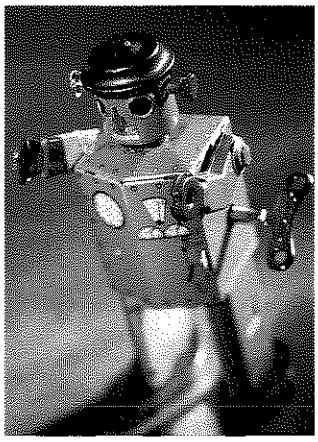
Azot oksitlerini içeren diğer bir tepkime ise NO(g) bileşiğinin $NO_2(g)$ ye dönüşme tepkimesidir.

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Birinci tepkimenin aksine, bu tepkime *düşük* sıcaklıklarda dengede çok büyük miktarda $NO_2(g)$ oluşturur.

İleri yöndeki bu iki tepkimeden birinin yüksek sıcaklıklarda, diğerinin ise düşük sıcaklıklarda daha istemli olmasının sebebi nedir? Bu bölümde bizim birinci amacımız bu tür soruların yanıtını vermek için bize yardımcı olabilecek konuları irdelemektir. Bu ve 7. Bölümden elde edilen kavramlar, pek çok kimyasal olayın açıklanmasında, termodinamiğin gücünü göstermektedir.

◀ Bu kitapta, *serbest enerji* ya da *Gibbs serbest enerjisi* yerine IUPAC tarafından önerilen "Gibbs enerjisi" terimi kullanılmaktadır.



▲ Mekanik oyuncağın zembereği boşaldığında oyuncak durur. Oyuncak kendiliğinden tekrar kurulmaz.

19-1 İstemlilik: İstemli Değişmenin Anlamı

Birçoğumuz otomobil, topaç ya da müzik kutusu gibi yaylı kurmalı oyuncaklarla oynamışızdır. Her seferinde kurulmuş olan oyuncak, bırakıldığında, yayda depo edilen enerji boşalıncaya kadar çalışmaya devam eder; daha sonra durur. Oyuncak asla kendiliğinden kurulmaz, insan katkısı (elle kurma) gereklidir. Kurulmuş bir yayın boşalması *istemli* işlemlere bir örnektir. Yayın yeniden kurulması *istemli olmayan* (istemsiz) bir işlemdir. Şimdi bu iki terimin bilimsel anlamını araştıralım.

İstemli (kendiliğinden) işlem, kendi haline bırakılan bir sistemde olur. İşlem başladıktan sonra, devam etmesi için dışarıdan bir etki (dış etki) gerekli değildir. Diğer yandan **istemsiz (kendiliğinden olmayan)** işlem dışarıdan sürekli bir etki *uygulanmadıkça* oluşmaz. Atmosfere açık bulunan demir bir borunun paslanmasını düşünelim. İşlem çok yavaş olmasına karşın, sürekli olarak devam eder. Sonuçta demir miktarı azalır ve bütün demirin demir (III) oksit haline dönüştüğü dengenin son safhasına kadar pas miktarı artar. Bu tepkimenin *istemli* olduğunu söyleriz.

$$4\,Fe(k) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(k)$$

Şimdi tersini, yani demir (III) oksitten saf demirin eldesini düşünelim. Bu işlemin mümkün olmadığını söyleyemeyiz, ancak söz konusu işlem kendiliğinden olmaz yani *istemsiz* bir olaydır. Gerçekte de demir cevherinden demir eldesi bu ters, istemsiz işlemle gerçekleştirilir.

▶ İstemli olmanın sözlük anlamı: "Dış etki olmadan doğal duygu ve eğitimle oluşan ...; kuvvet, sebeb veya muamele gibi görünen bir dış etki olmadan gelişen" *Merriam Webster's Collegiate Sözlüğü*, on-line, 2000.

İstemli değişmeler ile ilgili özel nicel ölçütler bölümün sonlarında ele alınacaktır, ancak bu aşamada dahi bazı istemli değişmeleri sezgisel olarak belirleyebiliriz. Örneğin, NaOH(suda) bazının HCl(suda) ile nötürleşme tepkimesinde oluşan net tepkime aşağıda verilmektedir.

$$H_3O^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow 2\,H_2O(s)$$

Tepkimenin ters yönde oluşma eğilimi (suyun iyonlaşma eğilimi) çok azdır. Bu nedenle de nötürleşme tepkimesi istemli bir tepkimedir. Buzun erimesi ise 0 °C üzerinde istemli, 0 °C altında ise istemsizdir.

İstemliliğin bu noktaya kadar olan tartışmasından, uygun ortam koşulları için şu sonuçları çıkarabiliriz:

- Bir işlem istemli ise, buna zıt olan işlem istemsizdir.
- Hem istemli, hem de istemsiz işlemler olasıdır. Ancak, sadece istemli olaylar *hiçbir etki* olmaksızın gerçekleşebilir. İstemsiz olaylar ise bir dış etkiye ihtiyaç duyarlar.
- İstemli olayların bir kısmı çok yavaş gerçekleşirken diğerleri daha hızlı oluşabilir. Örneğin 1 °C sıcaklıktaki soğuk su içine konulan buz kalıbının erimesi yavaş ve istemli bir olaydır. 99 °C sıcaklıktaki suyun içine atılan buz kalıbının erimesi ise hızlı oluşan istemli bir olaydır. Ancak istemlilik bir hız ifadesi değildir.



▲ 0°C sıcaklığın üstünde buz kalıbının erimesi istemlidir.

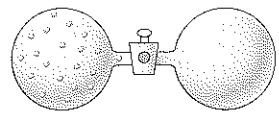
Bu konu üzerinde daha fazla durmak gerekir. Bir işlemdeki istemli değişimin yönünün ileri ya da geri yönde olup olmadığını öngörmek istediğimizde, istemli değişim için ölçütlere ihtiyacımız vardır. Başlangıç için ipucu olarak mekanik sistemleri göz önüne alalım. Örneğin, top tepeden yuvarlanır veya su aşağıya doğru akar. Bu işlemlerin ortak özelliği ise *potansiyel enerjinin azalmasıdır*.

Kimyasal sistemlerde, mekanik sistemlerdeki potansiyel enerjiye benzer şekilde, iç enerji (U) ya da iç enerji ile yakından ilgili olan entalpi (H) kavramları vardır. 1870 yıllında, P. Berthelot ve J. Thomsen, istemli bir değişmenin yönünü, sistemin entalpisinin azaldığı yön olarak ileri sürmüş-

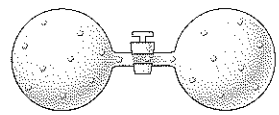
lerdir. Entalpinin azaldığı bir sistemde, sistem tarafından dışarıya ısı verilir. Berthelot ve Thomsen ekzotermik tepkimelerin istemli olması gerektiğine karar vermişlerdir. Gerçekte, ekzotermik işlemlerin birçoğu istemliyken *diğer bir kısmı* ise istemli değildir. Buna karşın, *bazı endotermik tepkimeler* de istemlidir. Öyleyse, yalnızca entalpi değişimine bakarak bir tepkimenin istemliliğine karar veremeyiz. Aşağıda istemli olan *endotermik* işlemlere ait üç örnek verilmektedir.

- Oda sıcaklığında buzun erimesi
- Sıvı dietil eterin açık bir beherden buharlaşması
- Amonyum nitratın suda çözünmesi

Bu durumda, istemli değişimin ölçütü olarak entalpi değişiminden (ΔH) daha başka termodinamik fonksiyonlarda bulmak durumundayız.



(a) Başlangıç koşulu



(b) Boşluğa (vakuma) genleşmeden sonra

▲ ŞEKİL 19-1
İdeal bir gazın boşluğa (vakuma) genleşmesi
(a) Başlangıçta sol taraftaki balonda 1,00 atm'de ideal gaz bulunmaktadır. (b) Musluk açıldığı zaman gaz sağdaki benzer balona genleşir. Son durumda, gaz her iki balona eşit olarak 0,50 atm basınç oluşturacak şekilde dağılmıştır.

19-1 KAVRAM DEĞERLENDİRME

İstemli bir işlem hızlı, istemsiz bir işlem ise çok yavaştır demek doğru mudur? Açıklayınız.

19-2 Entropi Kavramı

İstemli değişmeye bir ölçüt bulabilmek için, iki özdeş cam balonun bir musluk la birbirine bağlı olduğu Şekil 19-1'e bakalım. Başlangıçta soldaki balon 1,00 atm basınçta ideal bir gaz içermekte, sağdaki balonun ise vakumla havası boşaltılmış bulunmaktadır. Musluk açıldığında gaz derhal sağdaki vakumlu balona genleşir. Bu genleşmeden sonra, moleküller her iki balona eşit sayıda bulunacak şekilde dağılır ve basınç 0,50 atm olur. Sorulması gereken soru şudur; sabit sıcaklıkta gazın istemli olarak genleşmesine ne sebep olmuştur?

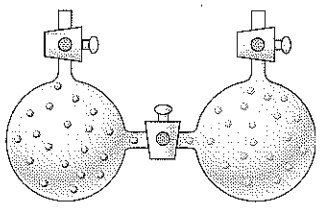
İdeal bir gazın karakteristik özelliklerinden biri olan iç enerji (U) gaz basıncına bağlı olmayıp sadece sıcaklığa bağlıdır. Bu durumda bu genleşmede $\Delta U = 0$ olur. Aynı zamanda entalpi değişimi de sıfırdır, $\Delta H = 0$. O halde, genleşme olayı sistemin daha düşük enerji seviyeli bir hale gelmesinden kaynaklanmamıştır. Kolay bir mantık ile, genleşme olayını, gaz moleküllerinin daha düşük basınçtaki daha büyük hacme yayılma eğilimleri olarak "açıklarız". Bu olayın asıl nedeni, genleşmiş hacimde toplam enerji değişmeden, gaz moleküllerinin daha elverişli öteleme enerji seviyelerine dağılmış olmasıdır. Yani, sistem, daha fazla sayıda enerji seviyelerine dağılma eğilimi göstermiştir.

UNUTMAYINIZ
U ve H arasında $H = U + PV$ ilişkisi vardır. $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ dir. Sabit sıcaklıkta belli miktar bir ideal gaz için, PV = sabit, $\Delta(PV) = 0$ ve $\Delta H = \Delta U$ dur.

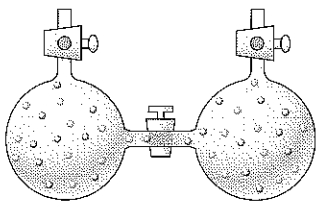
Benzer durum (ideal gazların karışması) Şekil 19-2 de verilmiştir. Burada her iki balon başlangıçta 1,00 atm basınçta birbirinden farklı iki ideal gaz ile doldurulmuştur. Musluk açıldığında gazlar karışır. Net değişim Şekil 19-1 deki ideal gazın genleşmesi gibidir. Ancak bu her iki balon için de geçerlidir. Yani her gaz, diğer gazdan etkilenmeden, kendisi için mümkün olan yeni hacme yayılır (Dalton'un kısmi basınçlar yasasını hatırlayınız). Yine, genleşmiş olan gazlar, molekülleri için daha fazla öteleme enerji seviyesine sahiptirler ve sistemin enerjisi yayılmıştır. Sistemin iç enerjisi ve entalpisi genleşme ile değişmez.

Entropi

Bir sistemin enerjisinin mümkün olan mikroskobik enerji seviyelerine dağılması ile ilgili termodinamik özelliğe **entropi** adı verilir.



(a) Karışmadan önce



(b) Karışmadan sonra

A Gazı B Gazı

▲ ŞEKİL 19-2
İdeal gazların karışması
Sistemin toplam hacmi ve toplam gaz basıncı sabit kalmıştır. Net değişim: (a) Karışmadan önce, her gaz 1 atm basınçta toplam hacmin yarısına yani tek balona sıkıştırılmıştır. (b) Karışmadan sonra ise her gaz toplam hacime yani her iki balona genleşir, her bir gaz 0,50 atm kısmi basınç gösterir.

Belirli bir halde bulunan bir sistemde, mikroskobik parçacıkların (atomlar, iyonlar, moleküller) enerji seviyeleri arasındaki dağılımı (mikrohaller) arttıkça, sistemin entropisi artar.

Entropi S simgesi ile gösterilir. Entropi de tıpkı iç enerji ve entalpi gibi bir hal fonksiyonudur (sayfa 256 ya bakınız). Basıncı, sıcaklığı ve bileşimi belirli olan bir sistemin tek bir entropi değeri vardır. İki hal arasındaki **entropi değişimi**, ΔS ile gösterilir ve bunun da tek bir değeri vardır.

Şekil 19-1 deki gaz genleşmesinde, gazın entropisi *artar* ve $\Delta S > 0$ dır. Şekil 19-2 deki, gazların karıştırıldığı sistemde de entropi artar. Gazların karışmasını simgesel olarak şöyle gösterebiliriz.

$$A(g) + B(g) \longrightarrow A(g) \text{ ve } B(g) \text{ nin karışımı}$$
$$\Delta S = S_{\text{gaz karışımı}} - [S_{A(g)} + S_{B(g)}] > 0$$

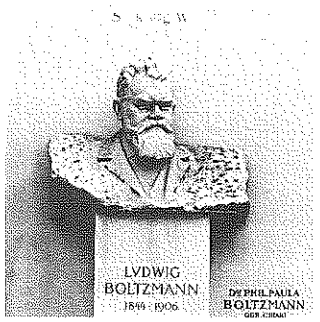
Gazlar karıştığında düzensizlik ve entropi artacak ve ΔS pozitif olacaktır ($\Delta S > 0$). Her iki gaz genleşmesinin de istemli olması ve herhangi bir iç enerji ve entalpi değişimi söz konusu olmaması nedeniyle, *entropideki artış bu istemli olayın temelini oluşturmuştur*. Daha sonra daha yakından inceleyeceğimiz bu önermeyi şimdilik aynen kabul edelim.

Entropi İçin Boltzmann Eşitliği

Gazların karışması gibi makroskobik değişimler ve maddenin mikroskobik doğası arasındaki ilişki Ludwig Boltzmann tarafından ortaya konmuştur. Boltzmann'a göre, sistemdeki enerji seviyeleri sayısı ile taneciklerin (atomlar, iyonlar ve moleküller) bu enerji seviyelerine yerleşmesi arasında bir bağlantı vardır. Bu mikroskopik enerji seviyeleri *hal* olarak da adlandırılır. Bu haller arasına belirli yollarla dağılan taneciklerin sayısına ise *mikrohal* adı verilir. Bu hallere yerleşen tanecik sayısı artarsa, sistemin mikrohal sayısı da artar. Mikrohal sayısı ne kadar artarsa, entropi de o kadar artar. Boltzmann bununla ilgili olarak aşağıdaki bağıntıyı türetmiştir.

$$S = k \ln W \qquad \textbf{(19.1)}$$

Yukarıdaki eşitlikte S entropi, k Boltzmann sabiti, W mikrohal sayısıdır. Boltzmann sabiti, tek bir molekül başına gaz sabiti olarak düşünülebilir; yani $k = R/N_A$. (Bölüm 6'da 6.21 eşitliğinin verildiği kinetik molekül kuramı kısmında R/N_A verilmesine rağmen, k sabiti özellikle belirtilmemişti). Mikrohal sayısı (W), mümkün olan hallere atom ya da moleküllerin, toplam enerji değişmeden, yerleştirilebilme sayısıdır. Taneciklerin izin verilen düzenlenmelerinin her biri, bir mikrohale karşılık gelir. Sonuçta W aynı enerjiye karşılık gelen mikrohal sayısını verir.

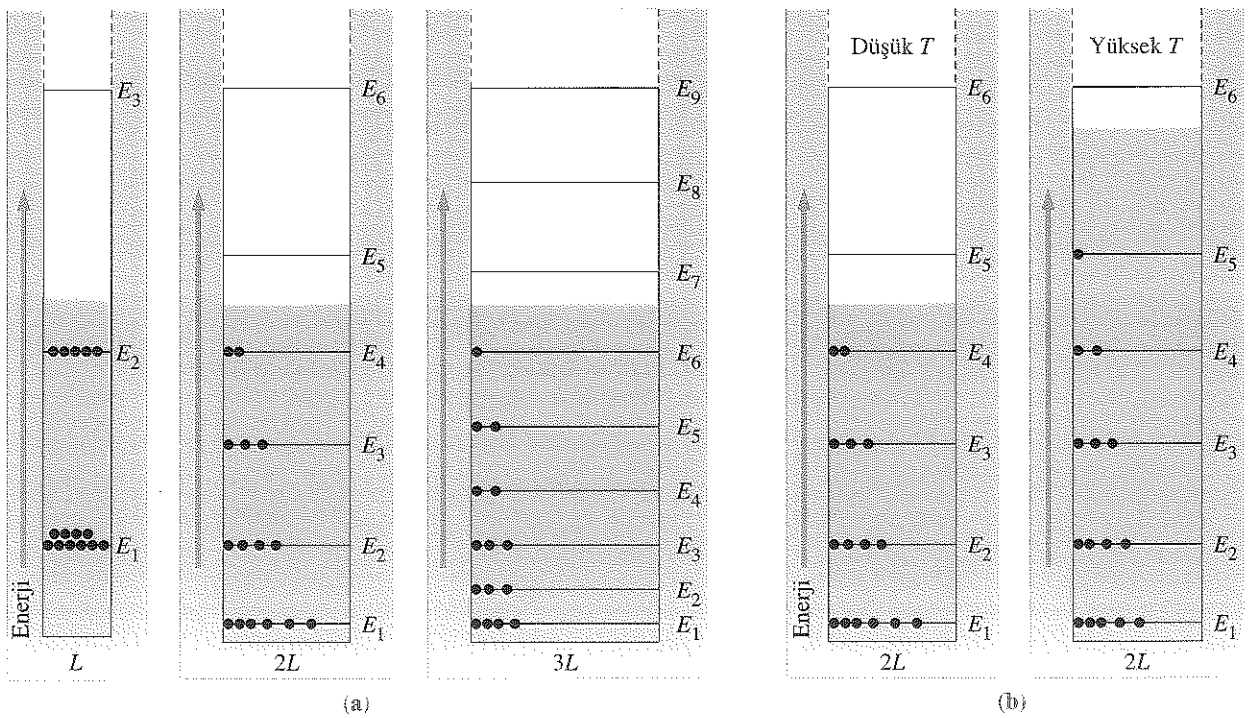


▲ **Viyana'da Ludwig Boltzmann'ın mezarındaki büst**
Mezarın üstünde Boltzmann'ın ünlü eşitliği yazılmıştır. Boltzmann'ın öldüğü yıllarda, doğal logaritma ve on tabanlı logaritma için "log" terimi kullanılıyordu. "ln" simgesi ise henüz kullanılmıyordu.

Mikrohal sayısı (W) ve entropi (S) arasındaki ilişkiyi dört adet nitröz oksit (NO) molekülünün küçük tek boyutlu kristalini kullanarak açıklayalım. $T = 0$ K de, dört NO molekülü NO...NO...NO...NO şeklinde sıralanırlar. Bu mümkün olan tek mikrohaldir. Bu durumda, $W = 1$ ve $S = 0$ olur. Şimdi sıcaklığın, bir NO molekülünün yön değiştirmesini sağlayabilecek kadar yükseltildiği duruma bakalım. Sıcaklıktaki bu artış sistemin iç enerjisinin artışına yol açacaktır. Bu durumda mümkün olabilecek dört mikrohal bulunmaktadır, NO...NO...NO...ON; NO...NO...ON...NO; NO...ON...NO...NO ve ON...NO...NO...NO; $W = 4$ olur. Boltzmann eşitliğini kullanarak, $S = k \ln 4 = (1{,}3807 \times 10^{-23}\ \text{JK}^{-1}) \ln 4 = 1{,}9141 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$ buluruz. Sistemin enerjisindeki artışla mikrohal sayısı artar, bu durumda sistemin entropiside artar.

Mikroskobik taneciklerin, bir sistemin enerji seviyeleri arasına dağılımını Boltzmann eşitliği ile nasıl ifade edebiliriz? Madde dalgası için kutuda tanecik modelini tekrar göz önüne alalım (s. 318). Özellikle $E = n^2h^2/8mL^2$ bağıntısını kullanarak, bir boyutlu kutudaki madde dalgası için bazı enerji seviyeleri hesaplanabilir. L, $2L$, $3L$ boyutlarındaki kutularda bulunan tanecikler için bunlara karşılık gelen enerji seviyeleri diyagramı Şekil 19-3(a) da verilmektedir. Kutu boyutu ile enerji seviye sayıları arasında şöyle bir bağıntı vardır: L, *üç* seviyeli; $2L$, *altı* ve $3L$, *dokuz* seviyelidir. Kutu boyutları büyüdükçe, enerji seviyelerinin arası azalarak izin verilen enerji seviye sayısının artmasına yol açmaktadır. Bu model üç boyutlu uzaya ve çok sayıda gaz molekülüne genişletildiğinde, gaz basıncının düşürülmesi ya da moleküllerin daha büyük bir hacme genleştirilmesi durumunda sınırlı sayıdaki enerji seviyelerinde daha az sayıda molekülün bulunacağını görürüz. Böylece enerji dağılımı büyür ve entropi artar.

Bir maddenin sıcaklığının arttırılmasının sistemin entropisi üzerine etkisini anlamak için de aynı "kutuda tanecik" modelini kullanabiliriz. Varacağımız sonuçlar katı ve sıvılar için de geçerli olmakla birlikte, biz bir gazı ele alalım. Düşük sıcaklıklarda, moleküller düşük enerjiye sahip olurlar ve gaz molekülleri az sayıda enerji seviyelerini doldurabilirler; W nin değeri küçük ve entropi düşük olur. Sıcaklık arttıkça, moleküllerin enejisi artar ve moleküller çok sayıda enerji seviyesine sahip olur. Böylece oluşan mikrohal sayısı (W) artar ve entropi yükselir (Şekil 19-3(b)).



▲ ŞEKİL 19-3

Tek boyutlu kutudaki taneciğin enerji seviyeleri

(a) Kutudaki tanecik modelinde, enerji seviyeleri sayısı, kutunun boyutu büyüdükçe artar ve enerji seviyeleri birbirlerine yaklaşır. Isıl olarak erişilen enerji seviyelerinin sınırı sürekli çizgi ile gösterilmiştir. Siyah daireler 15 tanecikten oluşan sistemi göstermektedir. Her çizim sistemin tek bir mikrohaline karşılıktır. Kutu boyutu büyüdükçe, verilen miktarda termal enerji için taneciklerin kullanabileceği daha çok mikrohal oluştuğunu görebiliyor musunuz? Verilen toplam enerji için mikrohal sayısı arttıkça, entropi de artar. (b) Sabit boyutlu kutuda sıcaklık arttıkça, atlanabilen enerji seviyeside artar. Taneciklerin ortalama enerjileri de arttığından, sıcaklık arttıkça hem iç enerji hem de entropi artar.

Özet olarak, termodinamik bir sistemin hali iki şekilde tanımlanabilir: Birincisi P, V ve T hal fonksiyonları türünden makroskobik tanım ve ikincisi ise sistemdeki bütün taneciklerin (atom ya da molekül) hızı ve yerinin bilinmesinin gerekli olduğu mikroskobik tanım. Boltzmann eşitliği bu ikisi arasındaki bağlantıyı sağlamaktadır.

▶ Bulunabilecek hal sayısını (W), sistemin özellikleri belirler. Bir işlem oluştuğunda, ilave durumlar sistemi büyütür. Bu nedenden dolayı, sistem başka bir dengeye istemli olarak kaydığında W artmak zorundadır.

Entropi Değişimi

Entropi değişimi, ısı (q) ve sıcaklık (T) olmak üzere iki ölçülebilen büyüklüğe bağlıdır. Bu faktörlerin her ikisi de sistemin mikroskobik taneciklerinin enerji seviyelerinin sayısını etkiler. Bu faktörlere bağlı olarak entropi değişimi şöyle yazılabilir:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{ter}}}{T} \qquad (19.2)$$

Bu eşitlikte T, Kelvin sıcaklığıdır. Görüldüğü gibi ΔS doğrudan ısı miktarı ile orantılıdır. Çünkü, sisteme ısı olarak daha fazla enerji verilmesi, mikroskobik parçacıklar için kullanılabilir enerji seviyesi sayısını arttırır. Sıcaklığın arttırılması da elverişli enerji seviyelerinin sayısını arttırır. Ancak belirli bir ısıda, enerji seviyeleri sayısındaki orantılı artış düşük sıcaklıklarda çok daha fazladır. Bu nedenle ΔS, Kelvin sıcaklığı ile ters orantılıdır.

Eşitlik (19.2) göründüğü kadar basit değildir. S bir hal fonksiyonu olduğuna göre, bir sistemdeki entropi değişiminin (ΔS) büyüklüğü, ısının

19-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Eşitlik (19.2)'yi türetirken "sonsuz küçüklükteki değişim" fikri kulanılabilirmi?

Entropideki sonsuz küçüklükteki değişime, (dS), sonsuz küçüklükteki tersinir ısı akışı, (dq_{ter}) eşlik etmekte olup $dS = dq_{\text{ter}}/T$ olur. Sonsuz küçüklükteki bir seri tersinir değişim ile 1 halinden 2 haline getirilen bir sistem düşünelim. Bütün bu sonsuz küçüklükteki büyüklüklerin integrali toplam ΔS i verir.

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{ter}}}{T}$$

İzotermal (sabit sıcaklıkta) bir hal değişimi gerçekleşmişse:

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{ter}}}{T} = \frac{1}{T}\int dq_{\text{ter}} = \frac{q_{\text{ter}}}{T}$$

yazılabilir ve bu şekilde 19.2 eşitliği ile verilen entropi değişiminin tanımını elde etmiş oluruz.

dq_{ter} eşitliğinden yola çıkılarak, ΔS diğer sistem özellikleri ile ilişkilendirilebilir. İdeal bir gazın izotermal, tersinir genleşmesi için $dq_{ter} = -dw_{ter}$ dir. Buradan, ΔS in gaz hacimleriyle ilişkisini veren, sayfa 839 daki eşitlik (19.10) elde edilir. Sıcaklıkla tersinir bir değişim için, $dq_{ter} = C_p dT$ eşitliği ile sıcaklık ve entropi bağıntısı elde edilir (Alıştırma 86 ya bakınız).

alındığı ya da verildiği yoldan bağımsız olmalıdır. Oysa q nun değeri seçilen yola bağlıdır (s.260 ı hatırlayınız). Bu nedenle (19.2) eşitliği tamamen dikkatlice tanımlanmış bir yol için geçerli olacaktır. Bu yol tersinir bir yol olmalıdır, yani $q = q_{ter}$ alınabilmelidir. Bölüm 7 de öğrendiğimiz gibi, tersinir işlemler, sistem özelliklerindeki sonsuz küçüklükteki bir değişim ile ters yöne çevirebilir (Şekil 7-12). q nun birimi J ve $1/T$, K^{-1} birimi ile ifade edildiğinden entropi değişiminin (ΔS) birimi J/K ya da JK^{-1} dir.

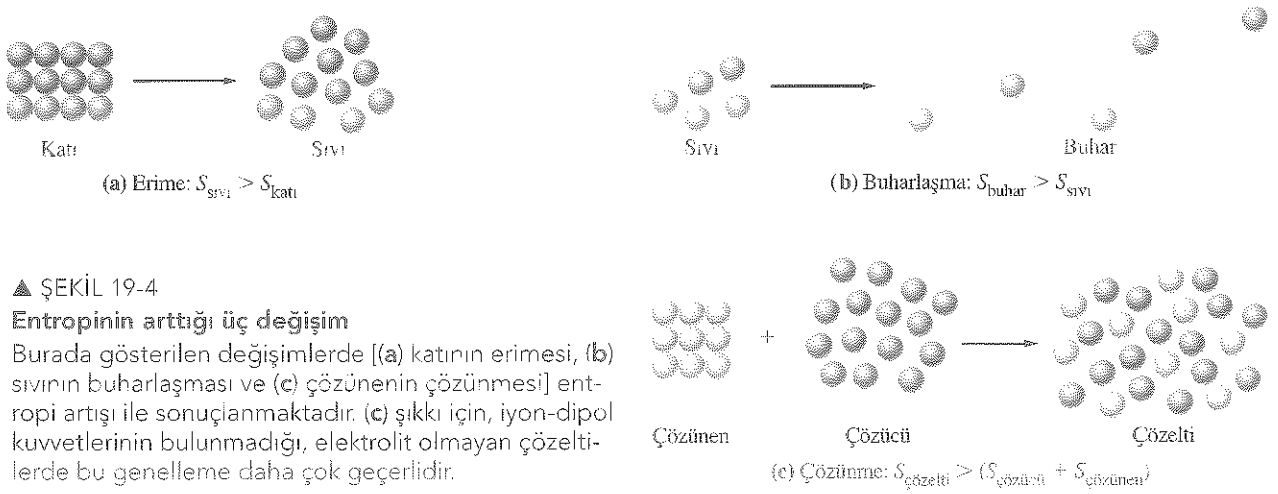
Bazı durumlarda, entropi değişiminin nasıl olacağının anlaşılması zordur. Ancak çoğu kez bir sistemin mikroskobik tanecikleri için kullanılabilir enerji seviyelerinin artıp azalması, mikroskobik parçacık *sayısının* ve onlara ait alanında artıp azalmasına yol açar. Sonuç olarak bu iki faktöre bakarak entropi değişimi konusunda nitel tahminler yapabiliriz. Bölüm 19-1'in sonucunda listelenen ve Şekil 19.4 te gösterilen üç istemli endotermik işlem için bunu deneyelim.

Buzun erimesinde, kristal katı bir yapı, daha gevşek olan sıvı ile yer değiştirir. Katılarda moleküller daha sabit konumda olup sadece sınırlı titreşim hareketleri vardır. Oysa sıvı hale geçtiğinde hareket serbestliği az da olsa artar. Moleküller bir miktar öteleme ve dönme hareketi kazanır. Böylece, kullanılabilir mikroskopik enerji seviyesi sayısı artar, dolayısıyla entropi artar.

Buharlaşma olayında, sıvı madde daha düzensiz olan gaz ile yer değiştirir. Gaz halindeki moleküller geniş bir hacimde serbestçe hareket edebildiklerinden sıvı hale göre elverişli enerji seviyesi sayısı çok daha fazladır. Gaz halinde enerji, sıvıya göre çok büyük sayıda mikroskobik enerji seviyesine dağılmıştır. Bu yüzden gaz halinin entropisi sıvı halin entropisinden çok daha büyüktür.

Amonyum nitratın suda çözünmesiyle, kristal katı ve saf sıvı molekülleri, iyon ve su molekülleri karışımına dönüşmüştür. İyon-dipol kuvvetleri nedeniyle, iyonların etrafının su molekülleri ile sarılmasından dolayı entropide bir miktar azalma olur. Ancak, katı kristal örgüsünün bozulmasıyla oluşan entropi artışı baskın etki gösterir ve net çözünme işlemi için $\Delta S > 0$ olur.

Aşağıdaki şekilde (Şekil 19.14) anlatılan istemli endotermik işlemlerin her üçünde de entropideki artış ($\Delta S > 0$) ısı soğurulmasını ($\Delta H > 0$) gerektirir ve üç olay da istemlidir.



▲ ŞEKİL 19-4
Entropinin arttığı üç değişim
Burada gösterilen değişimlerde [(a) katının erimesi, (b) sıvının buharlaşması ve (c) çözünenin çözünmesi] entropi artışı ile sonuçlanmaktadır. (c) şıkkı için, iyon-dipol kuvvetlerinin bulunmadığı, elektrolit olmayan çözeltilerde bu genelleme daha çok geçerlidir.

Özetlersek, şu dört durum genellikle entropi artışına yol açar:

- Katılardan saf sıvılar ya da sıvı çözeltilerin oluşması.
- Katı ya da sıvılardan gazların meydana gelmesi.
- Bir kimyasal tepkimede gaz molekülleri sayısının artması.
- Bir maddenin sıcaklığının artması. (Sıcaklıktaki artış gaz ya da sıvı moleküllerinin öteleme ve dönme hareketlerinin, katılarda iyon veya atomların titreşim hareketlerinin artmasıyla kullanılabilir enerji seviyeleri sayılarının artması anlamına gelmektedir.)

Bu genellemeleri Örnek 19-1 de uygulayalım.

ÖRNEK 19-1 Kimyasal ve Fiziksel Olaylarda Entropi Değişiminin Tahmini

Aşağıdaki dönüşümlerde entropinin azalacağını, artacağını veya belirsiz olacağını tahmin ediniz.

(a) Amonyum nitratın bozunması (gübre ve güçlü patlayıcı madde):

$$2\,NH_4NO_3(k) \longrightarrow 2\,N_2(g) + 4\,H_2O(g) + O_2(g)$$

(b) SO_2 bileşiğinin SO_3 bileşiğine dönüşmesi (sülfürik asit üretiminde kilit basamak):

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$$

(c) Şeker kamışı şerbetinden sakkarozun özütlenmesi:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(suda) \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}(k)$$

(d) "Su gazı dönüşümü" tepkimesi (kömürün gazlaştırılmasında):

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

Analiz

Yukarıda özetlenen genellemeleri uygulayınız. Sorulan işlemlerin üç tanesi kimyasal tepkime olup bunlar için öncelikle gaz moleküllerinin sayısının artması ya da azalmasını göz önüne alınız.

Çözüm

(a) Burada katı madde, fazla miktarda gaz oluşturmaktadır. Entropi artar.

(b) Üç mol gaz tepken, 2 mol gaz ürün vermektedir. Bir mol gazın kaybolması daha az sayıdaki gaz molekülleri için kullanılabilir hacmin kaybolacağını gösterir. Bu da sistemdeki moleküllerin dağılımlarını ve elverişli mikroskobik enerji seviyelerinin sayısını azaltır. Entropi azalır.

(c) Sakkaroz moleküllerinin hareketlilikleri ve enerjiyi depolanma şekilleri azalır ve kristal halde düzenlenirler. Entropi azalır.

(d) Dört gazın da molekül yapıları farklı olduğundan, entropileri de farklı olmalıdır. Bununla birlikte, eşitliğin her iki yanındaki gazların mol sayılarının aynı olması nedeniyle, sıcaklığın sabit olması durumunda entropide çok küçük bir değişim olur. Ancak, yukarıda listelediğimiz genellemelere göre entropinin arttığını ya da azaldığını belirleyemeyiz.

Değerlendirme

İleride göreceğimiz gibi, entropideki artma ya da azalmaları tahmin ederek bir işlem veya tepkimenin ileri yönde istemli olup olmayacağına karar verebileceğiz.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki verilen tepkimelerde entropi artar mı, yoksa azalır mı? **(a)** Doğal gazdan H_2S ü uzaklaştırmak için kullanılan Claus işlemi: $2\,H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\,S(k) + 2\,H_2O(g)$; (b) Cıva (II) oksidin bozunması: $2\,HgO(k) \longrightarrow 2\,Hg(s) + O_2(g)$

ALIŞTIRMA B: Aşağıdaki tepkimelerde entropinin artacağını veya azalacağını veya belirsiz olduğunu tahmin ediniz. **(a)** $Zn(k) + Ag_2O(k) \longrightarrow ZnO(k) + 2\,Ag(k)$; **(b)** Klor-alkali işlemi, $2\,Cl^-(suda) + 2\,H_2O(s) \xrightarrow{\text{elektroliz}} 2\,OH^-(suda) + H_2(g) + Cl_2(g)$.

19.2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

İdeal bir gazın havası boşaltılmış bir balona genleşmesiyle gerçekleşen istemli bir olay Şekil 19-1 de verilmektedir. Şekil 19-1 in başlangıç halini tek boyutlu kutuda tanecik modelini kullanarak anlatınız. Vakuma doğru genleşmeden sonra sistemi temsil eden ikinci bir "kutuda tanecik" modeli kullanınız. Bu modelleri kullanarak genleşmenin istemli olmasının nedenini mikroskobik boyutta açıklayınız.[*İpucu*: Balonların hacminin kutunun boyutu ile benzer olduğunu varsayınız.]

19-3 Entropi ve Entropi Değişiminin Belirlenmesi

Sayfa 824 de eşitlik (19.2) ile entropi değişimi hesabının zorluğundan bahsederek daha sonra entropi değişimleri için nitel tahminler yapmaya çalışmıştık. Bu kesimde, sınırlıda olsa, ΔS'in doğrudan ve yaklaşık olarak hesaplanmasını göreceğiz. Ayrıca, iç enerji ve entalpinin mutlak değerleri belirlenemezken, *mutlak* entropinin belirlenmesinin mümkün olduğunu göreceğiz.

Faz Dönüşümleri

İki faz arasındaki dengede, ısı alışverişi tersinirdir. Bu faz dönüşümü sırasındaki ısı miktarı, dönüşüm entalpisi değişimine ($\Delta H_{\text{dön.}}$) eşittir. Bu durumda (19.2) eşitliğini şöyle yazılabilir.

$$\Delta S_{\text{dön}} = \frac{\Delta H_{\text{dön}}}{T_{\text{dön}}} \qquad (19.3)$$

Burada "dön" indisi yerine gerçek dönüşümün niteliği yazılabilir. Örneğin, erime için "eri", buharlaşma için "buh" indisi gibi. Eğer dönüşüm standart-koşullarda (1 bar ≈ 1 atm basınç) oluyorsa, ΔH'ın üstüne derece işareti (°) koyarız. Buna göre, buzun normal erime noktasında erimesi için,

$$H_2O(k, 1\ \text{atm}) \rightleftharpoons H_2O(s, 1\ \text{atm}) \qquad \Delta H^\circ_{\text{eri}} = 6{,}02\ \text{kJ},\ 273{,}15\ \text{K de}$$

ve standart entropi değişimi için,

$$\Delta S^\circ_{\text{eri}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{eri}}}{T_{\text{e.n.}}} = \frac{6{,}02\ \text{kJ mol}^{-1}}{273{,}15\ \text{K}} = 2{,}20 \times 10^{-2}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$
$$= 22{,}0\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

yazılabilir. Entropi değişimi, dönüşümde yer alan madde miktarına bağlı olup genellikle "mol başına" verilir.

Trouton kuralı olarak bilinen genel bir kurala göre, pek çok sıvının normal kaynama noktasında standart molar *buharlaşma entropisi* yaklaşık 87 J mol^{-1} K^{-1} dir.

$$\Delta S^\circ_{\text{buh}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{buh}}}{T_{\text{k.n}}} \approx 87\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \qquad (19.4)$$

Örneğin, benzen (C_6H_6) ve oktan (C_8H_{18}) için ΔS°_{buh} değeri, sırasıyla 87,1 ve 86,2 J mol^{-1} K^{-1} dir. 1 atm basınçta bir mol molekülün sıvıdan buhara dönüşümünde, elverişli mikroskobik enerji seviyelerinin sayısında-

UNUTMAYINIZ

Normal kaynama noktası veya normal erime noktası 1 atm basınçta tayin edilir. 1 atm basınç ile 1 bar standart basınç arasındaki fark çok küçük olduğundan, bu fark ihmal edilebilir.

19-2 MERAK EDİYORSANIZ...

19.2 Eşitliği ile verilen termodinamik entropi ($\Delta S = q_{ter}/T$), 19.1 Eşitliği ile verilen istatistiksel entropiden ($S = k \ln W$) türetilebilir mi?

Olabilir; fakat çok karmaşık bir işlemdir. Ancak, çevresindeki enerji seviyeleri eşit aralıklarla dağılmış bir sistemi kullanarak, basitleştirilmiş bir türetme ile gösterilebilir. Çevreyi belirten çok sayıdaki enerji seviyelerinden sadece iki enerji seviyesini göz önüne alalım. Şimdi, Şekil 19-5 de ileri sürüldüğü gibi, başlangıç (A hali) ve sonsuz küçüklükte ısı (q_{ter}) ilavesi ile ulaşılan son hali (B hali) olmak üzere **A** ve **B** şeklinde iki hal oluşturalım.

B nin sıcaklığı **A** nın sıcaklığından biraz fazladır. Kullanılan ısı miktarı (q) iki seviye arasındaki enerji farkıdır ($\Delta\varepsilon$). Böyle bir durumda yalnızca bir parçacık, i seviyesinden j seviyesine sıçrar. **A** mikrohal sayısı W_A hemen hemen **B** mikrohal sayısı W_B ile aynıdır. Çevrenin entropi değişimi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\Delta S_{\text{çev}} = k \ln \left(\frac{W_B}{W_A} \right)$$

Ancak, olasılıkların oranı, aşağıda verilen eşitlikte gösterildiği gibi, her bir halde bulunan tanecik sayısına bağlıdır.

$$\frac{W_B}{W_A} = \frac{n_i}{n_j + 1} \approx \frac{n_i}{n_j}$$

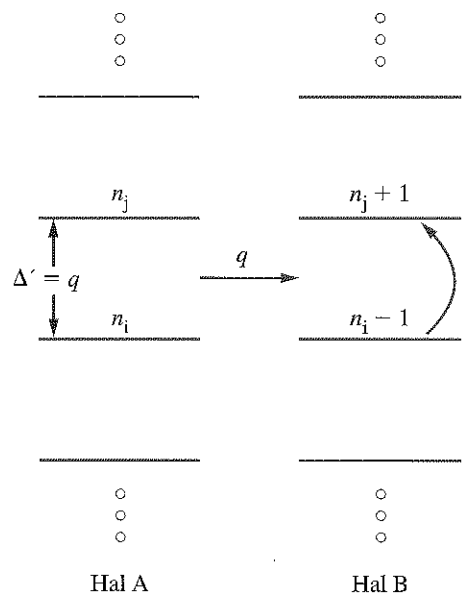
Boltzmann, j seviyesindeki tanecik sayısı ile i seviyesindeki tanecik sayısı arasındaki ilişkiyi veren dağılım yasasını aşağıdaki eşitlikle vermiştir.

$$\frac{n_j}{n_i} = e^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

Biz bu eşitliği, q_{ter} kadar bir ısı etkisiyle meydana gelebilecek enerji değişimiyle ($\Delta\varepsilon$), sistemin çevresindeki entropi değişimini hesaplamakta kullanırız.

$$\Delta S_{\text{çev}} = k \ln \left(\frac{W_B}{W_A} \right) = k \ln \left(e^{q_{ter}/kT} \right) = k \frac{q_{ter}}{kT} = \frac{q_{ter}}{T}$$

İstatiksel entropi ile (eşitlik 19.1) termodinamik entropi (eşitlik 19.2) arasındaki bağıntının çevrenin entropi değişimi için doğru olduğunu göstermiştik. Ancak, bu aynı zamanda sistem için de geçerlidir.



▶ ŞEKİL 19-5
Enerji seviyeleri ve tanecik sayıları başlangıç koşulunu (A hali); (q) ısısı ilave edilmesiyle çevredeki (B hali) durumu, temsil etmektedir. Enerji seviyeleri arasındaki açıklık $\Delta\varepsilon$ dir. Enerji seviyelerindeki tanecik sayıları n_i ve n_j ile belirtilmiştir.

ÖRNEK 19.2 Bir Faz Dönüşümünde Entropi Değişiminin Bulunması

Suyun 373 K de standart molar buharlaşma entalpisi 40,7 kJ/mol dur. Bu sıcaklıkta suyun standart molar buharlaşma entropisi nedir?

Analiz

Bu bir faz dönüşümü olup $\Delta S^\circ = \dfrac{\Delta H^\circ_{\text{dön}}}{T_{\text{dön}}}$ eşitliği kullanılabilir.

Çözüm

Bu dönüşüm için bir kimyasal eşitlik yazmak şart değilse de, eşitliğin yazılması ΔS°_{buh} değerindeki değişmeyi görmekte bize yardımcı olacaktır.

$$H_2O(s, 1\text{ atm}) \rightleftharpoons H_2O(g, 1\text{ atm}) \qquad \Delta H^\circ_{\text{buh}} = 40{,}7\text{ kJ/mol } H_2O \qquad \Delta S^\circ_{\text{buh}} = ?$$

$$\Delta S^\circ_{\text{buh}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{buh}}}{T_{\text{k.n}}} = \frac{40{,}7\text{ kJ mol}^{-1}}{373\text{ K}} = 0{,}109\text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 109\text{ J mol}^{-1}\text{K}$$

Değerlendirme

Bu tür problemleri çözerken, ΔS in işaretini kontrol etmeliyiz. Burada entropide bir artış yani pozitif ΔS beklemeliyiz. Bunun nedeni, sayfa 825 de tartışıldığı gibi, gazların entropisinin sıvılarınkinden çok daha büyük olmasıdır.

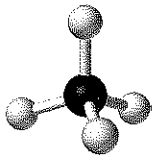
ALIŞTIRMA A: Soğutma sistemlerinde yoğun olarak kullanılan klorflorkarbonun, (CCl_2F_2) standart molar bularlaşma entropisi, $\Delta S^\circ_{\text{buh}}$, nedir? Klorflorkarbonun normal kaynama noktası –29,79 °C ve $\Delta H^\circ_{\text{buh}} = 20{,}2\text{ kJ mol}^{-1}$'dir.

ALIŞTIRMA B: Katı rombik kükürdün katı monoklinik kükürde dönüşümünün entropi değişimi 95,5 °C de $\Delta S^\circ_{\text{dön}} = 1{,}09\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ dir. Bu dönüşümün standart molar entalpi değişimi, $\Delta H^\circ_{\text{dön}}$, nedir?

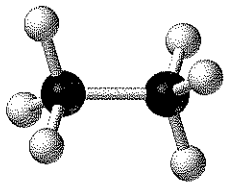
ki artış, Trouton kuralına uyan bir çok sıvıda yaklaşık olarak aynıdır. Bu nedenle bir çok sıvının $\Delta S^\circ_{\text{buh}}$ değerlerinin aynı olmasını bekleyebiliriz.

Trouton kuralının hangi sıvılara uygulanamayacağını anlamak zor değildir. Sözgelimi, su ve etanolde, moleküller arasındaki hidrojen bağları, entropinin diğer sıvılarda beklenenden daha düşük olmasına yol açar. Bu nedenle, bu türdeki sıvıların buharlaşması sırasındaki entropi artışı, tanımlanan normal değerden daha büyüktür. Yani $\Delta S^\circ_{\text{buh}} > 87\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ dir.

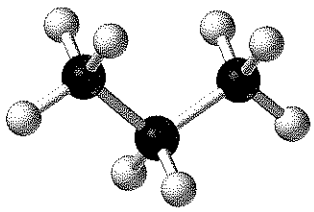
Entropi kavramı Raoult yasasını (Kesim 13-6) anlamamıza da yardımcı olur. İdeal bir çözeltide $\Delta H_{\text{çöz}} = 0$ ve moleküller arası çekim kuvvetlerinin saf çözücününki ile aynı olduğunu (s. 564) anımsayınız. Buna göre, belli bir sıcaklıkta, ideal çözeltiden çözücünün buharlaşmasıyla ortaya çıkacak olan mol başına ΔH_{buh} değeri saf çözücünün buharlaşmasından ileri gelen ΔH_{buh} ile aynı olacaktır. $\Delta S_{\text{buh}} = \Delta H_{\text{buh}}/T$ olduğundan, aynı durum ΔS_{buh} için de geçerlidir. P° denge buhar basıncında 1 mol çözücü, sıvı halden buhar haline geçtiğinde, entropi ΔS_{buh} kadar artar. Şekil 19-6 da görüldüğü gibi ideal çözeltinin entropisi saf çözücününkinden büyük olduğu için, ideal çözeltiden çözücünün buharlaşmasıyla oluşan buharın entropisi de saf çözücünden elde edilen buharın entropisinden daha büyüktür. Çözeltinin üzerindeki buharın daha yüksek entropiye sahip olabilmesi için, moleküllerinin daha büyük sayıda kullanılabilir mikroskobik enerji seviyesi sayısına sahip olması gereklidir. Bu nedenle, çözücü buharı daha büyük bir hacme yayılır ve böylece de saf çözücünün buharından daha düşük bir basınç oluşturur. Bu durum ise Raoult yasasına karşılık gelir: $P_A = x_A P^\circ_A$.



Metan, CH_4
$S° = 186{,}3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$



Etan, C_2H_6
$S° = 229{,}6\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$



Propan, C_3H_8
$S° = 270{,}3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

19-3 MERAK EDİYORSANIZ...

Standart entropi ve entalpi arasında bir ilişki var mıdır?

Bu sorunun yanıtı, en azından 1 bar basınçta 298,15 K sıcaklığa ısıtılan katılar için "evet" dir. Bunu göstermeye entalpi ve entropinin sıcaklıkla değişimini yazarak başlayalım:

$$S° = \int_0^{298{,}15} \frac{C_p(T)}{T}\,dT$$

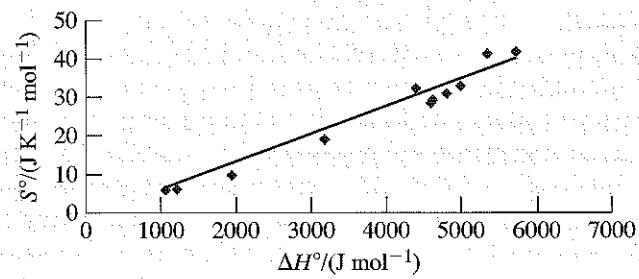
$$\Delta H° = \int_0^{298{,}15} C_p(T)\,dT$$

Bir katının sabit basınçtaki ısı kapasitesini, (Cp) sıcaklığın doğrusal bir fonksiyonu kabul edersek, ($C_p = AT$), entropinin entalpiye oranı aşağıdaki gibi bulunur,

$$\frac{S°}{\Delta H°} = \frac{\displaystyle\int_{0\,K}^{298{,}15\,K} \frac{C_p(T)}{T}\,dT}{\displaystyle\int_{0\,K}^{298{,}15\,K} T\frac{C_p(T)}{T}\,dT} \approx \frac{\displaystyle\int_{0\,K}^{298.15\,K} A\,dT}{\displaystyle\int_{0\,K}^{298{,}15\,K} TA\,dT} = \frac{1}{149{,}075\,K} = 0{,}0067\ K^{-1}$$

Bu sonuç entropi ile entalpi arasında basit bir (doğrusal) ilişki olduğunu göstermektedir. Peki deneysel veriler bu sonucu destekliyor mu? Bazı tek atomlu katıların standart entropilerinin standart entalpi değişimine karşı, 1 bar basınç ve 298,15 K sıcaklık için çizilen grafiği aşağıdaki şekilde verilmektedir.

Standart Entropinin Entalpi ile Değişimi



Doğrunun eğimi beklenen orana ($0{,}0067\ K^{-1}$) eşittir. Noktaların doğruya yakın olduğuna dikkat ediniz. Bu ne anlama geliyor? Bir katıyı mutlak sıfıra çok yakın bir değerden 298,15 K sıcaklığa ısıttığımızda, standart entalpi değişimi olarak ifade ettiğimiz enerjiyi kazanır. Bu enerji, katının farklı enerji seviyelerine dağılır. Katının 1 bar basınç ve 298,15 K deki standart entropi değeri, $S°$, aynı sıcaklıkta katıda depolanan enerji ile $0{,}0067\ K^{-1}$ katsayısıyla orantılıdır.

19-4 İstemli Değişme Ölçütleri: Termodinamiğin İkinci Yasası

Kesim 19-2 de, sistemin entropisinin arttığı işlemlerin istemli azaldığı işlemlerin de istemsiz olması gerektiği geçici sonucuna ulaşmıştık. Ancak bu ifade bazı zorluklar içermektedir, örneğin, suyun –10 °C de kendiliğinden donmasını nasıl açıklayacağız? Kristal buzun molar entropisi sıvı sudan daha düşüktür, bu nedenle de suyun donması, işlemi entropinin *azaldığı* bir işlemdir. Öyleyse, bu soruyu yanıtlayabilmek için, iki entropi değişimini, yani sistemdeki entropi değişimini ve çevresindeki entropi değişimini beraberce göz önüne almalıyız. Bu ikisinin toplamı "evrenin" ent-

ropi değişimini verir. İstemli değişme ölçütü olarak ΔS_{sistem} ve $\Delta S_{\text{çevre}}$ aynı anda dikkate alınmalıdır.

$$\Delta S_{\text{toplam}} = \Delta S_{\text{evren}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{çevre}} \tag{19.6}$$

Aşağıda verilen eşitliği doğrulamak buradaki amacımızın dışındadır. Ancak verilen bu eşitlik, istemli bir değişimin temel ölçütüdür. İstemli bir değişme için;

$$\Delta S_{\text{evren}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{çevre}} > 0 \tag{19.7}$$

Eşitlik (19.7) **termodinamiğin ikinci yasasının** ifade biçimlerinden biridir. Aşağıdaki tanım ise bu ifadenin diğer bir şeklidir.

Bütün istemli olaylar evrenin entropisini arttırır.

Eşitlik (19.7) ye göre, sistemde ve çevresinde pozitif entropi değişimi oluşturan bir olay kesinlikle istemlidir. Her iki entropi değişimi de negatif olduğunda, bu kez işlem kesinlikle istemsizdir. Bir entropi değişiminin pozitif ve diğerinin negatif olması durumunda ise, istemlilik toplamının negatif ya da pozitif olmasına yani değişiminin birbirlerine göre büyüklüklerine bağlıdır. Suyun donması sistemde negatif entropi değişimine neden olur, ancak su donarken ısı alan çevredeki entropi değişimi pozitiftir. Sıcaklık 0 °C altında olduğu sürece çevrenin entropisindeki artış, sistemin entropisindeki azalıştan daha fazla olur. *Sonuçta* toplam entropi değişimi pozitif olduğundan, suyun 0 °C altında donması istemli bir değişimdir.

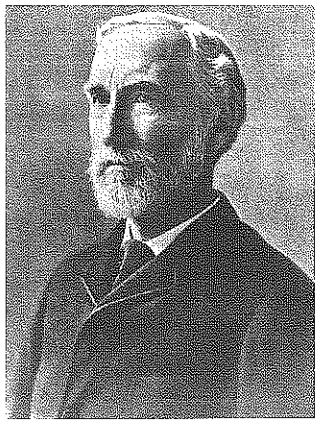
Gibbs Enerjisi ve Gibbs Enerji Değişimi

Eşitlik (19.7) istemliliğin yani istemli değişimin temel bir ölçütü olmakla birlikte, uygulanabilmesi oldukça zordur. Toplam entropi değişiminin (ΔS_{evren}) bulunabilmesi için, her zaman çevrenin ΔS değerini hesaplamak gerekir. Ancak, sistem ile çevresi arasındaki etkileşimlerin tümünü belirleyemediğimizden, bu iş sıkıcı ve çoğu zamanda mümkün değildir. Bu nedenle, *sadece sisteme* uygulanabilen ve çevresindeki değişimlerle ilgilenmeye gerek kalmayacak bir ölçüt daha belirlenmelidir.

Bu yeni ölçütü ortaya koymak için, sabit sıcaklık ve basınçta ve sadece basınç-hacim işi ile sınırlı hayali bir değişimi göz önüne alalım. Böyle bir işleme Kesim 7-6 da belirtildiği gibi, sistemin ΔH değerine eşit olan ΔH_{sistem} yani ısı değişimi, (q_p), eşlik eder. Çevredeki ısı değişimi sistemdeki ısı değişimi ile ters işaretlidir: $q_{\text{çevre}} = -q_p = -\Delta H_{\text{sistem}}$. Bunlara ilaveten, bu hayali çevre yeterince büyükse, ısının çevreye girmesi ya da terk etmesi için izlediği yol *tersinir* yapılabilir. Yani, ısı miktarı çevre sıcaklığında sonsuz küçük değişime neden olacak kadar sağlanabilir. Bu durumda eşitlik (19.2) ye göre, çevredeki entropi değişimi $\Delta S_{\text{çevre}} = -\Delta H_{\text{sistem}} / T^*$ olur. Şimdi, $\Delta S_{\text{çevre}}$ değerini (19.6) eşitliğinde yerine koyup, T ile çarpalım.

$$T\,\Delta S_{\text{evren}} = T\,\Delta S_{\text{sistem}} - \Delta H_{\text{sistem}} = -(\Delta H_{\text{sistem}} - T\,\Delta S_{\text{sistem}})$$

*Buna bakarak her sistemde ΔS_{sistem} yerine $\Delta H_{sistem}/T$ koyamayız. İstemli olan bir işlem genellikle denge koşullarından uzaklaşmıştır ve dolayısıyla *tersinmezdir*. Tersinmez bir işlem için q, (19.2) eşitliğinde kullanılamaz.



▲ **J. Willard Gibbs (1839-1903) – "zamanında tanınmayan" büyük bir bilim adamı**
Gibbs, Yale Üniversitesinin matematiksel fizik profesörüydü. Yayınlarının kısa olması ve fazla okunmayan dergilerde yayımlanması nedeniyle, kariyerinin büyük kısmını tanınmadan geçirdi. Ancak günümüzde Gibbs'in ortaya attığı fikirler kimyasal termodinamiğin başlıca temellerini oluşturmaktadır.

Son olarak da eşitliği –1 ile çarpıp, işaretleri değiştirelim.

$$-T\,\Delta S_{\text{evren}} = \Delta H_{\text{sistem}} - T\,\Delta S_{\text{sistem}} \qquad (19.8)$$

Bu eşitliğin sağındaki terimler *yalnızca sisteme* aittir. Soldaki ΔS_{evren}, istemli değişmeler için bir ölçüt olup, $\Delta S_{\text{evren}} > 0$ ise olay istemlidir.

Eşitlik (19.8) başka bir şekilde yazılarak, **Gibbs enerjisi**, G, diye adlandırılan yeni bir termodinamik fonksiyon elde edilebilir. Bir sistemin Gibbs enerjisi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$G = H - TS$$

Sabit sıcaklıkta (T) **Gibbs enerji değişimi**, ΔG, şöyledir:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad (19.9)$$

Şimdi eşitlik (19.9) daki bütün terimler sadece *sisteme* aittir. Çevreyle ilgili terimler yok edilmiştir. (19.8) ve (19.9) eşitliklerini biraraya getirirsek,

$$\Delta G = -T\,\Delta S_{\text{evren}}$$

elde ederiz. Dikkat ederseniz, ΔS_{evren} *pozitif* ise ΔG *negatiftir*. Buna göre, istemli değişmeler için, yalnızca sistemin özelliğine dayanan bir ölçüt bulmuş oluyoruz.

Sabit sıcaklık (T) ve basınçta (P) meydana gelen bir değişmede, aşağıdaki yaklaşımlar geçerlidir.

- $\Delta G < 0$ (*negatif*) ise, değişim *istemlidir*.
- $\Delta G > 0$ (*pozitif*) ise, değişim *istemsizdir*.
- $\Delta G = 0$ (*sıfır*) ise, sistem *dengededir*.

Eşitlik (19.9) daki terimlerin birimlerini yazdığımızda, serbest enerjinin gerçekten bir enerji terimi olduğunu görürüz. ΔH birimi mol başına joule (J mol^{-1}), $T\Delta S$ çarpımının birimi ise K × J mol^{-1}/K = J mol^{-1} dir. ΔG iki büyüklük arasındaki fark olup, bir enerji birimine sahiptir.

İstemli Değişmeye Gibbs Enerji Ölçütünün Uygulanması

▶ Bazen "TΔS" terimi, ΔS teriminin elverişli enerji seviyelerine dağılması ile ilgili olması nedeniyle "düzenlenme enerjisi" olarak bilinir.

Eşitlik (19.9) için sayısal uygulamalara daha ileride bakacağız. Ancak şimdi bu eşitliği bazı nitel tahminler için kullanabiliriz. ΔG için, ΔH ve ΔS işaretine bağlı olarak dört olasılık ortaya çıkar. Bu olasılıklar Çizelge 19.1 de özetlenmiş ve Örnek 19-4 de uygulaması gösterilmiştir.

ΔH *negatif* ve ΔS *pozitif* olduğunda, $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ bağıntısı bütün sıcaklıklarda negatiftir ve işlem bütün sıcaklıklarda istemlidir. Bu durum daha önce belirtilen ΔS_{sistem} ve $\Delta S_{\text{çevre}}$ pozitif olduğunda ΔS_{evren} değeride pozitiftir, ifadesine karşılık gelir.

Eğer bir işlem entalpi *artışıyla* (ısı alarak) ve entropi *azalması* ile yürüyorsa ΔG bütün sıcaklıklarda pozitiftir ve işlem istemsizdir. Bu hem

ÇİZELGE 19.1 İstemli Değişmenin Ölçütü: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Durum	ΔH	ΔS	ΔG	Sonuç	Örnek
1.	–	+	–	bütün sıcaklıklarda istemli	$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g)$
2.	–	–	–	düşük sıcaklıklarda istemli	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(k)$
			+	yüksek sıcaklıklarda istemsiz	
3.	+	+	+	düşük sıcaklıklarda istemsiz	$2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g)$
			–	yüksek sıcaklıklarda istemli	
4.	+	–	+	bütün sıcaklıklarda istemsiz	$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g)$

ΔS_{sistem} ve $\Delta S_{çevre}$ hem de ΔS_{evren} değerlerinin negatif olduğu duruma karşılık gelir.

Entropi ve entalpi faktörlerinin ters çalıştığı, yani *hem* ΔH ve *hem de* ΔS değerlerinin negatif ya da pozitif olduğu tartışmalı durumlar vardır. Bu durumlarda tepkimenin istemli olup olmaması yani ΔG'nin negatif veya pozitif olması, sıcaklığa bağlıdır. Genellikle, ΔH ve ΔS değerlerinin her ikisi de negatif ise, tepkime *düşük* sıcaklıklarda istemlidir. Eğer ΔH ve ΔS değerlerinin her ikisi de pozitif ise, tepkime *yüksek* sıcaklıklarda istemlidir.

◀ Çizelge 19.1 deki 2. ve 3. durumlar için, istemli bir değişmenin istemsiz duruma geçmesi için belirli bir sıcaklık vardır. Kesim 19-6 da bu sıcaklığın nasıl belirleneceği görülecektir.

ÖRNEK 19-4 İstemli Değişme Yönünün Entalpi ve Entropi Değişiminden Bulunması

Aşağıdaki tepkimeler hangi sıcaklık koşullarında istemlidir?

(a) $2\,NH_4NO_3(k) \longrightarrow 2\,N_2(g) + 4\,H_2O(g) + O_2(g)$ $\quad \Delta H° = -236{,}0\ kJ\ mol^{-1}$

(b) $I_2(g) \longrightarrow 2\,I(g)$

Analiz

(a) Tepkime ekzotermiktir. Daha önce Örnek 19-1 de, çok miktarda gaz oluştuğunda, $\Delta S > 0$ olduğunu belirtmiştik.

(b) Bir mol gaz tepken iki mol gaz ürün oluşturduğundan, entropinin artmasını bekleriz. Fakat ΔH işareti nedir? ΔH değerini oluşum entalpileri verilerinden hesaplayabilirdik, ancak bunu yapmaya gerek yoktur. Tepkimede $I_2(g)$ molekülündeki kovalent bağ kırılmakta, buna karşın yeni bir bağ oluşmamaktadır. Bağ kırılması işlemi enerji gerektirdiğinden, ΔH pozitif olmak zorundadır. $\Delta H > 0$ ve $\Delta S > 0$ olduğundan Çizelge 19.1 de verilen 3. durum uygulanır.

Çözüm

(a) $\Delta H < 0$ ve $\Delta S > 0$ olduğundan, bu tepkime bütün sıcaklıklarda istemli olmalıdır (Çizege 19.1 de 1. durum). Ancak, $NH_4NO_3(k)$ bozunması çok yüksek eşik enerjisi gerektirdiğinden, ortamda bozunmadan kalır.

(b) Düşük sıcaklıklarda ΔH değeri $T\Delta S$ den daha büyüktür ve tepkime istemsizdir. Yüksek sıcaklıklarda, $T\Delta S$ değeri ΔH den daha büyük olur ve ΔG negatif olacağından tepkime istemli olur.

Değerlendirme

Tepkimenin istemliliğinin entalpi, entropi ve sıcaklık arasındaki dengeye bağlı olduğunu gözlemledik. Çizelge 19.1 tepkimelerin istemli olup olmayacağı koşulları özetlemektedir.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki tepkimelere Çizelge 19.1 deki hangi durumlar uygulanabilir? **(a)** $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$, $\Delta H° = -92{,}22$ kJ; **(b)** $2\,C(grafit) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$, $\Delta H° = 52{,}26$ kJ?

ALIŞTIRMA B: Aşağıdaki tepkimeler hangi sıcaklık koşullarında istemlidir? **(a)** Kalsiyum karbonatın kalsiyum oksit ve karbon dioksite bozunması; **(b)** Çinko sülfürün oksijen içinde çinko oksit ve kükürt dioksit oluşturacak şekilde "kavrulması". Bu ekzotermik tepkimede, tepkimeye giren her bir mol çinko sülfür için 439,1 kJ ısı açığa çıkmaktadır.

▲ $NH_4NO_3(k)$ bozunma tepkimesinin yüksek eşik enerjisi nedeniyle, $NH_4NO_3(k)$ tepkime ortamında bozunmadan kalır.

Kimyasal bileşiklerin kararlı olabilecekleri bir üst sınır sıcaklığı olduğunu Örnek 19-4(b) den anlayabiliriz. Bir molekülün atomlarına ayrışması için gerekli olan ΔH ne kadar pozitif olursa olsun, sıcaklık arttıkça $T\Delta S$ değeri giderek ΔH değerinden daha büyük olabilir. Bilinen sıcaklık aralığı ise mutlak sıfır sıcaklığı ile yıldızların sıcaklığı (yaklaşık 3×10^7 K) arasında değişebilir. Moleküller ise ancak sınırlı bir sıcaklıkta (1×10^4 K'e kadar ya da yaklaşık bunun % 0,03 ünde) var olabilirler.

◀ Evrenin kütlesinin sadece küçük bir kesri moleküler haldedir.

Örnek 19-4 de verilen yöntem, ΔG işaretini yani istemli değişme yönünü öngörmek için yeterlidir. Ancak, sayısal değerini de hesaplamak için 19.9 eşitliğini kullanmamız gerekir. Kesim 19-5 de bu konu üzerinde durulacaktır.

Gibbs Enerji Değişimi ve İş

Kimyasal bir işlem sonucunda çevreye karşı iş yapabilecek olan enerjinin $-\Delta H$ olduğunu düşünürüz. Bu aynı zamanda ekzotermik bir tepkimenin çevreye yaydığı ısı miktarı ile aynıdır. (Düz bir mantıkla, endotermik bir tepkime iş yapamaz diyebiliriz.) Bununla birlikte ısı miktarı bir sistemde entropi değişimi oluşturmak için gerekli olan ısı ($q_{ter} = T\Delta S$) ihtiyacını karşılayacak miktarda olmalıdır. Ekzotermik bir tepkime, entropi *artışıyla* ilerliyorsa, çevrede iş yapmak için kullanılacak enerji $-\Delta H$ den *büyüktür*. Eğer ekzotermik tepkimede entropi *azalıyorsa*, iş yapmak için gerekli enerji $-\Delta H$ den *küçüktür*. Ancak bütün durumlarda enerji miktarının ΔG ye eşit olduğuna dikkat ediniz. Yani, kimyasal bir işlemden alınabilecek olan iş $-\Delta G$'ye eşittir. ΔG iş yapmak için serbestçe kullanılabilecek enerji olması nedeniyle, birçok kimyacı tarafından *Gibbs serbest enerji (G)* ya da *kısaca serbest enerji* olarak tanımlanır. Gibbs enerjisinin bu şekilde tanımlanmasıyla, $T\Delta S$ değeri ΔH değerinden büyük olduğunda, endotermik işlemde de iş yapabilme olasılığına imkan verildiğine dikkat ediniz. Ayrıca Bölüm 20 de, bir tepkimenin Gibbs enerji değişiminin elektriksel bir işe nasıl dönüştürülebildiğini de göreceğiz. Her koşulda Gibbs enerjisinin serbest bir enerji olduğunuda düşünmeyiniz. Enerji kullanmanın her zaman bir bedeli vardır.

19-5 Standart Gibbs Enerjisi Değişimi, $\Delta G°$

UNUTMAYINIZ

"1 bar" basınç yaklaşık olarak "1 atm" basınçla aynıdır. Bu iki basınç arasındaki fark çok küçük olduğundan, iki basınç birimi birbirinin yerine kullanılabilir.

Nasıl ki entalpi (H) için mutlak bir değer bulamıyorsak, entalpi ile ilişkili olan G ($G = H - TS$) için de mutlak bir değer bulamayız. Bu nedenle G 'den ziyade Gibbs enerji değişimi olan ΔG ile ilgileniriz. Gelecek kesimde, tepken ve ürünlerin standart halleri için **standart Gibbs enerji değişiminin ($\Delta G°$)** nasıl kullanıldığını göreceğiz. Standart hal kuralları 7.Bölümde ele alınmış ve entalpi değişimine uygulanmıştır.

Standart haldeki bir maddenin standart haldeki elementlerinden oluştuğu bir tepkimenin Gibbs enerji değişimi, **standart oluşum Gibbs enerjisi, $\Delta G°_{ol}$** dur. Kesim 7-8 de verilen oluşum entalpilerinde olduğu gibi, elementlerin en kararlı hallerinde ve 1 bar basınçta, oluşum Gibbs enerjileri sıfırdır. Bileşiklerin bu kabule göre bulunan mol başına standart oluşma Gibbs enerjileri ise çizelgeler halinde verilmektedir (Ek-D).

Gibbs enerji değişimi ile ilgili diğer özellikler, Kesim 7-7 de entalpi için verilen özelliklere benzerdir. Buna göre: (1) işlemin yönü değişirse, ΔG işareti de değişir; (2) bir toplam ya da net tepkimenin ΔG değeri, tepkime basamaklarının ΔG değerlerinin toplamına eşittir. Aşağıda verilen iki eşitlik, verilen değerlere bağlı olarak $\Delta G°$ değerini hesaplamak için kullanılabilir. Birinci eşitlik, herhangi bir sıcaklıkta, $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ biliniyorsa kullanılabilir. İkinci eşitlik ise sadece verilen sıcaklık için $\Delta G°_{ol}$ değerleri biliniyorsa kullanılabilir. Genellikle çizelgelerin oluşturulduğu sıcaklık 298,15 K dir. Aşağıdaki ilk eşitlik Örnek 19-5 ve Alıştırma 19-5A için, ikinci eşitlik ise Alıştırma 19-5B için uygulanmıştır.

▶ Bir çok madde Gibbs enerjisiyle tanımlanabilen, standart koşullarda var olamaz. Ancak, standart Gibbs enerjisini standart olmayan koşullardan hesaplayabildiğimiz için, bu bir sorun değildir. Standart olmayan koşullardaki işlemler sayfa 839 da belirtilecektir. Kolaylık olması açısından Gibbs enerjileri standart koşullar için listelenmiştir.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

$$\Delta G° = \left[\sum \nu_{ü}\, \Delta G°_{ol}\,(\text{ürünler}) - \sum \nu_{t}\, \Delta G°_{ol}(\text{tepkenler}) \right]$$

ÖRNEK 19-5 Bir Tepkimenin $\Delta G°$ Değerinin Hesaplanması

Aşağıdaki tepkimenin 298,15 K de $\Delta G°$ değerini hesaplayınız.

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \quad (298{,}15\ K\ de) \qquad \Delta H° = -114{,}1\ kJ$$
$$\Delta S° = -146{,}5\ J\ K^{-1}$$

Analiz

$\Delta H°$ ve $\Delta S°$ değerlerini bildiğimize göre, $\Delta G°$ değerini hesaplamanın en kısa yolu $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ eşitliğini kullanmaktır.

Çözüm

$$\begin{aligned}\Delta G° &= -114{,}1\ kJ - (298{,}15\ K \times -0{,}1465\ kJ\ K^{-1}) \\ &= -114{,}1\ kJ + 43{,}68\ kJ \\ &= -70{,}4\ kJ\end{aligned}$$

Değerlendirme

Bu türdeki problemlerde, en sık yapılan hata, birimleri işleme taşımamaktır. Standart molar entalpi biriminin kJ mol^{-1} ve standart molar entropi biriminin J mol^{-1} K^{-1} olduğuna dikkat ediniz. Bu örnek bize tepken ve ürünlerin hepsinin 25 °C ve 1 bar basınçta olduğunu söylemektedir. Bu koşullarda, iki mol NO bileşiğinin iki mol NO_2 ye yükseltgenmesi için Gibbs enerji değişimi –70,4 kJ dür.

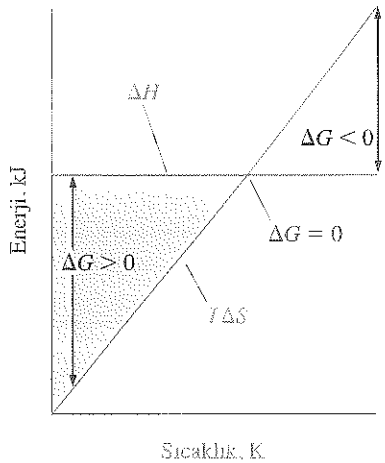
ALIŞTIRMA A: $4\,Fe(k) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(k)$ tepkimesinin 298,15 K de $\Delta G°$ değerini hesaplayınız. $\Delta H° = -1648$ kJ ve $\Delta S° = -549{,}3$ J K^{-1} dir.

ALIŞTIRMA B: Örnek 19-5'teki tepkimenin, $\Delta G°$ değerini Ek-D deki verileri kullanarak hesaplayınız. İki sonucu karşılaştırınız.

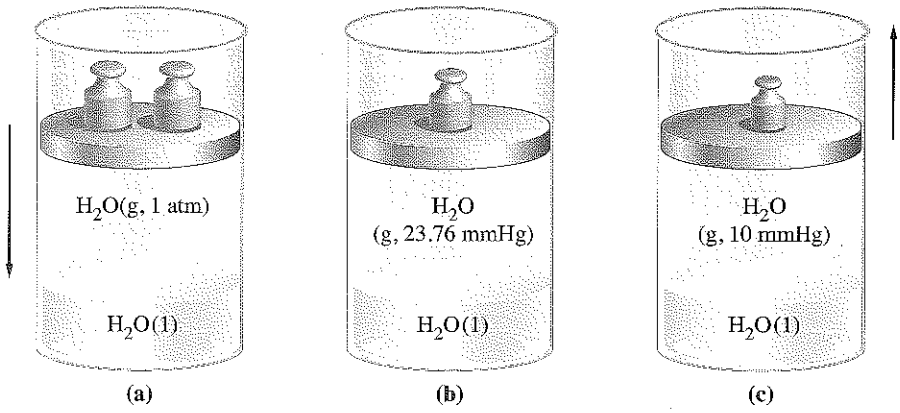
19-6 Gibbs Enerji Değişimi ve Denge

İstemli bir değişmede $\Delta G < 0$ ve istemsiz bir değişmede $\Delta G > 0$ olduğunu görmüştük. $\Delta G = 0$ olduğunda ise, ileri ve geri yöndeki değişmelerin oluşma eğilimleri eşittir ve sistem *dengededir*. Bu noktada yani dengede, sistem değişkenlerinden birinde (sıcaklık ve basınç gibi) meydana gelen sonsuz küçüklükteki bir değişme, net bir değişmeye neden olur. Sistem, müdahale edilmeksizin dengede bulunduğu sürece, net bir değişme meydana gelmez.

Şekil 19-9, ΔH ve ΔS nin sıcaklıktan bağımsız ve her ikisinin de pozitif işaretli olduğu hayali bir işlemi göstermektedir. Bu durum Çizelge 19.1 de



◀ ŞEKİL 19-9
Gibbs enerji değişiminin sıcaklığa bağlılığı Yeşil taralı bölge, işlemin istemli olmadığı sıcaklığa ait ΔG değerini, turuncu renkteki taralı alan ise işlemin istemli olduğu sıcaklıktaki ΔG değerini vermektedir.



▲ ŞEKİL 19-10
Sıvı-buhar dengesi ve istemli değişiminin yönü
(a) 298,15 K ve 1 atm de suyun buharlaşması için, H_2O(s, 1 atm) ⟶ H_2O(g, 1 atm), $\Delta G° = 8{,}590$ kJ dür. İstemli değişmenin yönü, H_2O(g) in yoğunlaşmasıdır. (b) 298,15 K ve 23,76 mmHg basınçta, sıvı ve buhar dengededir ve $\Delta G° = 0$'dır. (c) 298,15 K ve 10 mmHg basınçta, H_2O(s) nın buharlaşması istemlidir: H_2O (s,10 mmHg) ⟶ H_2O (g,10 mmHg) ve $\Delta G < 0$ dır.

3. duruma karşılık gelmektedir. Şeklin sol tarafından yani oldukça düşük sıcaklıktan yola çıkarsak , ΔH değerinin $T\Delta S$ değerinden büyük olduğunu görürüz. Bu durumda ΔG değerini veren, $\Delta H – T\Delta S$ pozitiftir ve işlem *istemsizdir*. Sıcaklık arttıkça ΔG nin büyüklüğü azalır. Şeklin sağ tarafında ise (sıcaklığın daha yüksek olduğu bölge) $T\Delta S$ değeri ΔH değerinden daha büyüktür ve dolayısı ile ΔG negatiftir olup işlem *istemlidir*. İki çizginin (ΔH ve $T\Delta S$) kesiştiği sıcaklıkta $\Delta G = 0$ olacağından sistem dengededir.

Suyun buharlaşmasında, *su ve buharın her ikisi de standart hallerinde* (yani $\Delta G = \Delta G°$ dir) olup Şekil 19-9 daki iki çizgi $T = 373{,}15$ K (100,00 °C) de kesişirler. Yani, 1 atm de suyun buharlaşması şu şekilde yazılabilir:

$$H_2O(s, 1\text{ atm}) \rightleftharpoons H_2O(g, 1\text{ atm}) \qquad \Delta G° = 0,\ T = 373{,}15\text{ K'de}$$

Şekil 19-9 da, 25 °C sıcaklıkta $\Delta H°$ çizgisi $T\Delta S°$ çizgisinin üzerindedir. Bunun anlamı $\Delta G° > 0$ dır.

$$H_2O(s, 1\text{ atm}) \longrightarrow H_2O(g, 1\text{ atm}) \qquad \Delta G° = +8{,}590\text{ kJ},\ T = 298{,}15\text{ K}$$

$\Delta G°$ değerinin pozitif olması suyun buharlaşmayacağı anlamına gelmez. Günlük hayatımızdan biliyoruz ki, oda sıcaklığında su istemli olarak buharlaşır. $\Delta G°$ değerinin pozitif olması, suyun [H_2O(s)] 1 atm basınç ve 25 °C sıcaklıkta istemli olarak H_2O(g) oluşturmayacağı anlamına gelir. Böylesi bir durumda, oluşan H_2O(g), 1 atm basınçtan daha düşük bir basınçtadır. Suyun 25 °C da denge buhar basıncı 23,76 mmHg = 0,03126 atm dir. Buna göre 25 °C'de:

$$H_2O(s, 0{,}03126\text{ atm}) \rightleftharpoons H_2O(g, 0{,}03126\text{ atm}) \qquad \Delta G = 0$$

Şekil 19-10, suyun 25 °C de sıvı ve gaz halleri arasındaki dönüşümünü gösteren şematik bir özet vermektedir.

▶ Burada 1 atm standart basınç kullanılmıştır. "Özellikli Problem 93" de standart basınç olarak 1 bar kullanıldığında, değerlendirmeyi göreceksiniz.

▶ Burada gösterilen sıvı-buhar dengesi atmosferle temasın olmadığı durum için geçerlidir. Atmosfer varlığında, sıvının üstündeki basınç barometrik basınçtır, buhar basıncı 0,03126 atm de değişmeden kalır.

19-3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Şekil 19-9 u, Çizelge 19.1 deki 2.durum için yeniden çiziniz. Çiziminizi Şekil 19-9 ile karşılaştırarak, benzerlikleri ve farklılıkları belirtiniz.

Standart Olmayan Koşullarda $\Delta G°$ ve ΔG Arasındaki İlişki

Suyun buharlaşması konusunda yukarıda belirttiğimiz durumları düşünürseniz, bir işlemdeki dengeyi tanımlarken, işlemin $\Delta G°$ değeri türünden başka bir değer mevcut değildir. Standart haldeki tepkenlerle standart haldeki ürünler sadece tek bir sıcaklıkta denge konumundadır. Yani tek bir sıcaklıkta $\Delta G° = 0$ dır. Oysa biz çeşitli koşullarda, yani *standart olmayan* koşullarda da dengeyi tanımlamak isteriz. Fizyolojik koşullarda oluşan tepkimeler gibi birçok tepkime, standart olmayan koşullarda meydana gelir. Bu koşullarda bir biyokimyacı, tepkimenin istemli olup olmadığına acaba nasıl karar veriyor? İşte bunun için $\Delta G°$ yerine ΔG ye ihtiyaç duyarız.

ΔG ve $\Delta G°$ arasındaki bağıntıyı elde etmek için, ideal gaz molekülleri arasındaki bir tepkimeyi düşünelim. Bu, azot ile hidrojen arasındaki amonyak oluşturma tepkimesi olsun.

$$2\,N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

ΔG ve $\Delta G°$ için bağıntılar sırasıyla, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ve $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ dir. Önce ideal bir gaz için ΔH ile $\Delta H°$ ın nasıl bağlantılı olduğuna bakalım. İdeal bir gazın entalpisi basınçtan bağımsızdır, sadece sıcaklığın bir fonksiyonudur. Böylece yukarıdaki gibi herhangi bir karışma koşulunda ideal gaz için $\Delta H = \Delta H°$ dır. Buradan,

$$\Delta G = \Delta H° - T\Delta S \qquad (\textit{ideal gaz})$$

yazabiliriz.

Şimdi ΔS ve $\Delta S°$ arasında bir bağıntı elde etmek durumundayız. Bunu yapmak için ideal bir gazın izotermik genleşmesini düşünelim; burada $q = -w$ ve $\Delta U = 0$ dır. Eğer genleşme tersinir olarak yürüyorsa (Şekil 7-12), bir mol ideal gaz için yapılan genleşme işi, Bölüm 7 deki Özellikli Problem 125 de türetilen eşitlikten bulunur.

$$w = -RT \ln \frac{V_{son}}{V_{ilk}} \qquad (\textit{tersinir, izotermik})$$

Tersinir, izotermik genleşme ısısı,

$$q_{ter} = -w = RT \ln \frac{V_{son}}{V_{ilk}}$$

bağıntısı ile bulunur. Eşitlik (19.2) den, bir mol ideal gazın izotermik genleşmesi sırasındaki entropi değişimi, elde edilir.

$$\Delta S = \frac{q_{ter}}{T} = R \ln \frac{V_{son}}{V_{ilk}} \qquad (19.10)$$

Eşitlik (19.10) kullanılarak, ideal bir gazın herhangi bir basınçtaki entropisini hesaplayabiliriz. İdeal gaz eşitliğinden, ideal gazın hacminin basıncı ile ters orantılı olduğunu biliyoruz. Eşitlik (19.10) u yeni şekli ile aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$\Delta S = S_{son} - S_{ilk} = R \ln \frac{V_{son}}{V_{ilk}} = R \ln \frac{P_{ilk}}{P_{son}} = -R \ln \frac{P_{son}}{P_{ilk}}$$

Buradan, P_{ilk} ve P_{son} sırasıyla ideal gazın ilk ve son basınçlarını göstermektedir. $P_{ilk} = 1$ bar alınırsa P_{ilk}, $P°$ ve S_{ilk}, $S°$ olur. Sonuç olarak herhangi bir P basıncındaki ideal gaz için entropiyi elde ederiz.

$$S = S° - R \ln \frac{P}{P°} = S° - R \ln \frac{P}{1} = S° - R \ln P \qquad (19.11)$$

Şimdi amonyak sentezine dönelim ve yukarıdaki tepkime için entropi değişimini hesaplayalım. Tepkimedeki her üç gaza da eşitlik (19.11) i uygulayarak başlayalım.

$$S_{NH_3} = S°_{NH_3} - R \ln P_{NH_3} \qquad S_{N_2} = S°_{N_2} - R \ln P_{N_2} \qquad S_{H_2} = S°_{H_2} - R \ln P_{H_2}$$

Sonra bu değerleri $\Delta S = 2\,S_{NH_3} - S_{N_2} - 3S_{H_2}$ eşitliğinde yerine koyarak,

$$\Delta S = 2S^\circ_{NH_3} - 2R \ln P_{NH_3} - S^\circ_{N_2} + R \ln P_{N_2} - 3S^\circ_{H_2} + 3R \ln P_{H_2}$$

terimleri yeniden düzenlersek,

$$\Delta S = 2S^\circ_{NH_3} - S^\circ_{N_2} - 3S^\circ_{H_2} - 2R \ln P_{NH_3} + R \ln P_{N_2} + 3R \ln P_{H_2}$$

eşitliğini elde ederiz. Eşitliğin sağ tarafındaki ilk üç terimi ΔS° i ifade ettiğinden,

$$\Delta S = \Delta S^\circ - 2R \ln P_{NH_3} + R \ln P_{N_2} + 3R \ln P_{H_2}$$

$$\Delta S = \Delta S^\circ - R \ln P^2_{NH_3} + R \ln P_{N_2} + R \ln P^3_{H_2}$$

$$\Delta S = \Delta S^\circ + R \ln \frac{P_{N_2} P^3_{H_2}}{P^2_{NH_3}}$$

elde ederiz.

Son olarak aşağıdaki eşitlikteki, ΔS yerine yukarıda türetilen ΔS değeri yazılır.

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\,\Delta S \qquad \textit{(ideal gaz)}$$

▶ Genellikle maksimum entropi halinden bahsederiz. Bu doğru olmakla birlikte, burada tanımlandığı haliyle entropi ve sürenin birbiri ile ilişkili olduğu gibi yanlış bir izlenim doğmaktadır. Gerçekte böyle bir ilişki yoktur. Entropi denge halinin bir özelliğidir. Burada iki ayrı denge hali arasındaki farkı hesaplayacağız.



19-4 MERAK EDİYORSANIZ...

Eşitlik (19.10) u elde etmek için mikroskopik bir yaklaşım var mıdır?

Bunu yapmak için Ludwing Boltzmann'ın kavramlarını kullanabiliriz. Başlangıçtaki hacmi V_{ilk} olan ve V_{son} hacmine izotermik olarak genleştirilen ideal bir gaz düşünelim. Boltzmann eşitliğini kullanarak entropi değişimini buluruz.

$$\Delta S = S_{son} - S_{ilk} = k \ln W_{ol} - k \ln W_{ilk}$$

$$\Delta S = k \ln \frac{W_{son}}{W_{ilk}}$$

Bu bağıntıda, k, Boltzmann sabiti, S_{ilk} ve S_{son} ilk ve son entropiler, W_{ilk} ve W_{son} gazın ilk ve son makroskobik halleri için mikrohal sayısıdır. Şimdi W_{son}/W_{ilk} oranı için bir değer bulmalıyız. Bunun için önce bir kapta tek bir gaz molekülü düşünelim. Bu tek molekül için kullanılabilecek mikrohal sayısı, molekülün alabileceği konum sayısı, dolayısıyla da kabın hacmi ile orantılıdır. N_A parçacıktan oluşan bir sistemdeki (N_A Avagadro sayısı) her molekül için bu doğrudur. Tüm sistem için kullanılabilir mikrohal sayısı;

$$W_{toplam} = W_{parçacık\,1} \times W_{parçacık\,2} \times W_{parçacık\,3} \times$$

Her bir parçacık için mikrohal sayısı kabın hacmi, V ile de orantılı olduğundan, N_A sayıda ideal gaz molekülü için;

$$W \propto V^{N_A}$$

Böylece izotermik bir genleşme için mikrohallerin oranı

$$\frac{W_{son}}{W_{ilk}} = \left(\frac{V_{son}}{V_{ilk}}\right)^{N_A}$$

dır. Şimdi ΔS i aşağıdaki gibi hesaplayabiliriz.

$$\Delta S = k \ln \frac{W_{son}}{W_{ilk}} = k \ln \left(\frac{V_{son}}{V_{ilk}}\right)^{N_A} = N_A k \ln \left(\frac{V_{son}}{V_{ilk}}\right) = R \ln \left(\frac{V_{son}}{V_{ilk}}\right)$$

burada R ideal gaz sabitidir. Bu eşitlik bir mol ideal gazın genleşme sırasındaki entropi değişimini veren eşitlik (19.10) un aynısıdır.

Bu bağıntılardan

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ - RT \ln \frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}$$

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ} + RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

eşitliği elde edilir. Basitleştirmek için logaritmik terimdeki oran, *tepkime oranı*, Q ile gösterilir (sayfa 670).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \qquad \textbf{(19.12)}$$

◀ Eşitlik (19.12) de görüldüğü gibi verilen koşullarda bir tepkimenin ileri ya da geri yönde olup olmayacağını tepkime oranı (Q) belirler. Bütün tepkimelerin, Gibbs enerji değişiminin sıfıra eşit olduğu, dengeye doğru ilerlediğini anımsayınız.

Eşitlik (19.12), ΔG ve ΔG° arasındaki tam aradığımız bağıntıdır. Görüldüğü gibi bu bağıntıdaki kritik terim, standart olmayan yani gerçek koşullar için verilen tepkime oranı Q dur. Eşitlik (19.12) yi kullanarak sabit sıcaklık ve basınçta bir tepkimenin herhangi bir bileşimde istemli olup olmayacağına karar verebiliriz. Şimdi de standart Gibbs enerji değişimi ile denge sabiti arasındaki bağıntının nasıl olduğunu öğrenelim.

ΔG° ile Denge Sabiti K Arasındaki İlişki

Eşitlik (19.12) yi dengedeki bir tepkimeye uyguladığımızda ilginç bir durumla karşılaşmaktayız. Dengede $\Delta G = 0$ olduğunu öğrendik. Ayrıca Bölüm 15 de dengedeki bir sistemde $Q = K$ olduğunu gördük. Böylece *dengedeki* bir tepkime için,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$$

yazılabilir. Bunun anlamı ise, denge konumunda aşağıdaki eşitliğin geçerli olduğudur.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad \textbf{(19.13)}$$

Verilen sıcaklıkta ΔG° değerini biliyorsak, denge sabitini, (K), hesaplamak için (19.13) eşitliğini kullanabiliriz. Yani, Ek-D de verilen termodinamik veriler, 298,15 K deki pek çok denge sabiti değeri için doğrudan kaynak olabilir.

(19.13) eşitliğinde kullanılması gereken birimler hakkında bir kaç şey söyleyelim. Yalnızca birimsiz sayıların logaritmaları alınabilir ve bu eşitlikte de K nın ve ln$K$ nın birimleri yoktur. 19.13 eşitliğindeki sağ tarafının birimi "RT", yani J mol^{-1} K^{-1} × K= J mol^{-1} dür. Birimin mol^{-1} kısmı "tepkimenin molü başına" anlamına gelir. Bir mol tepkime, denkleştirmede seçilen stokiyometrik sabitleri içeren tepkime demektir ve "mol^{-1}" terimi kesinlikle kullanılmalıdır. "mol^{-1}" biriminden maddenin değil tepkimenin molü başına olduğunu unutmayınız.

◀ ΔG° değeri bir kimyasal eşitlikle birlikte verildiğinde birimindeki "mol^{-1}" kısmı genellikle yazılmaz.

19-4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Aşağıda verilen tepkime için, $\Delta G^\circ = 326{,}4$ kJ mol^{-1} dir.

$$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g)$$

1 bar basınçta, 1,75 mol $O_2(g)$ gazının bütünüyle $O_3(g)$ gazına dönüştüğü tepkimenin Gibbs enerji değişimi nedir?

Termodinamik Denge Sabiti: Aktiflikler

$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$ ifadesini türetirken, eşitlik (19.11) de verilen bağıntıyı kullanmıştık.

$$S = S° - R \ln \frac{P}{P°} = S° - R \ln \frac{P}{1}$$

Entropi değerleri için referans hal bir gaz için 1 bar standard basınç alınarak tanımlanmıştı. Logaritmada görünen $P/P°$ oranı ise birimsizdir. Buraya kadar gaz-fazı tepkimesini ele aldık, ancak çözeltilerdeki tepkimeleri de ele almamız gerekir. Bunun için Kesim 15-2 de verilen *aktiflik* (etkinlik) kavramına geri dönelim. Buna göre yukarıdaki eşitliği şöyle yazabiliriz:

$$S = S° - R \ln a$$

UNUTMAYINIZ

$PV = nRT$ ideal gaz eşitliği, $(n/V) = [\text{derişim}] = (P/RT)$ şeklinde yeniden yazılırsa, buna göre basınç etkin derişimdir.

Burada a aktiflik olup

$$a = \frac{\text{sistemdeki bir maddenin etkin derişimi}}{\text{standart referans haldeki etkin derişimi}}$$

şeklinde tanımlanır. Gaz fazı tepkimesinde, basıncı bar cinsinden, referans hali ise 1 bar olarak alırız. Buradan aktifliğin boyutsuz bir büyüklük olduğu ortaya çıkar.

Bu yaklaşımı çözeltilerde düşünürsek, referans hali 1 M çözelti olarak tanımlarız. Böylece, bir maddenin aktifliği, o maddenin molaritesinin sayısal değeri olur. Buna göre, 0,1 M HCl sulu çözeltisindeki protonların aktifliği,

$$a_{H^+} = \frac{0{,}1\ \text{M}}{1\ \text{M}} = 0{,}1$$

olur.

Dikkate alınması gereken diğer bir durum da heterojen dengelerdir.

$$CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$$

UNUTMAYINIZ

pH nın en doğru tanımı,

$$pH = -\log a_{H^+} \approx -\log\left(\frac{[H^+]}{1\ \text{M}}\right)$$

şeklindedir. Çoğu kez bu eşitliğin basitleştirilmiş şekli, $pH = -\log [H^+]$, kullanılır. Basitleştirilmiş eşitlik kullanıldığında, sadece logaritmik kısımda ki $[H^+]$ nin sayısal değerinin kullanılacağını unutmayınız.

Bu durumda saf katılar referans hal olarak seçilir. Sistemdeki $CaCO_3(k)$ ve $CaO(k)$ nın etkin derişimleri saf katının etkin derişimleri olarak alınır. Sonuç olarak bir katının aktifliği 1 dir. Bu durum Şekil 15-4 de verilen ve $CaCO_3(k)$, $CaO(k)$ ve $CO_2(g)$ den oluşan bir sisteme CaO (k) veya $CaCO_3(k)$ katılarının eklenmesinin $CO_2(g)$ basıncına bir etki yapmaması gözlemleriyle uyumludur. $CaO(k)$ ve $CaCO_3(k)$ bileşiklerinin aktiflikleri sabit ve birimdir (1 dir).



19-6 MERAK EDİYORSANIZ...

İdeal olmayan koşullarda aktiflikler nasıl hesaplanır?

İdeal olmayan koşullar için, ideallikten sapmaların hepsini deneysel olarak tayin edilen düzeltme faktöründe toplarız. Bu düzeltme faktörüne *aktiflik katsayısı* (γ) denir. Böylece gerçek (ideal olmayan) sistemlerde;

Gazlar için:	$a_G = \gamma P_G$
Bir çözünen için:	$a_X = \gamma [X]$
Saf katı ve sıvılar için:	$a_S = a_K = 1$

yazılır. Bu konu dahada ileri düzeyde incelenirse, γ nın sistemin birleşimine nasıl bağlı olduğu görülecektir. Seyreltik çözeltiler veya ideal gaza yakın gazlarda, $\gamma = 1$ olarak kabul edilecektir. Ancak bu durumda, elde edeceğimiz bütün sonuçların bu kabulün doğruluğu ile sınırlı olduğunu unutmamalıyız.

Özet olarak:

- *Saf katı ve sıvılar için*: Aktiflik $a = 1$ dir. Referans durum, saf katı ve sıvıdır.
- *Gazlar için*: İdeal kabul edilen gazlar için gaz basıncının bar cinsinden sayısal değeri gazın aktifliğidir. Referans hal gazın verilen sıcaklıkta 1 bar basınçtaki halidir. Böylece 0,50 bar basınçtaki gazın aktifliği
  $a = (0{,}50 \text{ bar})/(1 \text{ bar}) = 0{,}50$ (1 bar basıncın yaklaşık 1 atm olduğunu hatırlayınız).
- *Sulu çözeltideki çözünenler için*: İdeal kabul edilen çözeltilerde (iyonlar arası çekim kuvvetlerinin olmadığı), aktiflik molaritenin sayısal değeri ile verilir. Referans hal 1 M çözeltidir. Böylece 0,25 M çözeltide, çözünen türün aktifliği için $a = (0{,}25 \text{ M}) / (1 \text{ M}) = 0{,}25$ dir.

Aktiflikler türünden yazılan denge sabitine **termodinamik denge sabiti** adı verilir. Termodinamik denge sabiti birimsiz olup (19.13) eşitliğinde kullanılabilir.

Örnek 19-6(a) ve (b) de olduğu gibi, termodinamik denge sabitleri, (K), bazen K_c ve K_p değerleri ile aynıdır. Ancak Örnek 19-6 nın (c) şıkkında olduğu gibi bazen de farklıdır. Termodinamik denge sabiti yazmamızın tek nedeninin eşitlik (19.13) deki denge sabiti için uygun bir değer elde edebilmek olduğunu unutmayınız. 19.12 eşitliğindeki tepkime oranı, (Q), da K ya benzer şekilde yazılabilir. Örnek 19-7 de bu uygulamalar verilmektedir.

ÖRNEK 19-6 Termodinamik Denge Sabiti İfadelerinin Yazılması

Aşağıdaki tersinir tepkimelerin termodinamik denge sabiti ifadelerini, aktiflikler yerine uygun yerdeğiştirmeler yaparak yazınız. Mümkünse, K değerini, K_c ya da K_p değerlerine eşitleyiniz.

(a) Su gazı tepkimesi

$$C(k) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

(b) Az çözünen kurşun(II) iyodürün doygun sulu çözeltisinin hazırlanması

$$PbI_2(k) \rightleftharpoons Pb^{2+}(suda) + 2\,I^-(suda)$$

(c) Sülfür iyonunun oksijen gazı ile yükseltgenmesi (kağıt sanayi atık sularından sülfür iyonunun uzaklaştırılmasında kullanılır.)

$$O_2(g) + 2\,S^{2-}(suda) + 2\,H_2O(s) \rightleftharpoons 4\,OH^-(suda) + 2\,S(k)$$

Analiz

Aktiflikler yerine uygun derişim birimleri (molarite) yazıldığında termodinamik denge sabitinin değeri K_c ye eşit olur. Eğer bütün terimler kısmi basınç cinsinden olursa $K = K_p$ dir. Eğer bir ifadede hem molarite hem de kısmi basınç terimleri varsa, denge sabiti ifadesi sadece K olarak yazılabilir.

Çözüm

(a) Katı karbonun aktifliği 1 dir. Gazların aktiflikleri yerine kısmi basınçları yazılır.

$$K = \frac{a_{CO(g)}}{a_{C(k)}a_{H_2O(g)}} = \frac{(P_{CO})(P_{H_2})}{(P_{H_2O})} = \frac{(P_{CO})(P_{H_2})}{(P_{H_2O})} = K_P$$

(b) Katı kurşun (II) iyodürün aktifliği 1 dir. Sulu çözeltideki iyonların aktiflikleri yerine molariteleri yazılır.

$$K = \frac{a_{Pb^{2+}(suda)}a^2_{I^-(suda)}}{a_{PbI_2(k)}} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = K_c = K_{çç}$$

(devam ediyor)

(c) Katı kükürt ve sıvı suyun aktiflikleri 1 dir. OH^-(suda) ve S^{2-}(suda) türlerinin aktiflikleri yerine molariteleri alınır. O_2(g) kısmi basıncı, aktifliği yerine yazılır. Sonuçta, elde edilen K, ne K_c ne de K_p dir.

$$K = \frac{a^4_{OH^-(suda)} a^2_{S(k)}}{a_{O_2(g)} a^2_{S^{2-}(suda)} a^2_{H_2O(s)}} = \frac{[OH^-]^4 \cdot (1)^2}{P_{O_2} \cdot [S^{2-}]^2 \cdot (1)^2} = \frac{[OH^-]^4}{P_{O_2} \cdot [S^{2-}]^2}$$

Değerlendirme

Elde edilen ifadeler aktiflikler türünden yazıldığı için termodinamik denge ifadeleridir. Termodinamik denge sabiti değerleri birimsizdir. Yapılan çözümlerde, standart basınç ve derişim ifadeleri, eşitlikleri basitleştirmek amacıyla yazılmamıştır.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki tepkimelerin termodinamik denge sabiti ifadelerini yazınız. Bunları mümkünse K_c ve K_p ile ilişkilendiriniz.

(a) $Si(k) + 2\,Cl_2(g) \rightleftharpoons SiCl_4(g)$

(b) $Cl_2(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons HOCl(suda) + H^+(suda) + Cl^-(suda)$.

ALIŞTIRMA B: Katı kurşun (II) sülfürün, sulu nitrik asitle etkileşerek katı kükürt, kurşun (II) nitrat çözeltisi ve azot monoksit gazı verdiği tepkimenin termodinamik denge sabiti ifadesini yazınız. Tepkimenin net iyonik eşitliğini göz önüne alınız.

ÖRNEK 19-7 Standart Olmayan Koşullarda İstemliliğin Değerlendirilmesi

2-Propanolün, propanon (aseton) ve hidrojene bozunma tepkimesi,

$$(CH_3)_2CHOH(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$$

için 452 K de denge sabiti 0,444 tür. Bu tepkime standart koşullarda istemli midir? 2-Propanol, propanon ve hidrojenin her biri için kısmi basınç 0,1 bar olduğunda bu tepkime istemli midir?

Analiz

İki soru soruluyor. Önce standart koşullarda, yani ürün ve tepkenlerin 1 bar basınçta olduğu durumda, bu tepkimenin istemli olup olmadığı sorulmaktadır. Bu soruyu $\Delta G° = -RT \ln K$ eşitliğini uygulayarak kolaylıkla cevaplayabiliriz. İkinci soru, bu tepkimenin standart olmayan koşullarda istemli olup olmayacağıdır. Bu durumda ΔG yi hesaplamamız gerekir.

Çözüm

Her bir durum için, (19.13) eşitliğinden önce $\Delta G°$ değerini elde etmeliyiz.

$$\Delta G° = -RT \ln K = -8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 452\ \text{K} \times \ln(0{,}444)$$
$$= 3{,}05 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}$$

Bu sonuç, tepkenler ve ürünlerin hepsi standart hallerinde iseler, yani tepkenlerin ve ürünlerin kısmi basınçları 1 bar ise, tepkimenin istemli olmayacağını gösterir.

Tepkimenin verilen standart olmayan koşullarda istemli olup olmadığını belirlemek için ΔG yi hesaplamak zorundayız. Bunun için önce Q yu aktiflikler cinsinden yazıp, sonra gazların aktifliklerini kısmi basınçları ile yer değiştiririz.

$$Q = \frac{a_{(CH_3)_2CO} a_{H_2}}{a_{(CH_3)_2CHOH}} = \frac{P_{(CH_3)_2CO} P_{H_2}}{P_{(CH_3)_2CHOH}}$$

Daha sonra eşitlik (19.12) deki bağıntıyı kullanırız.

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln \frac{P_{(CH_3)_2CO} P_{H_2}}{P_{(CH_3)_2CHOH}}$$
$$= 3{,}05 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1} + 8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 452\ \text{K} \times \ln \frac{0{,}1 \times 0{,}1}{0{,}1}$$
$$= -5{,}60 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}$$

ΔG nin işareti eksi olduğundan standart olmayan bu koşulda tepkimenin istemli olduğu sonucuna varırız.

Değerlendirme

Unutmayınız ki termodinamik, tepkime hızları hakkında hiçbir bilgi vermez sadece tepkimenin kendi süreci içerisinde yürüyüp yürüyemeyeceğini belirtir.

ALIŞTIRMA A: Ek-D deki verileri kullanarak aşağıdaki tepkimenin 298,15 K de standart koşullarda istemli olup olmayacağına karar veriniz.

$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

ALIŞTIRMA B: Önceden havası boşaltılmış bir kap içerisine her birinin basıncı 0,5 bar olan N_2O_4 ve NO_2 den oluşan bir gaz karışımı konulduğunda, 298,15 K de bu iki gazdan hangisi diğerine istemli olarak dönüşür.

Artık, kimyasal termodinamiğin pratik hesaplamalarından en önemlisini yani *verilen çizelge değerlerinden yararlanarak* bir *tepkimenin denge sabitini hesaplamayı* öğrenmiş bulunuyoruz. Örnek 19-8 de, bileşiklerin termodinamik özellikleri yanında, sulu çözeltilerdeki iyonların termodinamik özellikleride kullanılmaktadır. İyonların termodinamik özellikleri hakkında unutmamamız gereken önemli bir nokta, H^+(suda) iyonu için termodinamik değerlerin sıfır alınmış olduğudur. Yani ΔH°_{ol}, ΔG°_{ol} ve S° değerleri *sıfır* alınmış, diğer iyonlarda buna göre belirlenmiştir. Öyleyse, iyonlar için verilen entropi değerleri bileşiklerinki gibi mutlak entropiler değildir. Bu durumda böyle bir türün S° değerinin negatif olması, entropisinin H^+(suda) dan daha az olduğu anlamına gelir.

ÖRNEK 19-8 Bir Tepkimenin Denge Sabitinin Standart Gibbs Enerji Değişiminden Hesaplanması

Magnezyum hidroksidin, asidik çözeltide 298,15 K de çözünme denge sabitini bulunuz.

$$Mg(OH)_2(k) + 2\,H^+(suda) \rightleftharpoons Mg^{2+}(suda) + 2\,H_2O(s)$$

Analiz

Bu problemin çözümünde, önce ΔG° değeri bulunmalı, daha sonra $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ eşitliği kullanılmalıdır.

Çözüm

ΔG° değerini Ek-D de verilen standart oluşum Gibbs enerjilerden bulabiliriz. $\Delta G^\circ_{ol}[H^+(suda)]$ değeri sıfır olduğu için, eşitlikte yer almadığına dikkat ediniz.

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 2\,\Delta G^\circ_{ol}[H_2O(s)] + \Delta G^\circ_{ol}[Mg^{2+}(suda)] - \Delta G^\circ_{ol}[Mg(OH)_2(k)] \\ &= 2(-237{,}1\ kJ\ mol^{-1}) + (-454{,}8\ kJ\ mol^{-1}) - (-833{,}5\ kJ\ mol^{-1})\end{aligned}$$

Şimdi, $\ln K$ ve K yı bulabiliriz.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -95{,}5\ kJ\ mol^{-1} = -95{,}5 \times 10^3\ J\ mol^{-1}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(-95{,}5 \times 10^3\ J\ mol^{-1})}{8{,}3145\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 298{,}15\ K} = 38{,}5$$

$$K = e^{38{,}5} = 5 \times 10^{16}$$

Değerlendirme

Burada elde edilen K termodinamik denge sabitidir. Daha önce belirttiğimiz kabullere göre, $Mg(OH)_2(k)$ ve $H_2O(s)$ aktiflikleri 1 dir. İyon aktiflikleri yerine molariteler kullanılabilir.

$$K = \frac{a_{Mg^{2+}(suda)}a^2_{H_2O(s)}}{a_{Mg(OH)_2(k)}a^2_{H^+(suda)}} = \frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2} = K_c = 5 \times 10^{16}$$

ALIŞTIRMA A: $AgI(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + I^-(suda)$ tepkimesinin denge sabitini 298,15 K de hesaplayınız. Yanıtınızı Ek-D de AgI için verilen $K_{çç}$ değeri ile karşılaştırınız.

ALIŞTIRMA B: 298,15 K sıcaklıkta mangan dioksit, 1 M HCl(suda) ile önemli ölçüde tepkime vererek çözeltide mangan (II) iyonları ve klor gazı oluşturur mu?

Termodinamik özelliklerin kullanıldığı bir soru sorulduğunda, hemen hesaplamaya girmeden önce, soruyu nitel olarak düşünmek gerekir. Örnek 19-8 deki $Mg(OH)_2(k)$ in asidik çözeltide çözünme tepkimesi, 18. Bölümde pH nın çözünürlüğe etkisini göstermek amacıyla verilmiş olan, bir asit-baz tepkimesiydi. 5. Bölümde de, magnezya sütünün antiasit olarak kullanılmasının nedeni olarak yine bu tepkimeden bahsedilmiştir. Kuşkusuz bu tepkimenin istemli olmasını bekleriz. Hesaplama sonunda bulunduğu gibi, K değeri bu istemli tepkime için oldukça büyük olmalıdır. Eğer hesaplamalarımızda bir işaret hatası yapsaydık ($\Delta G° = -RT \ln K$ kullanılırken böyle bir hata kolayca yapılır), $K = 2{,}1 \times 10^{-17}$ bulurduk. Bunun yanlış yanıt olduğunu hemen anlamalıyız. Bu yanlış değer dengede ürün derişiminin çok az olacağını gösterir.

Ek-D de verilen değerler 25 °C içindir. Bu değerlerden elde edilecek $\Delta G°$ ve K değerleri de 25 °C için geçerli olacaktır. Ancak birçok kimyasal tepkime 25 °C den farklı sıcaklıklarda gerçekleşir. Farklı sıcaklıklardaki denge sabitlerinin nasıl hesaplanacağını Kesim 19-7 de göreceğiz.

19-7 $\Delta G°$ ve K nın Sıcaklıkla Değişimi

▶ Ekzotermik tepkimelerin denge sabitleri yüksek sıcaklıklarda düşük, düşük sıcaklıklarda ise yüksek olur. Endotermik tepkimelerin denge sabitleri düşük sıcaklıklarda düşük, yüksek sıcaklıklarda ise büyük olur. Bu sonuca eşitlik (19.15) i değerlendirerekte ulaşabilirsiniz.

Bölüm 15 de, denge koşulları üzerine sıcaklığın nitel etkisini anlamak için Le Châtelier ilkesinden yararlanmıştık. Artık, burada denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi *nicel* yani sayısal olarak inceleyebiliriz. Örnek 19-9 da olduğu gibi pratik olarak $\Delta H°$ ın sıcaklıktan bağımsız olduğunu kabul edebiliriz. Benzer şekilde mutlak entropiler sıcaklığa bağlı olmasına karşın, bir tepkimenin entropi *değişiminin* ($\Delta S°$) sıcaklığa bağlı olmadığını kabul edebiliriz. Oysa "$T\Delta S°$" terimi, sıcaklık faktörü T nedeniyle, sıcaklığa kuvvetle bağlıdır. Buna göre, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ olduğundan $\Delta G°$ de sıcaklığa bağlı olmalıdır.

ÖRNEK 19-9 Gibbs Enerji Değişimi Eşitliklerini Kullanarak Denge Sabiti ve Sıcaklık Arasındaki Bağıntının Bulunması

Hangi sıcaklıkta NOCl(g) oluşumunun denge sabiti $K = K_p = 1{,}00 \times 10^3$ olur? Bu tepkime için 25 °C de verilen veriler aşağıdadır.

$$2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$$

$\Delta G° = -40{,}9$ kJ mol^{-1} $\quad \Delta H° = -77{,}1$ kJ mol^{-1}

$\Delta S° = -121{,}3$ J mol^{-1} K^{-1}

Analiz

Sorulan sıcaklığı, bilinen bir denge sabitini kullanarak hesaplayabilmek için bu iki terimi de içeren bir eşitliğe gereksinmemiz vardır. İhtiyaç duyulan eşitlik $\Delta G° = -RT \ln K$ dır. Ancak, bu eşitlikle bilinmeyen sıcaklığın bulunabilmesi için, o sıcaklığa ait $\Delta G°$ değerininde bilinmesi gereklidir. $\Delta G°$ nin 25 °C daki değerini biliyoruz (–40,9 kJ mol^{-1}), ancak aynı zamanda bu değerin başka sıcaklıklarda farklı olacağını da biliyoruz. Öte yandan, $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ nin sıcaklıkla fazla değişmediğini kabul edebiliriz. Öyleyse, *bilinmeyen* T sıcaklığındaki $\Delta G°$ değerini, 25 °C deki $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ değerlerinden yararlanarak, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ eşitliğinden hesaplayabiliriz. Şimdi iki eşitliğimiz var ve bunları birbirine eşitleyebiliriz.

Çözüm

$$\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S° = -RT \ln K$$

T içeren terimleri eşitliğin sağ tarafında toplarsak,

$$\Delta H^\circ = T\,\Delta S^\circ - RT \ln K = T(\Delta S^\circ - R \ln K)$$

ve buradan da T'yi çekersek,

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K}$$

eşitliğini elde ederiz. Şimdi bu eşitlikte ΔH°, ΔS°, R ve K için elimizdeki değerleri yerine koyarak işlemi sürdürebiliriz.

$$T = \frac{-77{,}1 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}}{-121{,}3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} - [8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times \ln (1{,}00 \times 10^3)]}$$

$$= \frac{-77{,}1 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}}{-121{,}3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} - (8{,}3145 \times 6{,}908)\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}$$

$$= \frac{-77{,}1 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}}{-178{,}7\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} = 431\ \text{K}$$

Değerlendirme

Sorunun cevabı üç anlamlı rakam görünse de, belkide elde edilen sonuç iki anlamlı rakama yuvarlanmalıdır. Çünkü ΔH° ve ΔS° değerlerinin sıcaklıkla sabit kaldığının kabulüyle elde edilen sonucun geçerliliği bundan daha fazla değildir.

ALIŞTIRMA A: NO(g) ve O_2(g) den NO_2(g) oluşum tepkimesi hangi sıcaklıkta K_p=1,50 × 10^2 değerine sahiptir? 2 NO(g) + O_2(g) $\rightleftharpoons$ 2 NO_2(g) tepkimesi için 25 °C de, ΔH° = –114,1 kJ mol^{-1} ve ΔS° = –146,5 J mol^{-1} K^{-1} dir.

ALIŞTIRMA B: 2 NO(g) + Cl_2(g) $\rightleftharpoons$ 2 NOCl(g), tepkimesinin **(a)** 25 °C de; **(b)** 75 °C de K değeri nedir? Örnek 19-9 daki değerleri kullanınız. [*İpucu:* **(a)** nın çözümünün **(b)** den daha kolay olduğunu görmeye çalışınız.]

Örnek 19-9 da verilen çözüme alternatif diğer bir yöntem, herhangi bir tanımlanmış Gibbs enerji değişimini kullanmaksızın, denge sabiti ile sıcaklığı doğrudan ilişkilendirmektir. Bunun için Örnek 19-9 da verilen aynı iki ifadeyi kullanalım:

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$$

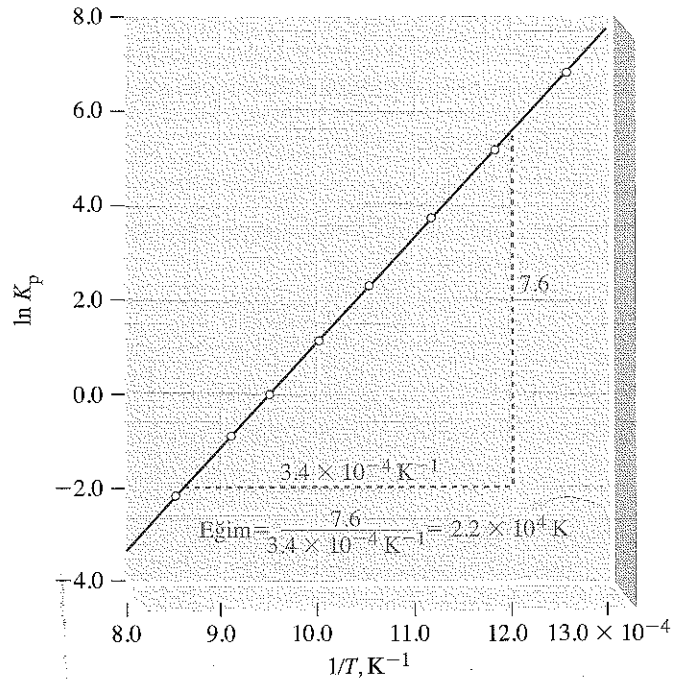
Yandaki eşitliğinin her iki tarafını $-RT$ ye bölersek,

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \qquad \textbf{(19.14)}$$

bağıntısını elde ederiz. Eğer ΔH° ve ΔS° sabit kabul edilirse, (19.14) eşitliği, eğimi $-\Delta H^\circ/R$ ve kesim noktası $\Delta S^\circ/R$ olan bir doğru denklemini verir. Çizelge 19.3 de, değişik sıcaklıklarda SO_2(g) ve O_2(g) tepkimesinden SO_3(g) ün oluştuğu tepkime için denge sabitlerinin, Kelvin sıcaklığının tersi, $(1/T)$ ile değişimi verilmektedir. Çizelge 19.3'deki veriler kullanıla-

ÇİZELGE 19.3 2 SO_2 (g) + O_2(g) $\rightleftharpoons$ 2 SO_3(g) Tepkimesinin Değişik Sıcaklıklardaki Denge Sabitleri, K_p

T, K	$1/T$, K^{-1}	K_p	ln K_p
800	$12{,}5 \times 10^{-4}$	$9{,}1 \times 10^2$	6,81
850	$11{,}8 \times 10^{-4}$	$1{,}7 \times 10^2$	5,14
900	$11{,}1 \times 10^{-4}$	$4{,}2 \times 10^1$	3,74
950	$10{,}5 \times 10^{-4}$	$1{,}0 \times 10^1$	2,30
1000	$10{,}0 \times 10^{-4}$	$3{,}2 \times 10^0$	1,16
1050	$9{,}52 \times 10^{-4}$	$1{,}0 \times 10^0$	0,00
1100	$9{,}09 \times 10^{-4}$	$3{,}9 \times 10^{-1}$	−0,94
1170	$8{,}5 \times 10^{-4}$	$1{,}2 \times 10^{-1}$	−2,12



▶ ŞEKİL 19-12

$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ tepkimesinin denge sabiti K_p nin sıcaklığa bağlılığı

Bu grafik tepkime entalpisi ($\Delta H°$) değerini bulmak için kullanılabilir (19.14 eşitliğine bakınız).

$$\text{eğim} = -\Delta H°/R = 2{,}2 \times 10^4\ K$$

$$\Delta H° = -8{,}3145\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 2{,}2 \times 10^4\ K$$

$$= -1{,}8 \times 10^5\ J\ mol^{-1}$$

$$= -1{,}8 \times 10^2\ kJ\ mol^{-1}$$

rak ln *Kp* ile $1/T$ değerleri Şekil 19-12 de görüldüğü gibi grafiğe geçirilmiş ve beklendiği gibi bir doğru elde edilmiştir.

Artık, Ek A-4 de verildiği gibi, Clausius-Clapeyron eşitliğine benzer şekilde aşağıdaki eşitliği türetebiliriz. Bunun için eşitlik (19.14) ü, farklı iki sıcaklık ve onlara karşılık gelen denge sabitleri için iki kez yazıp daha sonra birini diğerinden çıkararak, aşağıdaki bağıntıyı elde ederiz.

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \textbf{(19.15)}$$

Burada T_1 ve T_2 iki Kelvin sıcaklığı, K_1 ve K_2 ise bu sıcaklıklardaki denge sabitleridir. $\Delta H°$ tepkime entalpisi olup J mol^{-1} birimindedir. R gaz sabiti değeri 8,3145 J mol^{-1} K^{-1} dir. Bu 19.15 eşitliğini Jacobus van't Hoff (1852-1911) türettiğinden, çoğu kez *van't Hoff eşitliği* olarak bilinir.

UNUTMAYINIZ

Clausius-Cyapeyron eşitliği (12.2), eşitlik 19.15'in özel bir şeklidir. Ancak, denge sabitlerinin yerine denge buhar basınçları ve $\Delta H°$ yerine ΔH_{buh} alınmıştır.

19.5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Suyun normal kaynama noktası 100 °C dir. 120 °C ve 1 atm'de ΔH veya $T\Delta S$, suyun normal kaynama sıcaklığında olduklarından daha mı büyüktür?

ÖRNEK 19-10 Denge Sabitleri ve Sıcaklığın van't Hoff Eşitliği ile İlişkilendirilmesi

Çizelge 19.3 ve Şekil 19-12 deki verilerden yararlanarak,

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$$

tepkimesi için $K_p = 1{,}0 \times 10^6$ olduğu sıcaklığı bulunuz.

Analiz

Van't Hoff eşitliğini kullanmak için Çizelge 19.3 den bilinen bir sıcaklığa karşılık gelen denge sabitini seçiniz ve tepkime için entalpi değişimi, $\Delta H°$, değerini Şekil 19-12 den alınız.

Çözüm

Buna göre, (19.15) eşitliğine yerleştirilecek veriler şunlardır: $T_1 = ?$, $K_1 = 1{,}0 \times 10^6$, $T_2 = 800$ K, $K_2 = 9{,}1 \times 10^2$; ve $\Delta H° = -1{,}8 \times 10^5$ J mol^{-1}.

Aşağıdaki işlemlerde, basitleştirme amacıyla birimler kullanılmamıştır. Ancak siz uygun birimlerin birbirini götürdüğünü gösterebilmelisiniz.

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{9{,}1 \times 10^2}{1{,}0 \times 10^6} = \frac{-1{,}8 \times 10^5}{8{,}3145}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{800}\right)$$

$$-7{,}00 = -2{,}2 \times 10^4\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{800}\right)$$

$$\frac{-7{,}00}{-2{,}2 \times 10^4} + \frac{1}{800} = \frac{1}{T_1}$$

$$\frac{1}{T_1} = (3{,}2 \times 10^{-4}) + (1{,}25 \times 10^{-3}) = 1{,}57 \times 10^{-3}$$

$$T_1 = \frac{1}{1{,}57 \times 10^{-3}} = 6{,}37 \times 10^2 \text{ K}$$

Değerlendirme

Bu tür problemlerde yapılan yaygın hata sıcaklık biriminin yanlış kullanılmasıdır. Sıcaklık biriminin Kelvin (K) alınması gereklidir.

ALIŞTIRMA A: Örnek 19-10 daki tepkime için $K_p = 5{,}8 \times 10^{-2}$ olduğu sıcaklığı bulunuz. Çizelge 19.3 ve Şekil 19-12 deki verileri kullanınız.

ALIŞTIRMA B: $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ tepkimesinin 235 °C daki K_p değeri nedir? Çizelge 19.3 ve Şekil 19-12 deki verileri ile van't Hoff eşitliğini (19.15) kullanınız.

19-8 Çiftlenimli Tepkimeler

İstemsiz bir tepkimeden iki yolla ürün elde edilebileceğini gördük: (1) Tepkimenin koşullarını istemli olabilecek şekilde değiştirmek (genellikle sıcaklığı değiştirerek) ve (2) tepkimeyi elektrolizle gerçekleştirmek. Ancak bunun için bir üçüncü yol daha vardır. Birisi pozitif ΔG değerine sahip, diğeri ise negatif ΔG değerine sahip bir çift tepkimeyi birleştirerek kendiliğinden oluşan net bir tepkime elde edebiliriz. Bu şekilde elde edilen tepkime çiftlerine **çiftlenimli tepkimeler** denir. Örneğin, bir metalin kendi oksidinden eldesini inceleyelim.

Bakır (I) oksit 673 K sıcaklığa ısıtıldığında, bakır metali elde edilemez. Çünkü, Cu_2O in standart hallerindeki ürünlerine (örneğin $P_{O_2} = 1{,}00$ bar) bozunması 673 K de istemsiz bir tepkimedir.

$$Cu_2O(k) \xrightarrow{\Delta} 2\,Cu(k) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta G°_{673K} = +125 \text{ kJ} \qquad (19.16)$$

Bu istemli olmayan bozunma tepkimesini, istemli bir tepkime olan karbonun, karbon monoksite kısmi yükseltgenme tepkimesi ile birleştirelim. Standart hallerindeki tepken ve ürünler için bu birleştirilmiş tepkimenin $\Delta G°$ değeri negatif olduğundan, net tepkime istemlidir (19.17).

$$Cu_2O(k) \longrightarrow 2\,Cu(k) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta G°_{673\,K} = +125 \text{ kJ}$$

$$C(k) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta G°_{673\,K} = -175 \text{ kJ}$$

$$Cu_2O(k) + C(k) \longrightarrow 2\,Cu(k) + CO(g) \qquad \Delta G°_{673\,K} = -50 \text{ kJ} \qquad (19.17)$$

Her iki tepkimedeki ürün de Cu(k) olmasına rağmen (19.16) ve (19.17) tepkimelerinin aynı olmadığına dikkat ediniz. Çiftlenimli tepkimelerin

◀ Genel Kimyada tepkimeler genellikle çok basit olarak verilmektedir. Halbuki, gerçek hayatta bilinen bir çok ilginç tepkime çiftlenimli olup birbiriyle birleşmiştir. Böyle tepkimelere, biyolojik işlemlerdeki karmaşık çevrimlerin çiftlenimli tepkimeleri kadar güzel bir örnek yoktur.

amacı, biri istemli olmayan, diğeri istemli olan iki tepkimeyi birleştirerek net eşitlikte istemli bir tepkime üretmektedir. Özellikle karbon veya hidrojenin indirgen olarak kullanıldığı pek çok metalurji işlemlerinde çiftlenimli tepkimeler kullanılır.

Yaşamın devamı için organizmaların basit moleküllerden daha karmaşık molekülleri sentezlemesi gerekir. Eğer bu tepkimeler tek bir adımda gerçekleşseydi, bu sistemlerde genellikle entalpide artış, entropide azalma ve Gibbs enerjisinde artış olacaktı. Kısaca bu tepkimeler istemli olmayacaktı ve gerçekleşmeyecekti. Canlı organizmalarda istemli olmayan tepkimeler için sıcaklık ve elektroliz ile istemli hale getirme söz konusu değildir. Böyle durumlarda çiftlenimli tepkimeler son derece önemlidir. Örnek için Masteringchemistry web adresinden, Bölüm 19-1 "Focus On"a bakınız.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Adenozin trifosfat (ATP) canlılarda tepkimelerin oluşmasında kullanılan enerji kaynağıdır. Adenozin difosfatın (ADP), ATP'ye dönüşümü istemli olmayan bir işlemdir. Tabiatta ADP nin ATP ye dönüşümünün nasıl olduğunu anlamak için, "MasteringChemistry" web sitesindeki 19. Bölümün Odaklanma (Focus On) kısmına, Biyolojik Sistemlerde Çiftlenimli Tepkimelere bakabilirsiniz.

Özet

19-1 İstemlilik: İstemli Değişimin Anlamı—Herhangi bir dış etki olmaksızın gerçekleşebilen işlemlere **istemli işlemler** denir. **İstemsiz işlem** dışarıdan bir etki olmadan gerçekleşemez. Bir yönde istemli olan bir işlem zıt yönde istemsizdir. İstemli olayların bazıları ekzotermik iken, diğerleri endotermiktir ve istemliliği tanımlayabilmek için entalpi değişiminden başka bir ölçüte daha ihtiyaç vardır.

19-2 Entropi Kavramı—**Entropi,** sistemin enerjisinin izin verilen mikroskobik enerji seviyelerine dağılımı ile ilişkili olan termodinamik bir özelliktir. Boltzmann eşitliği (19.1) bir sistemin entropisi ve mikrohal sayısı arasındaki ilişkiyi verir. **Entropi değişiminin, (ΔS),** termodinamik tanımı, ısının (q_{ter}) Kelvin sıcaklığına matematiksel olarak bölünmesi olup birimi $J\,K^{-1}$ dir (eşitlik 19.2). Entropi değişiminin yoldan bağımsız olabilmesi için bir işlem sırasında açığa çıkan (ya da soğurulan) ısının tersinir olması gereklidir.

19-3 Entropi ve Entropi Değişiminin Belirlenmesi—**Termodinamiğin üçüncü yasası** saf, kusursuz kristallerin entropisinin 0 K sıcaklıkta sıfır olduğunu ifade eder. Mutlak entropi iç enerji ve entalpiden farklıdır. Bir maddenin standart haldeki entropisine **standart molar entropi,** $S°$ denir. Tepken ve ürünlerin standart molar entropileri, kimyasal tepkimelerin entropi değişimlerinin hesaplanmasında (eşitlik 19.5) kullanılır. Entropi ile ilgili diğer önemli bağıntı, normal kaynama noktasında standart buharlaşma entropisi yaklaşık olarak $87\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ değerinde sabit olduğunu öne süren **Trouton kuralı** dır (eşitlik 19.4).

19-4 İstemli Değişim Ölçütleri: Termodinamiğin İkinci Yasası—İstemli değişimin temel ölçütü, sistem ve çevresinin entropi değişimlerinin toplamı olan, evrenin entropi değişimidir (eşitlik 19.6) ve bu değer sıfırdan büyük olmalıdır (eşitlik 19.7). Bu ifade **termodinamiğin ikinci yasası** olarak bilinir. Sisteme uygulanılabilen benzer bir ölçüt, termodinamik fonksiyonlara dayanan **Gibbs enerjisidir. Gibbs enerji değişimi** ΔG, sistemin entalpi değişiminden (ΔH), sıcaklık ile sistemin entropi değişiminin çarpımının ($T\Delta S$) çıkartılmasıyla bulunur (eşitlik 19.9). Çizelge 19.1 Gibbs enerji değişimine dayanarak istemli değişimlerin ölçütlerini özetlemektedir.

19-5 Standart Gibbs Enerji Değişimi, $\Delta G°$—**Standart serbest enerji değişimi, $\Delta G°$,** standart haldeki tepkenlerin standart halde ürünlere dönüşmesiyle ortaya çıkan değişmedir. Çizelgeler halinde verilen Gibbs enerjileri çoğu kez **standart oluşum Gibbs enerjileridir** ($\Delta G°_{ol}$) ve genellikle 298,15 K de verilir.

19-6 Gibbs Enerji Değişimi ve Denge—Bir tepkimenin standart Gibbs enerji değişimi ile denge sabiti arasında $\Delta G° = -RT \ln K$ bağıntısı vardır. K sabitine **termodinamik denge sabiti** denir. Bu sabit, tepken ve ürünlerin aktifliklerine bağlıdır. Ancak bazı kolaylıklar sağlamak amacıyla, aktiflikler yerine çözeltilerin molariteleri ve gazların kısmi basınçları alınabilir.

19-7 $\Delta G°$ ve K nın Sıcaklıkla Değişimi—Standart Gibbs enerji değişimi ve denge sabiti arasındaki bağıntıdan yararlanılarak, denge sabiti ile sıcaklığın ilişkisini belirten van't Hoff bağıntısı çıkarılabilir. Bu eşitlikle, 25 °C için çizelgelerde verilen değerler kullanılarak sadece 25 °C da değil, diğer sıcaklıklar için de denge sabiti hesaplanabilir.

19-8 Çiftlenimli Tepkimeler—İstemsiz işlemler, istemli tepkimelerle eşleşerek istemli hale getirilebilirler. Bu işlemde G nin hal fonksiyonu olma özelliğinden yararlanılır. İstemli net tepkime oluşturan **çiftlenimli (eşleşmiş) tepkimeler** metalurji işlemlerinde ve biyolojik dönüşümlerde oluşur.

Pekiştirici Örneği

Metanol sentezi çok önemlidir. Çünkü metanol doğrudan motor yakıtı olarak kullanılabildiği gibi, başka yakıtlara da katılabilir ya da başka organik bileşiklerin sentezinde önemli bir çıkış maddesidir. Metanol sentezi yaklaşık 500 K de gerçekleştirilir.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

Bu tepkimenin 500 K de K_p değeri nedir?

Analiz

Bu probleme, oluşum Gibbs enerjilerinden $\Delta G°$ nin hesaplayarak ve $\Delta G°$ den yararlanarak 298 K de *Kp* değerinin hesaplanması ile başlayabiliriz. Bundan sonraki aşamada oluşum entalpileri değerlerinden yararlanarak, $\Delta H°$ değerini ve adından, $\Delta H°$ ve 298 K deki *Kp* ile birlikte eşitlik (19.15) i kullanılarak 500 K deki *Kp* bulunur.

Çözüm

Metanol sentezinin eşitliğini yazınız; Ek-D de verilen oluşum Gibbs enerjisi verilerini, eşitlikteki formülleri göz önüne alarak eşitliğe yerleştiriniz ve 298 K deki $\Delta G°$ yi hesaplayınız.

$$\begin{array}{lccc} & CO(g) + 2\,H_2(g) & \rightleftharpoons & CH_3OH(g) \\ \Delta G_{ol}^{\circ}, \text{ kJ mol}^{-1} & -137{,}2 \quad 0 & & -162{,}0 \end{array}$$

$$\Delta G° = 1 \text{ mol } CH_3OH \times (-162{,}0 \text{ kJ/mol } CH_3OH) - 1 \text{ mol CO} \times (-137{,}2 \text{ kJ/mol CO}) = -24{,}8 \text{ kJ}$$

298 K de K_p yi hesaplamak için, 298 K deki $\Delta G°$ değerini, $(-24{,}8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})$, $\Delta G° = -RT \ln K_p$ ifadesinde kullanınız.

$$\ln K_p = -\Delta G°/RT = \frac{-(-24{,}8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{8{,}3145 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 10{,}0$$

$$K_p = e^{10{,}0} = 2{,}2 \times 10^4$$

298 K de $\Delta H°$ değerinin belirlenmesinde, Ek-D de verilen standart oluşum entalpi verilerini, $\Delta G°$ nin hesaplanmasında kullanılan yolu izleyerek hesaplayınız.

$$\begin{array}{lccc} & CO(g) + 2\,H_2(g) & \rightleftharpoons & CH_3OH(g) \\ \Delta H_{ol}^{\circ}, \text{ kJ mol}^{-1} & -110{,}5 \quad 0 & & -200{,}7 \end{array}$$

$$\Delta H° = 1 \text{ mol } CH_3OH \times (-200{,}7 \text{ kJ/mol } CH_3OH) - 1 \text{ mol CO} \times (-110{,}5 \text{ kJ/mol CO}) = -90{,}2 \text{ kJ}$$

298 K de $Kp = 2{,}2 \times 10^4$ ve $\Delta H° = -90{,}2 \times 10^3$ kJ mol^{-1} değerlerini van't Hoff eşitliğinde kullanarak 500 K deki K_p yi hesaplayınız.

$$\ln \frac{K_p}{2{,}2 \times 10^4} = \frac{-90{,}2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8{,}3145 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{500 \text{ K}}\right) = -14{,}7$$

$$\frac{K_p}{2{,}2 \times 10^4} = e^{-14{,}7} = 4 \times 10^{-7} \qquad K_p = 9 \times 10^{-3}$$

Değerlendirme

Çizelgelerde verilen termodinamik verileri ve van't Hoff eşitliğini kullanarak, metanol sentezinin 500 K deki denge sabitini bulduk. Le Chatelier ilkesiden beklediğimiz gibi, sıcaklıktaki artışın, tepkimeyi tersine yönlendirdiğine dikkat ediniz. Yani, tersinir tepkimede sıcaklıktaki artış, tepkimeyi ısıalan (endotermik) yöne yönlendirmiştir. Burada ileri yöndeki tepkime ekzotermik ve zıt yöndeki endotermiktir.

ALIŞTIRMA A: Diazot pentoksit, N_2O_5 yüksek buhar basınçlı bir katıdır. 75 °C sıcaklıkta buhar basıncı 100 mmHg dır ve katı 1,00 atm basınç ve 32,4 °C sıcaklıkta süblimleşmektedir. 25 °C da $N_2O_5(k) \longrightarrow N_2O_5(g)$ tepkimesinin standart Gibbs enerji değişimi nedir?

ALIŞTIRMA B: Etilen glikol (antifriz olarak kullanılır) üretiminde en akla uygun tepkime aşağıda verilmiştir.

$$2\,CO(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow CH_2OHCH_2OH(s)$$

$CH_2OHCH_2OH(s)$ in 25 °C sıcaklıktaki termodinamik özellikleri $\Delta H°_{ol} = -454{,}8$ kJ mol^{-1} ve $\Delta G°_{ol} = -323{,}1$ kJ mol^{-1} olarak verilmektedir. Bu verilerle birlikte Ek-D de verilenleri kullanarak 25 °C sıcaklık için $CH_2OHCH_2OH(s)$ in standart molar entropisini, $S°$ hesaplayınız.

MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com adresinden, çalışma alanındaki ilave kişisel çalışma sorularına bu bağlantı ile ulaşabilirsiniz

Alıştırmalar

İstemli Değişme ve Entropi

1. Aşağıda verilen değişmelerin her birinde sistemin entropisi artar mı, yoksa azalır mı? Açıklayınız **(a)** etanolün donması; **(b)** kuru buzun süblimleşmesi; **(c)** roket yakıtının yanması.
2. Aşağıdaki işlemlerin 25 °C daki ΔS lerini artış sırasına koyunuz ve nedenlerinizi açıklayınız.
   (a) $H_2O(s, 1\ atm) \longrightarrow H_2O(g, 1\ atm)$;
   (b) $CO_2(k, 1\ atm) \longrightarrow CO_2(g, 10\ mmHg)$;
   (c) $H_2O(s, 1\ atm) \longrightarrow H_2O(g, 10\ mmHg)$.
3. Bu bölümdeki kavramları kullanarak, Rudolf Clausius'a (1865) atfedilen şu önemli ilkeyi açıklayınız: "Dünyanın enerjisi sabittir; dünyanın entropisi bir maksimuma doğru artmaktadır."
4. Çevre kirliliğinin oluşumunu ve kirlenmiş çevrenin temizlenmesiyle ilgili sorunların çözümündeki zorluğu entropi açısından değerlendiriniz.
5. Aşağıdaki tepkimelerde entropi artar mı, yoksa azalır mı? Sadece eşitliğe bakarak emin olamıyorsanız nedenini belirtiniz.
   (a) $CCl_4(s) \longrightarrow CCl_4(g)$
   (b) $CuSO_4 + 3\ H_2O(k) + 2\ H_2O(g) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5\ H_2O(k)$
   (c) $SO_3(g) + H_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(g)$
   (d) $H_2S(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + SO_2(g)$ (denkleştirilmemiş)
6. Aşağıdaki çiftlerde hangi madde daha büyük entropiye sahiptir? Açıklayınız.
   (a) 75 °C de; 1 mol H_2O (s, 1 atm) veya 1 mol H_2O (g, 1 atm);
   (b) 5 °C de ve 1 atm de: 50,0 g Fe(k) veya 0,80 mol Fe (k, 1 atm);
   (c) 1 mol Br_2 (s, 1 atm, 8 °C) veya 1 mol Br_2 (s, 1 atm, –8 °C);
   (d) 0,312 mol SO_2 (g, 0,110 atm, 32,5 °C) veya 0,284 mol O_2 (g, 15,0 atm, 22,3 °C).
7. Aşağıda verilen tepkimeler için ΔS pozitif mi, yoksa negatif mi olmalıdır? Verilen bilgilerden ΔS in işaretinin bilinmesi mümkün değilse, nedenini belirtiniz.
   (a) $CaO(k) + H_2O(s) \longrightarrow Ca(OH)_2(k)$
   (b) $2\ HgO(k) \longrightarrow 2\ Hg(s) + O_2(g)$
   (c) $2\ NaCl(s) \longrightarrow 2\ Na(s) + Cl_2(g)$
   (d) $Fe_2O_3(k) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(k) + 3\ CO_2(g)$
   (e) $Si(k) + 2\ Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(g)$
8. Oluşum entropisini, ΔH°_{ol} ve ΔG°_{ol} a benzeterek nasıl tanımlarsınız? $CH_4(g)$, $CH_3CH_2OH(s)$ ve $CS_2(s)$ den hangisinin oluşum entropisi en büyük olmalıdır? Önce nitel bir öngörü yapınız ve sonra Ek-D deki verilerle karşılaştırınız.

Faz Dönüşümleri

9. Suyun 100 °C deki ΔH°_{buh} ve ΔS°_{buh} değerlerini Örnek 19-2 de bulmuştuk.
   (a) Ek-D deki verilerden yararlanarak, bu değerleri 25 °C için hesaplayınız.
   (b) Sıvı suyun yapısı ile ilgili bilgilerinizle, ΔH°_{buh} ve ΔS°_{buh} değerlerinin 25 °C ve 100 °C sıcaklıklarda farklı olmasının nedenini belirtiniz.
10. Pentan, benzindeki önemli bir uçucu hidrokarbondur. 298,15 K de pentan için aşağıdaki oluşum entalpileri verilmiştir. $\Delta H^\circ_{ol}[C_5H_{12}(s)] = -173,5\ kJ\ mol^{-1}$; $\Delta H^\circ_{ol}[C_5H_{12}(g)] = -146,9\ kJ\ mol^{-1}$.
    (a) Pentanın normal kayma noktasını bulunuz.
    (b) Pentanın 298 K de buharlaşması için ΔG° yi bulunuz.
    (c) 298 K deki ΔG° nin işaretinin önemini tartışınız.
11. Aşağıdaki maddelerden hangisi Trouton kuralına en çok uyar? HF, $C_6H_5CH_3$ (toluen), CH_3OH (metanol). Nedeninizi açıklayınız.
12. Br_2 un normal kaynama noktasını aşağıdaki yol ile öngörünüz: Ek-D de verilen değerlerden, Br_2 un ΔH°_{buh} değerini hesaplayınız. ΔH°_{buh} ın sabit olduğunu ve Trouton kuralına uyduğunu varsayınız.
13. Aşağıdaki denge hangi sıcaklık aralığında kurulabilir? Açıklayınız.
    H_2O (s, 0,50 atm) $\rightleftharpoons$ H_2O (g, 0,50 atm)
14. Şekil 12-28 ve 19-9 a göre, 1 atm ve –60 °C de aşağıdakilerden hangisi en düşük Gibbs enerjisine sahiptir: katı, sıvı ya da gaz halindeki karbondioksit? Açıklayınız.

Gibbs Enerjisi ve İstemli Değişme

15. $Br_2(g) \longrightarrow 2\ Br(g)$ tepkimesi için aşağıdaki termodinamik değişmelerin hangisinin *bütün sıcaklıklarda* olacağını düşünürsünüz? **(a)** $\Delta H < 0$; **(b)** $\Delta S > 0$; **(c)** $\Delta G < 0$; **(d)** $\Delta S < 0$.
16. Yalnızca elektrolizle gerçekleşen bir tepkimede, aşağıdaki termodinamik değişmelerinden hangisi meydana gelir? Açıklayınız. **(a)** $\Delta H > 0$; **(b)** $\Delta S > 0$; **(c)** $\Delta G = \Delta H$; **(d)** $\Delta G > 0$.
17. Aşağıdaki tepkimelerden her birinin Çizelge 19.1 de verilen dört durumdan hangilerine uygulanabileceğini belirtiniz. Verilen bilgi karar vermeniz için yetersiz ise nedenini açıklayınız.
    (a) $PCl_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(g)$
    $\Delta H^\circ = -87,9\ kJ$
    (b) $CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(g)$
    $\Delta H^\circ = +41,2\ kJ$
    (c) $NH_4CO_2NH_2(k) \longrightarrow 2\ NH_3(g) + CO_2(g)$
    $\Delta H^\circ = +159,2\ kJ$

18. Çizelge 19.1'deki dört durumdan hangisinin aşağıdaki tepkimelerin her birine uygulanabileceğini belirtiniz. Verilen bilgilerle karar vermek mümkün değilse, nedenini açıklayınız.

(a) $H_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O_2(g)$

$\Delta H^\circ = +105{,}5$ kJ

(b) $C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$

$\Delta H^\circ = -3135$ kJ

(c) $NO(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow NOCl(g)$

$\Delta H^\circ = -38{,}54$ kJ

Standart Gibbs Enerji Değişimi

23. Aşağıdaki verileri kullanarak, $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(k)$ tepkimesinin ΔS° değerini hesaplayınız. Bütün değerler 298 K de verilmiştir.

	ΔH°_{ol}, kJ mol^{-1}	ΔG°_{ol}, kJ mol^{-1}
$NH_3(g)$	−46,11	−16,48
$HCl(g)$	−92,31	−95,30
$NH_4Cl(k)$	−314,4	−202,9

24. Aşağıdaki tepkimelerin 25 °C de ΔG° değerlerini, Ek-D deki verileri kullanarak hesaplayınız.

(a) $C_2H_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$

(b) $2\,SO_3(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + O_2(g)$

(c) $Fe_3O_4(k) + 4\,H_2(g) \longrightarrow 3\,Fe(k) + 4\,H_2O(g)$

(d) $2\,Al(k) + 6\,H^+(suda) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(suda) + 3\,H_2(g)$

25. $2\,PCl_3(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,POCl_3(s)$ tepkimesi için 298 K de $\Delta H^\circ = -620{,}2$ kJ ve tepken ve ürünlerin bu sıcaklıktaki standart molar entropileri $PCl_3(g)$, 311,8 J K^{-1}, $O_2(g)$, 205,1 J K^{-1}; ve $POCl_3(s)$, 222,4 J K^{-1} dir. **(a)** 298 K de bu tepkimenin ΔG° değeri nedir? **(b)** Tepkenler ve ürünler standart hallerindeyken tepkime ileri yönde mi, yoksa geri yönde mi istemli olarak ilerler?

26. $2\,H^+(suda) + 2\,Br^-(suda) + 2\,NO_2(g) \longrightarrow Br_2(s) + 2\,HNO_2(suda)$ tepkimesi için 298 K de $\Delta H^\circ = -61{,}6$ kJ ve standart molar entropiler $H^+(suda)$, 0 J K^{-1}; $Br^-(suda)$, 82,4 J K^{-1}; $NO_2(g)$, 240,1 J K^{-1}; $Br_2(s)$, 152,2 J K^{-1}; $HNO_2(suda)$, 135,6 J K^{-1} dir. **(a)** 298 K deki bu tepkimenin ΔG° si nedir? **(b)** Tepkenler ve ürünler standart hallerindeyken tepkime ileri yönde mi yoksa geri yönde mi istemli olarak ilerler?

27. Aşağıda 25 °C de standart Gibbs enerji değişmeleri verilmektedir.

(1) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$

$\Delta G^\circ = -33{,}0$ kJ

(2) $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(s)$

$\Delta G^\circ = -1010{,}5$ kJ

(3) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g)$

$\Delta G^\circ = +173{,}1$ kJ

(4) $N_2(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$

$\Delta G^\circ = +102{,}6$ kJ

(5) $2\,N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,N_2O(g)$

$\Delta G^\circ = +208{,}4$ kJ

Bu eşitlikleri birleştirerek, aşağıdaki tepkimelerin ΔG° değerlerini bulunuz.

(a) $N_2O(g) + 3/2\,O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$ $\Delta G^\circ = ?$

(b) $2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(s)$ $\Delta G^\circ = ?$

(c) $2\,NH_3(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + 3\,H_2O(s)$ $\Delta G^\circ = ?$

Bu üç tepkimeden hangileri 25 °C de tamamlanır ve hangileri önemli oranda tepken ve ürün içeren bir denge konumuna erişir?

19. İdeal gazlar karıştığında (Şekil 19-2) ΔH, ΔS ve ΔG nin işaretleri pozitif mi, negatif mi yoksa sıfır mı olur? Açıklayınız.

20. Sıvı bileşenlerden bir ideal çözelti hazırlandığında ΔH, ΔS ve ΔG nin işaretlerinin nasıl olmasını beklersiniz (pozitif, negatif yoksa sıfır mı olur)?

21. **(a)** Neden bazı ekzotermik tepkimeler istemli değildir.

(b) Neden bazı tepkimeler, sistemin entropisi arttığı halde istemli değildir. Açıklayınız.

22. $AB(g) \longrightarrow A(g) + B(g)$ tipindeki tepkimelerin, düşük sıcaklıklardan ziyade, *yüksek* sıcaklıklarda her zaman istemli olmasını nasıl açıklarsınız?

28. Aşağıda 25 °C de standart Gibbs enerji değişimleri verilmektedir.

(1) $SO_2(g) + 3\,CO(g) \longrightarrow COS(g) + 2\,CO_2(g)$

$\Delta G^\circ = -246{,}4$ kJ

(2) $CS_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow COS(g) + H_2S(g)$

$\Delta G^\circ = -41{,}5$ kJ

(3) $CO(g) + H_2S(g) \longrightarrow COS(g) + H_2(g)$

$\Delta G^\circ = +1{,}4$ kJ

(4) $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

$\Delta G^\circ = -28{,}6$ kJ

Yukarıdaki eşitlikleri uygun şekilde birleştirerek, aşağıdaki tepkimelerin ΔG° değerlerini bulunuz.

(a) $COS(g) + 2\,H_2O(g) \longrightarrow SO_2(g) + CO(g) + 2\,H_2(g)$ $\Delta G^\circ = ?$

(b) $COS(g) + 3\,H_2O(g) \longrightarrow SO_2(g) + CO_2(g) + 3\,H_2(g)$ $\Delta G^\circ = ?$

(c) $COS(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2S(g)$ $\Delta G^\circ = ?$

Tepken ve ürünler standart hallerindeyken **(a)**, **(b)** ve **(c)** tepkimelerinden hangisi ileri yönde istemli olur?

29. 1 mol benzenin, $C_6H_6(s)$, yanma eşitliğini yazınız ve yanma ürünleri **(a)** $CO_2(g)$ ve $H_2O(s)$ **(b)** $CO_2(g)$ ve $H_2O(g)$ olduğu durumlar için Ek-D deki verilerden 298 K de ΔG° değerlerini, hesaplayınız. **(a)** ve **(b)** de elde edilen değerlerin *farklı olmasını*, yanma eşitliğini yazmadan veya yanma tepkimesinin ΔG° değerini hesaplamadan nasıl tayin ederdiniz?

30. Ek-D deki molar entropileri, aşağıdaki verilerle birlikte kullanarak F_2 molekülünün bağ ayrışma enerjisini hesaplayınız.

$F_2(g) \longrightarrow 2\,F(g)$ $\Delta G^\circ = 123{,}9$ kJ

Sonucunuzu Çizelge 10.3 de verilen değer ile karşılaştırınız.

62. $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ tepkimesinin K_p değeri 448 °C de 50,0 ve 350 °C de 66,9 olarak bulunmuştur. Tepkimenin $\Delta H°$ değerini bu verilerden yararlanarak bulunuz.

63. $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$, tepkimesinde, 298 K de, $\Delta H° = +57{,}2$ kJ mol^{-1} ve $K_p = 0{,}113$ dür.
(a) 0 °C de K_p nedir?
(b) $K_p = 1{,}00$ olduğu sıcaklık nedir?

64. $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ tepkimesinin 100 °C deki K_p değerini, Ek-D deki verileri ve van't Hoff eşitliğini (19.15) kullanarak bulunuz. (*İpucu*: Önce 25 °C deki K_p değerini hesaplayınız. Tepkimenin $\Delta H°$ değeri nedir?)

65. $CO(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$, tepkimesi için
$K_p = 2{,}15 \times 10^{11}$, 200 °C de
$K_p = 4{,}56 \times 10^{8}$, 260 °C de
Bu tepkimenin $\Delta H°$ değerini van't Hoff eşitliğinden (19.15) ve Ek-D deki değerleri kullanarak hesaplayınız. Elde ettiğiniz iki değeri karşılaştırınız ve $\Delta H°$ değerinin sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayımının doğruluğunu tartışınız.

66. Cam üretiminde önemli bir madde olan sodyum karbonat, sodyum hidrojen karbonattan şu tepkimeyle elde edilir:
$2\ NaHCO_3(k) \rightleftharpoons Na_2CO_3(k) + CO_2(g) + H_2O(g)$
Bu tepkimenin K_p değeri sıcaklığa göre şöyle değişir: 30 °C de $K_p = 1{,}66 \times 10^{-5}$; 50 °C de $K_p = 3{,}90 \times 10^{-4}$; 70 °C de $K_p = 6{,}27 \times 10^{-3}$ ve 100 °C de $K_p = 2{,}31 \times 10^{-1}$ dir.
(a) Şekil 19-12 ye benzer bir grafik çiziniz ve $\Delta H°$ değerini bulunuz.
(b) $NaHCO_3(k)$ ve $Na_2CO_3(k)$ karışımı üzerindeki toplam gaz basıncının 2,00 atm olduğu sıcaklığı hesaplayınız.

Çiftlenimli Tepkimeler

67. Rutil mineralinden (TiO_2) üretilen $TiCl_4(s)$ ün indirgenmesi ile titanyum elde edilir.
(a) Ek-D deki verileri kullanarak
$TiO_2(k) + 2\ Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(s) + O_2(g)$
tepkimesi için 298 K de $\Delta G°$ ni hesaplayınız.
(b) Tepkenler ve ürünlerin standart hallerinde olduğu durumda **(a)** daki tepkime
$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$
tepkimesi ile eşleştiğinde 298 K de $TiO_2(k)$ bileşiğinin $TiCl_4(s)$ bileşiğine dönüşmesinin istemli olduğunu gösteriniz.

68. Aşağıda, bazı metal oksitlerin 1000 K de standart oluşum Gibbs enerjileri, ($\Delta G°_{ol}$), verilmiştir. NiO, –115 kJ; MnO, –280 kJ; TiO_2, –630 kJ. 1000 K de CO in standart oluşum Gibbs enerjisi mol başına –250 kJ dür. Çiftlenimli tepkimelerde anlatılan yöntemi (sayfa 851) kullanarak bu metal oksitlerin hangilerinin 1000 K sıcaklıkta, tepken ve ürünlerin hepsinin standart hallerinde olduğu durumda karbonla istemli bir tepkime ile metale indirgenebileceğini belirleyiniz.

69. Biyolojik tepkimelerde amino asitlerin fosforlanması önemli bir basamaktır. Aşağıda verilen iki tepkime göz önüne alındığında, argininin ATP ile fosforlanması istemli midir?
$ATP + H_2O \longrightarrow ADP + P \quad \Delta G°' = -31{,}5$ kJ mol^{-1}
$Arginin + P \longrightarrow fosforarginin + H_2O$
$\Delta G°' = 33{,}2$ kJ mol^{-1}

70. Glutamik asitten glutamin sentezi
$Glu^- + NH^+_4 \longrightarrow Gln + H_2O$
tepkimesiyle verilmektedir. Bu tepkimenin Gibbs enerjisi pH = 7 ve $T = 310$ K de $\Delta G°' = 14{,}8$ kJ mol^{-1} dür. Bu tepkime ATP nin hidroliz tepkimesi ile eşleştiğinde istemli bir tepkime oluşturur mu?
$ATP + H_2O \longrightarrow ADP + P$
$\Delta G°' = -31{,}5$ kJ mol^{-1}

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

71. Ek-D den yararlanarak, **(a)** cıvanın normal kaynama noktasını ve **(b)** 25 °C de cıvanın buhar basıncını bulunuz.

72. 100 °C de suyun buharlaşmasında $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(g)$, $H_2O(s)$ standart halinde ve $H_2O(g)$ ın kısmi basıncı 2,0 atm olduğunda, verilen buharlaşma tepkimesi için aşağıdakilerin hangisi doğrudur?
(a) $\Delta G° = 0$, **(b)** $\Delta G = 0$, **(c)** $\Delta G° > 0$, **(d)** $\Delta G > 0$. Açıklayınız.

73. 298 K de 1,00 mol BrCl(g) 10,0 L lik bir kaba konuyor ve $BrCl(g) \rightleftharpoons 1/2\ Br_2(g) + 1/2\ Cl_2(g)$ dengesinin kurulduğu görülüyor. Her üç gazın denge miktarlarını hesaplayınız [*İpucu*: Ek-D deki gerekli verileri kullanınız.]

74. $I_2(g)$ un önemli ölçüde, örneğin 1 atm toplam basınçta % 50 sinin I(g) atomuna ayrışacağı sıcaklığı, Ek-D den ve bu bölüm içinde verilen bilgilerden yararlanarak hesaplayınız.

75. Aşağıdaki çizelgede üç metal oksidin 25 °C deki oluşum entalpileri ve oluşum Gibbs enerjileri verilmektedir:

	$\Delta H°_{ol}$, kJ mol^{-1}	$\Delta G°_{ol}$, kJ mol^{-1}
PbO(kırmızı)	−219,0	−188,9
Ag_2O	−31,05	−11,20
ZnO	−348,3	−318,3

(a) Bu oksitlerden hangisi serbest metale ve $O_2(g)$ molekülüne en kolay bozunur?
(b) En kolay bozunan oksit hangi sıcaklığa ısıtılmalıdır ki, oluşan $O_2(g)$ in basıncı 1,00 atm olsun?

76. 298 K de HgI_2 ün katı haldeki iki şekli için veriler aşağıdadır.

	ΔH°_{ol}, kJ mol^{-1}	ΔG°_{ol}, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}
HgI_2(kırmızı)	−105,4	−101,7	180
HgI_2(sarı)	−102,9	(?)	(?)

Soru işareti ile belirtilen değerleri bulunuz. 25 °C deki HgI_2 (kırmızı) ⟶ HgI_2(sarı) geçişinin ΔH° ve ΔS° in 25 °C deki değerlerinin, denge sıcaklığı olan 127 °C daki değerlerle aynı olduğunu kabul ediniz.

77. Azot oksitleri azotun yüksek sıcaklıkta yakılmasıyla elde edilirler. Buradaki asıl tepkime $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$ dir. Yaklaşık olarak hangi sıcaklıkta $N_2(g)$ ve $O_2(g)$ in *eşit mol sayılarındaki* karışımının % 1,0 i NO(g) bileşiğine dönüşür? [*İpucu*: Ek-D deki verileri kullanınız.]

78. Aşağıdaki verileri kullanarak, $Sr(IO_3)_2$ ın sudaki doygun çözeltisinin molaritesini yaklaşık olarak bulunuz.

	ΔH°_{ol}, kJ mol^{-1}	ΔG°_{ol}, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}
$Sr(IO_3)_2$(k)	−1019,2	−855,1	234
Sr^{2+}(suda)	−545,8	−599,5	−32,6
IO_3^-(suda)	−221,3	−128,0	118,4

79. Aşağıdaki verilerle birlikte kitaptaki diğer verileride kullanarak,

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O(k) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O(k) + 2\ H_2O(g)$$

tepkimesinde, iki katı bileşik üzerindeki denge buhar basıncının 75 Torr olduğu sıcaklığı bulunuz.

	ΔH°_{ol}, kJ mol^{-1}	ΔG°_{ol}, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}
$CuSO_4 \cdot 3\ H_2O$(k)	−1684,3	−1400,0	221,3
$CuSO_4 \cdot H_2O$(k)	−1085,8	−918,1	146,0

80. $CaCO_3$(k) bileşiğinin 25 °C deki bozunması şöyledir: $CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$

$$\Delta G^\circ = +131\ kJ\ mol^{-1}$$

Saf $CaCO_3$(k) örneğinin bir kaba konulduğunu ve kaptaki basıncın yüksek bir vakum sistemi ile 10^{-9}mm Hg ya düşürüldüğünü varsayınız.

(a) 25 °C de $CaCO_3$(k) ın bozunmasıyla oluşan CO_2(g), 25 °C de vakum sisteminde tayin edilebilir mi?

(b) P_{CO_2} basıncını sıcaklığın fonksiyonu olarak belirleyebilmek için başka hangi bilgilere gerek duyarsınız?

(c) CO_2(g) in bu vakum sisteminde tayin edilebilir miktarda oluşabilmesi için $CaCO_3$(k) ın ısıtılması gereken en düşük sıcaklığı, Ek-D deki verilerden yararlanarak bulunuz.

81. 1,50 L lik bir kaba konulmuş olan 0,100 mol PCl_5(g), dengeye gelene kadar 227 °C sıcaklıkta tutulmuştur. Bu durumda kaptaki gazların toplam basıncı nedir?

$$PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

[*İpucu*: Ek-D deki verileri kullanınız ve bu bölümde verilen bağıntılardan yararlanınız.]

82. Alıştırma 66'daki verileri kullanarak aşağıdaki tepkime için, 298 K de ΔS° değerini bulunuz.

$$2\ NaHCO_3(k) \longrightarrow Na_2CO_3(k) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

83. Sikloheksanın, (C_6H_{12}), normal kaynama noktası, 80,7 °C dir. Sikloheksan buhar basıncının 100,0 mmHg olduğu sıcaklığı bulunuz.

84. *Termodinamik kararlılık* ΔG°_{ol} değerinin işaretine bağlıdır. ΔG°_{ol} eksi ise, bileşik elementlerine bozunma açısından kararlıdır. Ek-D deki verileri kullanarak Ag_2O(k) nın **(a)** 25 °C ve **(b)** 200 °C de termodinamik olarak kararlı olup olmadığını belirleyiniz.

85. 0 °C de buzun yoğunluğu 0,917 g mL^{-1} ve mutlak entropisi 37,95 J mol^{-1} K^{-1} dir. Bu sıcaklıkta, sıvı suyun yoğunluğu 1,000 g mL^{-1}, mutlak entropisi 59,94 J mol^{-1} K^{-1} dir. Bu değerlerin verildiği basınç 1 bardır. Normal erime noktasında iki mol buzun erimesi sırasında ΔG, ΔG°, ΔS° ve ΔH° değerlerini hesaplayınız.

86. Zehirli fosgen gazı şöyle bozunur: $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$. Bu tepkimenin 99,8 °C deki K_p değeri $6,7 \times 10^{-9}$, 395 °C deki K_p değeri $4,44 \times 10^{-2}$ dir. Toplam gaz basıncı 1,00 atm basınca ayarlandığında $COCl_2$ in hangi sıcaklıkta % 15 i bozunur?

87. Ek-D den yararlanarak, 100 °C de AgBr(k) ün sudaki çözünürlüğünü mg/L biriminde bulunuz.

88. Katı hidrazinin erime noktası olan 1,53 °C deki standart molar entropisi 67,15 J mol^{-1} K^{-1}, erime entalpisi 12,66 kJ mol^{-1} dür. N_2H_4(s) için 1,53 °C ile 298,15 K sıcaklık aralığında, sabit basınçtaki molar ısı kapasitesi $C_p = 97{,}78 + 0{,}0586\ (T - 280)$ bağıntısı ile verilmektedir. N_2H_4(s) nin 298,15 K deki standart molar entropisini hesaplayınız. [*İpucu*: bir maddenin sıcaklığında sonsuz küçük değişme oluşturmak için gerekli ısı, $dq_{ter} = C_p dT$ dir.]

89. 298,15 K de gaz halindeki benzenin standart molar entropisini, yani $S^\circ[C_6H_6(g, 1\ atm)]$ değerini, aşağıdaki verileri kullanarak bulunuz. Erime noktası 5,53 °C de, C_6H_6(s, 1 atm) için S°, 128,82 J mol^{-1} K^{-1} dir. Erime entalpisi 9,866 kJ mol^{-1} dir. Sıvı benzenin erime noktası ile 298,15 K aralığındaki ortalama ısı kapasitesi 134,0 J K^{-1} mol^{-1} dür. 298,15 K de C_6H_6(s) nın buharlaşma entalpisi 33,85 kJ mol^{-1} dür ve buharlaşması sırasında 95,13 Torr basınçta C_6H_6(g) oluşur. Bu buharın yoğunlaşmadan ideal gaz gibi davranarak 1 atm basınca sıkıştırılabileceğini düşününüz. $S^\circ[C_6H_6(g, 1\ atm)]$ değerini hesaplayınız. [*İpucu*: Alıştırma 88 ve şu verilenleri dikkate alınız: Sonsuz küçüklükteki miktarlar için $dS = dq/dT$; ideal gazın sıkıştırılması için, $dq = -dw$; ve basınç-hacim işi için, $dw = -PdV$ dir.]

90. Sayfa 822 de *hal* ve *mikrohaller* anlatılmıştır. Enerjileri $\varepsilon = 0$, 1, 2 ve 3 enerji birimi olan dört halli (enerji seviyeli) ve A,B ve C şeklinde tanımlanan üç parçacıklı bir sistemi göz önüne alınız. Sistemin toplam enerjisi 3 enerji birimi ise kaç mikrohal tanımlanabilir?

91. Sayfa 830 daki Şekil 19-7 de, kloroformun standart molar entropisinin sıcaklığa bağlılığının grafiği çizilmiştir. (a) Gazların molar entropisinin eğiminin sıvıların molar entropi eğiminden de daha büyük olduğunu göz önüne alarak, ka-

106. 1 atm de $I_2(k) \longrightarrow I_2(s)$ dönüşümü için Şekil 19-9 daki gibi bir grafik çizilseydi,

(a) Şekil 12-27 yi göz önüne alarak, iki çizginin kesişeceği sıcaklığı belirleyiniz.

(b) Bu sıcaklıkta $\Delta G°$ nin değeri ne olacaktı? Açıklayınız.

107. *Detaylı hesaplamalar yapmaksızın* aşağıdaki tepkimelerin 298 K de önemli oranda gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirtiniz.

(a) Dioksijenin ozona dönüşmesi

$$3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ O_3(g)$$

(b) N_2O_4 nin NO_2 e ayrışması:

$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

(c) BrCl oluşması:

$$Br_2(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ BrCl(g)$$

108. Aşağıda verilenlerin kısaca nedenlerini açıklayınız:

(a) Bir sistemdeki entropi değişimi her zaman istemli değişim için uygun bir ölçüt değildir;

(b) Tepkime koşulları sıklıkla standart olmayan koşullar olmasına rağmen, istemli değişme problemleriyle ilgilenildiğinde $\Delta G°$ çok önemlidir.

109. 298 K de siklopentanın (C_5H_{10}) standart oluşum entalpileri elkitaplarında aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$\Delta H°_{ol}\ [C_5H_{10}\ (s)] = -105{,}9$ kJ/mol ve $\Delta H°_{ol}\ [C_5H_{10}\ (g)] = -77{,}2$ kJ/mol.

(a) Siklopentanın normal kaynama noktasını hesaplayınız.

(b) Siklopentanın 298 K de buharlaşmasına ait $\Delta G°$ değerini hesaplayınız.

(c) 298 K de $\Delta G°$ nin işaretinin anlamını yorumlayınız.

110. 298 K sıcaklıkta oluşan $NH_4NO_3(k) \longrightarrow N_2O(g) + 2\ H_2O(s)$ tepkimesi verilmektedir.

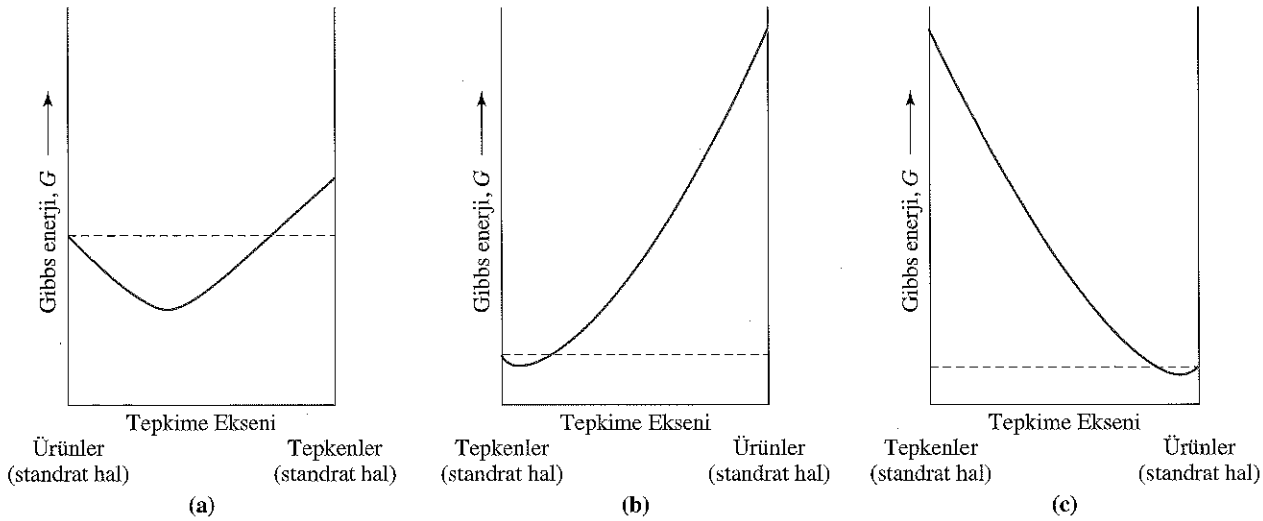
(a) İleri yöndeki tepkime endotermik mi ya da ekzotermik midir?

(b) 298 K deki $\Delta G°$ değeri nedir?

(c) 298 K de K değeri nedir?

(d) verilen tepkime 298 K nin üstünde, 298 K nin altında, bu sıcaklığın hem altında hem de üstünde istemli oluşma eğilimi gösterir mi?

111. Aşağıdaki grafiklerden hangisi 1'e yakın denge sabitini gösterir.



112. Oda sıcaklığı ve normal atmosfer basıncında katı karbondioksitin sıvı karbondioksite geçişi için, evrenin entropisi pozitifmi, negatifmi yoksa sıfırmı olur?

Elektrot Potansiyelleri ve Elektrot Potansiyellerinin Ölçümü

20



Hidrojen-oksijen yakıt hücreleriyle donatılmış bir otobüs. Yakıt hücrelerinin kullanılması şehir hava kirliliğini önemli ölçüde azaltabilir. Kimyasal enerjinin elektirik enerjisine dönüştürülmesi bu bölümün ana konularından biridir.

İÇİNDEKİLER

20-1 Standart Elektrot Potansiyelleri
20-2 Standart Elektrot Potansiyelleri
20-3 $E_{hücre}$, ΔG, ve K_d
20-4 $E_{hücre}$ Değerinin Derişime Bağlılığı
20-5 Bataryalar: Kimyasal Tepkimelerden Elekrik Üretimi
20-6 Korozyon: İstenmeyen Volta Hücreleri
20-7 Elektroliz: İstemsiz Kimyasal Tepkimelerin Gerçekleştirilmesi
20-8 Endüstriyel Elektroliz İşlemleri

Benzinle çalışan normal bir otomobil, kimyasal enerjiyi kinetik enerjiye (hareket enerjisine) sadece yaklaşık % 25 verimle çevirir. Elektrikle çalışan bir otomobil ise yaklaşık üç kat daha verimlidir. Ne yazık ki, otomobil teknolojisi gelişmeye başlandığı sıralarda kimyasal enerjiyi elektriğe dönüştüren sistemler, henüz gerçek verimde çalışmıyorlardı. Hem bu teknoloji eksikliği, hem de yüksek nitelikli benzinin düşük bir fiyatla elde edilebilmesi, içten yanmalı otomobillerin egemenliği ile sonuçlandı. Ancak, uzun dönemdeki enerji gereksinimi ve çevre kirliliği kaygısı, günümüzde, elekrikle çalışan otomobillere ilgiyi yeniden gündeme getirmiştir.

Bu bölümde kimyasal tepkimelerin elektrik üretiminde nasıl kullanılabildiğini ve elektriğin nasıl kimyasal tepkimelere neden olabildiğini göreceğiz. Elektrokimya, metallerin saflaştırılması ve korozyon kontrolünden önemli kimyasal maddelerin üretilmesine, elektrik güç kaynağı olan bataryalardan yakıt hücrelerine kadar geniş bir alanda uygulama alanı bulmuştur. Aynı zamanda, elektokimyanın teorik uygulamaları da önemlidir. Çünkü elektrik, bir elektrik yükü akışı içerdiğinden, kimya ile elektrik arasındaki ilişkiyi incelememize ve elektronların aktarıldığı *yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin* içyüzünü kavramamıza yardımcı olur.

20-1 Elektrot Potansiyelleri ve Elektrot Potansiyellerinin Ölçümü

Bölüm 19' da istemli değişimler (kendiliğinden olan) için belirtilen ölçütler çöktürme, asit-baz ve yükseltgenme-indirgenme (redoks) gibi her tür tepkimeye uygulanabilir. Bununla birlikte, redoks tepkimeleri için faydalı olan bir ölçüt daha türetebiliriz.

Şekil 20-1, Cu(k) ile Ag^+(suda) arasında bir redoks tepkimesinin meydana geldiğini, ancak Cu(k) ile Zn^{2+}(suda) arasında böyle bir tepkimenin meydana gelmediğini göstermektedir. Çinko iyonları bakır yüzeyinde çinko atomlarına indirgenmezken, gümüş iyonlarının bakır yüzeyinde gümüş atomlarına indirgendiğini görebiliriz. Buna göre Ag^+ iyonlarının Zn^{2+}iyonlarından daha kolay indirgendiğini söyleyebiliriz. Bu kesimde, indirgenme eğilimleriyle ilgili bir özellik olan, *elektrot potansiyeline* giriş yapacağız.

▶ Bazen *elektrot* terimi tüm yarı-hücre düzeneği için kullanılır.

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan metal çubuğa, M, **elektrot** denir. Elektrot ile aynı metal iyonlarını, M^{n+}, içeren bir çözeltiye daldırılmış olan elektrot, bir **yarı-hücre** oluşturur. Elektrotdaki metal atomlarıyla çözeltideki metal iyonları arasında iki tür etkileşim olabilir (Şekil 20-2).

1. Çözeltideki bir metal iyonu, M^{n+}, elektrota çarpar ve elektrottan n elektron alarak bir metal atomuna, M, dönüşebilir. *Bu durumda iyon indirgenir.*
2. Elektrot yüzeyindeki bir metal (M), atomu, n elektron kaybedebilir ve M^{n+} iyonu olarak çözeltiye geçebilir. *Bu durumda metal atomu yükseltgenir.*

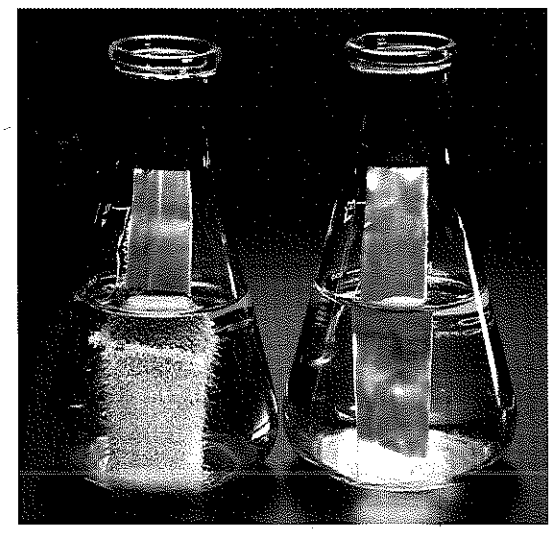
Metal ile çözelti arasında hemen kurulan dengeyi aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$M(k) \underset{\text{indirgenme}}{\overset{\text{yükseltgenme}}{\rightleftharpoons}} M^{n+}(\text{suda}) + ne^- \qquad \textbf{(20.1)}$$

UNUTMAYINIZ

M^{n+}(suda) ve ne^-eşitliğin sağ tarafında birlikte görülmelerine karşın, sadece M^{n+} iyonu çözeltiye geçer. Elektronlar elektrot üzerinde, M(k), kalır. Sulu çözeltide serbest elektronlar asla bulunmaz.

Ancak bu denge neticesinde elektrotta ya da çözeltide meydana gelen herhangi bir değişim ölçülemeyecek kadar çok küçük olduğundan, ölçümlerimiz *iki farklı* yarı-hücrenin birleşmesini temel almalıdır. Özellikle, bir yarı-hücrenin elektrodundan diğer yarı-hücrenin elektroduna elektronların akış eğilimini ölçebilmeliyiz. Elektrotlar, üzerlerinde yükseltgenme veya indirgenmenin oluşmasına göre sınıflandırılırlar. Yükseltgenmenin oluştuğu elektrota **anot**, indirgenmenin oluştuğu elektrota ise **katot** denir.



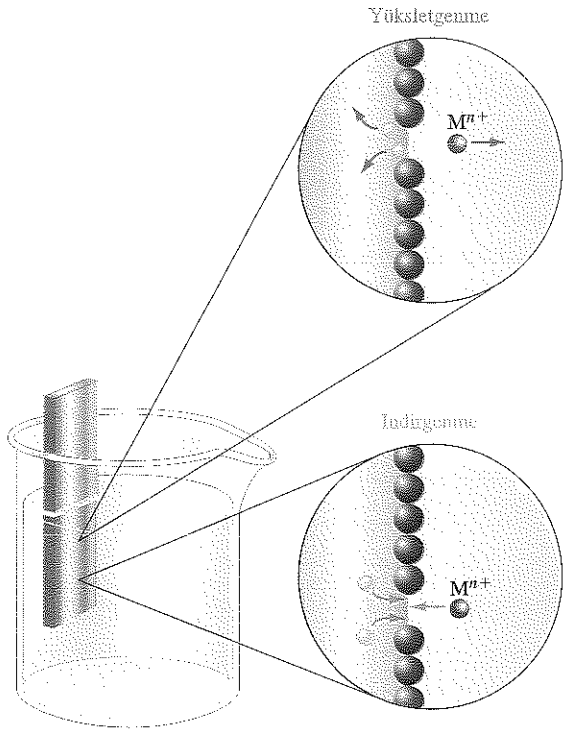
(a) (b)

▶ ŞEKİL 20-1
Bakır varlığında Ag^+(suda) ve Zn^{2+}(suda)'nın davranışı
(a) Renksiz $AgNO_3$(suda)'deki gümüş iyonları ile bakır metali yer değiştirerek, gümüş metalinin oluşmasını sağlar ve bakır çözeltiye Cu^{2+}(suda) halinde geçerek mavi olmasını sağlar.

$$Cu(k) + 2\,Ag^+(\text{suda}) \longrightarrow Cu^{2+}(\text{suda}) + 2\,Ag(k)$$

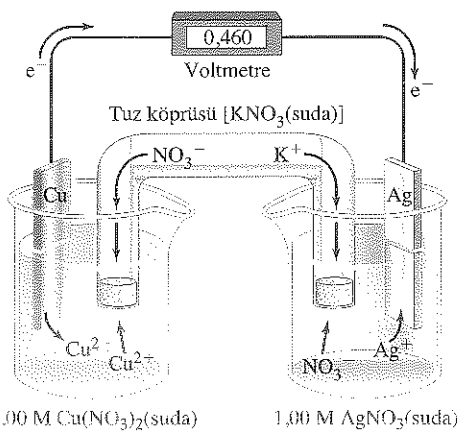
(b) Cu(k), $Zn(NO_3)_2$(suda) dan gelen renksiz Zn^{2+} ile yer değiştirmez.

$$Cu(k) + Zn^{2+}(\text{suda}) \longrightarrow \text{tepkime vermez.}$$



◀ ŞEKİL 20-2
Bir elektrokimyasal yarı-hücre
Bir metal elektrodun, M, kendi iyonlarını içeren (M^{n+}) bir sulu çözeltiye kısmen daldırılmasıyla bir yarı hücre oluşur.(Çözeltideki elektriksel nötürlüğü sağlamak için gerekli olan anyonlar gösterilmemiştir.) Burada gösterilen yarı-hücre su ile tepkimeye girmeyen metaller için geçerlidir.

Şekil 20-3 iki yarı-hücrenin birleşmesini göstermektedir. Yarı-hücrelerin birinde Cu elektrot ile temasta olan Cu^{2+}(suda), diğerinde ise Ag elektrot ile temasta olan Ag^{+}(suda) olup bu iki yarı-hücre birbiri ile bağlantılıdır. Bu iki elektrot tellerle bir elektrik ölçere, *yani voltmetreye* bağlanmıştır. Elektrik devresinin tamamlanması için iki çözeltinin de elektriksel olarak birbirine bağlanması gerekir. Ancak, elektrik yükleri çözeltiden çözeltiye *iyonlar* yoluyla taşındığından çözeltilerin bağlantısında tel kullanılmaz. Çözeltiler ya bir gözenekli engelle doğrudan temasta olmalı veya **tuz köprüsü** denilen bir U tüpündeki üçüncü bir çözeltiyle birleştirilmelidirler. İki yarı-hücrenin uygun şekilde bağlanmış birleşimine **elektrokimyasal hücre** denir.



▲ ŞEKİL 20-3
Bir elektrokimyasal hücrenin elektromotor kuvvetinin ölçülmesi
Bir elektrokimyasal hücre, elektrotları bir tel ile ve çözeltileri bir tuz köprüsüyle birleştirilmiş iki yarı-hücreden oluşur.(Tuz köprüsünün uçları sıvının akışını engelleyen, ancak iyon göçüne izin veren gözenekli bir malzeme ile tıkanmıştır.) Elektronlar yükseltgenmenin oluştuğu (anot) Cu elektrottan, indirgenmenin oluştuğu (katot) Ag elektroda doğru akarlar. Duyarlı ölçümler için, hücreden çekilen elektrik akımı miktarı, özel olarak tasarlanmış bir voltmetre veya potansiyometre yardımıyla çok küçük tutulmalıdır.

◀ Anyonlar anoda, katyonlar katoda doğru göçederler.

Şimdi, Şekil 20-3 deki elektrokimyasal hücrede meydana gelen değişiklikleri düşünelim: Okların gösterdiği gibi, Cu atomları elektronları anotta bırakırlar ve $Cu(NO_3)_2$(suda) ortamına Cu^{2+}(suda) iyonları halinde geçerler. Cu atomlarının kaybettiği elektronlar dış devredeki telden ve voltmetreden geçerek katoda ulaşırlar. Katotta elektronlar $AgNO_3$(suda) çözeltisindeki Ag^+ iyonları tarafından alınır ve gümüş iyonları indirgenerek metalik gümüş oluşur. Eş zamanlı olarak, tuz köprüsündeki anyonlar (NO_3^-), fazla Cu^{2+} iyonlarından kaynaklanan pozitif yük fazlalığını dengelemek için bakır yarı-hücresine doğru göç ederken, fazla NO_3^- iyonlarından kaynaklanan negatif yük fazlalığını dengelemek içinde tuz köprüsündeki katyonlar (K^+) gümüş yarı-hücresine yönelirler. Cu^{2+} oluşturmak için herbir bakır atomu iki elektron kaybeder. Ag(k) oluşturmak için ise herbir Ag^+ iyonunun bir elektrona ihtiyacı olduğundan, oluşan herbir Cu^{2+} için iki tane gümüş atomu oluşur. Elektrokimyasal hücre kendiliğinden elektrik akımı oluştururken, meydana gelen net tepkime aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned} &\textit{Yükseltgenme:} && Cu(k) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2\,e^- \\ &\textit{İndirgenme:} && 2\,\{Ag^+(suda) + e^- \longrightarrow Ag(k)\} \\ &\textit{Net tepkime:} && Cu(k) + 2\,Ag^+(suda) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2\,Ag(k) \end{aligned} \quad \textbf{(20.2)}$$

UNUTMAYINIZ

Elektrokimyasal hücrede oluşan net tepkimenin, Şekil 20-1a'da gösterilen Cu(k) metalinin doğrudan Ag^+(suda)'ya daldırılmasıyla oluşan tepkimeyle aynı olduğuna dikkat ediniz.

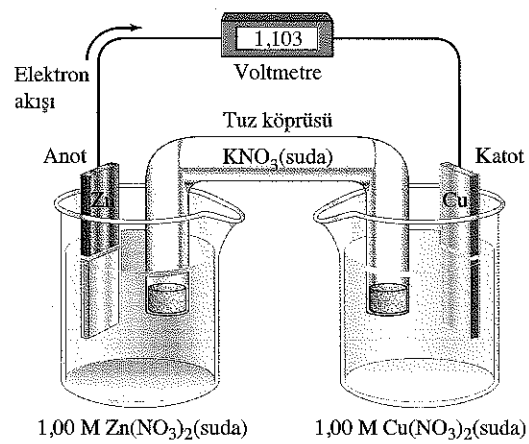
Voltmetre üzerinde okunan değer (0,460 V) anlamlıdır. Bu değer **hücre gerilimi** veya iki yarı-hücre arasındaki **potansiyel farkıdır**. Hücre gerilimi nin birimi **volt (V)**, yani yük başına enerjidir. Bu nedenle, bir voltluk potansiyel farkı, bir elektirik devresinden geçen bir kulonluk her yük için bir joule enerjiyi ifade eder: 1 V = 1J / C. Gerilimi veya potansiyel farkını, elektronları sürükleyici güç olarak da düşünebiliriz. Daha büyük gerilim, daha büyük sürükleyici güçtür. Suyun yüksekten daha düşük bir düzeye akması bu durumu andırır. Suyun akışında düzeyler arasındaki fark büyüdükçe suyun oluşturduğu güç daha büyük olur. Hücre gerilimine **elektromotor kuvveti (emk)** veya **hücre potansiyeli' de** denir ve $E_{\text{hücre}}$ simgesi ile gösterilir.

▶ Zn(k) / Zn^{2+}(suda) ve Cu^{2+}(suda) / Cu(k) gibi ifadeler *çiftler* olarak adlandırılırlar ve genellikle yarı-hücreleri kısaltılmış şekilde göstermek için kullanılırlar.

Şimdi, Şekil 20-1'de sorulan soruya geri dönelim: Bakır neden çözeltideki Zn^{2+} iyonlarını indirgeyemez? Bir Zn(k) / Zn^{2+}(suda) yarı-hücresi ile Cu^{2+}(suda) / Cu(k) yarı-hücresinden oluşan bir elektrokimyasal hücrede, elektronlar *Zn*'dan *Cu* elektrota *doğru* akar. Şekil 20-4 deki elektrokimyasal hücrede kendiliğinden olan tepkime aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} &\textit{Yükseltgenme:} && Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2\,e^- \\ &\textit{İndirgenme:} && Cu^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(k) \\ &\textit{Net tepkime:} && Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + Cu(k) \end{aligned} \quad \textbf{(20.3)}$$

Tepkime (20.3) istemli bir tepkime olduğundan, Zn^{2+}(suda) iyonlarının Cu(k) ile yer değiştirmesi [(20.3) ün *tersi*] *istemli* bir tepkime *değildir*. Şekil 20-1b'de bu istemsiz tepkime gözlemini yapmıştık. Kesim 20-3 de yükseltgenme–indirgenme tepkimeleri için istemli değişimin yönünün nasıl öngörüldüğünü tartışacağız.



▶ ŞEKİL 20-4
Zn(k) + Cu^{2+}(suda) ⟶ Zn^{2+}(suda) + Cu(k) tepkimesinin oluştuğu elektrokimyasal hücre

Hücre Diyagramları ve Terimler Dizgesi

Şekil 20-3 ve Şekil 20-4 deki gibi elektrokimyasal hücrelerin kısa gösterimini çizmek yararlı olmakla birlikte, genellikle **hücre diyagramı** denen daha basit bir gösterim kullanılır. **Hücre diyagramı,** elektrokimyasal hücrenin bileşenlerini simgesel olarak gösterir. Hücre diyagramlarının yazılmasında, genel olarak kabul gören şu kurallar izlenir:

- *Yükseltgenmenin* olduğu elektrot (anot), yazılan hücre diyagramının *sol* tarafında yer alır.
- *İndirgenmenin* olduğu elektrot (katot) ise diyagramın *sağ* tarafında yer alır.
- Farklı fazların (elektrot ve çözelti gibi) arasındaki sınır *tek bir* dikey çizgi (|) ile gösterilir.
- Genellikle bir tuz köprüsü olan yarı-hücre bölmeleri arasındaki sınır *çift dikey çizgi* (||) ile gösterilir. Sulu çözeltideki türler çift dikey çizginin her iki tarafında yer alırlar. Aynı çözeltideki farklı türler birbirlerinden virgül ile ayrılırlar. IUPAC'ın tuz köprüsünün gösterilmesinde çift dikey kesik çizgi kullanılmasını önermesine karşın, henüz bu öneri kimyacılar tarafından uluslararası bir kural olarak kabul görmemiştir. Ancak biz bu kitapta tuz köprüsünü çift dikey çizgi (||) ile göstermeye devam edeceğiz.

◀ Birçok bellek cihazı "yükseltgenme/anot" ve "indirgenme/katot" şeklinde tanımlanmıştır. Belki de "yükseltgenme (oksidasyon)/anot" terimlerinin her ikisininde sesli harfle(o/a) başlaması ve "indirgenme(redüksiyon)/katot" terimlerinin her ikisininde sessiz harflerle (r/k) başlaması, basitleştirme ve hatırlama için iyi bir yoldur.

Buna göre, Şekil 20-4 ve tepkime (20.3) ile ilgili olan hücre diyagramı aşağıdaki gibi yazılır.

$$\text{anot} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Yarı-hücre}\\(\text{yükseltgenme})}}{\text{Zn(k)}|\text{Zn}^{2+}(\text{suda})} \underset{\text{tuz köprüsü}}{||} \underset{\substack{\text{yarı-hücre}\\(\text{indirgenme})}}{\text{Cu}^{2+}(\text{suda})|\text{Cu(k)}} \longleftarrow \text{katot} \qquad \underset{\text{hücre voltaji}}{E_{\text{hücre}} = 1{,}103\ \text{V}} \qquad (20.4)$$

Şekil 20-3 ve Şekil 20-4 deki elektrokimyasal hücreler istemli kimyasal tepkimelerdir ve elektrik *üretirler.* Bu tür hücreler **volta** ya da **galvani hücreleri** olarak adlandırılırlar. Kesim 20-7 de inceleyeceğimiz *elektroliz hücrelerinde* ise gerçekleştirilen olay *istemsiz olup* kimyasal değişmeyi sağlamak için elektrik enerjisi kullanılır.

UNUTMAYINIZ

Gözlemci iyonlar hücre diyagramında yer almamalarına rağmen gerçekte ortamda vardırlar. Bu iyonlar elektriksel nötürlüğü sağlamak için tuz köprüsünden çözeltiye geçerler.

ÖRNEK 20-1 Bir Redoks Tepkimesinin Hücre Diyagramı ile Gösterilişi

Aluminyum metali sulu çözeltideki çinko (II) iyonu ile yer değiştirir.

(a) Bu redoks tepkimesi için yükseltgenme ve indirgenme yarı-eşitliklerini ve net eşitliği yazınız.

(b) Bu tepkimenin yer aldığı volta hücresinin hücre diyagramını yazınız.

Analiz

"*Yer değiştirme*" teriminin anlamı aluminyumun, Al^{3+}(suda) şeklinde çözeltiye geçmesi ve Zn^{2+}(suda) iyonlarının çözeltiden çinko metali olarak ayrılmasıdır. Al metali Al^{3+} iyonuna yükseltgenir, Zn^{2+} ise Zn metaline indirgenir. Net tepkimeyi oluşturmak için, yarı eşitlikleri birleştirirken, *indirgenme eşitliğindeki elektron sayısının yükseltgenme tepkimesindeki elektron sayısına eşit olması* sağlanmalıdır. (Bu yöntem redoks tepkimelerinin denkleştirilmesinde kullanılan yarı-tepkime yöntemi olup Kesim 5-5 de incelenmiştir.) Hücre diyagramı, indirgenme tepkimesi sağ tarafa alınarak yazılabilir.

Çözüm

(a) İki yarı tepkime şunlardır

$$\textit{Yükseltgenme:} \quad \text{Al(k)} \longrightarrow \text{Al}^{3+}(\text{suda}) + 3\,\text{e}^-$$

$$\textit{İndirgenme:} \quad \text{Zn}^{2+}(\text{suda}) + 2\,\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn(k)}$$

Bu yarı tepkimeler gözden geçirildiğinde yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerindeki elektron sayılarının birbirinden farklı olduğu anlaşılır. Net tepkime yazılırken, yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerindeki elektron sayılarını eşitlemek için uygun katsayılar kullanılmalıdır.

$$\textit{Yükseltgenme:} \quad 2\,\{\text{Al(k)} \longrightarrow \text{Al}^{3+}(\text{suda}) + 3\,\text{e}^-\}$$

$$\textit{İndirgenme:} \quad 3\,\{\text{Zn}^{2+}(\text{suda}) + 2\,\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn(k)}\}$$

$$\textit{Net tepkime:} \quad 2\,\text{Al(k)} + 3\,\text{Zn}^{2+}(\text{suda}) \longrightarrow 2\,\text{Al}^{3+}(\text{suda}) + 3\,\text{Zn(k)}$$

(b) Anot yarı-hücresindeki (sol) Al(k), Al^{3+}(suda) iyonlarına yükseltgenirken ; katot yarı-hücresinde (sağ) Zn^{2+}(suda) iyonları Zn(k) ya indirgenir.

$$Al(k)|Al^{3+}(suda)||Zn^{2+}(suda)|Zn(k)$$

Değerlendirme

Redoks tepkimelerinin denkleştirilmesinde, indirgenme basamağındaki elektron sayısının yükseltgenme basamağındaki elektron sayısına eşit olması sağlanmalıdır. Bunu sağlamak için yarı tepkimelerde yer alan türlerin hepsi uygun kat sayılar ile çarpılır.

ALIŞTIRMA A: $Sc(k)\,|\,Sc^{3+}(suda)\,||\,Ag^{+}(suda)\,|\,Ag(k)$ volta hücresinde oluşan redoks tepkimesi için net eşitliği yazınız.

ALIŞTIRMA B: Aluminyum metalinin sulu çözeltideki gümüş iyonuyla yer değiştirdiği volta hücresini çiziniz. Katot, anot ve diğer hücre elemanlarını belirleyiniz. Elektronların akış yönünü belirtiniz. Bir KNO_3(suda) tuz köprüsünde katyonların ve anyonların akış yönünü de belirtiniz. Herbir elektrotta oluşan yarı-tepkimeyi, net hücre tepkimesinin denkleşmiş eşitliğini ve hücre diyagramını yazınız.

ÖRNEK ?-? Bir Hücre Diyaramından Denkleştirilmiş Redoks Tepkimesinin Yazılması

Bir elektrokimyasal hücrenin hücre diyagramı aşağıdaki gibidir.

$$Ni(k)|NiCl_2(suda)||Ce(ClO_4)_4(suda),\ Ce(ClO_4)_3(suda)\,|Pt(k)$$

Elektrotlarda oluşan yarı tepkimeleri yazınız. Net tepkimeyi denkleştiriniz.

Analiz

Hücre diyagramında önce yükseltgenen ve indirgenen türler belirlenir. Bundan sonra denkleştirilmiş yarı tepkimeler yazılır. Son olarak net tepkimeyi elde etmek için yarı tepkimeler birleştirilir. Bu örnekte inert platin elektrodun bulunduğu kısımda Ce^{4+}/Ce^{3+} çiftine ait indirgenme oluşmaktadır. Daha öncede söylendiği gibi, redoks tepkimeleri denkleştirilirken yükseltgenme basamağındaki elektron sayısının indirgenme basamağındaki elektron sayına eşit olmasının sağlanması önemlidir.

Çözüm

Seryumun indirgenme tepkimesi

$$Ce^{4+}(suda) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(suda)$$

Nikelin yükseltgenme tepkimesi

$$Ni(k) \longrightarrow Ni^{2+}(suda) + 2\,e^-$$

Bu yarı tepkimelerin içerdikleri elektron sayıları birbirine eşit değildir. Net tepkime yazılırken, uygun kat sayılar kullanılarak, yükseltgenme ve indirgenme basamaklarındaki elektron sayıları birbirine eşit yapılmalıdır.

$$\begin{aligned} &\textit{Yükseltgenme:} && Ni(k) \longrightarrow Ni^{2+}(suda) + 2\,e^- \\ &\textit{İndirgenme:} && 2\,\{Ce^{4+}(suda) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(suda)\} \\ &\textit{Net tepkime:} && Ni(k) + 2\,Ce^{4+}(suda) \longrightarrow Ni^{2+}(suda) + 2\,Ce^{3+}(suda) \end{aligned}$$

Değerlendirme

Herbir yarı tepkimenin yük ve kütleye göre denkleştirilmesinin önemli olduğunu görebiliriz.

ALIŞTIRMA A: Aşağıda hücre diyagramı verilen elektrokimyasal hücrenin

$$Sn(k)|SnCl_2(suda)||AgNO_3(suda)|Ag(k)$$

elektrotlarında oluşan yarı hücre tepkimelerini yazınız. Net hücre tepkimesini denkleştiriniz

ALIŞTIRMA B: Aşağıda hücre diyagramı verilen elektrokimyasal hücrenin

$$In(k)|In(ClO_4)_3(suda)||CdCl_2(suda)|Cd(k)$$

elektrotlarında oluşan yarı hücre tepkimelerini yazınız. Net hücre tepkimesini denleştiriniz

20-1 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Şekil 20-4'de verilen elektrokimyasal hücrede iyon göçü yönünü gösteren uygun oklar çiziniz.

20-2 Standart Elektrot Potansiyelleri

Hücre gerilimleri —elektrotlar arasındaki potansiyel farkı— en duyarlı ölçülebilen bilimsel veriler arasında yer alır. Bununla birlikte, tek bir elektrodun potansiyeli kesin bir duyarlıkla belirlenemez. Eğer bu şekilde ölçüm yaparak belirleyebilseydik, bir elektrot potansiyelinin değerini diğer elektrot potansiyelinden çıkararak, hücre gerilimini elde edebilirdik. Aslında aynı amaca, seçilen bir yarı-hücrenin elektrot potansiyelini keyfi olarak *sıfır* kabul edip diğer yarı-hücrelerin elektrot potansiyellerini bu referansla karşılaştırarak ulaşabiliriz. Yaygın olarak kabul edilen referans, elektrot ise standart hidrojen elektrodudur.

◀ Bu yöntem, standart oluşum entalpilerinin ya da Gibbs oluşum enerjilerinin keyfî olarak sıfır kabul edilmesi ilkesi ile karşılaştırılabilir.

Standart hidrojen elektrodu (SHE) Şekil 20-5 de gösterilmiştir. SHE, platin gibi soy bir metal üzerinde, çözeltide bulunan birim aktiflikteki (yani, $a_{H_3O^+} = 1$) H_3O^+ ile gaz halindeki 1 bar hidrojen gazı arasında kurulan dengeyi içermektedir. Denge tepkimesi metal yüzeyinde belirli bir potansiyel oluşturur, ancak bu potansiyel keyfi olarak *sıfır* alınır.

$$2\,H^+(a = 1) + 2\,e^- \overset{\text{Pt üzerinde}}{\rightleftharpoons} H_2(g, 1\text{ bar}) \qquad E^\circ = 0\text{ volt (V)} \qquad \textbf{(20.5)}$$

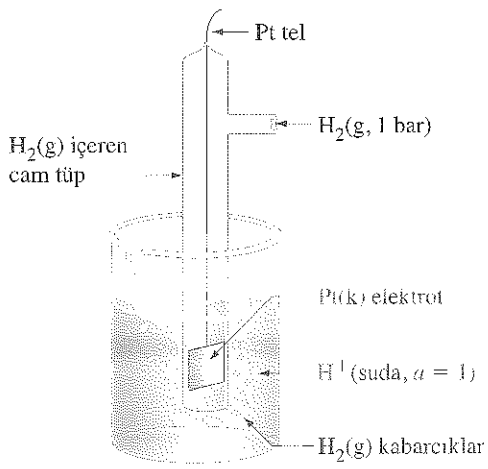
Bu yarı-hücrenin diyagramı

$$Pt|H_2(g, 1\text{ bar})|H^+(a = 1)$$

İki ayrı dik çizgi, üç ayrı fazın varolduğunu gösterir. Bu fazlar katı platin, hidrojen gazı ve sulu çözeltideki hidrojen iyonudur. Kolaylaştırmak için genellikle, H_3O^+ yerine H^+ yazıp $[H^+] = 1$ M için yaklaşık birim aktivite ($a = 1$) alırız. Aynı şekilde, 1 bar basıncı 1 atm olarak alabiliriz.

◀ Bu bölümde bar ve atm birimlerini birbirinin yerine kullanacağız. Çünkü günümüzde standart basınç 1 bar olarak tanımlandığı halde, en yetkili otoriteler tarafından kapsamlı olarak verilen E° çizelgeleri 1 atm'e göre hazırlanmıştır. İyi ki 1 bar ile 1 atm arasındaki fark çok küçüktür. Bundan dolayı eski ya da yeni standarda göre hazırlanan çizelgelerdeki E° değerleri arasında önemli bir fark bulunmamaktadır.

Uluslararası kabule göre, **standart elektrot potansiyeli, E°,** elektrotta meydana gelen *indirgenme* eğilimini ölçer. Bu tanıma göre sulu çözeltide bulunan iyonik türler daima birim aktiflikte (yaklaşık 1 M), gazlar ise da-



▲ ŞEKİL 20-5
Standart hidrojen elektrodu (SHE)
Hidrojen oda sıcaklığında gaz halinde bulunduğundan, hidrojenden elektrot oluşturulamaz. Standart hidrojen elektrot, 1 M H^+(suda) içeren çözeltiye daldırılan bir platin parçası ile platinin yüzeyinden geçen hidrojen akımından oluşur. Platin tepkimeye girmeyip, H_3O(suda)$^+$ iyonunun H_2(g) gazına indirgenmesi ve bunun tersi olan yükseltgenme yarı-tepkimesi için bir yüzey oluşturur.

ima 1 bar (yaklaşık 1 atm) basınçta olmalıdır. $E°$ değeri ölçülecek madde bir metal değilse, potansiyel ölçümü platin gibi soy bir metal elektrot kullanılarak yapılır.

$E°$ simgesinin indirgenmeye ait olduğunu vurgulamak için, (20.6) yarı-tepkimesinde belirtildiği gibi, indirgenme çifti $E°$ simgesinin alt indisi olarak yazılır. İndirgenen madde bölü işaretinin(/) sol tarafına, ana indirgenme ürünü ise işaretin sağ tarafına yazılır.

$$Cu^{2+}(1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(k) \qquad E°_{Cu^{2+}/Cu} = ? \tag{20.6}$$

20.6 yarı-tepkimesinin standart elektrot potansiyeli ($E°$) değerini belirlemek için, bu yarı-hücre bir standart hidrojen elektrodu (SHE) ile karşılaştırılır. Bu karşılaştırma da SHE daima hücre diyagramının *solundaki* elektrot yani anot olarak alınır. Karşılaştırılan elektrot ise hücre diyagramının *sağındaki* elektrot (katot) dur. Elektronların H_2 den Cu elektroda aktığı aşağıdaki hücrede ölçülen potansiyel farkı 0,340 V dur.

$$\underset{\text{anot}}{Pt|H_2(g, 1\ atm)|H^+(1\ M)}\|\underset{\text{katot}}{Cu^{2+}(1\ M)|Cu(k)} \qquad E°_{hücre} = 0{,}340\ V \tag{20.7}$$

Standart hücre potansiyeli, ($E°_{hücre}$) iki *standart* elektrottan oluşan bir hücrenin potansiyel farkı veya gerilimidir. Bu *fark* daima aşağıdaki eşitlikte bulunur.

$$E°_{hücre} = \underset{\text{(katot)}}{E°(\text{sağ})} - \underset{\text{(anot)}}{E°(\text{sol})}$$

Yukarıdaki eşitlik 20.7 deki hücre diyagramına uygulandığında,

$$E°_{hücre} = E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{H^+/H_2} = 0{,}340\ V$$
$$= E°_{Cu^{2+}/Cu} - 0\ V = 0{,}340\ V$$
$$E°_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340\ V \text{ bulunur.}$$

Buna göre, standart *indirgenme* yarı-tepkimesi şöyledir:

$$Cu^{2+}(1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(k) \qquad E°_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}340\ V \tag{20.8}$$

(20.7) de diyagramı verilen volta hücresinde oluşan toplam tepkimeyi aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$H_2(g, 1\ atm) + Cu^{2+}(1\ M) \longrightarrow 2\ H^+(1\ M) + Cu(k) \qquad E°_{hücre} = 0{,}340\ V \tag{20.9}$$

(20.9) hücre tepkimesi, $Cu^{2+}(1\ M)$ nın $H^+(1\ M)$ dan daha kolay indirgendiğini belirtir.

(20.7) hücre diyagramındaki standart bakır elektrodunu çıkarıp yerine standart çinko elektrodunu koyduğumuzu ve (20.7) deki aynı voltmetre bağlantılarını kullanarak standart hidrojen ve standart çinko elektrotları arasındaki potansiyel farkını ölçtüğümüzü varsayalım. Bu durumda ölçülen voltaj –0,763 V olur. Ölçülen potansiyeldeki bu negatif işaret, elektronların (20.7) deki duruma göre *zıt* yönde yani çinko elektrot*dan* hidrojen elektroda doğru aktığını belirtir. Burada, $H^+(1\ M)$, $Zn^{2+}(1\ M)$ dan daha kolay indirgenir. Bu bulgulara göre aşağıdaki diyagramda gösterildiği gibi çinko elektrot sağ tarafta yer almalıdır.

$$Pt\,|\,H_2(g,1\ atm)\,|\,H^+(1\ M)\,\|\,Zn^{2+}(1\ M)\,|\,Zn(k) \qquad E°_{hücre} = -0{,}763\ V \tag{20.10}$$

Zn^{2+}/Zn çiftinin standart elektrot potansiyelini elde etmek için,

$$E°_{hücre} = E°(\text{sağ}) - E°(\text{sol})$$
$$= E°_{Zn^{2+}/Zn} - 0\ V = -0{,}763\ V$$
$$E°_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ V$$

Buna göre çinkonun, standart *indirgenme* yarı-tepkimesi şöyledir:

$$Zn^{2+}(1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow Zn(k) \qquad E°_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ V \tag{20.11}$$

Özet olarak, standart hidrojen elektrodunun potansiyeli tam olarak sıfır alınır. Herhangi bir elektrot yarı-tepkimesinin indirgenme eğilimi, $H^+(1M)$ iyonunun $H_2(g, 1\ atm)$ gazına indirgenme eğiliminden *daha büyükse,* bu elektrodun standart indirgenme potansiyeli, $E°$, *pozitif* bir değer alır. Herhangi bir elektrot yarı-tepkimesinin indirgenme eğilimi, $H^+(1\ M)$ iyonunun $H_2(g, 1\ atm)$ gazına indirgenme eğiliminden *daha küçükse,* bu elektrodun standart indirgenme potansiyeli, $E°$, *negatiftir.* Standart bakır ve çinko elektrotlarının, standart hidrojen elektroduyla karşılaştırılması Şekil 20-6 da açıklanmıştır. Bazı çok kullanılan indirgenme yarı-tepkimeleri ile bunların 25°C deki standart indirgenme potansiyelleri bir sonraki sayfada bulunan Çizelge 20-1 de verilmiştir.

20-2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Şekil 20-6'daki hücrelerden elektrik akımı geçerken Pt, Cu ve Zn elektrotlarında olabilecek kütle değişikliklerini açıklayınız.

◀ Tepkime (20.3) sayfa 866' da verilmiştir, diyagram (20.4) sayfa 867 dedir.

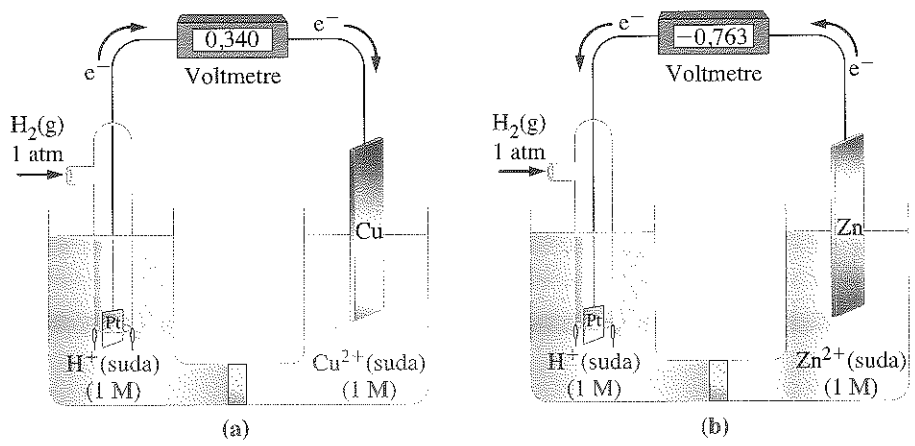
Bu bölümde standart indirgenme potansiyellerini çeşitli amaçlar için kullanacağız. İlk amacımız yarı-tepkimelerin standart elektrot potansiyellerinden ($E°$) çıkarak, redoks tepkimelerinin standart hücre potansiyellerini ($E°_{hücre}$) hesaplamak olacaktır. Aşağıda, tepkime (20.3) ve hücre diyagramı (20.4) için yapılan işlem görülmektedir. Yazılan ilk üç eşitliğin aynı durumu belirten değişik seçenekler olduğuna ve genellikle bunların tümünü yazmadığımıza dikkat ediniz.

$$\begin{aligned} E°_{hücre} &= E°(\text{sağ}) - E°(\text{sol}) \\ &= E°(\text{katot}) - E°(\text{anot}) \\ &= E°(\text{indirgenme yarı-hücresi}) - E°(\text{yükseltgenme yarı-hücresi}) \\ &= E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{Zn^{2+}/Zn} \\ &= 0{,}340\ V - (-0{,}763\ V) = 1{,}103\ V \end{aligned}$$

UNUTMAYINIZ

Bu formüldeki $E°$ değerleri, yarı-hücrede yükseltgenme ya da indirgenme olduğuna bakılmaksızın, indirgenme yarı-hücre tepkimesinin değeridir.

Örnek 20-3 de yeni bir hücre sisteminin $E°_{hücre}$ değerini hesaplayacağız. Örnek 20-4 de ise bilinmeyen $E°$ değerini belirlemek için, bilinen bir indirgenme potansiyelini ve ölçülen $E°_{hücre}$ değerini kullanacağız.



▲ ŞEKİL 20-6
Standart elektrot potansiyellerinin ölçülmesi
(a) Standart hidrojen elektrot anot, standart bakır elektrot katottur. Yarı-hücrelerin birbiriyle teması, iyonların geçişine izin veren ancak çözeltilerin karışmasını engelleyen gözenekli bir levha ile sağlanır. **(b)** Bu hücrenin bağlantıları (a) ile aynı olup çinko, bakırla yer değiştirmiştir. Elektron akımı (a)'dakinin tersi olduğundan negatif voltaj ölçülmüştür. (Çinko anottur).

▶ İndirgenme yarı tepkimeleri ve potansiyellerinin daha geniş bir listesi Ek-D de verilmiştir.

▶ *Yükseltgenlerin* yerleşimi şöyledir: En kuvvetli yükseltgenler (F_2, O_3...) çizelgenin *sol üst kısmına*, en zayıf yükseltgenler (Li^+, K^+...) çizelgenin *sol alt kısmına* yerleşmiştir. *İndirgenlerin* yerleşimi şöyledir: En kuvvetli indirgenler (Li, K...) çizelgenin *sağ alt kısmına*, en zayıf indirgenler (F^-, O_2...) çizelgenin *sağ üst kısmına* yerleşmiştir.

ÇİZELGE 20.1 25 °C'de Bazı Seçilmiş Standart (İndirgenme) Elektrot Potansiyelleri

İndirgenme Yarı-Tepkimesi	$E°$, V
Asidik Çözelti	
$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(suda)$	+2,866
$O_3(g) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(s)$	+2,075
$S_2O_8^{2-}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(suda)$	+2,01
$H_2O_2(suda) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(s)$	+1,763
$MnO_4^-(suda) + 8\,H^+(suda) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(suda) + 4\,H_2O(s)$	+1,51
$PbO_2(k) + 4\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}(suda) + 2\,H_2O(s)$	+1,455
$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(suda)$	+1,358
$Cr_2O_7^{2-}(suda) + 14\,H^+(suda) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(suda) + 7\,H_2O(s)$	+1,33
$MnO_2(k) + 4\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(suda) + 2\,H_2O(s)$	+1,23
$O_2(g) + 4\,H^+(suda) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(s)$	+1,229
$2\,IO_3^-(suda) + 12\,H^+(suda) + 10\,e^- \longrightarrow I_2(k) + 6\,H_2O(s)$	+1,20
$Br_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(suda)$	+1,065
$NO_3^-(suda) + 4\,H^+(suda) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(s)$	+0,956
$Ag^+(suda) + e^- \longrightarrow Ag(k)$	+0,800
$Fe^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(suda)$	+0,771
$O_2(g) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(suda)$	+0,695
$I_2(k) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(suda)$	+0,535
$Cu^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(k)$	+0,340
$SO_4^{2-}(suda) + 4\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(s) + SO_2(g)$	+0,17
$Sn^{4+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+}(suda)$	+0,154
$S(k) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0,14
$2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(k)$	−0,125
$Sn^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(k)$	−0,137
$Fe^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(k)$	−0,440
$Zn^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(k)$	−0,763
$Al^{3+}(suda) + 3\,e^- \longrightarrow Al(k)$	−1,676
$Mg^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(k)$	−2,356
$Na^+(suda) + e^- \longrightarrow Na(k)$	−2,713
$Ca^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Ca(k)$	−2,84
$K^+(suda) + e^- \longrightarrow K(k)$	−2,924
$Li^+(suda) + e^- \longrightarrow Li(k)$	−3,040
Bazik Çözelti	
$O_3(g) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + 2\,OH^-(suda)$	+1,246
$OCl^-(suda) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow Cl^-(suda) + 2\,OH^-(suda)$	+0,890
$O_2(g) + 2\,H_2O(s) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(suda)$	+0,401
$2\,H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(suda)$	−0,828

ÖRNEK 20-3 Bir Tepkimede $E°$ Değerlerini Biraraya Getirerek $E°_{hücre}$ Değerinin Bulunması

Elektrikli taşıtlarda kullanılabilmesi için üzerinde yoğun olarak çalışılan yeni bir hücre sistemi çinko-klor pilidir. Bu hücrede elektrik üreten net tepkime $Zn(k) + Cl_2(g) \longrightarrow ZnCl_2(suda)$ dır. Bu volta pilinin $E°_{hücre}$ değeri nedir?

Analiz

İlk olarak yükseltgenen ve indirgenen türler belirlendikten sonra Çizelge 20.1 ya da Ek D de verilen anot ve katot standart indirgenme potansiyelleri bulunarak $E°_{hücre}$ hesaplanır.

Çözüm

Çinkonun değerliği 0 dan +2 ye değiştiğinden çinko yükseltgenir. Buna göre klor indirgenir. Aşağıda verilen yarı-tepkimeler birleştirilerek net tepkime (20.12) elde edilir.

$$\textit{İndirgenme:} \quad Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2\,e^-$$

$$\textit{Yükseltgenme:} \quad Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(suda)$$

$$\textit{Net tepkime:} \quad Zn(k) + Cl_2(g) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2\,Cl^-(suda) \qquad (20.12)$$

$$E°_{hücre} = E°(\text{indirgenme yarı-hücresi}) - E°(\text{yükseltgenme yarı-hücresi})$$
$$= 1{,}358\ V - (-0{,}763\ V) = 2{,}121\ V$$

Değerlendirme

Yükseltgenen ve indirgenen türler tespit edildikten sonra, $E°_{hücre}$ hesaplanabilir.

ALIŞTIRMA A: $Cl_2(g)$ gazının $Fe^{2+}(suda)$ iyonunu $Fe^{3+}(suda)$ iyonuna yükseltgediği tepkimenin $E°_{hücre}$ değeri nedir?

$$2\,Fe^{2+}(suda) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(suda) + 2\,Cl^-(suda) \qquad E°_{hücre} = ?$$

ALIŞTIRMA B: Asidik çözeltide $MnO_4^-(suda)$ tarafından $Fe^{2+}(suda)$ iyonunu $Fe^{3+}(suda)$ iyonuna yükseltgenmesi ile ilgili redoks tepkimesinin $E°_{hücre}$ değerini, Çizelge 20-1 deki verileri kullanarak hesaplayınız.

ÖRNEK 20-4 $E°_{hücre}$ Ölçümünden Bilinmeyen Bir $E°$ Değerinin Bulunması

Çinkonun bulunduğu her yerde az miktarda kadmiyum da bulunmaktadır. Eser miktarda olduğunda gerekli olan çinkonun aksine kadmiyum çevreyi kirletir (zehirler). Elektriksel ölçümlerle kadmiyum iyon derişimlerini belirlemek için Cd^{2+}/Cd elektrodunun standart indirgenme potansiyeli gereklidir. Bunun için aşağıdaki volta pilinin voltajı ölçülmüş ve $E°_{hücre}$ =0,743 V bulunmuştur.

$$Cd(k)\,|\,Cd^{2+}(1\ M)\,||\,Cu^{2+}(1\ M)\,|\,Cu(k) \qquad E°_{hücre} = 0{,}743\ V$$

Buna göre, Cd^{2+}/Cd elektrodunun standart indirgenme potansiyeli nedir?

Analiz

Yarı-hücrelerden bir tanesinin potansiyelini ve net redoks tepkimesinin $E°_{hücre}$ değerini biliyoruz. Bilinmeyen standart indirgenme potansiyelini, $(E°_{Cd^{2+}/Cd})$ değerini bulabiliriz.

Çözüm

$$E°_{hücre} = E°(\text{sağ}) - E°(\text{sol})$$
$$0{,}743\ V = E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{Cd^{2+}/Cd}$$
$$= 0{,}340\ V - E°_{Cd^{2+}/Cd}$$
$$E°_{Cd^{2+}/Cd} = 0{,}340 - 0{,}743 = -0{,}403\ V$$

Değerlendirme

Çizelge 20.1 deki verilere göre Cd(k), Sn(k) dan daha kuvvetli ancak Fe(k) dan daha zayıf bir indirgendir. $Cd^{2+}(suda)$ ise $Sn^{2+}(suda)$ dan daha zayıf yükseltgendir.

ALIŞTIRMA A: Asidik ortamda dikromat iyonunun okzalik asiti, $H_2C_2O_4(suda)$, yükseltgeyerek $CO_2(g)$ oluşturduğu tepkimede $E°_{hücre}$ = 1,81 V dur.

$$Cr_2O_7^{2-}(suda) + 3\,H_2C_2O_4(suda) + 8\,H^+(suda) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(suda) + 7\,H_2O + 6\,CO_2(g)$$

$CO_2(g)/H_2C_2O_4(suda)$ elektrodunun $E°$ değerini, $E°_{hücre}$ ve Çizelge 21.1 den uygun verileri kullanarak bulunuz.

ALIŞTIRMA B: Asidik ortamda $O_2(g)$ gazı $Cr^{2+}(suda)$ iyonunu $Cr^{3+}(suda)$ iyonuna yükseltger. Bu durumda $O_2(g)$ ise $H_2O(s)$ ya indirgenir. Tepkimenin $E°_{hücre}$ değeri 1,653 V dur. Cr^{3+}/Cr^{2+} çiftinin standart elektrot potansiyeli nedir?

20-3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

ClO_4^- (suda) + 8 H^+(suda) + 7 e^- ⟶ $\frac{1}{2}$ Cl_2(g) + 4 H_2O(s) yarı tepkimesi için tepken ve ürünlerin standart hal koşulları nedir?

20-3 $E^\circ_{hücre}$, ΔG, ve K_d

Bir volta hücresinde tepkime olduğunda, hücre iş (elektriksel iş) yapar. Yapılan bu iş, hareketli elektrik yüklerinin işi olarak düşünülmelidir. Yapılan toplam iş, aşağıdaki üç terimin çarpımına eşittir. Bunlar, (a) $E^\circ_{hücre}$ (b) elektrotlar arasında aktarılan elektron mol sayısı olan z ve (c) **Faraday sabiti (*F*)** olarak adlandırılan bir mol elektron için elektrik yükü (96485 C/mol e^-) dür. Volt × kulon = joule olduğundan w_{elek} birimi de joule (J) dür.

▶ Çoğunlukla elektron sayısını göstermekte kullanılan n sembolü, aynı zamanda ideal gaz eşitliğindeki gazların mol sayısında olduğu gibi madde miktarını göstermede de kullanılmaktadır. Bu karışıklığı önlemek için IUPAC elektron sayısını göstermede kullanılan n sembolünün yerine z kullanılmasını önermektedir.

$$w_{elek} = zFE^\circ_{hücre} \qquad (20.13)$$

(20.13) eşitliği yalnızca tersinir olarak çalışan hücrelere uygulanır*. Sayfa 836 Kesim 19-4'ün son paragrafında $-\Delta G$ olarak, elde edilebilir enerji miktarı (iş) açıklanmıştır.

$$\Delta G = -zFE_{hücre} \qquad (20.14)$$

Yukarıdaki eşitlik tepkenlerin ve ürünlerin standart hallerinde bulunduğu özel durumda,

$$\Delta G^\circ = -\ zFE^\circ_{hücre} \qquad (20.15)$$



▲ **Michael Faraday (1791–1867)**
Humpry Davy'nin asistanı olan Faraday, çoğu kez "Davy'nin en büyük buluşu" olarak adlandırılır. Faraday fizik ve kimya bilimine, elektrolizle ilgili sistematik çalışmalar da dahil, birçok katkı yapmıştır.

Bu noktada, kullanlan bazı birimleri ve terimleri açıklığa kavuşturmalıyız. Eşitlik (20.14) ve (20.15) deki z simgesi bir elektrokimyasal tepkimenin *elektron sayısı* veya nadiren de olsa *yük sayısı* olarak adlandırılır. Elektron sayısının birimi yoktur; kısaca basit bir sayıdır. Herhangi bir hücre tepkimesini, yük sayısını bir veya iki alarak yazabiliriz. Buna göre, hidrojen elektrot tepkimesini, aşağıda olduğu gibi her iki şekilde de yazabiliriz.

$$2\ H^+(suda) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) \quad \text{veya} \quad H^+(suda) + e^- \longrightarrow \tfrac{1}{2} H_2(g)$$

Ancak, net hücre tepkimesine göre elektron sayıları eşitlenmelidir. Aşağıdaki hüre için;

$$Pt(k)\,|\,H_2(g)\,|\,H^+(suda, 1\ M)\,||\,Cu^{2+}(suda)\,|\,Cu(k)$$

Yarı hücre tepkimeleri şöyle yazılabilir:

$$2\ H^+(suda) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) \quad \text{ve} \quad 2e^- + Cu^{2+}(suda) \longrightarrow Cu(k)$$

Buna göre elektron sayısı ikidir ve net elektrokimyasal tepkime şöyledir:

$$H_2(g) + Cu^{2+}(suda) \longrightarrow 2\ H^+(suda) + Cu(k)$$

Bu tepkime için standart indirgenme potansiyeli;

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{(Sağ)} - E^\circ_{(Sol)}$$
$$= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - 0\ V = 0{,}340\ V$$

Standart Gibbs enerjisi;

$$\Delta G^\circ_{tep.} = -zFE^\circ_{hücre} = 2 \times \frac{96485\ C}{mol} \times 0{,}340\ V$$
$$= -6{,}5610 \times 10^4\ J\ mol^{-1} = -65{,}6\ kJ\ mol^{-1}$$

*Tersinir işlemin anlamı sayfa 258'deki Şekil 7-12'de gösterilmişti. Bir volta hücresinin tersinir olarak çalışması için hücreden geçen elektrik akımının çok çok yavaş olması gerekir.

Buna göre, 1 mol Cu^{2+} iyonu indirgendiğinde veya 2 mol H^+ oluştuğunda 65,6 kJ enerji açığa çıkar. Bu işleme dış devreden 2 mol elektronun geçmesi eşlik eder. Bu tepkimeleri aşağıda verildiği gibi de yazabiliriz.

$$\textit{Yükselgenme:} \quad \frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow H^+(suda) + e^-$$

$$\textit{İndirgenme:} \quad \frac{1}{2}Cu^{2+}(suda) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cu(k)$$

$$\textit{Net tepkime:} \quad \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cu^{2+}(suda) \longrightarrow \frac{1}{2}Cu(k) + H^+(suda)$$

Bu tepkime yukarıda verilen aynı hücre diyagramı ile gösterilir. Ancak elektron sayısı bir olduğundan Gibbs enerjisi yukarıda hesaplanan değerin yarısı kadardır; $E^\circ_{hücre}$ değeri ise yukarıdaki ile aynıdır. Bu sonuç, standart indirgenme potansiyelinin madde miktarına bağlı bir özellik olmadığını, Gibbs serbest enerjinin ise madde miktarına bağlı bir özellik olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, bu tepkime bize 0,5 mol Cu^{2+} indirgendiğinde 32,8 kJ enerjinin açığa çıkacağını ve dış devreden de bir mol elektronun anottan katoda doğru aktarılacağını anlatmaktadır.

Bizim öncelikli olarak ilgilendiğimiz konu iş miktarını hesaplamak değil, Örnek 20-5 de belirtildiği gibi, ölçülen hücre potansiyellerini 20.15 eşitliğini kullanarak, Gibbs enerji değişimlerini bulmak için kullanmaktır.

ÖRNEK 20-5 Hücre Potansiyelinden Serbest Enerji Değişiminin Bulunması

Aşağıdaki tepkimenin ΔG° değerini, E° verilerini kullanarak bulunuz.

$$Zn(k) + Cl_2(g, 1\ atm) \longrightarrow ZnCl_2(suda, 1M)$$

Çözüm

Bu tepkime Örnek (20-3) de açıklanan volta pilinde oluşan net tepkime (20.12) dir. Bu tür sorularda genellikle net eşitliği iki yarı eşitliğe ayırmamız gerekir. Böylece $E^\circ_{hücre}$ değerini ve net hücre tepkimesindeki elektron mol sayısını (n) bulabiliriz. Örnek 20-3' e bakarsanız $E^\circ_{hücre} = 2{,}121$ V ve $n = 2$ mol e^- olduğunu görürsünüz. Şimdi (20.15) eşitliğini kullanabiliriz.

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ_{hücre} = -\left(2\ mol\ e^- \times \frac{96{,}485\ C}{1\ mol\ e^-} \times 2{,}121\ V\right)$$

$$= -4{,}093 \times 10^5\ J = -409{,}3\ kJ\ mol^{-1}$$

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki tepkimenin ΔG° değerini, elektrot potansiyellerini kullanarak bulunuz.

$$2\,Al(k) + 3\,Br_2(s) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(suda, 1M) + 6\,Br^-(suda, 1M) \qquad \Delta G^\circ = ?$$

ALIŞTIRMA B: Hidrojen-oksijen yakıt pili bir volta hücresi olup, hücredeki net tepkime $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(s)$ dır. Bu tepkimenin $E^\circ_{hücre}$ değerini hesaplayınız. [*ipucu*: Ek D' de (Çizelge D-2) bulunan termodinamik verileri kullanınız]]

İndirgenme Yarı-Tepkimelerinin Birleştirilmesi

ΔG değeri, Örnek 21-4 verilen $E^\circ_{hücre}$ değerinden, (20.15) eşitliği kullanılarak hesaplanabildiği gibi, aynı zamanda tersine hesaplama yapılarak, ΔG° değerinden $E^\circ_{hücre}$ değeri de bulunabilir. Bunun da ötesinde, eşitlik (20.15) yarı-hücre tepkimeleri ve yarı-hücre potansiyellerine uygulanabilir ve standart elektrot potansiyellerinin (E°) eldesi içinde kullanabilir. Örneğin, aşağıdaki yarı-tepkimenin,

$$Fe^{3+}(suda) + 3\,e^- \longrightarrow Fe(k)$$

E° değerini belirmek için hem çizelge 20.1 hemde Ek-D de Fe(k) ve demir iyonları ile ilgili bulunabilen aşağıdaki verileri kullanabiliriz.

$Fe^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(k)$, $E^\circ = -0{,}440$ V ve $Fe^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(suda)$, $E^\circ = 0{,}771$ V

Bulunması istenen yarı-tepkime ($Fe^{3+}/Fe(k)$) basit olarak en son verilen bu iki yarı-tepkimenin toplamı olmasına karşın, aranan E^o değeri yarı tepkimelerin E^o değerlerinin (−0,440 ve 0,770) toplamı *değildir*. Yarı tepkimelerin E^o değerleri toplanamazken, toplamamız *gerekenler* bilinen iki yarı tepkimenin ΔG° değerleridir.

UNUTMAYINIZ

Gibbs enerji değişimi hal fonksiyonu olduğundan, yeni tepkimelerin Gibbs enerji değişimlerini bulmak için ΔG değerleri toplanabilir.

$$Fe^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(k); \qquad \Delta G^\circ = -2 \times F \times (-0{,}440\ V)$$
$$Fe^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(suda); \qquad \Delta G^\circ = -1 \times F \times (0{,}771\ V)$$
$$Fe^{3+}(suda) + 3\,e^- \longrightarrow Fe(k); \qquad \Delta G^\circ = (0{,}880F)\ V - (0{,}771F)\ V = (0{,}109F)\ V$$

Şimdi, $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe}$ değerini elde etmek için yeniden (20.15) eşitliğini kullanarak ve $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe}$ değerini hesaplayabiliriz.

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = -3FE^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = (0{,}109F)\ V$$
$$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = (-0{,}109F/3F)\ V = -0{,}0363\ V$$

20-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Bilinmeyen Bir $E^\circ_{hücre}$ Değerini Elde Etmek için, İki E^o Değeri Nasıl Birleştirilir?

Yukarıda $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ ifadesini kullanarak bilinmeyen bir E° değerini, bilinen iki E° değerinden elde etmeyi öğrenmiştik. Aşağıdaki hayali bir yer değiştirme tepkimesi için, bilinmeyen $E^\circ_{hücre}$ değerini $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{hücre}$ ifadesinden benzer şekilde hesaplayabiliriz. (Yükseltgenme yarı-tepkimesi $\Delta G^\circ_{yük}$ değeri, indirgenme yarı-tepkimesi ΔG°_{ind} değerinin negatifine eşittir.)

Yükseltgenme: $M^{z+}(suda) + z\,e^- \longrightarrow M(k)$ $\qquad \Delta G^\circ_{ind.} = -zFE^\circ_{M^{z+}/M}$

İndirgenme: $N(k) \longrightarrow N^{z+}(suda) + z\,e^-$

$$\Delta G^\circ_{yük} = -\Delta(G^\circ_{ind.}) = -(-zFE^\circ_{N^{z+}/N}) = zFE^\circ_{N^{z+}/N}$$

Net tepkime: $M^{z+}(suda) + N(k) \longrightarrow M(k) + N^{z+}(suda)$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{ind.} + \Delta G^\circ_{yük} = -zFE^\circ_{hücre} = -zFE^\circ_{M^{2+}/M} + zFE^\circ_{N^{2+}/N}$$

Yukarıdaki eşitliği $-zF$ terimine bölerek $E^\circ_{hücre}$ değerini, bildiğimiz iki elektrot potansiyelinin farkından elde ederiz.

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{M^{z+}/M} - E^\circ_{N^{z+}/N}$$

$-zF$ terimleri daima birbirini götürdüğünden, ΔG° değerlerine dayanan bu hesaplamayı atlayabilir ve doğrudan aşağıdaki ifade ile devam edebiliriz.

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{(indirgenme)} - E^\circ_{(yükseltgenme)}$$

Yani, yukarıdaki ifadeyi kullanabilmek için, yükseltgenme ve indirgenme yarı-tepkimeleri ve toplam tepkime aynı elektron sayısına (z) sahip olmalıdır. Ancak bunun aksine eğer, bilinen E° değerlerinden bilinmeyen bir E° değeri elde edilirken, üç basamakta yer alan elektron sayısıda (z) aynı *olmadığında,* tepkimelerin birleştirilmesiyle yapılan hesaplamalarda ΔG° ifadesi *toplanmalıdır.*

Yükseltgenme–İndirgenme Tepkimelerinde İstemli Değişmeler

İstemli tepkimelerde ana ölçüt $\Delta G < 0$ olmasıdır. 20.14 eşitliğine göre redoks tepkimelerinde $\Delta G < 0$ olduğunda $E_{hücre} > 0$ olur. Başka bir deyişle, ΔG negatif ise $E_{hücre}$ *pozitiftir.* Aşağıda belirtilen bilgiler kullanıldığında, bir redoks tepkimesinde kendiliğinden olan değişimin yönünü önceden tahmin etmek nisbeten kolay olacaktır.

- $E_{hücre}$ *pozitif* ise, tepkime belirtilen koşullarda *ileri yönde* istemlidir. Eğer $E^\circ_{hücre}$ *negatif* ise, tepkime belirtilen koşullarda *ters yönde* istemlidir. $E_{hücre} = 0$ olduğunda tepkime belirtilen koşullarda dengededir.
- Hücre tepkimesi *ters çevrilirse,* $E^\circ_{hücre}$ işaretide değişir.

ÖRNEK 20-6 İstemli Değişme Ölçütünün Bir Redoks Tepkimesine Uygulanması

Aluminyum metali sulu çözeltide Cu^{2+} iyonu ile yer değiştirir mi? Başka bir deyişle, aşağıdaki tepkime ileri yönde kendiliğinden olur mu?

$$2\,Al(k) + 3\,Cu^{2+}(1\,M) \longrightarrow 3\,Cu(k) + 2\,Al^{3+}(1\,M)$$

Analiz

Yazılan şekliyle, tepkimedeki indirgenen maddeyi belirlememiz gerekir. Daha sonra $E^\circ_{hücre}$ potansiyelini hesaplarız. Eğer $E^\circ_{hücre}$ pozitif ise tepkime istemli ve kendiliğinden olacaktır.

Çözüm

Tepkime ile ilgili hücre diyagramı $Al(k)\,|\,Al^{3+}(suda)\,||\,Cu^{2+}(suda)\,|\,Cu(k)$ olup ve $E^\circ_{hücre}$ aşağıdaki gibi hesaplanır

$$\begin{aligned} E^\circ_{hücre} &= E^\circ(katot) - E^\circ(anot) \\ &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Al^{3+}/Al} \\ &= 0{,}340\ V - (-1{,}676\ V) = 2{,}016\ V \end{aligned}$$

$E^\circ_{hücre}$ pozitif olduğundan, kendiliğinden olan değişimin yönü ileri tepkimenin yönüyle aynıdır. Standart koşullarda Al(k), sulu çözeltideki Cu^{2+} ile yer değiştirip yükseltgenecektir.

Değerlendirme

$E^\circ_{hücre}$ değerinin pozif olması, Gibbs enerji değişiminin negatif ve buna göre tepkimenin yazıldığı şekilde istemli veya kendiliğinden olduğu anlamına gelir. E° ve $E^\circ_{hücre}$ nin her ikisi de madde *miktarına bağlı olmayan* özelliklerdir ve hücre tepkimesini denkleştirmede tercih edilen katsayılardan etkilenmezler. Bu nedenle aşağıda yazılmış olan tepkimeler arasında fark yoktur.

$$Al(k) + \frac{3}{2}Cu^{2+}(1\,M) \longrightarrow \frac{3}{2}Cu(k) + Al^{3+}(1\,M) \text{ ya da}$$

$$\frac{2}{3}Al(k) + Cu^{2+}(1\,M) \longrightarrow Cu(k) + \frac{2}{3}Al^{3+}(1\,M)$$

ALIŞTIRMA A: Cu(k) ile yer değiştirecek bir metal iyonu söyleyiniz ve tepkimenin $E^\circ_{hücre}$ değerini bulunuz.

ALIŞTIRMA B: 0,0512 M Mg^{2+} içeren deniz suyuna sodyum metali eklendiğinde, magnezyum metali elde edilmez. E° değerlerine göre bu yerdeğiştirme tepkimesi oluşmalı mı? Hangi tepkime meydana gelir?

Örnek 20-6 ve Örnek 20-7 de anlatıldığı gibi, tepkenlerin ve ürünlerin standart hallerinde bulunduğu özel durumda ΔG° ve $E^\circ_{hücre}$ değerleri kullanılır.

Örnek 20-6 deki istemli tepkimeyi belirlemede elektrot potansiyellerini ve hücre gerilimini kullanmamıza karşın, bu tepkimeyi bir volta hücresinde gerçekleştirmek zorunda değiliz. Bu unutulmaması gereken önemli bir noktadır. Örneğin, Şekil 20-7 da görüldüğü gibi, sulu çözeltideki Cu^{2+} iyonları, içerisine bırakılan aluminyum metali ile kolayca yer değiştirir. Örnek 20-7 de görüleceği gibi, redoks tepkimeleriyle ilgili sorulara $E^\circ_{hücre}$ hesaplaması yapılmadan da nitel olarak yanıt verilebilir.



▲ ŞEKİL 20-7
Al(k) ile Cu^{2+}(suda) tepkimesi
Aluminyum folyodaki Al(k)'nın çözündüğünü gösteren deliklere dikkat ediniz. Beherin dibindeki koyu renkli Cu(k) tortusuna da dikkat ediniz.

Metallerin Asitlere Karşı Davranışı

Bölüm 5 de redoks tepkimelerini incelerken, metallerin birkaç tanesi hariç çoğunluğunun HCl gibi bir asit ile tepkimeye girdiğini belirtmiştik. Şimdi bu gözlemi açıklayacak durumdayız. Bir M metali HCl gibi bir asitle tepkimeye girdiğinde, metal M^{2+} gibi bir iyona yükseltgenirken, H^+ ise $H_2(g)$ gazına indirgenir. Bu durumu aşağıdaki eşitliklerle gösterebiliriz.

Yükseltgenme: $M(k) \longrightarrow M^{2+}(suda) + 2\,e^-$

İndirgenme: $2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$

Net tepkime: $M(k) + 2\,H^+(suda) \longrightarrow M^{2+}(suda) + H_2(g)$

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{M^{2+}/M} = 0\ V - E^\circ_{M^{2+}/M} = -E^\circ_{M^{2+}/M}$$

ÖRNEK 20-7 Elektrot Potansiyeli Verilerinden Nitel Tahminler Yapılmaz

Ağartıcı olarak kullanılan $Na_2S_2O_8$ gibi peroksidisülfat tuzları yükseltgen bileşiklerdir. $K_2Cr_2O_7$ gibi dikromatlar da laboratuvarda yükseltgen olarak kullanılırlar. Standart koşullarda, asidik çözeltideki bu maddelerden ($S_2O_8^{2-}$ veya $Cr_2O_7^{2-}$) hangisi daha iyi yükseltgendir?

Analiz

Bir redoks tepkimesinde yükseltgen olan madde indirgenir. Bir maddenin indirgenme eğilimi ne kadar büyükse, o madde o kadar iyi bir yükseltgendir. İndirgenme eğilimi sıralaması $E°$ değeri ile ölçülür.

Çözüm

$S_2O_8^{2-}$(suda) iyonunun SO_4^{2-}(suda) iyonuna indirgenmesindeki $E°$ değeri (2,01V), $Cr_2O_7^{2-}$(suda) iyonunun Cr^{3+}(suda) iyonuna indirgenmesindeki $E°$ değerinden (1,33V) daha büyük olduğundan, $S_2O_8^{2-}$(suda) daha iyi bir yükseltgendir.

Değerlendirme

Standart indirgenme potansiyellerinin bilinmesi, bir redoks tepkimesinin istemliliğini değerlendirme olanağı sağlar.

ALIŞTIRMA A: Peroksidisülfatlar üretmenin ucuz bir yolu, sülfat iyonu içeren bir asidik çözeltiden O_2(g) geçirmektir. Standart koşullarda bu yöntem uygulanabilir mi? [*İpucu:* İndirgenme yarı-tepkimesi ne olabilir?]

ALIŞTIRMA B: Aşağıdaki gözlemleri düşününüz: (1) Atmosferdeki oksijen Sn^{2+} iyonunu kolayca Sn^{4+} iyonuna yükseltgediğinden, Sn^{2+} sulu çözeltilerini muhafaza etmek güçtür. (2) Sn^{2+}(suda) çözeltilerini korumanın bir yolu, çözeltiye bir miktar metalik kalay eklemektir. *Kapsamlı hesaplamalar yapmadan*, $E°$ verilerini kullanarak, yukarıdaki iki durumu izah ediniz.

Yukarıdaki eşitliğe göre, *negatif* standart elektrot potansiyeline sahip metaller *pozitif* $E°_{hücre}$ değerleri verirler ve bu metaller asidik çözeltilerde H_2(g) ile kendiliğinden yer değiştirerek yükseltgenirler. Bu nedenle Çizelge 20.1de hidrojenin *altında* sıralanan, Pb dan Li'a kadar bütün metaller asitlerle kendiliğinden tepkimeye girerler.

HCl, HBr ve HI gibi mineral asitlerde yükseltgen tür, H^+(yani H_3O^+) iyonudur. HCl ile tepkime vermeyen bazı metaller, H^+ iyonundan daha yükseltgen *anyona* sahip asitlerle tepkimeye girerler. Örneğin, asidik ortamda nitrat iyonu iyi bir yükseltgendir ve HCl(suda) ile tepkimeye girmeyen gümüş metali, nitrik asitle [HNO_3(suda)] kolayca tepkime verir.

$$3\,Ag(k) + NO_3^-(suda) + 4\,H^+(suda) \longrightarrow 3Ag^+(suda) + NO(g) + 2H_2O$$

$$E°_{hücre} = 0{,}156\ V$$

▶ Çalışır durumdaki (devreye bağlanmış) herhangi bir elektrokimyasal hücrenin, redoks tepkimesi tamamlandığında ömrünün biteceğini unutmayınız. Bunun anlamı hücre potansiyelinin sonunda sıfır olması demektir. Bölüm 19'da Gibbs enerjisi ile denge arasındaki bağıntı benzer şekilde kurulmuştu.

$E°_{hücre}$ ile K Arasındaki İlişki

$\Delta G°$ ile $E°_{hücre}$ arasındaki bağıntı, Eşitlik (20.15) de verildiği gibidir. Bölüm 19' daki, (19.12) eşitliğinde ise $\Delta G°$ ile K arasındaki bağıntı verilmişti. Bu üç nicelik, aşağıda verildiği gibi ilişkilendirilebilir.

$$\Delta G° = -RT \ln K = -zFE°_{hücre}$$

Buna göre,

$$E°_{hücre} = \frac{RT}{zF} \ln K \qquad \textbf{(20.16)}$$

▶ Eşitlik (20.16) beklenen şu sonucu vermektedir: tepkimelerin denge sabitleri birden büyük olduğunda, standart hücre potansiyelleri pozitif bir değere sahip olur.

elde edilir. 20.16 eşitliğinde R nin değeri 8,3145 J $mol^{-1}K^{-1}$ ve z tepkimede aktarılan elektronların mol sayısını gösterir. Sonuç olarak, genellikle elektrot potansiyellerinin belirlendiği sıcaklık 25 °C = 298 K olduğundan, Eşitlik 20.16 daki birleştirilmiş "RT/F"teriminin yerine sabit bir sayı kullanılabilir. Bu sabit değer 0,025693 J/C = 0,025693 V dur.

$$E°_{hücre} = \frac{RT}{zF} \ln K = \frac{8{,}3145\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 298{,}15\ K}{z \times 96485\ C\ mol^{-1}} \ln K$$

$$E^\circ_{hücre} = \frac{0{,}025693\ V}{z} \ln K \qquad (20.17)$$

Örnek 20-8, $E^\circ_{hücre}$ ile K arasındaki bağıntının uygulamasına yöneliktir. Şekil 20-8 ise, termodinamik, denge ve elektrokimya arasındaki bir kaç bağıntıyı özetlemektedir.

ÖRNEK 20-8 Bir Redoks Tepkimesinde *K* ile $E^\circ_{hücre}$ ilişkisi

25 °C deki sulu çözeltide, bakır metali ile demir (III) iyonu arasındaki tepkimenin denge sabiti, K' nın değeri nedir?

$$Cu(k) + 2\,Fe^{3+}(suda) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2Fe^{2+}(suda) \qquad K = ?$$

Analiz

İlk olarak indirgenen ve yükseltgenen türler belirlenmelidir. Daha sonra Çizelge 20.1'den standart elektrot potansiyellerini ve bunlardan da hücre potansiyelini elde ederiz. Son olarak $E^\circ_{hücre}$ den K değerini bulmak için Eşitlik 20.17 den yararlanmalıyız.

Çözüm

Önce Çizelge 20.1 deki standart elektrot potansiyellerini kullanarak, $E^\circ_{hücre}$ değerini belirleyiniz

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ(\text{indirgenme yarı-hücresi}) - E^\circ(\text{yükseltgenme yarı-hücresi})$$
$$= E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$$
$$= 0{,}771\,V - 0{,}340\,V = 0{,}431\,V$$

Hücre tepkimesi için yük sayısı z = 2 dir.

$$E^\circ_{hücre} = 0{,}431\ V = \frac{0{,}02569\ V}{2} \ln K$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0{,}431\ V}{0{,}02569\ V} = 33{,}6$$

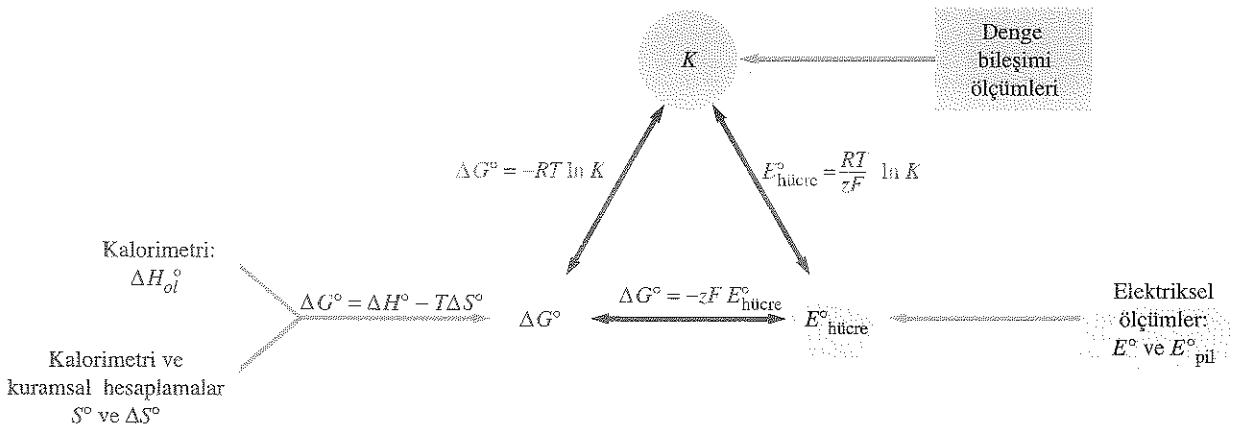
$$K = e^{33{,}6} = 4 \times 10^{14}$$

Değerlendirme

Hücre potansiyelinin pozitif olması, denge sabitinin birden büyük olacağı anlamına gelir. Denge sabiti çok büyük olduğunda, tepkimenin tamamlandığını düşünebiliriz.

ALIŞTIRMA A: Sulu çözeltideki Cu^{2+} nin Al(k) ile yer değiştirme tepkisi tamlanır mı? (*İpucu:* Yer değiştirme tepkimesinin K değerini esas alınız. Bu tepkimenin $E^\circ_{hücre}$ değerini Örnek 20-6' da bulmuştuk.)

ALIŞTIRMA B: Sn(k) ile Pb^{2+}(suda) nin tepkimesi tamamlanır mı? Açıklayınız.

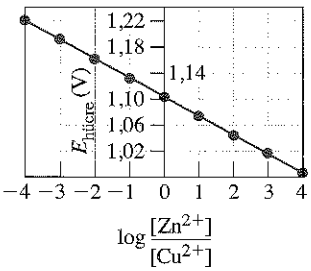


▲ ŞEKİL 20-8
Standart koşullar altında bazı önemli termodinamik, denge ve elektrokimyasal bağıntıların bir özeti

20-4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Tepkenleri ve ürünleri standart koşullarda olan iki hücre tepkimesi karşılaştırıldığında, bir tanesinin $E°_{hücre}$ değeri negatif iken diğerininki pozitiftir. Hangi hücre tepkimesi denge kurulması için daha fazla ürün oluşturur? Diğerinde net bir tepkime olurmu? Eğer olursa, denge derişimleri başlangıç derişimleri ile nasıl kıyaslanabilir?

20-4 $E_{hücre}$ Değerinin Derişime Bağlılığı



▲ ŞEKİL 20-9
$E_{hücre}$ değerinin iyon derişimleriyle değişimi
Hücre tepkimesi Zn(k) + Cu^{2+}(suda) ⟶ Zn^{2+}(suda) + Cu(k) olup, $E°_{hücre}$ = 1,103V' dur.

Standart elektrot potansiyellerini birleştirerek, tıpkı Şekil 20-4 deki volta pilinde $E°_{hücre}$ = 1,103 V bulduğumuz gibi, çoğu tepkimeler için $E°_{hücre}$ değeri elde edebiliriz. Ancak, aşağıda verilen *standart olmayan* koşullarda Şekil 20-4'deki hücre tepkimesinin ölçülen $E_{hücre}$ değeri 1,103 V değildir. Çünkü, derişimler 1M'den farklıdır.

$$Zn(k) + Cu^{2+}(2{,}0\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(0{,}10M) + Cu(k) \qquad E_{hücre} = 1{,}142\ V$$

Gerçekte ise hücre potansiyellerinin deneysel ölçümleri genellikle standart olmayan koşullarda yapılır. Bu ölçümler özellikle kimyasal analiz yaparken büyük öneme sahiptirler.

Le Châtelier ilkesine göre, yukarıdaki tepkimede standart derişimlere kıyasla bir ürünün (Zn^{2+}) derişimi *azalırken,* tepkenin (Cu^{2+}) derişiminin *artması,* ileri yöndeki tepkimeyi baskın kılacaktır. Buna göre, Zn(k) standart koşullara oranla daha istemli olarak Cu^{2+}(suda) ile yer değiştirecek, yani daha çok yükseltgenerek $E°_{hücre} > 1{,}103$ V olacaktır. Şekil 20-9 da gösterildiği gibi, $E°_{hücre}$ nin log ($[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$) ile doğrusal olarak değiştiği bulunmuştur.

Hücre potansiyeli ($E_{hücre}$) ile tepkenlerin ve ürünlerin derişimleri arasındaki bağıntıyı kurmak zor değildir. Bölüm 19'dan eşitlik (19.11) şöyle yazabiliriz:

$$\Delta G = \Delta G° + RT\ ln\ Q$$

Yukarıdaki eşitlikte ΔG ve $\Delta G°$ yerine $-zFE_{hücre}$ ve $-zFE°_{hücre}$ terimlerini koyabiliriz.

$$-nFE_{hücre} = -nFE°_{hücre} + RT\ ln\ Q$$

Eşitliğin her iki tarafını $-zF$ ile bölersek aşağıdaki eşitliği elde ederiz.

$$E_{hücre} = E°_{hücre} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$



▲ **Walther Nernst (1864–1941)**
Nernst, hücre potansiyelleri ile derişim arasındaki bağıntıyı gösteren eşitliğini bulduğunda henüz 25 yaşındaydı. Aynı yıl çözünürlük çarpımı kavramını önerdi. 1906 da, bizim şimdi termodinamiğin üçüncü yasası olarak bildiğimiz "ısı kuramını" yayınladı.

Bu eşitlik ilk kez 1889 yılında Walther Nernst tarafından önerilmiş olup analitik kimyacılar tarafından genellikle Nernst'in yayınladığı biçimde kullanılır. **Nernst eşitliğini,** doğal logaritmayı genel logaritmaya çevirerek (ln Q = 2,3026 log Q), aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$E_{hücre} = E°_{hücre} - \frac{2{,}3026\ RT}{zF} \log Q$$

Eşitlik (20.17)' nin türetilmesinde yapıldığı gibi, 298,15 K sıcaklıkta RT/F terimi yerine 0,025693 V yazdığında, 2,3026 RT/F = 2,3026 × 0,025693 V = 0,059161V buluruz ve bu değer genellikle 0,0592 V değerine yuvarlanır. Buna göre Nernst eşitliğinin son şekli aşağıda verildiği gibidir.

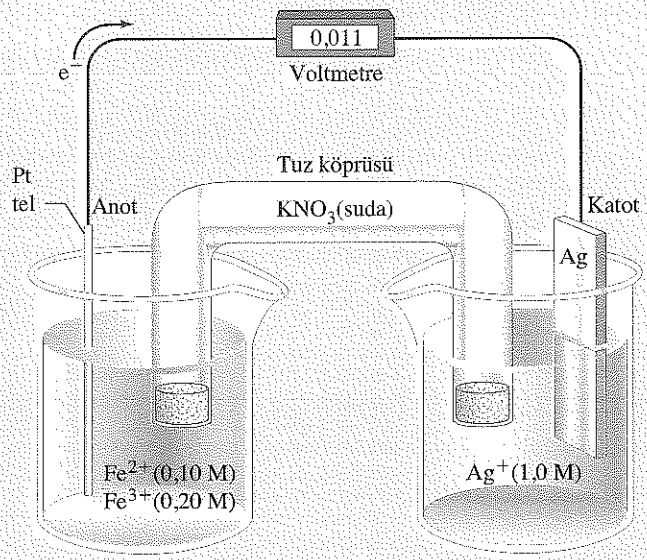
$$E_{hücre} = E°_{hücre} - \frac{0{,}0592\ V}{z} \log Q \qquad \textbf{(20.18)}$$

Nernst eşitliğindeki Q teriminde saf katı ve sıvılar için $a = 1$, gazların aktiflikleri yerine kısmî basınçlar (atm) ve çözelti bileşenlerinin etkinlikleri yerine molariteler kullanılır. Örnek 20-9, Nernst eşitliği kullanılarak standart, olmayan koşullarda ve seçilen derişim değerlerinden yola çıkılarak $E_{hücre}$ değerinin hesaplanmasını göstermektedir.

ÖRNEK 20-9 $E_{hücre}$ Değerinin Belirlenmesinde Nernst Eşitliğinin Uygulanması

Şekil 20-10 de gösterilen ve aşağıda diyagramı verilen volta hücresinin $E_{hücre}$ değeri nedir?

$$Pt|Fe^{2+}(0{,}10\ M),\ Fe^{3+}(0{,}20\ M)||Ag^{+}(1{,}0\ M)|Ag(k) \qquad E_{hücre} = ?$$



▲ ŞEKİL 20-10
Örnek 20-8 de açıklanan standart olmayan koşullardaki bir volta hücresi

Analiz

Nernst eşitliğini kullanmadan önce $E^{\circ}_{hücre}$ bulunmalı ve yukarıda verilen hücre diyagramından, karşılığı olan tepkime yazılarak Nerst eşitliğindeki Q oluşturulmalıdır (Bakınız Örnek 20-2). Nerst eşitliği verilen tepkimeye göre yazıldıktan sonra türlerin derişimleri bu eşitliğe yerleştirilmelidir.

Çözüm

Nernst eşitliği kullanıldığında iki basamaklı işlem gereklidir. İlk olarak $E^{\circ}_{hücre}$'yi belirlemek için Çizelge 20.1'deki standart elektrot potansiyelleri kullanılır.

$$E^{\circ}_{hücre} = E^{\circ}(\text{katot}) - E^{\circ}(\text{anot})$$
$$= E^{\circ}_{Ag^+/Ag} - E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \qquad (20.19)$$
$$= 0{,}800\ V - 0{,}771\ V = 0{,}029\ V$$

İkinci basamakta ise tepkimenin $E_{hücre}$ değerinin bulunacağı tepkime yazılır.

$$Fe^{2+}(0{,}10\ M) + Ag^{+}(1{,}0\ M) \longrightarrow Fe^{3+}(0{,}20\ M) + Ag(s) \qquad E_{hücre} = ? \qquad (20.20)$$

$E^{\circ}_{hücre} = 0{,}029$ V ve $z = 1$ değerleri Nernst eşitliğinde (20.18) yerine konulur

$$E_{hücre} = 0{,}029\ V - \frac{0{,}0592\ V}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ag^{+}]}$$

$[Fe^{2+}] = 0{,}10$ M; $[Fe^{3+}] = 0{,}20$ M; $[Ag^{+}] = 1{,}0$ M. derişimleri Nernst eşitliğinde (20.18) yerine konulur.

$$E_{hücre} = 0{,}029\ V - 0{,}0592\ V \times \log\frac{0{,}20}{0{,}10 \times 1{,}0}$$
$$= 0{,}029\ V - 0{,}0592\ V \times \log 2 = 0{,}029\ V - 0{,}018\ V$$
$$= 0{,}011\ V$$

Değerlendirme

$E_{hücre}$ pozitif olduğundan, tepkime gümüşün indirgenmesi yönünde istemli olup kendiliğindendir.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki volta hücresinin $E_{hücre}$ değerini hesaplayınız.

$$Al(k)|Al^{3+}(0{,}36\ M)||Sn^{4+}(0{,}086\ M),\ Sn^{2+}(0{,}54\ M)|Pt$$

ALIŞTIRMA B: Aşağıdaki volta hücresinin $E_{hücre}$ değerini hesaplayınız

$$Pt(k)|Cl_2(1\ atm)|Cl^{-}(1{,}0\ M)||Pb^{2+}(0{,}050\ M),\ H^{+}(0{,}10\ M)|PbO_2(k)$$

20-5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Bir tepkimede ölçülen $E_{hücre}$ değerinin $E°_{hücre}$ değerine eşit olduğu koşulları açıklayınız?

Kesim 20-3'de istemli değişmenin ölçütü olarak $E_{hücre} > 0$ diye söylememize rağmen Çizelge 20-1 deki $E°$ verilerinden elde edilen $E°_{hücre}$'yi istemli değişimin ölçütü olarak kullanmıştık. $E°_{hücre}$ değerlerine bakarak tepkimenin istemli olup olmadığına karar verilmesi, standart olmayan koşullarda da büyük oranda geçerlidir. Ancak, Örnek 20-10 da açıklandığı gibi, eğer $E°_{hücre}$ değeri bir voltun yüzde birkaçı veya sıfır volta yakınsa, standart olmayan koşullardaki bir redoks tepkimesinin kendiliğinden olup olmayacağını anlamak için $E°_{hücre}$ değerine değil $E_{hücre}$ değerine bakmak gerekir.

ÖRNEK 20-10 Standart Olmayan Koşullarda İstemli Tepkimelerin Öngörülmesi

Aşağıdaki hücre diyagramında verilen hücre tepkimesi, yazıldığı şekliyle kendiliğinden gerçekleşir mi?

$$Ag(k)|Ag^+(0{,}075\ M)||Hg^{2+}(0{,}85\ M)|Hg(s)$$

Analiz

Tepkimenin kendiliğinden olup olmadığına karar vermek için eşitlik (20.18) verilen derişimlerle birlikte kullanılarak $E_{hücre}$ hesaplanmalıdır. Bunun için indirgenen ve yükseltgenen türler tespit edilir ve uygun standart yarı-hücre potansiyellerine bakılır. Bundan sonra uygun elektron sayısı (z) seçilerek, hücre diyağramına karşılık gelen kimyasal tepkime yazılır.

Çözüm

$E°$ verilerinden $E°_{hücre}$ değerini belirlemek için;

$$\begin{aligned} &\textit{Yükseltgenme:} && 2\,Ag(k) \longrightarrow 2\,Ag^+(suda) + 2\,e^- \\ &\textit{İndirgenme:} && Hg^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Hg(s) \\ &\textit{Net tepkime:} && 2\,Ag(k) + Hg^{2+}(suda) \longrightarrow 2\,Ag^+(suda) + Hg(s) \end{aligned}$$

$$E°_{hücre} = E°(\text{indirgenme yarı hücresi}) - E°(\text{yükseltgenme yarı hücresi})$$
$$0{,}854 - (0{,}800\ V) = 0{,}054\ V$$

Bu net tepkimede elektron sayısı, $z = 2$ olduğundan Nernst eşitliği şöyle yazılır:

$$E_{hücre} = 0{,}054\ V - \frac{0{,}0592\ V}{2} \log \frac{[Ag^+]^2}{[Hg^{2+}]}$$

Verilen $[Ag^+] = 0{,}075$ M ve $[Hg^{2+}] = 0{,}85$ M derişimlerini bu eşitlikte yerine yazalım.

$$\begin{aligned} E_{hücre} &= 0{,}054\ V - 0{,}0296\ V \log \frac{[0{,}075]^2}{[0{,}85]} \\ &= 0{,}054\ V - 0{,}0296\ V \log(0{,}0066) = 0{,}054 - 0{,}0296 \times (-2{,}179)\ V \\ &= 0{,}054 + 0{,}065\ V = +0{,}119\ V \end{aligned}$$

bulunur. $E_{hücre} > 0$ olduğundan, bu tepkime yazıldığı şekiliyle istemli yani kendiliğindendir.

Değerlendirme

Elektron sayısı olarak $z = 1$ kullanılsaydı, net tepkime aşağıda verildiği gibi olacaktı.

$$\textit{Net tepkime}\ (z = 1)\text{: } Ag(k) + \frac{1}{2}Hg^{2+}(suda) \longrightarrow Ag^+(suda) + \frac{1}{2}Hg(s)$$

Bu tepkimeye karşılık gelen Nernst eşitliği;

$$E_{hücre} = 0{,}054\ V - \frac{0{,}0592\ V}{1} \log \frac{[Ag^+]}{[Hg^{2+}]^{1/2}}$$

Yeniden düzenlenip, logaritmanın özelliği kullanılırsa,

$$E_{hücre} = 0{,}054\ V - \frac{0{,}0592\ V}{1}\log\left(\frac{[Ag^+]^2}{[Hg^{2+}]}\right)^{1/2} = 0{,}054\ V - \frac{0{,}0592\ V}{2}\log\frac{[Ag^+]^2}{[Hg^{2+}]}$$

Elektron sayısı olarak $z = 2$ kullandığımız hücre tepkimesinin Nernst eşitliğini tekrar elde ettik. Yük ve elektron sayılarını doğru olarak denkleştirdiğimiz sürece ($z = 1$ ya da $z = 2$) daima doğru sonuç elde edeceğimiz kararına varmış oluyoruz.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki hücre tepkimesi yazıldığı şekilde kendiliğinden gerçekleşir mi?

$$Cu(k)|Cu^{2+}(0{,}15\ M)||Fe^{3+}(0{,}35\ M),\ Fe^{2+}(0{,}25\ M)|Pt(k)$$

ALIŞTIRMA B: Örnek 20-10 daki hücre tepkimesi hangi $[Ag^+]$ / $[Hg^{2+}]$ oranında, her iki yönde de istemli değildir?

20-6 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki hücre standart-hal koşullarında kurulmuştur.

$$Pb(k)|Pb^{2+}||Cu^{2+}|Cu(k) \qquad E^\circ_{hücre} = 0{,}47\ V$$

Anot yarı hücresine sodyum sülfat ilave edildiğinde, $E_{hücre}$ değerindeki değişme ile birlikte beyaz bir çökelek oluşumu gözlenir. Bu gözlemleri açıklayınız. $E_{hücre}$ değeri $E^\circ_{hücre}$ değerinden daha büyük mü veya daha küçük müdür?

Derişim Hücreleri

Şekil 20-11 deki volta hücresi iki hidrojen elektrodundan oluşmuştur. Bunlardan biri *standart hidrojen elektrod* (SHE), diğeri ise 0,1 M' dan az, ancak bilinmeyen derişimdeki $[H^+]$ çözeltisine daldırılmış olan hidrojen elektrodudur. Hücre diyagramı;

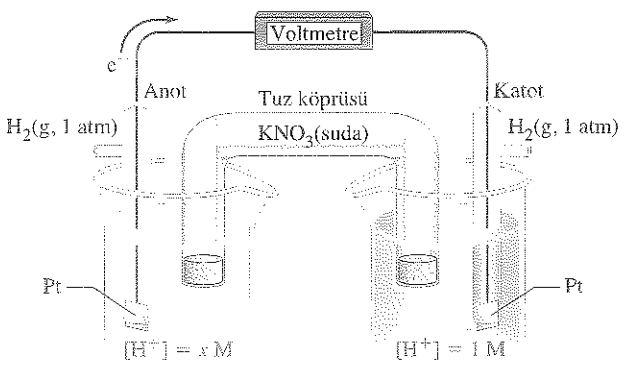
$$Pt|H_2(g, 1\ atm)|H^+(x\ M)||H^+(1\ M)|H_2(g, 1\ atm)|Pt$$

Hücrede oluşan tepkime ise,

$$\begin{aligned}
&\textit{İndirgenme:} && 2\,H^+(1\ M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1\ atm)\\
&\textit{Yükseltgenme:} && H_2(g, 1\ atm) \longrightarrow 2\,H^+(x\ M) + 2\,e^-\\
&\textit{Net tepkime:} && 2\,H^+(1\ M) \longrightarrow 2\,H^+(x\ M) \qquad (20.21)
\end{aligned}$$

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{H^+/H_2} = 0\ V$$

Şekil 20-11 deki volta hücresine derişim hücresi denir. Herhangi bir **derişim hücresi** *aynı elektrotlu*, fakat farklı iyon derişimli iki yarı-hücreden oluşur. Elektrotlar aynı olduğundan standart yarı-hücre potansiyelleri sayısal olarak eşit ve biri diğerinden çıkarıldığında $E^\circ_{hücre} = 0$ değerini verir. Bununla birlikte, iyon derişimlerindeki farklılık yarı-hücreler arasında bir



◀ ŞEKİL 20-11
Bir derişim hücresi
Bu hücre iki hidrojen elektrotundan oluşmuştur. Sağdaki elektrot SHE dur. Yükseltgenme 1 M' dan daha az $[H^+]$ içeren soldaki anotta oluşur. Voltmetrede okunan değer, anot bölmesindeki çözeltinin pH'sı ile doğrudan orantılıdır.

potansiyel farkına neden olur. Bir derişim hücresindeki istemli değişme daima derişik çözeltiden daha seyreltik çözeltiye doğru yürür. Dolayısıyla, seyreltik çözeltiden daha derişik çözelti oluşur. Sonuçta, sanki çözeltiler basit olarak karıştırılmış gibi olur. Ancak bir derişim hücresinde, basit karıştırma işlemindeki doğal entropi artışı eğilimi, elektrik üretimiyle sonuçlanır.

Tepkime 20.21 için Nernst eşitliği aşağıdaki şekli alır.

$$E_{\text{hücre}} = E^{\circ}_{\text{hücre}} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2} \log \frac{x^2}{1^2}$$

Eşitlik basitleştirildiğinde,

$$E_{\text{hücre}} = 0 - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2} \times 2 \log \frac{x}{1} = -0{,}0592\ \text{V} \log x$$

olur. Burada x bilinmeyen çözeltideki $[H^+]$ olduğundan, $-\log x = -\log [H^+]$ = pH olur. Son elde edilen eşitlik şöyledir:

$$E_{\text{hücre}} = (0{,}0592\ \text{pH})\ \text{V} \qquad \textbf{(20.22)}$$

Buradaki pH bilinmeyen çözeltinin pH'sıdır. Derişimi bilinmeyen çözeltinin pH'sı, örneğin, 3,50 ise, Şekil 20-11'deki düzenekte ölçülen hücre gerilimi $E_{\text{hücre}} = (0{,}0592 \times 3{,}50)\ \text{V} = 0{,}207\ \text{V}$ olacaktır.

Hidrojen elektrodunun yapılması ve kullanılması oldukça zordur. Bunun için Pt metal yüzeyi özel olarak hazırlanmalı ve korunmalı, gaz basıncı kontrol edilmeli, elektrot kuvvetli yükseltgen ve indirgen maddelerin bulunduğu ortamda kullanılmamalıdır. Bu sorunların çözümleri bu bölümde daha sonra tartışılacaktır.

20.7 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Hücre tepkimesi Cl^- (0,50 M) ⟶ Cl^- (0,10 M) olan bir volta hücresinin hücre diyagramını yazınız. Bu tepkimenin $E_{\text{hücre}}$ değeri nedir?

$K_{çç}$ Ölçümü

Bir derişim pilinde iki yarı-hücredeki iyon derişimlerinin farkı, gözlenen $E_{\text{hücre}}$ değerinden hesaplanır. Bu aynı zamanda az çözünen iyonik bileşiklerin $K_{çç}$ değerlerinin belirlenmesine de temel oluşturur. Aşağıdaki gibi bir derişim hücresi düşünülürse;

$$\text{Ag(k)} \mid \text{Ag}^+\text{(doygun AgI)} \parallel \text{Ag}^+\text{(0,100 M)} \mid \text{Ag} \qquad E_{\text{hücre}} = 0{,}417\ \text{V}$$

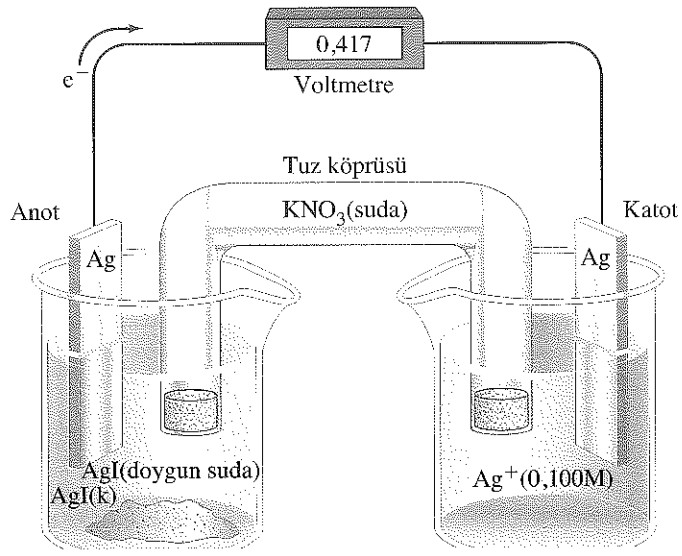
Burada, anotta bir gümüş elektrot, gümüş iyodürün doygun sulu çözeltisine daldırılır. Katotda ise ikinci bir gümüş elektrot $[Ag^+]$ = 0,100 M çözeltisine dalıdırlır. Bu iki yarı-hücre bir tuz köprüsü ile birleştirildiğinde ölçülen hücre potansiyeli 0,417 V dur (Şekil 20-12). Bu *derişim* hücresinde oluşan hücre tepkimesi;

$$\begin{aligned}
&\textit{İndirgenme:} && \text{Ag}^+\text{(0,100 M)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(k)} \\
&\textit{Yükseltgenme:} && \text{Ag(k)} \longrightarrow \text{Ag}^+\text{(doyg. AgI)} \\
&\textit{Net tepkime:} && \text{Ag}^+\text{(0,100 M)} \longrightarrow \text{Ag}^+\text{(doyg. AgI)} \qquad \textbf{(20.23)}
\end{aligned}$$

Gümüş iyodürün $K_{çç}$ değerinin hesaplanması Örnek 20-11 de verilmiştir.

Alternatif Standart Elektrotlar

Standart hidrojen elektrotlarında, platin elektrot üzerinde oluşan hidrojen gaz kabarcıkları son derece yanıcı olduğundan, bu elektrotların standart elektrot olarak kullanılması pratik olarak çok uygun değildir. Bunun için hidrojen elektrodu yerine, az çözünür katı gümüş klorür ile kaplanmış gümüş



▲ ŞEKİL 20-12
AgI' ün $K_{çç}$ değerinin bulunmasında kullanılan derişim hücresi
Anot bölmesindeki gümüş elektrot doygun bir AgI çözeltisiyle temastadır. Katot bölmesinde $[Ag^+]$= 0,100 M dır.

ÖRNEK 20-11 Az Çözünen Katının $K_{çç}$ Değerinin Belirlenmesinde Volta Hücresinin Kullanılması

Tepkime (20.23) için verilen verileri kullanarak AgI'ün $K_{çç}$ değerini hesaplayınız.

$$AgI(k) \rightleftharpoons Ag^+(suda) + I^-(suda) \quad K_{çç} = ?$$

Analiz

Bu hücre için Nernst eşitliğinden Ag^+ derişimi belirlendikten sonra, çözünürlük çarpımı eşitliği kullanılarak denge sabiti hesaplanabilir.

Çözüm

Doygun gümüş iyodür çözeltisindeki $[Ag^+]$ değerini x ile gösterdikten sonra, tepkime (20.23) için Nernst eşitliği yazılabilir (Eşitlikleri basitleştirmek için V birimini yazmadık).

$$E_{hücre} = E°_{hücre} - \frac{0,0592}{z}\log\frac{[Ag^+]_{doyg.\ AgI}}{[Ag^+]_{0,100\ M\ çözl.}}$$

$$= E°_{hücre} - \frac{0,0592}{1}\log\frac{x}{0,100}$$

$$0,417 = 0 - 0,0592(\log x - \log 0,100)$$

Eşitliğin her iki tarafı 0,0592 ile bölündüğünde;

$$\frac{0,417}{0,0592} = -\log x + \log 0,100$$

$$\log x = \log 0,100 - \frac{0,417}{0,0592} = -1,00 - 7,04 = -8,04$$

$$x = [Ag^+] = 10^{-8,04} = 9,1 \times 10^{-9}\ M$$

Doygun AgI(suda) de Ag^- ve I^- derişimleri birbirine eşit olduğundan;

$$K_{çç} = [Ag^+][I^-] = (9,1 \times 10^{-9})(9,1 \times 10^{-9}) = 8,3 \times 10^{-17}$$

Değerlendirme

Nernst denklemi kullanımı dışında, olayın diğer önemli bir boyutu Ag^+ ve I^- iyonlarının tek kaynağının ortamdaki AgI olduğu gerçeğidir. Doygun AgI(k) elektrotunda $[Ag^+] = [I^-]$.

ALIŞTIRMA A: AgCl için $K_{çç}$ değeri $1,8 \times 10^{-10}$ dur. Örnek 20-11 daki volta hücresi için, anot yarı–hücresi doygun AgCl(suda) ve AgCl(k) içerseydi, ölçülen $E_{hücre}$ değeri ne olurdu?

ALIŞTIRMA B: Aşağıdaki derişim hücresi bilgilerinden PbI_2 ün $K_{çç}$ değerini hesaplayınız

$$Pb(k)|Pb^{2+}(doy.\ PbI_2)||Pb^{2+}(0,100\ M)|Pb(k) \quad E_{hücre} = 0,0567\ V$$

Cam elektrot 1906 yılında Alman biyolog Max Cremer tarafından geliştirildi. Bu elektrot daha sonra geliştirilecek olan K^+, NH^+_4, Cl^- gibi birçok iyon seçici membran elektrotların ilk örneği idi. Bu tip elektrotlar *iyon seçici elektrotlar* olarak bilinmektedir. İyon seçici elektrotların çevre kimyasında ve biyokimyada birçok uygulamaları bulunmaktadır.

20-5 Bataryalar: Kimyasal Tepkimelerden Elektrik Üretimi

▶ Bataryalar modern toplum için yaşamsal öneme sahiptirler. Gelişmiş ülkelerde kişi başına yıllık pil üretimin 10'dan fazla olduğu bilinmektedir.

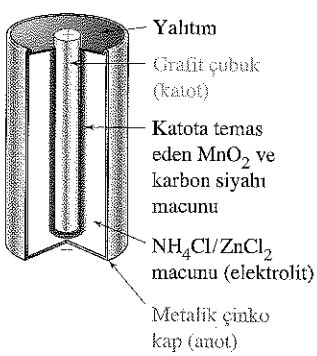
Bataryalar depoladığı kimyasal enerjiyi daha sonra elektrik enerjisi olarak geri veren düzeneklerdir. Bazı bataryalar iki elektrot ve uygun elektrolit ya da elektrolitler içeren tek bir volta hücresinden oluşmuşlardır. Elfeneri pili buna bir örnektir. Diğer bataryalar, otomobil aküsünde olduğu gibi toplam gerilimi artırmak için artıdan eksiye seri bağlanmış iki ya da daha fazla volta hücresinden oluşurlar. Bu kesimde üç tür volta hücresinden ve bu hücrelere dayanan bataryalardan bahsedeceğiz.

- **Birincil hücreler.** Birincil bir hücrede hücre tepkimesi tersinir değildir. Tepkenlerin büyük kısmı ürünlere dönüştüğünden, artık daha fazla elektrik üretilemez ve birincil hücre olarak çalışan piller ölür.
- **İkincil hücreler.** Herhangi bir ikincil hücrede, hücre tepkimesi hücreden elektrik geçirilerek tersine çevirilebilir (yükleme). İkincil hücreler olarak kullanılan bataryalar (piller) her boşalımdan sonra tekrar yüklenerek yüzlerce kez kullanılabilir.
- **Akış pilleri** ve **yakıt pilleri.** Maddeler (tepkenler, ürünler ve elektrolitler) kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren pillerin içlerinden geçerken potansiyel üretilir. Bu tip piller elektrolitler sağlandığı sürece devamlı çalışabilirler.

▶ Cep telefonu, bilgisayar, dizüstü bilgisayar ve diğer birçok cihazlarda tekrar yüklenebilir piller kullanılmaktadır. Elektrokimya ve mühendislikteki gelişmeler daha hafif ve uzun ömürlü pillerin üretilmesini sağlamakta, taşınabilir elektronik cihazlar için daha güçlü piller yapılmaktadır.

Leclanché Pili (Kuru Pil)

Volta pillerinin en yaygın şekli olan *Leclanché pili* Fransız kimyacısı Georges Leclanché (1839-1882) tarafından 1860'larda icat edilmiştir. Serbest sıvısı olmadığından herkesçe *kuru pil* veya *el feneri pili* olarak adlandırılan Leclanché pili Şekil 20-14 de şematik olarak gösterilmiştir. Bu pilde, çinko anotta yükseltgenme, karbon (grafit) katotta ise indirgenme olur. Bu pilin elektroliti ise MnO_2, $ZnCl_2$, NH_4Cl ve karbon siyahı içeren ıslak bir macundur. Maksimum pil potansiyeli 1,55 V dur. Anot (yükseltgenme) yarı-tepkimesi basittir.



▲ ŞEKİL 20-14
Leclanché pili (kuru pil)
Pilin ana bileşenleri, katot olarak kullanılan grafit (karbon) çubuk, anot olarak kullanılan çinko kap ve bir elektrolittir.

$$\textit{Yükseltgenme:}\ Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2\,e^-$$

İndirgenme ise daha karmaşıktır. Ancak temel olarak MnO_2' in, +3 yüklü Mn içeren bileşiklere indirgenmesini kapsar. Örneğin,

$$\textit{İndirgenme:}\ 2\,MnO_2(k) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow Mn_2O_3(k) + 2\,OH^-(suda)$$

NH_4Cl den gelen NH_4^+ ile OH^- arasında bir asit-baz tepkimesi olur.

$$NH_4^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(s)$$

$NH_3(g)$ katoda yapıştığından, katot etrafındaki $NH_3(g)$ artışı akımı kesebilir. Bu istenmeyen durum, Zn^{2+} ile $NH_3(g)$ arasındaki $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$ kompleks iyonu oluşumunu içeren bir tepkimeyle önlenir. Kompleks iyon, klorür tuzu olarak kristallenir.

$$Zn^{2+}(suda) + 2\,NH_3(g) + 2\,Cl^-(suda) \longrightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2(k)$$

Leclanché pili, *birincil bir pildir* ve dolayısıyla yeniden yüklenemez. Leclanché pilini yapmak ucuz ise de bazı dezavantajları vardır. Pilden hızla akım çekildiğinde, ürünlerin [örneğin, $NH_3(g)$] elektrotlardaki artışı gerilim düşmesine neden olur. Bunun yanında, elektrolit ortamı asidik olduğundan çinko metali yavaş yavaş çözünür.

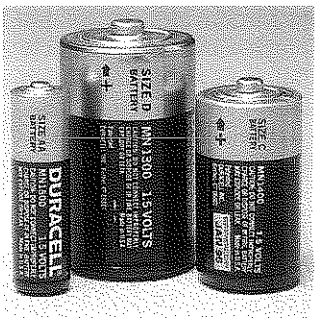
Leclanché pillerinin daha üstün bir türü, elektrolit olarak NH_4Cl yerine NaOH ya da KOH in kullanıldığı *bazik (alkalin) pillerdir*. Bu pillerde indirgenme yarı-tepkimesi yukarıda görülenle aynıdır. Ancak yükseltgenme yarı-tepkimesiyle $Zn(OH)_2(k)$ oluşur. Bu oluşum iki adımlı bir işlemdir.

$$Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2\,e^-$$

$$Zn^{2+}(suda) + 2\,OH^-(suda) \longrightarrow Zn(OH)_2(k)$$

$$Zn(k) + 2\,OH^-(suda) \longrightarrow Zn(OH)_2(k) + 2\,e^-$$

Asidik ortamda kolayca çözünen çinkonun bazik ortamda kolayca çözünmemesi ve dolayısıyla pilden akım çekilirken pilin gerilimini koruması, alkali pillerin üstünlüklerindendir.



▲ **$E°_{hücre}$ bir şiddet özelliğidir.** Kuru pilin gerilimi, pilin boyutuna bağlı değildir. Resimde verilen pillerin tümü 1,5 V' luk pillerdir. Bu pillerin hepsi aynı gerilimi vermesine karşın, her bir pilden sağlanan toplam enerji farklıdır.

Kurşun–Asit Pili (Akümülatör)

En çok rastlanan *ikincil pil*, yaklaşık 1915 den beri otomobillerde kullanılan *kurşun-asit pili* veya *akümülatörüdür* (Şekil 20-15). Kimyasal tepkimeleri tersinir olduğundan, akümülatörler tekrarlanabilir kullanıma sahiptirler. Yani, akünün hücreleri elektrikle şarj edilerek (yeniden doldurularak) boşalan enerji yeniden depolanabilir.

Kurşun–asit pilindeki tepkenler, bir kurşun ızgara içine sıkıca doldurulmuş süngerimsi kurşun metalinden oluşan anot, kurşun ızgara içine sıkıca doldurulmuş kırmızı–kahverengi kurşun (IV) oksitden oluşan katot ve kütlece yaklaşık % 35 lik seyreltik sülfürik asittir. Bu kuvvetli asidik ortamda H_2SO_4 tümüyle iyonlaşmaz. Ortamda $HSO_4^-(suda)$ ve $SO_4^{2-}(suda)$ bulunur; ancak $HSO_4^-(suda)$ daha fazladır. Yarı-tepkimeler ve net tepkime aşağıdaki gibidir.

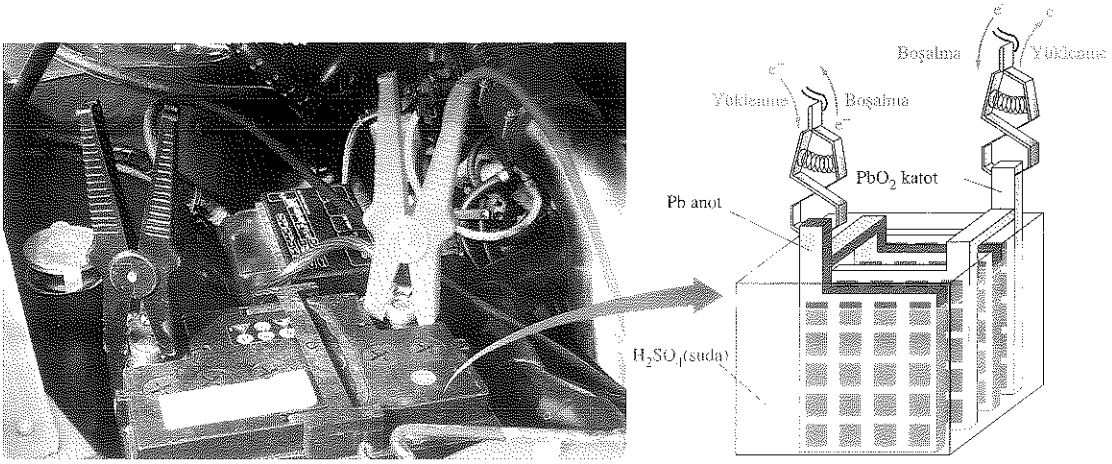
◀ Yarı tepkimelerin iki basamakta olduğunu düşünebilirsiniz. (1) Pb(k)'un $Pb^{2+}(suda)$ iyonuna yükseltgenmesi ve $PbO_2(k)$'in $Pb^{2+}(suda)$ iyonuna indirgenmesi ve bunu takiben (2) her iki elektrotta $PbSO_4(k)$'ın çökmesi.

İndirgenme: $PbO_2(k) + 3\,H^+(suda) + HSO_4^-(suda) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(k) + 2\,H_2O(s)$

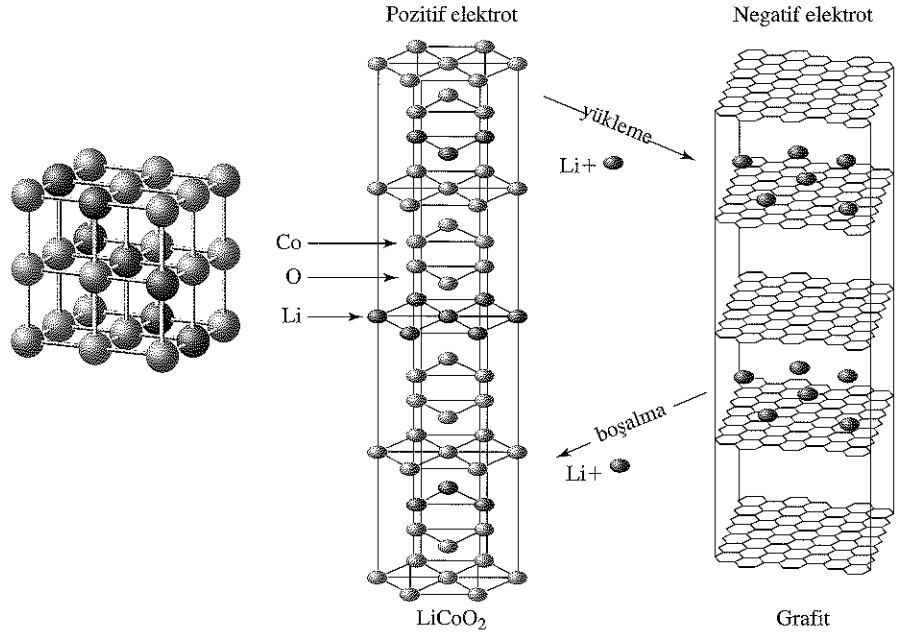
Yükseltgenme: $Pb(s) + HSO_4^-(suda) \longrightarrow PbSO_4(k) + H^+(suda) + 2\,e^-$

Net tepkime: $PbO_2(k) + Pb(k) + 2\,H^+(suda) + 2\,HSO_4^-(suda) \longrightarrow 2\,PbSO_4(k) + 2\,H_2O(s)$

$$E_{hücre} = E_{PbO_2/PbSO_4} - E_{PbSO_4/Pb} = 1{,}74\text{ V} - (-0{,}28\text{ V}) = 2{,}02\text{ V} \qquad \textbf{(20.24)}$$



▲ ŞEKİL 20-15
Bir kurşun–asit pili (akümülatör)
Elektrotların bileşimi konu içinde açıklanmıştır. Hücrenin boşalması sırasında meydana gelen tepkime 20.24 eşitliğiyle verilmiştir. Hücrenin gerilimi 2,02 V' dur. Şekilde, iki anot plaka tıpkı iki katot plaka gibi paralel olarak bağlanmıştır. Şekilde görünen batarya, boşalmış bir aküyü tekrar yükleyen iyi bir bataryadır.



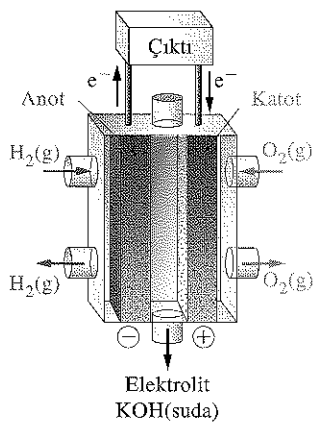
▲ ŞEKİL 20-17
Lityum-iyon pilinin elektrotları
Lityum iyonlarının (mor renkli) araya katıldığı tabakalı bir grafit elektrot. Buradaki $LiCoO_2$ yüzey merkezli kübik kristaldir. Bu kristalin köşelerini oksijen atomları (kırmızı), yüzey köşelerinin yarısını kobalt atomları (pembe), diğer yarısı ile düzgün sekiz yüzlünün merkezini ise lityum atomları işgal etmiştir. Bu düzenleme şekilde gösterildiği gibi, oksijen, kobalt, oksijen, lityum, oksijen, kobalt ve oksijen atomları düzlemlerinin oluşmasını sağlamaktadır.

Lityum pillerinin çoğunda pozitif elektrot olarak çok farklı malzemeler kullanılmasına karşın, negatif elektrot olarak en çok kullanılan grafittir. Bu alandaki büyük bir gelişme ise elektrolit olarak iletken polimerlerin kullanılmasıdır. Bu iletken polimerin kullanılması bir dizi lityum-iyon polimer pillerinin doğmasına yol açmaktadır. Lityum iyonlu yeni pillerin geliştirilmesi halen büyük bir ilgi alanıdır.

Yakıt Pilleri

Bundan sonra incelenecek olan üç çeşit pil, Sayfa 888'de bahsedilen üçüncü tip pil sınıflandırmasında yer almaktadırlar.

Yirminci yüzyılın büyük bir kısmında, bilim insanları yakıtların kimyasal enerjisini doğrudan elektriğe dönüştürme olanağını araştırdılar. Bir yakıt pilinde gerekli olan işlem *"yakıt + oksijen ⟶ yükseltgenme ürünleri"* şeklindedir. İlk yakıt hücreleri hidrojenle oksijenin tepkimesine dayanıyordu. Şekil 20-18 de bu tür bir yakıt pili görülmektedir. Bazik bir ortamdaki toplam değişme $H_2(g)$ ve $O_2(g)$ gazlarının $H_2O(s)$ oluşturmasıdır.



▲ ŞEKİL 20-18
Bir hidrojen–oksijen yakıt pili
Yakıt pillerindeki temel gereksinim, tepkiyen gaz türlerinin elektrolite kolayca ulaşabilmelerine izin veren gözenekli elektrotlardır. Ayrıca, seçilen elektrotlar elektrot tepkimelerini katalizlemelidir.

$$\begin{aligned} &\textit{İndirgenme:} && O_2(g) + 2\,H_2O(s) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(suda) \\ &\textit{Yükseltgenme:} && 2\,\{H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(s) + 2\,e^-\} \\ &\textit{Net tepkime:} && 2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(s) \end{aligned} \qquad \textbf{(20.26)}$$

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{O_2/OH^-} - E^\circ_{H_2O/H_2} = 0{,}401\ V - (-0{,}828\ V) = 1{,}229\ V$$

Herhangi bir elektrokimyasal pilden, elektrik enerjisi olarak elde edilebilecek olan maksimum kuramsal enerji, pil tepkimesinin serbest enerji değişimi ,$\Delta G°$, kadardır. Yakıt yandığında açığa çıkan maksimum enerji, entalpi değişimidir ($\Delta H°$). Bir yakıt pilinin verimini değerlendirmek için kullanılan ölçtlerden biri, *verimlilik değeri* olan $\varepsilon = \Delta G°/\Delta H°$ ifadesidir. Hidrojen-oksijen yakıt pili için $\varepsilon = -474{,}4\ kJ/-571{,}6\ kJ = 0{,}83$ olur.

Çok kullanılan yakıtların doğrudan yükseltgenmesini temel alan yakıt pillerinin gerçek olacağı gün hızla yaklaşmaktadır. Örneğin, metan (doğal gaz) kullanan bir yakıt pilinin yarı-tepkimesi ve pil tepkimesi aşağıdaki gibidir.



▲ Bu Toyota prototipi, benzinden hidrojen üreten yakıt pilli bir elektrikli otomobildir.

$$\begin{aligned}
&\textit{İndirgenme:}\quad 2\,\{O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(s)\}\\
&\textit{Yükseltgenme:}\quad CH_4(g) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow CO_2(g) + 8\,H^+ + 8\,e^-\\
&\textit{Net tepkime:}\quad CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(s)
\end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ = -890\ \text{kJ} \qquad \Delta G^\circ = -818\ \text{kJ} \qquad \varepsilon = 0.92 \qquad \textbf{(20.27)}$$

Metan yakıt pilleri henüz araştırma aşamasında olmasına karşın, öyle bir otomobil motoru geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu motorda (1) bir sıvı hidrokarbon buharlaştırılır; (2) buharlaştırılan yakıt kısmen CO(g) e yükseltgenir; (3) katalizörlü ortamda buhar CO(g) gazını CO_2(g) ve H_2(g) gazına dönüştürür ve (4) elektrik enerjisi üreten yakıt hücresi H_2(g) ve hava ile beslenir.

Aslında bir yakıt pili, pilden daha çok *enerji dönüştürücü* olarak adlandırılmalıdır. Pil, yakıt ve O_2(g) sağlandığı sürece elektrik üretecektir. Yakıt pilinin kapasitesi birincil bir pil gibi sınırlı değildir. Ayrıca, yakıt pili ikincil pil gibi depolama kapasitesine de sahip değildir. (20.26) tepkimesine dayanan yakıt pilleri uzay araçlarında enerji kaynağı olarak çok önemli başarılara sahiptir. (Bu tepkimede oluşan su da yakıt pillerinin değerli bir ürünüdür.)

◀ Yakıt pilleri çevre dostudur. Oksijen ve hidrojen kolayca elde edilebilir. Hidrojen tehlikeli olmasına karşın, büyük miktarda hidrojen adsorplayan özel malzemeler kullanılarak güvenli bir şekilde taşınabilir.

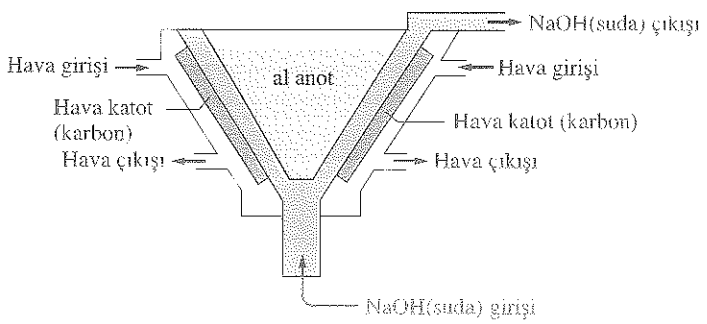
Hava Pilleri

Bir yakıt pilinde O_2(g) yükseltgen madde olup, H_2(g) ya da CH_4(g) gibi bir yakıtı yükseltger. Havadaki O_2(g) gazını kullanan bir başka tür akış pili, *hava pili* olarak adlandırılır. Hava pilindeki yükseltgenen madde tipik bir metaldir.

Üzerinde yoğun şekilde çalışılan bir pil sistemi, aluminyum-hava pilidir. Bu pilde aluminyum anotta yükseltgenme, 'karbon–hava' katotta ise indirgenme olur. Pilde, çevrimde bulunan elektrolit NaOH(suda) dir. Yüksek derişimdeki OH^- nedeniyle, anotda oluşan Al^{3+}, $[Al(OH)_4]^-$ kompleks iyonunu oluşturur. Pilin çalışması Şekil 20-19 de gösterilmektedir. Yarı-tepkimeler ve net tepkime aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned}
&\textit{İndirgenme:}\quad 3\,\{O_2(g) + 2\,H_2O(s) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(\text{suda})\}\\
&\textit{Yükseltgenme:}\quad 4\,\{Al(k) + 4\,OH^-(\text{suda}) \longrightarrow [Al(OH)_4]^-(\text{suda}) + 3\,e^-\}\\
&\textit{Net tepkime:}\quad 4\,Al(k) + 3\,O_2(g) + 6\,H_2O(s) + 4\,OH^-(\text{suda}) \longrightarrow 4[Al(OH)_4]^-(\text{suda}) \qquad \textbf{(20.28)}
\end{aligned}$$

Pil, kalın Al parçaları ve suyla beslenerek yüklü tutulur. Tipik bir hava pili, tekrar yakıt yüklemeden, bir otomobili bir kaç yüz km hareket ettirebilecek kadar güç verebilir. Elektrolit pil dışında dolaşırken, $[Al(OH)_4]^-$ (suda) kompleksindeki aluminyum $Al(OH)_3$(k) olarak çöktürülür. Toplanan $Al(OH)_3$(k) bir aluminyum üretim tesisinde yeniden aluminyum metaline dönüştürülebilir.



◀ ŞEKİL 20-19
Basitleştirilmiş bir aluminyum–hava pili

20-9 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Neden kuru piller ve kurşun-asit pilleri kulllanım sırasında zayıflar? Yakıt pilinin de çalıştıkça zayıfladığını düşünür müsünüz? Açıklayınız.

20-6 Korozyon: İstenmeyen Volta Hücreleri

Volta pillerinde (hücrelerinde) oluşan tepkimeler önemli elektrik kaynaklarıdır, ancak benzer tepkimeler istenmeyen tepkimeler olarak bilinen korozyon tepkimelerinin de temelini oluşturur. İlk olarak, korozyonun elektrokimyasal temelini inceleyelim. Böylece, korozyonu kontrol etmek amacıyla elektrokimyasal ilkelerin nasıl uygulanabildiğini kavrayabiliriz.

Şekil 20-20(a) bir demir çivinin korozyona uğramasındaki temel işlemi göstemektedir. Çivi sudaki agar jeli içine gömülür. Bu jel bir asit–baz indikatörü olan fenolftalein ile $K_3[Fe(CN)_6]$ (potasyum ferrisiyanür) içermektedir. Deneyin başlamasından saatler sonra çivinin baş ve uç kısmında koyu mavi çökelek oluşur. Çivinin gövdesi boyunca agar jeli pembeye dönüşür. Turnbull mavisi olarak bilinen mavi çökelek demir (II) nin varlığını kanıtlar. Pembe renk, fenolftaleinin bazik çözeltideki rengidir. Bu gözlemlerden aşağıdaki basit iki yarı-tepkimeyi yazabiliriz.

▶ Demir (II) için bu ve diğer deneyler Kesim 23-5'de açıklanmıştır.

$$\textit{İndirgenme:}\quad O_2(g) + 2H_2O(s) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(suda)$$
$$\textit{Yükseltgenme:}\quad 2\,Fe(k) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(suda) + 4\,e^-$$

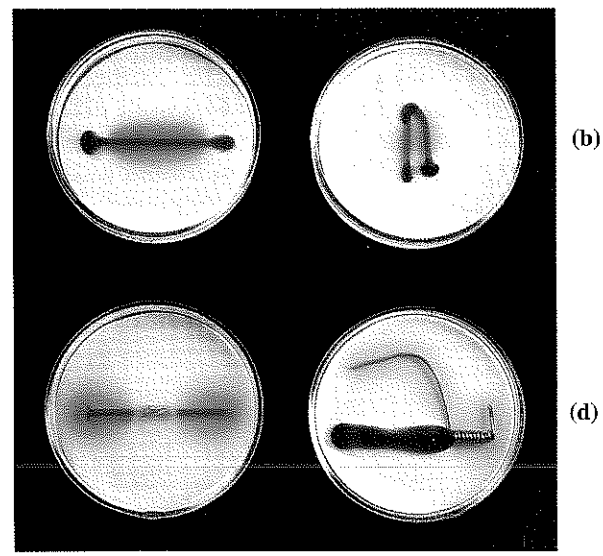
Bu iki yarı tepkimenin potansiyel farkı,

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{O_2/OH^-} - E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = 0{,}401\ V - (-0{,}440\ V) = 0{,}841\ V$$

olup tepkenler ve ürünler standart koşullarında olduğunda, korozyon işleminin kendiliğinden olması gerektiğini belirtir. Korozyon ortamından $[OH^-] << 1M$ olduğunda, indirgenme yarı tepkimesi belirgin biçimde avantajlı olur ve $E_{hücre}$ 0,841 V' dan daha büyüktür. Korozyon özellikle asidik çözeltilerde önemlidir. Bu ortamdaki indirgenme yarı-tepkimesi şöyledir.

$$O_2(g) + 4\,H^+(suda) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(s) \qquad E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}229\ V$$

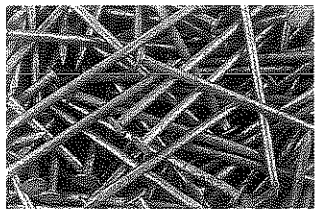
Şekil 20-20 (a) daki çivinin korozyonu sırasında, çivinin baş ve uç kısımlarında yükseltgenme olur. Yükseltgenme sırasında verilen elektronlar çiviyi boydan boya geçerek çözünmüş O_2 ni indirgerler. İndirgenme ürünü olan OH^-, fenolftalein ile belirlenir. Şekil 20-20 (b) deki kıvrılmış bir çivide ise *üç* noktada yükseltgenme olur. Bu noktalar çivinin başı, ucu ve



▶ ŞEKİL 20-20
Korozyon ve korozyona karşı korunma yöntemleri Pembe renk, bazik ortamda fenolftalein indikatörünün pembe renk vermesindendir. Koyu mavi renk ise Turnbull mavisi, $KFe[Fe(CN)_6]$, oluşmasındandır. Çivinin korozyonu (yükseltgenmesi) gergin bölgelerde meydana gelir. Bunlar, **(a)** çivinin baş ve uç kısımları, **(b)** çivinin bükülme yeridir. **(c)** Çinko ile temas çiviyi korozyondan korur. Bu durumda demir yerine çinko yükseltgenir (soluk beyaz renkli çinko ferrisiyanür çökeleği oluşur). **(d)** Bakır ise çiviyi korozyondan koruyamaz. Yükseltgenme yarı-tepkimesinde kaybedilen elektronlar bakır tel boyunca dağılırlar. Bu durum, bütün tel boyunca yayılan pembe renkten anlaşılır.

kıvrım yeridir. Çivinin seçimli olarak bu noktalardan yükseltgenmesinin nedeni, gergin metalin gergin olmayan metalden daha aktif (daha anodik) olmasıdır. Bu durum, otomobil çamurluğunun çarpılan kısmında oluşan çöküntünün seçimli olarak paslanmasına benzer.

Aluminyum gibi bazı metallerin oluşturduğu korozyon ürünleri alttaki metale sıkıca yapışarak onu daha fazla korozyondan korur. Bununla birlikte, demir oksit (pas) ince tabakalar halinde dökülerek sürekli taze yüzey ortaya çıkarır. Korozyon davranışındaki bu fark metal kutuların neden demirden yapılmadığını açıklar. Demir kutular çevrede çabucak bozunurlar. Aluminyum kutular ise neredeyse sınırsız ömre sahiptir. Bir metali korozyondan korumanın en basit yolu, metali boyamak ya da su geçirmeyen ve korozyondan etkilenmeyen bir koruyucu ile kaplamaktır.

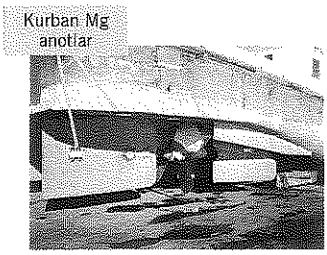


▲ Galvanizli çiviler

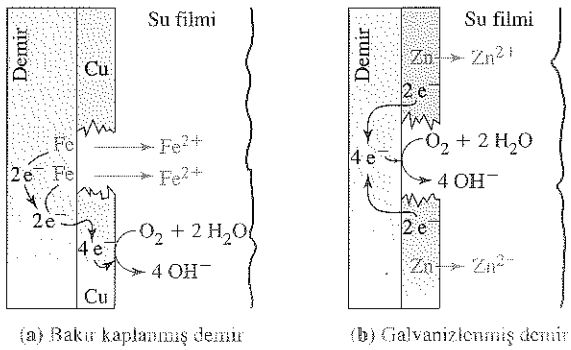
Demir bir yüzeyi korumanın diğer bir yolu ise yüzeyi ince bir ikinci metal tabakasıyla kaplamaktır. Demir, elektrokaplama yapılarak bakırla ya da sıvı kalay içine daldırılarak, bu metalle kaplanabilir. Her iki durumda da alttaki metal, kaplama sağlam kaldığı sürece korunur. Kalay kaplı kutuda çentik açıldığında ya da kaplama kırıldığında alttaki demir ortaya çıkar ve aşınır. Bakır ve kalaydan daha aktif olan demir yükseltgenirken, kaplamada indirgenme yarı-tepkimesi oluşur (Şekil 20-20 (d) ve Şekil 20-21).

Demir, çinko ile kaplandığında (galvanizlenmiş demir) farklı bir durum ortaya çıkar. Çinko demirden daha etkin olduğundan, çinko kaplamada bir kırılma olsa bile demir yerine çinko yükseltgeneceğinden demir yine de korunur ve korozyon ürünleri de çinkoyu daha fazla korozyona uğramaktan korur (Şekil 20-20 (c) ve Şekil 20-21).

Gemiler, depolama tankları, boru hatları ve su tesisatları gibi suyla ya da nemli toprakla doğrudan temastaki demir ve çelik cisimleri korumak için kullanılan bir başka yöntem daha vardır. Bu yöntemde kalın bir parça magnezyum, aluminyum, çinko ya da başka bir etkin metal doğrudan ya da bir tel ile bu cisimlere bağlanır. Etkin metal yükseltgenerek yavaş yavaş çözünür. Demir yüzeyi etkin metalin yükseltgenmesiyle açığa çıkan elektronları alarak bir katot gibi davranır ve *indirgenme yarı-tepkimesine* destek olur. Bir parça aktif metal kaldığı sürece demir korunur. Bu tür koruma **katodik koruma** olarak adlandırılır. Etkin metal ise, durumuna uygun olarak, *kurban anot* olarak adlandırılır. Her yıl milyonlarca kilo magnezyum kurban anot olarak kullanılmaktadır.



▲ **Magnezyum kurban anotları**
Geminin çelik aksamına bağlanan küçük silindirik magnezyum çubukları korozyona karşı katodik koruma sağlar.



▲ ŞEKİL 20-21
Elektrolitik korozyona karşı demirin korunması
Anodik tepkimede, daha kolay yükseltgenen metal, elektron kaybederek metal iyonu oluşturur. Yükseltgenen bu metal (a)'da demir, (b)'de çinkodur. *Katodik* tepkimede, metal yüzeyindeki ince su filminde çözünmüş olarak bulunan oksijen gazı, OH^- iyonuna indirgenir. Demir, (a) durumunda paslanır (b) durumunda ise paslanmaz. Demir aşındığında yarı-tepkimelerde oluşan Fe^{2+} ve OH^- iyonları, aşağıdaki daha ileri tepkimeleri başlatır.

$$Fe^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2(k)$$

$$4\,Fe(OH)_2(k) + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3(k)$$

$$2\,Fe(OH)_3(k) \longrightarrow \underset{\text{pas}}{Fe_2O_3 \cdot H_2O(k)} + 2H_2O(s)$$

20-10 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Al, Cu, Ni ve Zn metallerinden hangisi demir için bir kurban anot olabilir?

20-7 Elektroliz: İstemsiz Kimyasal Tepkimelerin Gerçekleştirilmesi

UNUTMAYINIZ

Elektrokimyasal hücreler genel başlığı altında toplanan iki hücre türü, volta (galvani) hücreleri ve elektroliz hücreleridir.

Şimdiye kadar kimyasal değişmenin elektrik oluşturduğu, votaik ya da galvanik hücre diye adlandırılan istemli elektrokimyasal hücrelerden bahsettik. Diğer bir elektrokimyasal hücre olan **elektroliz hücresinde** *istemsiz* bir tepkimeyi yürütmek için elektrik enerjisi kullanır. **Elektroliz** olarak adlandırılan bu işlemde kendiliğinden olmayan bir tepkime, elektrik enerjisi uygulanarak yürütülür.

Şekil 20-4 de görülen hücreye kısaca geri dönerek volta ve elektroliz hücreleri arasındaki farkı araştıralım. Volta hücresi kendiliğinden çalıştığından elektronlar çinkodan bakıra doğru akar. Bu durumda volta hücresindeki toplam kimyasal değişme aşağıdaki gibidir.

$$Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + Cu(k) \qquad E^\circ_{hücre} = 1{,}103\ V$$

Şimdi aynı hücreyi Şekil 20-22 de görüldüğü gibi, 1,103 V dan daha büyük gerilim uygulayan bir dış elektrik kaynağına bağladığımızı varsayalım. Bağlantı yapıldığında elektronlar bu kez bakır elektrottan (şimdi anot) ayrılıp çinko elektroda (şimdi katot) doğru gitmeye zorlanırlar. Bu durumdaki toplam tepkime volta hücresi tepkimesinin tersi olup, $E^\circ_{hücre}$ *negatiftir*.

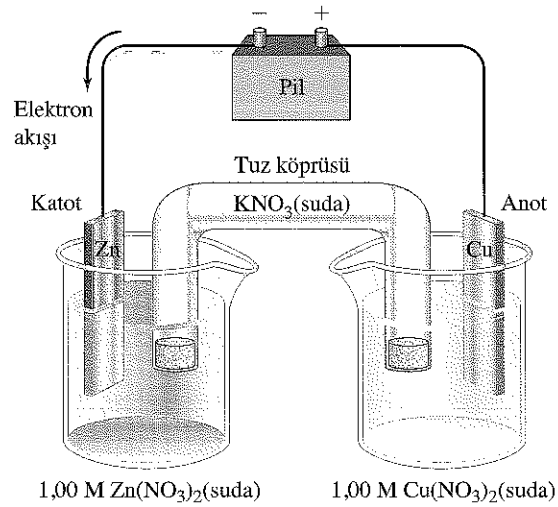
$$\begin{aligned} &\textit{İndirgenme:} && Zn^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(k) \\ &\textit{Yükseltgenme:} && Cu(k) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2\,e^- \\ &\textit{Net tepkime:} && Cu(k) + Zn^{2+}(suda) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + Zn(k) \end{aligned}$$

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = -0{,}763\ V - 0{,}340\ V = -1{,}103\ V$$

Böylece, elektron akışının yönünü tersine çevirerek, volta hücresini bir elektroliz hücresine dönüştürmüş oluruz.

Elektroliz Tepkimelerinin Öngörülmesi

Şekil 20-22 deki hücre, tepkenler ve ürünlerin standart koşullarında olduğu bir elektroliz hücresi olarak çalıştığında, uygulanan dış voltajın 1,103 V değerini aşması gerektiğini belirttik. Diğer elektrolizler için de benzer



▶ ŞEKİL 20-22
Bir elektroliz hücresi
Elektron akış yönü Şekil 20-4'deki volta hücresinin tersidir. Burada çinko elektrot *katot*, bakır elektrot ise *anottur*. Elektronları ters yönde (istemsiz) akmaya zorlamak için, bataryadan uygulanan gerilim 1,103 V dan daha büyük olmalıdır.



20-2 MERAK EDİYORSANIZ...

Neden anot elektroliz hücresinde (+), volta hücresinde (–) dir?

Anot ve *katot* terimlerinin belirlenmesi elektrot yüklerine bağlı olmayıp, elektrot yüzeylerindeki yarı-tepkimelere bağlıdır. Belirli bir biçimde;

- *Yükseltgenme* daima bir elektrokimyasal hücrenin *anodunda* oluşur. Yükseltgenme yarı-tepkimesinde serbest elektronlar oluştuğundan, bir *volta* hücresinin anodu (–) dir. *Elektroliz* hücresinde ise elektronlar anottan çekildiğinden, anot (+) dir. Hem galvani hem de elektroliz hücrelerinde anot, elektronların hücreden *çıktığı* elektrottur.
- *İndirgenme* daima bir elektrokimyasal hücrenin *katodunda* oluşur. Katotta elektronlar indirgenme yarı-tepkimesiyle *uzaklaştığından*, bir *volta* hücresinin *katodu* (+) dır. *Elektroliz* hücresinde ise elektronlar katoda doğru yönlendirildiğinden, *katot* (–) dir. Hem galvani hem de elektroliz hücrelerinde katot, elektronların hücreye *girdiği* elektrottur.

Aşağıdaki çizelge bir volta hücresi ile bir elektroliz hücresi arasındaki ilişkiyi özetlemektedir.

	Volta Hücresi			Elektroliz Hücresi	
Yükseltgenme:	$A \longrightarrow A^+ + e^-$	Anot (negatif)	*Yükseltgenme:*	$B \longrightarrow B^+ + e^-$	Anot (pozitif)
İndirgenme:	$B^+ + e^- \longrightarrow B$	Katot (pozitif)	*İndirgenme:*	$A^+ + e^- \longrightarrow A$	Katot (negatif)
Net kepkime:	$A + B^+ \longrightarrow A^+ + B$ $\Delta G < 0$ istemli redoks tepkimesi enerji verir		*Net tepkime:*	$A^+ + B \longrightarrow A + B^+$ $\Delta G > 0$ İstemsiz redoks tepkimesi, oluşmak için enerji alır	
	Sistem (hücre) çevreye iş yapar			Çevre (enerji kaynağı) sistem üzerine iş yapar	

Bir elektroliz hücresinde, her bir elektrotun + ve – işareti, bağlanan güç kaynağının + ve – işareti ile aynıdır.

hesaplamalar yapabiliriz. Ancak gerçek bir hücrede olanlar her zaman bu basit hesaplamalardan ibaret değildir. Bunun için aşağıda verilen şu dört karmaşık etmen dikkate alınmalıdır.

1. Belirli bir elektrot tepkimesinin oluşması için, hesaplanan potansiyelden oldukça daha fazla bir potansiyel yani **aşırı gerilim** gerekli olabilir. Aşırı potansiyel ya da aşırı gerilim elektrot yüzeyindeki etkileşimleri yenmek için gereklidir. Bu etkileşimler özellikle elektrotlarda gazlar yer aldığında dahada önem kazanır. Örneğin, $H_2(g)$ gazının cıva katot üzerinde açığa çıkması için gerekli aşırı potansiyel yaklaşık 1,5 V olmasına karşın, platin katotdaki aşırı potansiyel ise hemen hemen sıfırdır.
2. Yarışan elektrot tepkimeleri gerçekleşebilir. Örneğin, sodyum klorür *eriyiğinin* soy elektrotlar kullanılarak yapılan elektrolizinde sadece bir yükseltgenme ve bir indirgenme mümkündür.

$$\textit{İndirgenme:} \quad 2\,Na^+ + 2\,e^- \longrightarrow Na(s)$$
$$\textit{Yükseltgenme:} \quad 2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

Oysa sulu sodyum klorür çözeltisinin soy elektrotlar ile yapılan elektrolizinde ise *iki* indirgenme yarı-tepkimesi ve *iki* yükseltgenme yarı-tepkimesi olasıdır.

$$\textit{İndirgenme: } 2\,Na^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Na(k) \qquad E^\circ_{Na^+/Na} = -2{,}71\ V \qquad (20.29)$$

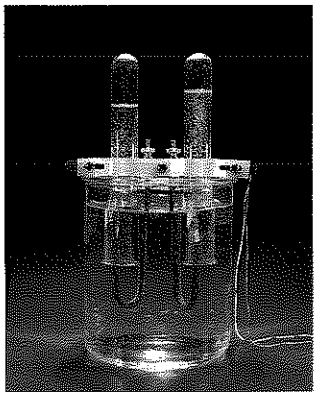
$$2\,H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(suda) \qquad E^\circ_{H_2O/H_2} = (-0{,}83\ V) \qquad (20.30)$$

$$\textit{Yükseltgenme: } 2\,Cl^-(suda) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^- \qquad -E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = -(1{,}36\ V) \qquad (20.31)$$

$$2\,H_2O(s) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(suda) + 4\,e^- \qquad -E^\circ_{O_2/H_2O} = -(1{,}23\ V) \qquad (20.32)$$

▶ (21.31) ve (21.32) de elekrot potansiyellerinin önüne yazdığımız *eksi* işareti, indirgenmeden çok yükseltgenme eğilimini vurgulamak içindir.

$H_2(g)$ aşırı potansiyeli anormal derecede yüksek olmadıkça, Na^+ iyonunun indirgenmesi H_2O indirgenmesinden çok daha zor olacağından, olası indirgenme yarı tepkimelerinden Na^+ ya ait 20.29 eşitliğini çıkarabiliriz. Bu durumda hücre tepkimesi için geriye iki olasılık kalır.



▲ Suyun $H_2(g)$ ve $O_2(g)$ gazına elektrolizi sırasında oluşan $H_2(g)$ ve $O_2(g)$ kabarcıkları. Deney tüplerinde toplanan gazlardan $H_2(g)$ hacmi $O_2(g)$ hacminin iki katıdır.

Birinci olasılık yarı tepkime (20.30) + yarı tepkime (20.31):

$$\textit{İndirgenme: } 2\,H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(suda)$$

$$\textit{Yükseltgenme: } 2\,Cl^-(suda) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

$$\textit{Net tepkime: } 2\,Cl^-(suda) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2\,OH^-(suda) \qquad (20.33)$$

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{H_2O/H_2} - E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = -0{,}83\ V - (1{,}36\ V) = -2{,}19\ V$$

İkinci olasılık yarı tepkime (20.30) + yarı tepkime (20.32):

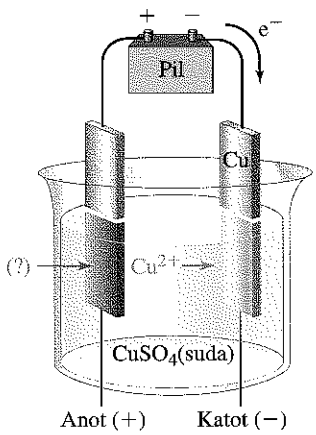
$$\textit{İndirgenme: } 2\,\{2\,H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(suda)\}$$

$$\textit{Yükseltgenme: } 2\,H_2O(s) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(suda) + 4\,e^-$$

$$\textit{Net tepkime: } 2\,H_2O(s) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g) \qquad (20.34)$$

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{H_2O/H_2} - E^\circ_{O_2/H_2O} = -0{,}83\ V - (1{,}23\ V) = -2{,}06\ V$$

Burada, NaCl(suda) nın elektrolizinde, *katottaki* ürünün $H_2(g)$ olması zaten beklediğimiz bir durumdur. (20.33) ve (20.34) hücre tepkimelerinin $E^\circ_{hücre}$ değerleri birbirine çok yakın olduğundan(−2,19 V ve −2,06V), *anotda her iki tepkimeden gelen* $Cl_2(g)$ ve $O_2(g)$ karışımının oluşacağını tahmin edebiliriz. Gerçekte ise, $Cl_2(g)$ gazına göre $O_2(g)$ gazının daha yüksek aşırı gerilime sahip olması nedeniyle, $Cl_2(g)$ gazının anotdaki tek ürün olarak gözlendiği (20.33) hücre tepkimesi daha baskındır.



▲ ŞEKİL 20-23
Elektrolizde elektrot tepkimelerinin öngörülmesi (Örnek 20-11 in açıklaması)
Elektronlar dış kaynak (güç kaynağı) tarafından bakır katoda gitmeye zorlanır. Katoda çekilen Cu^{2+} iyonları metalik bakıra, Cu(k), indirgenir. Yükseltgenme yarı-tepkimesi anotta kullanılan metale bağlıdır.

3. Tepkenler genellikle *standart olmayan* koşullardadırlar. NaCl(suda) tuzunun endüstriyel boyuttaki elektrolizinde, klorür birim etkinlikte ($[Cl^-] \approx 1M$) olmayıp, $[Cl^-] \approx 5{,}5$ M dolayındadır. Bu durumda (20.31) yarı-tepkimesi için $E_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}31V$ olur (1,36 V *değil*). Aynı zamanda anot yarı-hücresindeki pH birim aktivitede ($[H_3O^+] \approx 1M$) olmayıp pH 4'e ayarlandığından, (20.32) yarı-tepkimesinde $E_{O_2/H_2O} = 0{,}99$ V olur(1,23 V *değil*). Bu standart olmayan koşulların net etkisi anotda O_2 çıkışı şeklinde kendini gösterir. Pratikte, elde edilen $Cl_2(g)$ gazında %1 den daha küçük miktarda $O_2(g)$ bulunması, $O_2(g)$'in yüksek aşırı geriliminin etkisini göstermektedir.
4. Elektrot malzemelerinin niteliği önemlidir. Platin gibi *inert elektrotlar*, bir elektroliz yarı-tepkimesinin oluştuğu yüzeylerdir; ancak tepkenler elektrolit çözeltisinden gelmelidir. *Aktif elektrot* ise yükseltgenme veya indirgenme yarı-tepkimelerine katılabilir. Soy ve aktif elektrotlar arasındaki ayırım Şekil 20-23 ve Örnek 20-12 de incelenmiştir.

Elektrolizin Nicel Yönleri

Elektrolizin oluşması için gereken kuramsal potansiyelin nasıl hesaplanacağını öğrenmiş bulunuyoruz. Bir elektrolizde harcanan tepkenlerin ve oluşan ürünlerin miktarının hesaplanması aynı derecede önemlidir. Bu tür hesaplamalar için kimyasal eşitliklerden elde ettiğimiz stokiyometrik faktörleri kullanmayı sürdüreceğiz. Bununla birlikte, bir mol elektronun elektrik yükü

ÖRNEK 20-12 Elektrolizde Elektrot Yarı-tepkimelerinin ve Net Tepkimelerin Öngörülmesi

Şekil 20-23 'ye bakarak, **(a)** anot bakır olduğunda **(b)** anot platin olduğunda, elektrot tepkimelerini ve toplam tepkimeyi öngörünüz.

Analiz

Her iki durumda olası yükseltgenme ve indirgenme işlemlerine karar verilmelidir. Cu^{2+} iyonlarının indirgenme potansiyelinin küçük olması bakırın hem (a) hem (b) de indirgeneceğini göstermektedir. Yükseltgenme işlemi nasıl olabilir? **(a)** şıkkındaki ihtimaller şunlardır: bakır elektrotun yükseltgenmesi (anot) ($E^\circ = 0{,}340$ V), sülfat anyonun yükseltgenmesi ($E^\circ = 2{,}01$ V) ve suyun yükseltgenmesidir ($E^\circ = 1{,}23$ V). Buna göre en kolay yükseltgenebilen anotdaki bakırdır. **(b)** şıkkındaki ihtimaller şunlardır: platin elektrot inerttir ve kolayca yükseltgenmez. Diğer adaylardan sülfat anyonu ve suyu kıyaslayarak, su daha düşük yükseltgenme potansiyeline sahiptir.

Çözüm

$$\textit{İndirgenme:}\quad Cu^{2+}(\text{suda}) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(k) \qquad E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340\ \text{V}$$

(a) Katotda Cu^{2+} indirgenmektedir. Anotda ise aşağıda gösterildiği gibi Cu(k) metali Cu^{2+}(suda) iyonuna yükseltgenebilir.

$$\textit{Yükseltgenme:}\quad Cu(k) \longrightarrow Cu^{2+}(\text{suda}) + 2\,e^-$$

Yükseltgenme ve indirgenme yarı-tepkimeleri toplandığında Cu^{2+}(suda) iyonları birbirini götürür. Elektroliz tepkimesi basitçe aşağıdaki gibi olur:

$$Cu(k)[\text{anot}] \longrightarrow Cu(k)[\text{katot}] \qquad \textbf{(20.35)}$$

$$E^\circ_{\text{hücre}} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340\ \text{V} - 0{,}340\ \text{V} = 0$$

(b) En kolay oluşan yükseltgenme (20.32) de gösterilen H_2O nun yükseltgenmesidir.

$$\textit{Yükseltgenme:}\quad 2\,H_2O(s) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(\text{suda}) + 4\,e^- \qquad -E^\circ_{O_2/H_2O} = -1{,}23\ \text{V}$$

Elektroliz tepkimesi ve bunun $E^\circ_{\text{hücre}}$ değeri,

$$2\,Cu^{2+}(\text{suda}) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow 2\,Cu(k) + 4\,H^+(\text{suda}) + O_2(g) \qquad \textbf{(20.36)}$$

$$E^\circ_{\text{hücre}} = E^\circ(\text{indirgenme yarı-hücresi}) - E^\circ(\text{yükseltgenme yarı-hücresi})$$
$$= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{O_2/H_2O}$$
$$= 0{,}340\ \text{V} - 1{,}23\ \text{V} = -0{,}89\ \text{V}$$

Değerlendirme

(a) Bu elektrolizde elektrik devresindeki direnci yenmek için çok az ilave bir voltaj uygulanması gereklidir. Aktif bir elektrot olan anotta çözeltiye geçen her Cu atomuna karşılık katotta bir Cu^{2+} iyonu Cu atomu olarak birikir. Bakır, anotdan katota (çözeltide Cu^{2+} olarak) aktarılır. $CuSO_4$(suda) nın derişimi değişmez.

(b) Suyun elektroliz olması ve bakırın birikmesi için 0,89 V dan daha büyük bir potansiyel gereklidir. $E^\circ_{\text{hücre}}$ hesaplanırken E° değerlerinin indirgenme potansiyelleri olduğunu unutmayınız. $-E^\circ$ değeri yükseltgenme yarı hücre potansiyeline karşılık geldiğinden, iki indirgenme potansiyeli arasındaki fark, indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin toplamına eşittir.

ALIŞTIRMA A: KI(suda) çözeltisinin elektrolizinde Pt elektrotlar kullanıldığında, mümkün olan ürünleri, Çizege 20.1'deki verilerden yararlanarak öngörünüz.

ALIŞTIRMA B: $AgNO_3$(suda) çözeltisinin elektrolizinde, anot gümüş metali ve katot platin ise beklenen elektroliz ürünleri nelerdir?

miktarıyla ilgili bir başka faktör daha kullanacağız. Bu faktör aşağıda verilen Faraday sabitinden sağlanır.

$$1\ \text{mol}\ e^- = 96485\ \text{C}$$

Genellikle elektrik yükü doğrudan ölçülemez, bunun yerine elektrik akımı ölçülür. Bir *amper*'lik (A) elektrik akımı saniyede 1 kulon'luk yükün (C/s) geçişini gösterir. Akım ile zamanın çarpımı aktarılan toplam yük miktarını verir.

$$\text{yük (C)} = \text{akım (C/s)} \times \text{zaman (s)}$$

Bir elektroliz tepkimesinde aktarılan elektronların mol sayısını belirlemek için aşağıdaki ifadeyi yazabiliriz:

$$\text{elektronun mol sayısı} = \text{akım}\left(\frac{\text{C}}{\text{s}}\right) \times \text{zaman(s)} \times \frac{1\ \text{mol e}^-}{96485\ \text{C}}$$

Örnek 20-13 de gösterildiği gibi, bir elektroliz tepkimesinden elde edilen ürünün kütlesini bulmak için aşağıdaki dönüşüm basamakları izlenir.

$$\text{C/s} \longrightarrow \text{C} \longrightarrow \text{mol e}^- \longrightarrow \text{mol (ürün)} \longrightarrow \text{g (ürün)}$$

ÖRNEK 20-13 Elektroliz Tepkimelerinde Nicel Hesaplamaların Yapılması

Bir numunedeki bakır miktarını belirlemek için, bakırın elektrolitik olarak biriktirilmesi yöntemi kullanılabilir. Önce elektroliz edilecek olan numunedeki bakır Cu^{2+}(suda) elde etmek için çözülür. Katotdaki indirgenme yarı-tepkimesi Cu^{2+}(suda) + $2e^- \longrightarrow$ Cu(k) şeklindedir. Buna göre 1,62 A lik akımla 1,00 saatte biriktirilebilecek olan bakırın kütlesi nedir?

Analiz

Biriken bakırın kütlesini bulmak için, belirtilen süre içerisinde aktarılan elektronların mol sayısı bulunmalıdır. Her bir Cu^{2+} iyonu için iki tane elektron gerektiğinden, bakırın kütlesi devreden geçen elektronların mol sayısı kullanılarak hesaplanır.

Çözüm

İlk olarak yukarıdaki elektroliz işlemi için aktarılan elektron mol sayısını belirleriz.

$$1{,}00\,\text{saat} \times \frac{60\ \text{dak}}{1\,\text{saat}} \times \frac{60\ \text{s}}{1\,\text{dakika}} \times \frac{1{,}62\ \text{C}}{1\ \text{s}} \times \frac{1\ \text{mol e}^-}{96485\ \text{C}} = 0{,}0604\ \text{mol e}^-$$

Daha sonra bu elektron mol sayısını kullanarak katotda oluşturulan Cu(k) ın kütlesini hesaplarız.

$$\text{Cu kütlesi} = 0{,}0604\ \text{mol e}^- \times \frac{1\ \text{mol Cu}}{2\ \text{mol e}^-} \times \frac{63{,}5\ \text{g Cu}}{1\ \text{mol Cu}} = 1{,}92\ \text{g Cu}$$

Değerlendirme

Bu hesaplamadaki anahtar faktör, yukarıdaki işlemde mavi ile gösterilen bakırın mol sayısı ile elektronların mol sayısı arasındaki bağıntıdır. Bu tip dönüşüm faktörü stokiyometrik problemleri çözerken öğrendiğiniz dönüşüm faktörüne çok benzemektedir.

ALIŞTIRMA A: Elektrolitik bir hücrenin katodunda 5,50 saat sonra 12,3 g Cu toplandıysa, kullanılan akım nedir?

ALIŞTIRMA B: Pt elektrotlar ve 2,13 A lik akım kullanıldığında, 738 mmHg basınç ve 26,2 °C'de, anotda 2,62 L O_2(g) üretmek için Örnek 20-13 deki elektroliz ne kadar sürdürülmelidir?

20-8 Endüstriyel Elektroliz İşlemleri

Elektroliz tepkimeleri olmadan modern endüstri bu günkü şekliyle faaliyet gösteremeyebilir. Örneğin, aluminyum, magnezyum, klor ve flor gibi elementler hemen hemen sadece elektrolizle üretilir. Endüstriyel olarak elektrolizle üretilen kimyasal bileşikler arasında NaOH, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $Na_2S_2O_8$ ve birçok organik bileşik sayılabilir.



◀ Bakırın elektrolizle saflaştırılması.

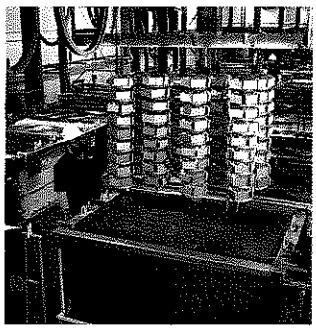
Elektrolitik saflaştırma

Metallerin *elektro-arıtımı (elektrokimyasal saflaştırması)*, metal iyonu içeren bir çözeltiden, katotda saf metal biriktirilmesi işlemidir. Tesisat yapımı gibi bazı işlerde kullanılan bakır yeterli derecede saf olup, bakır cevherinin eritilmesinden elde edilir. Ancak bu bakır, yüksek elektriksel iletkenlik gerektiren kullanımlar için yeterince saf değildir. Bu tür kullanımlar için bakır % 99,5 den daha saf olmalıdır. Sayfa 899'daki (20.35) elektroliz tepkimesi yüksek saflıkta bakır elde etmek için kullanılır. Anot olarak saf olmayan büyük bir bakır külçe, katot olarak ise ince bir saf bakır levha kullanılırr. Elektroliz süresince anotda oluşan Cu^{2+} sulu sülfürik asit–bakır sülfat çözeltisine karışarak, katoda doğru göç eder ve katotda Cu(k)' ya indirgenir. Saf olmayan bakır külçe tüketilirken, saf bakır katodun boyutu büyür. Örnek 20-12a' da belirtildiği gibi, elektroliz 0,15 – 0,30V luk düşük bir voltajda gerçekleştirilir. Bu koşullar altında Ag, Au ve Pt safsızlıkları anotda yükseltgenemez. Bunlar tankın dibinde *anot çamuru* olarak adlandırılan sulu bir çamur halinde toplanırlar. Sn, Bi ve Sb yükseltgenirler fakat oksitleri ve hidroksitleri halinde çökerler. Pb yükseltgenir ancak $PbSO_4$(k) halinde çöker. As, Fe, Ni, Co ve Zn yükseltgenip suda-çözünür türler oluşturur. Anot çamurundan geri kazanılan Ag, Au ve Pt, elektroliz maliyetinin karşılanmasına katkı sağlar.

Elektrokaplama

Elektrokaplamada bir metal, genellikle daha ucuz başka bir metal üzerine elektrolizle kaplanır. Bu işlem dekoratif amaçlarla veya alttaki metali korozyondan korumak için yapılır. Demir bir alt taban üzerinde ince bir metalik gümüş kaplama içeren gümüş-kaplanmış bir eşya buna örnektir. Elektrokaplamada kaplanacak parçalar elektroliz hücresinin katodudur. Elektrolit, kaplama metalinin iyonlarını içerir. Bu iyonlar katoda yönlenerek burada metal atomlarına indirgenirler.

Bakır kaplamada elektrolit genellilkle bakır sülfatdır. Gümüş kaplamadaki elektrolit çoğunlukla $K[Ag(CN)_2]$(aq)'dır. $[Ag(CN)_2]^-$ kompleks iyonu çözeltisi içerisindeki serbest gümüş iyonu derişimi çok düşüktür. Bu koşullar altındaki kaplama metalin kuvvetli yapışkan bir mikrokristal gibi toplanması şeklinde ilerler. Krom kaplama, görünüşü kadar korozyona dayanıklılığı için de yararlıdır. Çelik, sulu bir CrO_3 ve H_2SO_4 çözeltisinde kromla kaplanabilir. Elde edilen bu kaplama ince ve gözenekli olup çatlaklar geliştirme eğilimindedir. Uygulamada, çelik önce ince bir bakır veya nikel tabaka ile kaplanır, daha sonra krom kaplama uygulanır. Krom veya nikel kaplama her tür hava koşuluna dayanaklı makina parçalarında kullanılır. Metal kaplama bazı plastiklere bile uygulanabilir. Plastik önce —örneğin grafit tozu ile kaplanarak— elektriği iletir hale getirilmelidir. Plastiklerin bakırla kaplanması bazı mikroelektronik devre kartlarının kalitesini geliştirmede kullanılmıştır. Elektrokaplama, kelimenin tam anlamıyla para yapmak için bile kullanılmıştır. ABD parası peni (sent) artık tümüyle bakır değildir. Peni oluşturmak için, bir çinko ince bir bakır tabakayla elektrolizle kaplanır ve daha sonra peni olarak damgalanır.



▲ Elektro-kaplamadan sonra elektrolit çözeltisinden çıkarılmış olan metal parçaları askısı.

Elektrosentez

Elektrosentez elektroliz tepkimeleriyle madde oluşturma yöntemidir. Bu yöntem tepkime koşullarının dikkatlice kontrol edildiği belirli sentezler için yararlıdır. Mangan dioksit doğada *pirolusit* minerali şeklinde oluşur; ancak küçük kristal yapısı ve örgü kusurları bu malzemeyi bazı modern uygulamalar için yetersiz kılar (örneğin alkali pillerin yapımı gibi). MnO_2 bileşiğinin elektrosentezi H_2SO_4(suda) içerisindeki $MnSO_4$ çözeltisinde gerçekleştirilir. Saf MnO_2(k), grafit gibi bir soy elektrotda, Mn^{2+} nin yükseltgenmesi ile oluşturulur.

$$\textit{Yükseltenme:}\quad Mn^{2+}(suda) + 2H_2O(s) \longrightarrow MnO_2(k) + 4\,H^+(suda) + 2\,e^-$$

Katotdaki tepkime, H^+ iyonunun H_2(g) gazına indirgenmesidir. Net tepkime aşağıdaki gibidir.

$$Mn^{2+}(suda) + 2H_2O(s) \longrightarrow MnO_2(k) + 2H^+(suda) + H_2(g)$$

Elektrosenteze organik kimyadan bir örnek olarak akrilonitrilin, ($CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$) kurşun bir katot yüzeyinde adiponitrile ($N{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}N$) indirgenmesi verilebilir (kurşun H_2 nin kurşun üzerindeki aşırı gerilimi nedeniyle seçilmiştir). Anotda O_2 açığa çıkar.

$$\textit{İndirgenme:}\quad 2\,CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + 2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow N{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}N + 2\,OH^-$$

Bu elektrolizin ticari önemi, adiponitrilin kolayca heksametilendiamin, ($H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2NH_2$) ve adipik asite ($HOOCCH_2(CH_2)_2CH_2COOH$) dönüştürülmesidir. Bu iki bileşik *Nylon-66* polimerini yapmak için kullanılan monomerlerdir (sayfa 1253).

Klor–Alkali İşlemi

Sayfa 898'de NaCl(suda) ün elektrolizini, indirgenme yarı-tepkimesi (20.30) ve yükseltgenme yarı-tepkimesiyle (20.31) açıklamıştık.

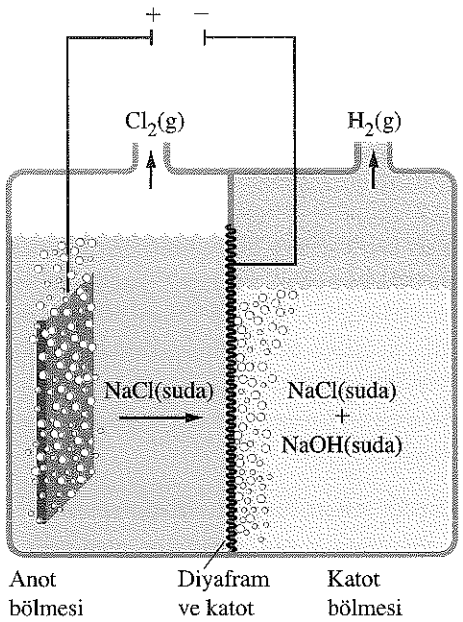
$$2Cl^-(suda) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2OH^-(suda) + H_2(g) + Cl_2(g) \qquad E^\circ_{hücre} = -2{,}19\ V$$

Bu elektroliz endüstriyel boyutta yapıldığında, *klor* ve *alkali* NaOH(suda) oluştuğundan, işlem *klor-alkali işlemi* olarak adlandırılır. Klor-alkali işlemi, oluşturduğu bu ürünlerin yüksek değeri nedeniyle, tüm elektroliz işlemleri içerisinde en önemlilerinden biridir.

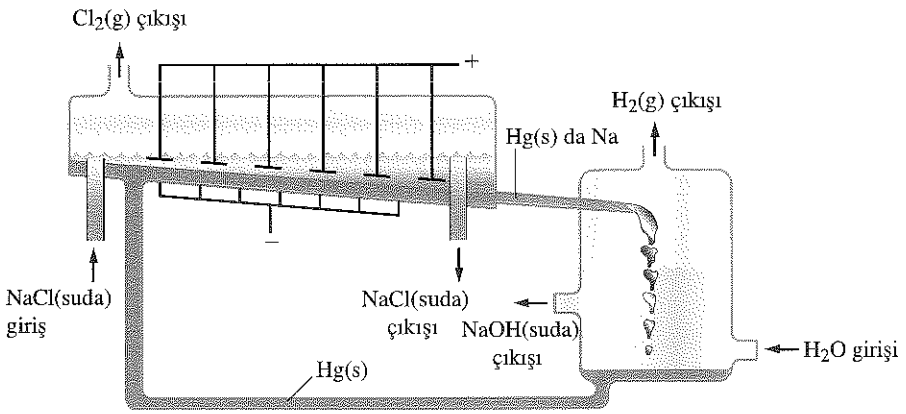
Şekil 20-24 de gösterilen *diyafram hücresinde*, Cl_2(g) anot bölmesinde, H_2(g) ve NaOH(suda) ise katot bölmesinde üretilir. Cl_2(g) gazı NaOH(suda) ile temas ettiğinde ClO^-(suda), ClO_3^-(suda) ve Cl^-(suda) türlerine yarılır. Diyaframın görevi bu teması önlemektir. Anot bölmesindeki NaCl(suda) düzeyi, katot bölmesindekinden biraz yüksek tutulur. Bu farklılık, NaCl(suda) çözeltisinin bölmeler arasında aşamalı akışına neden olur ve NaOH(suda) çözeltisinin anot bölmesine geri akışını azaltır. Katot bölmesindeki yaklaşık %10-12 NaOH(suda) ve % 14-16 NaCl(suda) içeren çözelti, suyun bir kısmı buharlaştırılıp NaCl(k) kristallendirilerek deriştirilir ve saflaştırılır. Son ürün % 1' e kadar NaCl(suda) içeren % 50' lik NaOH(suda) dir.

Elektroliz için gereken kuramsal voltaj 2,19 V dur. Hücre iç direnci ve elektrotlardaki aşırı potansiyel nedeniyle, kullanılan gerçek voltaj ise yaklaşık 3,5 V dur. Akım yaklaşık 1×10^5 A gibi çok yüksek bir değerde tutulur.

Bir diyafram hücresinde üretilen NaOH(suda), suni ipek üretimi gibi bazı kullanımlar için yeterince saf değildir. Elektroliz Şekil 20-25' de gösterilen cıvalı hücrede yapıldığında daha yüksek saflıkta ürün elde edilir. Bu



◀ ŞEKİL 20-24
Diyaframlı bir klor – alkali hücresi
Anot, grafitten ya da daha gelişmiş teknolojilerde özel olarak titan ile muamele edilmiş metalden yapılabilir. Diyafram ve katot bileşik birim şeklinde olup, asbest veya asbest-polimer karışımının çelik telli bir elek üzerine tutturulmasıyla elde edilmiştir.



▲ ŞEKİL 20-25
Cıva hücreli klor–alkali işlemi
Katot, tankın tabanı boyunca akan bir Hg(s) tabakasıdır. $Cl_2(g)$ gazının oluştuğu anotlar Hg(s)'nın hemen üstüne NaCl(suda) içine yerleştirilmiştir. Katotta oluşan sodyum, Hg(s)'da çözünür. Sodyum amalgamı su ile bozunarak NaOH(suda) ve $H_2(g)$ oluşturur. Geri kazanılan Hg(s), elektroliz hücresine geri döndürülür.

hücre, cıva katodu üzerinde H_2O molekülünün $H_2(g)$ ve OH^-(suda) türlerine indirgenmesi aşırı gerilimi yüksek olduğundan, avantaj sağlar. H_2O yerine Na^+(suda) indirgenmesiyle oluşan Na, Hg(k) da çözünerek ağırlıkça yaklaşık % 0,5 Na içeren bir amalgam (Na-Hg alaşımı) oluşturur.

$$2\,Na^+(suda) + 2\,Cl^-(suda) \longrightarrow 2\,Na(Hg\ içerisinde) + Cl_2(g) \qquad E^\circ_{hücre} = -3{,}20\ V$$

Na amalgamı hücreden uzaklaştırıldığında ve su ile muamele edildiğinde NaOH(suda) oluşur,

$$2\,Na(Hg\ içerisinde) + 2H_2O(s) \longrightarrow 2\,Na^+(suda) + 2\,OH^-(suda) + H_2(g) + Hg(s)$$

sıvı cıva elektroliz hücresine geri döndürülür.

Yüksek saflıkta derişik NaOH(suda) üretiminde üstünlüğü olan cıvalı hücrenin bazı eksiklikleri de vardır. Cıvalı hücre için gerekli olan voltaj (yaklaşık 4,5 V) diyaframlı hücreninkinden (yaklaşık 3,5 V) daha büyüktür. Bunun sonucu olarak cıvalı hücre (3400 kWsaat/ton Cl_2), diyaframlı hücreden (2500 kWsaat/ton Cl_2) daha çok elektrik enerjisi tüketir. Cıvalı

hücrelerin diğer bir ciddi sıkıntısı ise çevreye atılan cıva atıklarının kontrolünün dikkatli yapılmasıdır. Bir zamanlar 200 g Hg/ton Cl_2 kadar yüksek olan cıva kaybı, mevcut fabrikalarda yaklaşık 0,25 g Hg/ton Cl_2' a, yeni fabrikalarda ise bu değerin yarısına indirilmiştir.

İdeal bir klor-alkali işleminin, enerji açısından verimli olması ve cıva kullanılmadan olması gerekir. Bu üstünlükleri sunan hücre türü, *membranlı hücredir.* Şekil 20-24 deki gözenekli diyaframı yerine, bu hücrede genellikle florokarbon polimerinden yapılmış, katyon-değiştirici bir membran kullanılır. Bu membran hidratlı katyonların (Na^+ ve H_3O^+) anot ve katot bölmeleri arasındaki geçişine izin verirken, Cl^- ve OH^- iyonlarının geri akışını kesinlikle engeller. Sonuç olarak, üretilen sodyum hidroksit çözeltisi 50 ppm den daha az klor iyonu kirleticisi içerir.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Bu bölümde verilen kavramlar, biyolojik sistemlerde elektrik akımlarının oluşmasında iyonların oynadığı rollerin açıklanmasında kullanılabilir. Biyolojik sistemlerde elektrik akımları, örneğin kas kasılması ve sinir aktivitesinde oluşturulur. Biyolojik elektrik akımlarının kaynağının incelenmesi için, MasteringChemistry.com sitesindeki Bölüm 20, "Focus on", membran potansiyelleri, kısmına bakınız.

Özet

20-1 Elektrot Potansiyelleri ve Ölçülmesi—Bir **elektrokimyasal hücredeki** yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde elektronlar **elektrot** olarak adlandırılan metal çubuklar üzerinden aktarılır ve dış devre üzerinden bir elektrottan diğer elektroda iletilir. Bu indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri, **yarı hücre** denilen ayrı kaplarda gerçekleşir. Yarı hücrelerde elektrotlar birer çözeltiye daldırılır. İki yarı hücredeki bu elektrotlar bir tel ile birleştirilirler. Çözeltiler arasındaki elektrik bağlantısı ise bir **tuz köprüsü** aracılığıyla sağlanır (Şekil 20-3). Yükseltgenmenin olduğu elektroda **anot**, indirgenmenin olduğu elektroda ise **katot** denir. Kendiliğinden gerçekleşen **volta (galvani) hücresinde**, yükseltgenme-indirgenme tepkimesi elektrik üretir. İki elektrot arasındaki elektrik potansiyel farkı **hücre gerilimi** adını alır ve birimi **volttur (V)**. Hücre gerilimine, aynı zamanda, **hücre potansiyeli** ya da **elektromotor kuvveti (emk)** de denir ve $E_{hücre}$ ile gösterilir. **Hücre diyagramı,** simgesel olarak, bir hücrenin bileşenlerini gösterir (açıklama 20-4).

20-2 Standart Elektrot Potansiyelleri—**Standart hidrojen elektrotunda (SHE)** oluşan indirgenme tepkimesinin, $2\,H^+(a{=}1) + 2\,e^- \xrightarrow{Pt} H_2(g, 1\,bar)$, potansiyeli keyfi olarak sıfır alınmıştır. $E°$ **standart elektrot potansiyeline** sahip bir yarı hücrede tepkenlerin ve ürünlerin tamamı birim aktivitededir. *Pozitif* standart indirgenme potansiyelline ($E°$) sahip olan bir yarı-tepkimenin indirgenmesi, SHE' deki H^+ iyonlarının indirgenmesinden daha istemlidir. Standart indirgenme potansiyeli *negatif* olanlar ise indirgenme eğilimleri daha az olanlardır. Volta hücresinin **standart hücre potansiyeli ($E°_{hücre}$)**, katodun $E°$ *değeri ile* anodun $E°$ değeri arasındaki *farktır*. Yani, $E°_{hücre} = E°(katot) - E°(anot)$ tur.

20-3 $E_{hücre}$, ΔG ve K— Standart elektrot potansiyellerine dayanan hücre gerilimleri $E°_{hücre}$ simgesi ile gösterilir. Bir hücreden elde edilebilecek olan elektriksel iş hücre tepkimesinde yer alan elektron sayısına, hücre potansiyeline ve **Faraday sabitine (F)** bağlıdır. Faraday sabiti, bir mol elektron başına elektrik yükü (kulon) olup, değeri 96485 C/mol e^- dur. $E°_{hücre}$ ile $\Delta G°$ arasındaki bağıntı, $\Delta G° = -zF\,E°_{hücre}$ olarak verilir. Hücre tepkimesinin denge sabiti olan K, hücrenin $E°_{hücre}$ değeri ile $\Delta G° = -RT \ln K = -zF\,E°_{hücre}$ eşitliği ile ilişkilendirilebilir.

20-4 $E_{hücre}$ nin Derişime Bağlılığı—**Nernst eşitliğinde,** *standart olmayan* koşullardaki $E_{hücre}$ değeri $E°_{hücre}$ ve tepkime kesri Q ile ilişkilidir (eşitlik 20.18). $E_{hücre} > 0$ ise, belirtilen koşullarda ileri yöndeki tepkime istemlidir. $E_{hücre} < 0$ ise ileri yöndeki tepkime *istemsizdir*. Bir **derişim hücresi** aynı elektrotları ve aynı elektrolitin farklı derişimlerini içeren iki yarı hücreden oluşur.

20-5 Bataryalar: Kimyasal Tepkimelerden Elektrik Üretimi—Volta hücrelerinin önemli uygulaması çeşitli batarya sistemleridir. **Batarya** kimyasal enerjiyi depolar ve sonra bu enerjiyi verebilir. Bataryalar bir veya daha çok volta hücresinden oluşur ve üç ana sınıfa ayrılır: *birincil hücreler, ikincil hücreler* ve batarya içerisine sürekli olarak hidrojen ve oksijen gibi tepkenlerin gönderildiği ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü *akış ve yakıt pilleri.*

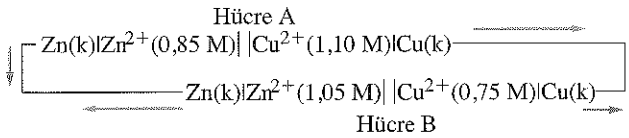
20-6 Korozyon: İstenmeyen Volta Hücreleri—Elektrokimya, korozyon oluşumunda ve korozyon kontrolünde önemli bir rol oynamaktadır. Korozyonda, yükseltgenme yarı tepkimeleri anodik bölgeler oluştururken indirgenme tepkimeleri de katodik bölgeler oluşturur. **Katodik koruma** korozyondan korunacak metale daha aktif bir metal bağlanarak yapılır. Korunacak olan metal katottur ve katotta zararsız indirgenme tepkimesi olurken anot olarak bağlanan daha aktif metal (kurban anot) tercihli olarak yükseltgenir.

20-7 Elektroliz: İstemsiz Kimyasal Tepkimelerin Oluşturulması—**Elektrolizde**, istemsiz bir kimyasal tepkime, dış kaynak elektronlarının, istemli bir hücrede aktıkları yönün tersine akmaya zorlanması ile gerçekleştirilir. Elektrolizin yapıldığı elektrokimyasal hücreye **elektroliz hücresi** denir. $E°$ değerleri elektroliz için gerekli olan voltajı belirlemede kullanılır. Bazen, özellikle elektrotta gaz çıkışı olduğunda, elektrot tepkimesi için gereken voltaj $E°$ değerlerinden öngörülenden daha fazladır. Bu ek voltaja **aşırı potansiyel** (aşırı gerlim) denir. Elektrolizdeki tepkenlerin ve ürünlerin miktarları, elektroliz hücresinden geçirilen elektrik yükünün miktarından çıkılarak hesaplanabilir. Bu hesaplamalarda Faraday sabiti kullanılır.

20-8 Endüstriyel Elektroliz İşlemleri—Elektrolizin birçok endüstriyel uygulaması bulunmaktadır. Örneğin, elektrokaplama, metallerin saflaştırılması, NaOH(suda), $H_2(g)$ ve $Cl_2(g)$ gibi maddelerin üretimi bunlardan bazılarıdır.

Pekiştirici Örnek

İki elektrokimyasal hücre aşağıda görüldüğü gibi birleştirilse;



(a) Elektronlar kırmızı ok yönünde mi, yoksa mavi ok yönünde mi akar?
(b) Akımın durduğu (bittiği) noktada yarı-hücrelerdeki iyon derişimleri nedir?

Analiz

İki hücrenin sadece iyon derişimleri farklıdır. Bunun anlamı, hücrelerin aynı $E°_{hücre}$ değerine, fakat farklı $E_{hücre}$ değerlerine sahip olacaklarıdır. (a) şıkkında, volta hücresi olarak çalıştığında, hangi hücrenin $E_{hücre}$ değerinin daha büyük olduğunu Nernst eşitliğini (20.18) kullanarak belirleyiniz. (b) şıkkında ise her iki hücrenin voltajlarının aynı olduğu, fakat, hücreler ters olarak bağlandığında dahi elektrik akımının oluşmadığı koşulda derişimlerle ilgili bir eşitlik yazınız ve çözünüz.

Çözüm

(a) Her bir hücrenin sadece volta hücresi olarak çalıştığını düşününüz. Anot çinko, katot bakırdır. Hücre tepkimesi:

$$Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + Cu(k)$$

$E_{hücre}$ değeri Nernst eşitliği ile verilir.

$$E_{hücre} = E°_{hücre} - (0{,}0592/2) \log [Zn^{2+}]/[Cu^{2}] \qquad (20.37)$$

A Hücresi için

$[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 0{,}85\ M/1{,}10\ M < 1$,
$\log [Zn^{2+}][Cu^{2+}] < 0$ ve $E_{hücre} > E°_{hücre}$
olduğuna dikkat ediniz.

B Hücresi için

$[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 1{,}05\ M/0{,}75\ M > 1$,
$\log [Zn^{2+}][Cu^{2+}] > 0$ ve $E_{hücre} < E°_{hücre}$ dir.

A Hücresinin voltajı B hücresininkinden daha büyüktür.

İki hücre diyagramda görüldüğü gibi birleştirildiğinde, A Hücresi *volta hücresi*, B Hücresi ise *elektroliz hücresidir*. B hücresinin emk'i A hücresininkine karşı koymasına karşın, dengelendiğinde, elektron akışı kırmızı oklar yönündedir.

(b) Elektronlar iki hücre arasında akarken, A Hücresindeki toplam tepkime $[Zn^{2-}]$ nın artmasına, $[Cu^{2+}]$ nın azalmasına ve $E_{hücre}$ değerinin azalmasına neden olur. B Hücresindeki toplam tepkime $[Zn^{2-}]$ nin azalmasına, $[Cu^{2+}]$ nin artmasına ve geri emk'nın artmasına neden olur. B Hücresinin geri emk'sı A Hücresinin $E_{hücre}$ değerine eşitlendiğinde elektron akışı kesilir.

Bu noktada x dengelenmiş koşula ulaşıldığında derişimlerdeki *değişmeleri* gösterirse, A ve B Hücrelerinin diyagramları aşağıdaki gibidir.

A Hücresi: $Zn(k) \mid Zn^{2+}(0{,}85 - x)M \parallel Cu^{2+}(1{,}10 - x)M \mid Cu(k)$
B Hücresi: $Zn(k) \mid Zn^{2+}(1{,}05 - x)M \parallel Cu^{2+}(0{,}75 + x)M \mid Cu(k)$

Şimdi, her bir hücrenin $E_{hücre}$ değerini elde etmek için, (20.37) eşitliğini kullanabiliriz,

$$\textit{Hücre A: } E_{hücre} = E^\circ_{hücre} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2} \log \frac{(0{,}85 + x)}{(1{,}10 - x)}$$

$$\textit{Hücre B: } E_{hücre} = E^\circ_{hücre} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2} \log \frac{(1{,}05 - x)}{(0{,}75 + x)}$$

Bu işlem için iki ifade birbirine eşitlenip $E^\circ_{hücre}$ ve 0,0592/2, terimleri kısaltılır.

$$\log \frac{(0{,}85 + x)}{(1{,}10 - x)} = \log \frac{(1{,}05 - x)}{(0{,}75 + x)}$$

Eşitliğin her iki tarafında log ifadesi olduğundan log ifadesindeki değerler birbirine eşit olarak yazılabilir.

$$\frac{(0{,}85 + x)}{(1{,}10 - x)} = \frac{(1{,}05 - x)}{(0{,}75 + x)}$$

Çözülecek eşitlik denklemi ikinci derecedendir

$$(0{,}85 + x)(0{,}75 + x) = (1{,}10 - x)(1{,}05 - x)$$

$$0{,}64 + 1{,}60x + x^2 = 1{,}16 - 2{,}15x + x^2$$

Her iki taraftaki x^2 ler birbirini götürür.

$$0{,}64 + 1{,}60x = 1{,}16 - 2{,}15x$$

Yan taraftaki eşitlik ve sonuç elde edilir.

$$3{,}75x = 0{,}52 \quad \text{ve} \quad x = 0{,}14$$

Elektronların akmadığı durumda iyon derişimleri: A Hücresi; $[Zn^{2+}] = 0{,}99M$; $[Cu^{2+}] = 0{,}96M$

A Hücresi: $[Zn^{2+}] = 0{,}99\ M$; $[Cu^{2+}] = 0{,}96\ M$,
B Hücresi: $[Zn^{2+}] = 0{,}91\ M$; $[Cu^{2+}] = 0{,}89\ M$,

Değerlendirme

Elektron akış yönü belirlendiğinde, hangi hücrede $[Zn^{2+}]$ derişiminin artacağına ve hangi hücrede azalacağına karar vermek mümkündür. Dengede iki hücrenin potansiyelleri birbirine eşit olur. Hesaplanan denge derişimlerinin doğruluğu görülebilir: $0{,}99/0{,}96 \approx 0{,}91/0{,}89$

ALIŞTIRMA A: Güncel yakıt hücrelerinde $H_2(g)$ ve $O_2(g)$ dan H_2O oluşumunu içeren tepkime kullanılmaktadır. Çoğu kez $H_2(g)$ herhangi bir hidrokarbon buharından, örneğin $C_3H_8(g) + 5\ H_2O\ (g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 7\ H_2(g)$ tepkimesinden elde edilir. Gelecekte yakıt hücresi propan gibi hidrokarbonları doğrudan $CO_2(g)$ ve $H_2O(s)$'ya dönüştürebilir:

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2\ (g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2(s)$$

$CO_2(g)$'in $C_3H_8(g)$'a indirgenmesine ait E° değerini bu tepkimeden Çizelge 20.1 ve Ek D deki verilerden yararlanarak hesaplayınız.

ALIŞTIRMA B: Gelecekte otomobillere güç sağlamada kullanılabilecek batarya sistemi aluminyum-hava bataryasıdır. Buna *akış bataryası* denir. Bu bataryada yükseltgenme aluminyum anotta ve indirgenme karbon-hava katodunda oluşmaktadır. Bataryada dolaştırılan elektrolit NaOH (suda)'tir. En büyük tepkime ürünü $Al(OH)_3(k)$, oluştukça bataryadan uzaklaştırılır. Çalışma sırasında bataryayı yüklü tutmak için aluminyum anot parçaları ve su ile beslenir. Oksijen havadan sağlanır (bakınız Şekil 20-18). Bu bataryalar yüklemeler arasında otomobile yüzlerce mil güç sağlayabilir. Bataryadan atılan $Al(OH)_3(k)$ aluminyum üretim tesislerinde aluminyuma dönüştürülebilir.

(a) Gerçek uygulamada, anotta oluşan Al^{3+} iyonu $Al(OH)_3(k)$ olarak çöktürülmez; fakat Na(OH)(suda) varlığında $[Al(OH)_4]^-$ kompleks iyonu olarak elde edilir. $Al(OH)_3$ batarya dışında dolaştırılan NaOH(suda)'ten çöktürülür. Bataryada oluşan mantıklı yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimeleri ile net tepkimeyi yazınız.

(b) Aluminyum-hava hücresinin kuramsal voltajı +2,73 V dur. Aşağıdaki indirgenme tepkimesinin E° değerini bu bilgi ve Çizelge 20.1 deki verilerden yararlanarak hesaplanyınız.

$$[Al(OH)_4]^- + 3\ e^- \longrightarrow Al(k) + 4\ OH^- \quad E^\circ = ?$$

(c) Bu tepkimenin $E^\circ_{hücre}$ değeri + 2.73 V, $\Delta G^\circ_{ol}\ [OH^-(suda)] = -157\ kJ\ mol^{-1}$ ve $\Delta G^\circ_{ol}\ [H_2O\ (s)] = -237{,}2\ kJ\ mol^{-1}$ olduğuna göre aluminyum iyonunun, $[Al(OH)_4]^-$, Gibbs oluşum enerjisini, ΔG°_{ol}, hesaplayınız?

(d) Bataryadan 4 saat süreyle 10,0 A elektrik akımı çekilirse, harcanacak aluminyumun kütlesini nedir?

MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com adresinden, konu ile ilgili ilave çalışma sorularına ulaşabilirsiniz

Alıştırmalar

(Gerektiğinde Çizelge 20.1 ve Ek-D deki verileri kullanınız.)

Standart Elektrot Potansiyelleri

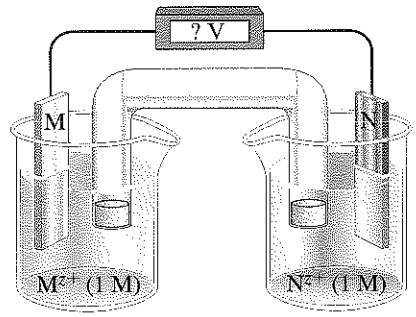
1. Aşağıdaki gözlemlerden yararlanarak M^{2+}(suda) $+2\ e^- \longrightarrow$ M(k) yarı-tepkimesinin $E°$ değerini öngörünüz? **(a)** M metali HNO_3(suda) ile tepkime verir, ancak HCl(suda) ile vermez; M metali Ag^+(suda) ile yer değiştirmesine karşılık Cu^{2+}(suda) ile yer değiştirmez. **(b)** M metali HCl(suda) ile tepkime vererek H_2(g) oluşturur, ancak Zn^{2+}(suda) ve Fe^{2+}(suda) ile yer değiştirmez.
2. In^{3+}(suda) + $3e^- \longrightarrow$ In(k) yarı-tepkimesinin yaklaşık E° değerini öngörmeniz gerekmektedir. Herhangi bir elektriksel donatımınız olmamasına karşın, Çizelge 21-1 deki metal ve iyonlarını içeren sulu çözeltiler [In(k) ve In^{3+}(suda) dâhil] verilmektedir. Gerçekleştirebileceğiniz deneyleri ve bunlardan bekleyebileceğiniz doğruluğu açıklayınız.
3. $3\ Pt + 12\ Cl^- + 2\ NO_3^- + 8\ H^+ \longrightarrow 3\ [PtCl_4]^{2-} + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(s)$ tepkimesi için $E°_{hücre} = 0{,}201$ V dur. Asidik çözeltide $[PtCl_4]^{2-}$ iyonunun Pt' e indirgenmesindeki $E°$ nedir?
4. Aşağıdaki tepkime için $E°_{hücre} = 3{,}20$V dur.
   2 Na(Hg içinde) + Cl_2(g) $\longrightarrow$ 2 Na^+(suda) + 2 Cl^-(suda)
   2 Na^+(suda) + 2 $e^- \longrightarrow$ 2 Na(Hg içinde) indirgenme tepkimesinin $E°$ değeri nedir?
5. Aluminyum-hava bataryasının $E°_{hücre}$ değeri 2,71 V dur. $[Al(OH)_4]^-$ + $3e^- \longrightarrow$ Al(k) +4OH^-(suda) indirgenme yarı-tepkimesinin $E°$ değeri nedir? [*İpucu:* Hücre tepkimesi (20.28)' e bakınız.]
6. Metan-oksijen yakıt hücresinin kuramsal $E°_{hücre}$ değeri 1,06 V dur. CO_2(g) + $8H^+$(suda) + $8e^- \longrightarrow$ CH_4(g) + $2H_2O$(s) indirgenme yarı-tepkimesinin $E°$ değeri nedir? [*İpucu:* Hücre tepkimesi (20.27) ye bakınız.]
7. Aşağıdaki taslak M ve N metallerinin standart elektrotlarını içeren bir volta hücresidir.

   M^{z+}(suda) + z $e^- \longrightarrow$ M(k) $\quad E°_{M^{z+}/M}$
   N^{z+}(suda) + z $e^- \longrightarrow$ N(k) $\quad E°_{N^{z+}/N}$

   Aşağıdaki yarı tepkimelerin standart indirgenme potansiyellerini kullanarak, yukarıdaki gibi hücre oluşturduğunuzu düşünün ve aşağıdaki sorulara cevap verin.

   Ag^+(suda) + $e^- \longrightarrow$ Ag(k)
   Zn^{2+}(suda) + 2 $e^- \longrightarrow$ Zn(k)
   Cu^{2+}(suda) + 2 $e^- \longrightarrow$ Cu(k)
   Al^{3+}(suda) + 3 $e^- \longrightarrow$ Al(k)

   (a) Yarı hücre tepkime çiftlerinden hangisi, en büyük pozitif hücre potansiyeline sahip hücre tepkimesi oluşturur. Bu hücrenin potansiyelini hesaplayınız. Anot ve katodu bulunuz?
   (b) Yarı hücre tepkime çiftlerinden hangisi en küçük pozitif hücre potansiyeline sahip hücre tepkimesi oluşturur. Bu hücrenin potansiyelini hesaplayınız. Hangisi anot ve hangisi katottur?



Anot (yük.) Katot (ind.)

8. Aşağıdaki yarı tepkimeleri ve bu tepkimelerle ilgili standart indirgenme potansiyellerini göz önüne alarak şu soruları yanıtlayınız.

   $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$(suda) + 2 $e^- \longrightarrow$ Zn(k) + 4 NH_3(suda) $\quad E° = -1{,}015$ V
   Ti^{3+}(suda) + $e^- \longrightarrow$ Ti^{2+}(suda) $\quad E° = -0{,}37$ V
   VO^{2+}(suda) + 2 H^+(suda) + $e^- \longrightarrow$ V^{3+}(suda)+H_2O(s) $\quad E° = 0{,}340$ V
   Sn^{2+}(suda) + 2 $e^- \longrightarrow$ Sn(suda) $\quad E° = -0{,}14$ V

   (a) Yukarıda verilen yarı hücre tepkime çiftlerinden hangisi en büyük pozitif hücre potansiyelli hücre tepkimesi oluşturur? Bu hücrenin potansiyelini hesaplayınız. Anot ve katodu bulunuz?
   (b) Yukarıda verilen yarı hücre tepkime çiftlerinden hangisi en küçük pozitif hücre potansiyelli hücre tepkimesi oluşturur? Bu hücrenin potansiyelini hesaplayınız. Anot ve katodu bulunuz?

Yükseltgenme–İndirgenme Tepkimelerinin Öngörülmesi

9. Ni^{2+} nin indirgenme potansiyeli Cd^{2+} den daha pozitiftir.
   (a) Hangi iyon kendi metaline daha kolay indirgenir?
   (b) Ni veya Cd metallerinden hangisi daha kolay yükseltgenir?
10. Standart indirgenme potansiyellerine bakarak, aşağıda verilen çiftlerden hangi metalin daha kuvvetli bir indirgen olduğunu belirleyiniz.
    (a) Sodyum ve potasyum
    (b) Magnezyum ve baryum
11. Aşağıda verilen bütün tepken ve ürünlerin standart hallerinde olduğunu varsayarak, ileri yönde kendiliğinden bir tepkime şeklinde yürüyüp yürüyemeyeceklerini Çizelge 20.1'deki verileri de kullanarak tahmin ediniz.

    (a) Sn(k) + Pb^{2+}(suda) $\longrightarrow$ Sn^{2+}(suda) + Pb(k)
    (b) Cu^{2+}(suda)+2 I (suda) $\longrightarrow$ Cu(k) + I_2(k)
    (c) $4\ NO_3^-$(suda)+4 H^+(suda) $\longrightarrow$ $3\ O_2$(g) + 4 NO(g) + 2 H_2O(s)
    (d) O_3(g)+ Cl^-(suda) $\longrightarrow$ OCl^-(suda)+O_2(g) (bazik çözelti)

12. Hg_2^{2+} + 2 $e^- \longrightarrow$2Hg(s) yarı tepkimesi için $E° = 0{,}797$ V' dur. Hg(s) maddesi HCl(suda) ile tepkime verip çözünür mü? HNO_3 de çözünür mü? Açıklayınız.
13. Çizelge 20.1 deki verileri kullanarak aşağıda verilen tepkimelerin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirtiniz?

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

75. Aşağıdaki tepkimelerin oluştuğu iki volta hücresi birleştirilmiştir.

$$V^{2+}(\text{suda}) + VO^{2+}(\text{suda}) + 2\,H^+(\text{suda}) \longrightarrow 2\,V^{3+}(\text{suda}) + H_2O(s) \quad E^\circ_{\text{hücre}} = 0{,}616\ V$$

$$V^{3+}(\text{suda}) + Ag^+(\text{suda}) + H_2O(k) \longrightarrow VO^{2+}(\text{suda}) + 2\,H^+(\text{suda}) + Ag(k) \quad E^\circ_{\text{hücre}} = 0{,}439\ V$$

Buradaki verileri ve Çizelge 20-1 deki verileri kullanarak $V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+}$ yarı-tepkimesinin E° değerini hesaplayınız.

76. Tam dolu (şarj edilmiş) bir akünün 1,50 L hacminde 5,00 M H_2SO_4 içerdiğini varsayınız. Aküden 6,0 saat süreyle 2,50 A'lik akım çekildikten sonra aküdeki H_2SO_4 derişimi ne olacaktır?

77. Elektrolizdeki enerji tüketimi yük ile voltajın çarpımına bağlıdır [volt × kulon = V × C = J (Joule)]. 3,45 V'da çalışan bir diyaframlı klor-alkali hücresinde (sayfa 902) üretilen her 1000 kg Cl_2 için kuramsal enerji tüketimini belirleyiniz. Bu enerjiyi **(a)** kJ; **(b)** kilovat-saat, kWh, olarak gösteriniz.

78. $Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$, yarı-tepkimesi için $E^\circ = -0{,}407$ V'tur. Cr^{3+} derişiminin 1,00 M olduğu çözeltiye aşırı Fe(k) eklenirse, 298 K'de dengeye ulaşıldığında Fe^{2+} derişimi ne olur?

$$Fe(k) + 2\,Cr^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,Cr^{2+}$$

79. Bir volta hücresi aşağıdaki tepkime ve başlangıç derişimleri dikkate alınarak hazırlanmıştır.

$$Fe^{2+}(0{,}0050\ M) + Ag^+(2{,}0\ M) \rightleftharpoons Fe^{3+}(0{,}0050\ M) + Ag(k)$$

Hücre tepkimesi dengeye ulaştığında $[Fe^{2+}]$ miktarını hesaplayınız.

80. $E_{\text{hücre}}$ değeri 0,0860 V olan bir volta pili yapılmak isteniyor. Bu sonuca ulaşmak için katot yarı-hücresinde bulunması gereken Cl^- derişimi nedir?

$$Ag(k) \mid Ag^+(\text{doygun AgI}) \parallel Ag^+(\text{doygun AgCl}, x\ M\ Cl^-) \mid Ag(k)$$

81. Faraday sabitinin (F) değerini bulabileceğiniz bir laboratuvar deneyi tasarlayınız. Daha sonra bu değeri Avogadro sabitini (N_A) belirlemede nasıl kullanabileceğinizi gösteriniz.

82. Hidrazin yakıt hücresi aşağıdaki tepkimeye dayanır.

$$N_2H_4(\text{suda}) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(s)$$

Yakıt hücresinin kuramsal $E^\circ_{\text{hücre}}$ değeri 1,559 V dur. Bu bilgiyi ve Ek-D deki verileri kullanarak $[N_2H_4(\text{suda})]$ için ΔG°_{ol} değerini hesaplayınız.

83. İki metal iyonunu elektrolizle birbirinden ayırmak bazen olasıdır. Bu işlemde bir iyon katotta serbest metale indirgenir, diğeri çözeltide kalır. Bu yöntemle aşağıdaki iyon çiftlerinden hangilerinin tümüyle veya yaklaşık olarak tümüyle birbirinden ayrılabilmesini beklersiniz? Açıklayınız. **(a)** Cu^{2+} ve K^+; **(b)** Cu^{2+} ve Ag^+; **(c)** Pb^{2+} ve Sn^{2+}.

84. Bazı yakıt pilleri için, $\varepsilon = \Delta G^\circ/\Delta H^\circ$ verimlilik değerinin 1,00 den daha büyük bir değer olabileceğini gösteriniz. Böyle bir tepkime tanımlayabilir misiniz? (*İpucu:* Ek-D deki verileri kullanınız.)

85. Bir alkol-metrede ile analiz edilecek numunedeki alkol miktarı, etanol-oksijen yakıt hücresinde elde edilen elektrik akımı miktarı ile bulunur. Çizelge 20-1 ve Ek-D deki verileri kullanarak **(a)** $E^\circ_{\text{hücre}}$ ve **(b)** $CO_2(g)$'in $CH_3CH_2OH(g)$'e indirgenmesi için E° değerini bulunuz.

86. 1,00 L'lik bir *tampon* çözeltiyi 1,00 M NaH_2PO_4 ve 1,00 M Na_2HPO_4 'dan hazırlayınız. Bu çözeltiyi ikiye bölerek elektroliz hücresinin bölmelerine aktarınız. Her iki elektroliz hücresinde de Pt elektrotlar kullanınız. Bu işlemde yalnızca suyun elektroliz edildiğini varsayınız. 1,25 A' lik akım 212 dakika süreyle devreden geçirildikten sonra, her bir hücre bölmesindeki pH ne olur?

87. Şekil 20-22'deki her bir çözeltinin hacminin 100,0 mL olduğunu varsayınız. Bu hücre, 0,500 A'lik akım kullanılarak, bir elektroliz hücresi olarak çalıştırılıyor. Elektroliz 10,00 saat sonra durduruluyor ve hücre bir volta hücresi olarak çalışmaya bırakılıyor. Bu durumda $E_{\text{hücre}}$ değeri nedir?

88. Çok kullanılan bir referans elektrot olan Ag/AgCl elekrotu AgCl(k) ile kaplanmış bir gümüş telin 1 M KCl çözeltisine daldırılması ile hazırlanır.

$$AgCl(k) + e^- \longrightarrow Ag(k) + Cl^-(1M) \quad E^\circ = 0{,}2223\ V$$

(a) Standart çinko elektrotun anot olduğu bir düzenekte bu elektrot *katot* ise $E^\circ_{\text{hücre}}$ nedir?

(b) Bu referans elektrotun kullanımının, standart hidrojen elektrottan daha kolay olmasının nedenlerini söyleyiniz?

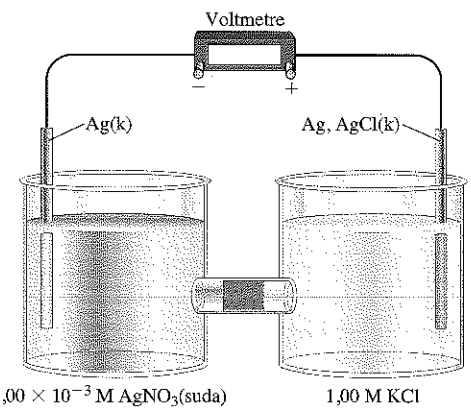
(c) Gümüş-gümüş klorür elektrotunun potansiyeli ile gümüş-gümüş iyonu elektrotunun potansiyellerini karşılaştırarak, AgCl' ün $K_{çç}$ değerini belirleyiniz.

89. Aşağıdaki elektrokimyasal hücredeki elektrotlar, şekilde görüldüğü gibi bir voltmetreye bağlanmıştır. Sağdaki yarı-hücre bir standart gümüş-gümüş klorür referans elektrotu (Alıştırma 88'e bakınız) içermektedir. Soldaki yarı-hücre 100,0 mL 1,00 × 10^{-3} M $AgNO_3$(suda) çözeltisine daldırılmış bir gümüş elektrot içermektedir. Yarı-hücreler iyonların geçişine izin veren gözenekli bir tıkaç ile ayrılmıştır.

(a) Voltmetredeki okunan ilk sayı nedir?

(b) Soldaki yarı-hücreye, karıştırılarak 10,00 mL 0,0100 M K_2CrO_4 eklendikten sonra, voltmetrede okunan değer nedir?

(c) (b) şıkkındaki yarı-hücreye, karıştırılarak 10,00 mL 10,0 M NH_3 eklendikten sonra, voltmetrede okunan değer nedir?



90. Gümüşün (Ag) en önemli elde edilme yolu gümüşün kurşun metalürjisinde yan ürün olarak geri kazanılmasıdır. Kurşundaki Ag yüzdesi aşağıdaki gibi tayin edilmektedir. 1,05 g örnek, nitrik asit ile Pb^{2+}(suda) ve Ag^{+}(suda) oluşturmak üzere çözülmüştür. Çözelti su ile 500,0 mL'ye seyreltilmiş ve bu çözeltiye bir Ag elektrot daldırılıp, bu elektrotla SHE arasındaki potansiyel farkı 0,503 V ölçülmüştür. Kurşun metalindeki Ag'ün kütlece yüzdesi nedir?

91. Cu^{2+}çözeltisinden Cu'ın elektrolizle tamamen toplandığının kontrolü, çözeltiye NH_3(suda) eklenerek yapılır. Meydana gelen mavi renk $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonunun varlığını gösterir ($K_{ol} = 1{,}1 \times 10^{13}$). 250,0 mL 0,1000 M $CuSO_4$(suda) 3,512 A'lik akımla 1368 s elektroliz edilmektedir. Daha sonra ortama, kalan Cu^{2+} ile kompleks oluşturmak ve 0,10 M serbest NH_3 sağlamak için yeterince NH_3(suda) eklenir. 1×10^{-5} M'lık düşük derişimlere kadar $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ olduğunda mavi renk gözlenebildiğine göre, bu elektroliz sonunda mavi renk oluşmalı mıdır?

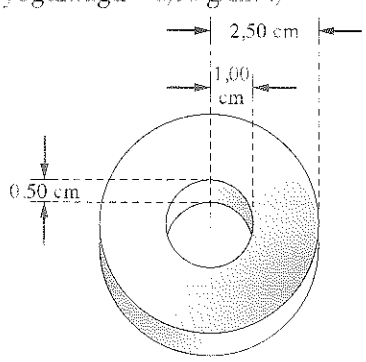
92. 100,0 mL 1,00 M NH_3(suda) çözeltisi AgBr ile doyurularak bir çözelti hazırlanıyor. Bir gümüş elektrodun daldırıldığı bu çözelti, tuz köprüsü ile standart hidrojen elektrotuna birleştiriliyor. Ölçülen $E_{hücre}$ değeri ne olacaktır? Standart hidrojen elektrotu anot mu yoksa katot mudur?

93. Hücre diyagramı Pt | Na_2SO_4(suda) || Na_2SO_4(suda) | Pt şeklinde olduğu varsayılan, bir tuz köprüsü ile birleştirilmiş iki ayrı yarı-hücrede Na_2SO_4(suda)'ın elektrolizi gerçekleştirilmiştir.

(a) Yapılan bir deneyde, elektroliz sırasında anot bölmesindeki çözelti daha asidik olurken katot bölmesindeki çözelti daha bazik olmaktadır. Elektroliz kesilip iki çözelti karıştırıldığında, son çözeltinin pH'sı 7 olarak ölçülmüştür. Yarı-tepkimeleri ve toplam elektroliz tepkimesini yazınız.

(b) Yapılan ikinci bir deneyde, katot bölmesindeki Na_2SO_4(suda) üzerine10,00 mL bilinmeyen derişimdeki H_2SO_4(suda) ve birkaç damla fenolftalein indikatörü ekleniyor. Elektroliz 2,15 mA (miliamper) lik akımla 683 s sürdürüldüğünde, katot bölmesindeki çözelti kalıcı bir pembe renk almaktadır. Bilinmeyen H_2SO_4(suda)'ün molaritesi nedir?

94. Bir Ni anot ve Fe katot Ni^{2+} derişimi 1,0 M olan bir çözeltiye yerleştirildikten sonra bir güç kaynağına bağlanmışlardır. Fe katodun şekli aşağıda görülmektedir. 0,050 mm kalınlığındaki nikelin demir üzerinde birikmesi ve kaplanması için elektroliz 1,50 A'lik akımla ne kadar sürdürülmelidir? (Nikelin yoğunluğu = 8,90 g/cm^3.)



95. Şekil 20-22 de görülen her bir yarı-hücrede, başlangıçta, iyon derişimleri 1,000 M olan 100,0 mL çözelti bulunmaktadır. Bu hücre bakırın anot, çinkonun katot olduğu bir elektroliz hücresi olarak çalıştırılıyor. Kullanılan akım 0,500 A dir. Yalnızca Cu/Cu^{2+} ve Zn/Zn^{2+} yi içeren elektrot tepkimelerinin oluştuğunu varsayınız. Elektroliz 10,00 saat sonra durdurulup hücre volta hücresi olarak çalışmaya bırakılıyor. Bu noktada $E_{hücre}$ değeri ne olur?

96. Kararmış gümüş çoğunlukla Ag_2S dür:

$$Ag_2S(k) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag(k) + S^{2-}(suda),\ E° = -0{,}691\ V.$$

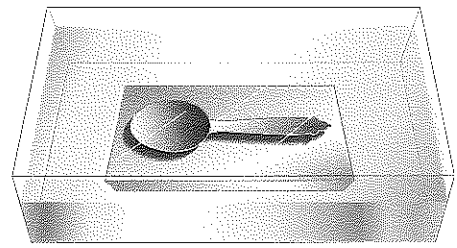
Kararmış bir gümüş kaşık, cam yemek tabağı içerisinde, piyasada bulunabilen bir metalik ürünle temastadır. Tabağın içerisine bir miktar $NaHCO_3$ eklenmiş kaynar su, ürünü ve kaşığı tümüyle örtecek şekilde dökülür. Kısa bir süre içinde kaşıktaki kararma yok olmaya başlıyor.

(a) Metalik üründeki metal veya metaller nelerdir?

(b) Olası tepkime nedir?

(c) Sizce $NaHCO_3$ ın buradaki işlevi nedir?

(d) Ürünün reklamında; (1) kimyasal madde içermez, (2) ürün asla bir şeyle yer değiştirmez iddiaları vardır. Bu iddialar ne kadar geçerlidir? Açıklayınız.



97. Amacınız CO_2(g)'in C_3H_8(g)'a iki farklı yolla indirgenmesi için $E°$ değerlerini belirlemek ve neden her birinin aynı sonucu verdiğini açıklamaktır. **(a)** Propan gazının tamamen yandığı bir hücre tepkimesi içeren bir yakıt hücresi düşününüz. Yarı-hücre tepkimelerini ve toplam tepkimeyi yazınız. $\Delta G°$ ve $E°_{hücre}$ değerlerini belirleyip $E°_{CO_2/C_3H_8}$ değerini elde ediniz. **(b)**Yükseltgenmenin aynı anda olduğunu düşünmeden, $E°_{CO_2/C_3H_8}$ değerini, doğrudan indirgenme yarı-tepkimesinin termodinamik çizelge değerlerinden elde ediniz.

98. Eşitlik (20.15), tepkimenin Gibbs enerjisi ile standart hücre potansiyeli arasındaki bağıntıyı vermektedir. Gibbs enerjisinin sıcaklıkla nasıl değiştiği bilinmektedir.

(a) $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ değerlerinin küçük bir sıcaklık aralığında önemli oranda değişmediğini varsayarak, $E°$'ın sıcaklıkla değişmesini gösteren bir eşitlik türetiniz?

(b) 50 °C'de standart koşullar altındaki Daniel hücresinin hücre potansiyelini hesaplayınız? Daniel hücresindeki toplam hücre tepkimesi; Zn(k) + Cu^{2+}(suda) → Zn^{2+}(suda) + Cu(k).

99. Bir hücre potansiyelinin standart olmayan koşullardaki sıcaklıkla değişiminin;

$$E(T_1) - E(T_2) = (T_1 - T_2)\,\frac{(\Delta S° - R \ln Q)}{zF}$$

olduğunu gösteriniz. Eşitlikteki $E(T_1)$ ve $E(T_2)$ sırasıyla T_1 ve T_2 deki hücre potansiyelleridir. Q değerinin sabit bir değerde tutulduğu var sayılmıştır. Aşağıdaki standart olmayan hücrenin hücre potansiyeli 50 °C'deki 0,394 V'dan 25 °C'deki 0,370 V'a düşmektedir. Bu tepkime için Q, ΔH^o ve ΔS^o değerlerini hesaplayınız ve verilen iki sıcaklıktaki K değerlerini bulunuz.

$$Cu(k)|Cu^{2+}(suda)||Fe^{3+}(suda), Fe^{2+}(suda)|Pt(k)$$

Hücre tepkimesinde yer alan türlerin derişimlerini, hesapladığınız Q değerini verecek şekilde seçiniz ve 50 °C'de bu türlerin denge derişimlerini hesaplayınız?

100. Standart indirgenme potansiyelleri doğrudan gözlenemezler ve ancak başka yarı tepkimelerin birleştirilmesinden elde edilebilirler. Bir yarı hücre standart indirgenme potansiyelinin;

$$E^\circ = \frac{\Sigma n_i E_i^\circ}{\Sigma n_i}$$

olduğunu gösteriniz. Burada n_i değeri potansiyel E_i^o olan her bir yarı hücredeki elektron sayısıdır. Aşağıdaki yarı hücreleri kullanarak:

$$H_5IO_6(suda) + H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow IO_3^-(suda) + 3H_2O(s) \qquad E^\circ = 1{,}60\ V$$

$$IO_3^-(suda) + 6\,H^+(suda) + 5\,e^- \longrightarrow \frac{1}{2}I_2(k) + 3\,H_2O(s) \qquad E^\circ = 1{,}19\ V$$

$$2\,HIO(suda) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow I_2(k) + 2\,H_2O(s) \qquad E^\circ = 1{,}45\ V$$

$$I_2(k) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(suda) \qquad E^\circ = 0{,}535\ V$$

Aşağıdaki tepkimenin standart potansiyelini hesaplayınız.

$$H_6IO_6 + 5\,H^+ + 2\,I^- + 3\,e^- \longrightarrow \frac{1}{2}I_2 + 4\,H_2O + 2\,HIO$$

Özellikli Sorular

101. Aşağıdaki elektrokimyasal hücreyi göz önüne alarak ilgili soruları cevaplandırınız.

$$Pt(k)\ |\ H_2(g,1\ atm)\ |\ H^+(1\ M)\ \|\ Ag^+(x\ M)\ |\ Ag(k)$$

(a) $[Ag^+]$ =1 M olduğunda hücre potansiyeli, $E^\circ_{hücre}$ nedir?
(b) $[Ag^+] = x$ olduğunda $E_{hücre}$ değerini veren bir eşitliği,Nernst eşitliğini kullanarak yazınız.
(c) Katot yarı-hücre bölmesinde 50,0 mL 0,0100 M $AgNO_3$ çözeltisinin 0,0100 M KI ile titre edildiğini varsayınız. Titrasyon tepkimesi:

$$Ag^+(suda) + I^-(suda) \longrightarrow AgI(k)$$

olduğuna göre, 0,0100 M KI'ün aşağıdaki hacimlerde ilavesinden sonraki $[Ag^+]$ değerlerini ve $E_{hücre}$ değerlerini hesaplayınız: (i) 0,0 mL; (ii) 20,0 mL; (iii) 49,0 mL; (iv) 50,0 mL; (v) 51,0 mL; (vi) 60,0 mL.

102. ΔG°_{ol} değerleri deneysel sonuçlara dayanmalıdır. Çoğu zaman, bu deneysel sonuçlar E° değerinden elde edilir. Yirminci yüzyılın başında, G.N. Lewis, alkali metallerin indirgenme potansiyellerinin elde edilmesi için deneysel bir yaklaşım tasarladı. Bu yaklaşım, alkali metallerle tepkimeyen bir çözücünün kullanılmasını içermekteydi. Bunun için etilamin çözücü olarak seçildi. Aşağıdaki hücre diyagramında verilen Na(amalgam, % 0,206), sıvı cıva içerisindeki % 0,206 Na çözeltisini göstermektedir.

(1) $Na(k)\ |\ Na^+$(etilamin içinde) $|\ Na(amalg, \%0{,}206)$ $\qquad E_{hücre} = 0{,}8453\ V$

Na(k) su ile $H_2(g)$ oluşturmak üzere şiddetli bir tepkime vermesine rağmen, sodyum amalgam elektrodu su ile en azından bir süre tepkime vermez. Bu durum aşağıdaki volta hücresine ait $E_{hücre}$ değerinin belirlenmesine olanak verir.

(2) $Na(amalg, 0{,}206\%)\ |\ Na^+(1\ M)\ \|\ H^+(1\ M)\ |\ H_2(g, 1atm)$ $\qquad E_{hücre} = 1{,}8673\ V$

(a) (1) ve (2) volta hücrelerinde oluşan hücre tepkimelerine ait eşitlikleri yazınız.
(b) (a) şıkkındaki hücre tepkimelerinin ΔG değerlerini (20.14) eşitliğini kullanarak belirleyiniz.
(c) (a) şıkkındaki eşitlikleri birleştirerek elde edilen toplam eşitliği yazınız ve bu toplam tepkimenin ΔG° değerini belirleyiniz.
(d) Toplam tepkimenin $E^\circ_{hücre}$ değerini, (c) şıkkındaki ΔG° değerini kullanarak bulunuz. Bu sonuçtan $E^\circ_{Na^+/Na}$ değerini elde ediniz. Sonucunuzu Ek-D deki çizelge değeriyle karşılaştırınız.

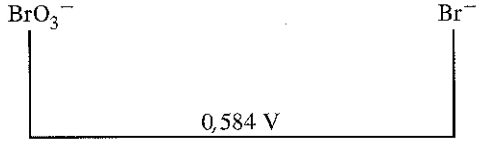
103. Aşağıdaki taslak, bir elektrot potansiyel diyagramı olarak adlandırılır. Bu tür diyagramlar elektrot potansiyeli verilerini Ek-D deki çizelgelerden daha iyi özetlerler. Bazik çözeltideki brom ve brom iyonları için bu diyagram,

$$BrO_4^- \xrightarrow{1{,}025\ V} BrO_3^-$$

aşağıdaki indirgenme yarı-tepkimesini göstermektedir,

$$BrO_4^-(suda) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow BrO_3^-(suda) + 2\,OH^-(suda),\ E^\circ_{BrO_4^-/BrO_3^-} = 1{,}025\ V$$

Aynı şekilde aşağıdaki gösterim,

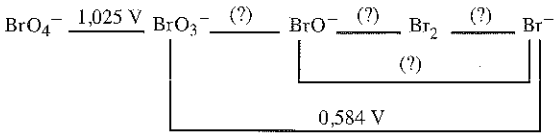


Aşağıdaki tepkimeyi göstermektedir:

$$BrO_3^-(suda) + 3\,H_2O(s) + 6\,e^- \longrightarrow Br^-(suda) + 6\,OH^-(suda),\ E^\circ_{BrO_3^-/Br^-} = 0{,}584\ V$$

Aşağıdaki diyagramda boş bırakılan verileri, Ek-D'ye ve sayfa 875'de özetlenen E° değerlerini belirleme yöntemine başvurarak doldurunuz.
Bazik çözelti ($[OH^-] = 1$ M):

Basic solution ($[OH^-]$ = 1 M):



104. Nernst potansiyeli oluşurken, difüzlenebilen iyonların yalnızca çok küçük bir kesri hücre membranından geçer (Bakınız Odaklanma 20; Membran Potansiyelleri). Bu nedenle tespit edilebilecek önemli bir derişim değişimi yoktur. Membran civarında hacmi 10^{-8} cm^3, yüzey alanı *(A)* 10^{-6} cm^2 ve membran kalınlığı *(l)* 10^{-6} cm olan tipik bir hücre düşününüz. Bu hücre içerisindeki $[K^+] = 155$ mM, hücre dışındaki $[K^+] = 4$ mM olduğunu ve hücre duvarı boyunca gözlenen Nernst potansiyelinin 0,085 V olduğunu varsayınız. Membran, aşağıdaki eşitliğe göre, sığası C olan ve yük depolayan bir *kapasitör* gibi davranmaktadır.

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A}{l}$$

Burada ε_0 vakumun *dielektrik sabiti*, $\varepsilon_0\varepsilon$ çarpımı ise membranın dielektrik sabitidir. Biyolojik bir membran için bu değer $3 \times 8{,}854 \times 10^{-12}$ C^2 N^{-1} m^{-2} dir. Sığanın SI birimi *farad*'dır. 1 F = 1 kulon/volt = 1 C V^{-1} = 1×10^{-3} C^2 N^{-1} m^{-1}.

(a) Tanımlanan hücre membranının sığasını belirleyiniz.

(b) Gözlenen membran potansiyelini sağlamak için gereken net yük nedir?

(c) Membran potansiyelini oluşturmak için, hücre membranından akması gereken K^+ iyonları ne kadardır?

(d) Hücredeki K^+ iyonları ne kadardır?

(e) Membran potansiyeli oluşturmak için hücre membranından aktarılan K^+ iyonları kesrinin çok küçük olduğunu ve hücre içindeki K^+ derişimini değiştirmeyeceğini gösteriniz.

105. Aşağıdaki termodinamik özelliklerden hangisini, bir hücre tepkimesinin pozitif standart hücre potansiyeline sahip olduğunu, herhangi bir hesap yapmadan anlamada kullanabilirsiniz? Açıklayınız **(a)** $\Delta G°$; **(b)** $\Delta S°$; **(c)** $\Delta H°$; **(d)** $\Delta U°$; **(e)** K.

106. İki hücrenin X ve Y metallerini içerdiğini varsayınız

$$X(k)|X^+(suda)||H^+(suda), H_2(g, 1\ bar)|Pt(k)$$
$$X(k)|X^+(suda)||Y^{2+}(suda)|Y(k)$$

Birinci hücrede elektronlar X metalinden standart hidrojen elektrotuna doğru akmaktadır. İkinci hücrede ise elektronlar X metalinden Y metaline doğru akmaktadır. $E°_{X^+/X}$ değeri sıfırdan küçük mü yoksa büyük müdür? $E°_{X^+/X} > E°_{Y^{2+}/Y}$ midir? Açıklayınız.

107. Fe^{3+}/Fe^{2+} ve $Fe^{3+}/Fe(k)$ standart potansiyellerinden $Fe^{2+}/Fe(k)$ standart potansiyelinin nasıl hesaplanabileceğini sözcüklerle açıklayınız.

Kendi Kendini Deneme Soruları

108. Aşağıdaki simge ya da terimleri kendi sözcüklerinizle tanımlayınız?
(a) $E°$, **(b)** F, **(c)** Anot, **(d)** Katot

109. Aşağıdaki fikirleri, yöntemleri veya cihazları kısaca açıklayınız?
(a) Tuz Köprüsü; **(b)** Standart hidrojen elektrodu; **(c)** Katodik koruma; **(d)** Yakıt hücresi

110. Verilen her bir terim çifti arasındaki önemli farkları açıklayınız?
(a) Yarı tepkime ve toplam hücre tepkimesi; **(b)** Volta hücresi ve elektroliz hücresi; **(c)** Birincil batarya ve ikincil batarya; **(d)** $E_{hücre}$ ve $E°_{hücre}$

111. Elektrokimyasal hücrelerle ilgili olarak aşağıdaki ifadelerden hangileri doğrudur? **(a)** Katot, hem volta, hem de elektroliz hücrelerinde negatif elektrottur. **(b)** Tuz köprüsünün görevi, elektrokimyasal hücrenin yarı hücreleri arasında elektronların göçünü sağlamaktadır. **(c)** Volta hücresinde anot negatif elektrottur. **(d)** Kullanılan elektrotlara bağlı olarak, elektronlar ya katotta ya da anotta oluşurlar. **(e)** Hem volta hem de elektroliz hücrelerinin katodunda indirgenme olur. **(f)** Elektrik akımı volta hücresinden yeterince uzun süre çekilirse, bu hücre elektroliz hücresi olur. **(g)** Hücre tepkimesi yükseltgenme-indirgenme tepkimesidir.

112. $Hg^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Hg(s)$ yarı tepkimesi için $E° = 0{,}854$ V'dur. Bunun anlamı hangisinde doğru verilmiştir **(a)** Hg(s)'nın yükseltgenmesi, $H_2(g)$'nin yükseltgenmesinden oldukça kolaydır. **(b)** $Hg^{2+}(suda)$'nın indirgenmesi, $H^+(suda)$'nin indirgenmesinden oldukça kolaydır. **(c)** Hg(s), 1 M HCl çözeltisinde çözünür. **(d)** Zn^{2+} iyonu çözeltisinde Hg(s) ile Zn (k) yer değiştirir.

113. $Zn(k) + Pb^{2+}(suda) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + Pb(k)$ tepkimesi için $E°_{hücre} = 0{,}66$ V'dur. Buna göre, $Zn(k) + Pb^{2+}(0{,}01\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(0{,}10\ M)$ tepkimesinin $E°_{hücre}$ değeri **(a)** 0,72 V; **(b)** 0,69 V; **(c)** 0,66 V; **(d)** 0,63 V değerlerinden hangisi doğrudur?

114. $Co(k) + Ni^{2+}(suda) \longrightarrow Co^{2+}(suda) + Ni(k)$ tepkimesi için $E°_{hücre} = 0{,}03$ V'dur. $[Ni^{2+}] = 1{,}00$ M olan çözeltiye kobalt metali ilave edildiğinde, aşağıda verilenlerden hangisi doğrudur? **(a)** Bu tepkime ileri yönde oluşmayacaktır. **(b)** $Ni^{2+}(suda)$'den Ni(k)'nın yer değiştirmesi tam olacaktır. **(c)** Çözeltide Ni(k)'nın yer değiştirmesi dikkate değer büyüklükte olacak; fakat tepkime tamamlanmayacaktır. **(d)** Bu tepkimenin ne kadar ilerleyeceği bilinemez.

115. $K_2SO_4(suda)$ çözeltisi Pt elektrotlar kullanılarak elektroliz edildiğinde *anotta* açığa çıkan gaz; **(a)** O_2 ; **(b)** H_2 ; **(c)** SO_2 ; **(d)** SO_3 ; (e) kükürt oksitler karışımıdır, ifadelerinden hangisi doğrudur?

116. 4,5 g Al'un katotta biriktirilmesini sağlayacak elektrik yükü miktarı, diğer yarı hücrede normal koşullarda (NK'da) H^+ dan kaç L $H_2(g)$ oluşturacaktır? **(a)** 44,8 L **(b)** 22,4 L **(c)** 11,2 L **(d)** 5,6 L

117. Bir yakıt hücresinde kimyasal bir tepkime oluşturulduğunda, elde edilebilecek yararlı işin maksimum miktarı hangisidir?
(a) ΔG; **(b)** ΔH; **(c)** $\Delta G/\Delta H$; **(d)** $T\,\Delta S$.

118. $Zn(k) + H^+(suda) + NO_3^-(suda) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + H_2O(s) + NO(g)$ tepkimesinin oluştuğu volta hücresini açıklayınız, anot ve katodu be-

lirleyiniz? Standart elektrot potansiyelleri çizelgesini kullanarak $E°_{hücre}$ değerini hesaplayınız ve hücre tepkimesini denkleştiriniz.

119. Aşağıdaki volta hücresisin potansiyeli, $E_{hücre}$ = 0,108 V olarak kayda geçirilmiştir. Buna göre, bilinmeyen çözeltinin pH'sı nedir?

$$Pt|H_2(g, 1\ atm)|H^+(x\ M)||H^+(1{,}00\ M)|H_2(g, 1\ atm)|Pt$$

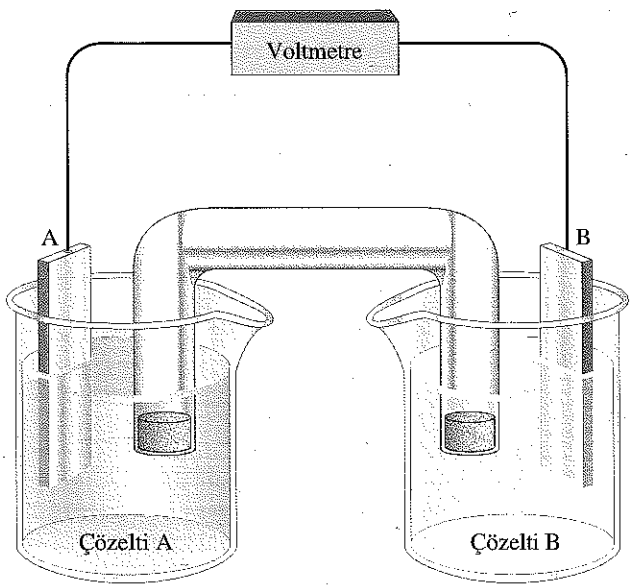
120. 2 Cu^+ (suda) + Sn^{4+} (suda) ⟶ 2 Cu^{2+} (suda + Sn^{2+} (suda). tepkimesi için $E°_{hücre}$ = − 0,0050 V'dur.

(a) 298 K'de bu dört iyonun derişimlerinin 0,500 M olduğu bir çözelti hazırlanabilir mi?

(b) Eğer hazırlanamazsa, net tepkimenin yönü hangi tarafa doğrudur?

121. Aşağıdaki elektrot bileşimlerinin (A ve B) her biri ve çözeltiler için ;

- Toplam hücre tepkimesini
- Elektronun kendiliğinden akış yönünü (A'dan B'ye ya daa B'den A'ya)
- Voltmetrede okunan gerilim değerini (V) belirleyiniz.



	A	A çözeltisi	B	B çözeltisi
(a)	Cu	1,0 M Cu^{2+}	Fe	1,0 M Fe^{2+}
(b)	Pt	1,0 M Sn^{2+}/1.0 M Sn^{4+}	Ag	1,0 M Ag^+
(c)	Zn	0,10 M Zn^{2+}	Fe	1,0 × 10^{-3} M Fe^{2+}

122. Gerektiğinde Çizelge 20.1'i kullanarak, Pt elektrotlar ile yapılan aşağıdaki çözeltilerin elektrolizinde olası ürünleri belirleyiniz.

(a) $CuCl_2$(suda) (b) Na_2SO_4(suda) (c) $BaCl_2$(s) (d) KOH(suda)

123. Ek-E'de verilen yöntemi kullanarak, elektrokimyasal hücreler ile termodinamik özellikler arasındaki bağıntıyı gösteren bir kavram haritası oluşturunuz.

124. Elektrokimyasal fikirler ile bataryalar arasındaki ilişkiyi gösteren bir kavram haritası oluşturunuz.

125. Elektrolizin ilkeleri ile endüstriyel uygulamalarını açıklayan bir kavram haritası hazırlayınız.

Baş Grup Elementlerinin Kimyası I: Grup 1, 2, 13 ve 14

21



Havai fişek gösterilerinde gözlenen etkileyici bazı renkler, grup 1 ve 2 metallerinin karakteristik alev renkleridir. Bu renkler grup 1 ve 2 metal atomlarının elektronik yapısı ile ilgilidir.

İÇİNDEKİLER

21-1 Periyodik Eğilimler ve Yük Yoğunluğu
21-2 Grup 1: Alkali Metaller
21-3 Grup 2: Toprak Alkali Metaller
21-4 Grup 13: Bor Ailesi
21-5 Grup 14: Karbon Ailesi

Elementlerin kimyası en iyi periyodik çizelge kullanılarak açıklanabilir. Grup içinde ve periyot boyunca gözlenen eğilimler, elementlerin kimyası hakkında belli bir bilgiye sahip olmamızı sağlar. Her bir grubun kimyası, periyodik çizelgeyi düzenleyen ilkeleri temel alan terimlerle anlaşılabilecek, benzerlik ve farklılıklar içerir. Bu grupların ilk üyelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, genellikle grubun diğer üyelerinden önemli derecede farklıdır. Genel olarak grubun ikinci üyesi grubu en iyi simgeleyen özellikler gösterir.

Bu bölümde, baş grup elementlerinin ilk dört grubu, yani grup 1, 2, 13 ve 14 anlatılacaktır. Önce, grup 1 elementleri olan alkali metallerin kimyası ile başlanacaktır. Grup 1 elementleri *s*-bloku elementlerinin birinci üyesidir. Bu grup elementlerinin atomları, temel halde, *s* orbitalinde bir değerlik elektronuna sahiptir. 9. Bölümde anlatıldığı gibi, grup 1atomları daima, periyotdaki en büyük atom yarıçapına sahiptirler ve en kolay iyonlaşan (birinci iyonlaşma enerjisi en düşük) atomlardır. Bunun sonucu olarak, grup 1 elementlerinin yoğunlukları düşüktür (bazılarının yoğun-

UNUTMAYINIZ

Hidrojen genellikle periyodik çizelgede 1. grupta yer alır, ancak bu element bir alkali metal değildir. Fransiyum bir alkali metaldir, ancak çok radyoaktif olan bu metal o kadar az bulunur ki, yalnızca birkaç özelliği ölçülebilmiştir.

luğu 1 g cm^{-3} den azdır), kolayca oksitlenirler ve çok etkindirler. Alkali metallerin etkinliklerinin kanıtı, su ile şiddetli tepkime vermeleridir.

Daha sonra, 2. grup metalleri olan toprak alkali metaller tartışılacaktır. 2. grup metalleri *s* orbitallerinde iki elektron içeren temel hal değerlik elektron dağılımlarına sahiptirler ve *s*-bloku elementleri olarak bilinirler. Alkali metallere oranla daha az etkin ve yoğun olmalarına karşın, komşuları olan 1. grup elementleri gibi, 2. grup metallerinin de etkinliği yüksek, yoğunlukları ise diğer metallere göre daha düşüktür. 1. grup metallerinin tersine, 2. grup metalleri su ile ya çok yavaş tepkime verirler ya da tepkimeye girmezler. 2. grup metallerinin hepsinin yoğunluğu suyun yoğunluğundan daha büyüktür.

p-bloku elementlerinin atomları, *p*-orbitallerinde yer alan değerlik elektronları ile karakterize edilirler. Bu bölümde 13. ve 14. grup anlatılacaktır. Bu elementlerin atomları sırasıyla ns^2np^1 ve ns^2np^2 elektron dağılımlarına sahiptirler. Hem metal, hem de ametalleri içeren ilk gruplardır. Bor 13. gruptaki tek ametaldir ve bor atomunun merkez atom olduğu, eksik oktetli molekül oluşturma eğiliminden dolayı, borun ilginç bir kimyası vardır. Aluminyum en çok bulunan ve en yaygın kullanılan metaldir. Aluminyum metali, bileşiklerinden elektroliz ile elde edilir. Aluminyum üretimi çok büyük miktarda elektrik enerjisi gerektirdiğinden, aluminyum üreten fabrikalar genellikle hidroelektrik santrallerinin bulunduğu bölgelerde kurulurlar.

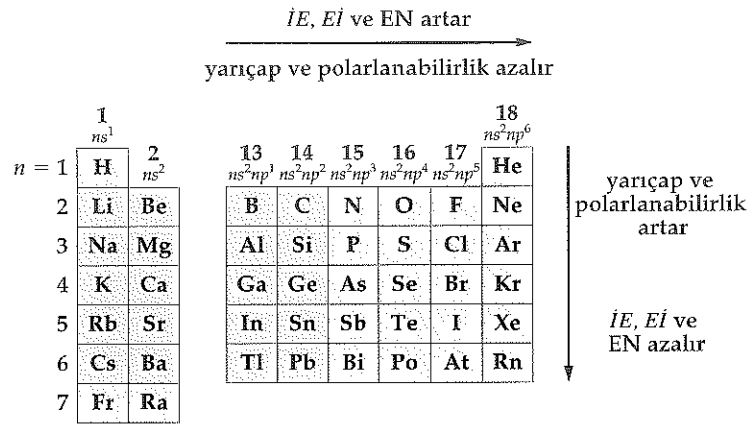
13. grubun diğer elementleri olan galyum, indiyum ve talyumun üçü de metaldir. 13. grup kimyası bor ve aluminyum ağırlıklıdır ve bu bölümde biz, daha ağır olan aynı grup elementlerinden sadece kısaca söz edeceğiz. 14. grup bir ametal (karbon), iki yarı metal (silisyum ve germanyum) ve iki metal (kalay ve kurşun) içermektedir. Karbon, bütün canlı sistemlerinde bulunduğundan, grubun en önemli elementidir ve bu kitapta üç bölüm (26, 27 ve 28) karbon kimyasına ayrılmıştır. Silisyum, oksijen içeren birçok farklı ve ilginç anyon oluşturarak, pek çok mineralin yapısına katılır. Aluminyumun aksine, kalay ve kurşun eski çağlardan beri bilinen yöntemler kullanılarak, kimyasal indirgeme ile elde edilirler.

Bu bölüm ve geri kalan bölümler kitapta daha önce verilen çeşitli ilkeler ile burada verilen yeni bilgilerin ilişkilendirilmesine olanak sağlar. Atom yapısı kavramı, atom ve iyon çaplarının periyodik olarak değişme eğilimleri, kimyasal bağlanma ve termodinamik, elementlerin kimyasal davranışlarını anlamamıza yardımcı olurlar.

21-1 Periyodik Eğilimler ve Yük Yoğunluğu

Elementlerin kimyası, bir dereceye kadar kitabın daha önceki kısımlarında anlatılan, periyodik eğilim gösteren kavramlarla açıklanabilir. Periyodik çizelgenin bir grubundaki atomların elektron dağılımları benzerdir ve bunun sonucu olarak, grup elementlerinin tam olarak aynı olmasa da benzer kimyasal özellikleri vardır. Bir grubun ilk elementi en hafifidir ve özellikleri genellikle grubun diğer elementlerinden farklıdır. Bu bölümde kısaca atom özelliklerindeki eğilimler incelenecek ve yeni bir iyonik özellik açıklanacaktır. Bu kavramları temel alarak, elementlerin kimyasal eğilimlerini anlamaya başlayacağız.

Bir elementin kimyasından sorumlu olan atom özellikleri, atom yarıçapı, iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi ve polarlanabilirliktir. Ayrıca bir atomun elektronegatifliği de önemlidir. Elementlerin kimyasını atom özellikleri ile açıklamadan önce, bu kitapta daha önce anlatılan periyodik çizelgedeki eğilimleri özetleyen Şekil 21-1 i incelemek yararlı olacaktır. Bu



▲ ŞEKİL 21-1

Atom yarıçap, birinci iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, elektronegatiflik ve polarlanma eğilimlerinin özeti.

Atom yarıçapı ve polarlanabilirlik periyot boyunca soldan sağa doğru azalır, grup boyunca yukarıdan aşağıya doğru artar. İyonlaşma enerjisi (*İE*), elektron ilgisi (*Eİ*) ve elektronegatiflik (EN) periyot boyunca soldan sağa doğru artar, grupta yukarıdan aşağıya doğru azalır. Bu bölümde mavi ile gölgelenmiş elementler üzerinde durulacaktır. Atom yarıçapı, iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi Bölüm 9 da, elektronegatiflik Bölüm 10 da ve polarlanma Bölüm 12 de incelenmiştir.

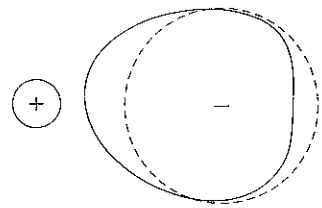
şekil, atom yarıçapının ve polarlanmanın bir periyotta soldan sağa doğru azaldığını ve bir grup içinde yukarıdan aşağıya doğru arttığını göstermektedir. Birinci iyonlaşma enerjileri, elektron ilgisi ve elektronegatiflikler atom yarıçapı ve polarlanma ile ters yönde eğilim gösterirler ve periyot boyunca artarken, grupta aşağıya doğru azalırlar. İyonik yarıçapların da atom yarıçapı ile aynı eğilimi göstermesi önemli olup, katyonların yarıçapı ait olduğu atomun yarıçapından daha küçükken, anyonların yarıçapı daha büyüktür. Bu eğilimlerin açıklamaları kitabın başka bölümlerinde verilmiştir (bakınız Bölüm 9 ve 10).

Bu bölümde incelenecek olan elementlerin çoğu metaldir. Bir metal bir ametalle bileşik oluşturduğunda, metal atomu bir katyona dönüşür. Katyon bir anyonla etkileştiğinde, anyonun elektron bulutu Şekil 21-2 de gösterildiği gibi katyona doğru, çekirdekler arası bölgeye yönelir. Bu yönelme sonucu, katyon ve anyon arasındaki bağ iyonik karakterine ilaveten biraz da kovalent karakterdedir; yönelme ne kadar büyükse, kovalent karakter de o kadar fazladır.

Anyonun polarlanması ve katyonun polarlama gücü, anyonun elektron bulutunun ne kadar yöneleceğini belirler. Genel olarak bir grubun daha aşağısındaki atomlardan oluşan anyonların, daha büyük hacimli ve daha polarlanabilir olduğu bir gerçektir. Örneğin, I^- iyonu, F^- iyonundan daha fazla polarlanabilir. Bir katyonun polarlama gücü onun **yük yoğunluğu** ile orantılıdır. Yük yoğunluğu, ρ, birim hacimdeki yük olarak tanımlanabilir. Örneğin, r yarıçaplı bir metal katyonu için, M^{+z}, yük yoğunluğu aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır.

$$\rho = \frac{(1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{C})(z)}{\frac{4}{3}\pi r^3} \qquad (21.1)$$

Eşitlik (21.1) de pay, katyonun kulon cinsinden toplam yükünü, payda küresel olduğu varsayılan katyonun hacmini gösterir. İyon yarıçapı milimetre cinsinden verilmiş ise, yük yoğunluğu genelde 1 ve 1000 arasındadır. Örnek olarak, yükü +1 ve iyon yarıçapı 73 pm olan lityum katyonunu



▲ ŞEKİL 21-2

Bir anyonun elektron bulutunun katyon tarafından polarlanması

Yüksek yük yoğunluklu bir katyon, anyon etrafındaki elektron bulutunu bozar. Bozunmamış elektron bulutu kesikli çizgiyle, bozunmuş elektron bulutu ise düz çizgi ile gösterilmiştir. Elektron bulutunun bozunması ne kadar büyükse bağın kovalentliği o kadar fazladır.

UNUTMAYINIZ

Yük yoğunluğu için değişik, farklı tanımların olduğunu unutmayınız. Örneğin, bazı yazarlar yük yoğunluğunu katyon *yüzeyi* üzerinde dağılmış yük miktarı olarak tarif ederler ve bu yüzden yük yoğunluğunu $ze/(4\pi r^2)$ formülünde $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$C değerini koyarak hesaplarlar. Her iki tanım da iyonların yük-boyut oranını gözetir. Yük-boyut oranının kullanımı, G. H. Cartledge tarafından bileşiklerdeki *iyonik potansiyeli* açıklamak için z/r tanımlamasını yaptığı 1928 yılına kadar uzanmaktadır.

ele alalım;

$$\rho_{Li^+} = \frac{(1{,}60 \times 10^{-19}\,C)(1)}{\frac{4}{3}\pi\,(73 \times 10^{-9}\,mm)^3} = 98\,C\,mm^{-3}$$

İyon yarıçapı çarpıcı bir biçimde azalıp, katyonun yükü arttıkça, yük yoğunluğu artar. Örneğin, Al^{+3} ün yükü Li^+ un yükünden daha büyük (Al un yükü +3 iken Li un yükü +1), iyon yarıçapı daha küçüktür (Al^{+3} için 53 pm ve Li^+ için 73 pm). Buna göre, Al^{+3} ün yük yoğunluğu, Li^+ yük yoğunluğundan daha büyüktür (Li^+ 98 C mm^{-3} iken Al^{+3} 770 C mm^{-3}).

Bir katyonun yük yoğunluğu ne kadar büyükse, polarlama gücü ve anyonun elektron bulutunu kendine çekme eğilimi de o derece büyüktür. Örneğin, Al^{3+} ün yük yoğunluğu Li^+ iyonunun yük yoğunluğundan daha büyük olduğundan, Al^{+3} ve I^- arasındaki bağın kovalentlik yüzdesi Li^+ ve I^- arasındaki bağın kovalentlik yüzdesinden daha büyüktür.

Bu bölümün tamamında, belirli gözlemleri daha iyi açıklamak için yük yoğunluğu kavramını kullanacağız. Örneğin, neden aynı grup içindeki elementlerin bazen çarpıcı biçimde farklılıklar gösterdiğini, neden farklı gruptaki elementlerin ilginç benzerlikler gösterdiğini anlamak için yük yoğunluğu kavramını kullanacağız. Ancak, yük yoğunluğu gibi tek bir kavram, her şeyi mantıklı biçimde açıklamak için yeterli değildir. Diğer faktörlerin katkısı da dikkate alınmalıdır.

ÇİZELGE 21.1 1. Grup Elementlerinin Bollukları

Element	ppm[a]	Sıralama
Li	18	35
Na	22,700	7
K	18,400	8
Rb	78	23
Cs	2.6	46
Fr	Eser	—

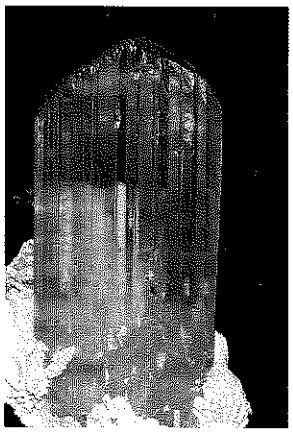
[a]1000 kg yer kabuğunda, gram olarak.

21-1 KAVRAM DEĞERLENDİRME

İyonik bileşikle kovalent bileşiği ayırt etmenin bir diğer yolu, erime noktalarının karşılaştırılmasıdır. İyonik bileşikler kovalent bileşiklere göre daha yüksek erime noktasına sahip olma eğilimindedirler. Alüminyumun iki halojenürü olan AlF_3 ve AlI_3 bileşiklerinden hangisi daha düşük erime noktasına sahiptir?

21-2 Grup 1: Alkali Metaller

Çizelge 21.1 den de görüldüğü gibi, 1. grup elementleri olan **alkali metallerin** doğadaki bollukları oldukça fazladır. Bu elementlerin bazılarının bileşikleri tarih öncesinden beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Ancak 200 yıl öncesine kadar bu elementler saf halde izole edilememiştir. Alkali metal bileşiklerinin normal kimyasal yollardan bozunmaları oldukça zordur. Bu nedenle, bu elementlerin keşfi yeni bilimsel gelişmeleri beklemek zorunda kalmıştır. Sodyum elementi ve potasyum elementi 1807 de elektroliz ile keşfedilmişlerdir. Lityum keşfi ise 1817 dedir. Sezyum 1860 de ve rubidyum 1861 de yayılma spektrumlarından yeni elementler olarak keşfedilmişlerdir. Fransiyum ise 1939 da aktinyumun radyoaktif bozunması sonunda izole edilmiştir.



▲ Spodumen minerali, $LiAl(SiO_3)_2$

Alkali metal bileşiklerinin pek çoğu suda çözündüğünden Li, Na ve K bileşikleri, klorür, karbonat ve sülfatlar halinde, doğal tuzlu sularda bulunurlar ve bu sulardan elde edilirler. NaCl, KCl ve Na_2CO_3 gibi çok az alkali metal bileşiği, katı birikinti olarak madenleri oluşturur. Sodyum klorür deniz suyundan da elde edilir. Lityumun önemli bir kaynağı yanda gösterilen *spodumen* $LiAl(SiO_3)_2$ mineralidir. Rubidyum ve sezyum lityum madenlerinin işlenmesinde yan ürün olarak elde edilirler.

Alkali Metallerin Fiziksel Özellikleri

1. grup elementleri en etkin metallerdir. Çizelge 21.2 de alkali metallerin çeşitli özellikleri listelenmektedir. Bu özelliklerden birkaçı ilerleyen kesimlerde incelenecektir.

Alev Renkleri 1. grup atomlarının *s* ve *p* orbitallerinin değerlik-kabukları arasındaki enerji farkları, görünür bölge ışığının belirli dalga boylarına karşılık gelir. Bu yüzden, alevde ısıtıldıkları zaman, 1. grup bileşikleri Şekil 8.8 de gösterildiği gibi, karakteristik alev renkleri oluştururlar. Örneğin, NaCl alevde buharlaştığı zaman, iyon çiftleri gaz haldeki atomlarına dönüşür. Sodyum atomları Na(g) yüksek enerjilere uyarılır ve uyarılmış atomlar (Na*) temel haldeki elektron dağılımına dönerken, 589 nm dalga boyunda ışık (sarı) yayarlar.

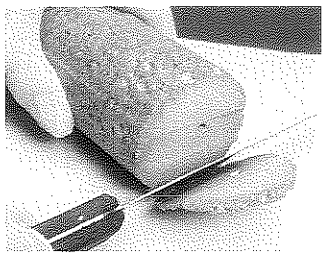
$$Na^+Cl^-(g) \longrightarrow Na(g) + Cl(g)$$

$$Na(g) \longrightarrow Na^*(g)$$

$$[Ne]3s^1 \qquad [Ne]3p^1$$

$$Na^*(g) \longrightarrow Na(g) + h\nu\ (589\ nm;\ sarı)$$

Alkali metal bileşikleri havai fişek gibi patlayıcı gösterilerinde kullanılırlar.



▲ Metalik sodyumun kesilmesi
Etkin bir metal olan sodyum, kalın bir oksit tabakası ile kaplıdır.

Yoğunluk ve Erime Noktaları 1. grup elementlerinin atomları aynı periyottaki diğer atomlara göre daha büyüktür ve Bölüm 9 da açıklandığı gibi grup içinde atom yarıçapı yukarıdan aşağıya artar. Bu büyük atomlar birim hacimde oldukça düşük kütle -yani, düşük yoğunluk oluştururlar. Daha hafif alkali metaller (Li, Na ve K) suda yüzerler. Bu büyük atomların her birinin sadece bir değerlilik elektronu içermesi oldukça zayıf metalik bağlanmaya neden olur. Bu özellik, düşük erime noktalı yumuşak metalleri verir. Bir sodyum kalıbının tereyağı gibi bir kıvamı vardır. Yanda gösterildiği gibi bıçakla kolayca kesilir.

ÇİZELGE 21.2 Grup 1 (Alkali) Metallerinin Bazı Özellikleri

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atom numarası	3	11	19	37	55
Değerlik elektron dağılımı	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Atom (metal) yarıçapı, pm	152	186	227	248	265
İyon (M^+) yarıçapı, pm[a]	73	116	152	166	181
Elektronegatiflik	1,0	0,9	0,8	0,8	0,8
M^+ nın yük yoğunluğu (C mm^{-3})	98	24	11	8	6
Birinci iyonlaşma enerjisi, kJ mol^{-1}	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7
Elektrot potansiyeli $E°$, V[b]	−3,040	−2,713	−2,924	−2.924	−2,923
Erime noktası, °C	180,54	97,81	63,65	39,05	28,4
Kaynama noktası, °C	1347	883,0	773,9	687,9	678,5
Yoğunluk, g cm^{-3} 20°C de	0,534	0,971	0,862	1,532	1,873
Sertlik[c]	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Elektrik iletkenliği[d]	17,1	33,2	22,0	12,4	7,76
Alev rengi	Kızıl	Sarı	Mor	Mavimsi kırmızı	Mavi
Yaydığı başlıca görünür bölge çizgileri nm	610,671	589	405,767	780,795	456,459

[a] İyon yarıçapları 6 koordinasyon sayısı içindir, sadece Li için koordinasyon sayısı 4 tür.
[b] $M^+(suda) + e^- \longrightarrow M(k)$ indirgenme tepkimesi için
[c] Sertlik, maddelerin bir diğerini çizme, aşındırma veya oyma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Mohs ölçeğine göre on mineralin sertlikleri, talk (0) dan elmas (10) a doğru sıralanır. Diğer değerler: mum (0°C) için 0,2; asfalt için 1–2; tırnak için 2,5; bakır için 2,5–3; demir için 4–5; krom için 9 dur. Her madde sadece kendisinden daha düşük sertlikte olanları çizebilir.
[d] Ölçek, gümüşün 100 oluşuna göredir.

Elektrot potansiyelleri: 1. grup elementlerinin oldukça yüksek metalik karaktere sahip olmalarının en iyi göstergesi, elektrot potansiyellerinin oldukça negatif olmasıdır. M^+(suda) iyonlarının metallere M(k), indirgenmesi çok zordur. Ancak bu metallerin, M^+(suda) iyonlarına yükseltgenmesi çok kolaydır. Bütün alkali metaller su ile kolayca tepkimeye girer ve H_2(g) açığa çıkarırlar.

$$2\,M(k) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow 2\,M^+(suda) + 2\,OH^-(suda) + H_2(g) \qquad (21.2)$$

$$E^\circ_{hücre} = E^\circ_{H_2O/H_2} - E^\circ_{M^+/M}$$
$$= -0{,}828\ V - E^\circ_{M^+/M}$$

Çizelge 21.2 de verilen standart indirgenme potansiyelleri kullanılarak, aşağıdaki $E^\circ_{hücre}$ değerleri hesaplanabilir.

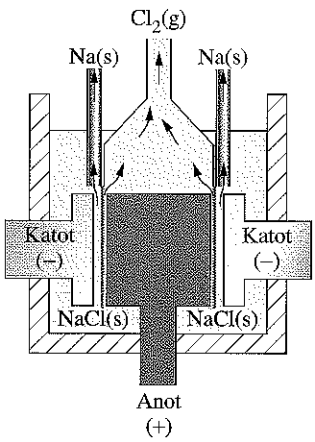
$E^\circ_{hücre}$ = 2,212 V (Li için) 1,885 V (Na için) 2,096 V (K için)
2,096 V (Rb için) 2,095 V (Cs için)

$E^\circ_{hücre}$ değerleri, alkali metaller arasında lityumun sulu çözelti içinde en kuvvetli indirgen olduğunu gösterir. Ancak, bütün alkali metaller sulu çözeltide kuvvetli indirgendirler. Yukarıda verilen $E^\circ_{hücre}$ değerlerini $K = nE^\circ_{hücre}/(0{,}0592V)$ eşitliğini kullanarak denge sabitlerine (K) dönüştürürsek, K değerlerinin Na(k) ile suyun tepkimesi için 7×10^{31} den Li(k) ve suyun tepkimesi için 2×10^{37} ye kadar değiştiğini buluruz. Buna göre tepkime (21.2) için denge konumu her zaman sağa doğrudur ve bu yüzden (21.2) tepkimesi hangi alkali metalin kullanıldığına bağlı olmaksızın tamamlanır.

UNUTMAYINIZ

Bir tepkimenin denge konumunu $E^\circ_{hücre}$ ve K gibi termodinamik faktörler kontrol eder. Tepkime hızı ve dengeye ulaşma süresi ise kinetik faktörler tarafından kontrol edilir.

Deneyler lityumun su ile diğer alkali metallere göre daha yavaş ve daha az şiddetli tepkimeye girdiğini göstermiştir. Bu gözlemi açıklamak için, metalin su ile yükseltgenme tepkimesinde açığa çıkan enerjiye ne olduğunu düşünmek gereklidir. Metal tepkimeye girerken açığa çıkan enerji, tepkimeye girmemiş metali de içeren sistemi ısıtmada kullanılır. Lityum hariç bütün alkali metallerin su ile tepkimesinden açığa çıkan enerji, tepkimeye girmemiş metali eritmeye yeterlidir. Sıvı metal atomları su ile daha kolay bir araya gelebildiklerinden, metalin erimesi tepkimenin hızını arttırır. Tepkime sırasında lityum metali erimediğinden, lityum ve su arasındaki tepkime diğer alkali metallerin tepkimesi kadar ne hızlı, ne de şiddetlidir.



▲ ŞEKİL 21-3
Sodyum üretimi için kullanılan Down hücresi
Burada gösterilen elektroliz hücresi Down hücresidir. Elektrolit, erimiş NaCl(s) dür. NaCl(k) nın erime noktasını düşürmek için $CaCl_2$ eklenir. Sıvı sodyum metali çelik katotta ve Cl_2(g) grafit anotta oluşur. Klor ve sodyum çelik kafes diyaframı ile birbirinden ayrı tutulur.

Alkali Metallerin Üretimi ve Kullanımı

Şekil 21-3 de gösterildiği gibi, lityum ve sodyum erimiş klorürlerinden elektroliz ile elde edilir. Örneğin, NaCl(s) ün elektrolizi yaklaşık 600°C de gerçekleştirilir.

$$2\,NaCl(s) \xrightarrow{\text{elektroliz}} 2\,Na(s) + Cl_2(g) \qquad (21.3)$$

NaCl tuzunun erime noktası 801°C dir. Bu değer, elektrolizi ekonomik olarak gerçekleştirmek için çok yüksek bir sıcaklıktır. Karışıma $CaCl_2$ nin eklenmesi erime noktasını düşürür (elektroliz sırasında kalsiyum metali de oluşursa da, sıvı soğutuldukça Na(s) den çökelerek ayrılır.).

Potasyum metali erimiş KCl ün sıvı sodyum ile indirgenmesinden elde edilir.

$$KCl(s) + Na(s) \xrightarrow{850\ ^\circ C} NaCl(s) + K(g) \qquad (21.4)$$

Tepkime (21.4) tersinirdir; düşük sıcaklıklarda KCl(s) bileşiğinin çoğu tepkimeye girmez. Ancak 850°C de, K(g) erimiş karışımdan ayrılırken denge sağa kayar (Le Châtelier ilkesi). Buharın yoğunlaşması ile K(g), ortamdaki Na(g) dan ayrılır; bunu sıvı metallerin ayrımsal damıtılması izler. Rb ve Cs aynı yolla, Ca metalinin indirgen olarak kullanılması ile elde edilirler.

Sodyum metali kolaylıkla yükseltgendiğinden, en önemli indirgenlerden birisdir. Örneğin, titanyum, zirkonyum, ve hafniyum gibi metallerin eldesinde kullanılır.

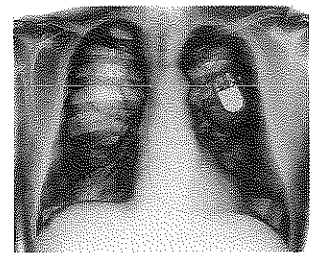
Örneğin, titanyum metali aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibi, $TiCl_4$ ün Na ile indirgenmesinden elde edilebilir.

$$TiCl_4 + 4\,Na \xrightarrow{\Delta} Ti + 4\,NaCl$$

◀ Bölüm 4 (sayfa 116) da gösterilen $\xrightarrow{\Delta}$ simgesi tepkimenin yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğini gösterir.

Sodyum, aynı zamanda nükleer reaktörlerde ısı aktarım ortamı olarak da kullanılır. Sıvı sodyum, düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncından dolayı özellikle bu amaç için uygundur. Ayrıca, ısı iletkenliği ve özgül ısı değeri pek çok metalden daha yüksektir. Sonuç olarak, düşük yoğunluğu ve düşük viskozitesi sodyumun pompalanmasını kolaylaştırır. Sodyum ayrıca sodyum buhar lambalarında da kullanılır. Sodyum buharı lambaları, sokak lambalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Her bir lambada birkaç miligram Na kullandığından bu uygulamada kullanılan toplam miktar oldukça düşüktür.

Lityum metali, alüminyum veya magnezyum ile düşük yoğunluklu ve yüksek dayanıklıkta alaşım oluşturan bir alaşım metali olarak kullanılır. Bu alaşımlar uzay ve uçak endüstrisinde çok kullanılır. Kolay yükseltgenmesi ve az miktardaki kütlesinden fazla sayıda elektron oluşturması nedeniyle, lityumun pillerde anot maddesi olarak kullanımı gittikçe artmaktadır. Bir mol elektron oluşturmak için sadece 6,94 g Li (1 mol) gerekir. Lityum pilleri, daha güvenilir ve daha uzun ömürlü olmalarından dolayı kalp pili olarak kullanılırlar. Kalp pilinin X- ışını fotoğrafı yanda görülmektedir.



▲ Lityum pili ile güçlendirilen kalp pilinin X-ışını fotoğrafı.

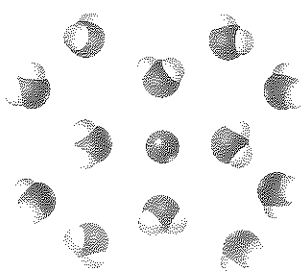
21-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Neden lityum, 1. grup elementleri arasında $E°$ değerleri esas alındığında en kolay yükseltgenen element olduğu halde iyonlaşma enerjileri esas alındığında değildir?

En küçük alkali metal atomu olan Li, en büyük iyonlaşma enerjisine sahiptir. $M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-$ tepkimesine göre yükseltgenmesi en zordur. Ancak $M^+(suda)$ oluşturan yükseltgenme farklı bir konudur. Bu olay, kuramsal olarak üç basamaklı sürecin toplam sonucu olarak düşünülebilir.

Süblimleşme:	$M(k) \longrightarrow M(g)$
İyonlaşma:	$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-$
Hidratlaşma:	$M^+(g) \longrightarrow M^+(suda)$
Net:	$M(k) \longrightarrow M^+(suda) + e^-$

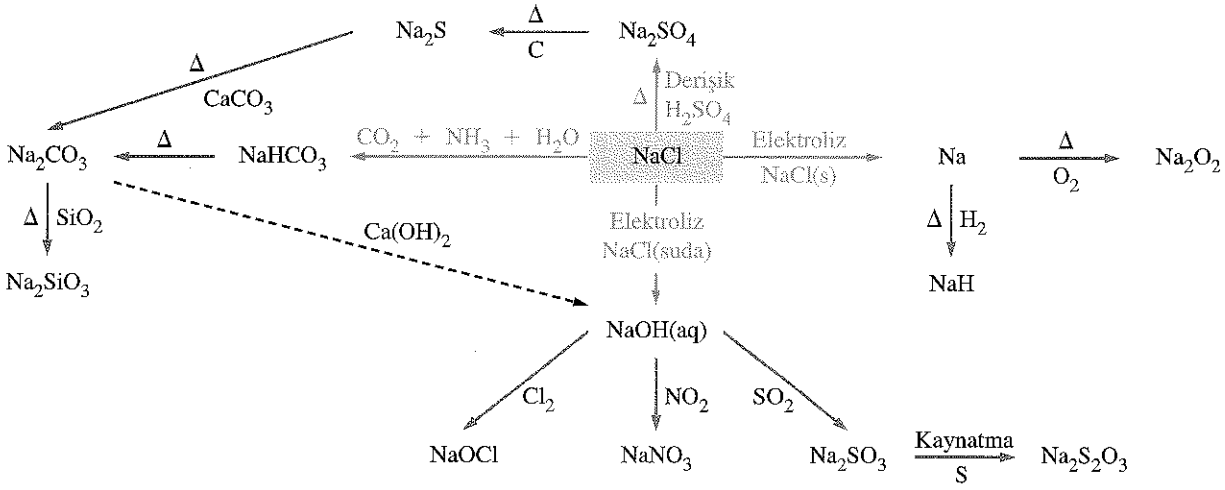
Metallerin yükseltgenerek $M^+(suda)$ oluşturma eğilimlerini karşılaştırmak için bu üç basamaktaki eğilimleri tek tek incelememiz gerekir. Alıştırma 59 da verilen veriler Li^+ nın alışılmamış büyüklükte bir hidratlaşma enerjisine sahip olduğunu ve bu enerjinin özellikle indirgenmesi güç $Li^+(suda)$ ve yükseltgenmesi kolay Li(k) oluşturmak için yeterli olduğunu gösterir. Büyük hidratlaşma enerjisi, Şekil 21-4 de gösterilen küçük Li^+ iyonunun çevredeki su molekülleriyle çok yakınlaşması ve dolayısıyla aralarındaki kuvvetli iyon-dipol çekim kuvvetleri ile açıklanabilir.



◀ ŞEKİL 21-4
Li^+ iyonunun hidratlaşması
Elektrostatik kuvvetler az sayıda H_2O molekülünü birincil hidratlaşma küresinde Li^+ iyonu çevresinde tutar. Oysa bu moleküller diğer molekülleri daha zayıf bir şekilde ikincil bir kürede tutarlar.

UNUTMAYINIZ

$E°$ değerinin negatifliği arttıkça indirgenme zorlaşır, ancak tersi düşünüldüğünde, yani yüksetgenme yarı-tepkimesi kolaylaşır. $E°_{Li^+/Li} = -3{,}040$ V, elektrot potansiyel listesinin en altındadır (Çizelge 20.1 hatırlayınız). Bu durum, Li(k) un en kolay yükseltgenen madde olduğunu gösterir.



▲ ŞEKİL 21-5

Sodyum bileşiklerinin tepkimeleri ve elde edilmeleri

Bir çıkış maddesinden ürünlerin elde edilmesi ve önemli tepkimelerin özetlenmesi kullanılan genel bir yöntemdir. Aslında bu tepkimelerin pek çoğu bu kesimde anlatılmıştır. Bu bileşiklerden bazıları başka alternatif yöntemlerle de elde edilebilir. Na_2CO_3 ın NaOH e dönüştürülmesi (kesik çizgili ok) artık ticari önemi olan bir tepkime değildir.

Grup 1 Bileşikleri

Grup 1 metallerinin (Li dan Fr a) değerlik elektronları dağılımı ns^1 olup +1 yükseltgenme basamağında bulunurlar. 1. grup bileşiklerinin pek çoğu kararlı, iyonik katılardır. Elementlerin kimyası incelendiğinde, bunların gruplandırılmasını zorlaştıran çok sayıda bilgi ile karşılaşırız. Şekil 21-5 de tepkime kimyasını özetlemek için kullanılışlı bir şema görülmektedir. Bu şema sodyum bileşikleri ile ilgili olup, diğer elementler için de benzer şemalar oluşturulabilir. Bu şemalarda merkez bileşik büyük bir öneme sahiptir (Şekil 21-5 de NaCl). Diğer birkaç bileşiğin bundan nasıl elde edilebileceği şekilde gösterilmektedir. Bu dönüşümlerin bazıları tek bir basamakta gerçekleşir (H_2SO_4 ile NaCl ün Na_2SO_4 ı oluşturduğu tepkime gibi, sayfa 930). Diğer dönüşümler birbirini izleyen iki veya daha fazla tepkimeyi kapsar (sodyum silikat, Na_2SiO_3, eldesinde olduğu gibi). Dönüşüm için gerekli başlıca kimyasal maddeler okların üzerine yazılmıştır. Eğer tepkime karışımının ısıtılması gerekiyorsa, bu gereksinim de Δ simgesi ile ifade edilmiştir. Bu tepkimelerde aynı zamanda yan ürünler de oluşabilir, ancak bunlar şemada gösterilmemiştir.

Tuzların Hidratasyonu Tuzlar suda çözündüğünde, katyonlar Şekil 21-4 de gösterildiği gibi hidratize olurlar. Anyonlar da benzer şekilde hidratize olurlar, fakat bu kez su molekülünün kısmi pozitif yüklü hidrojen atomları anyona doğru yönlenirler. Sulu çözeltisinden kristallendirilen bir tuz, bazen, *kristal suyu* denen su molekülleri içerebilir, bazen ise içermez. İyonların katı bileşikte su bulundurup bulundurmamasını etkileyen çeşitli etmenler vardır. Bu nedenle, bir tuzun kristal suyu içerip içermeyeceğini belirten kesin kurallar yoktur. Yüksek yük yoğunluklu katyonlar kristal suyu içerme eğilimindedirler. Katyonlar düşük yoğunluklu olduğunda, susuz tuz oluşturma eğilimindedirler.

Alkali metallerin yük yoğunlukları Çizelge 21.2 de gösterilmiştir; lityum ve sodyum dışında yük yoğunlukları oldukça düşüktür; bunun sonucu olarak da alkali metal tuzlarının çoğu susuzdur. Sodyum ve lityum tuzları çoğu kez hidratize halde bulunurlar.

ÖRNEK 21-1 Bir Tepkime Kimyası Diyagramı Özetinden Kimyasal Eşitliğin yazılması

Şekil 21-5 de verilen bilgileri kullanarak, sodyum klorürden sodyum karbonat sentezini içeren tepkimeler için denkleştirilmiş kimyasal eşitlikler yazınız.

Analiz

NaCl den Na_2CO_3 a bir yol çizmek için Şekil 21-5 e başvurunuz. Mümkün olan bir yol, NaCl $\longrightarrow$ Na_2SO_4 $\longrightarrow$ Na_2S $\longrightarrow$ Na_2CO_3 dönüşümünü içerir. Her bir dönüşüm için gerekli diğer tepkenler (H_2SO_4, C, $CaCO_3$) belirtilmiştir. Her bir dönüşüm için denkleştirilmiş kimyasal eşitliği yazarken, eşitlikte diğer tepkime ürünlerinin de (HCl, CO ve CaS gibi) yer alması gerektiğini unutmayınız.

Çözüm

Önce NaCl ve derişik sülfürik asitten Na_2SO_4 oluşur. $2\,NaCl(k) + H_2SO_4(der) \xrightarrow{\Delta} Na_2SO_4(k) + 2\,HCl(g)$

Sonra Na_2SO_4 bileşiği C la Na_2S e indirgenir. $Na_2SO_4(k) + 4\,C(k) \xrightarrow{\Delta} Na_2S(k) + 4\,CO(g)$

Son basamak Na_2S ve $CaCO_3$ arasındaki tepkimedir. $Na_2S(k) + CaCO_3(k) \xrightarrow{\Delta} CaS(k) + Na_2CO_3(k)$

Değerlendirme

Üç dönüşüm ve böylece üç ayrı kimyasal eşitlik vardır. Her bir kimyasal tepkime denkleştirilmiştir ve seçilen yolda bir sodyum bileşiği oluşturur.

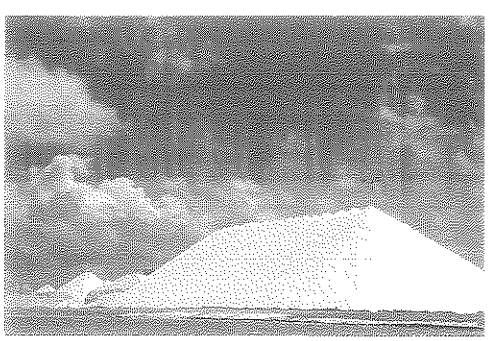
ALIŞTIRMA A: Sodyum klorürden sodyum nitrat sentezini içeren tepkimeler için gerekli kimyasal eşitlikleri yazınız.

ALIŞTIRMA B: Sodyum klorürden sodyum tiyosülfat sentezini içeren tepkimeler için gerekli kimyasal eşitlikleri yazınız.

Alkali metal perkloratlarının kaba formülleri Li ve Na un hidratize tuz oluşturmadaki eğilimlerini güzel bir şekilde göstermektedir: $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, $NaClO_4 \cdot H_2O$, $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$.

Halojenürler Alkali metallerin tümü halojenlerle şiddetle ve bazen de patlayarak tepkime verirler ve iyonik halojenür tuzlarını oluştururlar. Bunların en önemlileri NaCl ve KCl dür. Gerçekte, kimyasal maddelerin üretimi için tüm mineraller içinde en fazla kullanılan bileşik sodyum klorürdür. NaCl deniz suyunun buharlaştırılması ile büyük miktarlarda elde edilir. Tuz, mandıralarda et ve balığın bozunmasını önlemede, yollarda buzlanmaya karşı ve su yumuşatıcılarını yenilemede kullanılır. NaCl, kimya sanayiinde sodyum metali, klor gazı, hidroklorik asit ve sodyum hidroksit gibi pek çok kimyasal maddenin eldesinde çıkış maddesidir.

Potasyum klorür doğal olarak oluşan tuzlu sulardan (tuzların derişik çözeltisi) elde edilir. Bitki büyümesinde potasyum temel bir element olduğundan, KCl bitki gübrelemede oldukça yaygın olarak kullanılır.



◀ Deniz suyunun buharlaştırılması ile elde edilen deniz tuzu (sodyum klorür) yığını.

KOH, KNO_3 ve sanayide önemli diğer potasyum bileşiklerinin elde edilmesinde KCl başlangıç maddesidir.

Alkali Metal Hidrürleri Bir alkali metal (M) hidrojen gazı ortamında ısıtıldığında, iyonik hidrür oluşur:

$$2\,M(k) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,MH(k)$$

Alkali metal hidrürleri, hidrür iyonları (H^-) içerirler ve soydum klorür yapısındadırlar. Alkali metal hidrürlerinin tamamı çok tepkindir. Örneğin, su ile hemen tepkimeye girerek hidroksit tuzları ve hidrojen gazı oluştururlar.

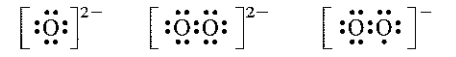
$$MH(k) + H_2O(s) \longrightarrow MOH(suda) + H_2(g)$$

Alkali metal hidrürleri, metal halojenürleri ile de tepkimeye girerler. En önemli örnek, lityum hidrür ve alüminyum klorürün, $AlCl_3$, lityum alüminyum hidrür, $LiAlH_4$ ve lityum klorür oluşturan tepkimesidir. Lityum alüminyum hidrür (LAH), organik kimyada kullanılan çok iyi bir indirgendir. $LiAlH_4$ aşağıdaki tepkime ile elde edilir:

$$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} LiAlH_4 + 3\,LiCl$$

Bu tepkime, çok ince hale getirilmiş olan LiH(k) bileşiğinin, $AlCl_3$ ün dietileter, $(C_2H_5)_2O$, gibi susuz bir çözücüdeki çözeltisine eklenmesi ile gerçekleşir. $LiAlH_4$ ve LiH su ile şiddetli bir tepkime verdiğinden, susuz bir çözücü kullanılır. $LiAlH_4$ çözücünün dikkatli ve kontrollü buharlaştırılması ile beyaz bir katı olarak elde edilir.

Oksitleri ve Hidroksitleri Alkali metaller oksijenle hızla etkileşirler ve çeşitli iyonik oksitler oluştururlar. Uygun koşullarda -genelde oksijeni dikkatli bir şekilde kontrol ederek- her bir alkali metalden M_2O hazırlanabilir. Lityum, aşırı oksijen ile Li_2O ve lityum *peroksit* (Li_2O_2) verir. Sodyum, fazla oksijen ile çoğunlukla peroksidini, Na_2O_2 ve az miktarda Na_2O oluşturur. Potasyum, rubidyum ve sezyum ise *süperoksitlerini* (MO_2) verir. Oksitler, peroksitler ve süperoksitler iyonik bileşiklerdir. O^{2-}, O_2^{2-} ve O^{2-}, iyonlarının Lewis yapıları aşağıda gösterilmiştir.



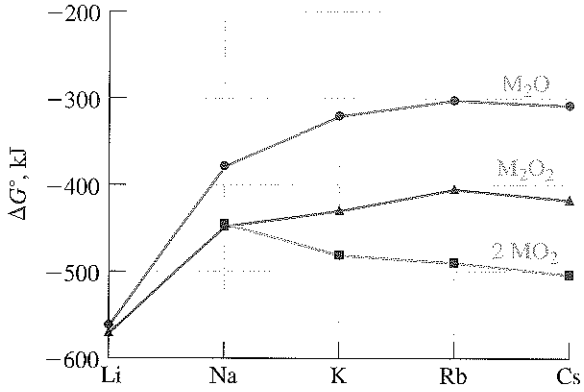
Oksit iyonu Peroksit iyonu Süperoksit iyonu

Alkali metallerin aşırı oksijen ile tepkimelerinden oluşan başlıca ürünler aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir.

	Temel Yanma Ürünü		
Alkali metal	Oksit	Peroksit	Süperoksit
Li	Li_2O		
Na		Na_2O_2	
K			KO_2
Rb			RbO_2
Cs			CsO_2

▶ Çizelgede verilen alkali metal oksitleri, alkali metal oksitlerinin tamamı değildir. Sadece sezyum için, yaklaşık dokuz farklı sezyum oksit türü bilinmektedir.

Grupta Li dan Cs a doğru indikçe, temel yanma ürünlerinin oksitten, M_2O, süperoksite, MO_2 kaydığına dikkat ediniz. Temel yanma ürününün *başlangıç maddesine göre daha kararlı olduğunu* varsayarsak, $Li_2O(k)$ bileşiğinin $Li_2O_2(k)$ ve LiO_2 den daha kararlı olduğu; fakat daha büyük alkali metal iyonları için $MO_2(k)$ nin $M_2O(k)$ ve $M_2O_2(k)$ dan daha kararlı



◀ ŞEKİL 21-6
M_2O, M_2O_2 ve $2MO_2$ alkali metal oksitlerinin bağıl kararlılıkları
298 K de $M_2O(k)$, $M_2O_2(k)$ ve $2MO_2(k)$ bileşiklerinin M(k) ve $O_2(g)$ dan oluşumları için $\Delta G°$ değerleri, alkali metallere göre grafiğe geçirilmiştir. K, Rb ve Cs un superoksitleri, M(k) ve $O_2(g)$ ye göre, peroksit ve monoksitlerinden daha kararlıdır. 298 K de $Li_2O(k)$ ve $Li_2O_2(k)$ için $\Delta G°$ değerleri yaklaşık aynıdır. Yüksek sıcaklıklarda $Li_2O(k)$ için ΔG_{ol} değeri $Li_2O_2(k)$ nin $\Delta G°_{ol}$ değerinden daha negatiftir.

olduğu sonucuna varırız. Şekil 21-6 da, çeşitli oksitlerin kararlılıkları M(k) ve $O_2(g)$ ye göre, $\Delta G_{ol}°$ değerleri verilerek karşılaştırılmıştır. K, Rb ve Cs için, süperoksit en kararlıdır (enerjisi en düşük) ve Li ve Na için oksitler (M_2O) ve peroksitler (M_2O_2) en kararlı olanlardır.

Bu tepkimelerde esas yanma ürününün M_2O olmayıp, MO_2 (veya M_2O_2) olması bir sürpriz gibi görünmektedir. O^{2-} iyonunun okteti tamdır ve çok kararlı bir iyondur. Ancak, O_2 den O^{2-} iyonunun oluşması için O = O bağının kırılması ve O atomuna iki elektronun eklenmesi gerekir ki, bu olay çok büyük ısı ister. O_2 den bir mol O^{2-} iyonunun oluşumu aşağıda gösterildiği gibi 852 kJ enerji gerektirir.

$$\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow O(g) \qquad \Delta H = \frac{1}{2}(498\ kJ)$$

$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g) \qquad \Delta H = -141\ kJ$$

$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad \Delta H = +744\ kJ$$

$$\frac{1}{2}O_2(g) + 2e^- \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad \Delta H = 852\ kJ$$

O_2^- ya da O_2^{2-} iyonlarının oluşması, O = O bağının kırılmasını zorunlu kılmadığından daha az enerji gerektirir. O^{2-} iyon oluşumu için gerekli enerji çok büyük olduğundan, $M_2O(k)$ nın hiç oluşmaması sürpriz değildir.

M^+ ve O^{2-} iyonlarının oluşumu için harcanan enerji, M^+ ve O^{2-} iyonlarının $M_2O(k)$ oluşturmak üzere birleşmesi ile açığa çıkan enerjiyle dengelenir.

$$M^+(g) + O^{2-}(g) \longrightarrow M_2O(g) \qquad \Delta H < 0$$

Yukarıdaki süreç için olan entalpi değişimi *örgü enerjisidir* (bakınız Bölüm 12). Li_2O in örgü enerjisi çok büyük olduğundan (çok negatif), Li(k) ve $O_2(g)$ dan başlayarak $Li_2O(k)$ oluşumu çok fazla yeğlenir. Li^+ iyonu küçük olduğundan ve O^{2-} etrafında etkin bir istiflenme sağlayacağından, Li_2O in örgü enerjisi büyüktür. Na_2O, K_2O, Rb_2O ve Cs_2O bileşiklerinin örgü enerjisi Li_2O den daha küçüktür (daha az negatif) ve böylece M_2O örgüsünün oluşumu daha az yeğlenir. Daha büyük alkali metal iyonları daha büyük anyonlar (O_2^{2-} veya O_2^-) etrafında daha etkin olarak istiflenirler. Bu nedenle daha ağır alkali metaller, fazla oksijen tepkimeye girdiklerinde M_2O_2 ya da MO_2 verirler.

$Li_{(k)}$ nın aşırı oksijende yanması yan ürün olarak $Li_2O_2(k)$ oluşturur ve bu, $Li_2O_2(k)$ in oldukça kararlı bir bileşik olduğunu gösterir. Katı Li_2O_2, aşağıda gösterildiği gibi 300°C ye ısıtıldığında Li_2O ye parçalanır:

$$Li_2O_2(k) \xrightarrow{\Delta} Li_2O(k) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

▲ Şekil 21-6 daki veriler, $Li_2O(k)$ ve $Li_2O_2(k)$ in 298 K de $\Delta G°_{ol}$ değerlerinin yaklaşık aynı olduğunu gösterir. Yanma tepkimesinde ısı hemen yayılmaz ve sistem kısa sürede geçici olarak çok yüksek sıcaklığa ısıtılır. Alıştırma 59 da görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkta $Li_2O(k)$ in $G°_{ol}$ değeri, $Li_2O_2(k)$ nin $\Delta G°_{ol}$ değerinden daha negatiftir ve termodinamik olarak daha fazla yeğlenir.

Diğer alkali metal peroksitleri parçalanma olmadan önce, daha yüksek sıcaklıklara (> 500°C) ısıtılabilir. $Li_2O_2(k)$ nın $Li_2O(k)$ ya parçalanması, iki katının örgü enerjilerindeki büyük farktan dolayı, termodinamik olarak mümkündür. Ancak aşağıda önerildiği gibi, parçalanmaya kinetik de yardımcı olabilir.



Li^+ iyonunun yüksek polarlama gücünden dolayı, O_2^{2-} bağındaki elektronlar, O^{2-} iyonu ve bir oksijen atomu verecek şekilde sürüklenir. Oksijen atomu başka bir oksijen atomu ile birleşir ve O_2 molekülünü oluşturur.

Peroksitlerin pek çok önemli kullanım alanı vardır. Örneğin, sodyum peroksit güçlü bir yükseltgen ve ağartıcıdır. Lityum peroksit ve sodyum peroksit aşağıda gösterildiği gibi, karbon dioksit ile tepkimeye girerek oksijen açığa çıkarır ve bu nedenle, denizaltılarda ve uzay araçlarında acil solunum cihazlarında kullanılır.

$$2\,M_2O_2(k) + 2\,CO_2(k) \longrightarrow 2\,M_2CO_3(k) + O_2(k) \qquad (M = Li, Na) \qquad \textbf{(21.5)}$$

Bu amaç için ayrıca KO_2 (potasyum süperoksit) de kullanılabilir. Alkali metallerin oksitleri, peroksitleri ve süperoksitleri su ile tepkimeye girerek bazik çözeltiler oluştururlar. Alkali metal oksitlerin su ile tepkimeleri, bir asit baz tepkimesi olup alkali metal hidroksitleri oluştururlar. Bu tepkime için kimyasal ve net iyonik eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$M_2O(k) + H_2O(s) \longrightarrow 2\,MOH(suda)$$

$$O^{2-}(suda) + H_2O(s) \longrightarrow 2\,OH^-(suda)$$

Bir mol oksit iki mol hidroksit iyonu oluşturduğundan, elde edilen çözelti oldukça baziktir.

Benzer şekilde, peroksit iyonu da su ile tepkimeye girerek hidroksit iyonu ve hidrojen peroksit oluşturur.

$$O_2^{2-}(suda) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow 2\,OH^-(suda) + H_2O_2(suda)$$

Daha sonra hidrojen peroksit yavaşça su ve oksijene dönüşür (sayfa 174).

Süper oksit iyonu, su ile tepkimeye girerek, hidroksit iyonları, hidrojen peroksit ve oksijen oluşturur.

$$2\,O_2^-(suda) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow 2\,OH^-(suda) + H_2O_2(suda) + O_2(g)$$

1. grup metallerinin hidroksitleri, sulu çözeltide hidroksit iyonları açığa çıkardığından kuvvetli bazdırlar. Kesim 20-8 de öğrendiğimiz gibi, sodyum hidroksit endüstriyel olarak NaCl(suda) nin elektrolizinden elde edilir. $Na^+(suda)$ elektroliz boyunca değişmez; $Cl^-(suda)$, $Cl_2(g)$ a yükseltgenir ve H_2O, $H_2(g)$ gazına indirgenir. Potasyum hidroksit ve lityum hidroksit benzer şekilde elde edilirler. Alkali metal hidroksitleri, 1. grup metallerinin su ile tepkimesinden de hazırlanabilirler (eşitlik 21.2). Alkali hidroksitleri bu bölümün sonunda açıklandığı gibi, sabun ve deterjanların üretiminde önemlidir.

Karbonatlar ve Sülfatlar Li_2CO_3 dışındaki alkali metal karbonatların (M_2CO_3) tümü suda çözünürler, $M_2O_{(k)}$ ve $CO_{2(g)}$ bileşiklerine bozunmadan önce çok yüksek sıcaklıklara kadar (> 800°C) ısıtılabilirler. Li_2CO_3 ın oksitlere göre sudaki çözünürlüğünün az olması ve düşük kararlılığı, genel bir gözleme çok özel bir örnektir: *Bir grubun ilk üyesinden türeyen*

bileşikler, grubun diğer üyelerinden türeyen bileşiklere göre oldukça farklıdırlar. Genel olarak, bir grubun ikinci üyesi grubun kimyasını en iyi temsil edendir. İlk üyenin grubu temsil etmemesinin tek bir açıklaması yoktur. Ancak, grubun ilk üyesinin bu farklı kimyası genellikle küçük atom boyutuna, değerlik kabuğunu genişletememesine ve özellikle *p*-bloku elementleri için, π bağlanmasının yaygınlığına bağlanmaktadır.

Lityum karbonat manik-depresif hastaların tedavisinde kullanılır. Günlük doz olarak 1-2 g Li_2CO_3, kandaki Li^+ düzeyini litrede 1 milimol civarında tutar. Bu tedavi Na^+ ve K^+ iyonlarının veya Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının (ya da her ikisinin) hücre zarından geçiş dengelerini etkiler.

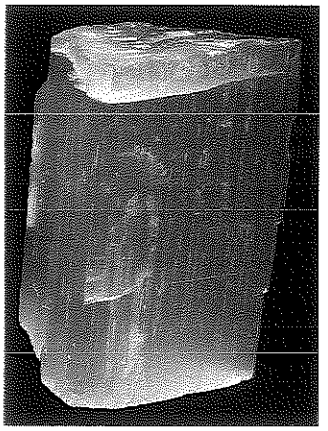
Sodyum karbonat (soda külü) başlıca cam yapımında kullanılır. Birleşik Devletlerde üretilen Na_2CO_3 çoğunlukla California daki kurumuş göllerden ve batı Wyoming deki uçsuz-bucaksız birikintilerdeki *trona* minerali ($Na_2CO_3.NaHCO_3.nH_2O$) gibi doğal kaynaklardan elde edilir. Geçmişte sodyum karbonat Belçikalı kimyacı Ernest Solvay tarafından 1863 de bulunan bir yöntemle, başlıca NaCl, $CaCO_3$ ve NH_3 dan elde edilmekteydi.

Solvay yönteminin, Örnek 21-1 de verilen sentez yöntemine üstünlüğü bazı ham maddelerin çevrim yoluyla tekrar kullanılabilmesinden ileri gelir. Yöntemin ana hatları Şekil 21-7 de gösterilmiştir. Anahtar basamak $NH_3(g)$ ve $CO_2(g)$ in doymuş NaCl(suda) deki tepkimesini içerir. NaCl, NH_4Cl, $NaHCO_3$ ve NH_4HCO_3 gibi bir karışımdan çökebilecek olan iyonik bileşiklerden en az çözünür olan *sodyum hidrojen karbonattır* (sodyum bikarbonat, $NaHCO_3$). Aşağıdaki eşitlik, işlemin basitleştirilmiş şeklini vermektedir.

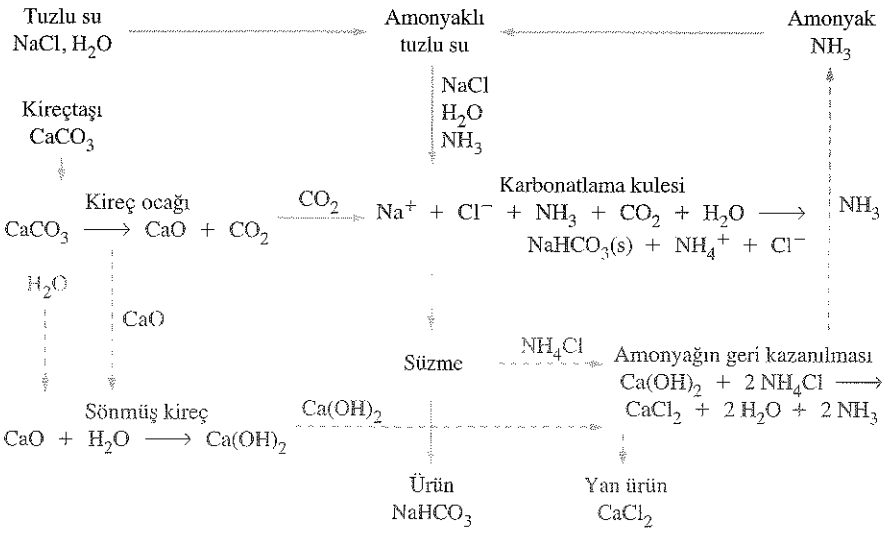
$$Na^+(suda) + Cl^-(suda) + NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow NaHCO_3(k) + NH_4^+(suda) + Cl^-(suda) \qquad (21.6)$$

Endüstride yukarıdaki tepkime gerçekte iki basamakta olur. İlk basamakta amonyak derişik tuz çözeltisine (NaCl) kabarcıklar halinde gönderilir ve ikinci basamakta amonyaklı tuzdan CO_2 geçirilir. Oluşan sodyum

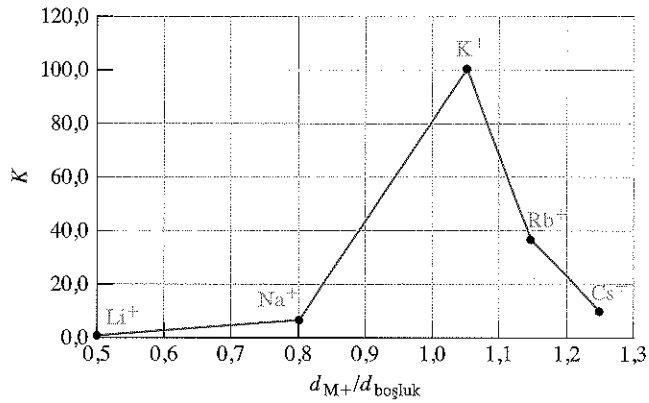
◀ *Kül* terimi ısıtma veya yanma sonucu elde edilen ürünü simgeler. İlk alkali maddeler (özellikle potasyum karbonat, potas) yanmış bitkilerin küllerinden özütlenmiştir. *Soda külünün* ilk ticari kaynağı Örnek 21-1 de gösterilen Leblanc işlemidir.



▲ Green River (Wyoming) nehrinden elde edilen *trona* minerali, Birleşik Devletlerdeki Na_2CO_3 eldesinin temel kaynağıdır.



▲ ŞEKİL 21-7
$NaHCO_3$ üretimi için Solvay yöntemi
Ana tepkime sırası, koyu renkli ok ile çizilmiştir. Çevrime giren tepkimeler ise kesikli ok ile gösterilmiştir.



▶ ŞEKİL 21-10
18-taç-6 nın seçiciliği
Alkali metal iyonlarının (M^+) 25 °C deki su içinde 18-taç-6 eteri ile tepkimesine ait K değerleri, $d_{M+}/d_{boşluk}$ yarı çap oranlarına karşı grafiğe geçirilmiştir. K^+ iyonunun yarıçapı bu eter boşluğuna çok iyi uyduğu için K^+ denge sabiti en büyüktür.

alkali metal iyonları da değişen derecelerde 18-taç-6 ile kompleks oluştururlar.

Taç eter komplekslerinin oluşumu, sentetik organik kimyada, benzen gibi apolar çözücüler içerisinde iyonik reaktifleri çözmek için kullanılmıştır. Örneğin, $KMnO_4$ saf benzende çözünmez ancak, [K(18-taç-6)][MnO_4] kompleksi içerisinde çözünür. Komplekslerin çoğu diğer apolar moleküller ile uyumlu olan hidrokarbon iskeletinden oluştuğu için, [K(18-taç-6)]$^+$ kompleksi apolar çözücülerde çözünür. Ancak, elektrostatik çekimin komplekste pozitif yüke doğru olmasından dolayı, MnO_4^- iyonu kompleks oluşturmuş katyonun yakınında bulunur. MnO_4^- iyonu apolar benzen molekülleri ile kuvvetli bir şekilde etkileşmez ve böylece benzen molekülleri ile çok zor solvatize olur. Sonuçta MnO_4^- benzende suda olduğundan daha fazla reaktifdir.

▶ Emülsiyon bir sıvının diğer bir sıvı içerisindeki süspansiyonu veya asılı kalmasıdır (bakınız Çizelge 13.4). Sabun, sudaki yağ damlacıklarının emülsiyon oluşumunu kolaylaştırdığı için bir emülsiyon yapıcıdır.

Alkali Metal Deterjanları ve Sabunlar

Deterjanlar, yağları çözebilmeleri nedeniyle, başlıca temizleme maddesi olarak kullanılırlar. *Deterjan* terimi, yaygın olarak sabunları içermesine rağmen, öncelikle sodyum lauril sülfat gibi bazı sentetik ürünleri belirtmek için kullanılır. Sodyum lauril sülfat üretimi aşağıdaki dönüşümleri içerir:

$$\underset{\text{Lauril alkol}}{CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{Lauril hidrojen sülfat}}{CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3H} \longrightarrow \underset{\text{Sodyum lauril sülfat}}{CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3^-\ Na^+}$$

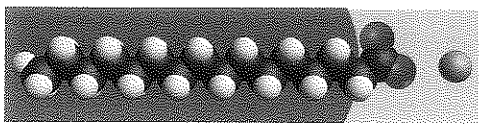
Lauril sülfat anyonunun uzun, apolar bir kuyruğu ve çok polar (negatif yüklü) bir başı olduğuna dikkat ediniz. Bu bileşiklerin genel yapısal görünümü aşağıda gösterildiği gibi, bütün deterjan ve sabunlar için aynıdır.

Sabun, deterjanın özel bir türüdür ve bir yağ asidi ile bir metal hidroksitinin tuzudur. Örnek, palmitik asit ve NaOH in tepkime ürünü olan sodyum palmitattır.

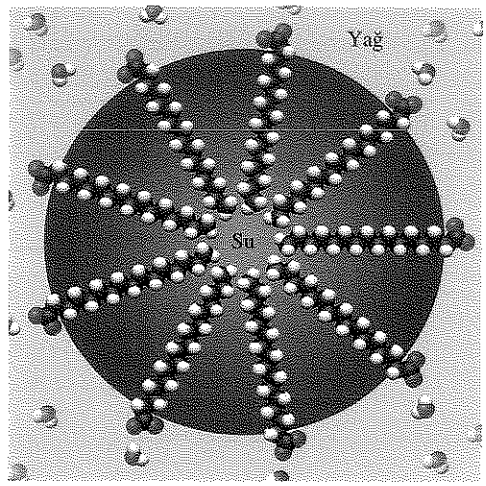
$$\underset{\text{Palmitik asit}}{CH_3(CH_2)_{14}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H} + Na^+ + OH^- \longrightarrow \underset{\text{Sodyum palmitat (bir sabun)}}{CH_3(CH_2)_{14}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-\ Na^+} + H_2O \qquad \textbf{(21.9)}$$

Tekrar belirtilecek olursak, sabun anyonu uzun apolar bir kuyruğa ve polar bir başa sahiptir. Şekil 21-11 de tipik bir sabun olan sodyum palmitatın deterjan davranışı gösterilmektedir.

Sodyum sabunları, bildiğimiz katı (kalıp) sabunlardır. Potasyum sabunları ise erime noktaları düşük ve yumuşak sabunlardır. Lityum stearat ($C_7H_{35}CO_2Li$) normal olarak evlerde kullanılmayan, yağları gresler şeklinde kalınlaştıran bir sabundur. Bu gresler mükemmel su iticilerdir ve hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda yağlama özellikleri vardır. Normal yağlar hareketli metal parçalarından uzaklaşırken, gresler hareketli metal parçaları ile temas halinde kalırlar.



(a)



(b)

▲ ŞEKİL 21-11
Sabun moleküllerinin gösterimi ve sabunların temizleme etkisi
(a) Sodyum palmitat molekülünün polar olmayan uzun kısmı yağ damlasına gömülmüş olup polar olan baş kısmı ise sulu ortamda bulunmaktadır. **(b)** Bu polar başlar ile su molekülleri arasındaki elektrostatik çekim, yağ damlasının emülsiyon olmasına veya çözünür hale gelmesine neden olur.

21.2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

MNO_3 nitratları (M = Na, K, Rb, Cs) ısıtıldığında nitritlere (MNO_2) bozunurken, $LiNO_3$ bileşiği Li_2O bileşiğine bozunur. Bu davranış farkı için bir neden öneriniz. Her iki tepkimenin denkleştirilmiş eşitliklerini yazınız.

21-3 Grup 2: Toprak Alkali Metaller

2. grup toprak alkali metalleri, 1. grup elementleri kadar yaygındır. Çizelge 21.3 özellikle kalsiyum ve magnezyumun tabiattaki bolluklarının fazla olduğunu göstermektedir. 2. grubun en az bulunan elementi berilyum bile kolay elde edilebilir; çünkü doğada yanda gösterilen *beril* [$Be_3Al_2Si_6O_{18}$] mineralleri halinde bulunur. 2. grubun diğer elementleri başlıca karbonatlar, sülfatlar ve silikatlar halinde bulunurlar. Radyum, 1. grup komşusu olan fransiyum gibi radyoaktiftir ve sadece eser miktarda bulunur. Radyumun radyoaktif özellikleri 2. grubun diğer elementleri ile olan kimyasal benzerliklerinden daha ilgi çeker.

2. grup metal oksitleri ve hidroksitleri suda çok az çözünmekle birlikte, bazik, yani *alkali* çözeltiler oluştururlar. Bir zamanlar, çözünür olmayan ve ısıtma ile bozunmayan maddeler "toprak" olarak adlandırılmıştı. Bu terim 2. grup metallerine **toprak alkali metalleri** denmesine neden olmuştur.

2. grup metallerinin ağır olanları, örneğin Ca, Sr, Ba ve Ra, kimyasal yönden neredeyse 1. grup metalleri kadar etkindir; örneğin, su ve asitlerle tepkime verebilirler ve iyonik bileşikler oluştururlar. Çizelge 21.2 ve 21.4 karşılaştırıldığında, 2. grup elementlerinin tamamının 1. grup elementlerine göre daha metalik karakterde olduğu görülür (fiziksel özelliklerinin, örneğin yoğunluk, sertlik ve erime noktasının karşılaştırılması).

Çizelge 21.4 den berilyumun bazı fiziksel özelliklerinin diğer 2. grup elementlerinin fiziksel özelliklerinden farklı olduğu görülmektedir. Örneğin, erime noktası diğerlerinden daha yüksektir ve daha serttir. Kimyasal özellikleri de oldukça farklılık gösterir. Örneğin,

- Be hava ve su ile tepkime vermez;
- Diğer MO oksitleri su ile $M(OH)_2$ oluştururken, BeO su ile tepkime vermez;

ÇİZELGE 21.3
2. Grup Elementlerinin Doğadaki Bollukları

Element	Bolluklar, ppm[a]	Sıra
Be	2	51
Mg	27,640	6
Ca	46,600	5
Sr	384	15
Ba	390	14
Ra	Trace	—

[a]1000 kg katı yer kabuğunda gram olarak.



▲ *Beril* minerali esaslı zümrüt kristali, kalsit matriksine gömülü olarak görülmektedir.

Sönmüş kireç ile kum ve su karışımı, duvar yapımında kullanılan tuğla harcını oluşturur. Harçtaki fazla su tuğla tarafından emilir ve daha sonra buharlaşma ile yok olur. Harcın son aşamasında havadan gelen $CO_2(g)$ bileşiği $Ca(OH)_2(k)$ ile tepkimeye girer ve aşağıda gösterildiği gibi $Ca(OH)_2(k)$ i $CaCO_3(k)$ e dönüştürür.

$$Ca(OH)_2(k) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(k) + H_2O(g) \qquad \textbf{(21.13)}$$

Harcın son hali, hidratize kalsiyum karbonat ve silikatın (kumdan) kompleks karışımıdır.

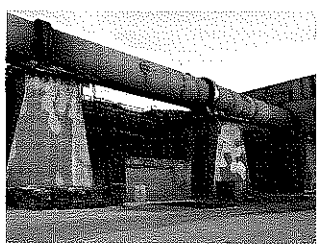
Tepkime (21.13) bütün 2. grup hidroksitleri için genel bir tepkimedir. Sanat eserlerini korumak için bu tepkimeden yararlanılır. Örneğin, $Ba(NO_3)_2$ ın sulu çözeltisi çatlak fresk üzerine püskürtülür. Çözelti küçük çatlak ve boşlukları doldurunca, freskin yüzeyine sulu amonyak çözeltisi uygulanır. Amonyak, $Ba(OH)_2$ oluşturarak çözeltinin pH sını artırır. Fazla su buharlaşınca, havadaki karbon dioksit baryum hidroksit ile tepkimeye girerek az çözünür bir tuz olan baryum karbonatı oluşturur. Baryum karbonat oluşumu hassas renkleri etkilemeksizin çatlak freski bağlar ve dayanıklı duruma getirir.

21-4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

"BeO elde etmenin en iyi yolu $BeCO_3(k)$ bileşiğini ısıtmaktır" ifadesini yorumlayınız. Eğer bu ifade ile aynı fikirde değilseniz, alternatif bir yol öneriniz.

Tuzların Hidratasyonu Toprak alkali bileşiklerinin diğer yaygın bir özelliği hidrat oluşturmalarıdır. Bu hidratlar genelde $MX_2 \cdot 6H_2O$ yapısında olup, burada M = Mg, Ca, veya Sr ve X = Cl veya Br dur. Ba^{2+} iyonu düşük yük yoğunluğuna sahiptir ve katı halde iken hidratasyon küresini korumak için fazla eğilim göstermez. Toprak alkali nitratlarının formüllerinden anlaşılacağı üzere, metal iyonun yük yoğunluğu azaldıkça hidratasyon derecesinin de azaldığı görülür: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ba(NO_3)_2$.

Karbonatlar ve Sülfatlar Ca, Sr ve Ba sülfatları gibi 2. grup karbonatları da suda çözünmez. Bundan dolayı, bu bileşikler 2. grup metallerinin en önemli mineralleridir. Bunların en bilineni, *sönmemiş kireç* taşının en önemli bileşeni olan $CaCO_3$ tır. Sönmemiş kireç %5 den fazla $MgCO_3$ içerirse dolomit sönmemiş kireci veya *dolomit* olarak adlandırılır. Sönmemiş kireçte bir miktar kil, kum ya da kuartz bulunabilir. Kireç taşının başlıca kullanım alanı (yaklaşık %70) bina yapımıdır. Diğer uygulamaları ise şöyledir: sönmüş ve sönmemiş kireç eldesi, cam yapımında katkı maddesi ve metalürjik süreçlerde akı materyali olarak kullanılır. *Akı materyali*, metal üretimi sırasında safsızlıklarla birleşen ve onları serbestçe akan sıvı halinde, yani *curuf* olarak uzaklaştıran maddedir (sayfa 1044).



▲ Sönmemiş kireç (CaO) veya Portland çimentosu üretimi için, kireçtaşının bozunması (kalsinasyonu) uzun döner fırınlarda gerçekleştirilir.

Portland çimentosu, kalsiyum silikat ve alüminatların kompleks bir karışımı olup sönmemiş kirecin diğer önemli bir ürünüdür. Yandaki fotoğrafta gösterildiği gibi, uzun ve döner tuğla ocaklarda üretilir. Tuğla ocağında sönmemiş kireç, kil ve kum, yavaşça aşağı doğru hareket ederken aşamalı olarak yüksek sıcaklıklara ısıtılır. İlk olarak, nem ve daha sonra kimyasal olarak bağlı olan su uzaklaştırılır. Bu süreci, sönmemiş kirecin $CaO(k)$ ve $CO_2(g)$ a parçalanması (kalsinasyon) izler. Son olarak CaO, silikatlarını ve alüminatlarını oluşturmak üzere kil ve kumdan gelen silika (SiO_2) ve alümina (Al_2O_3) ile birleşir. Saf çimento çok kuvvetli değildir. Kum, çakıl ve su ile karıştırıldığında *beton* olarak bildiğimiz kaya gibi kütleye dönüşür. *Portland* çimentosu su altında bile sertleşebilen ve köprü ayaklarının yapımında ve diğer sualtı yapılarında kullanılan değerli bir maddedir. Bu çimento *hidrolik* bir çimentodur.

Saf ve beyaz $CaCO_3$ birçok üründe kullanılır. Örneğin, kağıt yapımında kağıdın parlaklığını, ışık geçirmezliğini, pürüzsüzlüğünü ve iyi mürekkep emmesini sağlamak için kalsiyum karbonat kullanılır. Özellikle yeni bir kağıt üretim yöntemi olan, asit-içermeyen (alkali) ve 300 yıldan fazla raf ömürlü olan kâğıt yapımı için uygundur. $CaCO_3$, gıda ve kozmetiklerde olduğu kadar plastik, lastik, yer karoları üretimi, cam macunu ve yapışkanlarda dolgu maddesi olarak kullanılır. Anti asit olarak ve kemiklerin gözenekli ve zayıf olmasına ve kolayca kırılmasına neden olan osteoporozu önlemek için destek maddesi olarak da kullanılır.

Sönmemiş kireçten, saf $CaCO_3$ üç basamakta elde edilir: (1) kireç taşının ısıl parçalanması (**kalsinasyon**), (2) CaO in su ile tepkimesi (söndürme), (3) sulu $Ca(OH)_2(k)$ süspansiyonunun $CaCO_3$ e çöktürülmesi (karbonasyon).

Kalsinasyon: $$CaCO_3(k) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g) \quad (21.14)$$

Söndürme: $$CaO(k) + H_2O(s) \longrightarrow Ca(OH)_2(k) \quad (21.15)$$

Karbonasyon: $$Ca(OH)_2(k) + CO_2(suda) \xrightarrow{suda} CaCO_3(k) + H_2O(s) \quad (21.16)$$

Kireç taşı kalsinasyonu (tepkime 21.14) oda sıcaklığında oldukça tersinirdir. Bu yüzden yüksek sıcaklıkta ısıtılmalı ve tersine tepkimeyi önlemek için $CO_2(g)$ ortamdan sürekli olarak uzaklaştırılmalıdır.

Kireç mağaralarında gözlenen harika doğal oluşumlar, kireç taşından ($CaCO_3$) kaynaklanır. Doğal yer altı suları, çözünmüş $CO_2(g)$ dan dolayı biraz asidiktir ve aslında bir karbonik asit H_2CO_3 çözeltisidir.

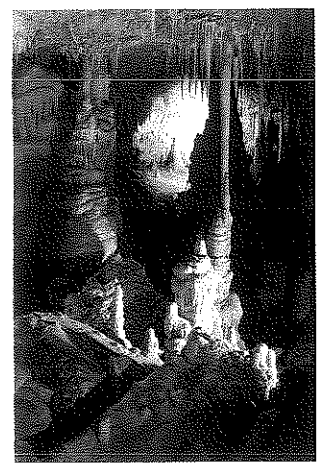
$$CO_2(suda) + 2\,H_2O(k) \rightleftharpoons H_3O(suda)^+ + HCO_3^-(suda) \quad K_{a_1} = 4{,}4 \times 10^{-7} \quad (21.17)$$

$$HCO_3^-(suda) + H_2O(k) \rightleftharpoons H_3O^+(suda) + CO_3^{2-}(suda) \quad K_{a_2} = 4{,}7 \times 10^{-11} \quad (21.18)$$

Karbonatlar suda çok iyi çözünmemesine rağmen, baz özelliğindedirler; böylece asidik çözeltilerde hemen çözünürler. Kireç taşı yataklarından orta derecede asidik yer altı suları geçerken, çözünmeyen $CaCO_3$ çözünen $Ca(HCO_3)_2$ a dönüşür.

$$CaCO_3(k) + H_2O(s) + CO_2(suda) \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2(suda) \quad K = 2{,}6 \times 10^{-5} \quad (21.19)$$

Bu çözünme hareketi kireç taşı yataklarında büyük oyuklar–kireç taşı mağarası–oluşturur. Tepkime (21.19) tersinirdir. Ancak çözeltinin buharlaşması su ve CO_2 kaybına ve $Ca(HCO_3)_2$ nin $CaCO_3$ bileşiğine dönüşümüne neden olur. Bu süreç çok yavaş gerçekleşir. Çok uzun yıllar içinde $Ca(HCO_3)_2(suda)$ mağaranın tavanından damlarken $CaCO_3(k)$ **sarkıtlar** şeklinde birikir. Damlayan çözeltinin bir kısmı parçalanma olmadan mağaranın tabanına çarpabilir; bu şekilde tabanda oluşan kireç taşı çökeltisine **dikitler** adı verilir. En sonunda, bazı sarkıt ve dikitler Şekil 21-15 de gösterildiği gibi bir arada kireç taşı kolonları şeklinde büyürler.

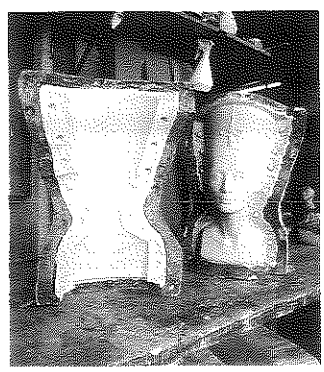


▲ ŞEKİL 21-15
Sarkıt ve dikitler
Sarkıtlar tavandan asılı iken, dikitler yerden yükselmektedir.

Kalsiyum içeren diğer bir önemli mineral ise *alçı taşıdır*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Birleşik devletlerde, yılda yaklaşık 50 milyon metrik ton alçı taşı kullanılır. Yaklaşık bunun yarısı, bir yarı hidrat olan **Paris alçısına** $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ dönüştürülür.

$$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O(k) \xrightarrow{\Delta} CaSO_4 \cdot \tfrac{1}{2}H_2O(k) + \tfrac{3}{2}H_2O(g) \quad (21.20)$$

Paris alçısı su ile karıştırıldığı zaman sıva alçısına dönüşür. Alçı ve su karışımı katılaşırken genişlediğinden, keskin ve sivri ayrıntıları belli edebilen kalıp yapımında kullanılır. Alçı taşı yaygın olarak mücevher yapımında ve dişçilikte de kullanılır. En önemli uygulamalarından birisi de inşaatlarda iç duvar inşa etmenin yerini alan alçı duvar (alçıpan) üretimidir.



▲ Paris alçısından dökümler ve bunlar için kullanılan kalıplar.

Baryum sülfat, X–ışınlarını geçirmediğinden, tıbbi görüntülemede önemli uygulama alanı bulmuştur. Baryum zehirli olmasına karşın, $BaSO_4$ bileşiği mideyi veya üst sindirim bölgesini kaplamada "baryum sütü" olarak veya daha aşağı bölgelerde "baryum lavmanı" olarak kullanılır.

21-6 KAVRAM DEĞERLENDİRME

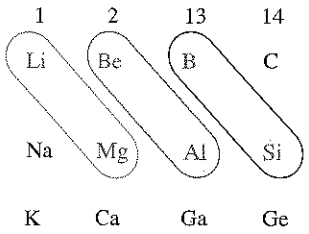
Hidratize magnezyum iyonu $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ şeklinde iken, hidratize berilyum iyonunun $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ şeklinde olmasını nasıl açıklarsınız?

Lityum ve Magnezyum Arasındaki Çapraz İlişki

Önceki bölümlerde, periyodik çizelgedeki eğilimleri ya dikey sütunlar boyunca (gruplarda yukarıdan aşağı doğru) veya yatay sutünlar yani periyot boyunca açıklanmıştık. Ancak, lityum ve magnezyumun kimyaları incelendiğinde, bir **çapraz bağıntının** da var olduğu ortaya çıkmıştır. Bu iki element arasındaki benzerliklere bakalım.

Aşağıdaki liste lityum ve magnezyum arasındaki çapraz bağıntıya neden olan bazı benzerlikleri içermektedir.

- Lityum ve magnezyum O_2 ile peroksit yerine oksit verirler.
- Lityum ve magnezyumun karbonatları karbon dioksit ve oksit vermek üzere ısıl olarak parçalanırlar. Diğer 1. grup metallerinin karbonatları ısıl parçalanmaya karşı kararlıdırlar.
- Daha önce bahsedildiği gibi lityum ve magnezyum tuzları kuvvetli hidratize olurlar.
- Diğer 1. grup florürleri suda çözünürken lityum ve magnezyumun florürleri az çözünür.
- LiOH, 1. grup hidroksitlerinin en az çözünenidir ve $Mg(OH)_2$ suda çok az çözünür.



▲ ŞEKİL 21-16
Çapraz ilişki
Halka içerisine alınmış iki element pek çok benzer özellikler gösterir.

Lityum ve magnezyum arasındaki çapraz bağıntı yük yoğunlukları ile açıklanabilir. İkisi arasındaki yük yoğunluğundaki benzerlikler, Mg^{2+} iyonunun yük artışının Li^+ a göre iyon boyutunun artışı ile dengelenmesinden kaynaklanır. Li^+ ve Mg^{2+} yüksek polarlama gücüne sahiptir ve bileşikleri oldukça kovalent karekterlidir. Çapraz bağıntı, aynı zamanda Be ile Al ve B ile Si arasında da vardır. Bu bağıntılar Şekil 21-16 da gösterilmektedir.

21-6 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Lityum ve magnezyum, N_2 ile birleşerek Li_3N ve Mg_3N_2 oluştururlar. Bunun için bir neden öneriniz ve tepkimeler için denkleştirilmiş kimyasal eşitlikleri yazınız.

ÖRNEK 21-2 Tepkime Kimyasının Açıklanmasından Element ve Bileşiklerin Belirlenmesi

Bir deneyde 0,1 mol 1. grup metalinin (M) yeterli miktarda oksijen ile tepkimesinden, 0,5 mol X bileşiği oluşturuyor. X bileşiği daha sonra su ile tepkimeye sokularak, tek ürün olan hidroksit elde ediliyor. Ayrı bir deneyde 0,1 mol metal (M) su ile tepkimeye girerek 0,1 mol hidroksit ve 0,05 mol Y gazı oluşturuyor. Metali ve X ve Y bileşiklerini belirleyiniz. Açıklanan tepkimelerin denkleştirilmiş kimyasal eşitlikleri yazınız.

Analiz

Üç tepkime tanımlanmış ve her bir tepkime için bazı bilgiler verilmiştir. Bu problemi çözmenin yolu, bu tepkimeler için kısmi kimyasal eşitlikleri yazmak ve daha sonra sağlanan bilgiler ile eşitlikleri tamamlamaktır.

Çözüm

M nin 1. grup metali olduğu belirtildiğine göre hidroksiti MOH dır. Tam olmayan kimyasal eşitlikler aşağıdaki gibidir:

$$M + O_2 \longrightarrow X$$
$$X + H_2O \longrightarrow MOH$$
$$M + H_2O \longrightarrow MOH + \frac{1}{2}Y$$

Bütün alkali metaller su ile tepkimeye girerler ve MOH ve H_2 oluştururlar. Bu yüzden Y, H_2 olmalıdır. İlk tepkimedeki X bileşiği M_2O, M_2O_2 veya MO_2 olabilir. Ancak, ikinci tepkimenin tek ürünü vardır. M_2O_2 ve MO_2 su ile MOH ve yanında başka ürünler oluşturduğu için, X in M_2O_2 ve MO_2 olamayacağı bellidir. Bu yüzden X bileşiği M_2O olmalıdır. M_2O vermek üzere oksijen ile tepkimeye giren tek alkali metal lityum olduğu için M, lityum olmalıdır. Tam kimyasal eşitlikler aşağıdaki gibidir:

$$2\,Li(k) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Li_2O(k)$$
$$Li_2O(k) + H_2O(s) \longrightarrow 2\,LiOH(k)$$
$$Li(k) + H_2O(s) \longrightarrow LiH(suda) + \frac{1}{2}H_2(g)$$

Değerlendirme

Bu problemin çözümündeki anahtar kavram, sadece normal oksitlerin (M_2O) su ile tepkimeye girerek MOH oluşturacağı ve M_2O oluşturacak tek alkali metalin ise lityum olduğudur.

ALIŞTIRMA A: Sodyum nitrit (0,1 mol), sodyum metali (0,3 mol) ile tepkimeye girerek X bileşiğini (0,2 mol) ve azot gazını (0,05 mol) veriyor. X bileşiği (0,1 mol), oksijen (0,05 mol) ile tepkimeye giriyor ve yalnızca Y (0,1 mol) bileşiğini veriyor. X ve Y yi belirleyiniz. Açıklanan tepkimeler için denkleştirilmiş kimyasal eşitlikleri yazınız.

ALIŞTIRMA B: Bir 2. grup metali (0,1 mol), karbon (0,1 mol) ile 1100 °C ta ısıtılıyor ve yalnızca X bileşiği (0,1 mol) elde ediliyor. X bileşiği (0,1 mol) 1100°C de aşırı $N_2(g)$ ile ısıtıldığında Y (0,1 mol) bileşiği ile birlikte katı karbon (0,1 mol) oluşuyor. 2. grup metal sülfatı Paris alçısında kullanılmaktadır ve Y bileşiğindeki anyon CO_2 ile izoelektroniktir. X ve Y bileşiklerini belirleyiniz. Tanımlanan tepkimelerin denkleştirilmiş kimyasal eşitliklerini yazınız ve Y deki anyonun şeklini açıklayınız.

21-4 Grup 13: Bor Ailesi

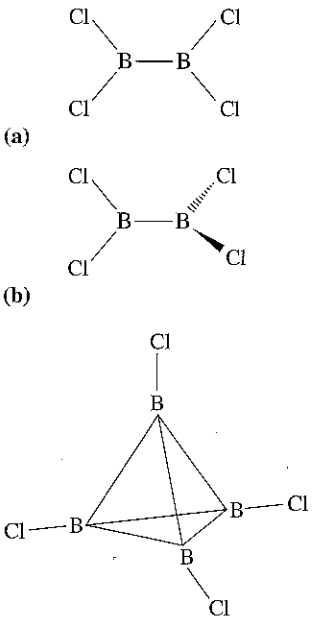
13. grupta fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından metalik olmayan tek element yalnızca bordur. 13. grubun geri kalan elementleri Al, Ga, In ve Tl metaldir. Bu metaller bölümün ilerleyen kesimlerinde incelenecektir. 13. grupta ilk defa elementlerin birden fazla yükseltgenme basamağına sahip olduğu görülecektir. Bu gruptaki bütün elementler +1 ve +3 yükseltgenme basamağında bulunabilirler. Bor metal değildir ve bileşiklerinde kovalent bağlar oluşturur. Grubun diğer üyeleri, metal olmasına karşın, yaygın olarak kovalent bağlar oluştururlar. Kovalent bağ oluşturma eğilimi 13. grup iyonlarının yüksek yük yoğunlukları (Çizelge 21.5) ile açıklanabilir. Yüksek yük yoğunluğu katyon ve anyonlar arasındaki kovalent bağlanmaya neden olan yüksek polarlanma gücü anlamına gelir.

ÇİZELGE 21.5 +3 Yükseltgenme Basamağındaki 13. Grup Elementlerinin Yük Yoğunlukları

Element	Yük Yoğunluğu C mm^{-3}
B	1663
Al	364
Ga	261
In	138
Tl	105

Bor ve Bileşikleri

Pek çok bor bileşiği, merkez atom etrafında oktetini tamamlamamıştır ve bileşikler *elektronca eksik* tir Bu elektronca eksiklik bor bileşiklerini kuvvetli Lewis asidi yapar. Bazı bor bileşiklerinin elektron eksikliği, daha önce karşılaşmadığımız bir bağlanmaya neden olur. Bu tip bağlanma bor hidrürlerde görülür.



▲ ŞEKİL 21-22
(a) Düzlemsel B_2Cl_4 (b) düzlemsel olmayan B_2Cl_4 (c) dörtyüzlü B_4Cl_4 yapıları

iyonunu oluşturmak üzere tepkimeye girdiğinde B—F bağ uzunluğunun (130 pm den 145 pm e) artmasıdır. BF_4^- de B atomundaki 2*s* ve 2*p* orbitalleri σ bağlanmasında kullanılır ve π bağlanması için uygun değildir. BCl_3 gibi diğer bor trihalojenürlerde de π bağlanması gerçekleşir, ancak derecesi daha azdır. BCl_3 deki π bağlanmasının zayıf olmasını destekleyen bir kanıt, BCl_3 ün BF_3 den daha kuvvetli Lewis asiti olması ve katılma ürünü oluşturmaya BF_3 den daha büyük eğilim göstermesidir.

Bor, çeşitli halojenürler oluşturur ve bunların pek çoğu B—B bağı içerir. Bu bileşiklerin bir kısmı Şekil 21-22 de gösterilmiştir. Bunlardan B_2Cl_4 bileşiği BF_3 ve Cu ın tepkimesinden oluşur:

$$2BCl_3 + 2Cu \longrightarrow B_2Cl_4 + 2CuCl$$

B_2Cl_4 ilginç bir bileşiktir. Çünkü B_2Cl_4 molekülü katı halde (en –92,6°C) düzlemsel bir geometriye (Şekil 21-22a) sahipken, gaz fazında (en 65,5°C) düzlemsel yapıda değildir (Şekil 21-22b).

Bor elementinin bir diğer ilginç klorürü ise B_4Cl_4 molekülüdür. B_4Cl_4 molekülü dörtyüzlü bir geometriye sahiptir. Bu yapıda B atomları dörtyüzlü bir yapıdadır (Şekil 21-22c) ve her bir B atomuna klor atomları bağlanmıştır. B_4Cl_4 molekülü yüksek seviyede elektron eksikliği içerir ve bağlanma genellikle üç-merkez iki-elektron terimi ile açıklanır.

21-8 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Bor atomu, $B_2H_2(CH_3)_4$ formülüne sahip bir bileşik oluşturur. Bu molekül için olası bir yapı öneriniz.

ÖRNEK 21-3 Tepkime Kimyasının Özet Diyagramından Kimyasal Eşitliklerin Yazılması

Şekil 21-19 u kullanarak, boraksın birbirini izleyen basamaklarla (**a**) borik aside, (**b**) B_2O_3 e ve (**c**) saf olmayan bor metaline dönüşümü için kimyasal eşitlikler yazınız.

Analiz

Her bir tepkimede yer alan anahtar maddeler Şekil 21-19 da listelenmektedir. Her bir tepkime için tamamlanmamış kimyasal eşitlikleri yazabiliriz ve daha sonra olası tepken ve ürünleri tespit edebiliriz.

Çözüm

(**a**) Boraks gibi bir tuzun borik aside $B(OH)_3$ dönüşümü, H_2SO_4 gerektirir. Bu tepkime için tamamlanmamış eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O(suda) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow B(OH)_3(suda)$$

Bu bir asit-baz tepkimesidir. Tepkimenin diğer ürünleri Na_2SO_4 ve H_2O dur. Tepkime yükseltgenme basamaklarında değişiklik içermez ve bu yüzden, ayrıntılı bir şekilde incelenerek denkleştirilebilir. Denkleştirilmiş kimyasal eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$Na_2B_2O_7.10H_2O(suda) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow 4\,B(OH)_3(suda) + Na_2SO_4(suda) + 5H_2O(s)$$

(**b**) $B(OH)_3$ bileşiği ısıtılarak B_2O_3 e dönüştürülebilir. Hidroksitin okside dönüşümü H_2O nun uzaklaştırılmasını gerektirir. $B(OH)_3$ ün B_2O_3 e dönüşümü için denkleştirilmiş kimyasal eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$2B(OH)_3(k) \xrightarrow{\Delta} B_2O_3(k) + 3H_2O(g)$$

(**c**) B metali B_2O_3 bileşiğinin Mg ile ısıtılmasından elde edilir. Tepkime için tamamlanmamış kimyasal eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$B_2O_3(k) + Mg(k) \xrightarrow{\Delta} B(k)$$

Diğer ürün MgO olmalıdır. Denkleştirilmiş kimyasal eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$B_2O_3(k) + 3\,Mg(k) \xrightarrow{\Delta} B(k) + 3\,MgO(k)$$

Değerlendirme

Tepkime özet diyagramı sadece çeşitli tepkime adımlarında yer alan bazı maddeleri gösterir. Bir tepkime için tamamlanmamış kimyasal tepkimeleri yazmak, tepkimede yer alan diğer tepken ve ürünlerin daha kolay belirlenmesini sağlar.

ALIŞTIRMA A: Şekil 21-19 u kullanarak, borakstan diboran eldesinin tepkime dizilerini ve eşitlikleri yazınız.

ALIŞTIRMA B: Şekil 21-19 u kullanarak borakstan BF_3 eldesinin tepkime dizilerini ve eşitlikleri yazınız.

Grup 13 Metallerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Alüminyum, galyum, indiyum ve talyumun görünüşleri, fiziksel özellikleri ve pek çok kimyasal davranışları metalik özelliktedir. 13. grup metallerinin bazı özellikleri Çizelge 21.6 da verilmiştir.

Bu grubun en önemli metali başlıca hafif alaşımların yapımında kullanılan alüminyumdur. Diğer baş grup metallerinin pek çoğu gibi, alüminyum da etkin bir metaldir. Alüminyum iyi bir indirgendir, çünkü +3 değerlikli iyonuna kolayca yükseltgenir. Örneğin asitlerle tepkimeye girerek H^+(suda) iyonunun H_2(g) e indirgenmesini sağlar.

$$2\,Al(k) + 6\,H^+(suda) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(suda) + 3\,H_2\,(g) \qquad \textbf{(21.21)}$$

Alüminyum aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibi, baz çözeltileriyle de tepkimeye girer.

$$2\,Al(k) + 2\,OH^-(suda) + 6\,H_2O(s) \longrightarrow 2[Al(OH)_4]^-(suda) + 3\,H_2(g) \qquad \textbf{(21.22)}$$

Toz alüminyum hava veya diğer yükseltgenlerle oldukça ekzotermik bir tepkime verir ve kolayca yükseltgenir. Al ve O_2 tepkimesi Al_2O_3 oluşturur.

$$2\,Al(k) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(k) \qquad \Delta H = -1676\ kJ \qquad \textbf{(21.23)}$$

İyi bir indirgen olan alüminyum, metal oksitlerden oksijeni çıkararak alüminyum oksidi oluşturur ve diğer metal kendi metalik durumuna geçer. Aşağıdaki tepkime **termit tepkimesi** olarak bilinir ve sıvı demir oluşturarak büyük metal parçalarının, yerinde kaynak işlemlerinde kullanılır.

$$Fe_2O_3(k) + 2\,Al(k) \longrightarrow Al_2O_3(k) + 2\,Fe(s) \qquad \textbf{(21.24)}$$

Termit tepkimesi oldukça izotermiktir ve görsel açıdan fevkaladedir. Bu olay sayfa 946 daki fotoğrafta gösterilmektedir.

◀ Bazı lavabo açıcıları NaOH ve Al(k) karışımıdır. Suya atıldıklarında (21.22) tepkimesi oluşur. Açığa çıkan H_2(g) gazı tıkalı olan lavabo borularını açmaya yardımcı olur. Tepkimeden açığa çıkan ısı yağları eritir, NaOH(suda) ise bunları çözünür hale getirir.

ÇİZELGE 21.6 13. Grup Metallerinin Bazı Özellikleri

	Al	Ga	In	Tl
Atom numarası	13	31	49	81
Atom (metal) yarıçapı, pm	143	122	163	170
İyon (M^{3+}) yarıçapı, pm[a]	53	62	79	88
Elektronegatiflik	1,5	1,6	1,7	1,8
Birinci iyonlaşma enerjisi, kJ mol^{-1}	577,6	578,8	558,3	589,3
Elektrot potansiyeli $E°$, V[a]	−1,676	−0,56	−0,34	+0,72
Erime noktası,°C	660,37	29,78	156,17	303,55
Kaynama noktası,°C	2467	2403	2080	1457
Yoğunluk, g cm^{-3} ,20°C de	2,698	5,907	7,310	11,85
Sertlik[b]	2,75	1,5	1,2	1,25
Elektrik iletkenliği[b]	59,7	9,1	19,0	8,82

[a]İndirgeme için $M^{3+}(suda) + 3\,e^- \longrightarrow M(k)$.

[b]Çizelge 21.2 deki b ve c dip notlarına bakınız.



▲ Termit tepkimesi

Galyum metali elektronik sanayinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Daha çok ışığı doğrudan elektriğe çevirebilen (foto iletken) galyum arsenür (GaAs) elde edilmesinde kullanılır. Yarı iletken olan bu madde ışık yayan diyotlarda (LED ler) ve transistörler gibi katı hal düzeneklerinde de kullanılır (Focus On 21 e bakınız: Gallium Arsenide).

İndiyum yumuşak gümüşe benzer bir metal olup, düşük sıcaklıklarda eriyen alaşımların yapımında kullanılır. GaAs gibi, InAs de optik düzeneklerde fotoiletken olarak ve düşük sıcaklık transistörlerinde kullanım alanı bulmuştur.

Talyum bileşikleri son derece zehirlidir ve bunun sonucu olarak da sanayide sadece birkaç alanda kullanılır. Bir olası kullanım alanı, yüksek sıcaklık süper iletken yapımıdır. Örneğin, talyum esaslı bir seramik olan ve yaklaşık formülü $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ olarak ifade edilen yapı, 125 K sıcaklığa kadar süper iletkenlik göstermektedir.

13. Grup Metallerinin Yükseltgenme Basamakları

13. gruptaki dört metalin en üstünde yer alan alüminyum, bileşiklerinde hemen her zaman +3 yükseltgenme basamağında bulunur. Galyum da +3 yükseltgenme basamağını tercih eder. İndiyum ise bileşiklerinde +3 ve +1 yükseltgenme basamaklarında bulunabilir, fakat +3 yükseltgenme basamağı daha yaygındır. Talyumda ise durum tam tersinedir. Örneğin, talyumun oksit bileşiği Tl_2O, hidroksit bileşiği TlOH ve karbonat bileşiği Tl_2CO_3 dır. Bu bileşikler iyoniktir ve bazı bakımlardan 1. grup bileşiklerine benzerler. Bu yüzden, TlOH hem suda çok çözünür hem de kuvvetli bir bazdır. Talyumun +1 yükseltgenme basamağının +3 yükseltgenme basamağından daha kararlı olması **kararlı elektron çifti etkisi** olarak tanımlanır. Talyumun elektron dizilişi $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ dir. Tl^+ iyonunun oluşumunda Tl atomu $6p$ elektronunu verir ve $6s$ kabuğunda iki elektronu kalır. İşte bu çift elektron —$6s^2$—kararlı elektron çifti diye adlandırılır. $(n\text{-}1)s^2(n\text{-}1)p^6(n\text{-}1)d^{10}ns^2$ şeklindeki elektron dizilişine genellikle geçiş metali sonrası elementlerinin iyonlarında rastlanır. Kararlı elektron çifti etkisinin bir açıklaması da bir grubun alt sıralarında yer alan atom ve iyonların büyük olmaları nedeniyle bağ ve örgü enerjilerinin küçük olması ve bu enerjilerin ns^2 elektronlarının iyonlaşma enerjilerini karşılayamamasıdır.

▶ Sayfa 1059 da anlatıldığı gibi, süper iletken bir madde belli bir sıcaklığın altında elektrik direncini kaybeder. Metaller genellikle 0 K in sadece birkaç derece üzerinde süper iletken olurlar.

Alüminyum

Alüminyum en bol bulunan üçüncü elementtir ve Dünya'nın katı kabuğunun kütlece % 8,3 ünü oluşturur. Birleşik Devletler'de her yıl ortalama 5 milyon tondan daha fazla aluminyum üretilir.

Aluminyumun Üretimi 1884 te Washington Anıtı alüminyum ile kaplandığında, alüminyum hala yarı kıymetli bir metaldi. O zamanlar her bir onsunun üretimi 1 dolara mal oluyor ve bu da günde 10 saat çalışan bir işçinin kazancına eşit oluyordu. Bunun bir sonucu olarak, bu değerli metal en çok mücevher ve sanat eseri yapımında kullanılıyordu. Fakat tam iki yıl sonra, bu durum tümüyle değişti. 1886 da Birleşik Devletler de Charles Martin Hall ve Fransa da Paul Héroult birbirlerinden bağımsız olarak Al_2O_3 ten elektrolizle alüminyum üretimi için, uygulanabilir ekonomik bir yöntem buldular.

▶ Oberlin Kolejinden mezun olduktan sekiz ay sonra, 23 yaşında Charles Martin Hall alüminyum üretimi için elektroliz yöntemini keşfetmiştir. Aynı yılda, La Châtelier in öğrencisi olan Paul Héroult yine 23 yaşında, eşdeğer bir yöntem bulmuştur.

Al üretimi birkaç ilginç ilkeyi kapsar. Aluminyumun başlıca cevheri olan *boksit* safsızlık olarak Fe_2O_3 içerir ve bunun uzaklaştırılması gerekir. Bu ayırma şu gerçeğe dayanır: Al_2O_3 *amfoter* bir oksittir ve NaOH(suda) de çözünür, ancak demir oksit *bazik* bir oksittir ve NaOH(suda) de çözünmez. $Al_2O_3(k)$ bileşiği NaOH (suda) çözeltisine ilave edildiğinde çözünür ve çözünür $[Al(OH)_4]^-$ iyonu meydana gelir:

$$Al_2O_3(k) + 2\,OH^-(suda) + 3\,H_2O(s) \longrightarrow 2[Al(OH)_4]^-(suda)$$

$[Al(OH)_4]^-$ içeren çözelti biraz asitlendirilirse $Al(OH)_3(k)$ çöker. Saf Al_2O_3, bileşiği $Al(OH)_3$ in ısıtılmasıyla elde edilir.

$$[Al(OH)_4]^-(suda) + H_3O^+(suda) \longrightarrow Al(OH)_3(k) + 2H_2O$$
$$2\,Al(OH)_3(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(k) + 3\,H_2O(g)$$

Fe^{3+}(suda) ve Al^{3+}(suda) içeren bir karışımı ayırmak için Şekil 21-23 de gösterilen tepkimeler kullanılır.

Al_2O_3 in erime noktası (2020 °C) çok yüksektir ve bu sıcaklıkta elektrik iletkenliği zayıf olan bir sıvı oluşturur. Bu nedenle, elektrolizi iyi bir iletken çözücü olmaksızın yapılamaz. Bu durum Hall ve Héroult un buluşunun püf noktasıdır. Hall ve Héroult birbirlerinden bağımsız olarak, kütlece % 15 e kadar Al_2O_3 in yaklaşık 1000 °C deki erimiş *kriyolit* (Na_3AlF_6) mineralinde çözünebildiğini buldular. Kriyolit Na^+ ve AlF_6^- iyonlarını içerir ve erimiş halde, elektriği iyi iletir. Hall-Héroult prosesinde alüminyum metali erimiş kriyolit içinde Al_2O_3 bileşiğinin elektrolizi ile elde edilir. Tipik bir elektroliz hücresi Şekil 21-24 de verilmiştir. Burada % 99,6 – 99,8 saflıkta alüminyum elde edilir. Elektrot tepkimeleri kesin olarak bilinmemektedir, ancak net elektroliz tepkimesi aşağıdadır.

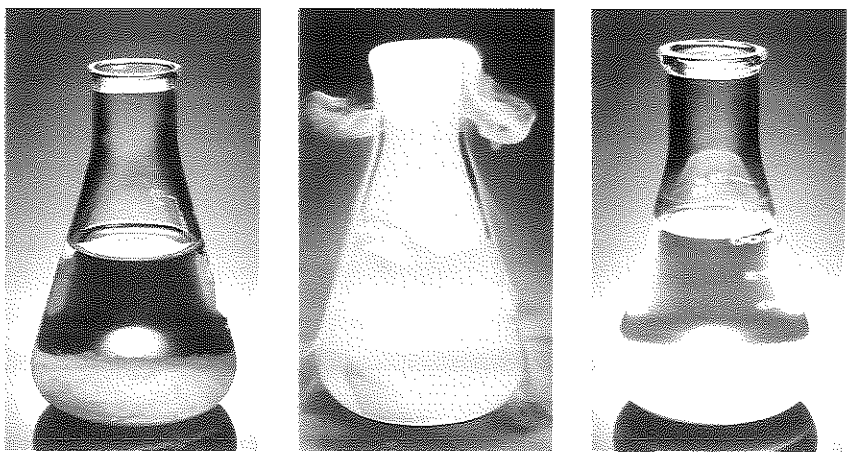
Yükseltgenme: $3\,\{C(k) + 2\,O^{2-} \longrightarrow CO_2(g) + 4\,e^-\}$

İndirgenme: $4\,\{Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)\}$

Net: $3\,C(k) + 4\,Al^{3+} + 6\,O^{2-} \longrightarrow 4\,Al(s) + 3\,CO_2(g)$ **(21.25)**

Elektrolizle alüminyum üretiminde tüketilen enerji çok fazla olup, bir kg Al için yaklaşık 15 kW saattir. Bu enerji NaCl(suda) ün elektrolizinde bir kg Na için gerekli olan enerjinin yaklaşık 3 katıdır. Al üretimindeki enerji gereksinimi çok yüksek olduğu için alüminyum üretim tesisleri, hidroelektrik santrallerine yakın olmalıdır. Alüminyumu atıklardan geri kazanmak için gerekli enerji, boksitten Al metali elde etmek için gerekenin % 5 i kadardır. Bu nedenle, günümüzde Birleşik Devletlerde Al un yaklaşık % 45 i, hurda alüminyumun yeniden işlenmesiyle elde edilmektedir.

Neden alüminyum eldesinde çok fazla enerji tüketilmektedir? Yüksek sıcaklıkta olması zorunlu olan her işlem, ısıtma için çok fazla enerji gerek-

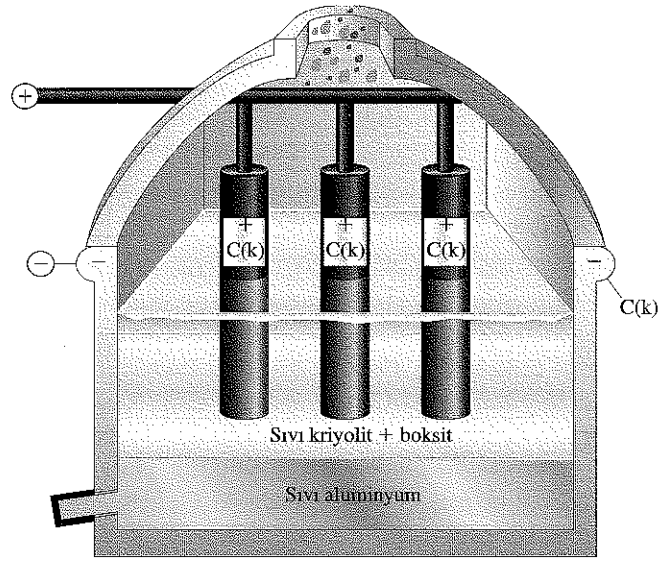


(a) (b) (c)

▲ ŞEKİL 21-23

Boksitin saflaştırılması

(a) Al^{3+}(suda) ve Fe^{3+}(suda) içeren bir çözeltiye aşırı OH^- eklendiğinde, Fe^{3+} iyonu $Fe(OH)_3(k)$ olarak çöker ve önceden oluşan $Al(OH)_3(k)$, $[Al(OH)_4]^-$(suda) vermek üzere yeniden çözünür. (b) $Fe(OH)_3(k)$ süzülür ve $[Al(OH)_4]^-$(suda) CO_2 in etkisiyle biraz asidik yapılır. Burada CO_2 kuru buz olarak katılmıştır. (c) Çökmüş olan $Al(OH)_3(k)$ berrak, renksiz çözeltinin dibinde toplanır.

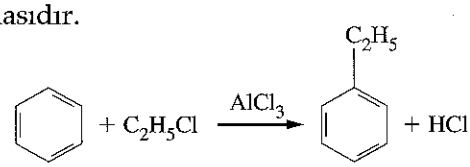


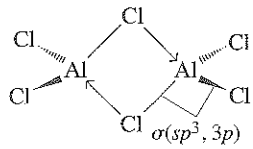
▶ ŞEKİL 21-24
Alüminyum üretimi için elektroliz hücresi
Katot, karbon astarlı çelik bir tanktır. Anotlar da karbondan yapılmıştır. Sıvı alüminyum, elektrolit ortamından daha yoğun olup tankın dibinde toplanır.

tirir. Alüminyumun elektrolizle üretiminde, elektrik enerjisi ile ısıtılan elektroliz banyosunun sıcaklığı yaklaşık 1000° C de tutulmalıdır. Fazla enerji kullanımının diğer iki nedeni daha vardır. Birincisi, bir mol Al oluşumu için *üç* mol elektron aktarılmalıdır: $Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al(s)$. Buna ilaveten, alüminyumun mol kütlesi oldukça düşük olup (27 g mol^{-1}) bir mol elektron geçişine karşılık gelen akım sadece 9 gram Al oluşturur. Bunun tersine, örneğin, 1 mol elektron 12 gram Mg, 20 g Ca ve 108 gram Ag oluşturur. Alüminyumun üretilebilmesi için bu kadar fazla enerjinin harcanmasını gerektiren bu faktörler, aynı zamanda pil kullanımında alüminyumu önemli bir enerji oluşturucusu da yapar. (Sayfa 893 deki Aluminyum-hava piline bakınız).

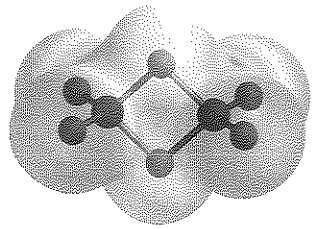
Alüminyum Halojenürler Alüminyum florür, AlF_3, oldukça iyonik karakterlidir. Yüksek bir erime noktasına (1040 °C) sahiptir ve eridiğinde elektrik akımını iletir. Bunun aksine, formülü Al_2X_6 (burada X = Cl, Br veya I) olan diğer halojenürler *molekül* yapısında bulunurlar. Bu molekülü, iki AlX_3 den oluşmuş gibi düşünebiliriz. Aynı iki molekül birimi bir araya geldiğinde oluşan moleküle **dimer** denir. Al_2Cl_6 nın dimer yapısı Şekil 21-25 de gösterilmiştir. Bu yapıda, her bir Al atomuna sadece iki Cl atomunun bağlandığına ve diğer iki Cl atomunun da iki Al atomu ile köprü oluşturduğuna dikkat ediniz. Bu moleküldeki bağlanma iki Al atomunun sp^3 melezleşmesi yapmasıyla açıklanabilir. Köprü oluşturan Cl atomları bu iki Al atomuna iki yolla bağlanır: Köprü Cl bağlarından biri bildiğimiz kovalent bağ ile diğeri her iki elektronun da Cl atomundan geldiği koordine bir kovalent bağ ile bağlanır (Şekil 21-25 te oklarla gösterilen).

Alüminyum halojenürler, bor halojenürleri gibi etkin Lewis asididirler. Hemen bir çift elektron alırlar ve katılma ürünü oluştururlar. Örneğin, BF_3 de olduğu gibi, eterlerle katılma ürünü oluştururlar. Bir diğer örnekte ise, $AlCl_3$ e Cl^- nin katılması ile dörtyüzlü $[AlCl_4]^-$ oluşmasıdır. $AlCl_3$ bileşiğinin Friedel-Crafts tepkimesinde asit-baz katalizörü olarak kullanımında, $[AlCl_4]^-$ oluşumu önemlidir. Bu tip tepkimelerin en yaygın örneği, etil grubu, C_2H_5—, gibi bir alkil grubunun aşağıda görüldüğü gibi benzen halkasına bağlanmasıdır.





Bağlanma şeması



Elektrostatik potansiyel haritası

▲ ŞEKİL 21-25
Al_2Cl_6 da bağlanma
$AlCl_3$ birimleri iki Cl köprüsü üzerinden birbirine bağlanır ve Al_2Cl_6 oluşur. Bu Cl atomlarından Al atomlarına verilen elektronlar oklarla gösterilmiştir.

Bu tepkimede, $AlCl_3$ Lewis asiti olarak davranır ve pozitif katyon olan $[C_2H_5]^+$ oluşumuna yardım eder.

$$C_2H_5Cl + AlCl_3 \longrightarrow [C_2H_5]^+ + [AlCl_4]^+$$

$[C_2H_5]^+$ katyonu benzen halkasına saldırır, buradan çıkardığı bir proton $[AlCl_4]^-$ ile tepkimeye girerek $AlCl_3$ ve HCl i tekrar oluşturur.

Sayfa 947 de belirtildiği gibi, alüminyumun en önemli halojenür kompleksi kriyolittir (Na_3AlF_6). Kriyolitin doğal yatakları 1794 de Gröland de keşfedilmiştir ve neredeyse başka hiçbir yerde bulunmaz. Alüminyum üretiminde kullanılan doğal kriyolitin yerini, kurşun kaplı kaplarda aşağıdaki tepkimeye göre sentezlenen kriyolit almıştır.

$$6\,HF + Al(OH)_3 + 3\,NaOH \longrightarrow Na_3AlF_6 + 6\,H_2O \qquad (21.26)$$

Aluminyum Oksit ve Hidroksit Aluminyum oksit genel olarak alumina olarak bilinir ve bu bileşiğin kristal şekli *korindon* (elmastan sonraki en sert mineral) olarak adlandırılır.

Alüminanın bağlanma ve kristal yapısı, fiziksel özelliklerini belirler. Küçük Al^{3+} iyonu ve küçük O^{2-} iyonu çok kararlı bir iyonik örgü oluşturur. Kristal, O^{2-} iyonları Al^{3+} ile sekizyüzlü boşlukları doldurduğu, sık istiflenmiş kübik yapıya sahiptir. Alümina çok sert bir maddedir ve çoğu kez aşındırıcı olarak kullanılır. Ayrıca, ısıya karşı da dirençlidir (en 2020 °C). Yüksek sıcaklık fırınlarında iç kaplamada kullanılır. Katalizör olarak endüstriyel kimyasal işlemlerde kullanılır. Çok yüksek sıcaklıklar dışında, alüminyum oksit bağıl olarak tepkimeye yatkın değildir. Yüksek sıcaklıklarda ısıya karşı dayanıklılığından dolayı *refrakter (ısıya dayanıklı)* madde olarak sınıflandırılır.

◀ Korindon, saf olduğunda, *beyaz safir* olarak bilinen değerli bir taştır. Korindonun diğer değerli taşları çok az miktarda safsızlık içerir. Örneğin yakut, Cr^{3+} safsızlığı ve mavi safir Fe^{3+} ve Ti^{4+} safsızlığı içerir. Yapay değerli taşlar, korindona kontrollü olarak ilave edilen diğer oksitlerin ısıtılmasıyla elde edilir.

Daha önce bahsedildiği gibi, alüminyum ince bir su geçirmez Al_2O_3 tabakası ile kaplanarak pH aralığı 4,5–8,5 olan su ile tepkime vermekten korunur. Bu kaplamanın daha da kalınlaştırılması ile metalin korozyona karşı direncinin arttırılması mümkündür. Bu işleme *anotlaştırma* denir. H_2SO_4(suda) in elektrolit olarak kullanıldığı elektroliz banyosunda, alüminyumdan yapılan anot elektrot ve grafitten yapılan katot elektrot kullanılır. Elektroliz sırasında anot da oluşan yarı tepkime aşağıda verilmiştir.

$$2\,Al(k) + 3\,H_2O(s) \longrightarrow Al_2O_3(k) + 6\,H^+(suda) + 6\,e$$

Farklı kalınlık ve gözenek boyutlarına sahip Al_2O_3 kaplaması elde edilebilir. Bununla birlikte pigmentleri ve diğer katkı maddelerini soğuran oksit de yapılabilir. Anotlaştırılmış alüminyum günlük ürünlerde, örneğin yandaki fotoğrafta gösterilen içecek kupalarının, bronz veya siyah pencere çerçevesi olarak binaların mimari parçalarının yapımında kullanılır.



▲ Anot olarak kullanılan alüminyumdan yapılmış içecek kupaları.

Alüminyum hidroksit *amfoterdir*. Asitlerle aşağıda gösterildiği gibi tepkimeye girer ve $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ oluşturur.

$$Al(OH)_3(k) + 3\,H_3O^+(suda) \longrightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}(suda) \qquad (21.27)$$

Aynı zamanda, bazlarla da tepkimeye girer ve $[Al(OH)_4]^-$ verir.

$$Al(OH)_3(k) + OH^-(suda) \longrightarrow [Al(OH)_4]^-(suda) \qquad (21.28)$$

▶ Kağıt aharlanmasında alüminyum sülfat kullanılmasının dezavantajı, asidik olması nedeniyle kağıdı bozmasıdır. Oysa kalsiyum karbonat kağıtta bazik bir ortam sağlar (sayfa 939).

Alüminyum Sülfat ve Şaplar Alüminyum sülfat $Al_2(SO_4)_3$, ticari olarak kullanılan alüminyum bileşiklerinin en önemlisidir. $Al_2O_3(k)$ ile derişik sıcak H_2SO_4(suda) tepkimesinden elde edilir. Çözeltiden kristallenen bileşik $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ dur. Birleşik Devletlerde yıllık olarak 1 milyon tonun üzerinde alüminyum sülfat üretilir ve bunun yarısı su arıtmada kullanılır. Bu işlemde suyun pH sı, alüminyum sülfat ilavesi ile $Al(OH)_3(k)$ ın çökebileceği şekilde ayarlanır. $Al(OH)_3(k)$ çökerken suda asılı katıları uzaklaştırır. Diğer bir uygulama alanı da kâğıt aharlanmasıdır. *Aharlama* terimi mum, zamk veya yapay reçinenin kağıta katılarak suya daha dayanıklı hale getirilmesi anlamında kullanılmıştır. $Al_2(SO_4)_3$(suda) dan çöktürülen $Al(OH)_3$, aharlayıcı reaktiflerin kağıt içinde birikmesine yardımcı olur.

▶ Sanayi dünyasında *şap* terimi basit alüminyum sülfatı; *potas* (potasyum) *şap* ve *amonyum şapı* gibi terimler ise çift tuzları ifade eder.

Eşit molde $Al_2(SO_4)_3$ ve K_2SO_4 ın sulu çözeltisi kristallenmeye bırakıldığında, elde edilen kristal potasyum alüminyum sülfattır, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Bu bileşik büyük bir sınıf olan ve şaplar diye adlandırılan çift tuzlardan sadece birisidir. **Şapların** genel formülü $M(I)M(III)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ olup M(I) artı bir yüklü bir katyon (Li^+ hariç) ve M(III) artı üç yüklü bir katyondur, örneğin Al^{+3} Ga^{+3}, In^{+3}, Ti^{+3}, V^{+3}, Cr^{+3}, Mn^{+3}, Fe^{+3}, Co^{+3}, Re^{+3}, ya da Ir^{+3}. Şaplarda bulunan gerçek iyonlar $[M(H_2O)_6]^{+}$, $[M(H_2O)_6]^{+3}$ ve SO_4^{2-} dır. Çok yaygın olarak bulunan şaplarda M(I) = K^+, Na^+ veya NH_4^+ ve M(III) = Al^{3+} dür. Li^+ iyonu altı su molekülünü bulunduramayacak kadar küçük olduğu için şap oluşturamaz. Sodyum alüminyum sülfat kabartma tozlarında mayalanma asidi olarak, potasyum alüminyum sülfat boyacılıkta kullanılır. Boyanacak olan dokuma şap çözeltisine daldırılır ve buharda ısıtılır. $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ hidroliz olduğunda $Al(OH)_3$ dokumanın liflerinde birikir ve boya $Al(OH)_3$ üzerinde yapışır.

Berilyum ve Aluminyum Arasındaki Çapraz Bağıntı

Be^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının yük yoğunluğu oldukça benzerdir ve bu benzerlik aşağıdaki gözlemleri açıklamakta kullanılır:

- Be^{2+} iyonu sulu çözeltilerde hidratize olarak $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ iyonunu oluşturur. Benzer şekilde Al^{3+} iyonu $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ şeklinde hidratize olur. Al^{3+} iyonu Be^{2+} iyonundan daha büyük olduğu için, ilk hidratlaşma küresinde daha fazla sayıda suyu tutabilir. Her iki durumda da, bu katyonlar yeterince polarlayıcı olup, sulu çözeltilerinde aşağıdaki tepkimeleri verirler:

$$[Be(H_2O)_4]^{2+}(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons [Be(H_2O)_3(OH)]^{+}(suda) + H_3O^{+}(suda)$$
$$[Al(H_2O)_6]^{3+}(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}(suda) + H_3O^{+}(suda)$$

  Sonuç olarak, $Be(NO_3)_2$ veya $Al(NO_3)_3$ gibi berilyum ve aluminyum tuzlarının sulu çözeltileri hafif asidiktir.
- Berilyum ve alüminyumun hidroksitleri amfoteriktir ve çok bazik çözeltide $[Be(OH)_4]^{2-}$ ve $[Al(OH)_4]^{-}$ tetrahidrokso komplekslerini oluştururlar.
- Her iki metal de havada, metali tepkimeden koruyan kuvvetli oksitle kaplanır.
- Her iki metal de C^{4-} iyonunu içeren (Be_2C ve Al_4C_3) karbürlerini oluşturur. Karbürler su ile tepkimeye girerek metan oluştururlar.

$$Be_2C(k) + 4\,H_2O(s) \longrightarrow 2\,Be(OH)_2(k) + CH_4(g)$$
$$Al_4C_3(k) + 12\,H_2O(s) \longrightarrow 4\,Al(OH)_3(k) + 3\,CH_4(g)$$

- Hem Be hem de Al, $BeCl_2$ ve $AlCl_3$ gibi Lewis asidi ve Friedel-Crafts katalizörü olarak etkinlik gösteren halojenürler verirler.

21.9 KAVRAM DEĞERLENDİRME

AlF_3 susuz HF de çözünmez, ancak ortamda KF varsa çözünür. Sonuçta oluşan çözeltiden BF_3 geçirilmesi AlF_3 ü çöktürür. Bu gözlemleri nasıl açıklarsınız?

21-5 Grup 14: Karbon Ailesi

14. grup elementlerinin özellikleri grup içinde çarpıcı bir biçimde değişir. Grubun aşağısında bulunan kurşun ve kalay metal özelliği taşır. Germanyum bir *metallimsi*dir (*yarı metal*) ve yarı iletken davranış gösterir. Silisyum kimyasal davranışlarında metal değildir, ancak bazen yarı metal olarak adlandırılır. Silisyum yarı iletken davranış da gösterir. Karbon 14. grubun ilk üyesidir ve metal değildir. Önce karbon ve silisyum, daha sonra kalay ve kurşun anlatılacak; germanyumdan kısaca bahsedilecektir.

Çizelge 21.7 de açıklandığı gibi, periyodik çizelgede aynı grupta yer alan ikinci ve üçüncü periyot elementlerine kıyasla, karbon ve silisyum arasındaki fark en çarpıcı olandır. Yaklaşık bağ enerjilerinin de gösterdiği gibi, C–C ve C–H bağları kuvvetli bağlardır ve karbon-atomu zincirlerinin ve halkalarının oluşumunda olduğu kadar, karbonun kimyasal davranışlarında da ana etkendir. Bu zincir ve halkaların ve bunlara bağlı atomların incelenmesi, organik kimyanın (Bölüm 26 ve 27) ve biyokimyanın (Bölüm 28) temel konusudur. Si–Si ve Si–H bağları Si–O bağlarından daha zayıftır. Si–O bağının kuvveti, silikatların ve benzer bileşiklerin diğer silisyum bileşiklerine üstünlüğünün nedenidir.

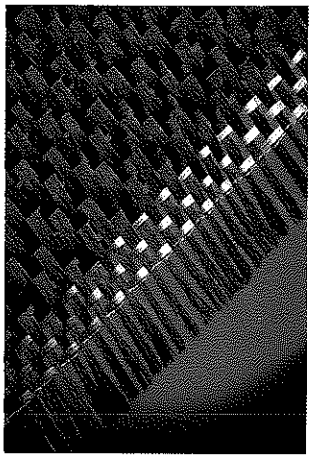
Karbon

Karbon organik kimya ve biyokimya çalışmalarında öylesine merkez atom olmuştur ki, bazen inorganik kimyadaki önemi bile gözden kaçabilmektedir. Bu bölümde karbon inorganik kimya yönünden incelenecektir.

ÇİZELGE 21.7 Karbon ve Silisyumun Bazı Özellikleri

Karbon	Silisyum
İki ana allotrop: grafit ve elmas	Kararlı ve elmas-türü bir kristal yapı
Gaz halinde iki kararlı oksit, CO ve CO_2 ile C_3O_2 gibi daha az kararlı birkaç oksit oluşturur.	Oda sıcaklığında sadece bir kararlı *katı* oksit (SiO_2) oluşturur; ikinci bir oksiti (SiO) sadece 1180-2480 °C sıcaklık aralığında kararlıdır.
Bazik ortamda çözünmez.	Bazik ortamda çözünür, $H_2(g)$ ve SiO_4^{4-}(suda) oluşur.
Ana oksianyon CO_3^{2-} olup düzlemsel bir yapıya sahiptir.	Ana oksianyon SiO_4^{2-} olup dörtyüzlü yapıya sahiptir.
Yüze kadar C atomu içeren, düz ve dallanmış zincirler ile halkalar oluşturabilme eğilimi (kuvvetli katenasyon eğilimi)[a].	Yaklaşık altı silisyum atomu ile sınırlı silisyum atom zincirleri oluşturabilme eğilimi (zayıf katenasyon eğilimi)[a].
$sp^2 + p$ ve $sp + p^2$ orbital dizileri kullanarak kolayca çoklu bağlar oluşturur.	Çoklu bağ oluşturması karbona göre daha az yaygındır.
Yaklaşık tek bağ enerjileri, kJ mol^{-1}: C—C, 347 C—H, 414 C—O, 360	Yaklaşık tek bağ enerjileri, kJ mol^{-1}: Si—Si, 226 Si—H, 318 Si—O, 464

[a]Katenasyon; benzer atomların biraraya gelerek zincir oluşturmasıdır.



▲ Karbon liflerden dokunmuş kompozit bir materyal.

Karbonun Üretimi ve Kullanımı Grafit, karbonun yer kabuğunda en yaygın bulunan biçimidir. Bazı karbon yatakları ticari amaç için oldukça zengindir. Ancak, endüstriyel grafitin büyük bir kısmı karbon içeren maddelerden sentezlenir. Grafit sentezi için en uygun işlem, yüksek karbon içerikli maddeleri bir elektrik fırınında 3000 °C a kadar ısıtmaktır. Bu işlemde karbon atomları Şekil 12-33 de gösterildiği gibi grafit yapısını oluşturmak üzere, çok sayıda karbon halkası oluşturarak kaynaşır.

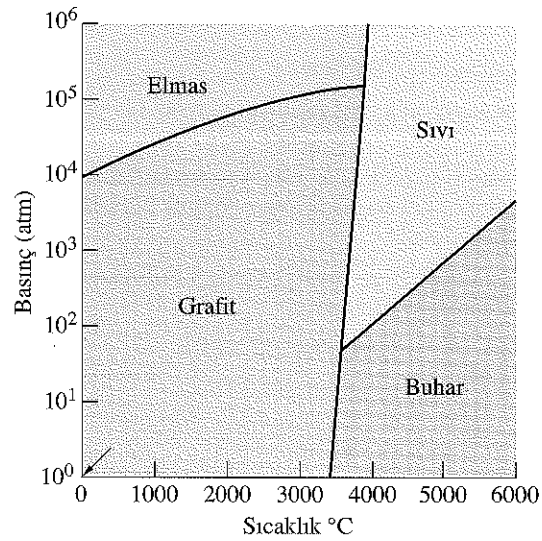
Grafit, kuru iken bile çok iyi yağlayıcı özelliğe sahiptir. Grafitteki karbon atomlarının düzlemleri zayıf kuvvetlerle bir arada tutulurlar ve birbirinin üzerinden kolayca kayarlar. Bu özellikten faydalanılarak ince grafit çubuk ve kilden oluşan, kâğıtta kolayca kayabilen "kurşun kalemler" yapılmıştır. Grafitin esas kullanımı elektrik akımını iletmesine dayanır. Pillerde ve endüstriyel elektroliz işlemlerinde elektrot olarak kullanılır. Grafit, yüksek sıcaklığa karşı olan dayanıklılığı nedeniyle, döküm kalıpçılığında, fırınlarda ve diğer yüksek sıcaklık ortamlarında kullanılır.

Grafitin yeni geliştirilmiş kullanım alanları, çeşitli plastikler ve yandaki şekilde gösterilen grafit lifleri içeren sağlam ve hafif kompozitlerin yapımıdır. Bu kompozitler tenis raketlerinden hafif uçakların üretimine kadar geniş bir alanda kullanılır. Yapay ipek gibi karbon esaslı lifler yüksek sıcaklıklara kadar dikkatlice ısıtıldığında, bütün uçucu maddeler gider ve geride grafit yapılı karbon kalıntı kalır

Şekil 21-26 daki karbonun faz diyagramında belirtildiği gibi, grafit, sadece oda sıcaklığında ve normal atmosfer basınçlarında değil, aynı zamanda 3000 °C ye ve 10^4 atmosfer ve daha fazlasına kadar kararlı bir karbon formudur. Elmas çok yüksek basınçlarda karbonun daha kararlı halidir. Elmas, grafitin 1000-2000 °C ye kadar ısıtılarak 10^5 atm veya daha fazla basınca maruz bırakılmasıyla sentezlenebilir. Genelde grafit demir gibi bir metalle karıştırılır. Metal erir ve grafit sıvı metal içinde elmasa dönüştürülür. Elmas daha sonra katılaşmış metalden dışarı alınabilir.

Şekil 21-26 ya göre, elmasın oda sıcaklığı ve basıncında tekrar grafite geri dönüşmesini bekleyebiliriz. Ancak, bu dönüşüm sonsuz derece yavaştır ve bu durum mücevher endüstrisi ve mücevher birikimi yapanlar açısından büyük bir şanstır. Bu durum elmas-grafit dönüşümünde geçerlidir.

Değerli taş olarak kullanılan pek çok elmas doğal elmastır. Endüstriyel amaçlar için, doğal elmasın düşük kalitedeki örnekleri veya yanda gösterilen ve kullanımı giderek artan sentetik elmaslar kullanılır. Endüstriyel

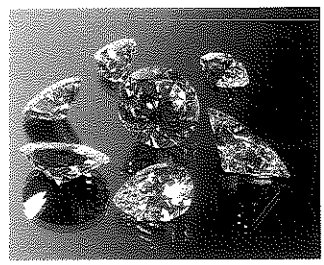


▶ ŞEKİL 21-26
Karbonun basitleştirilmiş faz diyagramı
Basıncın logaritmik bir eksen ile verildiğine dikkat ediniz. Grafikteki ok 1 atm ve 25 °C noktasını gösterir.

kullanım iki temel özelliğe dayanır. Elmaslar çok sert olduklarından (Mohs sertlik derecelendirmesine göre 10) aşındırıcı olarak kullanılırlar. Bilinen daha sert bir madde yoktur. Elmaslar aynı zamanda yüksek ısıl iletkenliğe (ısıyı hızlı dağıtırlar) sahiptir ve bu yüzden çelik ve diğer sert maddelerin kesilmesi için matkaplarda kullanılır. Isının hızlı dağılımı matkapla delme sürecini hızlandırır ve matkabın ömrünü artırır. Son gelişmelerden biri metale elmasın bazı özelliklerini kazandıran ve doğrudan metal üzerine biriktirilerek metale elmas özelliklerini veren elmas filmlerinin oluşturulmasıdır. Örneğin, metal ince elmas filmi ile kaplandığında, elde edilen madde yüksek ısıl iletkenliğe sahip olur. Bu tip maddeler bilgisayar çiplerinin oluşturduğu ısıyı dağıtmak için kullanılırlar.

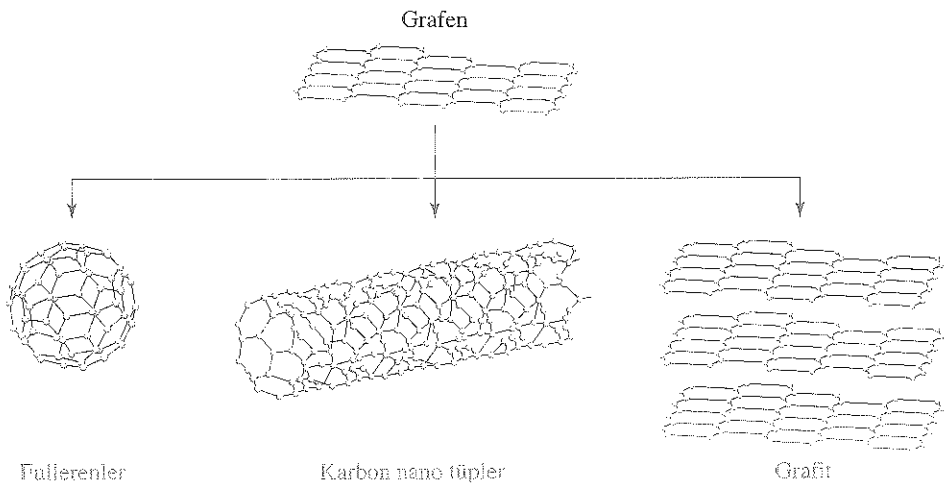
◀ Gelecekte beklenen öneminden dolayı 1990 da *Science* dergisi elmas filmlerini "Yılın Molekülü" olarak adlandırdı. 1991 de de fullerenler bu onuru kazandı.

Karbon, kristal veya amorf yapıların karışımını içeren değişik formlarda elde edilebilir. Laboratuvarda bek alevinin iyi yanmaması gibi, doğal gazın tam yanmaması, isli alev oluşturur. İs **karbon siyahı** olarak bilinen ince kurum halinde birikir. Karbon siyahı, lastik tekerleklerde dolgu maddesi olarak (tekerlek başına birkaç kg), matbaa mürekkeplerinde bir pigment olarak, karbon kâğıdında, daktilo şeritlerinde, lazer yazıcılarda ve fotokopi makinelerinde kopya materyali olarak kullanılır. Son yıllarda, grafitin bozunmasından karbonun yeni allotropları izole edilmiştir. Bu allotroplar, Bölüm 12 de (sayfa 528) gösterilen fullerenler ve nanotüplerdir. C_{60} molekülünün oldukça kararlı olduğunu ve bir futbol topuna (12 beşgen yüzey, 20 altıgen yüzey, 60 köşe) benzediğini anımsayınız. Diğer fullerenler C_{70}, C_{74} ve C_{82} dir. Bu bileşikler, helyum atmosferi altında grafitin lazerle bozundurulması sonucu elde edilirler. Azot ve oksijen fulleren oluşumunu engellediğinden,hidrokarbonların havada yanması sonucu oluşan kurum fullerenler içermez.



▲ Yapay elmaslar

Bölüm 12 de karbonun değişik biçimleri olan grafit, elmas, fullerenler ve nanotüpler incelenmiştir. Bu bölümde grafen üzerinde durulacaktır. **Grafen**, sadece bir atom kalınlığında karbon atomları tabakasıdır. Grafitin tabakaları grafendir. Karbon nanotüp ise silindir haline getirilmiş bir grafen tabakasıdır. Fulleren grafendeki uygun sayıda altıgen halkanın beşgen halkalarla yer değiştirmesi ile elde edilir; beşgen halkaların varlığı düz tabakanın top haline gelmesine neden olur ve küresel bir top oluşturur. Grafen ve karbonun diğer formları arasındaki ilişki Şekil 21-27 de gösterilmiştir. Grafen tabakasındaki elektronlar çok hızlı hareket ettiğinden (yaklaşık ışık hızının 1/300 ü) çok ilginç elektronik özellikler ortaya çıkar. Grafenin, özellikle silisyumun yerine geçerek, elektronik cihazların gelişiminde önemli rol oynaması beklenmektedir.



◀ ŞEKİL 21-27
Grafen ile karbonunun diğer biçimleri arasındaki ilişki

Bir zamanlar bir atom kalınlığındaki bir karbon tabakasının oluşturulması veya izole edilmesi imkansızdı. Ancak, İngiliz bilim insanları (Manchester Üniversitesi'nde Andre Geim ve Kotsya Novosalov), mikro mekanik kırılma olarak isimlendirilen teknikle grafeni 2004 de izole edebilmişlerdir. Grafeni izole etmenin bir başka yolu, yapışkan bir bant kullanarak grafit yüzeyinden karbon atomu tabakalarını tekrar tekrar soymak anlamına gelen ve eksfoliyasyon (pul pul dökme) olarak adlandırılan işlemdir. Grafitin pul pul dökülmesi Şekil 21-28 de şematik olarak gösterilmiştir. Bu yöntem 1 den 10 a kadar grafen tabaka içeren talaşlar oluşturur ve bu talaşlar 100 μm kalınlığındadır. Tek tabakalı talaşlar binlerce kalın talaş arasında bulunmuştur.



▲ ŞEKİL 21-28
Grafitin tabaka halinde dökülmesi

Son olarak karbon içeren önemli diğer iki madde kok ve odun kömürüdür. Kömür havasız yerde ısıtıldığı zaman, uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla, geride *kok* denen karbon yüzdesi yüksek bir artık kalır. Odunun, havasız yerde kuru kuruya ısıtılarak damıtılmasıyla *odun kömürü* oluşur. Kok, günümüzde metalürjide kullanılan önemli bir indirgendir. Örneğin, yüksek fırında demir oksidi metalik demire indirgemek için kok kömürü kullanılır.

Karbon Dioksit Karbonun iki temel oksidi karbon monoksit CO ve CO_2 karbon dioksittir. Havada yaklaşık 380 ppm (hacimce % 0,038) CO_2 vardır. CO daha az miktarda bulunur. Havada çok az bulunmalarına karşın, bu iki oksit birçok bakımdan önemlidir.

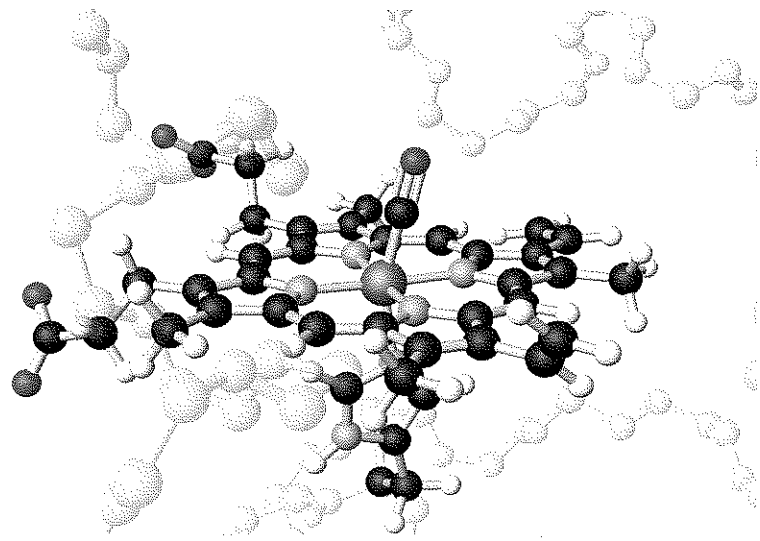
Karbon veya karbon içeren bileşikler *aşırı* havada (O_2 fazlalığında) yandığı zaman oluşan tek oksit karbon dioksittir. Bu durum otomobil motorlarında yakıt ve yeterli hava karışımı yandığında geçerlidir. Buna göre benzindeki oktan bileşeni için;

$$C_8H_{18}(s) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(s) \qquad \textbf{(21.29)}$$

Yanma *kısıtlı* miktardaki hava ile gerçekleşirse karbon monoksit de oluşur. Bu durum otomobil motorlarına fazla yakıt verildiği zaman ortaya çıkar. Yanması tam olmayan oktanın yanması aşağıda verildiği gibidir.

$$C_8H_{18}(s) + 12\,O_2(g) \longrightarrow 7\,CO_2(g) + CO(g) + 9\,H_2O(s) \qquad \textbf{(21.30)}$$

CO kaynaklı hava kirliliği büyük ölçüde, otomobil motorlarındaki yakıtların tam yanmamasından kaynaklanır. CO molekülleri kanda hemoglobindeki Fe atomlarına tersinmez olarak bağlandığı ve Şekil 21-29 da gösterildiği gibi normalde hemoglobinin taşıdığı O_2 nin yerine geçtiği için, bir soluma zehiridir.



▶ ŞEKİL 21-29
Hemoglobine bağlı CO
Karbon monoksit hemoglobindeki demir atomlarına oksijenden daha kuvvetli bağlanır. Bu bağlanma hemoglobinin oksijene bağlanmasını önlediğinden, karbon monoksit toksik özelliğe sahiptir. Burada gösterilen hemoglobinin bir kısmına *hem* grubu denir. Demir atomu (sarı) grubun merkezindedir ve dört azot atomu ile çevrilmiştir. Hemoglobinde, bir O_2 molekülü, azot ve demir atomları düzleminin üzerindedir, ancak burada CO molekülü ile yer değiştirmiştir (siyah ve kırmızı).

ÇİZELGE 21.8 CO_2 üretiminde Bazı Endüstriyel Yöntemler

Yöntem	Kimyasal Tepkime
Kok gibi karbonlu yakıtların yanmasında egzoz gazlarından geri kazanım	$C(k) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$
Amonyak üretimi için buhar tepkimelerinden hidrojen eldesinde geri kazanım	$CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 4\,H_2(g)$
Yaklaşık 900°C de kireç taşının bozunması (kalsinasyon)	$CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$
Etanol üretimindeki fermantasyonda yan ürün	$\underset{\text{şeker}}{C_6H_{12}O_6(\text{suda})} \longrightarrow 2\,C_2H_5OH(\text{suda}) + 2\,CO_2(g)$

Benzinin tamamlanmamış yanması sadece hava kirliliğine neden olmaz, aynı zamanda verim kaybı da oluşturur. $CO_2(g)$ yerine yanma ürünü olarak CO(g) oluşması, harcanan benzinden daha az ısı açığa çıkmasına neden olur.

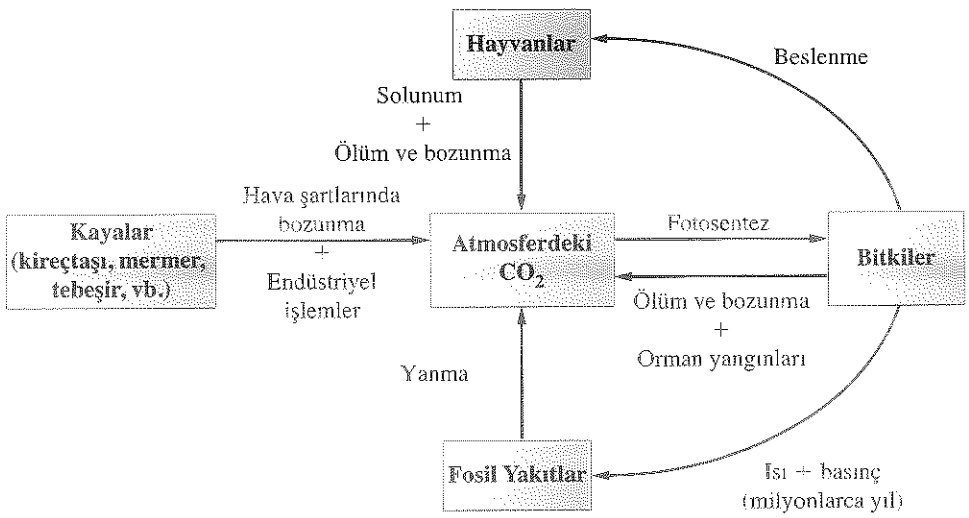
Karbon dioksit atmosferden havanın sıvılaştırılması sırasında yan ürün olarak oluşmasına karşın, bu önemli bir kaynak değildir. CO_2 için bazı ticari kaynaklar Çizelge 21.8 de özetlenmiştir.

Karbon dioksidin esas kullanım alanı (yaklaşık % 50),kuru buz şeklinde dondurma, koruma ve gıda taşıma işlemi için soğutucu olarak kullanılmasıdır. Karbonatlı içecekler CO_2 kullanımının %20 sini oluşturur. Diğer önemli kullanımları ise yağ sektöründe yağın geri kazanılması ve yangın-söndürücü sistemlerdir. Şüphesiz, karbon dioksidi büyük oranda kullanan insanlar değil, bitkiler ve yosunlardır.

Atmosferdeki CO_2, yeşil bitkiler tarafından sentezlenen tüm karbon-içeren bileşiklerin (organik bileşikler) kaynağıdır. Burada atmosfer ve yeryüzü arasında gerçekleşen önemli değişimlerin olduğu *karbon çevrimi* kısaca incelenecektir. Karbon çevriminin bir kısmı Şekil 21-30 da gösterilmiştir. Atmosferdeki CO_2 yeşil bitkilerin *fotosentez* ile organik bileşikleri oluşturması için uygun tek karbon kaynağıdır. Süreç çok karmaşıktır ve

21-10 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Mümkün olduğunca az hesaplama yaparak, (21.30) tepkimesinde 1 mol $C_8H_{18}(s)$ yandığında açığa çıkan ısının, tepkime (21.29) da açığa çıkan ısıdan ne kadar az olduğunu belirleyiniz.



▲ ŞEKİL 21-30
Karbon çevrimi

▶ Melvin Calvin, bitkilerde karbon dioksit özümsemesi ile ilgili araştırmasından dolayı 1961 de Nobel Kimya Ödülü almıştır.

ayrıntıları birkaç on yıldan beri bilinmektedir. Bu çevrim, 6 mol CO_2 nin 1 mol $C_6H_{12}O_6$ (glukoz) a dönüşmesi için, ardışık olarak, yaklaşık 100 basamak içermektedir. Toplam tepkime aşağıdaki kimyasal eşitlikle gösterilmiştir:

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(s) \xrightarrow[\text{güneş ışığı}]{\text{klorofil}} C_6H_{12}O_6(k) + 6\,O_2(g) \qquad \Delta H = +2{,}8 \times 10^3\ \text{kJ}$$

Toplam tepkime oldukça endotermiktir. Gerekli enerji güneşten sağlanır. Bitkilere yeşil rengini veren klorofil, süreç için çok önemlidir. Tepkimenin yan ürünü oksijendir.

Burada Şekil 21-30 da gösterilen bazı kavramlardan bahsedilecektir. Hayvanlar bitkileri tükettiğinde, karbon atomları hayvanlara geçer. Hayvanlar soluduğunda ve gaz çıkardığında (metan), karbonun bir kısmı CO_2 olarak havaya verilir. Hayvan ve bitkiler öldüğünde ve kalıntıları bakterilerle parçalandığında ilave olarak atmosfere CO_2 geçer. Organik maddenin bozunmasında karbonun bir kısmı kömüre, petrole ve doğal gaza dönüşür. Bu karbon fotosentez için uygun değildir.

CO_2 çevriminde, çizimde gösterilmeyen okyanuslar da yer almaktadır. Fitoplanktonlar da (küçük, yüzen yeşil organizmalar) CO_2 i organik bileşiklere dönüştürerek fotosentez yapar. Fitoplanktonlar doğrudan veya dolaylı olarak okyanustaki hayvanları destekleyen, okyanusun altındaki gıda zinciridir.

Karbonun büyük miktarı karbonat kayaları olarak (çoğunlukla $CaCO_3$) birikir. Bunlar eski denizlerdeki çürümüş yumuşakçaların kabuklarından gelir.

Karbon çevriminde günümüzde insan etkinlikleri endüstri öncesi zamanlardaki etkinliklerden daha fazla rol oynar. Fosil yakıtlarının yakılması, karbon dioksit tarafından depolanan karbonun yerini artan bir şekilde almaktadır. Karbon çevriminin bozulmasının olası sonuçları, atmosferdeki CO_2 seviyesinin artması ve gelecekteki küresel ısınmadır (sayfa 276). Doğal karbon çevriminin insanlar tarafından bozulması çok yaygın bir tartışma konusudur.

Karbon Monoksit Karbon monoksit üretiminin modern bir yöntemi, aşağıdaki kimyasal tepkimeye dayalı olarak doğal gazın buhar ile işlemidir:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g) \qquad \textbf{(21.31)}$$

Buhar gaz halindeki su demektir. Buhar işlemi, CH_4 gibi bir karbon bileşiğinden CO gibi bir karbon bileşiğini oluşturmak anlamındadır. Doğal gazın (çoğunlukla CH_4) bu işleminden elde edilen $H_2(g)$ gazı, NH_3 sentezi için kullanılmaktadır (sayfa 1008).

Karbon monoksitin üç önemli kullanım alanı vardır. Biri diğer bileşiklerin sentezidir. Örneğin, metanın veya diğer hidrokarbonların su ile tepkimesinden oluşan ve *sentez gazı* olarak bilinen CO ve H_2 karışımının, metanol (CH_3OH) gibi yeni bir organik kimyasal ürüne çevrilmesidir.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(s)$$

CO nun diğer bir kullanım alanı indirgen özelliğine dayanır. Örneğin, aşağıda gösterildiği gibi CO, demir oksidi demire indirgemede kullanılır.

$$Fe_2O_3(k) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

Bu tepkime, yüksek fırınlarda, Fe_2O_3 ve kokun (saf karbon) ısıtılması ile oluşur. Karbon önce CO e dönüşür ve sonra oluşan CO bileşiği Fe_2O_3 ü Fe e indirger.

CO üçüncü olarak, CH_4, H_2 veya diğer yanabilen gazlarla birlikte yakıt olarak kullanılır. Bu kullanma şekli Kesim 7-9 da tartışılmıştır.

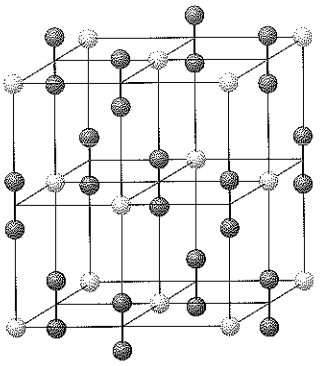
Diğer İnorganik Karbon Bileşikleri Karbon metallerle birleşerek *karbürleri* oluşturur. Çoğu kez karbon atomları metalin yapısındaki boşlukları ya da eksiklikleri doldururlar ve karbürleri verirler. Bu boşluklara dokular arası çatlaklar, metal yapılara da *dokular arası karbürler* adı verilir. Aktif metallerle oluşturulan karbürler iyoniktir. *Kalsiyum karbür*, kireç ve kok kömürünün yüksek sıcaklıklardaki tepkimesinden oluşur.

$$CaO(k) + 3\,C(k) \xrightarrow{2000\,^\circ C} CaC_2(k) + CO(g) \qquad (21.32)$$

Kalsiyum karbür, asetilenin (HC ≡ CH) kolayca eldesinde kullanılan önemli bir bileşiktir. Asetilen ise birçok kimyasal bileşiğin sentezinde çıkış maddesidir.

$$CaC_2(k) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow Ca(OH)_2(k) + C_2H_2(g) \qquad (21.33)$$

Katı CaC_2, Ca^{2+} iyonlarının yüzey merkezli kübik yapıyı oluşturduğu ve C_2^{2-} iyonlarının sekizyüzlü boşluklara yerleştiği bir yapıda düşünülebilir.



= C_2^{2-} iyonları

= Ca^{2+} iyonları

▲ **Kalsiyum karbürün yapısı**

Karbon disülfür, CS_2, bir katalizör varlığında kükürt buharı ve metanın tepkimesinden sentezlenebilir.

$$CH_4(g) + 4\,S(g) \longrightarrow CS_2(s) + 2\,H_2S(g) \qquad (21.34)$$

Karbon disülfür, kükürt, fosfor, brom, iyot, katı yağlar ve sıvı yağlar için çözücü olarak kullanılan ve çok kolaylıkla alev alabilen uçucu bir sıvıdır. Zehirli olması nedeniyle çözücü olarak kullanımı kısıtlıdır. Diğer önemli kullanım alanları, yapay ipek ve selofan üretimidir.

Karbon tetraklorür, CCl_4, aşağıda gösterildiği gibi, metanın doğrudan klorlanmasıyla elde edilebilir.

$$CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(s) + 4\,HCl(g) \qquad (21.35)$$

CCl_4 çoğunlukla çözücü, kuru temizleme maddesi ve yangın söndürücü olarak kullanılmakla birlikte, karaciğer ve böbrek hasarlarına neden olduğu, kanserojen olarak da bilindiği için kullanım alanları gittikçe azalmaktadır.

Karbon içeren bazı atom grupları bir halojen atomunun bazı özelliklerine sahip yapılar oluştururlar. Bu yapılara *yalancı halojenler* denir ve aşağıda örnekleri verilmiştir.

—CN (siyanür) —OCN (siyonat) —SCN (tiyosiyonat)

Siyanür iyonu, CN^-, çözünmeyen bir tuz olan AgCN ü ve bir asit olan HCN ü oluşturması bakımından halojen iyonlarına, X^-, benzer. Hidrojen siyanür oda sıcaklığında kaynayan bir sıvıdır. HCN asidi, HCl nin tersine, çok zayıf bir asittir. Aşırı derecede zehirli olmasına rağmen, HCN, plastik üretiminde önemli bir kullanma sahiptir. İki siyanür grubunun birleşmesiyle *siyanojen*, $(CN)_2$ oluşur. Bu gaz, bazik çözeltide yarılması (disproporsiyon) bakımından klor gazına benzer.

$$(CN)_2 + 2\,OH^-(suda) \longrightarrow CN^-(suda) + OCN^-(suda) + H_2O(s) \qquad (21.36)$$

Siyanojen, organik sentezlerde ve ayrıca roket itici olarak kullanılır.

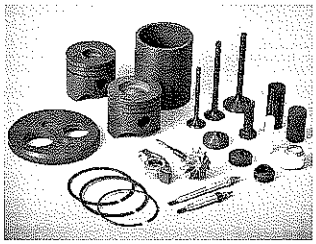
Silisyum

Elementler arasında silisyum yerkabuğunda bolluk bakımından oksijenden sonra ikincidir. Karbon canlı yaşamın omurgası iken, silisyum minerallerin omurgasıdır.

Silisyumun Üretimi ve Kullanımı Kuvars ya da kum (SiO_2) bir elektrik ark fırınında kok ile indirgendiğinde elementel silisyum oluşur. Denkleştirilmiş kimyasal eşitlik aşağıda gösterildiği gibidir.

$$SiO_2 + 2\,C \xrightarrow{\Delta} Si + 2\,CO(g) \qquad (21.37)$$

Güneş pilleri için gerekli olan çok saf Si, Na_2SiF_6 in metalik Na ile indir-



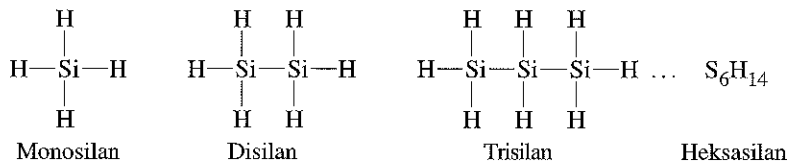
▲ Bir otomobil motorunun seramik parçaları. (Kyocera, Industrial Ceramics Corp. izni ile / Vancouver, WA)

çevrilebilir. Bu sol-jel işlemiyle, son derece hafif seramik maddeler elde edilebilir.

Bu modern seramiklerin, iki genel kullanım alanı vardır: **(1)** elektrik, manyetik veya optik uygulamaları (entegre devre bileşenlerinin yapımında olduğu gibi), **(2)** yüksek sıcaklıklarda seramik mekaniği ve yapı özelliklerinden yararlanma ile ilgili uygulamalarıdır. Bu özellikler, kenardaki fotoğrafta gösterilen gaz türbinleri ile otomotiv motorlarının seramik kısımlarında kullanılmak için, dikkatli bir şekilde geliştirilmektedir. Büyük ihtimalle gelecekteki otomobil motorları, hafif olması, yüksek çalışma sıcaklığı ve yakıt veriminden dolayı seramikten üretilecektir. Bazı motorlarda şimdiden motor subapları ve valf yuvaları gibi birkaç seramik bileşen kullanılmaktadır. Seramiğin geleceğini "yeni bir taş devri" olarak görmenin biraz gerçek payı vardır.

Sodyum ve kalsiyum karbonatlar kumla karıştırılıp yaklaşık 1500 °C de eritilirse, sodyum ve kalsiyum silikatlarının bir *sıvı karışımı* oluşur. Bu sıvı soğutulduğu zaman daha viskoz hale gelir ve sonunda ışığa karşı saydam bir katıya dönüşür. Bu katıya **cam** denir. Kristal katılarda tanecikler düzenli bir şekilde dizildikleri halde, camlar *amorf katılar* olup tanecikler gelişi güzel dizilmiştir. Camdaki yapı birimleri (silikat anyonları) karmaşık bir şekilde dizilmişlerdir. Ayrıca cam ve kristal katının erime davranışları farklıdır. Cam geniş bir sıcaklık aralığında önce yavaş yavaş yumuşayıp sonra eridiği halde, kristal katı belirli ve kesin bir erime noktasına sahiptir. Farklı türlerdeki camlar ve bu camların elde edilme yöntemleri, bu bölümde daha sonra açıklanacaktır.

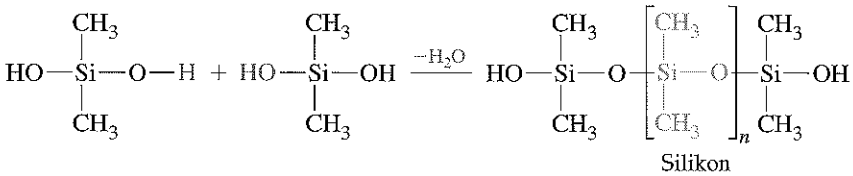
Silanlar ve Silikonlar Çeşitli silisyum—hidrojen bileşiği bilinmektedir, ancak Si—Si tekli bağlarının kuvvetli olmamasından dolayı, *silanlar* olarak adlandırılan bu bileşiklerdeki zincir uzunluğu, altı ile sınırlıdır.



Silanların bir ya da daha çok H atomu yerine başka atom ya da gruplar geçirilerek *organosilanlar* denilen bileşikler elde edilebilir. Si ile metil klorürün doğrudan verdiği tepkime buna tipik bir örnektir.

$$2\,CH_3Cl + Si \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$

Diklordimetilsilan $[(CH_3)_2SiCl_2]$ ile suyun verdiği tepkime ilgi çekici bir bileşik olan *dimetilsilanol* $[(CH_3)_2Si(OH)_2]$ oluşturur. Çok sayıda silanol molekülünden H_2O moleküllerinin ayrılmasıyla bir polimer oluşabilir. Bu polimerleşme sonucunda, uzun Si—O zinciri içeren moleküllerden ibaret olan ve **silikon** denilen bir madde oluşur.





▲ Silikonların bazı yaygın uygulamaları.

Silikonlar çok yönlü, önemli polimerlerdir. Bunlar, sıvı yağ veya kauçuk benzeri maddeler halinde elde edilebilirler. Silikon yağları uçucu olmayıp bozunmaksızın ısıtılabilirler. Ayrıca, katılaşma veya aşırı viskozluk gerçekleşmeden düşük sıcaklıklara kadar soğutulabilirler. Tersine, mısır özü yağı gibi hidrokarbon yağları, düşük sıcaklıklarda önce gayet

viskoz olurlar ve sonra da katılaşırlar. Silikon kauçukları düşük sıcaklıklarda esnekliklerini korurlar. Ayrıca kimyasal olarak dayanıklı olup ısıl olarak kararlıdırlar. Örneğin, "kışa hazırlanan" bir evin pencereleri silikon kauçuğu ile doldurulması iyi olur.

Silisyum Halojenürler Silisyum halojenlerle (X_2) kolayca tepkimeye girer ve SiX_4 oluşturur. Molekül yapılarından ve mol kütlelerinden beklediğimiz gibi, oda sıcaklığında SiF_4 gaz, $SiCl_4$ ve $SiBr_4$ sıvı ve SiI_4 katıdır. Suda SiF_4 kısmen, $SiCl_4$ tamamen hidroliz olur. SiF_4 ve $SiCl_4$ ün hidroliz tepkimeleri aşağıda görüldüğü gibidir:

$$2\,SiF_4(g) + 4\,H_2O(s) \rightleftharpoons SiO_2(k) + 2\,H_3O^+(suda) + [SiF_6]^{2-}(suda) + 2\,HF(suda) \quad \textbf{(21.38)}$$

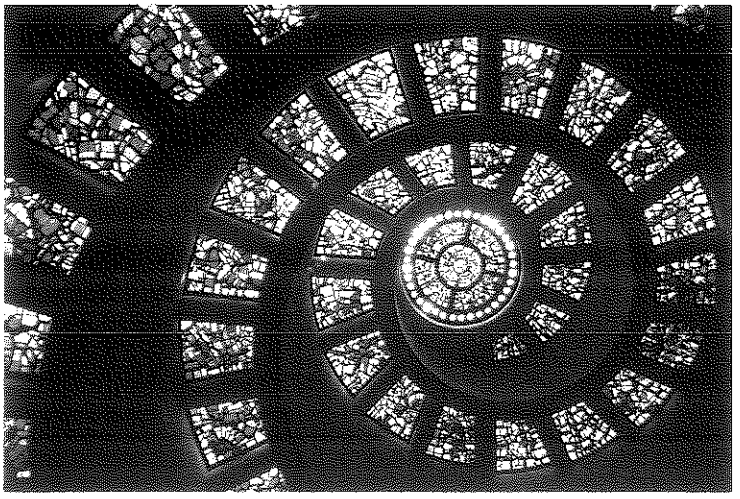
$$SiCl_4(s) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow SiO_2(k) + 4\,HCl(suda) \quad \textbf{(21.39)}$$

Si atomu, $[SiF_6]^{2-}$ iyonunda olduğu gibi, değerlik kabuğunu genişletir. Ancak $[SiCl_6]^{2-}$ bileşiği, altı klorür iyonu bir Si atomunun etrafına sığmayacak kadar büyük olduğundan hazırlanamamıştır.

$SiCl_4$ bileşiği, silikon kauçuğunu güçlendirmek ve bilgisayar çiplerini yapmak için gerekli çok saf silisyumu elde etmek için gerekli ince toz halindeki silika üretiminde kullanılmak üzere büyük miktarda elde edilmektedir.

Cam Yapımı Cam ve cam yapma sanatı yüzyıllardan beri bilinmektedir. Güzel renkli cam pencereler ortaçağ ve günümüz kiliselerinde görülebilir. Parfüm ve yağ koymak için yapılmış eski cam kaplar müzelerde mevcuttur. Günümüzde cam, yaşamımızı kolaylaştıran başlıca maddelerden biridir.

En eski cam türü *soda-kireç* (ya da sadece *soda camı*) camıdır. Cam üretiminin başlangıç maddesi sodyum karbonat (*soda* külü), kalsiyum karbonat (ısıtıldığında bozunarak sönmemiş kireç oluşturur) ve silisyum dioksitin bir karışımıdır. Bu karışım, saf silisyum dioksitin erime noktasına (1710 °C) göre oldukça düşük bir sıcaklıkta (1300 °C) eritilebilir ve kolay işlenebilir. Burada sodyum iyonlarının etkisi SiO_2 kristal örgüsünü bozmaktır. Kalsiyum iyonları ise camı suda çözünmez kılar. Böylece cam, bardak ve pencere camı gibi eşyaların yapımında kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kimyasal tepkimeler sodyum ve kalsiyum silikatların bir karışımını ve nihayet cam ürününü oluşturur.



▲ Dallas'da (Texas) Thanksgiving Şapeli içinde 20 metre yüksekliğindeki tavanda Glory Window adı verilen vitray pencereler.

Az miktarda Fe_2O_3 içeren cam bile belirgin bir yeşil renge (şişe camı) sahiptir. Cam yapma süreci sırasında ortama MnO_2 eklenmesi ile renksiz cam üretilebilir. Eklenen MnO_2 yeşil renkteki $FeSiO_3$ bileşiğini sarı $Fe_2(SiO_3)_3$ bileşiğine yükseltger ve kendisi de cama mor bir renk veren Mn_2O_3 bileşiğine indirgenir. Sarı ve mor tamamlayıcı renkler olduğundan cam renksiz görünür. Renkli cam istendiğinde, örneğin kobalt mavisi cam için CoO gibi, uygun katkı maddeleri kullanılabilir. Donuk bir cam yapmak için kalsiyum fosfat gibi katkı maddeleri kullanılır. Bohemya kristalinde, Na^+ un çoğunun yerine K^+ geçer. Kurşun oksitler katarak cama olağanüstü saydamlık ve parlaklık kazandırılabilir.

Soda camının önemli bir sorunu, ısıl genleşme katsayısının büyük olması nedeniyle, boyutlarının sıcaklıkla önemli derecede değişmesidir. Soda camı ısıl şoka karşı dirençli değildir. Bu durum, eskiden demir yollarında kullanılan fenerlerde önemli bir sorun yaratmaktaydı. Yağmurda fenerlerdeki sıcak cam sık sık çatlıyordu. Sorun, cama B_2O_3 katılarak çözüldü. *Borsilikat* camı, düşük bir ısıl genleşme katsayısına sahip olduğundan, ısısal şoka karşı dirençlidir. Bu cam türü, genellikle Pyrex ticari adıyla bilinen bir cam türüdür. Bu tür camlar kimya laboratuarlarında ve mutfak tencerelerinde geniş çapta kullanılır.

Su bardaklarının kalın diplerinde oluşan çarpık görüntülerde olduğu gibi, camların çoğu, ışığı saçmaksızın geçirme yeteneğini azaltan kabarcıklar veya safsızlıklar içerirler. Modern *fiber optik* kablolarda görüntü bozulmaksızın veya kaybedilmeksizin, uzun bir yol boyunca iletilir. Bu amaç için saf silisyum dioksitten yapılmış özel bir cam gerekir. Önce bu camın yapılacağı silisyum dioksitin saf olarak elde edilmesi gerekir. Bunun gerçekleştirilmesi için bir seri kimyasal tepkime ve saf silika gereklidir. Bunun için, önce saf olmayan kuvars veya kum, indirgen bir madde olan kok ile silisyuma indirgenir. Sonra silisyum $Cl_2(g)$ ile etkileştirilerek $SiCl_4(g)$ e dönüştürülür.

$$SiO_2(k) + 2\,C(k) \longrightarrow Si(k) + 2\,CO(g)$$
$$Si(k) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(g)$$

Son olarak, $SiCl_4$ bir metan–oksijen alevinde yakılır. İnce SiO_2 kül tanecikleri çökerken, klorkarbon bileşikleri gaz ürünleri olarak ortamdan uzaklaşır. Sonra, safsızlık düzeyi milyarda bire inmiş olan SiO_2 eritilerek fiber optik kablosunda gerekli ince lifler çekilir.

Bor ve Silisyum Arasındaki Çapraz Bağıntı

B ve Si arasındaki benzerlikler aşağıda sıralanmıştır.

- Bor da SiO_2 gibi bir asidik oksit, B_2O_3 oluşturur. Tersine, Al_2O_3 amfoterik ve CO_2 asidiktir.
- Borik asit H_3BO_3 zayıf bir asittir, silisik asit te H_4SiO_4 zayıf bir asittir.
- Paylaşılmış oksijen atomlarına dayalı, çok sayıda polimerik borat ve silikatlar vardır.
- Hem bor hem de silisyum gaz halindeki hidrürleri oluştururlar.

Bor ve silisyum bileşiklerindeki bağlanma sadece kovalent olduğundan, bu çapraz bağıntı hemen anlaşılmaz ve yük yoğunluğu terimleri ile açıklanamaz. B ve Si her ikisi de yarı metaldirler. Benzer elektronegatiflikleri ve benzer boyutları nedeniyle benzer kimyasal davranışta bulunma eğilimindedirler.

Kurşun ve Kalayın Kullanımı ve Özellikleri

Çizelge 21.9 daki verilerden de görüleceği gibi, kalay ve kurşun birbirlerine oldukça benzerdir. Her ikisi de yumuşak, dövülebilir ve düşük erime noktasına sahiptirler. İki metalin standart elektrot potansiyelleri ve

ÇİZELGE 21.9 Kalay ve Kurşunun Bazı Özellikleri

	Sn	Pb
Atom numarası	50	82
Atom (metal) yarıçapı, pm	141	175
İyon (M^{2+}) yarıçapı, pm[a]	93	118
Birinci iyonlaşma enerjisi, kJ mol^{-1}	709	716
Elektrot potansiyeli $E°$, V		
$[M^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow M(k)]$	−0,137	−0,125
$[M^{4+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow M^{2+}(suda)]$	+0,154	+1,5
Erime noktası, °C	232	327
Kaynama noktası, °C	2623	1751
Yoğunluk, g cm^{-3}, 20 °C	5,77 (α, gri) 7,29 (β, beyaz)	11,34
Sertlik[b]	1,6	1,5
Elektrik iletkenliği[b]	14,4	7,68

[a] Koordinasyon sayısı 4 içindir.
[b] Çizelge 21.2 deki c ve d dipnotuna bakınız

iyonlaşma enerjileri de yaklaşık aynıdır. Buna göre, bu elementlerin +2 yükseltgenme basamağına yükseltgenme eğilimleri de karşılaştırılabilir olmalıdır.

Gerçek şudur ki, kalay ve kurşunun ikisi de +2 ve +4 yükseltgenme basamağına sahiptirler ve bu durum kararlı elektron çifti etkisinin bir sonucudur (sayfa 946). +2 yükseltgenme basamağında kararlı elektron çifti olan ns^2 bağ oluşumunda yer almaz, oysa +4 yükseltgenme basamağında yer alır. Kalay +4 yükseltgenme basamağını, kurşuna göre daha çok tercih eder. Bir grupta aşağıya doğru inildikçe, atomlarda düşük yükseltgenme basamağında bulunmaya doğru bir eğilim gözlenir ki, bu 13. grup için de geçerlidir.

Kalay ve kurşun arasındaki bir diğer fark, kalayın yaygın iki kristal şeklinde (α ve β) bulunmasıdır. Oysa kurşun tek bir katı şekilde bulunur. Kalayın, α (gri) ya da ametal şekli 13 °C nin altında, β (beyaz) ya da metal şekli 13 °C nin üstünde kararlıdır. Genel olarak β (beyaz) kalay soğutulduğunda, α (gri) kalaya dönüşmesi için 13 °C nin altında uzun bir süre tutulmalıdır. Bir kez dönüşüm başlayınca oldukça hızlı meydana gelir ve belirgin şekilde sonuçlanır. α (gri) kalay, β (beyaz) kalaydan daha yoğun olduğundan, kalay genişler ve toz halinde ufalanır. Bu dönüşüm kalaydan yapılmış eşyaların parçalanmasına neden olur. Bazı org boruları (müzik) kalaydan yapılmış olduğundan, bu durum soğuk iklimlerde kiliselerde özel bir sorun olmuştur. Kuzey Avrupa'da bu dönüşüm *kalay hastalığı, kalay vebası ya da kalay haşeresi* olarak adlandırılır. Askerlerin düğmeleri kalaydan yapılmış olduğundan, bu durum Moskova kuşatması sırasında Napolyon'un ordusunun sıkıntısını arttırmıştır. Soğuk kışın uzun sürmesiyle düğmeler parçalanmıştır.

En önemli kalay cevheri *kassiterit*, SnO_2, dir. İlk arıtmadan sonra cevherdeki kalay (IV) oksit, karbon (kok) ile kalay metalini vermek üzere indirgenir.

$$SnO_2(k) + C(k) \xrightarrow{\Delta} Sn(s) + CO_2(g) \qquad (21.38)$$

Üretilen kalay metalinin hemen hemen % 50 si, besinleri saklamada kullanılan konserve kutuları için, demiri kalayla kaplamada kullanılır. İkinci en önemli kullanım alanı ise (yaklaşık % 25) **lehim** üretimidir. Lehim, telleri ya da metal parçalarını birleştirmede kullanılan ve düşük sıcaklıkta eriyen bir kalay alaşımıdır. Kalayın diğer önemli alaşımları *bronz* (% 90 Cu, % 10 Sn) ve *pevter* (% 85 Sn, % 7 Cu, % 6 Bi, % 2 Sb) dir. Kalay ve kurşun alaşımları org borusu yapımında kullanılır.

Kurşun başlıca *galen* cevheri, kurşun(II) sülfür [PbS], şeklinde bulunur. PbS önce havada kuvvetli bir şekilde ısıtılarak (**kavurma**) kurşun okside

dönüştürülür. Daha sonra oksit kok kömürü ile indirgenir ve Pb metali elde edilir.

$$2\,PbS(k) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(k) + 2\,SO_2(g) \qquad (21.39)$$

$$2\,PbO(k) + C(k) \xrightarrow{\Delta} 2\,Pb(s) + CO_2(g) \qquad (21.40)$$

Üretilen kurşunun yarısından fazlası kurşun-asit (akümülatör) bataryasında kullanılır. Diğer kullanıldığı yerler, lehim yapımı, cephane ve radyasyon kalkanıdır (X-ışınlarına karşı koruma).

ÇİZELGE 21.10 Kalay ve Kurşun İyonlarının Yük Yoğunlukları

İyon	Yük Yoğunluğu, C mm^{-3}
Sn^{2+}	54
Pb^{2+}	32
Sn^{4+}	267
Pb^{4+}	196

Grup 14 Metallerinin Bileşikleri

Daha önce belirtildiği gibi, kalay ve kurşun +2 ve +4 yükseltgenme basamaklarını içerir. Bu iyonların yük yoğunlukları Çizelge 21.10 da gösterilmiştir. Sn^{2+} nin yük yoğunluğu, pek çok kalay +2 yükseltgenme basamağı içeren bileşiklerinin kovalent olduğunu gösterir. Ancak Sn^{2+} içeren çok az iyonik katı da bilinmektedir. Kurşun(II) ise pek çok iyonik katıda bulunur. Metaller +4 yükseltgenme basamağında olduğunda iyonik değil kovelent bağ oluştururlar. Sn^{4+} ve Pb^{4+} çok büyük yük yoğunluğuna sahip olduklarından, çevre anyonlardaki elektron yoğunluğunu kendilerine doğru çekerler ve iyonik değil kovalent bağ oluştururlar.

Oksitleri Kalay başlıca iki oksit, SnO ve SnO_2 oluşturur. SnO havada ısıtılarak SnO_2 ye dönüştürülebilir. SnO_2 mücevher aşındırıcı olarak kullanılır.

▶ Diğer bir karışık yükseltgenme basamağına sahip oksit, Fe_3O_4 tür (bakınız sayfa 86).

Kurşun birkaç oksit oluşturur ve bu oksitlerin bazılarının kimyası tam olarak anlaşılamamıştır. Kurşunun en iyi bilinen oksitleri sarı PbO, kırmızı-kahverenkli kurşun dioksit, PbO_2 (*litarj*) ve *kırmızı kurşun*, Pb_3O_4 olarak bilinen karışık değerlikli oksittir. Kurşun oksitler kurşun-asit akümülatörleri, cam, seramik sırlama, çimentolar (PbO), metal koruyucu yağlı boyalar (Pb_3O_4) ve kibritlerin (PbO_2) yapımında kullanılırlar. Diğer kurşun bileşikleri genellikle oksitlerden elde edilirler.

Kurşun, +2 yükseltgenme basamağında olmayı yeğlediğinden, Pb(IV) bileşikleri Pb(II) ye indirgenme eğilimi gösterirler. Bu nedenle Pb(IV) bileşikleri iyi yükseltgendirler. Bu açıdan, PbO_2 önemlidir. Bölüm 20 de bu elementin kurşun pillerinde, katotta kullanıldığına işaret etmiştik. $PbO_2(k)$ in indirgenmesi şu yarı eşitlik ile gösterilebilir.

$$PbO_2(k) + 4\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}(suda) + 2\,H_2O(s) \qquad E° = +1{,}455\ V$$

$PbO_2(k)$ bileşiği $Cl_2(g)$ dan daha iyi bir yükseltgendir. $PbO_2(k)$ hemen hemen $MnO_4^-(suda)$ kadar iyi bir yükseltgendir. Örneğin, $PbO_2(k)$ bileşiği HCl(suda) çözeltisini $Cl_2(g)$ a yükseltgeyebilir.

$$PbO_2(k) + 4\,HCl(suda) \longrightarrow PbCl_2(suda) + 2\,H_2O(s) + Cl_2(g) \qquad E°_{hücre} = 0{,}097\ V$$

Halojenürler Kalay(IV) klorür kovalent bir bileşiktir. Kalay(IV) klorür, yağımsı bir sıvıdır ve havadaki nemle aşağıdaki gibi tepkime verir :

$$SnCl_4(s) + 4\,H_2O(s) \longrightarrow Sn(OH)_4(k) + 4\,HCl(g)$$

Kurşun(IV) klorür de kovalent bir bileşiktir ve bu sarı yağ $SnCl_4$ e benzer şekilde havadaki nem ile tepkimeye girer.

Kalay(II) ve kurşun(II) klorürleri oldukça farklıdır. Kalay(II) klorür beyaz, çözünmeyen iyonik bir katıdır; kurşun (II) klorür ise organik çözücülerde çözünen kovalent bir katıdır. $SnCl_2$ gaz fazında VSEPR kuramından beklendiği gibi V-şeklinde bir moleküldür. Ortaklanmamış bir çift elektronundan dolayı $SnCl_2$ nin Lewis bazı gibi davranmasını bekleriz. Ancak, Lewis asidi olarak davranır. Örneğin, $SnCl_2$ bileşiği Cl^- ile $SnCl_3^-$ oluşturmak üzere tepkimeye girer.

Kalayın klorürleri ($SnCl_2$ ve $SnCl_4$) sanayide önemli kullanıma sahiptirler. $SnCl_2$ iyi bir indirgendir ve sulu çözeltide Fe(III) ü Fe(II) ye indirgeyerek demir cevherinin nitel analizinde kullanılır. Kalay(IV) klorür,

$SnCl_4$, kalay ile $Cl_2(g)$ un doğrudan tepkimesinden oluşur ve hurda kalayın geri kazanılma biçimidir. Kalay(II) florür, SnF_2 (stannöz florür), diş macununda boşluk dolduran katkı maddesi olarak önemli bir kullanıma sahiptir, ancak yerini diş macunu jellerindeki NaF e bırakmaktadır.

Diğer Bileşikler Çözünürlük kurallarından (Çizelge 5.1) beklediğimiz gibi, kurşun(II) nitrat, $Pb(NO_3)_2$, az sayıda çözünür kurşun bileşiklerinden biridir. Bu bileşik PbO_2 in nitrik asit ile tepkimesinden oluşur.

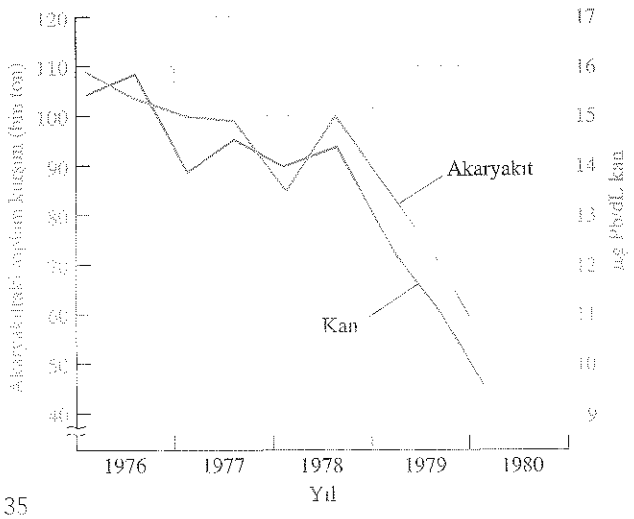
$$2\,PbO_2(k) + 4\,HNO_3(suda) \longrightarrow 2\,Pb(NO_3)_2(suda) + 2\,H_2O(s) + O_2(g)$$

Çözünür bir kromat tuzunun $Pb(NO_3)_2$(suda) a ilave edilmesi, kurşun(II) kromat, $PbCrO_4$, krom sarısı pigmentini verir. Seramik sırlamada ve bir zamanlar yağlı boya yapımında yaygın olarak kullanılan bir diğer kurşun esaslı pigment, *beyaz kurşun*dur, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$.

Kurşun Zehirlenmesi

Eski Romalılardan başlayıp oldukça yakın zamana geldiğimizde, su taşımayı da içine alan sıhhi tesisat işlerinde kurşun kullanılmıştır. Yemek takımlarının ve çömleklerin kurşun ile sırlanmasından kurşuna maruz kalınmıştır. Sömürge devrinde kurşun zehirlenmesi, New England'da yapılmış olan içkiyi (rom) tüketen North Carolina'lıların hastalanmasına neden olan "şiddetli karın ağrısı" ile ortaya çıkmıştır. Daha sonra, rom yapımında kullanılan damıtma cihazı parçalarının kurşun olduğu anlaşılmıştır.

Kurşun zehirlenmesinin yavaş şekli sinirliliğe ve zihinsel depresyona neden olur. Daha ciddi durumlar kalıcı sinir, beyin ve böbrek tahribatına götürür. Kurşun, hemoglobinde demir içeren "hem" grubunu oluşturan biyokimyasal tepkimelerle girişim yapar. Kanda 10-15 $\mu g/100$ mL kadar Pb, özellikle küçük çocuklarda fizyolojik etki meydana getirir. Kurşunlu benzin kullanımının bırakılması, kandaki ortalama kurşun seviyesinin belirgin olarak düşmesini sağlamıştır (Şekil 21-35). Günümüzde kurşun kirliliğinin başlıca kaynağı olarak, eski yapıların kurşun esaslı yağlı boya yüzeyleri ve tesisatların lehimlenmiş ek yerleri görülmektedir. Modern tesisat lehiminden kurşun çıkartılmış olup, şimdi % 95 Sn % 5 Sb karışımı kullanılmaktadır. Kurşunun zehirli oluşu nedeniyle, atıkların imha edilmesi yakından takip edilmelidir. Bugünkü kurşun üretiminin yaklaşık dörtte üçü geri dönüşüm ile sağlanır.



▲ ŞEKİL 21-35
Akaryakıt ve kandaki kurşun
İnsan kanındaki kurşun düzeyi, 1970 lerde akaryakıtta bulunan kurşun miktarının düşürülmesine paralel olarak azalmıştır. (Veri kaynağı: Çevre Koruma Ajansı(EPA), Politika Analizi Ofisi, 1984.)

21.12 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Sulu çözeltide Sn^{+2} nin havada Sn^{4+} e yükseltgenmesini önlemek için, bazen Sn^{+2}(suda) ile metalik kalay temas ettirilir. Bunun yükseltgenmeyi nasıl önlediğini gösteriniz.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Galyum arsenür, GaAs, çağımızın çok yönlü ileri teknoloji ürünlerinden biri olabilir. Bazı özellikleri ve kullanım alanlarını öğrenmek için bakınız: Focus On Feature for Chapter 12, Gallium Arsenide, on the MasteringChemistry site.

Özet

21-1 Periyodik Eğilim ve Yük Yoğunluğu— Elementlerin kimyasını açıklamak için, atom yarıçapı, iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, elektronegatiflik, polarlanma eğilimleri (Şekil 21-1), iyonun yük yoğunluğu (eşitlik 21.1) kullanılır. Yük yoğunluğu ne kadar fazla ise, katyonların kovalent bağ oluşturma eğilimleri de o kadar fazladır.

21-2 Grup 1: Alkali Metaller—**Alkali metaller** (1. grup) düşük iyonlaşma enerjileri ve büyük negatif elektrot potansiyelleri ile en aktif metallerdir. Lityum 2. gruptaki magnezyuma benzer bazı özellikler gösterir. Pek çok alkali metal, erimiş tuzlarının elektrolizi ile elde edilirler. NaCl(suda) çözeltisinin elektrolizi ile NaOH(suda) elde edilir ve buradan da bir çok sodyum bileşiği elde edilebilmektedir (Şekil 21-5). Na_2CO_3 Solvay yöntemiyle NaCl, NH_3 ve $CaCO_3$ tan elde edilir (Şekil 21-7). Bir **deterjan,** uzun bir hidrokarbon zincirinin sonunda bir sülfat grubunun yer aldığı ve genelde sodyum tuzu olan bir temizlik malzemesidir. **Sabun** da bir deterjandır, ancak sabun karboksilat grubuyla sonlanmış uzun zincirli yağ asidinin sodyum tuzudur.

21-3 Grup 2: Toprak Alkali Metalleri —Toprak alkali metalleri (2. Grup), 1. grup metalleri gibi çok etkindirler. Bazı 2. grup metalleri erimiş tuzlarının elektrolizinden, bazıları ise indirgenme ile elde edilirler (Şekil 21-14). Toprak alkali metalleri arasında en önemlisi karbonat bileşikleridir, özellikle de $CaCO_3$ dır. **Sönmüş kireç** olarak isimlendirilen kalsiyum oksit CaO, kireç taşının yüksek sıcaklıkta bozunması **(kalsinasyon)** ile oluşur. Kalsiyum hidroksit $Ca(OH)_2$, **sönmüş kireç** olarak bilinir ve sönmemiş kireç ile suyun tepkimesi sonucu oluşur. CO_3^{2-}, HCO_3^-, CO_2 ve H_2O içeren tersinir tepkimeler, **sarkıt** ve **dikit** gibi kireç taşı mağaralarının oluşumundan sorumludur (Şekil 21-15). **Alçı** kalsiyum sülfatın yarı hidrat formudur, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$, ve jips mineralinin, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ısıtılmasıyla elde edilir. (Li, Mg), (Be, Al), ve (B, Si) element çiftleri arasındaki benzerlikler **çapraz bağıntı** olarak bilinir.

21-4 Grup 13: Bor Ailesi—13. grup bir ametal olan B elementini ve Al, Ga, In ve Tl metallerini içerir. Bor bileşikleri genellikle elektron bakımından eksiktir (bor atomu etrafında oktet'ten daha az elektron vardır). Diboran'daki bağlanmayı açıklamak için üç-merkezli, iki-elektronlu bağlar kullanılır (Şekil 21-17). Aluminyum +3 yükseltgenme basamağında, talyum ise +1 yükseltgenme basamağındadır. Bu durum, bazı iç geçiş elementlerinin değerlik kabuklarında bir çift *s* elektronları bulunduğunun bir göstergesidir. Bu elektronlar kimyasal bağlanmaya katılmazlar ve sonuçta bu durum kararlı elektron **çifti etkisi** olarak bilinir. 13. grubun en önemli metali, büyük miktarda kullanım alanının olması ve etkin üretim yönteminden dolayı alüminyumdur (Şekil 21 24). Al_2O_3 in amfoter özelliğe sahip olması, Al_2O_3 in Fe_2O_3 gibi safsızlıklardan ayrılabilmesini sağlar. Elektroliz, Al_2O_3 in Na_3AlF_6 de çözündüğü eriyik içerisinde gerçekleştirilir. Alüminyum, Fe_2O_3 in metale indirgendiği **termit tepkimesinde** kuvvetli indirgendir. Aluminyum klorür, iki köprü klor atomunun iki $AlCl_3$ birimini bir arada tuttuğu bir **dimer** oluşturur (Şekil 21-25). $AlCl_3$ çok etkindir. Örneğin, bir Lewis asiti olan $AlCl_3$ molekülü, bir Lewis bazına bağlanarak **katılma ürünü** oluşturur. **Şaplar,** $M(I)M(III)(SO_4)\cdot 12H_2O$ formülüne sahip çift tuzlar sınıfındandır. Galyum, galyum arsenürün (GaAs) istenilen yarı iletken özelliklerinden dolayı elektronik endüstrisinde önem kazanmıştır.

21-5 Grup 14: Karbon Ailesi—14. grup bir ametal (C), iki yarı metal (Si, Ge) ve Sn ve Pb metallerini içerir. 14. grup, ilk iki üyesi arasındaki önemli fark ile dikkati çeker (Çizelge 21.7). Karbon, allotroplarının yanı sıra farklı fiziksel şekillerde de bulunur. Bunlardan birisi **karbon siyahıdır.** Karbonun ilginç bir şekli, sadece bir atom kalınlığındaki karbon atomlarından oluşan **grafendir.** Karbon monoksit ve karbon dioksit fosil yakıtlarının yanmasından oluşur. Karbon monoksit zehirdir (Şekil 21-29). Karbon dioksit karbon çevriminde önemli bir rol oynar (Şekil 21-30). 14. grubun bütün elementleri MX_4 formülüyle gösterilen halojenürlerini oluştururlar. Karbon dışında bütün elementler $[MX_6]^{2-}$ anyonu gibi bileşikleri oluşturmak için, genişletilmiş değerlik kabuklarını kullanırlar. 14. grupta aşağı doğru inerken, MX_2 bileşikleri kararlı çift etkisinden dolayı MX_4 den daha kararlı olur. Silika (SiO_2) ve değişik silikat anyonları mineral dünyasının her

yerde bulunan bileşenleridir. Silikatlar seramik ve **camın** bileşenleridir. Silandaki hidrojen atomlarının organik gruplarla yer değiştirdiği bileşikler olan organosilanlar, **silikon** oluşturmak üzere polimerleşebilirler. **Zeolitler** moleküler elek olarak davranırlar ve sert suyun yumuşatılmasında kullanılan alümina silikatlardır. 14. gruptaki kalay ve kurşunun bazı benzer özellikleri vardır (Çizelge 21.9). Her ikisi de düşük erime noktasına sahip, yumuşak metallerdir. Bu elementler farklı özelliklere de sahiptir, örneğin kurşun +2 yükseltgenme basamağını tercih ederken, kalay +4 yükseltgenme basamağını tercih eder. Kalayın çok önemli kullanım alanlarından biri, **lehim** olarak bilinen düşük erime noktalı alaşımıdır. Her iki element de oksitlerinin indirgenmesinden elde edilir. Sülfür mineralinin okside dönüştürülmesinin metalürjik yöntemi, PbS bileşiğinin kuvvetli bir ısıtma ile **(kavurma)** PbO e dönüştürülmesidir.

Pekiştirici Örneği

Ayrıntılı hesaplamalar yapmadan, tepkime (21.19) un, yağmur suyu etkisiyle kireçtaşının çözmesini doğru açıkladığını gösteriniz. ($CaCO_3$ için $K_{çç} = 2{,}8 \times 10^{-9}$).

Analiz

Kireç taşının yağmur suyu ile çözünmesini gösteren tepkimeleri, net tepkime olan (21.19) u elde edecek şekilde alt alta yazınız. Kireç taşının çözünmesinde etkili olan türleri ve farklı türlerin bağıl önemini değerlendiriniz. Elde ettiğiniz toplam sonucu açıklayınız.

Çözüm

Yağmur suyunda kalsiyum karbonatın çözünmesini gösteren eşitlikler, $CaCO_3$ için çözünürlük çarpımı ve suda CO_2 in (yani, karbonik asit) iyonlaşmasını gösteren iki eşitliktir.

$$CaCO_3(k) \rightleftharpoons Ca^{2+}(suda) + CO_3^{2-}(suda) \qquad K_{çç} = 2{,}8 \times 10^{-9}$$

$$CO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a_1} = 4{,}4 \times 10^{-7} \quad \textbf{(21.17)}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a_2} = 4{,}7 \times 10^{-11} \quad \textbf{(21.18)}$$

Eşitlik (21.19) yukarıdaki üç eşitlik ile şu şekilde ilişkilidir.

$K_{çç}$ ifadesi + eşitlik (21.17) – eşitlik (21.18)

Buradan,

$$CaCO_3(k) + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{2+}(suda) + 2\,HCO_3^-(suda) \qquad K = (K_{çç} \times K_{a_1})/K_{a_2} = 2{,}6 \times 10^{-5} \quad \textbf{(21.19)}$$

Çözeltideki CO_3^{2-} iyonlarının ana kaynağının hangisi olduğunu düşününüz: doymuş sulu $CaCO_3$ çözeltisi mi yoksa sulu karbonik asit çözeltisi mi?

Doymuş $CaCO_3$(suda) çözeltisinde;

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] \quad K_{çç} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}]^2 = 2{,}8 \times 10^{-9}$$

$$[CO_3^{2-}] = (2{,}8 \times 10^{-9})^{\frac{1}{2}} = 5{,}3 \times 10^{-5}\,M$$

Karbonik asit çözeltisinde, H_2CO_3 zayıf *iki protonlu* bir asittir ve $K_{a2} << K_{a1}$. Buna göre,

$$[H_3O^+] = [HCO_3^-] \text{ ve } [CO_3^{2-}] = K_{a_2} = 4{,}7 \times 10^{-11}\,M$$

Doymuş $CaCO_3$ çözeltisindeki karbonat iyonu, karbonik asit çözeltisinde gözlenen karbonat iyonundan çok daha fazladır. Bunun anlamı, aynı anda gerçekleşen iki tepkimede, $CaCO_3$ ın çözünmesinden gelen karbonat, karbonik asit dengesinde ortak iyon olarak etki yapar ve bu dengeyi *sola* kaydırır (21.18). Bu arada H_3O^+ iyonu harcanarak CO_3^{2-} iyonunu daha çok HCO_3^- iyonuna çevirir. Tepkime ortamından (21.18) H_3O^+ iyonunun uzaklaştırılması, (21.17) tepkimesini hızlandırır, tepkime sağa kayar, daha çok H_3O^+ ve beraberinde daha çok HCO_3^- oluşur. Eşitlik (21.19) den görüldüğü gibi net etki, $CaCO_3$ dan gelen H_2O, CO_2 ve CO_3^{2-} ın harcanması ve HCO_3^- iyonunun oluşmasıdır.

Değerlendirme

Tepkime (21.19) un nitel olarak doğru olduğu gösterilmiştir. $CaCO_3$ ın yağmur suyundaki çözünme miktarının nicel olarak hesaplanması biraz daha zordur. Böyle bir hesaplama toplam tepkime (21.19) denge sabiti ifadesi ($K = 2{,}6 \times 10^{-5}$) ve yağmur suyundaki CO_2 in kısmi atmosfer basıncı dikkate alınarak yapılır. Veriler Bölüm 16, sayfa 738 deki Alıştırma A da verilmiştir.

ALIŞTIRMA A: NaCN suda çözündüğünde gerçekleşen kimyasal eşitliği yazınız, $Al(NO_3)_3$ suda çözündüğünde gerçekleşen kimyasal eşitliği yazınız. Ek D deki verileri kullanarak eşit hacimlerde 1,0 M sulu NaCN ve $Al(NO_3)_3$ karıştırıldığında, neden $Al(OH)_3$ çökeleğinin oluştuğunu açıklayınız.

ALIŞTIRMA B: $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ ısıtıldığında su kaybetmez ve suda çözünerek asidik bir çözelti oluşturur. Tersine $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ısıtıldığında su kaybeder ve suda nötür çözelti verir. Bu gözlemleri açıklayınız ve bu tuzlar ısıtıldığında ve suda çözündüğünde, varsa, gerçekleşen tepkimeleri yazınız.

MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com adresinden, çalışma alanındaki ilave kişisel çalışma sorularına ulaşabilirsiniz

Alıştırmalar

Grup 1: Alkali Metaller

1. Bu bölümdeki bilgileri kullanarak aşağıdaki olayların kimyasal eşitliklerini yazınız:
   (a) sezyum metalinin klor gazı ile tepkimesi
   (b) sodyum peroksit (Na_2O_2) oluşumu
   (c) lityum karbonatın ısısal bozunması
   (d) sodyum sülfatın sodyum sülfüre indirgenmesi
   (e) potasyum metalinin yanarak potasyum süperoksit oluşturması
2. Bu bölümdeki bilgilerden yararlanarak aşağıdaki olayları açıklayan kimyasal eşitlikleri yazınız.
   (a) rubidyum metalinin su ile tepkimesi
   (b) sulu $KHCO_3$ ın ısısal bozunması
   (c) lityum metalinin oksijen gazı içinde yanması
   (d) derişik sulu H_2SO_4 in KCl(k) üzerindeki etkisi
   (e) lityum hidrürün su ile tepkimesi
3. Saf, beyaz bir katı ya LiCl ya da KCl dür. Bunun hangisi olduğunu belirlemek için basit bir yöntem öneriniz.
4. Bilinmeyen bir bileşiğin Li_2CO_3 mı, yoksa K_2CO_3 mı olduğunu saptayacak iki yöntem öneriniz.
5. Aşağıdaki bileşikleri sudaki artan çözünürlüklerine göre sıralayınız ve sıralamanızın nedenini açıklayınız: Li_2CO_3, Na_2CO_3, $MgCO_3$.
6. Sodyum metalinin elde edilmesi için, ilk elektrolitik işlemde elektrolit olarak erimiş NaOH kullanılmıştır. Bu elektroliz için olası yarı eşitlikleri ve net eşitliği yazınız.
7. 0,872 L NaCl(suda) çözeltisi 0,810 A akımla 2,50 dakika elektroliz ediliyor.
   (a) Çözeltinin elektrolizden sonraki pH sını hesaplayınız.
   (b) Sonuç neden başlangıçtaki NaCl(suda) derişimine bağlı değildir?
8. 3,0 voltluk özel bir lityum pili, kalbin düzenli çalışmasını sağlamak için kullanılmıştır. Bu pilin kapasitesi 0,50 A saat (amper-saat) olarak belirtilmiştir. Kalp atışını düzenlemek için 5,0 μW güç gerektiğini varsayalım. [*İpucu*: Bakınız Ek B.]
   (a) Pil bağlandıktan sonra ne kadar süre dayanır?
   (b) (a) da hesaplanan süre için pilde bulunması gereken lityumun kütlesi en az ne olmalıdır?
9. Solvay yöntemi, 1,00 kg NaCl tüketilmesi sonucu, 1,03 kg $NaHCO_3$ elde edildiğini göstermektedir. Bu işlem için tüketilen NH_3 ise yalnızca 1,5 kg dir.
   (a) NaCl ü $NaHCO_3$ a dönüştürmede bu yöntemin verim yüzdesi nedir?
   (b) Niçin bu kadar az NH_3 gereklidir?
10. $Ca(OH)_2(k) + Na_2SO_4$(suda) $CaSO_4(k) + 2$ NaOH(suda) tepkimesini göz önüne alınız.
    (a) Bu tepkime için net iyonik eşitliği yazınız.
    (b) Tepkime gerçekte tamamlanır mı?
    (c) $Ca(OH)_2(k)$ şurubu 1,0 M Na_2SO_4(suda) ile karıştırılırsa, *dengede* $[SO_4^{2-}]$ ve $[OH^-]$ ne olacaktır?
11. $Na_2O(k)$ ve $Na_2O_2(k)$ için 298 K de Gibbs oluşum enerjileri [ΔG_{ol}°], sırasıyla −379,09 ve −449,63 kJ mol^{-1} dür. 298 K de aşağıdaki tepkime için denge sabitini hesaplayınız. 298 K de $Na_2O_2(k)$ bileşiği termodinamik olarak $Na_2O(k)$ ve $O_2(g)$ ne göre daha mı kararlıdır?

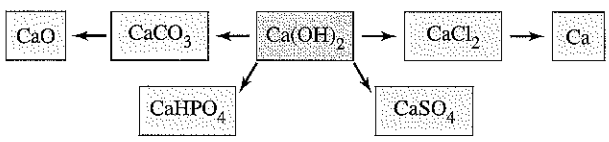
$$Na_2O_2(k) \longrightarrow Na_2O(k) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

12. 298 K de $KO_2(k)$ ve $K_2O(k)$ için Gibbs oluşum enerjileri, ΔG_{ol}°, sırasıyla −240,59 ve −322,09 kJ mol^{-1} dür. 298 K de aşağıdaki tepkime için denge sabitini hesaplayınız. 298 K de $KO_2(k)$ bileşiği $K_2O(k)$ ve $O_2(g)$ ne göre termodinamik olarak daha mı kararlıdır?

$$2\,KO_2(k) \longrightarrow K_2O(k) + \frac{3}{2}O_2(g)$$

Grup 2: Toprak Alkali Metaller

13. Aşağıda verilmiş diyagramı, Şekil 21-5 deki gibi tamamlayınız. Özellikle $Ca(OH)_2$ ten gösterilen kimyasal maddeleri üretmek için gerekli tepkenleri (ve koşulları) belirtiniz.



14. Alıştırma 13 de verilen diyagramdaki tüm kalsiyum içeren maddeleri, magnezyum içeren eşdeğerlerine çeviriniz. Daha sonra $MgSO_4$ dan, verilen kimyasal maddeleri üretmek için gerekli tepkimeleri ve koşulları belirtiniz.
15. Dow yönteminde (Şekil 21-13) başlangıç maddesi deniz suyundaki Mg^{2+} ve son ürün Mg metalidir. Bu yöntem elektrik yükünün korunması ilkesini ihlal ediyor gibi görünmektedir. Bunun böyle olup olmadığını açıklayınız.

16. (a) MgO ya da BaO bileşiklerinden hangisinin erime noktası daha yüksektir; (b) MgF_2 veya $MgCl_2$ bileşiklerinden hangisinin sudaki çözünürlüğü daha fazladır? Açıklayınız.
17. Aşağıdaki tepkimelerin kimyasal eşitliklerini yazınız:
(a) BeF_2 ün Mg ile indirgenerek Be vermesi
(b) baryum metalinin $Br_2(s)$ ile tepkimesi
(c) uranyum (IV) oksidin kalsiyum metali yardımıyla uranyuma indirgenmesi
(d) dolomitin kalsinasyonu. Dolomit, kalsiyum magnezyum karbonat karışımıdır ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$)
(e) sönmemiş kireç ile fosforik asidin nötürleşmesi.
18. Aşağıda meydana gelmesini beklediğiniz tepkimelerin kimyasal eşitliklerini yazınız.
(a) $Mg(HCO_3)_2$ yüksek sıcaklığa ısıtıldığında
(b) $BaCl_2(s)$ elektroliz edildiğinde
(c) Sr(k) soğuk seyreltik HBr(suda) e ilave edildiğinde
(d) $Ca(OH)_2$(suda), H_2SO_4(suda) e eklendiğinde
(e) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ısıtıldığında
19. *Ayrıntılı hesaplamalar yapmadan*, aşağıdaki dengelerin sağa mı, yoksa sola mı kaydıklarını belirtiniz. Gerektiğinde Ek-D deki verileri kullanınız.

(a) $BaSO_4(k) + CO_3^{2-}(suda) \rightleftharpoons BaCO_3(k) + SO_4^{2-}(suda)$

(b) $Mg_3(PO_4)_2(k) + 3\,CO_3^{2-}(suda) \rightleftharpoons 3\,MgCO_3(k) + 2\,PO_4^{3-}(suda)$

(c) $Ca(OH)_2(k) + 2\,F^-(suda) \rightleftharpoons CaF_2(k) + 2\,OH^-(suda)$

20. *Ayrıntılı hesaplamalar yapmadan* aşağıdaki tepkimelerin niçin belirtildikleri yönde önemli derecede oluştuklarını açıklayınız. Gerekirse Ek-D deki verileri kullanınız.

(a) $BaCO_3(k) + 2\,CH_3CO_2H(suda) \longrightarrow Ba^{2+}(suda) + 2\,CH_3CO_2^-(suda) + H_2O(s) + CO_2(g)$

(b) $Ca(OH)_2(k) + 2\,NH_4^+(suda) \longrightarrow Ca^{2+}(suda) + 2\,NH_3(suda) + 2\,H_2O(s)$

(c) $BaF_2(k) + 2\,H_3O^+(suda) \longrightarrow Ba^{2+}(suda) + 2\,HF(suda) + 2\,H_2O(s)$

21. 2. Grup sülfatlarının [$MSO_4(k)$], MO(k) ve $SO_3(g)$ vermek üzere bozunmasına bakarak, hangi 2. grup sülfatlarının daha az kararlı olmasını beklersiniz? Cevabınızı açıklayınız.
22. 2. grup karbonatlarının [$MCO_3(k)$], MO(k) ve $CO_2(g)$ e bozunmasına bakarak, hangi 2. grup karbonatının, MCO_3 daha kararlı olmasını beklersiniz? Yanıtınızı açıklayınız.

Grup 13: Bor Ailesi

23. Tetraboran molekülü B_4H_{10} formülüne sahiptir.
(a) Bu molekülün, elektron eksikliği taşıyan bir molekül olduğunu gösteriniz.
(b) Bu molekülde köprü şeklinde kaç bağ vardır?
(c) Karbon içeren benzer bileşik olan bütanın, C_4H_{10}, elektron eksikliği olmadığını gösteriniz.
24. Her ikisi de koordine kovalent bağ içeren aşağıdaki türlerin Lewis yapılarını yazınız.
(a) Tetrafloroborat iyonu, BF_4^-, metal temizlemede ve elektrokaplama banyolarında kullanılır.
(b) Bor triflorür etilamin, epoksi reçinelerinin kürlenmesinde kullanılır (etilamin $C_2H_5NH_2$ dir).
25. Aşağıdaki işlemleri gösteren kimyasal eşitlikleri yazınız.
(a) BBr_3 den borun elde edilmesi
(b) B_2O_3 den BF_3 oluşumu
(c) Sıcak $N_2O(g)$ ortamında borun yanması
26. 942. sayfada yapısı verilen perborat iyonundaki tüm atomların yükseltgenme basamaklarını belirleyiniz.
27. Aşağıda verilen tepkimelerin kimyasal eşitliklerini yazınız.
(a) Al(k) un HCl(suda) ile tepkimesi
(b) Al(k) un NaOH(suda) ile tepkimesi
(c) Sulu sülfürik asit çözeltisi ile Al(k) un Al^{3+} e yükseltgenmesi; indirgenme ürünü $SO_2(g)$ dir.
28. Aşağıdaki olaylar için olası eşitlikleri yazınız.
(a) $Al_{(k)}$ un $Br_{2(s)}$ ile tepkimesi
(b) İndirgen olarak Al un kullanıldığı termit tepkimesi ile $Cr_2O_3(k)$ den Cr üretimi
(c) Boksit cevherinden Fe_2O_3 safsızlığının ayrılması
29. Bazı yangın söndürücü türlerinde tepkenler $Al_2(SO_4)_3$(suda) ve $NaHCO_3$(suda) dır. Yangın söndürücüler aktif hale getirildiğinde bu tepkenler karışır ve $Al(OH)_{3(k)}$ ile $CO_{2(g)}$ oluşur. $Al(OH)_3$–CO_2 köpüğü yangını söndürür. Bu tepkimeyi gösteren net iyonik eşitliği yazınız.
30. Bazı hamur kabartma tozları katı $NaHCO_3$ ve $NaAl(SO_4)_2$ içerirler. Bu karışıma su eklendiğinde $CO_2(g)$ ve $Al(OH)_3(k)$ ürünleri oluşur. Bu iki ürünün oluşumu için olası net iyonik eşitliği yazınız.
31. Alüminyumun korozyonuna maksimum direnç pH 4,5 ve 8,5 arasındadır. Bu gözlemin kitapta yer alan alüminyumun davranışındaki diğer gerçeklerle nasıl uyum içinde olduğunu açıklayınız.
32. Bir metal numunesinin "alüminyum 2S" (% 99,2 Al) veya "magnaliyum" (%70 Al, %30 Mg) olup olmadığını tayin etmek için kullanılabilecek *basit* kimyasal tepkime serilerini açıklayınız. Deneme yaptığınız metallerin parçalara ayrılmasına izin verilmektedir.
33. Alüminyum üretiminin ilk basamağı olan boksit mineralinin saflaştırılmasında, çözeltiden CO_2 gazı geçirilerek $[Al(OH)_4]^-$(suda) bileşiği $Al(OH)_3(k)$ haline dönüştürülür. Gerçekleşen tepkime için bir eşitlik yazınız. $CO_2(g)$ yerine HCl(suda) kullanılabilir mi? Açıklayınız.
34. 1825 yılında Hans Oersted ısıtılmış karbon ve alüminyum oksitten klor geçirerek alüminyum klorür üretmiştir. 1827 yılında Friedrich Wöhler alüminyum klorürü potasyum ile ısıtarak alüminyum elde etmiştir. Bu tepkimeler için olası eşitlikleri yazınız.
35. Potasyum alüminyum şapını hazırlamak için, alüminyum folyosu, KOH(suda) de çözülür. Elde edilen çözelti H_2SO_4(suda) ile muamele edilir ve oluşan çözeltiden şap kristallenir. Bu tepkimeler için uygun eşitlikler yazınız.
36. Kimya el kitapları ve kimyasal madde listeleri $Al(HCO_3)_3$ ve $Al_2(CO)_3$ kayıtlarını içermezler. Bu bileşiklerin neden yer almadığını açıklayınız.
37. Digallan, Ga_2H_6, uçucu bir bileşiktir ve −10 °C nin üzerinde galyum metaline ve hidrojen gazına bozunur. Digallan molekülü için uygun bir yapı yazınız ve bağlanmayı açıklayınız.
38. GaH_2Cl_2 molekülü için uygun bir yapı çiziniz ve bağlanmayı açıklayınız. [*İpucu*: Her bir Cl atomu aynı zamanda iki galyum atomuna bağlanmıştır].

Grup 14: Karbon Ailesi

39. "Elmas ölümsüzdür" şeklindeki bir mücevher reklamının doğruluğunu değerlendiriniz. Bu ifade hangi açıdan doğru ve hangi açıdan yanlıştır?
40. Çalışmayan bir kilit için geçici çözüm, bir kurşun kalemin ucunu anahtar üzerindeki çentiklere sürtmek ve anahtarı çalışması için birkaç kez kilide takıp çıkarmaktır. Bu olayın dayandığı temel nedir? Açıklayınız.
41. Aşağıdaki olayları gösteren kimyasal eşitlikleri yazınız.
    (a) Silikanın elementel silisyuma alüminyum ile indirgenmesi
    (b) Silika ve potasyum karbonatın yüksek sıcaklıkta birlikte eritilmesiyle potasyum metasilikatın elde edilmesi.
    (c) Al_4C_3 ün suyla metan vermesi
42. Aşağıdaki olayları gösteren kimyasal eşitlikleri yazınız.
    (a) Potasyum siyanür çözeltisinin gümüş nitrat çözeltisi ile tepkimesi.
    (b) Si_3H_8 ün aşırı oksijen ile yanması.
    (c) Diazot ve kalsiyum karbürün kalsiyum siyanamit (CaNCN) vermek üzere tepkimesi.
43. *"Silan"* ve *"silanol"* terimlerinin ne anlama geldiğini açıklayınız. Silikonların elde edilmesindeki rolleri nedir?
44. Bir silikatın bir asitle verdiği tepkime ile bir karbonatın bir asitle verdiği tepkime arasındaki benzerlikleri ve farkları tanımlayarak açıklayınız.
45. Metan ve kükürt buharı etkileşerek karbon disülfür ve hidrojen sülfür oluşturur. Karbon disülfür $Cl_2(g)$ ile etkileşince karbon tetraklorür ve S_2Cl_2 meydana gelir. Karbon disülfür ve S_2Cl_2 daha ileri tepkimesi ilave karbon tetraklorür ve kükürt oluşturur. Burada tanımlanan tepkimelerin eşitliklerini ayrı ayrı yazınız.
46. 962. sayfada belirtilen şekilde,
    (a) Önce $(CH_3)_3SiCl$ ile suyun verdiği tepkimeyi, arkasından bu tepkimenin ürünü olan silanol moleküllerinden H_2O un ayrılma tepkimesinin eşitliklerini yazınız.
    (b) (a) da elde edilen birimlerden bir silikon polimeri oluşur mu?
    (c) CH_3SiCl_3 dan benzer hangi ürünler elde edilebilir?
47. Muskovit mikanın verilen basit formülü ile yapısındaki elementlerin beklenen yükseltgenme basamakları uyumlu mudur? Gösteriniz.
48. Krisotil asbestosun verilen kaba formülü ile yapısındaki elementlerin beklenen yükseltgenme basamakları uyumlu mudur? Gösteriniz.
49. (a) Kurşun (II) oksidin nitrik asitte çözünmesi; (b) $SnCO_3(k)$ ın ısıtılması; (c) Kurşun (II) oksidin karbon ile indirgenmesi; (d) Fe^{3+}(suda) iyonunun Fe^{+2}(suda) iyonuna Sn^{+2}(suda) ile indirgenmesi; (e) kurşun (II) sülfürün yüksek sıcaklıkta kavrulması ile kurşun (II) sülfatın oluşumu; için uygun eşitlikleri yazınız.
50. Aşağıdaki her bir maddenin belirtilen başlangıç maddesinden hazırlanması için uygun eşitlikler yazınız. (a) SnO den $SnCl_2$; (b) Sn den $SnCl_4$; (c) PbO_2 den $PbCrO_4$; Her bir tepkime için laboratuvarda hangi reaktifler (asitler, bazlar, tuzlar) ve düzenekler yaygın olarak kullanılır.
51. Kurşun(IV) oksit, PbO_2, iyi bir yükseltgendir. Ek D deki verileri kullanarak $[H_3O^+] = 1$ M olan bir çözeltide, $PbO_2(k)$ in aşağıdaki türlerin başlangıçtaki derişimlerini binde bire kadar düşürebilen bir yükseltgen olup olmadığını belirleyiniz?
    (a) Fe^{2+}(1 M) yi Fe^{3+}
    (b) SO_4^{2-}(1 M) yi $S_2O_8^{2-}$
    (c) $Mn^{2+}(1 \times 10^{-4}$ M) yi MnO_4^-
52. Kalay (II) iyonu, Sn^{2+}, iyi bir indirgendir. (a) I_2 den I^- e; (b) Fe^{2+}den, Fe(k) e; (c) Cu^{2+}den Cu(k) na; (d)Fe^{3+}(suda) den Fe^{2+}(suda) na indirgemek için, Ek D deki verileri kullanarak, Sn^{2+} nin iyi bir indirgen olup olmadığını belirtiniz. Tüm tepken ve ürünlerin standart hallerinde olduğunu varsayınız.
53. Pb(k) ve $Cl_2(g)$ tepkimesinin $PbCl_2$ veya $PbCl_4$ vermesini bekler misiniz?
54. Ge(k) ve $F_2(g)$ tepkimesinin, germanyumun +2 yükseltgenme hali olan GeF_2 ve +4 yükseltgenme hali olan GeF_4 bileşiklerinden hangisini vermesini beklersiniz?

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

55. Katı kristal halde bulunması gereken bir kimyasal madde, raftaki kutuda katı ve sıvı karışımı olarak görünüyor. Bu gözlem için olası bir neden öneriniz. Kimyasal atılmalı mı, yoksa bazı amaçlar için kullanılmalı mıdır?
56. Aşağıda bir gözlemler dizisi verilmiştir: (1) küçük bir kuru buz parçası,[$CO_2(k)$], 0,005 M $Ca(OH)_2$(suda) çözeltisine ekleniyor, (2) başlangıçta beyaz bir çökelek oluşuyor, (3) kısa bir süre sonra çökelek çözünüyor.
    (a) Bu gözlemleri açıklayan kimyasal eşitlikler yazınız.
    (b) 0,005 M $Ca(OH)_2$(suda) yerine $CaCl_2$(suda) kullanılsaydı çökelek oluşur muydu? Açıklayınız.
    (c) 0,005 M $Ca(OH)_2$(suda) yerine 0,010 M $Ca(OH)_2$(suda) kullanılsaydı çökelek oluşur, ancak tekrar çözünmezdi. Nedenini açıklayınız.
57. Sodyum klorürün, NaCl(k), erime noktası 801°C dir ve NaOH in erime noktasından (322°C) çok daha yüksektir. NaCl ü eritmek ve erimiş halde tutabilmek için NaOH e göre daha fazla enerji kullanmak gerekir. Buna karşın sodyumun ticari olarak üretiminde NaOH(s) değil NaCl(s) ün elektrolizi kullanılmaktadır. Bu çelişki için bir veya birkaç neden gösteriniz.
58. Triiyodür iyonunun, I_3^-, sulu çözeltilerde bulunduğunun bilinmesine rağmen, bu iyon sadece bazı iyonik katılarda kararlıdır. Örneğin, CsI_3 bileşiği CsI ve I_2 bileşiklerine bozunmaya karşı kararlıdır. Ancak, LiI_3 bileşiği LiI ve I_2 bileşiğine kolayca bozunur I_3^- iyonunun Lewis yapısını çiziniz ve neden CsI_3 bozunmaya karşı kararlı iken LiI_3 ün kararlı olmadığını açıklayınız.
59. 298 K de $Li_2O(k)$ ve $Li_2O_2(k)$ in ΔG°_{ol} değerleri, $Li_2O_2(k)$ nın termodinamik olarak $Li_2O(k)$ dan daha kararlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, 1000 K de durum tersine döner. 1000 K de $Li_2O(k)$ ve $Li_2O_2(k)$ nın Gibbs oluşum enerjileri, ΔG°_{ol}, sırasıyla –466,40 kJ mol^{-1} ve –419,02

kJ mol^{-1} dür. 1000 K de aşağıdaki tepkimenin denge sabitini ve $Li_2O_2(k)$ üzerinde $O_2(g)$ denge kısmi basıncını hesaplayınız.

$$Li_2O_2(k) \longrightarrow Li_2O(k) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

60. Alkali metal iyonlarının hidratlaşma tepkimesinin kimyasal eşitliği $M^+(g) \rightarrow M^+(suda)$ dur. Süreç için Gibbs enerji ve entalpi değişimi sırasıyla $\Delta G^\circ_{hidr.}$ ve $\Delta H^\circ_{hidr.}$ dür. Alkali metal iyonları için $\Delta G^\circ_{hidr.}$ ve ΔH°_{hidr} değerleri aşağıda verilmiştir.

M^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$\Delta H^\circ_{hidr.}$	−522	−407	−324	−299	−274 kJ mol^{-1}
$\Delta G^\circ_{hidr.}$	−481	−375	−304	−281	−258 kJ mol^{-1}

Hidratlaşma süreci için $\Delta S^\circ_{hidr.}$ değerlerini yukarıdaki verileri kullanarak hesaplayınız. $\Delta S^\circ_{hidr.}$ değerlerinde görülen eğilimi açıklayınız.

61. Lityum süperoksit $LiO_2(k)$ hiçbir zaman izole edilmemiştir. Bölüm 12 deki kavramları ve bu bölümdeki ve Ek D deki verileri kullanarak, $LiO_2(k)$ nın ΔH°_{ol} değerini hesaplayınız ve $LiO_2(k)$ nın $Li_2O(k)$ ve $O_2(g)$ a göre termodinamik olarak daha kararlı olup olmadığını değerlendiriniz.

(a) Aşağıdaki uygun verileri ve Kapustinskii eşitliğini kullanarak $Li_2O(k)$ nın örgü enerjisi *U* yu hesaplayınız (bakınız Bölüm 12, Alıştırma 126). Li^+ ve O_2^- için iyon yarıçapı, sırasıyla, 73 pm ve 144 pm dir.

(b) Bor–Fajans–Haber çevriminde $Li_2O(k)$ nın ΔH° değerini, (a) şıkkında elde edilen sonucu kullanarak hesaplayınız. [*İpucu*: Süreç için $O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^-(g)$ $\Delta H^\circ = -43$ kJ mol^{-1}. Gerekli diğer veriler için Çizelge 21.2 ve Ek D ye bakınız].

(c) $LiO_2(k)$ in $Li_2O(k)$ ve $O_2(g)$ vermek üzere bozunmasındaki entalpi değişimini (b) şıkkında elde edilen sonucu kullanarak hesaplayınız. $\Delta H_{ol}^\circ = -598{,}73$ kJ mol^{-1} dür.

(d) $LiO_2(k)$ nın, $Li_2O(k$ ye göre termodinamik olarak daha kararlı olup olmadığına, (c) deki sonucu kullanarak karar veriniz.

62. 0,200 g Mg örneği havada ısıtıldığında, 0,315 g ürün elde edilmiştir. Mg un tümünün ürüne dönüştüğünü kabul ediniz.

(a) Eğer ürün saf MgO olsaydı, kütlesi ne kadar olacaktı?

(b) 0,315 g ürünün MgO ve Mg_3N_2 karışımı olabileceğini gösteriniz.

(c) MgO–Mg_3N_2 karışımında bulunan MgO in kütlece yüzdesi nedir?

63. (a) LiCl den Li metali, (b) CsCl den Cs metali elde etmek için indirgen olarak Na(k) un kullanılıp kullanılamayacağını belirtiniz. [*İpucu*: Çizelge 22-2 deki verileri göz önüne alınız.]

64. Termit tepkimesi ile ilgili olarak,

(a) Aşağıdaki tepkimenin 298 K de ΔH° değerini, Ek-D den yararlanarak hesaplayınız.

$$2\,Al(k) + Fe_2O_3(k) \longrightarrow 2\,Fe(k) + Al_2O_3(k)$$

(b) Fe_2O_3 yerine MnO_2 alarak tepkime için bir denklem yazınız ve bu tepkimenin ΔH° değerini hesaplayınız.

(c) Fe_2O_3 yerine MgO alınız ve tepkimenin *endotermik* olacağını gösteriniz.

65. Ek-D deki (Çizelge D-2) verileri kullanarak $Li^+(suda)$ iyonunun Li(k) metaline indirgenmesi için E° değerini hesaplayınız ve sonucu Çizelge 22.22 de verilen değerle karşılaştırınız.

66. 0,250 L 0,220 M $MgCl_2$ ün, 748 mm Hg ve 23 °C de 104 mL gaz (H_2 ve su buharı karışımı) toplanıncaya kadar sürdürülmüştür. Elektroliz bu noktaya ulaştığında $Mg(OH)_2(k)$ çöker mi? (Çözeltinin buhar basıncını 21 mm Hg olarak alınız).

67. Bir su örneği, katyon olarak sadece Ca^{2+} ile 56,9 ppm SO_4^{2-} ve 176 ppm HCO_3^- içermektedir.

(a) Su kaç ppm Ca^{2+} içerir?

(b) 602 kg sudan HCO_3^- ı uzaklaştırmak için tüketilen CaO in gram olarak kütlesi nedir?

(c) (b) de tanımlanmış olan işlemden sonra suda kalan Ca^{2+} iyonunun Na_2CO_3 katılarak uzaklaştırılabileceğini gösteriniz.

(d) (c) de sözü edilen çökelme için gerekli Na_2CO_3 ın gram olarak kütlesi nedir?

68. Şekil 21–14 de resmi verilmiş olan Al üretim hücresi 4,5 V ve 1,00 × 10^5 A akımda çalışır. Hücre elektrik enerjisini % 38 verimle kimyasal değişmeye dönüştürür. (Elektrik enerjisinin geriye kalanı, ısı enerjisi olarak hücrede dağılır).

(a) Bu hücrede 8,00 saatte üretilebilen Al un kütlesi nedir?

(b) Bu hücreye güç vermek için gerekli elektrik enerjisi, elektrik santralinda kömürün (kömürün % 85 i C dur ve C un yanma ısısı 32,8 kJ/g dır) % 35 verimle yakılmasından elde edilmişse, (a) kısmında belirtilmiş olan Al u üretmek için yakılması gereken kömürün kütlesi ne kadardır?

69. Ek-D deki (Çizelge D-2) verileri kullanarak tepkime (21.25) de verilen Hall-Heroult yönteminde Al_2O_3 i elektroliz etmek için gerekli olan en az gerilimi hesaplayınız. Bunun için $\Delta G_{ol}[Al_2O_3(s)] = -1520$ kJ/mol alınız. Grafit anotun CO_2 e yükseltgenmesinin, $Al_2O_3(k) - 2Al(k) + 3/2O_2(g)$ tepkimesinin gerçekleştiği duruma göre, elektrolizi daha düşük gerilimde yapabileceğini gösteriniz.

70. $Pb(NO_3)_2$ ın 20 °C de doymuş sulu çözeltisi % 97 bağıl nem tutar. Bu çözeltinin bileşimi g $Pb(NO_3)_2$/100,0 g H_2O olarak ne olmalıdır?

71. Bu bölümdeki ve kitaptaki bilgileri kullanarak $PbBr_4$ ve PbI_4 bileşiklerinin neden *var olamayacağını* açıklayınız.

72. Boraks, kalsiyum florür ve derişik sülfürik asidin tepkimesi sodyum hidrojen sülfat, su ve bor triflorür verir. Bu tepkimenin denkleştirilmiş eşitliği yazınız.

73. $MgCO_3(k)$ ın $NH_4^+(suda)$ de çözünmesi

$$MgCO_3(k) + NH_4^+(suda) \rightleftharpoons Mg^{2+}(suda) + HCO_3^-(suda) + NH_3(suda)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Aşağıdaki çözeltilerde $MgCO_3$ ın molar çözünürlüğünü hesaplayınız. (a) 1,00 M NH_4Cl(suda); (b) 1,00 M NH_3 ve 1,00 M NH_4Cl tamponu; (c) 0,100 M NH_3 ve 1,00 M NH_4Cl tamponu.

74. Aşağıdaki tepkime ile Na_2CO_3(suda) ın hemen hemen tümüyle NaOH(suda) e dönüştürülebileceğini gösteriniz.

$$Ca(OH)_2(k) + Na_2CO_3(suda) \longrightarrow CaCO_3(k) + 2\,NaOH(suda)$$

75. Li, Na ve K kristallerindeki küresel atomların aynı biçimde istiflendiğini kabul ediniz. Neden Na, *hem* Li *hem de* K dan daha çok yoğunluğa sahiptir, açıklayınız. [*İpucu*: Çizelge 22-1 deki verileri kullanınız.]

76. MgS(k) ün örgü enerjisinin MgO(k) den büyük mü, küçük mü, yoksa hemen hemen aynı mı olmasını beklersiniz? Bu kitapta verilen verileri kullanarak iki örgü enerjisini de hesaplayınız. $S^-(g) + e^- \longrightarrow S^{2-}(g)$ için 456 kJ değerini kullanınız.

77. Düşük sıcaklıklarda bazı alkali metal fullerürler süper iletken olduklarından, alkali metal fullerürlere, $M_nC_{60}(k)$, ilgi duyulmaktadır. Alkali metal fullerürler M^+ ve C_{60}^{n-} içeren iyonik kristallerdir. *n* değeri kristal yapısından hesaplanabilir. M_nC_{60} deki fullerür iyonları kübik sıkı istiflenmiş ve M^+ iyonları örgü içindeki dörtyüzlü ve sekizyüzlü boşluklara yerleşmiş ise, *n* değeri nedir ve fullerür ün kaba formülü nedir?

Özellikli Sorular

78. Bölüm 20 de elektrot potansiyellerinin termodinamik verilerle ilişkisini incelemiştik. Esasen elektrot potansiyelleri çizelgelerdeki termodinamik verilerden hesaplanabilirler (bunların birçoğu zaten elektrokimyasal ölçümler sonucunda elde edilmişlerdir). Bu konuya açıklık getirmek için, Kesim 21-1 de verilen Merak Ediyorsanız başlıklı tartışmada Li(k) un yükseltgenmesiyle ilgili üç basamağı ve bu yükseltgenmeyi sağlayan H^+(1 M) in H_2(g) ye indirgenmesine ait üç basamak ile birleştiriniz. Net tepkimenin $\Delta H°$ değerini hesaplayınız.

(a) Oluşacak entropi değişimini ihmal ediniz ($\Delta G° \approx \Delta H°$ alınız) ve $E°_{Li+/Li}$ değerini öngörünüz.

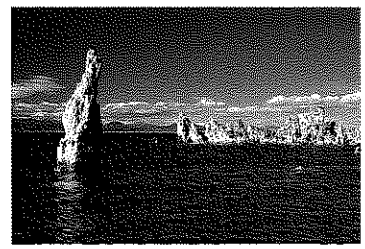
(b) $E°_{Li+/Li}$ değerini ayrıca $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ değerlerini bir araya getirerek hesaplayınız. [*İpucu*: Li^+(g) ve H^+(g) için 1 M çözeltilerinin oluşumu için hidratlaşma enerjileri sırasıyla –522 ve –1094 kJ/mol dür. Ayrıca, kitaptaki diğer verileri de kullanınız.]

79. Doğu Kaliforniya'daki Mono Gölü, oldukça olağandışı bir tuz gölüdür. Herhangi bir akıntısı yoktur ve su sadece buharlaşma ile uzaklaşır. Sierra Nevada dağları yakınında oluşan yeraltı suları ve yağmur suları ile oluşan yer üstü suları bu göle yeterli su getirmediği zaman buharlaşma çok olur ve her yıl su düzeyi 3 m kadar düşer. Göldeki başlıca tuzlar sodyumun klorür, bikarbonat ve sülfatlarıdır. 4,5 L göl suyunda yaklaşık 18 yemek kaşığı sodyum karbonat, 10 yemek kaşığı sodyum klorür ve 8 yemek kaşığı Epsom tuzu (magnezyum sülfat heptahidrat) bulunur (gerçekte göl sularında Mg eser miktardadır). Bir yemek kaşığı tuzun yaklaşık 10 g geldiğini varsayınız. (1 yemek kaşığı = 3 çay kaşığı).

(a) Mono Gölü'nün tuzluluk derecesini litrede gram olarak ifade ediniz, Mono gölünün yaklaşık olarak tuzluluk oranı nedir? Gölün tuzluluk derecesini, içinde 0,438 M NaCl ve 0,0512 M $MgCl_2$ olan deniz suyu ile karşılaştırınız.

(b) Mono Gölü'nün yaklaşık pH'sını tahmin ediniz. Tahmin ettiğiniz değerle gözlenen değer olan pH 9,8 i karşılaştırınız. Gölün tuz bileşimi biraz da boraks varlığını çağrıştırmaktadır. Bu durum pH yı nasıl etkileyecekti? [Boraks bir sodyum tuzudur, $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$, ve zayıf tek protonlu borik asit ($pK_a = 9{,}25$) ile ilişkilidir.

(c) Mono Gölü sünger taşı (tüf) denilen anormal kireç taşı oluşumları içerir. Tüfler yeraltı sularının olduğu yerlerde ve sadece su altında oluşmaktadır. Bazıları, su seviyesi yüksekken oluştuğundan, su yüzeyinde uzantılar oluştururlar. Bu tüflerin nasıl oluştuğunu açıklayınız. [*İpucu*: Hangi kimyasal tepkimelerle oluşur?]



Kendi Kendini Deneme Soruları

80. Aşağıdaki terimleri kendi sözcüklerinizle tanımlayınız.
(a) dimer; (b) katılma; (c) kalsinasyon; (d) amfoter oksit; (e) üç merkezli iki elektron bağı.

81. Aşağıda verilen düşünce, yöntem veya olayları kısaca açıklayınız.
(a) çapraz ilişki; (b) iyon değişimi ile deiyonize suyun hazırlanması; (c) termit tepkimesi; (d) kararlı elektron çifti etkisi.

82. Aşağıda verilen iki terim arasındaki en önemli farkı belirtiniz (a) peroksit ve süperoksit; (b) sönmüş kireç ve sönmemiş kireç; (c) sabun ve deterjan; (d) silikat ve silikon; (e) sol ve jel.

83. Aşağıdaki oksitlerden hangisi en yüksek erime noktasına sahiptir?
(a) Li_2O; (b) BaO; (c) MgO; (d) SiO_2.

84. Aşağıdaki oksitlerden hangisi en iyi yükseltgendir?
(a) Li_2O; (b) MgO; (c) Al_2O_3; (d) CO_2; (e) SnO_2; (f) PbO_2.

85. Aşağıdaki tepkimelerde oluşacak ürünleri öngörünüz.
(a) $BCl_3(g) + NH_3(g)$
(b) $K(k) + O_2(g)$
(c) $Li(k) + O_2(g)$
(d) $BaO_2(k) + H_2O(s)$

86. Kimyacılar alüminyumun oksijene karşı olan etkinliğinin, demirin oksijene karşı olan etkinliğinden daha fazla olduğunu bilirler. Ancak bazen bunun tam tersini iddia edenler de vardır. Bu bölümde verilen bilgilere göre, alüminyumun demirden daha kuvvetli bir indirgen (yani daha etkin) olduğunun kanıtı nedir? Alüminyum bu kadar etkin ise tava, alüminyum folyo ya da evlerdeki dış cephe kaplamalarında neden alüminyum kullanılır?

87. Aşağıda bileşik çiftleri verilmiştir. Bazı çiftlerin bir ya da her iki üyesi su ile tepkimeye girerek bir gaz oluşturur. Diğer çiftlerin hiçbir üyesi su ile tepkime vermez. Aşağıdaki hangi çiftlerin her iki üyesi de su ile tepkimeye girerek *aynı* gazı verir?

(a) Al(k) ve Ba(k); (b) Ca(k) ve CaH_2(k); (c) Na(k) ve Na_2O_2(k); (d) K(k) ve KO_2(k); (e) $NaHCO_3$(k) ve HCl(suda).

88. Aşağıdaki tepkimeleri tamamlayarak denkleştiriniz. Olası en basit eşitliği yazınız. Tepkime yok ise belirtiniz.

(a) $Li_2CO_3(k) \xrightarrow{\Delta}$

(b) $CaCO_3(k) + HCl \longrightarrow$

(c) $Al(k) + NaOH(suda) \longrightarrow$

(d) $BaO(k) + H_2O(s) \longrightarrow$

(e) $Na_2O_2(k) + CO_2(g) \longrightarrow$

89. Su, asitler, bazlar ve tuzlar gibi yaygın bileşikler ve basit laboratuvar malzemelerine kolayca erişebileceğinizi varsayarak, aşağıda verilen bileşikten istenen maddeyi nasıl hazırlarsınız?

(a) $MgCl_2$ den $MgCO_3$; (b) $NaAl(OH)_4$ den Na(k) ve Al(k); (c) Na_2SO_4 den NaCl.

90. Aşağıdaki tepkimelerin en basit kimyasal eşitliklerini yazınız.

(a) K_2CO_3(suda) ve $Ba(OH)_2$(suda); (b) $Mg(HCO_3)_2$(suda) bileşiğinin ısıtılması; (c) kalay (II) oksit karbon ile ısıtıldığında; (d) CaF_2(k) ve H_2SO_4; (e) $NaHCO_3$(k) ve HCl(suda); (f) PbO_2(k) ve HBr(suda); (g) indirgen olarak Na kullanılarak SiF_4 ün saf Si a indirgenmesi.

91. Alçı taşı, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, amonyum karbonat ile tepkimeye girdiğinde amonyum sülfat (bir gübre), kalsiyum karbonat ve su oluşur; uygun eşitliği yazınız.

92. Aşağıdaki tepkimelerden oluşacak ürünleri yazınız. Tepkime yok ise belirtiniz.

(a) $B(OH)_3 \xrightarrow{\Delta}$

(b) $Al_2O_3 \xrightarrow{\Delta}$

(c) $CaSO_4 2H_2O \xrightarrow{\Delta}$

93. Bir kimya sözlüğü bazı ürünlerin oluşturulması için aşağıdaki tarifleri vermektedir. Bu tariflere göre mantıklı kimyasal eşitlikler yazınız.

(a) kurşun(II) karbonat: kurşun nitrat çözeltisine sodyum bikarbonat çözeltisi ilavesi

(b) lityum karbonat: lityum oksit ile amonyum karbonat çözeltisinin tepkimesi

(c) hidrojen peroksit: baryum peroksit üzerine seyreltik sülfürik asit etkisi

(d) kurşun(IV) oksit: kurşun(II) oksit üzerine bazik kalsiyum hipoklorit çözeltisi etkisi

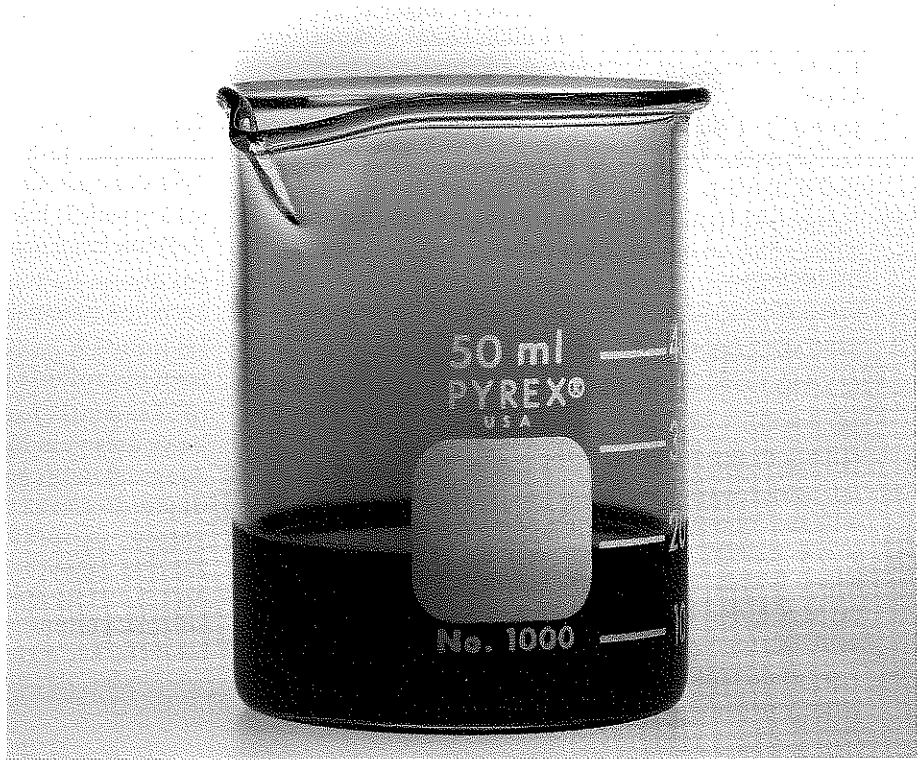
94. Aşağıdakilerin *birincil* (esas) bileşeni olduğunu düşündüğünüz kimyasal bileşiklerin adını yazınız. (a) sarkıt; (b) alçı taşı; (c) baryum sütü şurubu; (d) mavi safir.

95. $5{,}00 \times 10^3$ kg dolomit mineralinin, $CaMg(CO_3)_2$, kalsinasyonundan, 288 K sıcaklık ve 102 kPa basınçta, kaç metreküp CO_2(g) oluşur?

22 Baş Grup Elementlerinin Kimyası II: Grup 18, 17, 16, 15 ve Hidrojen

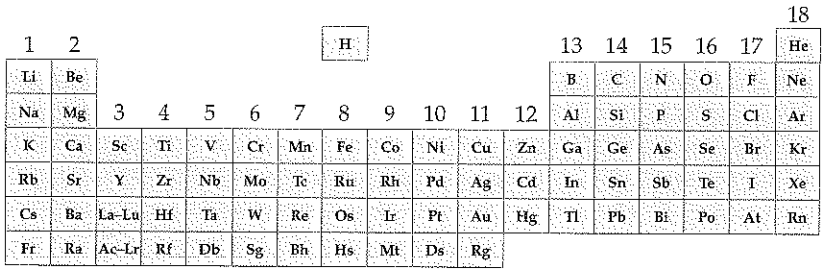
İÇİNDEKİLER

18-1 Bağlanmada Periyodik Eğilimler
18-2 Grup 18: Soy Gazlar
18-3 Grup 17: Halojenler
18-4 Grup 16: Oksijen Grubu
18-5 Grup 15: Azot Grubu
18-6 Hidrojen: Özgün Bir Element



Bir ametal olan brom, plastiklerde kullanılan alev geciktiricilerin sentezinde bir çıkış maddesidir.

Bu bölümde p–bloku elementlerini incelemeye devam edeceğiz. Değerlik kabuğu dolu elementlerden, yani soy gazlardan (grup 18) başlayacağız ve periyodik çizelgeyi sağdan sola doğru inceleyeceğiz. Grup 18 elementlerinin dolu olan değerlik kabukları bu gazları soy gaz yapmaktadır. Aslında durumun tam olarak bu şekilde olmadığını da bu bölümde göreceğiz. Sonra, ametallerin en etkin grubu olan halojenler konusunu ele alacağız. Daha sonra halojenleri (grup 17) inceleyecek ve grup 16 ve 15 ile devam edeceğiz. Birbirini izleyen her grupta, sağdan sola doğru, atomların p–altkabuğunda bulunan elektronun sayısı bir azalmakta ve bunun sonucu olarak birden fazla kovalent bağ yapma eğilimi artmaktadır. Son olarak, bu bölümde, hidrojeni ele alacağız. Hidrojenin özgün bir kimyası vardır ve periyodik çizelgede belirli bir gruba sokmak kolay değildir. Hidrojenin bu özgünlüğünü vurgulamak adına, bazı kimyagerler periyodik çizelgenin sayfa 977 nin üst bölümünde gösterilen ve hidrojenin diğer elementlerden ayrı tutulduğu bir şeklini kullanmayı tercih ederler.



▲ Periyodik çizelgenin diğer bir şekli

Bu çizelge iç kapakta verilenden, hidrojenin diğer elementlerden ayrı tutulması açısından biraz daha farklıdır. Ayrıca, lantanitleri (La-Lr) ve aktinitleri (Ac-Lr) de açık bir şekilde göstermemektedir. Bazı kimyagerler, hidrojenin özgünlüğüne bakarak ve belirli bir gruba dahil edilmesinin ne kadar zor olduğunu göstermek amacı ile H i ayrı yerleştirmeyi tercih etmektedirler.

Tartışmalarımızda esas olarak ele alacağımız kavramlar arasında; atomik, fiziksel ve termodinamik özellikler, bağlanma ve yapı, asit–baz kimyası, yükseltgenme basamakları, yükseltgenme–indirgenme tepkimeleri ve elektrokimya yer alacaktır.

22-1 Bağlanmada Periyodik Eğilimler

Bağlanmadaki eğilimleri ortaya çıkarabilmek için, flor ya da oksijen gibi ortak bir element içeren ikili bileşikleri ele almak öğretici olacaktır. İlk olarak, ikinci ve üçüncü sıra elementlerinin florürlerini AF_n genel formülü ile birlikte ele alacağız.

Periyodik çizelgede soldan sağa doğru ilerledikçe, elementlerin metal özellikleri azalır (bakınız Şekil 9–12) ve florürlerin, AF_n, bağ karakterleri iyonik bağdan kovalent bağa doğru değişir. Çizelge 22.1 de ikinci ve üçüncü sıra elementlerinin ikili florür bileşiklerinin formülleri, bağ türleri ve oda sıcaklığındaki fazları gösterilmektedir. Florürlerde, periyodik olarak soldan sağa doğru ilerledikçe iyonik bağdan kovalent bağa doğru bir geçiş gözlemlenir. BeF_2 ve AlF_3 ün katı kovalent ağ örgülü yapıda olduğuna dikkat ediniz. Katı kovalent ağ örgülü yapılarda, her atom bir ya da birden fazla atom ile kovalent bağ yaparak büyük bir molekül oluşturur. Florürlerin çoğu, kovalent bağların moleküldeki atomları bir arada tuttuğu ve dipol–dipol ya da London kuvveti gibi moleküller arası kuvvetlerin bireysel molekül etkileşimlerine katkıda bulunduğu moleküler bileşiklerdir. Çizelge 22.1 de bu tür bileşikler, *ağ örgülü* kovalent bileşiklerinden ayırt edilebilmeleri için *moleküler* kovalent bileşikler olarak adlandırılmışlardır.

Daha önce Bölüm 21 de ele alınan, berilyum ve aluminyum arasındaki çapraz ilişki, Çizelge 22.1 de belirgin olarak görülmektedir. Berilyum (grup 2) ve aluminyum (grup 13) ün her ikisi de flor ile ağ örgülü kovalent katılar oluşturur.

ÇİZELGE 22.1 İkinci ve Üçüncü Sıra Elementlerinin İkili Florürleri, AF_n[a]

Grup	1	2	13	14	15	16	17
Formül	LiF(k)	BeF_2(k)	BF_3(g)	CF_4 (g)	NF_3(g)	OF_2(g)	F_2(g)
Bağlanma	İyonik	Ağ örgülü Kovalent	Moleküler Kovalent	Moleküler Kovalent	Moleküler Kovalent	Moleküler Kovalent	Moleküler Kovalent
Formül	NaF(k)	MgF_2(k)	AlF_3(k)	SiF_4(g)	PF_5(g)	SF_6(g)	ClF_5(g)
Bağlanma	İyonik	İyonik	Ağ örgülü Kovalent	Moleküler Kovalent	Moleküler Kovalent	Moleküler Kovalent	Moleküler Kovalent

[a] Her bir element için, gösterilen bileşik bir A atomuna göre en fazla F atomu içerendir. Belirtilen fazlar 25 °C deki fazlardır.

Bileşiğin oda sıcaklığındaki fazı bileşikteki bağın türünün bir yansımasıdır. İyonik katılar çok yüksek sıcaklıklarda erirler; çünkü erimenin olabilmesi için kristal örgüsünde bulunan güçlü iyonik bağların kırılması gerekir. Benzer şekilde, ağ örgülü kovalent katılar da erime sürecinde kovalent bağların kırılması gerektiğinden yüksek erime sıcaklıklarına sahiptirler. Moleküler kovalent maddelerde, moleküller arası etkileşime yalnızca zayıf moleküller arası kuvvetler katkıda bulunur, dolayısı ile, bu türler oda sıcaklığında gaz halindedirler.

İkinci sıra elementlerinin florürlerinin genel formüllerini tahmin etmek ve açıklamak nisbeten daha kolaydır. Formül birimindeki florür atomlarının sayısı, bir atomun asal gaz elektron dağılımına ulaşabilmek için alması ya da vermesi gereken değerlik elektronu sayısına eşittir. Grup 14 den 16 ya kadar elementlerin florürlerindeki florür atomlarının sayısı, sıra ile, karbon, azot ya da oksijenin değerlik kabuğunu doldurabilmek için gerekli değerlik elektron sayısına eşittir. Örnek olarak, [He] $2s^2 2p^2$ elektron dağılımına sahip karbon atomunun değerlik kabuğunu tamamlayabilmek için 4 elektrona ihtiyaç vardır ve her bir flor atomu değerlik kabuğunda sadece bir tane eşleşmemiş elektron bulundurur; öyleyse, karbon ve flor 1:4 mol oranında birleşerek CF_4 ü oluşturur. Grup 1, 2 ve 13 florürleri için ise, formül birimindeki florür atomlarının sayısı, lityum, berilyum ya da bor atomunun $2s^2$ elektron dağılımına erişebilmek için kaybetmesi gereken değerlik elektron sayısına eşittir. Örnek olarak, lityum atomunun $2s^2$ elektron yapısına erişebilmek için sadece bir elektron kaybetmesi yeterli olacaktır ve flor atomunun da değerlik kabuğunu tamamlayabilmek için sadece bir elektrona ihtiyacı vardır, lityum ve flor 1:1 mol oranında birleşerek LiF ü oluştururlar. BeF_2 ve BF_3 ün formülleri Be ya da B atomunun asal gaz yapısına (He) erişebilmek için kaybetmesi gereken değerlik elektronu sayısı ile ilişkili olsa bile Be ve B un her ikisi de aslında değerlik elektronlarından hiçbirini kaybetmez ve flor ile kovalent bağ yaparlar.

Üçüncü sıra elementlerinin florürlerinde bir formüldeki florür atomlarının sayısını tahmin etmek daha zordur. Çizelge 22.1 de gösterilen florürlerde, flora bağlı elementlerin yükseltgenme basamakları, kükürtten klora geçiş hariç, üçüncü periyotta soldan sağa ilerledikçe 1 artar. $HClO_4$ ve Cl_2O_7 de olduğu gibi, klor bazı bileşiklerinde +7 yükseltgenme basamağına sahiptir; ancak +7 yükseltgenme değerine sahip klor, yedi flor ile birleşerek, heptaflorür (ClF_7) bileşiği oluşturmaz. Muhtemelen, bu durum klor atomunun aynı anda yedi flor atomu ile etkileşebilecek kadar büyük olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu olay yine Grup 17 atomu olan, ancak daha büyük yapıdaki iyotun heptaflorür IF_7 oluşturabilmesi ile desteklenebilir.

Çizelge 22.2 de görülebileceği gibi ikinci ve üçüncü sıra elementlerinin oksitlerinde de benzer bağ yapma eğilimi gözlenmektedir. Ayrıca Çizelge 22.2 de oksitlerin asit–baz özellikleri de verilmiştir. Bu oksitlerin yarısı asi-

ÇİZELGE 22.2 İkinci ve Üçüncü Sıra Elementlerinina İkili Oksitleri[a]

Grup	1	2	13	14	15	16	17
Formül	Li_2O (k)	BeO(k)	B_2O_3 (k)	CO_2 (g)	N_2O_5(g)	O_2(g)	OF_2(g)[b]
Bağlanma	İyonik	İyonik	Ağ örgülü	Moleküler	Moleküler	Moleküler	Moleküler
Asit-Baz Özelliği	Bazik	Amfoterik	Kovalent Asidik	Kovalent Asidik	Kovalent Asidik	Kovalent Nötral	Kovalent Nötral
Formül	Na_2O(k)	MgO(k)	Al_2O_3(k)	SiO_2(k)	P_4O_{10}(k)	SO_3(s)[c]	Cl_2O_7(s)
Bağlanma	İyonik	İyonik	İyonik	Ağ örgülü	Moleküler	Moleküler	Moleküler
Asit-Baz Özelliği	Bazik	Bazik	Amfoterik	Kovalent Asidik	Kovalent Asidik	Kovalent Asidik	Kovalent Asidik

[a] Bazı elementler oksijen ile birden fazla bileşik oluşturur. Gösterilen bileşikteki element yükseltgenme derecesi en yüksek olandır. Belirtilen fazlar 25 °C deki fazlardır.

[b] OF_2 bir oksit olmamasına karşın, çizelgede verilmiştir. Oksijenin +2 yükseltgenme basamağına sahip olduğu bir florürdür.

[c] Sıvı fazda SO_3 Şekil 22-14 ile gösterildiği gibi SO_3 moleküllerinin trimeri olarak bulunur.

dik, yalnızca üç tanesi bazik (Li_2O, Na_2O, ve Mg_2O), ve iki tanesi amfoter (BeO ve Al_2O_3) özellik göstermektedir. Be ile Al arasındaki ve B ile Si arasındaki çapraz ilişki önemlidir. Hem Be hem de Al amfoterik oksitler ve B ile Si un her ikisi de asidik karakterli örgü kovalent oksitler oluştururlar. Metalik elementlerden ametalik elementlere doğru gidildikçe ya da diğer bir ifade ile, en az elektronegatif elementlerden en elektronegatif elementlere doğru ilerlediğimizde bazik oksitlerden asidik oksitlere doğru bir geçiş ortaya çıkar. Örneğin, sodyum oksit su ile tepkimeye girerek sodyum hidroksit oluştururken, kükürt trioksit su ile tepkimeye girerek aşağıda gösterildiği gibi sülfürik asit oluşturur.

$$Na_2O(k) + H_2O(s) \longrightarrow 2\,NaOH(suda)$$
$$SO_3(s) + H_2O(s) \longrightarrow H_2SO_4(s)$$

OF_2 haricinde grup 14'ten 17'ye kadar olan elementlerin oksitleri yukarıda SO_3 bileşiği için gösterildiği şekilde su ile tepkimeye girerek oksiasitler oluştururlar. OF_2 su ile tepkimeye girer, ancak, oksiasit (HOF) yerine, ikili asit (HF) oluşturur. OF_2 bir oksit olmadığından, OF_2 nin asit–baz davranışlarının diğer *p*–blok elementlerinden farklı olması bir sürpriz değildir. OF_2 +2 yükseltgenme basamağında oksijene sahip bir florürdür.

Bölüm 21 de görüldüğü gibi Be ve Al oksitleri amfoterdir, çünkü bu oksitler hem asit hem de bazlar ile tepkimeye girerler. Berilyum oksit, BeO, aşağıdaki gibi tepkime verir:

$$BeO(k) + 2\,H_3O^+(suda) + H_2O(s) \longrightarrow [Be(OH_2)_4]^{2+}(suda)$$
$$BeO(k) + 2\,OH^-(suda) + H_2O(s) \longrightarrow [Be(OH)_4]^{2-}(suda)$$

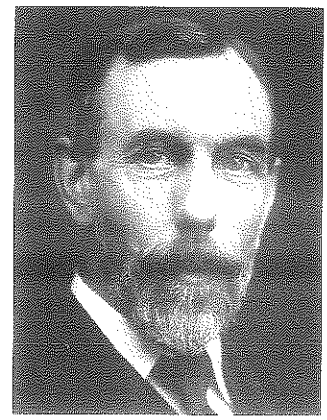
Bölüm 21 de belirtilen bir noktayı unutmamalıyız: *bir grupta aşağıya doğru inildikçe, elementlerin metal özelliği artar.* Bu 14. grup elementlerinin oksitleri için önemli bir sonuçtur. C ve Si un oksitleri asidik, Sn ın oksidi amfoter ve Pb un oksidi baziktir. SnO nun amfoter karakteri, SnO bileşiğinin aşağıda gösterilen HCl(suda) ve NaOH(suda) ile tepkimelerinde açıkça görülmektedir.

$$SnO(k) + 2\,HCl(suda) \longrightarrow SnCl_2(suda) + H_2O(s)$$
$$SnO(k) + NaOH(suda) + H_2O(s) \longrightarrow Na^+(suda) + [Sn(OH)_3]^-(suda)$$

Grup 15 ten grup 18 e doğru elementlerin kimyasını tartıştıkça bu eğilimlerin birçok kez tekrar ettiğini göreceğiz. Bu eğilimler elektronegatiflik ve ilgili atomların büyüklükleri ile açıklanabilir.

22-2 Grup 18: Soy Gazlar

1785'te, Henry Cavendish, hidrojenin kaşifi, azot oksitleri elde etmek amacıyla, havadan elektrik yükü geçirmiştir. (Benzer bir süreç şimşek çakarken ortaya çıkar.) Daha sonra bu oksitleri suda çözerek nitrik asit elde etmek istemiştir. Büyük miktarda oksijen kullanmış olmasına karşın, Cavendish bütün havanın tepkimeye girmesini sağlayamamış ve havanın "1/120 sinden fazla olmayan bir kısmının" etkin olmadığının ileri sürmüştür. John Rayleigh ve William Ramsay bir asır sonra (1894) bu bu etkin olmayan gazı izole ederek argon adını vermişlerdir. Bu isim Yunanca'da "tembel" anlamına gelen *argos*'tan türetilmiştir ve asal anlamına gelmektedir. Argon, diğer elementler ile kimyasal bileşikler oluşturmaması bakımından dikkat çekici bir özelliğe sahipti. Ramsay, diğer elementlere benzemeyen argonu periyodik çizelgede ayrı bir gruba yerleştirdi ve bu grupta başka elementlerin de olabileceğini ileri sürdü.



▲ William Ramsay (1852–1916)
Seçkin İskoç kimyager soy gazlar üzerine yaptığı çalışmaları ile 1904 yılında Kimya Nobel Ödülünü kazanmıştır.

Ramsay daha sonra diğer soy gazlar için sistematik bir araştırma yapmaya başladı. 1895 de, bir uranyum mineralinden helyumu özütledi. Birkaç yıl sonra, sıvı argonu çok dikkatli bir biçimde damıtarak, neon, kripton ve ksenon adı verilen 3 soy gazı daha elde etmeyi başardı. Soy gazlar grubunun son elementi, radyoaktif bir element olan radon, 1900 yılında keş-



▲ Elektrik boşalımı olan bölgedeki gaz atomları ışık yayar. Neon atomlarının yaydığı ışık kırmızı-turuncu renktedir. Diğer renklerdeki neon ışıkları başka soy gazlardan ya da gaz karışımından ileri gelir.

fedi. 1962 de ilk Xe bileşikleri hazırlandı ve böylece soy gazların aslında tamamen "soy" olmadığı kanıtlanmış oldu. Bununla birlikte, bu grup gazlar soy gazlar olarak adlandırılmakta ve iç kapakta da bulunan periyodik çizelgenin 18. grubunda yer alırlar.

Bulunuşları

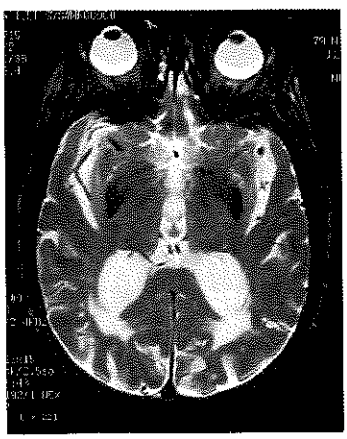
Hava hacimce % 0,000524 He, % 0,001818 Ne ve % 0,934 Ar içerir. Kr un oranı hacimce yaklaşık 1 ppm ve Xe nun ise 0,05 ppm dir. Helyum dışında, bu gazların tek kaynağı atmosferdir. Helyumun ana kaynağı batı Amerika'da bulunan ve hacimce % 8 He içeren doğal gaz kaynaklarıdır. Doğal gazdan bulunan % 0,3 oranındaki helyumu ayırmak bile maliyet bakımından uygundur. Helyum yeraltında, yerkabuğunda bulunan radyoaktif elementlerin α–parçacığı ışıması sonucu birikir. Dünyadaki He bolluğu sınırlı olsa da tüm evrende hidrojenden sonra en çok bulunan ikinci element helyumdur.

Dünyanın oluşumundan sonra soy gazların büyük bir kısmı atmosferden uzaklaşmıştır, ancak argon bir istisnadır. Argon derişimi oldukça yüksek seviyede sabit kalır, çünkü doğal olarak bulunan radyoaktif bir izotop olan potasyum–40 ın radyoaktif bozunması ile sürekli olarak oluşur. Helyum da radyoaktif bozunma sonucu α–parçacık ışıması süreci ile sürekli olarak oluşmaktadır, ancak He un mol kütlesi Ar dan 10 kat daha küçüktür ve atmosferden uzaya daha yüksek bir hızla kaçar.

Özellikleri ve Kullanım Alanları

Daha hafif olan soy gazlar ticari olarak önemlidir, çünkü kimyasal olarak etkin değildirler. Ampüllerin verimliliği ve kullanım süresi argon–azot karışımı ile doldurulduklarında artar. Neon ile doldurulmuş cam veya plastik tüpten elektrik akımı geçişi belirgin bir kırmızı ışık (neon ışığı) oluşturur. Kripton ve ksenon, fotoğraf makinelerinin flaşlarında ve lazerlerde kullanılır. Helyum bazı özgün fiziksel özelliklere sahiptir ve en bilineni 0 K'e yaklaşan sıcaklıklarda sıvı halde bulunmasıdır. Diğer tüm maddeler, 0 K'nin oldukça üzerindeki sıcaklıklarda donarak katı hallerine geçebilirler (Örnek olarak, katı H_2 nin erime noktası 14 K dir). Etkin olmamalarından dolayı, He ve Ar'un her ikisi de, maddeleri, havada bulunan oksijen ve azottan korumada kullanılır. Sonuç olarak da, He ve Ar metalürjik süreçlerde belirli lehimleme işlemlerinde ve ultrasaf Si ve Ge ve diğer yarı iletken materyallerin hazırlanmasında kullanılır. Oksijen ile karıştırılmış helyum derin–deniz dalışlarında solunum karışımı olarak ve bazı tıbbi uygulamalarda kullanılır. Yüksek miktardaki sıvı helyum düşük sıcaklıklar oluşturmak için de (kriyojenik) kullanılır. Bazı metaller sıvı He sıcaklıklarında elektrik dirençlerini kaybederek *süper iletkenlere* dönüşürler. Elektro mıknatıs bobinlerinin sıvı helyuma daldırılması ile çok güçlü mıknatıslar elde edilebilir. Bu tür mıknatıslar nükleer füzyon araştırmalarında ve parçacık hızlandırıcılarında kullanılır. Sıvı helyum ile soğutulmuş büyük mıknatısların benzer kullanım alanları araştırma laboratuvarlarında bulunan nükleer manyetik rezonans (NMR) cihazları ve hastanelerde bulunan manyetik rezonans görüntüleme (MRI) cihazlarıdır. Helyum havadan daha hafif olması nedeni ile hava balonların doldurulmasında da kullanılır. Bu uygulamaların bazıları sayfanın yan tarafında gösterilmiştir.

▶ Bölüm 13 te belirtildiği gibi (sayfa 572) derin deniz dalışlarında hava yerine helyum-oksijen karışımının kullanılması vurgun dediğimiz olayı engellemektedir. Çünkü helyumun kandan uzaklaştırılması azota oranla daha hızlı ve kolaydır.



▲ Beynin bir MR görüntüsü.

Ksenon Bileşikleri

Bu kesimde, ksenon bileşikleri üzerinde durulacaktır, çünkü bilinen soy gaz bileşiklerinin çoğu ksenon içermektedir. KrF_2 gibi bazı kripton bileşikleri de sentezlenmiş ve özellikleri belirlenmiştir. Daha düşük iyonlaşma enerjisine sahip radonun ksenondan daha kolay bileşik oluşturması beklenir, ancak radonun kimyası radyoaktif olması nedeniyle oldukça karmaşıktır.

Uzun bir süre, soy gazların kimyasal olarak etkin olmadıkları düşünülmüştür. Bu görünür etkinsizlik Lewis bağ kuramı için iyi bir çerçeve oluşturmuştur. Daha sonra ksenon bileşiklerinin göreceli kolay şekilde oluştu-

rulabileceği bulunmuş ve bu bileşikler kimyasal bağlar hakkındaki bilgilerimize önemli katkılar yapmıştır.

1930 larda, Linus Pauling, ksenonun oksit ve florür bileşikleri oluşturabileceğine dair kuramsal hesaplamalar yapmış, ancak bu bileşikleri oluşturma girişimleri o dönemde başarısızlıkla sonuçlanmıştır. 1962 de, Neil Bartlett ve Derek H. Lohmann, O_2 ile PtF_6 ün 1:1 mol oranında birleşerek O_2PtF_6 bileşiğini oluşturduklarını gözlediler. Bu bileşiğin özelliklerine bakarak, $[O_2]^+[PtF_6]^-$ şeklinde iyonik bir yapıya sahip olacağını ileri sürdüler. O_2 den bir elektron koparmak için gerekli enerji (1177 kJ mol^{-1}), ksenonun (Xe) iyonlaşma enerjisi (1170 kJ mol^{-1}) ile aşağı yukarı aynıdır. Ayrıca, Xe atomunun büyüklüğü yaklaşık olarak O_2 ninkiyle aynı olduğuna göre, $XePtF_6$ bileşiğinin de varolabileceği düşünüldü. Gerçekten de Bartlett ve Lohmann bu bileşimde sarı bir katı kristal elde etmeyi başardılar.*

Kısa bir süre sonra, birçok kimyacı çeşitli soy gaz bileşikleri elde ettiler. Genelde, Pauling tarafından da önerildiği gibi, soy gaz bileşiklerinin elde edilmesinde aşağıda verilen genel kurallara uyulmalıdır.

- Soy gaz atomu kolay iyonlaşabilmelidir (yani, atom numarası büyük olmalı),
- Elektronegatifliği fazla olan atomlarla (F ya da O gibi) bağ yapmalıdır.

Xe nun dört farklı yükseltgenme basamağında bulunduğu çeşitli ksenon bileşikleri sentezlenmiştir.

	+2	+4	+6	+8
Örnekler:	XeF_2	XeF_4, $XeOF_2$	XeF_6, XeO_3	XeO_4, H_4XeO_6

Xe nun pozitif yükseltgenme basamaklarına yükseltgenmesi zor olduğundan, Xe bileşiklerinin kolaylıkla indirgenmesini bekleyebiliriz. Dolayısıyla bu bileşikler çok kuvvetli yükseltgendirler. Örneğin, sulu asidik çözeltide $E°$ değerinin büyük olması, aşağıdaki tepkimede de belirtildiği gibi sulu çözeltide XeF_2 un çok kuvvetli yükseltgen olduğunu gösterir.

$$XeF_2(suda) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Xe(g) + 2\,HF(suda) \qquad E° = +2{,}64V$$

$E°$ değerinin büyük olması, sulu çözeltide XeF_2 un çok kararlı olmadığını gösterir. XeF_2, suyu yükseltgeyerek $O_2(g)$ oluşturur.

İndirgenme: $2\{XeF_2(suda) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Xe(g) + 2\,HF(suda)\}$

Yükseltgenme: $2\,H_2O(s) \longrightarrow 4\,H^+(suda) + O_2(g) + 4\,e^-$

Toplam: $2\,XeF_2(suda) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow 2\,Xe(g) + 4\,HF(suda) + O_2(g)$

$$\begin{aligned} E°_{hücre} &= E°(\text{indirgenme}) - E°(\text{yükseltgenme}) \\ &= E°_{XeF_2/Xe} - E°_{O_2/H_2O} \\ &= 2{,}64\ V - (1{,}229\ V) = 1{,}41\ V \end{aligned}$$

Ksenon sadece F_2 ile doğrudan tepkimeye girer. Nikel tepkime tüplerinde, ksenon ve azot ısıtılarak üç farklı ksenon florürü üretilebilir; ancak elde edilen ürün aşağıda gösterildiği gibi ortam koşullarına bağlıdır:

$$Xe(g) + F_2(g) \xrightarrow[400\,°C,\ 1\ atm]{Xe:F_2 = 2:1} XeF_2(k)$$

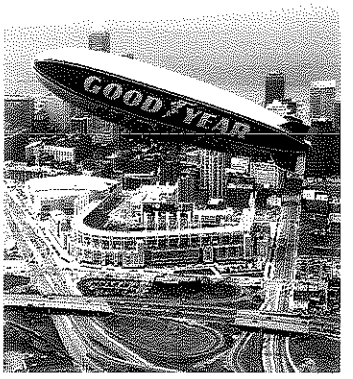
$$Xe(g) + 2\,F_2(g) \xrightarrow[400\,°C,\ 6\ atm]{Xe:F_2 = 1:5} XeF_4(k)$$

$$Xe(g) + 3\,F_2(g) \xrightarrow[300\,°C,\ 50\ atm]{Xe:F_2 = 1:20} XeF_6(k)$$

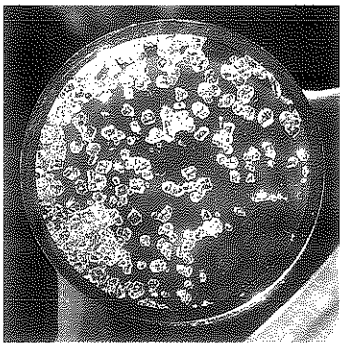
Bu üç ksenon florürün hepsi renksiz, uçucu katılardır. Her bir sentezde Xe:F_2 mol oranının tepkime stokiyometrisinden belirgin bir biçimde fark-

◀ 2000 yılında, Helsinki Üniversite'sindeki kimyacılar elde ettikleri HArF nin çok düşük sıcaklıklarda, 127 K nin altında, kararlı olduğunu rapor etmişledir. Bu sonuç, argon bileşiklerinin olası sentezleri ve bu bileşiklerin daha yükseksıcaklıklarda kararlı olabileceği konusunda kimyacılar arasında tartışmaya yol açmıştır.

* L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runenburg, J. Lundell, and M. Rasanen, *Nature*, 406, 874 (200).



▲ Hidrojenin patlayıcı olmasından dolayı balonlarda artık helyum kullanılmaktadır.



▲ Mikroskop altında büyütülmüş ksenon tetraflorür kristalleri.

*Sonradan bu katının, ilk düşünüldüğünden daha karmaşık bir yapıya sahip olduğu ve $Xe[PtF_6]_n$ formülüyle gösterilebileceği bulunmuştur. (Burada $n = 1$ ya da 2 dir).

Flor diğer halojenlerden metaller ile iyonik bağlar oluş
daha büyük olması ile ayrılır. Belki de bu durum, grup 13
jenlerin oluşturduğu ikili bileşikler incelendiğinde daha iy
ve In un triflorürlerinin tümü yüksek örgü enerjili ve çok y
talarına (> 1000 °C) sahip iyonik bileşikler iken, triklorürler
me noktalarına (< 600 °C) sahip uçucu bileşiklerdir. $AlCl_3$,
leşiklerinde bağlar genellikle kovalenttir; çünkü klor iyor
na oranla daha büyüktür ve daha polar yapıya sahiptir. Ay
talleri katı fazlarında dimerler içerirken, M_2Cl_6, grup 13 m
leri M^{3+} ve F^- iyonları içeren iyonik örgü yapısı içerirler.

Flor ve diğer halojenler arasındaki bir diğer önemli farl
elementleri çok yüksek yükseltgenme basamaklarında kar
rebilmesidir. Örneğin, flor +6 yükseltgenme basamağına
tepkimeye girerek SF_6 oluştururken, klor +1 yükseltgenm
hip erimiş kükürt ile direk tepkimeye girerek S_2Cl_2 oluştu

UNUTMAYINIZ

Halojenler yüksek derecede zehirlidir.

Halojenlerin sulu çözeltilerdeki tepkimelerinin pek ç
yükseltgenme tepkimeleridir. Bu tepkimeler için standart
yelleri halojenlerin etkinliğinin çok iyi bir ölçüsüdür. Hal
lerinin yer aldığı Çizelge 22–4 te verilen potansiyeller aş
kime içindir:

$$X_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,X^-(suda)$$

Bu değerlerden, florun bu gruptaki en etkin element old
lür ($E°$ = +2,866 V). Flor, elektron alma eğilimi en fazla ol
ğundan, en kolay indirgenen elementtir. Bu nedenle, flor
diğer elementlerle birleşmiş şekilde (F^-) bulunur. Klor ve
tif yükseltgenme basamaklarında bulunabildiği halde, do
bileşiklerinde negatif yüklü iyonlar halinde bulunurlar. O
ki bileşiklerinde pozitif yükseltgenme basamağında (NaI
IO_3^- iyodat iyonunda olduğu gibi) bulunabilir. I_2 un I^- iyo
eğilimi, diğerlerine göre oldukça düşüktür ($E°$ = +0,535 V

Elektrot Potansiyeli Diyagramları

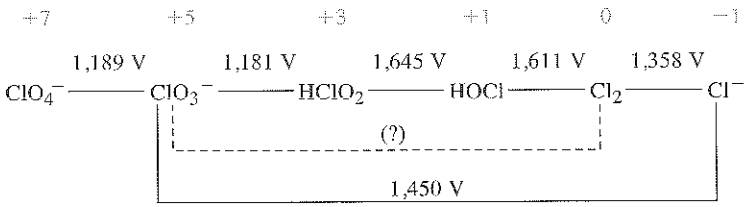
Baş grup metalleri ve bunların iyonlarının indirgenme eğ
diğimizde, bir ya da birkaç $E°$ değeri bize genellikle önem
bu değerler Ek D de verilen çizelgelerde gösterilmiştir. Di
ametallerin indirgenme–yükseltgenme kimyaları daha açı
sayıda $E°$ değeri içerir. Bu durumlarda, $E°$ değerlerinin öz
dan *elektrot potansiyeli diyagramları* oldukça kullanışlıdır. Ş
run standart elektrot potansiyelleri verilmiştir. Bu diyagr
üzerine yazılmış değerler, soldaki türün (daha yüksek yük
mağı) sağdaki türe (daha düşük yükseltgenme basamağı) i
gerekli olan $E°$ değerleridir. İndirgenmede yer alan türler
rekli olan $E°$ değerleri bu çizgi üzerinde gösterilmemiştir. A
ğerler Örnek 22–1 de gösterildiği gibi hesaplanabilir.

Halojenlerin Eldesi ve Kullanılması

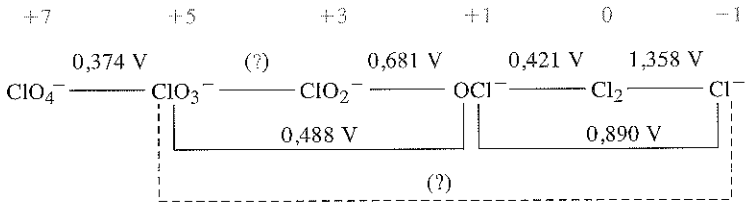
Florun varlığı 19. yüzyılın başından beri bilinmekle birlik
mentel florun, bileşenlerinden eldesi için kimyasal bir te
miştir. Sonunda, H. Moissan 1886 yılında $F_2(g)$ gazını ele
meyi başardı. Günümüzde bile en önemli ticari yöntem ol
teminde, sıvı KHF_2 içinde çözülen HF elektroliz edilir.

▶ Aslında, XeF_6 mol
küçük bir dipol mon
sahiptir (yaklaşık 0,(
kadar) Bunu H_2O (y
1,84 D kadar) ve HC
(yaklaşık 1,03 D kad
karşılaştırınız.

Asidik Çözelti ($[H^+] = 1$ M):



Bazik Çözelti ($[OH^-] = 1$ M):



◀ ŞEKİL 22-4
Klorun standart elektrot potansiyel diyagramları

Renkli sayılar klor atomunun yükseltgenme basamağıdır. Soldaki türün sağdaki türe indirgenmesi için gerekli olan $E°$ değerleri çizgiler üzerine yazılmıştır. Tüm tepken ve ürünler birim aktiflikte dir. ClO_2^- ve OCl^- iyonları bazik özellik gösterdiklerinden, asidik çözeltide $HClO_2$ ve HOCl zayıf asitleri oluşur.

ÖRNEK 22–1 Bir Yarı Tepkimenin $E°$ Değerini Bulmak İçin Elektrot Potansiyeli Diyagramının Kullanılması

Şekil 22-4 te ClO_3^- iyonunun ClO_2^- iyonuna bazik çözeltide indirgenmesi için (?) ile işaretlenen standart elektrot potansiyelini, $E°$, bulunuz.

Analiz

Bu problemin çözümü için (1) ClO_3^- iyonunu ClO_2^- iyonuna dönüştüren ve (2) bilinen $E°$ değerlerini içeren bir yol belirlenmelidir. Böyle bir yöntemde öncelikle $E°$ değeri 0,488 V olan tepkime ile ClO_3^- iyonunu OCl^- iyonuna; daha sonra $E°$ değeri -0,681 V olan tepkime ile OCl^- iyonunu ClO_2^- iyonuna indirgeyebiliriz. (ClO_2^- iyonunun OCl^- iyonuna dönüştürmek için gereken $E°$ değeri Şekil 22-4 te 0,681 V olarak verilmiştir. Ters yöndeki tepkime için verilen $E°$ değeri negatif işarete sahiptir.) Öncelikle, $ClO_3^- \longrightarrow OCl^-$ ve $OCl^- \longrightarrow ClO_2^-$ tepkimeleri için denkleştirilmiş eşitlikleri yazmalıyız; daha sonra bu iki eşitliği ve karşılık gelen $E°$ değerlerini birleştirerek $OCl^- \longrightarrow ClO_2^-$ tepkimesi için gereken $E°$ değerini elde edebiliriz. Elde edilmek istenen bir indirgenme tepkimesi bir indirgenme tepkimesi olduğu (bir indirgenme–yükseltgenme tepkimesi olmadığı) için, elde etmek istediğimiz $E°$ değerine ulaşmak için basitçe $E°$ değerlerini toplayıp çıkaramayacağımızı hatırlayalım (bakınız sayfa 875). Öncelikle verilen $E°$ değerlerini $\Delta G°$ ye çevirmeli, daha sonra bu $\Delta G°$ değerlerini birleştirerek elde etmek istediğimiz $\Delta G°$ değerini bulmalı ve daha sonra bulduğumuz $\Delta G°$ değerini tekrar $E°$ değerine çevirmeliyiz.

Çözüm

Şekil 22-4 sadece indirgenmiş ve yükseltgenmiş klor türlerinin oluşumlarını göstermektedir. Sayfa 174 te tanımlanan yöntemi kullanarak, aşağıda verilen ClO_3^- dan OCl^- a ve OCl^- dan ClO_2^- a eşitliklerini elde edebiliriz:

$$ClO_3^-(suda) + 2\,H_2O(s) + 4\,e^- \longrightarrow OCl^-(suda) + 4\,OH^-(suda) \quad E°=0{,}488\text{V} \quad \Delta G°= -4F \times 0{,}488\text{ V}$$
$$OCl^-(suda) + 2\,OH^-(suda) \longrightarrow ClO_2^-(suda) + H_2O(s) + 2\,e^- \quad E°= -0{,}681\text{ V} \quad \Delta G°= -2F \times (-0{,}681\text{ V})$$

Elde edilmek istenen tepkime eşitliği, yukarıda verilen iki yarı tepkime eşitliğinin ve karşılık gelen $\Delta G°$ değerlerinin toplamıdır.

$$ClO_3^-(suda) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow ClO_2^-(suda) + 2\,OH^-(suda) \quad \Delta G°= -F\,(4 \times 0{,}488 - 2 \times 0{,}681)\text{ V}$$

Yukarıdaki serbest enerji değerini, $\Delta G° = -2FE°$ eşitliğini kullanarak, $E°$ değerine çevirebiliriz.

$$E° = \frac{F[(2 \times 0{,}681) - (4 \times 0{,}488)]\text{ V}}{-2F} = 0{,}295\text{ V}$$

Değerlendirme

Bir yarı tepkime diğer bir yarı tepkimeye eklendiğinde, $E°$ değerleri değil, $\Delta G°$ değerleri toplanmalıdır.

ALIŞTIRMA A: Bazik çözeltide ClO_3^- / Cl^- değişiminin $E°$ değerini Şekil 22-4 ten yararlanarak bulunuz.

ALIŞTIRMA B: Asidik çözeltide ClO_3^- / Cl_2 değişiminin $E°$ değerini Şekil 22-4 ten yararlanarak bulunuz.

▶ KHF_2 deki hidrojen diflorür iyonunda güçlü bir hidrojen bağı vardır. Burada bir H^+, iki F^- arasına yerleşerek, iki florürü birbirine bağlar; $[F—H—F]^-$.

Tepkimenin kimyasal eşitliği aşağıdaki gibidir.

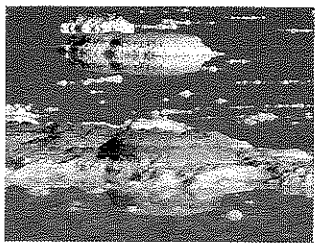
$$2\,HF \xrightarrow[KF \cdot 2\,HF(s)]{\text{elektroliz}} H_2(g) + F_2(g) \qquad (22.1)$$

Bu tepkime aşağıdaki yarı tepkimelerinden oluşur.

Anot: $2\,F^- \longrightarrow F_2(g) + 2\,e^-$

Katot: $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$

Aynı zamanda elektrik fırını da geliştiren Moissan, bu iki buluşu nedeniyle 1906 da Kimya Nobel ödülünü kazanma onuruna erişmiştir. F_2 elementini kimyasal bir tepkimeyle elde etme çabaları uzun süre sonuçsuz kalmıştır. Ancak Moissan'ın elektroliz yöntemini bulmasından yüzyıl sonra 1986 da florun bileşiklerinden kimyasal tepkimeyle eldesi mümkün olmuştur (bakınız Alıştırma 14).



▲ **Ölü Deniz'de tuz oluşumu** Ölü Deniz'deki yüksek tuz derişimi, bu denizi iyi bir brom ve başka kimyasal maddelerin kaynağı haline getirmiştir.

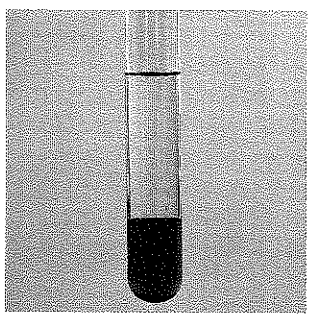
Daha önce bahsedildiği gibi (bakınız sayfa 902), *klor* kimyasal tepkimelerle elde edilebilirse de sanayide NaCl(suda) çözeltisinin elektrolizi ile elde edilir. Elektroliz tepkimesi aşağıdaki gibidir:

$$2\,Cl^-(suda) + 2\,H_2O(s) \xrightarrow{\text{elektroliz}} 2\,OH^-(suda) + H_2(g) + Cl_2(g) \qquad (22.2)$$

Brom yaklaşık 70 ppm Br^- iyonu içeren deniz suyundan ya da iç deniz ve göllerin tuzlu sularından elde edilir. Kenardaki fotoğrafta gösterilen Ölü Deniz'den elde edilmiş deniz suyu iyi bir brom kaynağıdır. pH = 3,5 değerine ayarlanan deniz suyuna ya da tuzlu suya $Cl_2(g)$ gönderilerek, ortamdaki Br^- iyonunun elementel broma (Br_2) yükseltgenmesi sağlanır.

$$Cl_2(g) + 2\,Br^-(suda) \longrightarrow Br_2(s) + 2\,Cl^-(suda) \qquad E^\circ_{hücre} = 0{,}293\ V \qquad (22.3)$$

Açığa çıkan Br_2, deniz suyundan hava akımıyla ya da tuzlu sudan buharla "süpürülerek" alınır. Böylece elde edilen seyreltik brom buharı çeşitli yöntemlerle deriştirilir. Yukarıda verilen tepkime aynı zamanda Br− iyonunun varlığını saptamak için kullanılan yöntemlerden biridir ve kenarda gösterilmiştir.



▲ **Br^-(suda) testi** (22.3) tepkimesini laboratuvarda kalitatif bir test olarak deneyebilirsiniz. Bu tepkimede açığa çıkan Br_2 üsteki sulu tabakadan alttaki organik tabakaya özütlenir. Organik çözücü kloroformdur, $CHCl_3$.

Deniz yosunu gibi bazı deniz bitkileri Cl^- ve Br^- varlığında iyodürü (I^-) seçimli bir şekilde absorplar ve biriktirir. Az miktarda iyot bu tür bileşiklerden elde edilir. I_2, Amerika Birleşik Devletlerinde, Br_2 un eldesine benzer bir yöntemle iç deniz ve göl sularından elde edilir. İyodun bol bulunduğu diğer bir kaynak $NaIO_3$ tir ve Şili'de geniş yataklar halinde bulunur. IO_3^- iyonundaki +5 değerliğin I_2 deki 0 değerliğine indirgenmesi gerektiğinden bu dönüşüm indirgen bir madde gerektirir. Sulu sodyum hidrojen sülfit (sodyum bisülfit) çözeltisi iki basamaklı tepkimenin ilk basamağında indirgen madde olarak kullanılır. İkinci basamakta ise IO_3^- ile I^- tepkimeye girer ve I_2 elde edilir. Tepkimeler aşağıda verilmiştir.

$$IO_3^-(suda) + 3\,HSO_3^-(suda) \longrightarrow I^-(suda) + 3\,SO_4^{2-}(suda) + 3\,H^+(suda) \qquad (22.4)$$

$$5\,I^-(suda) + IO_3^-(suda) + 6\,H^+(suda) \longrightarrow 3\,I_2(k) + 3\,H_2O(s) \qquad (22.5)$$

Halojenler birçok kullanışlı maddenin eldesinde kullanılırlar. Tüm halojenler halojenlenmiş organik bileşiklerin yapılmasında kullanılır. Örneğin, elementel flor, Teflon olarak bilinen ve yaygın bir plastik olan politetrafloretilenin üretimi için kullanılır. Geçmişte flor, soğutucu olarak kullanılan klorflorkarbonların (CFC) (soğutucu) elde edilmesinde kullanılmıştır, ancak ozon tabakasına zarar vermesi nedeniyle CFC üretimi birçok ülkede yasaklanmıştır (bakınız Focus On 22 www.masteringchemistry.com). Şimdilerde ise flor, CFC lara seçenek olarak çevreyle daha dost hidroklorflorkarbonların (HCFC) üretiminde kullanılmaktadır. Florlanmış organik bileşikler kimyasal olarak etkin değildirler. Bu özellikleri nedeniyle bu tür bileşikler etkin kimyasal ortamlarda kullanılırlar. Ayrıca flor, birçok değerli anorganik bileşiğin vazgeçilmez elementlerinden birisidir. Bu bileşiklerden bazıları ve bunların kullanım alanları Çizelge 22.5 te gösterilmiştir.

ÇİZELGE 22.5 Florun Bazı Önemli İnorganik Bileşikleri

Bileşik	Kullanım Alanları
Na_3AlF_6	Aluminyum üretimi
BF_3	Katalizör
CaF_2	Optikle ilgili bileşenler, HF üretimi, metalurjiyle ilgili eritici madde
ClF_3	Florlandırıcı madde, nükleer yakıtların tekrar işlenmesi
HF	F_2, AlF_3, Na_3AlF_6 ve florkarbonların üretimi
LiF	Seramik üretimi, kaynakçılık ve lehimcilik
NaF	Florürlü su, diş koruma, sinek ilacı
SF_6	Yüksek voltajlı elektrikli cihazlarda yalıtkan gaz
SnF_2	Diş macunu üretimi
UF_6	Nükleer reaktörler için uranyum yakıtının üretimi

Elementel klorun, Amerika Birleşik Devletlerindeki yıllık üretimi 1,3 milyon tonun üzerindedir ve üretim bakımından sekizinci sıradadır. Klorun üç temel ticari kullanım alanı vardır. (1) Etilen diklorür (CH_2ClCH_2Cl) ve vinil klorür ($CH_2 = CHCl$, polivinil klorür (PVC) monomeri) gibi klorlanmış organik bileşiklerin üretimi (% 70), (2) kağıt ve tekstil endüstrilerinde ağartıcı olarak, yüzme havuzlarının, şehir sularının ve atık sularının temizlenip dezenfekte edilmesi (%20), (3) klor içeren anorganik bileşiklerin üretimi (% 10).

Brom, brom içeren organik bileşiklerin elde edilmesinde kullanılır. Bunların bazıları yangın söndürücü ve böcek ilacıdır. Diğer yaygın bir kullanım alanı boya ve ilaç sanayisidir. Önemli bir anorganik brom bileşiği AgBr dür ve ışığa duyarlı olduğundan fotoğrafçılıkta kullanılır.

İyot, klordan çok daha az ticari öneme sahiptir. İyot ve bileşikleri katalizör ve antiseptik olarak, tıpta ve fotoğrafla ilgili emülsiyonların (AgI olarak) hazırlanmasında kullanılmaktadır.

◀ HCl ün endüstriyel olarak elde edilme yöntemlerinden birisi organik bileşiklerin halojenlenmesidir. Örneğin, HCl aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibi metanın klorlanması sırasında elde edilebilir:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl.$$

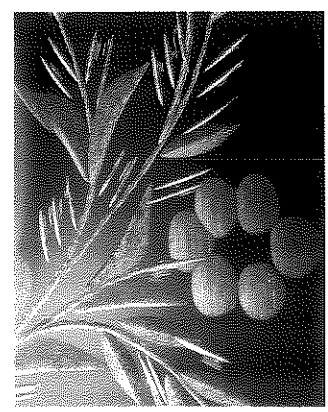
Hidrojen Halojenürler

Bu kitabın başından beri zaman zaman hidrojen halojenürlerle karşılaştık. Hidrojen halojenürlerin sulu çözeltilerine *hidrohalik asitler* denir. Hidroflorik asit dışında diğer hidrohalik asitlerin hepsi kuvvetli asitlerdir. HF(suda) ün neden zayıf asit olduğu sayfa 728 de tartışılmıştı.

HF ün iyi bilinen bir özelliği, kenarda gösterildiği gibi camı aşındırma (ve sonunda çözme) yeteneğine sahip olmasıdır. Bu tepkimede cam, silisyum dioksit, SiO_2, olarak düşünülebilir.

$$SiO_2(k) + 4\,HF(suda) \longrightarrow 2\,H_2O(s) + SiF_4(g) \qquad (22.6)$$

Yukarıdaki tepkimesinden dolayı HF cam kaplarda değil, Teflon ya da polietilenle kaplanmış özel kaplarda saklanır.



▲ Hidroflorik asitle aşındırılmış cam.

Hidrojen florür genellikle Kesim 21−2 de anlatılan yöntemle elde edilir. Bir halojenür tuzu (florit gibi, CaF_2), derişik H_2SO_4(suda) gibi uçucu olmayan bir asitle ısıtıldığı zaman, bir sülfat tuzu ile uçucu hidrojen halojenür oluşur.

$$CaF_2(k) + H_2SO_4(\text{der. suda}) \xrightarrow{\Delta} CaSO_4(k) + 2\,HF(g) \qquad (22.7)$$

Bu yöntemle HCl(g) de elde edilebilirken, HBr(g) ve HI(g) elde edilemez. Bunun nedeni, derişik H_2SO_4(suda) in Br^- ü elementel broma (Br_2) ve I^- ü elementel iyoda (I_2) yükseltgenmesidir. Örneğin, NaBr(k) ile derişik H_2SO_4(suda) tepkimesi Br_2(g) oluşturur, ancak HBr oluşturmaz.

$$2\,NaBr(k) + 2\,H_2SO_4(\text{der. suda}) \xrightarrow{\Delta} Na_2SO_4(k) + 2\,H_2O(s) + Br_2(g) + SO_2(g) \qquad (22.8)$$

ÇİZELGE 22.6 298 K de Hidrojen Halojenürlerin Oluşum Serbest Enerjileri

	ΔG°_{ol}, kJ mol^{-1}
HF(g)	−273,2
HCl(g)	−95,30
HBr(g)	−53,45
HI(g)	+1,70

Bu güçlüğü, fosforik asit, H_3PO_4, gibi yükseltgen özellik taşımayan ve uçucu olmayan bir asit kullanarak giderebiliriz. Ayrıca, bütün hidrojen halojenürler, aşağıda gösterildiği gibi elementlerin doğrudan birleştirilmesiyle elde edilebilirler.

$$H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow 2\,HX(g) \qquad \textbf{(22.9)}$$

$H_2(g)$ ile $F_2(g)$ un verdiği tepkime çok hızlıdır ve bazı koşullarda patlayarak oluşur. Ayrıca $H_2(g)$ ile $Cl_2(g)$ un verdiği tepkime de ışıkta (fotokimyasal olarak başlatılmış) hızlı bir şekilde (patlayarak) yürür. Bununla birlikte, önemli miktarda HCl ticari olarak bu şekilde elde edilir. Br_2 ve I_2 un H_2 ile verdiği tepkimeler yavaştır ve bir katalizör gerektirir.

Çizelge 22.6 daki verilerden anlaşılacağı gibi HF(g), HCl(g) ve HBr(g) ün standart oluşum serbest enerjilerinin büyük ve negatif olması bize (22.9) tepkimesinin tersinin olmayacağını gösterir. Diğer taraftan HI(g) ün ΔG°_{ol} değeri küçük ve pozitiftir. Bu durum oda sıcaklığında bile HI(g) ün elementlerine bir dereceye kadar ayrışacağını belirtir. Ancak, eşik enerjisi büyük olduğundan, ayrışma tepkimesi bir katalizör kullanılmaması durumunda oldukça yavaş yürür. Sonuç olarak, HI(g) oda sıcaklığında kararlı bir bileşiktir.

ÖRNEK 22–2 Oluşum Serbest Enerjilerini Kullanarak Bir Ayrışma Tepkimesinin K_p Değerinin Bulunması

298 K de HI(g) ün elementlerine ayrıştığı tepkimenin K_p değeri nedir?

Analiz

HI(g) ün elementlerine ayrışma tepkimesi, oluşma tepkimesinin tersidir ve ayrışma tepkimesinin ΔG° değeri, Çizelge 22.6 da HI(g) için verilmiş ΔG°_{ol} değerinin negatif işaretlisidir. Ayrışma tepkimesinin K değeri, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ eşitliği kullanılarak bulunabilir.

Çözüm

Ayrışma tepkimesi ve ΔG° değeri aşağıdaki gibidir:

$$HI(g) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(k) \qquad \Delta G^\circ = -1{,}70\ kJ \qquad \textbf{(22.10)}$$

Şimdi $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ bağıntısını kullanabiliriz.

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(-1{,}70 \times 10^3\ J\ mol^{-1})}{8{,}3145\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 298\ K} = 0{,}686$$

$$K_p = e^{0{,}686} = 1{,}99$$

Değerlendirme

Ayrışma tepkimesi için ΔG° değeri sıfırdan küçük olduğundan, K değeri 1 den büyük olarak bulunmuştur. $\Delta G^\circ = 0$ olduğunda K değeri 1 e eşittir. ΔG° değeri küçük negatif değerlere sahip ise K değeri 1 den çok az büyüktür ve tepkime çok az ileri yönlüdür.

ALIŞTIRMA A: 298 K de HF(g) ün elementlerine ayrıştığı tepkimenin K_p değeri nedir? Çizelge 22.6 daki verileri kullanınız.

ALIŞTIRMA B: Çizelge 22.6 daki verileri kullanarak, K_p değerini ve 298 K de HCl(g) ün elementlerine ayrışma yüzdesini bulunuz.

Halojenlerin Oksiasitleri ve Oksianyonları

En elektronegatif element olan flor, bileşiklerinde –1 yükseltgenme basamağına sahiptir. Diğer halojenler, oksijen gibi daha elektronegatif bir elemente bağlandığı zaman, birkaç pozitif yükseltgenme basamağından (+1, +3, +5 ve +7) herhangi birine sahip olabilir. Şekil 22–4 te klorun elektrot potansiyeli diyagramında gösterilen bu farklı yükseltgenme basamaklarına, Çizelge 22.7 de verilen oksiasit listesinde tekrar vurgu yapılmıştır. Bu oksiasitle-

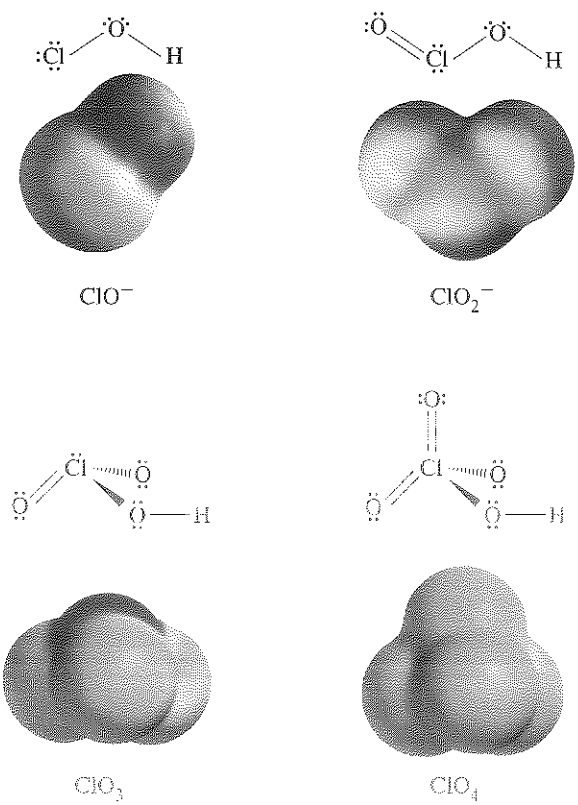
ÇİZELGE 22.7 Halojenlerin Oksiasitleri[a]

Halojenin Yükseltgenme Basamağı	Klor	Brom	İyot
+1	$HOCl$	$HOBr$	HOI
+3	$HClO_2$	—	—
+5	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
+7	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4; H_5IO_6

[a]Bütün bu asitlerde H atomları merkez halojen atomuna değil O atomlarına bağlanır. Daha doğru bir gösterme şekli şöyledir: $HOClO$ ($HClO_2$ yerine), $HOClO_2$ ($HClO_3$ yerine) ve böyle devam eder.

rinin bir kısmının yapısı Şekil 22–5 te verilmiştir. Klor, oksiasitlerin tam bir serisini oluşturduğu halde brom ve iyot oluşturmaz. Saf olarak yalnızca bir kaç oksiasit ($HClO_4$, HIO_3, HIO_4, H_5IO_6) elde edilebilir. Geri kalanı ancak sulu çözeltide kararlı halde bulunur.

Oksiasitlerin (ve karşılık gelen oksianyonların) şekilleri klor atomu etrafındaki elektron çiftlerinin dörtyüzlü dizilişine dayanır. Asitlerin yapıları ve elektrostatik potansiyel haritaları Şekil 22–5 te gösterilmektedir. Şekil 22–5 te iki şey vurgulamaya değerdir. İlk olarak, $HClO_3$ ve $HClO_4$ ün yapılarında, çizgi işaretleri ile gösterilen bağlar ikili bağlardır. Yaklaşık 141 pm uzunluğundaki klor–oksijen ikili bağları, yaklaşık 164 pm uzunluğundaki Cl–O tek bağından daha kısadır. İkinci olarak, elektrostatik potansiyel haritalarının gösterdiği gibi, oksijen atomlarının sayısı arttıkça, anyonlar üzerindeki negatif yük artan bir şekilde delokalize olur. OCl^- de, kırmızı ile gösterilen oksijen atomu, negatif yükün büyük oranda oksijen atomu üzerinde olduğuna işaret etmektedir. Diğer anyonlarda, sarı veya yeşil ile gösterilen oksijen atomları, daha az negatif yüke işaret etmektedir. (Elektrostatik potansiyel haritalarında kullanılan renk şeması açıklaması için Şekil 10–5 e bakınız.)



◀ ŞEKİL 22-5

Klorun oksiasitlerinin yapıları ve ilgili anyonların elektrostatik potansiyel haritaları

$HClO_3$ ve $HClO_4$ için gösterilen şekillerde kesikli kama çizgiler sayfa düzleminin arkasında kalan ikili bağları simgelemektedir.

Genel olarak, yük ne kadar delokalize ise, anyonun sulu çözeltisi o kadar kararlıdır ve Brønsted–Lowry bazı olarak bir o kadar zayıftır. ClO_4^- anyonunda yük en iyi dağıldığı için ClO_4^- bazı en zayıftır; ancak konjuge asidi olan $HClO_4$ en kuvvetli asittir.

▶ Asla çamaşır suyunu amonyak ile karıştırmayınız. Açığa çıkan klor gazı çok zehirlidir.

Laboratuvarlarda kolayca hazırlanabilen sulu klor çözeltisi (klorlu su) yükseltgen bir maddedir. Çözeltide Cl_2(suda) değerlik yarılmasıyla HOCl(suda) ve HCl(suda) e ayrışır.

$$\begin{aligned}
&\textit{İndirgenme:} && Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(suda)\\
&\textit{Yükseltgenme:} && Cl_2(g) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow 2\,HOCl(suda) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^-\\
&\textit{Net:} && Cl_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow HOCl(suda) + H^+(suda) + Cl^-(suda) \qquad (22.11)
\end{aligned}$$

$$E^\circ = E^\circ_{Cl_2/Cl^-} - E^\circ_{HOCl/Cl_2} = 1{,}358\ V - 1{,}611\ V = -0{,}253\ V$$
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = 48{,}8\ kJ$$

UNUTMAYINIZ

E_{Cl_2/Cl^-} pH'ya bağlı olmadığı halde E_{HOCl/Cl_2} ve E_{OCl^-/Cl_2} pH'ya bağlıdır. pH artıkça bunlar küçülür, $E_{hücre}$ artar ve ΔG daha az pozitif olur, sonunda negatif olur. Le Châtelier ilkesine göre, $[H^+]$ küçüldükçe (yani $[OH^-]$ büyüdükçe), değerlik yarılması tepkimesi yeğlenir.

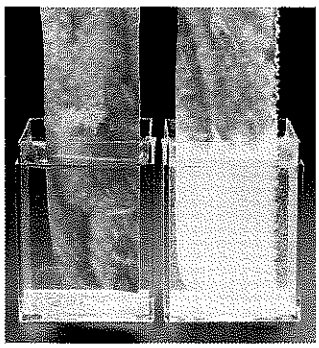
Tüm tepkenler ve ürünler standart halde bulunduğunda, Cl_2 un sudaki değerlik yarılması (disproporsinasyonu) istemli olmamasına karşın, E° ve ΔG° verilerinden görüleceği gibi, kuvvetli asidik olmayan çözeltilerde tepkime az da olsa oluşur.

Bunun tersine, bazik çözeltide standart koşullarda bu tepkime ΔG° değeri negatif olduğu için istemlidir ve aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşir

$$\begin{aligned}
&\textit{İndirgenme:} && Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(suda)\\
&\textit{Yükseltgenme:} && Cl_2(g) + 4\,OH^-(suda) \longrightarrow 2\,OCl^-(suda) + 2\,H_2O(s) + 2\,e^-\\
&\textit{Net:} && Cl_2(g) + 2\,OH^-(suda) \longrightarrow OCl^-(suda) + Cl^-(suda) + H_2O(s) \qquad (22.12)
\end{aligned}$$

$$E^\circ = E^\circ_{Cl_2/Cl^-} - E^\circ_{OCl/Cl_2} = 1{,}358\ V - 0{,}421\ V = 0{,}937\ V$$
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -181\ kJ$$

HOCl(suda), suyun dezenfekte edilmesinde kullanılan etkin bir antiseptiktir. Evlerde yaygın olarak kullanılan ağartıcılar *hipoklorit* tuzlarının sulu çözeltileridir ve bu tuzlardan en çok bilineni NaOCl(suda) dır. NaOCl(suda) nın ağartıcı etkisi kenardaki fotoğrafta verilmiştir. (22.12) tepkimesi ile Ca(OCl)Cl gibi, hem OCl^- hem de Cl^- iyonları içeren katı bir tuz olan ağartıcıların oluşturulması açıklanmıştır. Ca(OCl)Cl ün sulu çözeltisi, $Ca(OH)_2$(suda) ve Cl_2 nin tepkimeye girmesi ile oluşur.



▲ Hipoklorit iyonu ile ağartma
Her iki bez şerit domates salçasıyla iyice boyanır. Saf suyun (sol) lekeyi uzaklaştırma yeteneği azdır. NaOCl (sağ) salçanın renkli bileşenlerini hızlı bir şeklide renksiz ürünlere yükseltgeyerek ağartır.

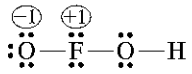
$$Ca(OH)_2(suda) + Cl_2(g) \longrightarrow Ca(OCl)Cl(suda) + H_2O(s)$$

Katı Ca(OCl)Cl suyun buharlaştırılması ile elde edilir.

22-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Florun oksiasitleri olabilir mi?

Florun, HFO_2 (HOFO) şeklinde bir oksiasitinin olduğunu varsayarsak; merkezdeki F atomunda *pozitif* bir formal yük bulunacaktır.



Bu sonuç, bütün elementlerin en elektronegatifi olan flor için beklenen bir durum değildir. Daha fazla O atomu olan oksiasitlerde, F daha pozitif formal yüke sahip olacaktır. Flor, formal yükü olmayan HOF, H—O—F: oksiasitini oluşturabilirse de bu oksiasit sadece katı ve sıvı hallerde bulunur. Sulu ortamda HOF oksiasiti, HF, H_2O_2 ve O_2(g) e parçalanır.

Klor dioksit, ClO_2, kağıt ve iplikler için önemli bir ağartıcıdır. Sulu çözeltilerinde peroksit iyonuyla indirgendiğinde *klorit* tuzları oluşur.

$$2ClO_2(g) + O_2^{2-}(suda) \longrightarrow 2\ ClO_2^-(suda) + O_2(g) \qquad (22.13)$$

Sodyum klorit, tekstiller için ağartıcı olarak kullanılır.

ClO_3^- iyonu içeren sıcak baz çözeltilerinden Cl_2 gazı geçirildiği zaman *klorat* tuzları oluşur. (Soğuk baz çözeltilerinde hipokloritler oluşur. (22.12) tepkimesini hatırlayınız).

$$3\ Cl_2(g) + 6\ OH^-(suda) \longrightarrow 5\ Cl^-(suda) + ClO_3^-(suda) + 3\ H_2O(s) \qquad (22.14)$$

Kloratlar iyi birer yükseltgendirler. Ayrıca katı kloratlar O_2 gazı oluşturarak bozunduklarından, kibrit ve havai fişek yapımında kullanılırlar. Laboratuvarda $O_2(g)$ elde etmek için $KClO_3(k)$ bileşiği $MnO_2(k)$ katalizörlüğünde ısıtılır.

$$2\ KClO_3(k) \xrightarrow[MnO_2]{\Delta} 2\ KCl(k) + 3\ O_2(g) \qquad (22.15)$$

Benzer bir tepkime uçaklarda ve denizaltılarda, acil oksijen ihtiyacını karşılamak için kullanılır.

Perklorat tuzları, başlıca klorat çözeltilerinin elektroliziyle elde edilir. ClO_3^- ın bir Pt anotda yükseltgenmesi aşağıdaki yarı tepkimeye göre gerçekleşir.

$$ClO_3^-(suda) + H_2O(s) \longrightarrow ClO_4^-(suda) + 2\ H^+(suda) + 2\ e^- \quad E° = -1{,}189V \qquad (22.16)$$

Diğer oksiasitler ile karşılaştırıldığında perkloratların tuzları oldukça kararlıdır. Örneğin, klorun +7 den daha fazla yükseltgenme basamağı olmadığından, perkloratlar bozunmazlar. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda ya da kolayca yükseltgenebilen bir bileşik beraberinde, perklorat tuzları patlayarak tepkimeye girebilirler. Bunun için perklorat tuzları kullanılırken dikkat edilmelidir. Amonyum perklorat ve aluminyum tozu karışımları uzay mekikleri gibi bazı roketlerde katı yakıt olarak kullanılırlar. Amonyum perkloratın kullanılması çok tehlikelidir. Çünkü bir yükseltgen olan ClO_4^- bir indirgen olan NH_4^+ üzerine etki ederek patlayıcı bir tepkime oluşturabilir.

◀ 1988 de Henderson'da (Nevada), roket yakıtı üretim tesislerinde amonyum perkloratın tahrip edici bir patlaması gerçekleşti.

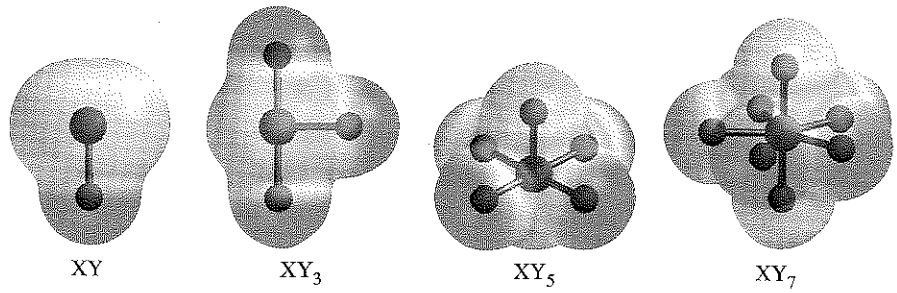
Halojenler Arası Bileşikler

Halojenler arası bileşiklerde X ve Y farklı iki halojeni gösterir. Halojenler arası bileşikler için genel formüller XY, XY_3, XY_5 ya da XY_7 gibidir ve diğer halojenler arası bileşikler çok atomlu moleküllerdir. Yaygın olarak bilinen halojenler arası bileşiklerin bazıları Çizelge 22.8 de verilmiştir. Halojenler arası bileşiklerin molekül yapılarında, hacmi daha büyük ve elektronegatifliği daha küçük olan halojeni merkez atomu, daha küçük halojen atomları ise uç atomlar olarak gösterilir. Halojenler arası bileşiklerin molekül geometrileri VSEPR kuramının öngördükleriyle gayet iyi uyuşur. Şekil 22–6 da, önceden ele almadığımız bir tür olan IF_x (x =1, 3, 5, 7) de dahil, örnek bazı yapılar gösterilmiştir. IF_7 molekülü, bir beşgen bipiramit yapı oluşturmak için merkez atom etrafında dağılmış *yedi* elektron çiftli bir yapıya sahiptir. Halojenler arası bileşiklerin çoğu çok etkindir. Örneğin, ClF_3 ve BrF_3, su, organik

ÇİZELGE 22.8 Bazı Halojenler Arası Bileşikler

XY	XY_3	XY_5	XY_7
ClF(g)[a]	ClF_3(g)	ClF_5(g)	
BrF(g)	BrF_3(s)	BrF_5(s)	
BrCl(g)	IF_3(k)	IF_5(s)	IF_7(g)
ICl(k)	ICl_3(k)		
IBr(k)			

[a] 25 °C ve 1 atm deki fiziksel hali, - 28 °C üzerinde bozunan IF_3 hariç.



▲ ŞEKİL 22-6
İyot ve florun bazı halojenler arası bileşiklerinin yapıları ve elektrostatik potansiyel haritaları

maddeler ve bazı anorganik maddelerle çok hızlı tepkime verirler. Bu iki triflorür, florlanmış bileşiklerin elde edilmesinde kullanılır. Örneğin, ClF_3 bileşiği U(k) nı UF6(g) na dönüştürür ve böylece gaz difüzyonu ile uranyum izotoplarının ayrılmasında kullanılır.

$$U(k) + 3\ ClF_3(g) \longrightarrow UF_6(s) + 3\ ClF(g)$$

ICl, organik kimyada iyotlayıcı bir madde olarak kullanılır.

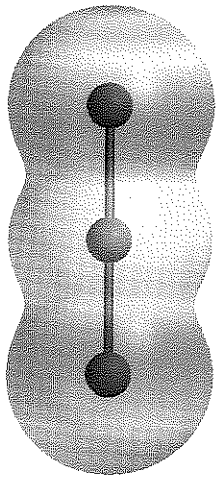
Polihalojenür İyonları

Triiyodür iyonu (I_3^-), **polihalojenür iyonları** denen iyonlar grubundan biri olup, bir halojenür iyonunun bir halojen molekülü ile verdiği tepkime sonucu oluşur. Bu tepkimede halojenür iyonu olan I^- bir Lewis–bazı (elektron–çifti vericisi) olarak, molekül ise bir Lewis–asiti (elektron–çifti alıcısı) olarak etki eder.



(22.17)

I_3^- iyonunun yapısı Şekil 22–7 de verilmiştir. Antiseptik olarak kullanılan ve bilinen iyot çözeltileri, çoğu kez triyodür iyonu içerirler. Ayrıca triyodür çözeltileri analitik kimya alanında da yaygın olarak kullanılır.



▲ ŞEKİL 22-7
I_3^- iyonunun yapısı
I_3^- ye ait elektrostatik potansiyel haritasında merkezdeki iyot atomu çevresindeki 3 ortaklanmamış elektron çiftinin bu atom üzerinde negatif yük oluşturduğuna dikkat ediniz.

22-2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

ICl_2^+ ve ICl_2^- bileşiklerinin şekillerinin aynı olmasını bekler misiniz? Açıklayınız.

22-4 Grup 16: Oksijen Grubu

Grup 16 elementleri arasında, oksijen ve kükürdün davranışları, bunların kesin olarak ametal olduklarını gösterir, ancak daha ağır elementler bazı metalik özelliklere sahiptir.

Özellikleri

Tek başına elektron yapılarına bakarak, oksijen ve kükürdün benzer olmalarını bekleriz. Her iki element de etkin metallerle iyonik bileşikler yapar ve H_2S; H_2O, CS_2; CO_2, SCl_2; OCl_2 gibi benzer kovalent bileşikler oluştururlar.

Buna karşın, oksijen ve kükürt bileşikleri arasında önemli farklar vardır. Örneğin, H_2O, böyle düşük molekül kütleli (18 akb) bir bileşik için oldukça yüksek bir kaynama noktasına (100 °C) sahip olduğu halde, H_2S (34 akb) ün kaynama noktası daha düşüktür (−61 °C). Davranıştaki bu fark, H_2O da yaygın hidrojen bağları oluştuğu halde, H_2S de bu tür bağların oluşmaması gerçeğiyle açıklanabilir (bakınız sayfa 503). Kükürt ve oksijenin bir çok özelliği Çizelge 22.9 da karşılaştırılmıştır. Aralarındaki farklar, genel olarak oksijen atomunun şu karakteristik özelliklerine bağlanabilir: (1) küçük ha-

ÇİZELGE 22.9 Oksijen ve Kükürdün Bazı Özelliklerinin Karşılaştırılması

Oksijen	Kükürt
298 K ve 1 atm de $O_2(g)$	298 K ve 1 atm de $S_8(k)$
İki allotrop, $O_2(g)$ ve $O_3(g)$	İki katı kristal şekli, sıvı ve gaz fazlarında birçok farklı molekül türleri.
Olası yükseltgenme basamakları: –2, –1, 0 (–1/2 O_2^- de)	Olası yükseltgenme basamakları: –2 ve +6 arasındaki bütün değerler.
$O_2(g)$ ve $O_3(g)$ çok iyi yükseltgenlerdir.	$S_8(k)$ zayıf bir yükseltgendir.
Metallerle çoğu iyonik olan oksitler oluşturur.	Etkin metallerin çoğuyla iyonik sülfürler oluşturur. Ancak birçok metal sülfür kısmi kovalent karaktere sahiptir.
O^{2-}, suda OH^- oluşturarak tam hidroliz olur.	S^{2-} suda kuvvetli bir şekilde hidroliz olarak HS^- ve OH^- oluşturur.
O, kimyasal bir yapı içinde çoğu kez merkez atomu değildir ve kendisine 4 atomdan fazla atom bağlanamaz; oksijen atomuna daha çok iki (H_2O da olduğu gibi) ya da üç atom (H_3O^+ de olduğu gibi) bağlanabilir.	Birçok kimyasal yapıda S merkez atomudur. S atomunun etrafına kolayca 6 atoma kadar atom yerleşebilir. (örneğin SO_3,SO_4^{2-},SF_6)
H_2O_2 ve O_3 da olduğu gibi sadece iki veya üç atomlu zincirler oluşturabilir. O—O bağı içeren bileşikler kolayca bozunurlar.	H_2S_n, Na_2S_n, $H_2S_nO_6$ de olduğu gibi zincir başına altıya kadar S atomu içeren moleküller oluşturabilir.
CO_2 bileşiğini oluşturur, bu da NaOH(suda) ile etkileşince Na_2CO_3(suda) meydana gelir.	CS_2 bileşiğini oluşturur, bu da NaOH(suda) ile etkileşince Na_2CS_3(suda) meydana gelir.
298 K ve 1 atm de sıvı olan, kuvvetli hidrojen bağı içeren, dipol momenti büyük, iyonik bileşikleri çok iyi çözen, hidratlar ve sulu kompleksler verebilen ve çok zor yükseltgenebilen H_2O bileşiğini oluturur.	298 K ve 1 atm de zehirli bir gaz olan, moleküller arası H bağları bulunmayan, dipol momenti küçük, zayıf bir çözücü olan, kompleks oluşturmayan ve kolayca yükseltgenen H_2S bileşiğini oluşturur.

cim, (2) yüksek elektronegatiflik ve (3) Lewis yapılarında genişletilmiş bir değerlik kabuğunun kullanılamaması.

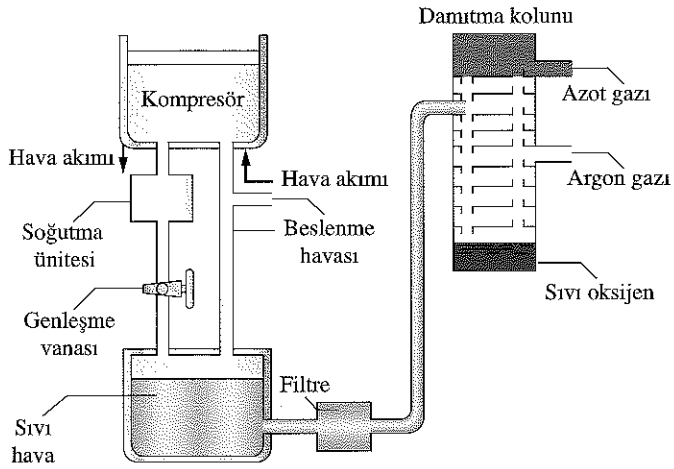
Çizelge 22.9 da görüldüğü gibi oksijen –2, –1 ve 0 yükseltgenme basamaklarına sahip olabilir. Diğer taraftan kükürt, tetratiyonat iyonundaki, $S_4O_6^{-2}$, +2,5 gibi bazı "karışık" yükseltgenme basamakları dahil, –2 den +6 ya kadar bütün yükseltgenme basamaklarını alabilir.

Bulunuş, Üretim ve Kullanım Alanları

Oksijen, kütlece % 45,5 oranıyla yerkabuğunda en çok bulunan elementtir. Ayrıca kütlece yaklaşık % 90 oranıyla deniz suyunda da en çok bulunan elementtir. Atmosferde ise kütlece % 23,15 ve hacimce % 21,04 oranıyla azottan sonra ikinci sıradadır. Oksijen, oksijen içeren bileşiklerin parçalanması ve suyun elektrolizi ile belli miktarlarda elde edilirse de, ticari olarak elde edilme şekli aynı zamanda azot, argon, ve diğer asal gazların da açığa çıktığı sıvı havanın ayrımsal damıtılmasıdır. Bu işlem Şekil 22–8 ile açıklanan fiziksel değişiklikleri içerir.

Oksijen, Birleşik Devletlerde yıllık üretimi en fazla olan kimyasallardandır. Oksijen gazının kullanım alanları Çizelge 22–10 ile verilmiştir. Ticari uygunluğuna istinaden, O_2 yaygın olarak laboratuvar ortamında üretilmemektedir. Denizaltılarda, uzay mekiklerinde ve acil durum solunum cihazlarında oksijen az miktarda da olsa katılardan elde edilmektedir. Potasyum süper oksitin CO_2 ile tepkimesi bu amaç için iyi bir örnektir. Aşağıdaki tepkimede de görülebileceği gibi KO_2, O_2 oluşurken CO_2 yi karbonat halinde tutmaktadır.

$$4\,KO_2(k) + 2\,CO_2(g) \longrightarrow 2\,K_2CO_3(k) + 3\,O_2(g)$$



▶ ŞEKİL 22-9
Sıvı havanın ayrımsal damıtılması-basitleştirilmiş bir gösterim
Temiz hava soğutulmuş bir tanka alınır. Daha sonra soğuk hava bir püskürtücü vasıtası ile sıvılaşana kadar soğutulmaya devam edilir. Sıvı hava katı karbon dioksit ve hidrokarbon kalıntılarından arındırmak amacı ile filtreden geçirilir ve damıtılır. Sıvı hava en uçucu bileşeni olan azotun gaz fazında geçtiği bir kolondan gelir. Kolonun ortasında gaz halindeki argon uzaklaştırılır. Sıvı oksijen, en az uçucu olan bu bileşen, en altta toplanır. Azot, argon ve azotun kaynama noktaları sırası ile; 77,4, 87,5 ,ve 90,2 K dir.

ÇİZELGE 22.10 Oksijen Gazının Kullanım Alanları

Demir çelik üretimi
Diğer metallerin üretimi (kesim ve lehim)
Kimyasal üretimi ve diğer yükseltgenme süreçleri
Suyun işlenmesi
Roket yakıtlarında yükseltgen
Tıbbi amaçlar
Petrol rafinerisi

22-3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Platin elektrot kullanılarak gerçekleştirilen elektroliz işleminde eş zamanlı olarak oksijen ve hidrojen gazı elde etmek için aşağıda verilen bileşiklerden hangisinin sulu çözeltisi kullanılmalıdır? H_2SO_4(suda), $CuSO_4$(suda), NaOH(suda), KNO_3(suda), NaI(suda). Açıklayınız.

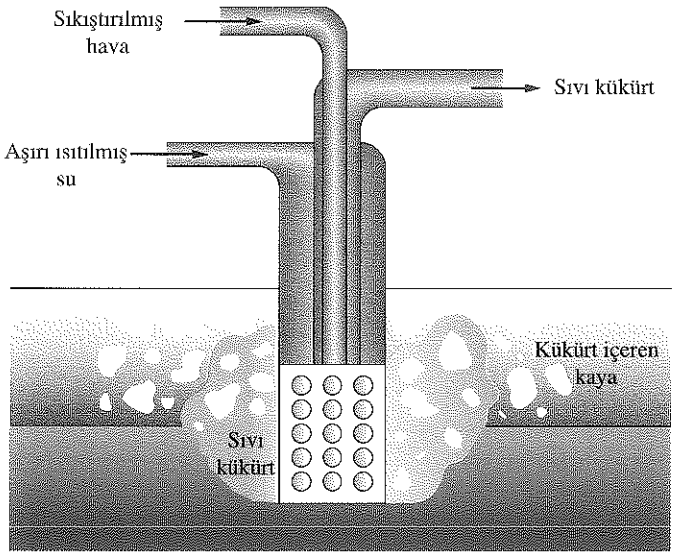


▲ Katı kükürdün geniş çapta üretilmesi Frasch yöntemi ile elde edilen sıvı kükürdün katılaştırılması ile gerçekleştirilir.

Kükürt Kükürt, kütlece % 0,0384 oranıyla yerkabuğunda bulunma bakımından onaltıncı sırada yer alır. Kükürt, doğada elementel kükürt, sülfür ve sülfat mineralleri şeklinde, doğal gazda H_2S, petrol ve kömürde ise organokükürt bileşikleri olarak bulunur. Kükürt **Frasch yöntemi** adı verilen ve Şekil 22–9 da gösterilen yöntemle elde edilir. Bu işlemde, aşırı ısıtılmış su (yaklaşık 160 °C ve 16 atm) yeraltı kükürt yatağına indirilmiş olan ve içiçe geçmiş üç borudan oluşan sistemdeki en dıştaki boru ile ikinci boru aralığından pompalanır. Bu sırada kükürt eriyerek bir sıvı göl oluşturur. Sonra en içteki borudan aşağı doğru sıcak hava (20–25 atm de) basılır ve sıvı kükürt su karışımı aynı boru sistemiyle yukarı çıkarılır. Kenardaki şekilde de gösterildiği gibi, karışımdan suyun buharlaştırılması katı kükürt oluşturur.

Frasch yöntemi bir zamanlar elementel kükürt eldesinin ana kaynağı olduğu halde günümüzde durum farklıdır. Bu değişikliğin nedeni endüstriyel çalışmalardan çevreye yayılan kükürdün kontrol edilme gereksiniminden kaynaklanır. H_2S, petrol ve doğal gazın bir safsızlığıdır. H_2S yakıttan uzaklaştırıldıktan sonra, iki basamaklı bir işlemle elementel kükürde indirgenir. H_2S gaz akımı iki kısma ayrılır ve bir kısmı (gaz akımının yaklaşık üçte biri) yakılarak SO_2 e dönüştürülür. Sonra bu iki gaz akımı, 200–300 °C deki katalitik bir dönüştürücüde (konvertör) yeniden karıştırılarak aşağıdaki tepkime oluşturulur.

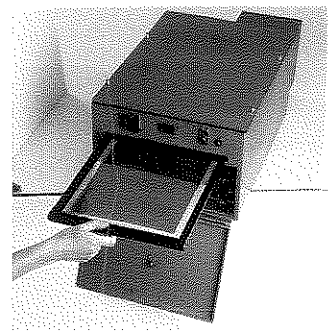
$$2\,H_2S\,(g) + SO_2\,(g) \longrightarrow 3\,S\,(g) + 2\,H_2O\,(g) \qquad \textbf{(22.18)}$$



◀ ŞEKİL 22-9
Frasch Yöntemi
Kükürt aşırı ısıtılmış su ile eritilir ve basınçla yeryüzüne çıkarılır.

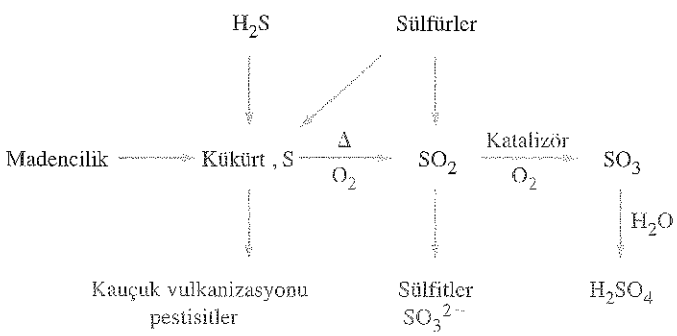
Üretilen bütün kükürdün yaklaşık %90 ı, $SO_2(g)$ oluşturmak için yakılır ve elde edilen $SO_2(g)$ ın çoğu sülfürik aside, H_2SO_4, dönüştürülür. Kükürdün H_2SO_4'e dönüşümü Şekil 22–10 da tanımlanan bir kaç olasılık içerir. Elementel kükürdün de birkaç kullanım alanı vardır. Bunlardan biri kauçuğun vulkanize edilmesi (sayfa 1251) ve diğeri de, örneğin üzüm asmalarında küllenme hastalığına karşı, bir fungisit (küf öldürücü) olarak kullanılmasıdır.

Selen ve Tellür Selen ve tellürün özellikleri kükürdün özelliklerine benzerse de daha çok metalik özelliklere sahiptirler. Örneğin, kükürt elektriksel olarak yalıtkan olduğu halde selen ve tellür yarı iletkendir. Selen ve tellür bakırın elektrolizle saflaştırılması sırasında çöken anot çamurunda olduğu gibi, çoğu kez metalurjik süreçlerin yan ürünleri olarak elde edilirler (sayfa 901). Tellür bileşikleri çok kullanılmadığı halde selen, doğrultmaçların (alternatif akımı doğru akıma çevirmek için kullanılan düzenekler) yapılmasında kullanılır. Se ve Te ün her ikisi de alaşımların hazırlanmasında bazı kullanım alanlarına sahip olup, bileşikleri cama istenen rengi vermek için katkı maddesi olarak kullanılır.



▲ Bir fotokopi cihazında selen ile kaplı ve ışığa karşı duyarlı bir kısım.

Selen *fotoiletken* özelliğe sahiptir. Yani, selenin elektrik iletkenliği ışıkta artar. Bu özelliği nedeniyle kameralardaki fotosellerde kullanılır. Çağdaş fotokopi makinalarında ışığa karşı duyarlı element, aluminyum üzerine kaplanmış ince bir Se film tabakasıdır. Kopya edilecek şeklin açık ve koyu alanları ışık–duyarlı elementin üzerine dağılmış elektrostatik bir yüke dönüştürülür. Kuru, siyah bir toz (toner) ışık–duyarlı elementin elektrikle yüklenmiş kısımlarını kaplar ve bu şekil bir kağıt tabakasına aktarılır. Bundan sonra kuru toz, kağıda uygulanır. Son basamakta, ışık–duyarlı element üzerindeki elektrostatik yük, bundan sonraki devire hazırlanmak için, nötürleştirilir.



◀ ŞEKİL 22-10
Kükürt ve oksitlerinin kaynakları ve kullanım alanları

Polonyum Polonyum, çok nadir bulunan radyoaktif bir metaldir ve elementel olarak sadece basit kübik yapıda kristaller halinde bulunurlar. Çok nadir bulunmasından dolayı pratikte kullanım alanı sınırlıdır. Polonyumun ünlü olmasının nedeni, 1898 de Marie Curie ve kocası Pierre tarafından uranyum madeninden elde edilen ilk yeni radyoaktif element olmasıdır. Madam Curie bu elemente ülkesi olan Polonya'nın adını vermiştir.

Oksjenin Allotropisi: Ozon

Bölüm 3 te gördüğümüz gibi allotropi, bir elementin iki ya da daha fazla farklı molekül yapısına sahip olması durumudur. O_2 nin allotropu, ozondur, O_3. Normalde, atmosferde bulunan ozon miktarı düşük rakımlarda yaklaşık 0,04 ppm gibi bir miktar ile sınırlıdır. Ancak, sayfa 635 te açıklanan dumanlı sis oluştuğunda miktarı artabilir. 0,12 ppm e ulaşan ozon miktarı sağlıksız olarak kabul edilir.

Aşağıdaki tepkime $O_2(g)$ den $O_3(g)$ elde edilmesini açıklamaktadır. Tepkime oldukça endotermiktir ve düşük basınçlarda çok az meydana gelir.

$$3\,O_2\,(g) \longrightarrow 2\,O_3\,(g) \qquad \Delta H^\circ = +\,285\ \text{kJ}$$

Bu tepkime elektrik arkları gibi yüksek enerji ortamlarında gerçekleşir. Elektrikli cihazlar çalışırken ya da kserografik kopyalama makinelerinde hissedeceğiniz keskin koku muhtemelen O_3 tür. Laboratuvarda ozon eldesinin başlıca yöntemi, oksijen gazından elektrik akımı (yüksek enerjili elektronlar) geçirilmesidir. Çünkü ozon kararsız olup tekrar oksijen gazına bozunur ve genellikle kullanım sırasında üretilir.

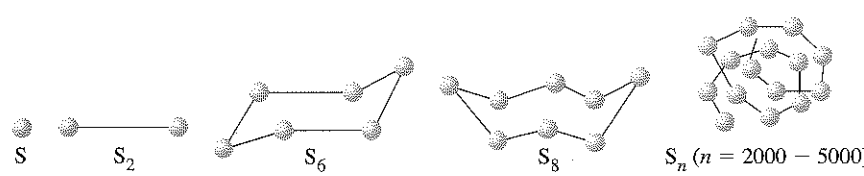
Ozon çok iyi bir yükseltgendir. Ozonun yükseltgen özelliğine sadece birkaç madde üstün gelebilir. (bunlardan ikisi F_2 ve OF_2 dir). Aşağıdaki indirgenme potansiyelleri, asidik çözeltide ozonun oksijenden daha kuvvetli bir yükseltgen olduğunu, ancak F_2 ya da OF_2 kadar kuvvetli olamadığını göstermektedir.

Yarı tepkime	E°
$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(suda)$	+2,87 V
$OF_2(g) + 2\,H^+(suda) + 4\,e^- \longrightarrow H_2O(s) + 2\,F^-(suda)$	+2,0 V
$O_3(g) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(s)$	+2,07 V
$O_2(g) + 4\,H^+(suda) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(s)$	+1,23 V

Christian F. Schönbein, ozonun kaşifi, İsviçre'de bulunan Basel Üniversitesi'nde görevli Almanya doğumlu bir kimyagerdi. 1866'da, ozonun derişik KOH çözeltisinden geçirilmesi ile kırmızı renk oluştuğunu gözlemlemiştir. Daha sonra, O_3^- iyonları içeren ozonürün aşağıdaki tepkime ile oluştuğu kanıtlanmıştır.

$$2\,KOH(suda) + 5\,O_3(g) \longrightarrow 2\,KO_3(suda) + 5\,O_2(g) + H_2O(s)$$

Daha sonra ozonür su ile tepkimeye girerek KOH(suda) ve $O_2(g)$ oluşturur. Başka hazırlama yöntemleri kullanılarak diğer alkali metal ozonürlerin de eldesi mümkündür. Ancak, metal katyonunun büyüklüğü azaldıkça ozonürlerin kararlılığı da azalmaktadır; çünkü Bölüm 21 de anlatıldığı üzere O_3^- gibi büyük, polarlanabilir bir anyon, küçük ve oldukça polar katyonların varlığında kararlı değildir.



▶ ŞEKİL 22-9
Kükürtün bazı molekül yapıları

Ozonun önemli bir kullanım alanı içme suyunun arıtılmasında klorun yerine kullanılmasıdır. Ozon kullanmanın üstünlüğü, içme suyunun tadını değiştirmemesi ve klor kullanıldığında ortaya çıkabilecek kansorejen maddelerin önüne geçilmesidir. Buna karşılık, uygulamadan çok kısa bir süre sonra çok çabuk bozunması bir dezavantajdır. Zaman geçtikçe ozon uygulanan suyun, klor uygulanmış suya oranla bakteri üremesine karşı iyi korunamadığı gözlemlenmiştir.

Atmosferdeki ozon ile ilgili çevresel sorunlar Focus On 22-1 de tartışılmıştır ve www.masteringchemistry.com web sayfasında bulunabilir.

22-4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Ozonür iyonunun ozon ile aynı şekle sahip olmasını bekler misiniz? Açıklayınız.

Kükürdün Allotropisi ve Polimorfizmi

Diğer elementler içinde kükürt en fazla allotropa sahiptir. Kükürdün, halkada 20 ye kadar S atomunun bulunduğu başka yapılarının da olmasına karşın, katı halde en çok bilinen allotropu S_8 halkasıdır. Uygun koşullar altında kükürt buharında S, S_2, S_4, S_6 ve S_8 yapılarının hepsi de bulunabilir. Sıvı kükürtte kükürt atomlarının uzun zincirli molekülleri de bulunur. Oda sıcaklığında kararlı bir katı olan *rombik kükürt* (S_α), halkalı S_8 moleküllerinden oluşmuştur. 95,5 °C de rombik kükürt (S_α) *monoklinik kükürde* (S_β) dönüşür. Monoklinik kükürt de S_8 moleküllerinden oluşmuştur. Ancak, S_α dan daha farklı bir kristal yapıya sahiptir. 119 °C de S_β eriyerek, saman renkli ve akışkan olan *sıvı kükürde* (S_λ) dönüşür. S_λ içeriğinde, çoğunluğu S_8 molekülleri olmak üzere, 6 dan 20 ye kadar farklı sayıda S atomlarının oluştuğu diğer halkalı yapılar da bulunur. 160 °C de, halkalı moleküller açılarak tekrar uç uca bağlanır ve uzun sarmal zincirli moleküller oluşturarak, koyu renkli ve viskoz olan *sıvı kükürtü* (S_μ) meydana getirir. Zincir uzunluğu ve viskozite 180 °C civarında en yüksek değere ulaşır. Daha yüksek sıcaklıklarda zincirler kırılır ve viskozite düşer. 445 °C de sıvı kaynar ve *kükürt buharını* oluşturur. Kaynama noktasında kükürt buharında S_8 molekülleri vardır. Ancak, daha yüksek sıcaklıklarda daha küçük moleküllere parçalanır. Eğer sıvı S_μ soğuk su içine dökülürse *plastik kükürt* oluşur. Plastik kükürt, uzun sarmal zincir moleküller içerir ve kauçuk benzeri özelliklere sahiptir. Bekletilen plastik kükürt kırılgan hale gelir ve rombik kükürde dönüşür.

Aşağıdaki dizi, sıcaklık arttıkça kükürtteki faz geçişlerini özetlemektedir.

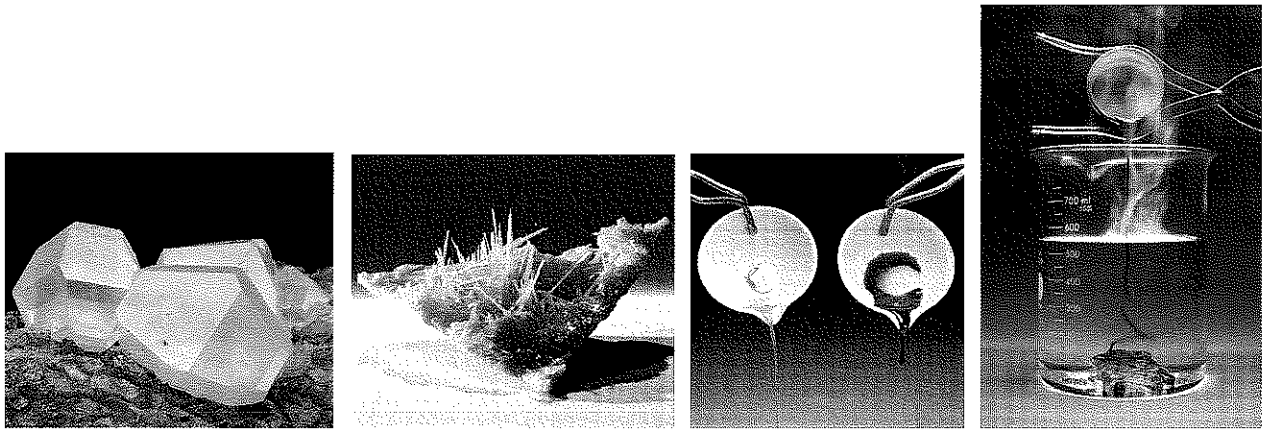
$$S_\alpha \xrightarrow{95{,}5\ ^\circ C} S_\beta \xrightarrow{119} S_\lambda \xrightarrow{160} S_\mu \xrightarrow{445} S_8(g) \longrightarrow S_6 \longrightarrow S_4 \xrightarrow{1000} S_2 \xrightarrow{2000} S$$

Kükürtün bu yapılarının bazıları Şekil 22−12 de gösterilmiştir.

Bu geçişlerin bazıları, özellikle katı halde gerçekleşenler, çok yavaştır ve genellikle bazı ek olaylar görülebilir. Örneğin, eğer rombik kükürt hızlı bir şekilde ısıtılırsa, 113 °C de eriyebilir ve monoklinik kükürt oluşumu gerçekleşmez. Bununla birlikte, bu sıvıdan monoklinik kükürt katılaşabilir ve hemen 119 °C de tekrar erir.

Oksijen Bileşikleri

Oksijen, kimyasal çalışmaların o kadar merkezindedir ki, kimyasal ilkelerin geliştirilmesinde, oksijenin fiziksel ve kimyasal özellikleri çıkış noktası olmuştur. Örneğin, stokiyometri üzerindeki çalışmalar, maddelerin $O_2(g)$ içinde $CO_2(g)$, $H_2O(s)$ ve $SO_2(g)$ gibi ürünler verdiği yanma tepkimeleri ile başlamıştır. Üstelik yanma tepkimeleri termokimyanın gelişmesine çok büyük katkıda bulunmuştur. Kimyasal bağların işlendiği bölümlerde tanımlanan pek çok molekül ve çok atomlu anyonlar oksijen içeren türlerdir. Sı-



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

▲ ŞEKİL 22-12
Kükürdün bazı makroskopik biçimleri
(**a**) Rombik kükürt. (**b**) Monoklinik kükürt. (**c**) Solda, henüz eritilerek portakal renkli bir sıvı oluşturmuş olan monoklinik kükürt. Sağda, daha fazla ısıtmayla elde edilmiş olan kırmızı ve daha viskoz sıvı. (**d**) Plastik kükürt oluşturmak için su içine dökülmüş sıvı kükürt.

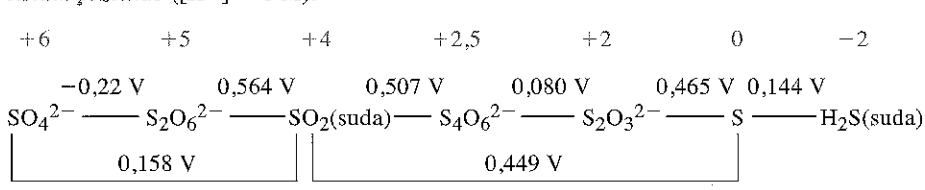
vılar, katılar, moleküller arası kuvvetler, asit–baz ve çözelti dengeleri gibi pek çok konuda temel bileşik sudur. Hidrojen peroksidin bir yükseltgen ve indirgen olarak iki yönlü davranışı Kesim 5–6 da anlatılmıştır ve H_2O_2 in bozunma kinetiği Bölüm 14 de ayrıntılı olarak verilmiştir. Oksitlerin asidik, bazik ve amfoter özellikleri Bölüm 9 den daha önce kabaca özetlenmiştir.

Oksijen bileşikleri tek başına değil, genellikle diğer elementlerin bileşikleri şeklinde incelenir. Bu nedenle bor oksitleri Bölüm 21 de bor kimyasında ele alınmıştır. Alkali ve toprak alkali metallerin Bölüm 21 deki incelemesi bu bölümde ele alınan normal oksitlerin, peroksitlerin ve süperoksitlerin; kükürt, azot ve fosforun oksitlerinin tanımlanmasına olanak sağlamıştır.

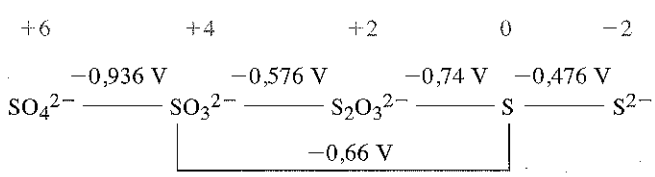
Kükürt Bileşikleri

Halojenlerde olduğu gibi (Kesim 22–3), burada da ele alınacak olan esas konu yükseltgenme–indirgenme kimyası olacaktır. Bu amaçla kükürt içeren bazı önemli türlerin elektrot potansiyeli diyagramları Şekil 22–13 te verilmiştir.

Asidik çözeltide ($[H^+] = 1$ M):



Bazik çözeltide ($[OH^-] = 1$ M):



▶ ŞEKİL 22-13
Kükürdün elektrot potansiyeli diyagramları

Kükürt Dioksit ve Kükürt Trioksit Kükürdün bir düzineden fazla oksidi varsa da, en çok karşılaşılanlar kükürt dioksit, SO_2 ve kükürt trioksittir, SO_3. Bunların yapıları Şekil 22–14 te verilmiştir. SO_2 gazının üretilmesindeki ticari yöntemlerin başında kükürtün doğrudan yakılması ve metal sülfürlerin "kavrulması" gelmektedir.

$$S(k) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} SO_2(g) \quad (22.19)$$

$$2\,ZnS(k) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,ZnO(k) + 2\,SO_2(g) \quad (22.20)$$

SO_2 bileşiğinin başlıca kullanım alanı, H_2SO_4 eldesi için gerekli olan SO_3 bileşiğinin eldesidir. *Kontak yöntemi* denen çağdaş yöntemde, önce (22.19) ya da (22.20) tepkimesiyle $SO_2(g)$ elde edilir. Sonra $SO_2(g)$, ekzotermik ve tersinir bir tepkime olan (22.21) tepkimesiyle kükürt triokside dönüştürülür.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \quad (22.21)$$

(22.21) tepkimesi yöntemin kilit basamağı olup katalizör kullanılmaması durumunda çok yavaş yürür. En önemli katalizör alkali metal sülfatlarıyla karıştırılmış V_2O_5 dir. Kataliz olayı, $SO_2(g)$ ve $O_2(g)$ inin katalizör üzerinde tutulması ile başlar ve sonra oluşan $SO_3(g)$ in ayrılmasıyla biter.

Sülfürik Asit SO_3 suyla birleşerek H_2SO_4 oluşturur. Fakat $SO_3(g)$ ve suyun doğrudan tepkimesi H_2SO_4(suda) damlacıklarından oluşmuş ince bir sis verir. Sis oluşumu önemli ölçüde ürün kaybına ve kirlilik sorunlarına neden olur. Bundan kaçınmak için $SO_3(g)$, seramik parçalarıyla doldurulmuş kulelerde, %98 lik H_2SO_4 içine gönderilir. $SO_3(g)$, hemen sülfürik asit içinde çözünür ve sülfürik asit derişimini arttırmak için ortamda bulunan az miktardaki suyla tepkimeye girer. Sonuçta, bazen *oleum* denen, fakat genel olarak *dumanlı sülfürik asit* adı verilen sülfürik asit elde edilir. Yeni ürünün H_2SO_4 yüzdesi bir anlamda %100 den daha büyüktür. Gerekli derişimi sağlamak için kulede devreden aside yeterli miktarda su katılır. Daha sonra suyla seyreltilerek istenen derişimde sülfürik asit elde edilir. Oleum için $H_2S_2O_7$ (disülfürik asit) formülünü kullanırsak, sözkonusu tepkimeleri aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$SO_3(g) + H_2SO_4(s) \longrightarrow H_2S_2O_7(s) \quad (22.22)$$

$$H_2S_2O_7(s) + H_2O(s) \longrightarrow 2\,H_2SO_4(s) \quad (22.23)$$

$$H_2SO_4(s) \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4(\text{suda}) \quad (22.24)$$

Seyreltik sülfürik asit, H_2SO_4(suda), bazların nötürleştirilmesi, metallerin $H_2(g)$ çıkararak çözülmesi ve $CO_2(g)$ açığa çıkararak karbonatların çözülmesi gibi, kuvvetli bir mineral asidin bütün yaygın tepkimelerini verir.

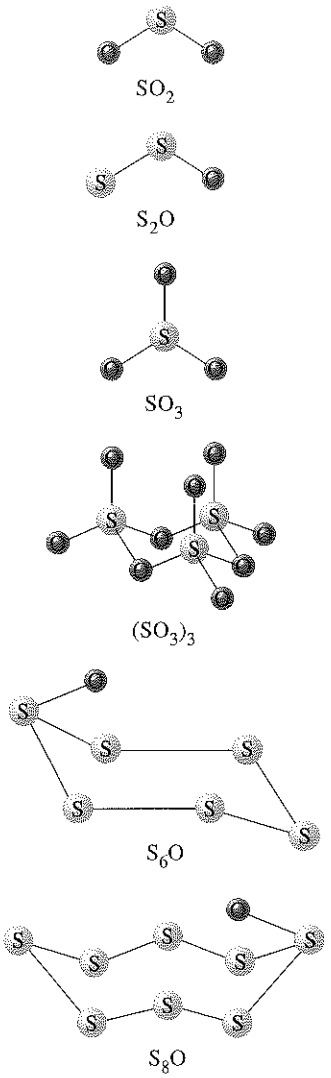
Derişik sülfürik asit bazı ayırtedici özelliklere sahiptir. Suya karşı büyük bir ilgisi vardır. Bazı bileşiklerden H ve O atomlarını (H_2O daki oranlarda) bile uzaklaştırabilecek derecede kuvvetlidir. Derişik sülfürik asidin çay şekeri (sakkaroz) gibi bir karbonhidrat ile verdiği tepkimede bütün H ve O atomları uzaklaşır ve geride saf karbondan ibaret bir artık kalır.

$$C_{12}H_{22}O_{11}(k) \xrightarrow{H_2SO_4(\text{der.})} 12\,C(k) + 11\,H_2O(s) \quad (22.25)$$

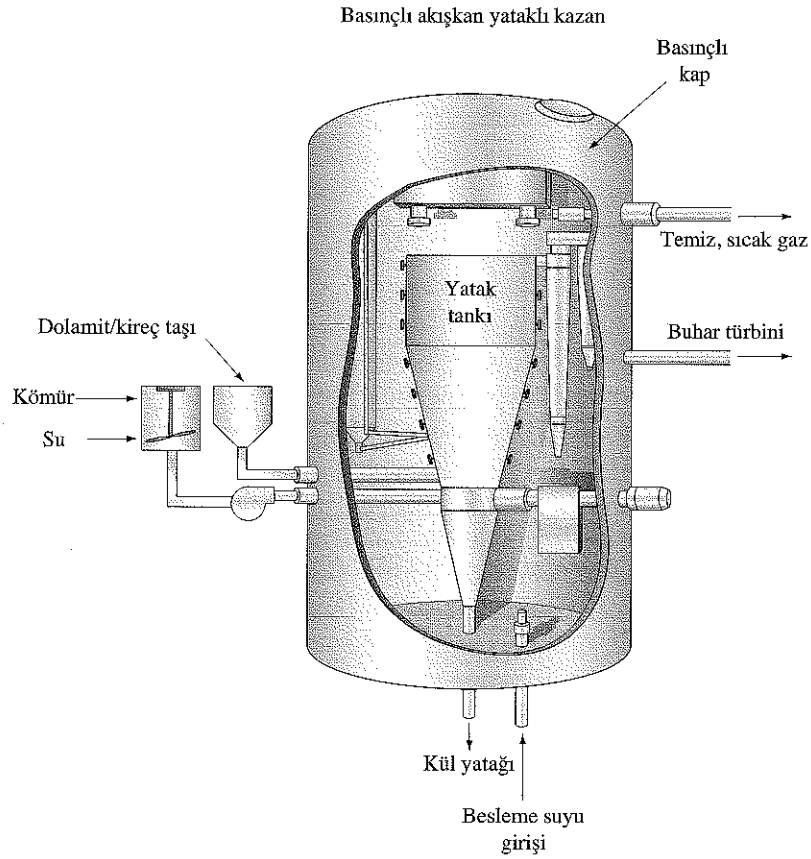
Derişik sülfürik asit, orta kuvvette, iyi bir yükseltgendir. Örneğin, metalik bakırı yükseltgeyerek çözebilir.

$$Cu(k) + 2\,H_2SO_4(\text{der.}) \longrightarrow Cu^{2+}(\text{suda}) + SO_4^{2-}(\text{soda}) + 2\,H_2O(s) + SO_2(g) \quad (22.26)$$

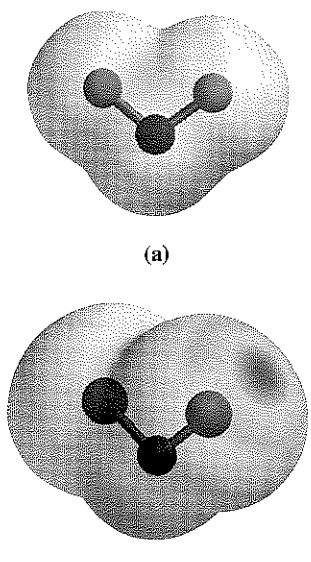
Uzun zamandan beri sülfürik asit, üretim bakımından diğer kimyasallar arasında birinci sıradaydı. Şimdilerde ise Amerika Birleşik Devletlerinde yaklaşık 45 milyon tonluk yıllık üretimle ikinci sırada yer almaktadır. Sülfürik asidin birçok amaç için kullanımına devam edilmekle birlikte, büyük



▲ ŞEKİL 22-14
Bazı kükürt oksitlerin yapısı
SO_2, S_2O ve SO_3 in gözlenen yapıları düzenlenirse merkez S atomunun önerilen melezleşmesi sp^2 olur. S_2O, SO_2 ile benzer bir yapıya sahipse de bir O atomu yerine bir S atomu geçmiştir. SO_3 yapısı, OSO açısının yaklaşık olarak düzgün dörtyüzlüdeki açı olduğu ve S ün sp^3 melezleşmesi yaptığı $(SO_3)_3$ trimer yapısı ile dengededir. S_6O ve S_8O yapıları kükürdün halkalı bileşikler oluşturabileceğini gösterir.



▶ ŞEKİL 22-16
Akışkan yataklı yanma
Toz kömür, kireç taşı ve hava bir yakma fırınına gönderilir. Bu fırın içindeki borularda dolanan su, su buharına dönüşür. Yakma sıcaklığı göreceli düşük (760–860 °C) tutularak, $N_2(g)$ ve $O_2(g)$ dan oluşacak NO(g) miktarı en aza indirilir. Aynı zamanda, kömürde bulunan kükürtten oluşan $SO_2(g)$, kireç taşının bozunmasından oluşan CaO(k) ile etkileşerek bir Lewis asit-baz tepkimesiyle $CaSO_3(k)$ a dönüşür.



▲ OF_2 **(a)** ve OCl_2 **(b)** elektrostatik potansiyel haritaları.

Tersine, SO_3, atmosferdeki su buharı ile etkileşerek,asit yağmurunun bir bileşimi olan H_2SO_4 sisini oluşturabilir. Aynı zamanda, H_2SO_4 in havada bulunan NH_3 ile verdiği tepkime, $(NH_4)_2SO_4$ katı taneciklerini oluşturur. Vücut üzerine düşük derişimli SO_2 ve H_2SO_4 in etkisinin ayrıntıları henüz bilinmemektedir. Bu maddelerin solunum yollarını tahriş eden maddeler olduğu açıktır. 0,10 ppm üstündeki düzeylerin zararlı olduğu kabul edilmektedir.

Endüstriyel duman ve asit yağmurunun kontrolü, yakıtlardan kükürdün uzaklaştırılmasına ve $SO_2(g)$ yayılmasının kontrolüna bağlıdır. SO_2in hava gazlarından uzaklaştırılması için düzinelerce yöntem önerilmiş olup bunlardan biri Şekil 22–16 da verilmiştir. Bu yöntemde $SO_2(g)$, CaO(k) ile tepkimeye girerek $CaSO_3(k)$ oluşturur.

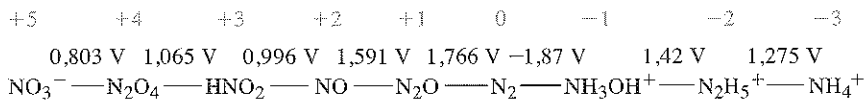
22-5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

OF_2 ve OCl_2 için elektrostatik potansiyel haritaları kenarda gösterilmiştir. Farklılıkları açıklayınız.

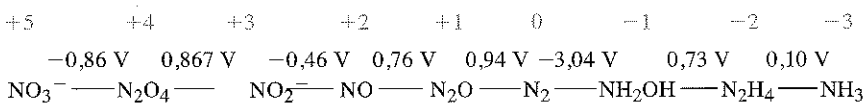
22-5 Grup 15: Azot Grubu

Grup 15 elementlerinin ve özellikle de bu serinin ilk iki üyesi olan azot ve fosforun kimyası oldukça ilgi çekici bir konudur. Bu iki elementin canlılardaki önemi bu bölümün ilerleyen kısımlarında tartışılacaktır. Burada ise öncelikle bu elementlerin zengin kimyasının anlaşılması gerekir. Örneğin, azot atomları Şekil 22–17 de azot içeren bileşikler için tanımlanan türlerde görüldüğü gibi çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunabilir.

Asidik çözeltide ($[H^+] = 1$ M):



Bazik çözeltide ($[OH^-] = 1$ M):



◀ ŞEKİL 22-17
Azotun elektrot potansiyel diyagramları

Grup 15 in Metal–Ametal Özellikleri

Grup 15 deki tüm elementler ns^2np^3 şeklindeki değerlik kabuğu elektron dağılımına sahiptir. Bu dağılım ametal özelliğini açıklayabilir, fakat olabilecek metalik özellik hakkında bir ipucu vermez. Bununla birlikte, Çizelge 22–11, beklenildiği gibi atom numarası arttıkça iyonlaşma enerjisinin azaldığını gösterir. Çizelgeden alınan fiziksel özelliklerle birlikte bu değerler, bize grup içindeki metalik karakterin derecesi hakkında bir fikir verir. Azot ve fosfor ametal, arsenik ve antimon "metalimsi" (yarı metal), bizmut ise metaldir. Bizmutun birinci iyonlaşma enerjisi, magnezyumunkinden bir dereceye kadar düşüktür. Üçüncü iyonlaşma enerjisi ise (2466 kJ mol^{-1}) alüminyumun üçüncü iyonlaşma enerjisinden (2745 kJ mol^{-1}) azdır. Elektronegatiflik değerleri; azotun yüksek, gruptaki diğer elementlerin ise düşük ametal özelliğe sahip olduğunu gösterir.

Fosfor, arsenik ve antimon elementlerinin üçü allotropi özelliği gösterir. Oda sıcaklığında fosforun bilinen şekilleri her ikisi de ametal olan beyaz ve kırmızı fosfordur. Arsenik ve antimonun daha kararlı olan allotropları metaldir. Bunlar yüksek yoğunluğa, orta derecede ısı iletkenliğine ve düşük elektrik iletkenliğine sahiptir. Bizmut düşük elektrik iletkenliğine rağmen bir metaldir. Bununla birlikte elektriksel iletkenliği hemen hemen civanınki kadardır ve magnezyumdan daha iyidir. Grup 15 deki metal ve ametaller oksit yapılarıyla da ayırt edilebilirler. Azot ve fosforun oksitleri (örneğin, N_2O_3 ve P_4O_6) suyla tepkimeye girdiklerinde asidiktirler. Grup 16 ve 17 deki diğer ametallerde gördüğümüz gibi bu davranış ametal oksitleri

ÇİZELGE 22.11 Grup 15 Elementlerinin Bazı Özellikleri

Element	Kovalent Yarıçap, pm	Elektronegatiflik	Birinci İyonlaşma Enerjisi, kJ mol^{-1}	Başlıca Fiziksel Durumları	Katının Yoğunluğu, g cm^{-3}	Bağıl Elektriksel İletkenlik[a]
N	75	3,0	1402	Gaz	1,03 (−252 °C)	—
P	110	2,1	1012	Mum görünümlü beyaz katı;	1,82	—
				Kırmızı katı	2,20	10^{-17}
As	121	2,0	947	Sarı katı;	2,03	—
				Metalik parlaklıkta gri katı	5,78	6,1
Sb	140	1,9	834	Sarı katı;	5,3	—
				Gümüş beyazı metalik katı	6,69	4,0
Bi	155	1,9	703	Pembemsi beyaz metalik katı	9,75	1,5

[a]Bu değerler, gümüş için kabul edilen 100 değerine göre bağıl değerlerdir.

için tipik bir özelliktir. Arsenik (III) oksit ve antimon (III) oksit amfoteriktir. Oysa; bizmut (III) oksit, metal oksitlerin tipik bir özelliği olan, bir baz gibi davranır.

Bulunuş, Üretim ve Kullanım Alanları



▲ Medikal araştırmalarda kullanılan virüsler, sıvı azotta dondurulur.

Azot Azot temel olarak atmosferde bulunur. Yerkabuğunda kütlece % 0,002 dolayındadır. Azot içeren önemli bazı mineraller birkaç çöl bölgesinde bulunan KNO_3 (güherçile) ve $NaNO_3$dir (soda güherçile). Diğer doğal azot kaynakları, bitki ve hayvan proteinleri ile kömür gibi fosilleşmiş kalıntılardır.

Yaklaşık 100 yıl öncesine kadar, saf azot kaynakları ve azot bileşiklerinin miktarı çok sınırlıydı. Ancak bu durum 1895 te havanın sıvılaştırılması işlemi (Şekil 22–8) ile ve 1908 de azotu amonyağa dönüştüren Haber–Bosch yönteminin bulunması (sayfa 1008) ile değişti. Amonyaktan birçok azot bileşiği üretilmeye başlandı. Azot, azot bileşiklerinin üretiminin yanı sıra kendine has birçok kullanım alanına sahiptir. Bunlardan bazıları Çizelge 22.12 de verilmiştir.

Fosfor Fosfor, yeryüzünde kütlece % 0,11 lik bir oranla onbirinci sırada yer alan bir element olmasına rağmen, 1669 yılına kadar keşfedilemedi. İlk olarak bozunmuş idrardan (hoş olmayan ama iyi bir kaynak) elde edildi. Günümüzde fosfor bileşiklerinin ana kaynağı, *apatitler* olarak bilinen florapatit [$Ca_5(PO_4)_3F$ veya $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$] ve bir mineral sınıfı olan fosfat kayalarıdır. Elementel fosfor, fosfat kayası, silisyum dioksit (SiO_2) ve kok (C) karışımının bir elektrik fırınında ısıtılmasıyla elde edilir. Net tepkime eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$2\,Ca_3(PO_4)_2(k) + 10\,C(k) + 6\,SiO_2(k) \xrightarrow{\Delta} 6\,CaSiO_3(s) + 10\,CO(g) + P_4(g) \quad \textbf{(22.33)}$$

$P_4(g)$, yoğunlaştırılıp toplanır ve beyaz fosfor olarak su altında saklanır.

Fosfor bileşikleri canlı organizmalarda yaşamsal öneme sahip olmasına karşın (örneğin, DNA, kemik ve dişlerdeki fosfatlar) elementel fosforun kullanım alanı azdır. Neredeyse elementel fosforun tamamı saf fosforik asit üretiminde kullanılmak üzere P_4O_{10} bileşiğine yükseltgenir. Geri kalan kısım, organofosfor bileşikleri ve kibrit yapımında kullanılan fosfor sülfürlerin (P_4S_3) eldesinde kullanılır.

Arsenik, Antimon ve Bizmut Arsenik, arsenik içeren metal sülfürler ısıtılarak elde edilir. Örneğin, FeAsS ısıtıldığında FeS ve As(g) verir. As(g), As(k) halinde yoğunlaştırılıp toplanır ve sonra diğer bileşiklerin elde edilmesinde kullanılabilir. Arseniğin bir kısmı arsenik (III) oksitin CO(g) ile indirgenmesinden de elde edilebilir. Antimon, metal sülfürlü minerallerden elde edilir. Bizmut ise diğer metallerin saflaştırılması sırasında gaz ürün olarak ele geçer.

As ve Sb diğer metallerle alaşım yapmakta kullanılır. Örneğin, kurşuna As ve Sb katılarak elde edilen bir alaşım, kurşunlu akülerde elektrot olarak kullanmak için istenen özelliklere sahiptir. Arsenik ve antimon elektronik cihazlarda kullanılmak üzere GaAs, GaSb ve InSb gibi yarı iletken alaşımlar elde etmek için kullanılır.

ÇİZELGE 22.12 Azot Gazının Kullanım Alanları

Kimyasalların ve elektronik bileşenlerin üretiminde koruyucu (inert) bir ortam yaratılması
Zenginleştirilmiş petrol üretiminde basınçlı gaz
Metallerin işlenmesi
Soğutucu (örneğin, gıdaların hızlı dondurulması)

Azot Bileşikleri

N_2 den türetilen tüm azot bileşikleri beklenmedik bir biçimde kararlıdır. N_2 molekülünün sınırlı etkinliği elektronik yapısı ile açıklanabilir. Bölüm 10 da açıklandığı gibi N_2 de bulunan N atomları arasındaki beklenmedik şekilde kuvvetli ve kırılması zor olan bağ üçlü kovalent bağdır. Termokimyasal tanımlarda, 1 mol N_2 molekülünde bağların kırılması sırasında entalpi değişimi çok yüksektir, yani ayrışma tepkimesi yüksek derecede endotermiktir.

$$N{\equiv}N(g) \longrightarrow 2\,N(g) \quad \Delta H^\circ = +945{,}4\ kJ$$

Ayrıca, birçok azot bileşiğinin Gibbs oluşum enerjileri pozitif değerlere sahiptir. Bu, oluşum tepkimelerinin kendiliğinden olmadığının bir göstergesidir. NO(g) için;

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO(g) \qquad \Delta G^\circ_{ol} = 86{,}55\ kJ$$

NO(g) ın elementlerinden oluşum tepkimesinde olduğu gibi, pozitif Gibbs enerjisine sahip tepkimeler normal sıcaklık ve atmosfer koşullarında belirli bir noktaya kadar meydana gelmez. NO(g) için Gibbs oluşum enerjisinin +86,55 kJ yerine −86,55 kJ olduğunu varsayalım. N_2 ve O_2 nin NO oluşturmak için tepkimeye girme hızları çok yüksek olacaktı. Böylece atmosferde oksijen azalacak ve bildiğimiz anlamda bir yaşam mümkün olamayacaktı.

Nitrürler Azot birçok elementle ikili bileşikler oluşturur. Bu bileşikler dört sınıfta toplanabilir. İyonik (tuz benzeri) nitrürlerde, azot N^{3-} iyonu olarak bulunur. Bu bileşikler lityum ve grup 2 deki metallerle oluşur. Bu yüzden, magnezyum havada yandığı zaman (Şekil 2−1), ana ürün olarak meydana gelen magnezyum oksit yanında, az miktarda magnezyum nitrür de vardır.

$$3\,Mg(k) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta} Mg_3N_2(k) \qquad \textbf{(22.34)}$$

Nitrür iyonu çok kuvvetli bir bazdır. Sulu çözeltide, su molekülünden protonları alarak amonyak ve hidroksit iyonları oluşturur.

$$N^{3-}(suda) + 3\,H_2O(s) \longrightarrow NH_3(suda) + 3\,OH^-(suda)$$

Magnezyum nitrür ve suyun tepkimesinde, magnezyum ve hidroksit iyonları çözünmeyen $Mg(OH)_2$ i oluştururlar. Bu arada kokusuyla kolaylıkla farkedilebilen amonyak gazı açığa çıkar.

$$Mg_3N_2(k) + 6\,H_2O(s) \longrightarrow 3\,Mg(OH)_2(k) + 2\,NH_3(g)$$

Azot, diğer tipik ametallerle birleştiği zaman, kovalent bağlı nitrürleri oluşturur. Bu nitrürlerdeki bağlanma, Bölüm 10 ve 11 de açıklanan genel ilkelere göre tanımlanabilir. Bazı ikili kovalent nitrürler, $(CN)_2$, P_3N_5, As_4N_4, S_2N_2 ve S_4N_4 gibi bileşiklerdir. Azot, grup 13 elementleriyle birleştiğinde, MN yapısında (M = B, Al, Ga, In ya da Tl) bileşikler oluşturur. Oluşan bileşikler grafit ve elmasla izoelektroniktir ve yapı olarak bu bileşiklere benzer. İkili nitrürlerin dördüncü tipi MN, M_3N ve M_4N gibi formüllerle gösterilebilen metalik nitrürlerdir. Bu bileşikler metal yapısındaki boşlukların tamamının ya da bir kısmının N atomları tarafından doldurulduğu *interstisyel* bileşiklerdir. Katalizör ve ısıya dayanıklı malzeme olarak önemli kullanım alanına sahip bu bileşikler, sert, kimyasal olarak inert ve yüksek erime noktasına sahip katılardır. Tipik örnekleri, TiN, VN ve UN dir (erime noktaları sırasıyla 2950 °C, 2050 °C ve 2800 °C dir).



▲ **Fritz Haber (1868–1934)** Ucuz patlayıcıların üretilmesini sağlayan amonyak sentezi tepkimesindeki başarısı I. Dünya Savaşı sırasında Almanya için büyük önem arz etmiştir.Haber, savaştan sonra bilgisini, savaştaki yıkımları telafi etmek üzere deniz suyundan altın eldesi için kullanmış, ancak başarısız olmuştur. Vermiş olduğu hizmetlere rağmen Yahudi bir bilim adamı olan Haber 1933 te Nazi rejimi tarafından akademik çalışmalardan uzaklaştırılmıştır.

Amonyak ve İlgili Bileşikler Haber–Bosch süreci ile amonyak sentezi aşağıdaki tepkime ile gerçekleşir.

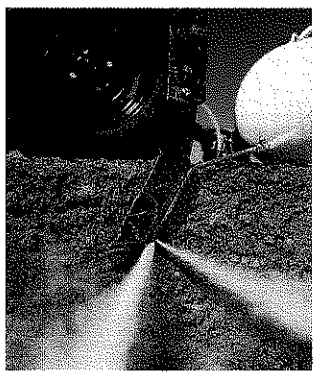
$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad \textbf{(22.35)}$$

Bu bölümde daha önce de (Bölüm 15) belirtmiş olduğumuz gibi yüksek verimle amonyak elde edebilmek için, 1) yüksek sıcaklık (400°C), 2) tepkimeyi hızlandırmak için bir katalizör ve 3) yüksek basınç (yaklaşık 200 atm) gereklidir. 100 % verim ile amonyak eldesinin anahtarı, sürekli olarak ortaya çıkan NH_3 ü ortamdan uzaklaştırarak, tepkimeye girmemiş $N_2(g)$ ve $H_2(g)$ in döngüsünü sağlamaktır. Amonyak ortamdan sıvılaştırılarak uzaklaştırılır. Haber–Bosch süreci Şekil 22–18 de verilmiştir. Bu sürecin kritik noktalarından biri kaynak olarak $H_2(g)$ kullanılmasıdır. Bu genellikle, doğalgazın bozunması ile mümkündür (sayfa 956).

Amonyak diğer birçok azot bileşiğinin üretiminde başlangıç maddesi olmakla birlikte, kendine özgü bazı kullanım alanları da bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi gübre olarak kullanılmasıdır. Tarım alanlarında kullanılabilecek en yüksek derişime sahip gübrelerde susuz amonyak olarak da bilinen saf sıvı amonyak kullanılmaktadır. NH_3(suda) aynı zamanda birçok temizlik maddesinde de kullanılır. Bu ürünlerde amonyak, OH^-(suda) üretiminde ucuz baz olarak kullanılır. OH^-(suda) yağlar ve yağ molekülleri ile tepkimeye girerek onları suda daha çözünür moleküller haline getirir. Ayrıca, amonyak çözeltisi camda küçük şeritler bırakarak ve çok çabuk kurur.

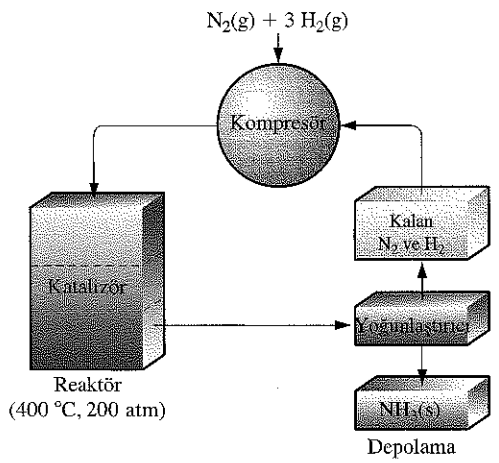
Amonyak bir baz olduğundan, belirli azot bileşiklerinin eldesi için basit bir yaklaşım, amonyağı uygun bir asit ile nötralize etmek olacaktır. Başlıca katı gübrelerden olan amonyum sülfat oluşumuna ait asit–baz tepkimesi aşağıdaki gibidir.

$$2\,NH_3(suda) + H_2SO_4(suda) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(suda) \qquad \textbf{(22.36)}$$



▲ Toprağa doğrudan uygulanan susuz sıvı amonyak.

Kuru pillerin ve temizlik malzemelerinin üretiminde, metallerin lehimlenmesinde lehim akışının daha kolay olması amacı ile ajan olarak kullanılan amonyum klorür, NH_4Cl, NH_3(suda) ve HCl(suda) tepkimesi ile elde edilir. NH_3(suda) ve HNO_3(suda) tepkimesi ile elde edilem amonyum nitrat hem gübre hem de patlayıcı olarak kullanılır. Amonyum nitratın patlayıcı etkisi 1947 de Teksas'ta tankere yüklenmiş olan bu materyalin patlaması sonu-



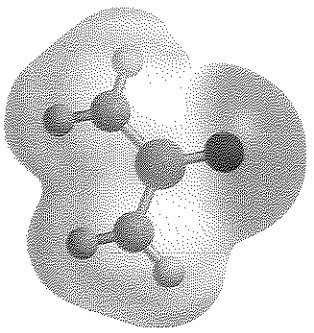
▲ ŞEKİL 22-18
Haber-Bosch süreci ile amonyak sentezi
N_2–H_2 gaz karışımı yüksek sıcaklık ve basınçta bir katalizör varlığında bir reaktöre alınır. N_2–H_2–NH_3 gaz karışımı reaktörden alınır ve bir yoğunlaştırıcıdan geçirilerek soğutulur. Sıvılaşan NH_3 uzaklaştırılır ve kalan N_2–H_2 karışımı sıkıştırılarak yeniden reaktöre gönderilir. İşlem verimi %100 dür.

cu birçok kişinin ölümüne neden olmasına kadar fark edilmemiştir. Kısa zaman önce, amonyum nitrat ve fuel oil karışımları Amerika'da 1993'te Dünya Ticaret Merkezi'ne ve 1995 te Murrah Federal Binası'na yapılan terör saldırılarında patlayıcı olarak kullanılmıştır. NH_3(suda) ve H_3PO_4(suda) in tepkimesi $NH_4H_2PO_4$ ve $(NH_4)_2HPO_4$ gibi amonyum fosfatlar oluşturur. Bu bileşikler iyi birer gübredirler; çünkü, bitkiler için yaşamsal olan P ve N elementlerinin her ikisini de sağlamaktadırlar.

Kütlesinin %46 sını azotun oluşturduğu üre, sıklıkla bitkiler tarafında aşağıda verilen sentez tepkimesi ile üretilir.

$$2\,NH_3 + CO_2 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O \qquad (22.37)$$

Üre molekülünün yapısı sayfanın yanında verilmiştir. Üre, saf katı halde, katı amonyum tuzları ile karıştırılmış olarak ya da NH_4NO_3 veya NH_3 ile yüksek derişimde karıştırılmış olarak çok iyi kalitede gübre olarak kullanılır. Üre aynı zamanda büyükbaş hayvanlar için besin desteği ve polimerlerin ve tarım ilaçlarının üretiminde kullanılır.



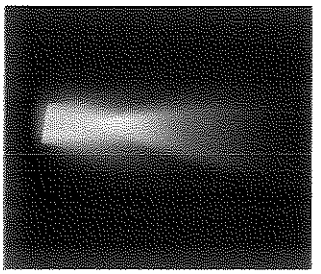
▲ Üre.

Azotun Diğer Hidrürleri Azotun temel bir hidrürü olan amonyaktan, NH_3, bu kitapta sıkça bahsedilmiştir. Burada daha az bilinen hidrürlerden sözedeceğiz. Eğer NH_3 daki bir H atomu $-NH_2$ grubuyla yerdeğiştirirse, oluşan yapı $H_2N–NH_2$ ya da N_2H_4 şeklindeki *hirdazindir* ($pK_{b1} = 6{,}07$; $pK_{b2} = 15{,}05$). NH_3 daki bir H atomunun –OH ile yerdeğiştirmesiyle ise *hidroksilamin*, NH_2OH ($pK_b = 8{,}04$) oluşur. Hidrazin ve hidroksilamin zayıf bazlardır. N_2H_4 iki N atomuna sahip olduğundan iki adımda iyonlaşır. Hidrazin ve hidroksilamin, amonyum tuzları gibi [örneğin $N_2H_5^+NO_3^-$, $N_2H_6^{2+}SO_4^{2-}$, ve $NH_3OH^+Cl^-$] tuz benzeşlerini oluştururlar. Beklenildiği gibi bu tuzlar suda hidroliz olarak asidik çözeltiler verirler.

Hidrazin ve bazı türevleri büyük miktarlarda ısı açığa çıkararak havada yanarlar. Bu nedenle roket yakıtı olarak kullanılırlar. Hidrazinin yanma tepkimesi, şu şekildedir.

$$N_2H_4(s) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(s) \qquad \Delta H^\circ = -622{,}2\ kJ \qquad (22.38)$$

Ayrıca (22.38) tepkimesi kazan suyundan, çözünmüş O_2(g), uzaklaştırmak için kullanılabilir. Suda istenmeyen tuzlar (iyonik bileşikler) oluşmayacağından, hidrazin özellikle bu amaç için değerli bir maddedir. Hidrazinin endüstriyel üretimi Focus On 4 www.masteringchemistry.com da anlatılmıştır.

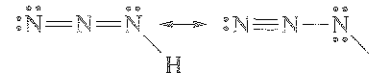


▲ Bir uçuş denemesinde görülen uzay mekiğinin ateşlenmesinde, yakıt olarak metilhidrazin, CH_3NHNH_2, kullanılmıştır.

Hidrazin ve hidroksilaminin her ikisi de, pH ya ve etkidiği maddelere bağlı olarak yükseltgen veya indirgen olarak etkiyebilirler. Hidrazinin asidik çözeltide nitrit iyonu ile yükseltgenmesi sonucu *hidrazoik asit*, HN_3, oluşur.

$$N_2H_5^+(suda) + NO_2^-(suda) \longrightarrow HN_3(suda) + 2\,H_2O(s) \qquad (22.39)$$

Saf HN_3 renksiz bir sıvı olup 37 °C de kaynar. Çok kararsızdır ve çarpmaya uğradığı zaman patlar. HN_3 molekülü için rezonans yapıları aşağıda gösterilmiştir.



Sulu çözeltide HN_3 zayıf bir asittir ve tuzları *azitler* olarak bilinir. Azitler bazı özellikler bakımından klorürlere benzerse de (örneğin, AgN_3 suda çözünmez) kararsız bileşiklerdir. Bazı azitler (örneğin, kurşun azit) kapsül yapmak için kullanılır. Sodyum azidin, NaN_3, parçalanması ile N_2(g) un açığa çıkması, otomobillerdeki hava yastığı emniyet sisteminin ana ilkesini oluşturur (sayfa 210).

Azotun Oksitleri

Azot, N atomunun +1 ile +5 arasında değişen yükseltgenme basamaklarına sahip olduğu birçok oksit oluşturur. (Çizelge 22.13) 32,5 °C ve 1 atm ba-

ÇİZELGE 22.13
Azotun Oksitleri

N için Y.B	Formül
+1	N_2O
+2	NO
+3	N_2O_3
+4	NO_2
+4	N_2O_4
+5	N_2O_5



▲ Nitik asit ile tepkimeye girmiş bir bakır bozuk para. Tepkime (22.43) eşitliği ile verilmiştir. Çözeltideki mavi-yeşil renk bakır 2+ iyonlarından ve kırmızı-kahverengi renk ise azot dioksit gazından kaynaklanmaktadır.

NH_3 ün NO bileşiğine yükseltgenmesi, NH_3 ü diğer birçok azot bileşiğine dönüştürmenin ilk basamağıdır.

NO in genellikle istenmeyen diğer bir kaynağı otomobil motorlarında ve elektrik üretim tesislerinde gerçekleşen yüksek sıcaklık bozunma işlemleridir. Yüksek sıcaklık işlemlerinde yakıt, hava oksijeni ile temas ettiğinde, havadaki $N_2(g)$ ve $O_2(g)$ gazları bu sıcakta NO(g)'ı oluştururlar.

$$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,NO(g) \qquad \textbf{(22.42)}$$

Kahverengi azot dioksit $NO_2(g)$, genellikle nitrik asidi içeren tepkimelerde görülür. Sıcak derişik nitrik asit ile Cu(k) ı arasındaki tepkime bu duruma örnek olarak verilebilir.

$$Cu(k) + 4\,H^+(suda) + 2\,NO_3^-(suda) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2\,H_2O(s) + 2\,NO_2(g) \qquad \textbf{(22.43)}$$

Atmosfer ile ilgili kimyasal olayların bir kısmında özellikle fotokimyasal sisin oluşumunda $NO_2(g)$ anahtar rol oynar.

Nitrik Asit ve Nitratlar Nitrik asidin ticari olarak üretimi beklenenin aksine N_2O_5 içermez. Tepkime üç basamaklıdır ve ilk basamak daha önce Ostwald prosesi olarak tanımlanan ve (22.45) tepkimesinden gelen NO(g) in (22.44) tepkimesine tekrar girmesini içerir.

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[850\,^\circ C]{Pt} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g) \qquad \textbf{(22.41)}$$

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \textbf{(22.44)}$$

$$3\,NO_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow 2\,HNO_3(suda) + NO(g) \qquad \textbf{(22.45)}$$



▲ Parlak yanan kağıt sihirbazlar tarafından çarpıcı etki yaratmak için kullanılır. Bu olay, kağıdın nitrik asit ve sülfürik asit ile işlenmesi sonucunda, selüloz liflerinin hızlı ve temiz bir biçimde yanan nitroselüloza dönüştürülmesi ile sağlanır.

Nitrik asit çeşitli boyaların, ilaçların, gübrelerin (amonyum nitrat) ve nitrogliserin, nitroselüloz, trinitrotoluen (TNT) gibi patlayıcıların hazırlanmasında kullanılır. Ayrıca metalurji alanında ve harcanan nükleer yakıtların tekrar işlenmesinde kullanılır. Nitrik asit, Amerika Birleşik Devletler'inde üretilen kimyasallar arasında kütlece 20. sırada yer alır.

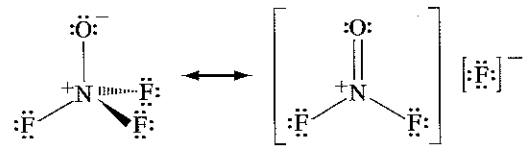
Nitrik asit aynı zamanda iyi bir yükseltgendir. Örneğin, bakır seyreltik HNO_3 ile tepkimeye girdiğinde NO, derişik HNO_3 ile tepkimeye girdiğinde NO_2 (tepkime 22.43) oluşturur. Zn gibi daha etkin bir metal ile tepkimeye girdiğinde ise, NH_4^+ gibi daha düşük yükseltgenme basamaklarına sahip N içeren ürünler oluşturur. Nitratlar, uygun bazlar ile nitrik asidin nötürleşmesi sonucu elde edilirler.

Azot Halojenürler

Azot, grup 17 elementleri ile halojenürler oluşturur. Azot triflorür NF_3, Cu katalizörü varlığında amonyağın florlanması ile elde edilebilir.

$$4\,NH_3(g) + 3\,F_2(g) \xrightarrow{Cu} NF_3(g) + 3\,NH_4F(k)$$

Azot triflorür renksiz ve kokusuz bir gazdır ve termodinamik olarak kararlı olan bir kaç azot bileşğinden biridir ($\Delta G^\circ_{ol} = -83{,}3$ kJ/mol). Azot triflorür bileşiğindeki azot atomu eşleşmemiş elektron çifti içermesine rağmen amonyağın tersine çok az Lewis bazı özelliği gösterir. Ancak gaz fazında kararlı NF_3O molekülü oluşturmak üzere oksijen ile tepkimeye girer. NF_3O molekülünde N atomu merkez atomdur ve azot–oksijen arasındaki bağ azot–flor arasındaki bağdan daha kısadır. Molekül için önerilen rezonans yapılar aşağıda verilmiştir.



Azot triflorürün tersine azot triklorür NCl_3, ne gaz, ne de kararlıdır. NCl_3 yağımsı, sarı ve oldukça patlayıcı bir sıvıdır ve üretimi ile saklanması esnasında dikkatli olunması gerekir. Patlayıcı özelliği, endotermik oluşum entalpisi ($\Delta H°_{ol}$= 230,0 kJ/mol) ile açıklanabilir. Azot triklorür $N_2(g)$ ve $Cl_2(g)$ larından doğrudan hazırlanamaz; ancak aşağıda gösterildiği gibi amonyum klorür ile klorun tepkimesinden hazırlanabilir.

$$NH_4Cl(k) + 3\,Cl_2(g) \rightleftharpoons NCl_3(s) + 4\,HCl(g)$$

Organik çözücüde NCl_3 çözünmesi dengeyi sağ yöne kaydırır. NF_3 ün tersine, azot triklorür su ile tepkimeye girerek amonyak oluşturur.

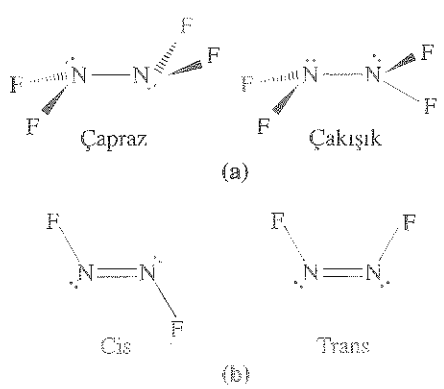
$$NCl_3(suda) + 3\,H_2O(s) \longrightarrow NH_3(suda) + 3\,HOCl(suda)$$

Bu tepkimede ağartıcı bir reaktif olan HOCl oluşur ve bu yüzden azot triklorür, unun ağartılmasında kullanılır. NBr_3 ve NI_3 bileşikleri de bilinmektedir ve bu bileşikler NCl_3 den daha etkin ve patlayıcıdır. NI_3 çok kararsızdır ve tüy gibi bir madde ile dokunulduğunda veya üflendiğinde patlar.

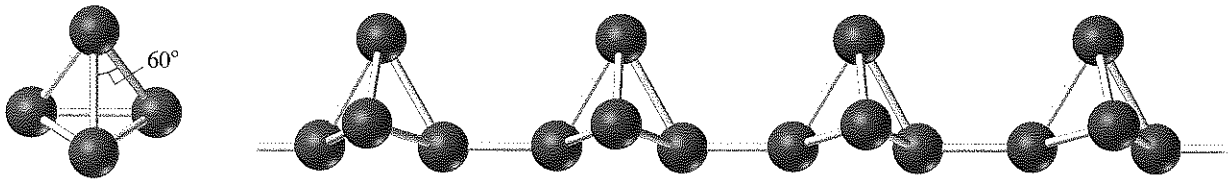
Azotun bilinen iki florürü, N_2F_4 ve N_2F_2 dir. N_2F_4 ve N_2F_2 moleküllerinin yapıları Şekil 22–19 da verilmiştir. Diazot tetraflorür, N_2F_4 çapraz ve çakışık konformasyonu arasında geçişlere sahiptir; çünkü NF_2 birimi N–N bağı etrafında engelsiz bir şekilde döner. (Bu konformasyonlardan 26. ve 27. bölümde organik kimya kısmında tekrar bahsedilecektir). Diazot diflorür N_2F_2, geometrik izomer adı verilen iki formda bulunur ve bu iki yapı birbirine kolayca dönüşmez. Çünkü ikili bağ azot–azot bağı boyunca molekülün dönmesini engeller ve molekül ya *cis*– ya da *trans*– formunda bulunur. *Cis*– izomerde her iki flor atomu ikili bağın aynı tarafında yer alırken, *trans*– izomerde flor atomları ikili bağın karşıt taraflarında bulunurlar. (Bu tip izomerlerle 26. bölümde tekrar karşılaşılacaktır).

Fosforun Allotropları

Beyaz fosfor beyaz, mumsu ve bıçakla kesilebilen fosforesan (fosforesan bir madde karanlıkta ışıldar) bir katıdır. Beyaz fosfor, elektriği iletmeyen, havada kendiliğinden tutuşabilen (bu yüzden su altında saklanır), suda çözünmeyen, fakat CS_2 gibi bazı apolar çözücülerde çözünebilen bir yapıya sahiptir. Beyaz fosforun temel yapı birimleri P_4 molekülleridir (Şekil 22–20a). P_4 molekülü her köşede bir P atomunun olduğu dörtyüzlü yapıdadır. P_4 de P—P bağları 3*p* orbitallerinin örtüşmesiyle oluşur. Normal olarak böyle örtüşmeler 90° bağ açılarına sahiptir; fakat P_4 de P–P–P bağ açıları 60° dir. Bu bağlara gerilimli bağlar denir ve beklenildiği gibi, gerilimli bağlar içeren moleküller etkindir.

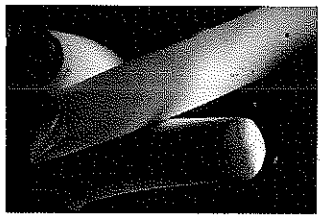


◀ ŞEKİL 22-19
N_2F_4 ve N_2F_2 nin yapıları
(a) N_2F_4 ün çapraz konformasyonunda azot atomu üzerindeki eşleşmemiş elektronlar birbirlerine ters konumdadır. Çakışık konformasyonu çapraz konformasyondaki bir NF_2 grubunun 60° çevrilmesi ile elde edilir. (b) İkili bağ molekülün azot-azot bağı ekseninde dönmesine engel olduğundan F—N = N—F molekülü için iki geometrik izomer bulunmaktadır.



(a) Beyaz fosfor (b) Kırmızı fosfor

▲ ŞEKİL 22-20
Fosforun iki şekli
(a) Beyaz fosforun yapısı: P_4 molekülü. **(b)** Kırmızı fosforun yapısı.



▲ Beyaz fosforun parlaması bu elemente adını vermiştir ve *phos*, ışık, *phorus* veren anlamına gelmektedir. Katı fosfor çok yüksek buhar basıncına sahiptir ve parlama fosfor buharı ve havadaki oksijenin tepkimesi sonucu oluşur.

Beyaz fosfor havasız yerde 300 °C dolayında ısıtıldığı zaman *kırmızı fosfora* dönüşür. Burada, her P_4 molekülündeki bir P—P bağı kopar ve böylece oluşan parçalar uzun zincirler oluşturmak üzere birbirlerine bağlanırlar (Şekil 22–20b). Kırmızı P, beyaz P dan daha az etkindir. Kırmızı ve beyaz fosforun temel yapı birimlerindeki atom düzenleri farklı olduğundan, bunlara fosforun allotropları denir. Fosforun bu iki allotropu aşağıdaki fotoğrafta gösterilmiştir. Kırmızı fosforun üçlü noktası 590 °C ve 43 atm dir. Bu nedenle yaklaşık 420 °C civarında erimeden süblimleşir.

Beyaz P un, $P_4(g)$ un yoğunlaşmasıyla elde edilmesine ve çevre sıcaklığında kırmızı P a dönüşümü çok yavaş olması gerçeğine rağmen, 298,15 K de termodinamik olarak kırmızı P, beyaz P dan daha kararlıdır. Bununla birlikte beyaz P için $\Delta H°_{ol}$ ve $\Delta G°_{ol}$ sıfır değerlerine sahipken, kırmızı P için bu değerler negatiftir.

Fosfor Bileşikleri

Bölüm 28 de fosfor bileşiklerinin canlı organizmalar için olan önemi ele alınacaktır. Ancak, bu kesimde de göreceğimiz gibi fosforun belirli bir "inorganik" kimyası da bulunmaktadır.

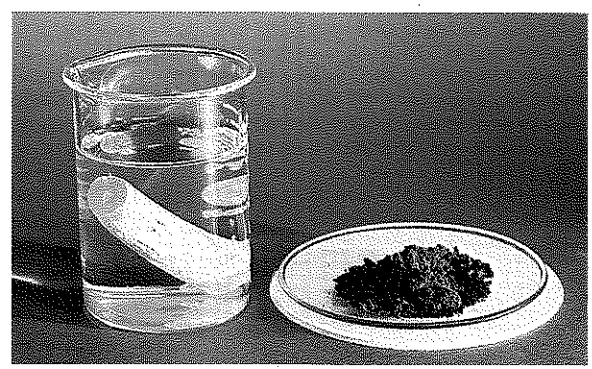
Fosfin Fosfor ve hidrojenin en önemli bileşiği *fosfindir*, PH_3. Bu bileşik amonyağa benzer. Örneğin, bir baz gibi davranır ve fosfonyum (PH_4^+) bileşikleri oluşturur. Amonyağın tersine, PH_3 ısıl olarak kararsızdır. Fosfin sulu fazda P_4 ün değerlik yarılmasıyla elde edilir.

▶ Fosfin, oldukça zehirlidir. Kemirgen ve böceklere karşı duman olarak kullanılır.

$$P_4(k) + 3\ OH^-(suda) + 3\ H_2O(s) \longrightarrow 3\ H_2PO_2^-(suda) + PH_3(g)$$

Fosfor Triklorür Bir diğer fosfor (III) bileşiği *fosfor triklorürdür*. PCl_3 ün tipik tek tepkimesi, hidrolizlenerek hidroklorik asit ve fosforöz asit oluşturduğu tepkimedir.

$$PCl_3(s) + 6\ H_2O(s) \longrightarrow H_3PO_3(suda) + 3\ H_3O^+(suda) + 3\ Cl^-(suda)$$



▶ Fosforun allotropları; kırmızı ve beyaz fosfor.

PCl_3 en önemli fosfor halojenürdür. Birçok fosfor (III) bileşiği bu bileşikten elde edilir. PCl_3, $Cl_2(g)$ un doğrudan elementel fosforla etkileştirilmesiyle elde edilir. PCl_3 ün kullanıldığı bir yerle asla karşılaşmamamıza karşın, bu bileşikten yapılan kimyasallar her alanda kullanılır. Örneğin, sabunlar ve deterjanlar, plastikler ve sentetik kauçuk, naylon ve motor yağları, ayrıca böcek ve bitki öldürücüler. Birçok organik grup, fosfin benzeri bileşikler oluşturmak üzere PCl_3 ün bir ya da daha fazla klor atomuyla yerdeğiştirir. Bu bileşikler iyi birer Lewis bazıdır ve kompleks–iyon oluşumunda ligant olarak davranırlar.

PCl_5 halojenürü, Cl_2 ve PCl_3 ün tetraklormetan (CCl_4) içindeki tepkimesiyle elde edilir. Gaz fazında, PCl_5 ayrı ayrı üçgen bipiramit moleküller halindedir. Katı fazda ise iyonların sırasıyla dörtyüzlü ve sekizyüzlü yapıda olduğu $[PCl_4]^+$ $[PCl_6]^-$ şeklinde bulunur.

22-6 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Katı fazda, PCl_5 bileşiği PCl_4^+ ve PCl_6^+ oluşturur. Ancak, PBr_5 bileşiği $PBr_4^+Br^-$ oluşturur. Bu farklılık için bir neden söyleyiniz.

Fosforun Oksitleri Fosforun en önemli bileşikleri, fosforun +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarına sahip olduğu oksit ve oksiasitlerdir. Fosfor oksitler için yazabileceğimiz en basit formüller ve adları sıra ile P_2O_3 (fosfor trioksit) ve P_2O_5 (fosfor pentoksit) dir. Bununla beraber P_2O_3 ve P_2O_5 sadece basit formüllerdir. Bu oksitlerin gerçek molekül formülleri, biraz önce yukarıda yazılanların iki katı olup, P_4O_6 ve P_4O_{10} dır.

Herbir oksit molekülünün yapısı P_4 dörtyüzlüsüne dayanır ve bunun için her molekül *dört* P atomuna sahip olmalıdır. Şekil 22–21(a) da görüldüğü gibi P_4O_6 molekülündeki P_4 dörtyüzlüsünde P atomları birbirlerine çifter çifter O atomlarıyla bağlanır ve bu da her P_4 dörtyüzlüsü başına altı O atomu anlamına gelir. Şekil 22–21(b) de gösterilen P_4O_{10} molekülünde ise altı O köprü atomuna ek olarak her köşe P atomuna bir O atomu daha bağlanır. Bu da P_4 dörtyüzlüsü başına toplam *on* O atomu anlamına gelir.

P_4 un sınırlı miktarda $O_2(g)$ ile tepkimesi P_4O_6 oluşturur ve aşırı $O_2(g)$ kullanılırsa P_4O_{10} elde edilir. Her ikisi de *asit anhidriti* olan fosfor oksitleri suyla etkileşince oksi asitler verirler.

$$P_4O_6(s) + 6\,H_2O(s) \longrightarrow \underset{\text{fosforöz asit}}{4\,H_3PO_3(\text{suda})}$$

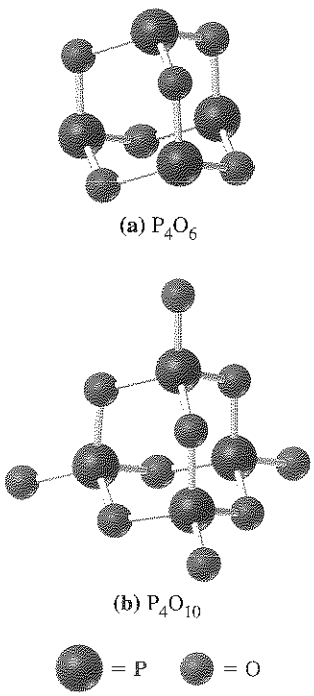
$$P_4O_{10}(k) + 6\,H_2O(s) \longrightarrow \underset{\text{fosforik asit}}{4\,H_3PO_4(\text{suda})} \qquad (22.46)$$

Fosforik asit ve fosforöz asidin formülleri birbirine çok benzediğinden, bu iki asidin de benzer olduğunu düşünebiliriz. Ancak iki asidin yapıları belirgin bir biçimde farklılık göstermektedir. Her iki asidin yapıları ve elektrostatik potansiyel haritaları sayfa 1016 da verilmiştir. Fosforik asitte, P atomu herbiri bir H atomuna bağlı olan 4 O atomuna bağlıdır. Fosforöz asitte ise P atomu bir H ve 3 O atomuna bağlıdır. Fosforik asitteki 3 H atomu da iyonlaşabilir ve fosforik asit bu nedenle triprotik bir asittir. Fosforöz asitteki H atomlarından sadece iki tanesi iyonlaşabildiğinden, fosforöz asit diprotik bir asittir.

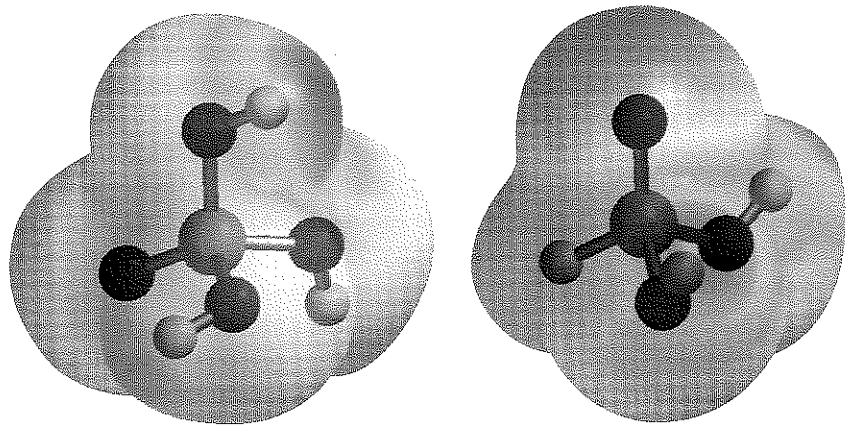
◀ Oksiasitlerdeki iyonlaşabilen asidik H atomları E—O—H bağlanması ile gösterilebilmektedir. Bakınız sayfa 729.

22-7 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Fosforik asit ve fosforöz asidin yapısal formülleri yazınız. Yapısal formüller daha önce sayfa 70 de tartışılmıştır.



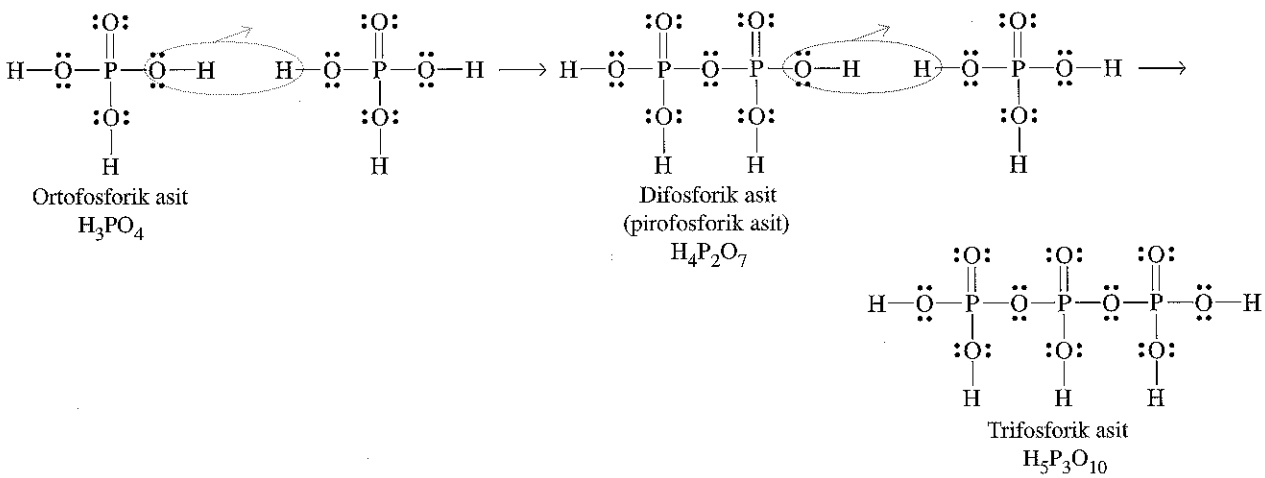
▲ ŞEKİL 22-21
P_4O_6 ve P_4O_{10} in molekül yapıları.



▶ Fosforik ve fosforöz asit.

Fosforik Asit Fosforik asit, Amerika Birleşik Devletlerinde çok üretilen kimyasal maddeler arasında yedinci sırada olup yıllık üretimi 13 milyon ton dolayındadır. H_3PO_4 başlıca gübre elde edilmesinde kullanıldığı gibi, metalleri korozyona daha dayanıklı hale getirmek için de kullanılır. Gıda endüstrisinde fosforik asidin birçok kullanım yeri vardır: Kabartma tozları ve kahvaltılık tahıl ezmeleri yapımında, peynir üretiminde, domuz budu kürlenmesinde ve ekşilik vermesi için meşrubat üretiminde kullanılır.

P_4O_{10} ve H_2O (23.38) tepkimesine göre 1:6 mol oranında birleştirildiğinde ele geçen sıvı ürünün saf H_3PO_4, yani *ortofosforik asit* denen bir bileşik (%100 H_3PO_4) olması beklenir. Bununla birlikte sıvının analizi onun yaklaşık % 87,3 H_3PO_4 olduğunu gösterir. Eksik fosfor, *difosforik asit* ya da *pirofosforik* asit denen bir bileşik, $H_4P_2O_7$, şeklinde halen sıvıda mevcuttur. Şekil 23–16 da gösterildiği gibi, bir difosforik asit molekülü, iki ortofosforik asit molekülünden bir su molekülü çıkarıldığında oluşur. Diğer bir su molekülünün ayrılmasıyla üçüncü bir ortofosforik asit molekülü bağlanırsa trifosforik asit, $H_5P_3O_{10}$, meydana gelir ve böyle sürer gider. Yapıları zincir şeklinde olan fosforik asitlere *polifosforik* asitler ve tuzlarına da *polifosfatlar* denir. Özellikle canlı organizmalarda bulunan polifosforik asitlerin iki önemli türevi ADP ve ATP dir. ADP ve ATP simgelerinin "A" harfi adenosini ifade eder. Adenosin, adenin denen bir organik baz ile riboz denen beş karbonlu



▲ ŞEKİL 22-22
Polifosforik asitlerin oluşumu
H_2O moleküllerinin uzaklaşmasıyla P—O—P köprüleri oluşur.

bir şekerden oluşur. Bu adenosin kombinasyonu bir difosfat iyonuna bağlanırsa adenosin difosfat (ADP) ürünü oluşur. Bir fosfat iyonunun ADP ye katılmasıyla adenosin trifosfat (ATP) meydana gelir. Bu fosfatlar Bölüm 28 de daha ayrıntılı olarak verilmektedir.

Fosforik asidin çoğu, sülfürik asidin fosfat kayası ile etkileştirilmesinden elde edilir.

$$3\,Ca_3(PO_4)_2\cdot CaF_2(k) + 10\,H_2SO_4(\text{der. suda}) + 20\,H_2O(s) \longrightarrow$$
Florapatit

$$6\,H_3PO_4(\text{suda}) + 10\,CaSO_4\cdot 2\,H_2O(k) + 2\,HF(\text{suda}) \quad \textbf{(22.47)}$$
Alçı taşı

Burada, HF, çözünmeyen Na_2SiF_6 a dönüştürülür ve oluşan alçı taşı diğer çözünmeyen safsızlıklarla beraber süzülerek uzaklaştırılır. Fosforik asit buharlaştırılarak deriştirilir. "Yaş yöntem" denen bu yöntemle elde edilen fosforik asit safsızlık olarak çeşitli metal iyonlar içerir ve koyu yeşil ya da kahverengindedir. Bununla beraber, bu şekilde elde edilen fosforik asit gübre üretiminde ve metalurjide kullanılabilir.

(22.47) tepkimesiyle elde edilen H_3PO_4, fosfat kayası ile muamele edilirse (H_2SO_4 yerine) ana ürün olarak % 20–21 P içeren ve *triple süperfosfat* adı altında gübre olarak pazarlanan kalsiyum dihidrojen fosfat üretilir.

$$3\,Ca_3(PO_4)_2\cdot CaF_2(k) + 14\,H_3PO_4(\text{der. suda}) + 10\,H_2O(s) \longrightarrow$$

$$10\,Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O(k) + 2\,HF(\text{suda}) \quad \textbf{(22.48)}$$
Triple süperfosfat

Fosforla İlgili Bir Çevre Sorunu



▲ Bir gölün doğal ötrofikasyonu, büyük çapta, atık sularda ve tarımsal gübre sızıntılarında bulunan fosfatlar tarafından hızlandırılır.

Fosfor, bitkilerin büyümesi için zorunlu bir besin olduğundan, fosfatlar gübre olarak çok kullanılır. Çok gübre kullanımı, göl ve akarsuların fosfat kirlenmesine ve bunun sonucunda da özellikle deniz yosunları olmak üzere bir bitki büyümesi patlamasına neden olabilir. Deniz yosunları suda çözünmüş O_2 derişimini düşürür ve O_2 nin bu eksikliği de balıkları öldürür. Besin maddeleri ile zenginleşmelerinin bir sonucu olarak tatlı su kitlelerinde oluşan bu tür değişmeye **ötrofikasyon** denir. Bu, jeolojik çağlar boyunca meydana gelen doğal bir süreç olup insan etkinlikleriyle büyük çapta hızlandırılır.

Hayvan artıkları, bozunmuş organik maddeler ve doğal olarak tesbit edilmiş azot bitki besinlerinin başlıca doğal kaynaklarını oluşturur. Gübre kaçaklarına ek olarak, insan ile ilgili kaynaklar, endüstriyel atıklar ve her türlü şehir atıklarını (lağım ve çöp gibi) içerir. Çevreye fosfat akışını azaltma yollarından biri, lağım sularının arıtma tesislerinde işlenmesi sırasında fosfatın uzaklaştırılmasıdır. Lağım suları arıtılırken polifosfatlar, bakteri etkisiyle ortofosfatlara parçalanırlar. Sonra ortofosfatlar ya demir (III) fosfatlar, aluminyum fosfatlar olarak ya da kalsiyum fosfat veya hidroksiapatit [$Ca_5(OH)(PO_4)_3$] olarak çöktürülebilirler. Çöktürücü maddeler genellikle aluminyum sülfat, demir(III) klorür ya da kalsiyum hidroksittir (sönmüş kireç). Çağdaş bir arıtma tesisinde lağım suyundaki fosfatların % 98 inden fazlası uzaklaştırılabilir.

22-6 Hidrojen: Özgün bir Element

Periyodik çizelgenin ilk periyodunda yalnızca iki element bulunmaktadır: hidrojen ve helyum. Hidrojen oldukça reaktif iken helyum tepkimeye girmez. Helyumun elektron dağılımını ve kimyasal özelliklerini grup 18 de bulunan diğer soy gazlar ile ilişkinlendirebiliriz. Ancak bunun tam tersi bir biçimde hidrojenin kimyasal ve fiziksel özelliklerini periyodik çizelgedeki bir baş grup elementi ile ilişkilendirmek mümkün değildir. Hidrojen tamamen kendine özgü ve ayrı bir biçimde ele alınması gereken bir elementtir.

Hidrojen atomunun temel hali ($1s^1$) diğer alkali metal atomlarının temel halleri ile (ns^1) benzerlik gösterir ve bu nedenle hidrojeni grup 1 içerisinde ele almak mantıklıdır. Bu durumda hidrojenin alkali metallerin özelliklerine benzerlik göstermesi beklenebilir. Ancak gerçekte durum böyle değildir. Alkali metaller M^+ ionları oluşturmaya eğilimlidirler. H^+ asit–baz kimyasında çok iyi bilinmesine rağmen, hidrojen atomları elektron çifti paylaşımı ile kovalent bağ oluşturmaya daha fazla eğilimlidirler. Hidrojenin elektron dağılımı soy gazlardan bir elektron eksik oluşu ile de halojenlerin elektron dağılımına benzerlik göstermektedir. Ancak halojenlerin aksine, çoğu aktif metal ile verdiği bileşikler dışında, hidrojen nadir olarak H^- iyonları oluşturur.

Bununla birlikte, hidrojen, yarı dolu değerlik kabuğu ve benzer elektronegatiflik değeri bakımdan grup 14 elementleri ile benzerlikler gösterir. Böylelikle, H— ve CH_3— grupları sahip oldukları bir tane eşleşmemiş elektron çifti ile LiH ve $LiCH_3$ gibi bileşikler oluşturabilirler. Tüm bunların yanısıra, hidrojeni kendi içinde bir grup olarak değerlendirmek daha uygun olacaktır.

Kimya için hidrojenin ne kadar önemli olduğunu bir kere daha düşünün. John Dalton atom kütlelerini, H atomunun kütlesini 1 olarak kabul ederek belirlemiştir. Humphry Davy (1810) hidrojenin asitler konusunda temel element olduğunu ileri sürmüştür. Bölüm 8 de H atomu hakkındaki kuramsal çalışmaların bize atomik yapı ile ilgili bugünkü modern görüş için bilgi sağladığını görmüştük. Bölüm 11 de H_2 molekülünün kimyasal bağlar için başlangıç noktası olduğunu belirttik. Kuramsal öneminin yanısıra hidrojenin pratikteki önemini de bu bölümde ele alacağız.

Bulunuş ve Eldesi

Dünya yüzeyindeki 0,5 ppm lik derişimi ile hidrojen atmosferin çok küçük bir bileşenidir. 2500 km den yüksek irtifalarda, yani çok düşük basınçlarda atmosferdeki hidrojen büyük oranda atom şeklinde bulunur. Evrenin tümünde hidrojen, atomların %90 ını, kütlenin ise %75 ini oluşturur. *Hidrojen Dünyadaki tüm elementler arasında bileşiklerde en çok bulunan elementtir.*

Hidrojeni serbest element olarak, sadece birkaç bileşiğinden kolayca elde edilebilir. İlk seçeneğimiz, en bol hidrojen bileşiği olan H_2O dur. Sudan hidrojen eldesi, suda bulunan H atomunun yükseltgenme basamağının +1 den H_2 deki H atomunda olduğu gibi 0 a düşürülmesini gerektirir. Bu işlem, karbon (kömür), karbon monoksit veya bir hidrokarbon (metan) gibi uygun bir *indirgen* ister. Aşağıdaki tepkimelerin ilk ikisi **su gazı** tepkimeleri olarak bilinen ve su buharından yanıcı gazlar olan CO ve H_2 eldesini gösteren tepkimelerdir.

Su gazı tepkimeleri:

$$C(k) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \textbf{(22.49)}$$

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad \textbf{(22.50)}$$

Metanın bozunması:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)$$

H_2 (g) ayrıca petrol rafinesinde yan ürün olarak da açığa çıkmaktadır.

Laboratuvarlarda sıklıkla kullandığımız yöntemler ticari açıdan uygulanabilir yöntemler değildir. Suyun elektrolizi laboratuvarlarda düşük miktarlarda $H_2(g)$ eldesi için uygun bir yöntemdir. Diğer bir tepkime de aşağıda verilen örnekte olduğu gibi (Çizelge 5.3 teki listeyi hatırlayınız) asidik çözeltilerle aktif metallerin tepkimesidir.

$$Zn(k) + 2\,H^+(suda) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + H_2(g)$$

Hidrojen Bileşikleri

Hidrojen, diğer elementlerin çoğu ile **hidrür** adı verilen ikili bileşikler oluşturur. İkili hidrürler genel olarak üç başlık altında ele alınır: kovalent, iyo-

nik, ve metalik. *Kovalent hidrürler,* hidrojen ve ametaller arasında oluşur. Bu hidrürlerin bazıları, hidrojen ve diğer elementin basitçe biraraya gelmesi ile oluşur. Aşağıda iki örnek verilmektedir.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,HCl(g)$$
$$3\,H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

İyonik hidrürler hidrojen ile grup 1 ve 2 elementleri gibi aktif metaller arasında oluşur. Bu bileşiklerde hidrojen, hidrür *iyonu*, H^-, olarak bulunur.

$$2\,M(k) + H_2(g) \longrightarrow 2\,MH(k) \qquad M(k) + H_2(g) \longrightarrow MH_2(k)$$
(M herhangi bir grup 1 metali) (M: Ca, Sr ya da Ba)

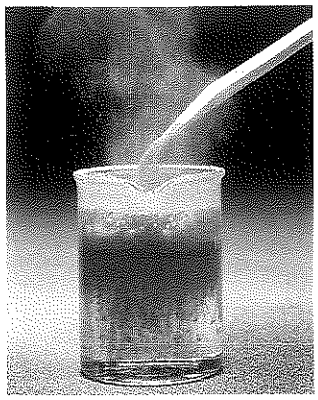
İyonik hidrürler su ile şiddetli bir biçimde tepkimeye girerek $H_2(g)$ üretirler. CaH_2, gri bir katı olup, hava durumu izleme balonlarının şişirilmesinde kullanılan taşınabilir bir $H_2(g)$ kaynağıdır.

$$CaH_2(k) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow Ca(OH)_2(k) + 2\,H_2(g) \qquad \textbf{(22.51)}$$

CaH_2 ve suyun tepkimesi sayfanın yan tarafında gösterilmiştir.

Metal hidrürler organik kimyada belirgin özellikler gösterirler. Örneğin, CaH_2 su ile kendiliğinden tepkimeye girdiğinden organik bileşiklerde suyun uzaklaştırılmasında kullanılır. Sodyum hidrür (NaH) bir çok organik bileşiğin sentezinde kullanılan güçlü bir bazdır. Lityum hidrür ise organik kimyada kuvvetli bir indirgen olan lityum alüminyum hidrür sentezinde kullanılır (sayfa 1282).

Metalik hidrürler, genellikle 3. gruptan 12. gruba kadar olan geçiş elementleri ile oluşurlar. Bu hidrürlerin belirgin bir ayırıcı özelliği, bir çok durumda sitokiyometrik olmayışlarıdır. H atomlarının metal atomlarına oranı değişkendir, sabit değildir. Bunun nedeni, H atomlarının metal atomlarının kristal örgüsündeki boşluklara girerek bunları doldurmasıdır.



▲ **CaH_2 ün su ile tepkimesi** Suya damlatılan fenolfitalein indikatörünün pembe rengi, tepkime (22.51) ile verilen $Ca(OH)_2$ oluşumuna işarettir.

Hidrojenin Kullanım Alanları

Hidrojen üretim amaçlı kimyasallar listesinin üst sıralarında yer almamaktadır; çünkü üretilen hidrojenin yalnızca küçük bir bölümü müşterilere satılabilmektedir. Üretilen hidrjenin büyük bir bölümü hemen kullanılmaktadır. En önemli kullanım alanı (yaklaşık % 42) NH_3 üretimidir (tepkime 22.35). H_2 in önemli kullanım alanları arasında (yaklaşık %38) petrol rafinerileri gelmektedir. Burada hidrojen bazı işlemler ile üretilirken yüksek oktanlı yakıtların, izooktanın ve diizobütilenin üretimi gibi işlemlerde tüketilmektedir.



Diizobütilen İzooktan

Hidrojenleme tepkimeleri denen benzer tepkimelerde, hidrojen atomları bir katalizör varlığında diğer moleküllerdeki ikili ya da üçlü bağlara katılabilir. Bu tür bir tepkime, örneğin, sıvı oleik asidi, $C_{17}H_{33}COOH$, katı stearik aside, $C_{17}H_{35}COOH$, dönüştürebilir.

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH + H_2(g) \xrightarrow{Ni} CH_3(CH_2)_{16}COOH \qquad \textbf{(22.52)}$$
Oleik Asit Stearik Asit

Benzer tepkimeler bitkisel yağlar gibi karbon–karbon ikili bağı içeren sıvı yağların, katı ya da yarı katı yağlara dönüştürülmesinde kullanılmaktadır. Örnekler sayfanın yan tarafında görülmektedir.



▲ Sıvı bitkisel yağlar, karbon-karbon ikili bağları bulunduran uzun moleküller içerirler. Bu ikili bağlardan bazılarının hidrojenlendirilerek karbon-karbon tek bağları oluşturması ile, sıvıdan katıya dönüştürülmüş olan ve"kısmen hidrojenlenmiş bitkisel yağlar"olarak bilinen katı yağlar ortaya çıkar.

ÇİZELGE 22.15 Hidrojenin Kullanım Alanları

Amonyak, NH_3, hidrojen klorür, HCl, metanol, CH_3OH, sentezi
Petrol rafinerilerinde, sıvı yağların katı yağlara dönüştürülmesinde, hidrojenlenme tepkimelerinde
Demir, kobalt, nikel, bakır, tungsten, molibden gibi metal oksitlerin indirgenmesi
Metal kesim ve lehimlenmesi
Roket yakıtlarında
Oksijen ile yakıt hücresi üretimi

Hidrojenin kullanıldığı bir diğer önemli kimyasal üretim süreci de alternatif bir yakıt olarak metil alkol (metanol) üretimidir.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow{\text{katalizör}} CH_3OH(g)$$

Hidrojen gazı çok iyi bir indirgendir ve bazı durumlarda metallerin oksit cevherlerinden üretiminde kulanılır. Örneğin, 850 °C de aşağıdaki tepkime, tungsten metalinin oksitinden eldesinde kullanılmaktadır.

$$WO_3(k) + 3\,H_2(g) \longrightarrow W(k) + 3\,H_2O(g)$$

Hidrojenin burada açıkladığımız kullanım alanları ve diğer bir kaç örnek Çizelge 22.15 te verilmiştir.

Hidrojen ve Çevre: Hidrojen Ekonomisi

Bizler yerüzündeki fosil kaynaklarının azaldığını düşünürken, hidrojen depolama, taşıma ve enerji kullanımı alanlarında etkileyici bir biçimde öne çıkmaktadır. Örneğin, bir otomobilde benzin yerine, yakıt olarak hidrojen kullanıldığında açığa çıkan eksoz gazı çevre kirliliğine sebep olmaz. Süpersonik uçaklarda sıvı hidrojen yakıt olarak kullanılabilirse, katedilen mesafe de artırılabilir. Hipersonik bir uçak (uzay gemisi) gerçek olabilir. Bölüm 20 de gördüğümüz gibi hidrojen, elektrokimyasal yakıt hücrelerinde kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılmaktadır. Üretilen elektrik enerjisinin mekanik enerjiye (iş) dönüştürülmesi, ısının mekanik enerjiye dönüştürülmesinden daha etkili bir biçimde gerçekleştirilebilir.

Temel sorun, ucuz bir hidrojen kaynağının bulunması ve hidrojenin depolanmasıdır. Bir olasılık, deniz suyunun elektrolizi ile elde edilen hidrojenin kullanımıdır. Ancak bu olasılık, bol miktarda enerji kaynağı (eğer geliştirilebilirse nükleer füzyon enerjisi) gerektirmektedir. Diğer bir alternatif ise, suyun ısıl bozunmasıdır. Buradaki sorun 2000 °C de bile suyun yalnızca % 1 inin bozunuyor olmasıdır. Gerekli olan şey termokimyasal bir döngüdür ve net tepkime: $2\,H_2O(s) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$ dur. İdeal olan, döngüdeki hiçbir tepkimenin yüksek sıcaklıklar gerektirmemesi durumudur. Üzerinde çalışılan bir diğer seçenek ise suyun güneş enerjisi ile fotokimyasal bozunmasıdır.

Hidrojen gazının depolanması, hacminden dolayı zordur. Sıvılaştırıldığında, daha az yer kaplamaktadır, ancak düşük kaynama noktasından dolayı (− 253 °C) $H_2(s)$ çok düşük sıcaklıklarda depolanmalıdır. Ayrıca patlayıcı karışımlar oluştuğu için, hidrojenin, oksijen ya da hava ile temasından kaçınılmalıdır. Bir diğer yaklaşım da, hidrojen gazını bir metal ya da demir-

–titanyum gibi bir metal alaşımı içerisinde çözerek saklamaktır. Gaz, hafif bir ısıtma işlemi ile açığa çıkabilir. Otomobillerde, bu depolama sistemi benzin tanklarının yerini alabilir. Metalden hidrojenin açığa çıkması için gerekli olan ısı motor egzozundan sağlanabilir.

Burada bahsedilen problemler çözülebilirse, hidrojen gazı, ulaşımda yakıt olarak kullanılan benzinin yerini almakla kalmaz, ısıtmada doğal gazın yerinide alabilir. H_2 iyi bir indirgen olduğu için, metallerin işlenmesinde karbonun (kömür ya da kok gibi) yerine alabilir. H_2 ile N_2 tepkimesiyle NH_3 sentezi, bol miktarda gübre üretimini sağlayabilir. Hidrojenin tüm bu potansiyel kullanım alanları hayatımızda temel değişikliklere yol açabilir ve **hidrojen ekonomisinden** söz edilebilir.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Ozon zararlı ultraviyole (mor ötesi) ışınları absorpladığı ve atmosferdeki ısı dengesini koruduğu için Dünya'da yaşamın korunmasında önemli bir rol oynar. Atmosferde ozon üreten ve tüketen tepkimeleri ve insan aktivitelerinin etkilerini tartışmak için bakınız: Focus On Feature Chapter 22, The Ozone Layer and Its Environmental Role, on the Mastering chemistry site.

Özet

22-1 Bağlanmada Periyodik Eğilimler—Periyodik çizelgede soldan sağa doğru gidildikçe florürlerde bağlanma iyonik bağdan kovalent bağa doğru değişir. İyonik bağlanmadan kovalent bağlanmaya geçişte, florür ile tepkimeye girerek ağ örgülü kovalent bileşikler oluşturan bir seri element vardır. Oksitlerdeki bağlanma benzer geçişler gösterir. Oksitlerin asit-baz karakterleri periyodik çizelgede soldan sağa doğru gidildikçe değişir. Metallerin (periyodik çizelgenin solunda) oksitleri genellikle bazik, ametallerin oksitleri ise genellikle asidiktir. Bu iki uç nokta arasında 2. grup ve 13. grup elementlerinin bir kaçından oluşan amfoter oksitler bulunur.

22-2 Grup 18: Asal Gazlar—**Asal gazlar** (grup 18) çok az bileşik oluştururlar. Bu grubun kimyası esas olarak ksenon ve en elektronegatif iki element olan F ve O in bileşikleri ile ilgilidir.

22-3 Grup 17: Halojenler—**Halojenler** (grup 17) en reaktif elementler arasındadır ve periyodik çizelgenin tüm elementleri ile bileşik oluştururlar. Elektrot potansiyel diyagramları elementlerin indirgenme-yükseltgenme kimyasını özetlemek ve klorun yükseltgenme basamaklarını göstermek için kullanılan bir yoldur. Genellikle indirgenme işlemleri için elektrot potansiyelleri ayrıca verilmemiştir ve $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ eşitliği temel alınarak yapılan hesaplama ile elde edilebilir. Klorun oksiasit ve oksianyonları; hazırlanmaları için gerekli olan yöntemler, asit-baz özellikleri, indirgen ve yükseltgenlere karşı dirençleri ve yapıları ile tanımlanırlar. Bu grubun birinci üyesi ile diğer üyeleri arasında bazı farklılıklar gözlenir. Örneğin, flor atomları kararlı oksiasitler oluşturmada başarısızdır. Grubun diğer elementleri ise ICl gibi **halojenler arası** bileşikler veya I_3^- gibi **polihalojenür** iyonları oluşturabilir.

22-4 Grup 16: Oksijen Grubu—Oksijen grubu (grup 16) iki reaktif ametal (O ve S), iki yarı metal (Se ve Te) ve bir metal (Po) içerir. Bu grubun birinci ve ikinci üyesinin özellikleri arasındaki farka dikkat ediniz. Oksijen $2p$ orbitalleri ile güçlü π bağları oluştururken, kükürt zincir tipi tek bağlı yapılar oluşturmayı tercih eder. Kükürt **Frasch prosesi** ile yer altı kaynaklarından çıkarılabilir. Kükürt H_2SO_4 ve H_2SO_3 gibi önemli asitleri oluşturur. HSO_4^- anyonu iyonlaşabilen bir protona sahip olduğu için $NaHSO_4$ tuzu **asit tuzlara** bir örnektir.

22-5 Grup 15: Azot Grubu—Azot grubu (grup 15) grup içerisinde ametalik özelliklerden metalik özelliklere bir geçiş gösterir. Azot ve fosfor kimyası oldukça geniş ve farklıdır. Nitrik asitin amonyum tuzları gübreleme amaçlı kullanılır. Fosfat iyonları gübreleme açısından ve biyolojik sistemlerde ADP ve ATP açısından önemlidir. Ayrıca, fosfatlar **ötrafikasyon** işleminde de önemlidir.

22-6 Hidrojen: Özgün Bir Element—Hidrojen herhangi bir gruba uymayan tek elementtir. Hidrojen sulu çözeltilerde H^+(suda), NaH(k) de olduğu gibi hidrürlerde H^- olabilir. Hidrojen iyi bir indirgendir ve **hidrojenleme tepkimelerinde** (eşitlik 22.52) kullanılabilir. Hidrojen elektroliz ile sudan ve ayrıca su gazı tepkimesinden eşitlik 22.49 elde edilebilir.

22. Aşağıdaki türlerin hangisi doğrusal bir yapıya sahiptir: $\underline{ClF_2}^+$, $\underline{IBrF}^-$, $\underline{OCl_2}$, $\underline{ClF_3}$ ve $\underline{SF_4}$? (Merkez atomun altı çizilmiştir.) Bu türlerden herhangi ikisi aynı yapıya sahip midir?
23. İyodür iyonunun sulu bir çözeltisine iyot eklendiğinde, aşağıdaki tepkimeye göre I_3^- iyonu oluşur:

$$I_2(suda) + I^-(suda) \rightleftharpoons I_3^-(suda)$$

Yukarıdaki tepkimenin denge sabiti 25°C de $K = 7{,}7 \times 10^2$ dir.
(a) Yukarıdaki tepkime için $E°$ nedir?
(b) 25 °C de 0,0010 mol I_2 örneği 0,0050 M 1,0 L NaI(suda) çözeltisine eklenmiştir. Dengede tepkimeye girmeden kalan I_2 un kesri nedir?
24. Triklorür iyonu Cl_3^-, sulu çözeltide çok kararlı değildir. Aşağıdaki ayrışma tepkimesinin 25 °C de denge sabiti, 5,5 dir:

$$Cl_3^-(suda) \rightleftharpoons Cl^-(suda) + Cl_2(suda)$$

(a) Cl_3^- iyonu için bir Lewis yapısı çiziniz ve geometrisini tahmin ediniz.
(b) KCl ve Cl_2 ün her birinin 0,0010 molü 1,0 L çözelti oluşturmak üzere 25 °C de su içinde çözüldüğünde, Cl_3^- ün denge derişimini hesaplayınız.

Oksijen

25. Aşağıdaki bileşiklerin her biri ısıtıldığında, $O_2(g)$ oluşturmak üzere ayrışır: **(a)** HgO(k); **(b)** $KClO_4(k)$. Bu tepkimeler için olası eşitlikleri yazınız.
26. $O_3(g)$, güçlü bir yükseltgendir. Aşağıda verilen yükseltgenme olayları için eşitlikler yazınız
(a) asidik çözeltide I^- den I_2 ye;
(b) Nem varlığında kükürtten sülfürik aside;
(c) bazik çözeltide $[Fe(CN)_6]^{4-}$ den $[Fe(CN)_6]^{3-}$ e.
Her bir durumda, $O_3(g)$, $O_2(g)$ ye indirgenmektedir.
27. *Ayrıntılı hesaplamalar yapmaksızın*, aşağıdaki bileşiklerin hangisinin kütle olarak en büyük oksijen yüzdesine sahip olduğunu belirleyiniz: diazot tetroksit, alüminyum oksit, tetrafosfor heksoksit ve karbon dioksit.
28. *Ayrıntılı hesaplamalar yapmaksızın*, (a) bir mol madde ve (b) bir gram madde için hangi bozunmanın en çok $O_2(g)$ vereceğini belirleyiniz.

(1) amonyum nitrat ⟶ azot + oksijen + su
(2) hidrojen peroksit ⟶ oksijen + su
(3) potasyum klorat ⟶ potasyum klorür + oksijen

29. Temiz havada temel seviyesindeki doğal O_3 miktarı, hacimsel olarak milyonda 0,04 kısımdır (ppm). Bu koşullar altında, O_3 un yaklaşık kısmi basıncı mmHg biriminde nedir?
30. Ozon tabakasındaki O_3 un karakteristik derişimi 5×10^{12} O_3 molekül cm^{-3} dir. Ozon tabakasında milimetre civa cinsinden O_3 un kısmi basıncı nedir? Sıcaklığın 220 K olduğunu varsayınız.
31. Suyun elektrolizinden elde edilen $H_2(g)$ ve $O_2(g)$ hacimlerinin neden aynı olmadığını açıklayınız.
32. Bir su örneğinin elektrolizinde, 25,0 °C de 736,7 mm Hg lik bir kısmi oksijen basıncında 22,83 mL $O_2(g)$ toplanmıştır. Ayrışan suyun kütlesini belirleyiniz.
33. Hidrojen peroksit, sudan biraz daha güçlü bir asittir. Aşağıdaki iyonlaşma için

$$H_2O_2(suda) + H_2O(s) \longrightarrow H_3O^+(suda) + HO_2^-(suda)$$

$pKa = 11{,}75$ dir. Kütlece % 3,0 H_2O_2 içeren tipik bir antiseptik çözeltinin pH sını hesaplayınız.
34. Suda O^{2-}, kuvvetli bir bazdır. 50,0 mg Li_2O nun 750,0 mL sulu çözelti içinde çözülmesi durumunda, çözeltinin pH sı ne olacaktır?
35. $O_2(g)$ nın $O_3(g)$ a dönüşmesi, bir elektrik boşalımı gerçekleştirilebilir, $3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ O_3(g)$. $O_3(g)$ deki ortalama oksijen-oksijen bağ enerjisini, $O_2(g)$ için bağ ayrışma enerjisini 498 kJ moL^{-1} alarak ve Ek D de yer alan verilerden yararlanarak hesaplayınız.
36. 416. sayfada verilen yapıdan ve Çizelge 10.3 deki veriden yararlanarak $O_3(g)$ deki ortalama bağ enerjisini tahmin ediniz. Bu sonucu, Alıştırma 35 in sonuçları ile karşılaştırınız.
37. Aşağıdaki gözlemleri, Lewis yapılarını ve verilen diğer bilgileri kullanarak açıklayınız.
(a) H_2S oda sıcaklığında bir gazdır, oysa H_2O bir sıvıdır.
(b) O_3 diyamanyetiktir.
38. Aşağıdaki gözlemleri, Lewis yapılarını ve verilen diğer bilgiyi kullanarak açıklayınız.
(a) O_2, O_3 ve H_2O_2 daki oksijen-oksijen bağ uzunlukları, sırasıyla 121, 128 ve 148 pm dir.
(b) O_2 deki oksijen-oksijen bağ uzunluğu 121 pm ve O_2^+ deki oksijen-oksijen bağ uzunluğu ise 112 pm'dir. Neden O_2^+ deki bağ O_2 deki bağdan daha kısadır?
39. Aşağıdaki tepkimelerden hangilerinin tamamlanması ya da tamamlanmaya çok yaklaşması olasıdır?

(a) $H_2O_2(suda) + 2\ I^-(suda) + 2\ H^+(suda) \longrightarrow I_2(k) + 2\ H_2O(s)$

(b) $O_2(g) + 2\ H_2O(s) + 4\ Cl^-(suda) \longrightarrow 2\ Cl_2(g) + 4\ OH^-(suda)$

(c) $O_3(g) + Pb^{2+}(suda) + H_2O(s) \longrightarrow PbO_2(k) + 2\ H^+(suda) + O_2(g)$

(d) $HO_2^-(suda) + 2\ Br^-(suda) + H_2O(s) \longrightarrow 3\ OH^-(suda) + Br_2(s)$

40. Aşağıdaki bileşikler şiddetle ısıtıldıklarında $O_2(g)$ oluştururlar: **(a)** HgO(k); **(b)** $KClO_4(k)$; **(c)** $Hg(NO_3)_2(k)$; **(d)** $H_2O_2(suda)$. Oluşan tepkimelerin olası eşitliklerini yazınız.
41. Laboratuvarda, katalizör olarak $MnO_2(k)$ varlığında, potasyum kloratın, $KClO_3(k)$ ısıtılması ile az miktarlarda oksijen gazı üretilebilmektedir. 25 °C ve 101 kPa da 1,0 g $KClO_3(k)$ nın bozunmasından elde edilen oksijen hacmi ne kadardır? [*İpucu*: Tepkimenin diğer ürünü KCl(k)'dir.]
42. İngiliz kimyager Joseph Priestley'in, 1774 yılında oksijeni keşfetti. Joseph Priestley, deneylerinde, HgO(k) nı ısıtarak oksijen üretmiştir. Bozunma tepkimesinin diğer ürünü Hg(s) dır. Gazın 25 °C ve 756 mmHg lik bir barometrik basınçta su üzerinde toplanması durumunda, 1,0 g HgO(k) nın bozunmasından elde edilen sıvı $O_2(g)$ nin hacmi nedir? 25 °C de suyun buhar basıncı 23,76 mmHg'dir.

Kükürt

43. Aşağıdaki bileşiklerin her birine uygun bir ad veriniz: **(a)** ZnS; **(b)** $KHSO_3$; **(c)** $K_2S_2O_3$; **(d)** SF_4.
44. Aşağıdaki bileşiklerin her birisi için uygun bir formül yazınız: **(a)** kalsiyum sülfat dihidrat; **(b)** hidrosülfürik asit; **(c)** sodyum hidrojen sülfat; **(d)** disülfürik asit.
45. Aşağıdaki olayları simgeleyen kimyasal eşitlikler için birer örnek veriniz
(a) bir metal sülfürün HCl(suda) ile tepkimesi;
(b) *yükseltgen olmayan* bir asidin bir metal sülfit üzerindeki etkisi;
(c) asidik çözeltide MnO_2(k) yardımıyla SO_2(suda) nın SO_4^{2-}(suda) ya yükseltgenmesi;
(d) asidik çözeltide $S_2O_3^{2-}$ nin değerlik yarılması.
46. **(a)** Na_2SO_3; **(b)** Na_2SO_4; **(c)** $Na_2S_2O_3$ içeren sulu çözeltiler oluşturmak üzere, elementel kükürt, klor gazı, metalik sodyum, su ve havayı nasıl kullanacağınızı gösteriniz. [*İpucu:* Diğer bölümler ile birlikte bu bölümden elde edilen bilgileri kullanacaksınız.]
47. Beyaz bir katının Na_2SO_4 veya $Na_2S_2O_3$ olup olmadığını belirlemek üzere kullanabileceğiniz bir kimyasal test tanımlayınız. Kimyasal bir eşitlik veya eşitlikler kullanmak suretiyle bu testin temelini açıklayınız.
48. Neden kükürdün doğal olarak sülfatlar şeklinde oluşabildiğini ancak sülfitler şeklinde oluşamadığını açıklayınız.
49. Anyonlarının daha ileri iyonlaşmaya uğraması nedeniyle, $NaHSO_4$ gibi tuzlar *asit* tuzlar olarak adlandırılmaktadır.12,5 g $NaHSO_4$ içeren 250 ml sulu çözeltinin pH'sı nedir? [*İpucu:* Gerektiğinde, Bölüm 16 dan elde edilen verileri kullanınız]
50. Asidik bir çözeltide Na_2SO_4 e yükseltgenmesi için 26,50 mL 0,0510 M $KMnO_4$ gerektiren bir örnekte bulunan Na_2SO_3 kütlesi nedir? MnO_4^-, Mn^{2+}'ye indirgenir.
51. 1,100 g lık bir bakır cevheri çözülmüş ve Cu^{2+}(suda) aşırı miktarda KI ile muamele edilmiştir. Açığa çıkan I_3^- nin, titrasyonu için 12,12 mL 0,1000 M $Na_2S_2O_3$ gerekmektedir. Cevherdeki kütlece bakır yüzdesi nedir?
52. 25 °C ve 740,0 Torr basınçta ölçülen 25,0 L lik bir doğal gaz örneği, Pb^{2+}(suda) çözeltisinden kabarcıklar halinde geçirilmiş ve 0,535 g PbS(k) oluşmuştur. Bu doğal gazın bir m^3 ünden elde edilebilecek kükürt kütlesi nedir?
53. Aşağıdaki bileşiklerdeki kükürdün yükseltgenme basamağı nedir? **(a)** SF_4; **(b)** S_2F_{10}; **(c)** H_2S; **(d)** $CaSO_3$.
54. Aşağıdaki bileşiklerdeki kükürdün yükseltgenme basamağı nedir? **(a)** S_2Br_2; **(b)** SCl_2; **(c)** $Na_2S_2O_3$; **(d)** $(NH_4)_2S_4O_6$.

Azot Ailesi

55. Azot ve bileşiklerini içeren aşağıdaki önemli ticari tepkimeler için denkleştirilmiş eşitlikler yazınız.
(a) Atmosferdeki N_2 yi tutmanın başlıca yapay yöntemi
(b) amonyağın NO e yükseltgenmesi
(c) NO den nitrik asit hazırlanması
56. Aşağıdaki maddeler ısıtıldığında, belirtilen ürünlere ayrışırlar. Bu tepkimelerin denkleştirilmiş eşitliklerini yazınız.
(a) NH_4NO_3(k) den N_2(g), O_2(g) ve H_2O(g)
(b) $NaNO_3$(k) den sodyum nitrit ve oksijen gazı
(c) $Pb(NO_3)_2$(k) den kurşun(II) oksit, azot dioksit ve oksijen
57. Sodyum nitrit, oksijen ve azot monoksit gazlarının sodyum karbonat sulu çözeltisinden geçirilmesi ile elde edilebilir. Bu tepkimenin denkleştirilmiş eşitliğini yazınız.
58. Laboratuvarlarda kullanılan derişik HNO_3(suda), genellikle 15 M HNO_3 dir ve yoğunluğu 1,41 g mL^{-1} dir. Bu derişik asitteki HNO_3 ün kütlece yüzdesi nedir?
59. 1968 yılında, kirlilik kontrolleri uygulamaya başlanmadan önce, Amerika Birleşik Devletleri'nde motor yakıtı olarak 75 milyar galondan fazla benzin kullanmıştır. Bir kara mili başına 5 gram azot oksit açığa çıktığını ve bir galon benzinle ortalama 15 millik bir mesafe kat edildiğini varsayınız. 1968 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde atmosfere kaç kilogram azot oksit salınmıştır?
60. Amonyak gazı ve azot monoksitten azot gazı ve su buharı veren tepkime, Ostwald prosesi (22.41) ile yarışan bir tepkimedir. Bu tepkimenin tüketilen bir mol amonyak başına $\Delta H°$ değerini, Ek D deki verileri kullanarak hesaplayınız.
61. Aşağıda verilen olayları açıklamaya yönelik kimyasal eşitlikleri, bu bölümden ve daha önceki bölümlerden elde edilen bilgileri kullanarak yazınız.
(a) Gaz halindeki azot dioksit ve diazot tetraoksit arasındaki denge
(b) nitröz asidin hidrazoik asit oluşturacak şekilde $N_2H_5^+$ ile indirgenmesi, daha sonra nitröz asidin hidrazoik asit ile azot ve diazot monoksit vererek indirgenmesi
(c) H_3PO_4(suda) ün NH_3(suda) ile ikinci eşdeğerlik noktasına kadar nötürleştirilmesi
62. Aşağıda verilen olayları açıklamaya yönelik olası kimyasal eşitlikleri, bu bölümden ve daha önceki bölümlerden elde edilen bilgileri kullanarak yazınız.
(a) gümüş metalinin HNO_3(suda) ile tepkimesi
(b) roket yakıtı olarak kullanılan simetrik olmayan dimetilhidrazinin, $(CH_3)_2NNH_2$ tam yanması
(c) sodyum dihidrojen fosfat ve sodyum hidrojen fosfat karışımın ısıtılması ile sodyum trifosfatın hazırlanması.
63. Aşağıdaki bileşikler için olası Lewis yapıları çiziniz
(a) dimetilhidrazin, $(CH_3)_2NNH_2$
(b) nitril klorür, $ClNO_2$ (Merkez atomu, N dir)
(c) Kaba formülü H_3PO_3 olan *diprotik* asit, fosforöz asit
64. Hem nitramit hem de hiponitröz asit, $H_2N_2O_2$ formülüne sahiptir. Hiponitröz asit zayıf bir diprotik asittir; nitramit amit grubu ($—NH_2$) içerir. Bu iki bileşiğin olası Lewis yapılarını çiziniz.
65. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız: **(a)** HPO_4^{2-}; **(b)** $Ca_2P_2O_7$; **(c)** $H_6P_4O_{13}$.

66. Aşağıdaki bileşiklerin formüllerini yazınız: **(a)** hidroksilamin; **(b)** kalsiyum hidrojen fosfat; **(c)** lityum nitrür.
67. Asidik çözeltide, N_2O_4 nın NO ya indirgenmesinin $E°$ değerini, Şekil 22-17 den yararlanarak bulunuz.
68. Bazik çözeltide, NO_3^- ün NO_2^- ye indirgenmesinin $E°$ değerini Şekil 22-17 den yararlanarak bulunuz.
69. Tüm grup 15 elementleri triflorürler oluşturur. Pentaflorür oluşturmayan tek 15. grup elementi azottur.
    (a) Neden azotun bir pentaflorür oluşturmadığı konusunda bir öneride bulununuz.
    (b) NF_3 de gözlemlenen bağ açısı yaklaşık 102,5° dir. NF_3 molekülünün yapısını VSEPR kuramına göre çiziniz.
70. NH_3 ve NF_3 moleküllerinin yapıları benzerdir, ancak NH_3 molekülünün dipol momenti (1,47 D) NF_3 molekülünün dipol momentinden (0,24 D) büyüktür Dipol momentlerindeki bu farklılığı açıklayınız.

Hidrojen

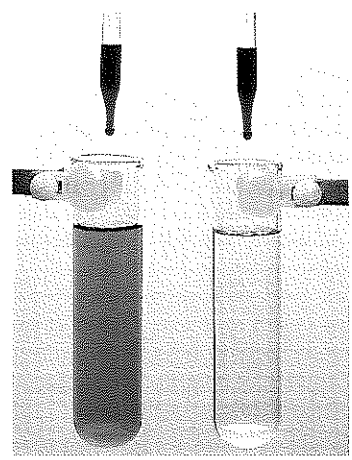
71. Çizelge 7.2 de (sayfa 269) verilen dört alkan hidrokarbonunun standart yanma entalpilerini, oradaki verilerden yararlanarak hesaplayınız.
72. Alıştırma 71 den elde edilen sonuçlara göre, hangi alkanın **(a)** bir molü ve **(b)** bir gramının yanması sonucu en fazla ısı açığa çıkar? Hangi alkan atmosfere karbon dioksit salınımını azaltma bakımından en çok tercih edilendir? Açıklayınız.
73. Aşağıdaki tepkimelerin eşitliklerini yazınız:
    (a) Al(k) ile HCl(suda) den H_2(g) çıkartılması
    (b) su buharı ile propan gazının (C_3H_8) tepkimesi
    (c) MnO_2(k) ın H_2(g) ile Mn(k) na indirgenmesi
74. Aşağıdaki bileşiklerden H_2(g) nın nasıl hazırlanacağını gösteren eşitlikler yazınız: **(a)** H_2O; **(b)** HI(suda); **(c)** Mg(k); **(d)** CO(g). Gerektiğinde, su, asitler veya bazlar, metaller ve benzeri diğer yaygın laboratuar reaktiflerini kullanınız.
75. CaH_2(k), su ile tepkimeye girerek $Ca(OH)_2$ ve H_2(g) oluşturur. Su ile tepkimeye giren Ca(k) da aynı ürünleri oluşturur. Na(k), su ile tepkiyerek NaOH ve H_2(g) oluşturur. *Ayrıntılı hesaplamalar yapmaksızın,* **(a)** bu tepkimelerden hangisinin kullanılan litre su başına en çok H_2 oluşturduğunu ve **(b)** hangi katının (CaH_2, Ca ya da Na) g katı başına en çok H_2 verdiğini belirleyiniz.
76. Oleik asitten, $C_{17}H_{33}COOH$(s), bir mol stearik asit, $C_{17}H_{35}COOH$(k), elde etmek için gerekli H_2(g) nin 25 °C ve 752 mmHg basıncında hacmi nedir? Tepkimenin % 95 verimle gerçekleştiğini varsayınız.
77. *Ayrıntılı hesaplamalar yapmaksızın,* aşağıdaki maddelerin hangisinde hidrojenin kütlece yüzde miktarının en büyük olmasını beklersiniz, açıklayınız: deniz suyu, atmosfer, doğal gaz (CH_4), amonyak.
78. 722 mm Hg ve 19,7 °C de 235 L lik bir hava gözlem balonunu doldurmaya yetecek kadar H_2(g) üretmek için kaç gram CaH_2(k) gerekir?

$$CaH_2(k) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow Ca(OH)_2(suda) + 2\,H_2(g)$$

79. Amit anyonu NH_2^-, çok güçlü bir bazdır. Molekül orbitali kuramına göre, NH_2^- nin doğrusal mı, yoksa açısal mı olmasını beklersiniz?
80. Molekül orbitali kuramına göre, NH_2^+ nin doğrusal mı, yoksa açısal mı olmasını beklersiniz?

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

81. Oksijen ve argonun kaynama noktaları sırasıyla, -183 °C ve -189 °C dir. Kaynama noktalarının çok benzer olması nedeniyle, sıvı havanın ayrımsal damıtılması ile elde edilen argon, oksijen içerir. Oksijen içeren örnekten saf argon elde etmek için aşağıdaki üç aşamalı işlem yapılabilir:
    (1) Karışıma aşırı miktarda hidrojen eklenir ve daha sonra karışım yakılır.
    (2) Daha sonra (1). basamaktan elde edilen karışım sıcak bakır(II) oksit üzerinden geçirilir.
    (3) (2). basamaktan elde edilen karışım susuz zeolit materyali üzerinden geçirilir (bakınız Bölüm 21).
    Oluşacak tepkimelerin kimyasal eşitlikleri yazınız ve her basamağın amacını açıklayınız.
82. 1988 yılında, Kanada'daki McMaster Üniversitesi'nde kimya profesörü olan G. J. Schrobilgen, $HCNKrF^+$ ve AsF_6^- iyonlarını içeren iyonik bileşik $[HCNKrF][AsF_6]$ nın sentezini bildirmiştir. $HCNKrF^+$ iyonunda, kripton, hem flor hem de azota kovalent olarak bağlanmaktadır. Bu iyonlar ile ilgili Lewis yapılarını çiziniz ve bağ açılarını tahmin ediniz.
83. Suyun elektrolizi ile oluşturulan H_2(g) ve O_2(g) nı ayırmak için hiçbir müdahale yapılmadığını varsayınız. 17,3 g suyun elektrolizi ile elde edilen, 23 °C ve 755 mmHg de toplanan ve H_2O (g) ile doymuş olan bir H_2 — O_2 karışımının hacmi ne olacaktır? Seyreltik elektrolit çözeltisinin su buharı basıncının 20,5 mm Hg olduğunu varsayınız.
84. Fotoğraf, koyu mor asidik bir çözelti olan $KMnO_4$(suda) ın birkaç damlasının $NaNO_3$(suda) (sol) ve $NaNO_2$(suda) e (sağ) eklenmesinden sonra çekilmiştir. Sonuçlarda görülen farklılığı açıklayınız.



85. Zn, bazik çözeltide NO_3^- ı $NH_3(g)$ na indirgeyebilir. (Aşağıdaki eşitlik denkleştirilmemiştir.)

$$NO_3^-(suda) + Zn(k) + OH^-(suda) + H_2O(s) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(suda) + NH_3(g)$$

NH_3, aşırı miktarda HCl(suda) ile nötürleştirilir. Daha sonra, tepkimeye girmeden kalan HCl, NaOH ile titre edilir. Bu şekilde NO_3^- ile ilgili nicel bir tayin gerçekleştirilebilir. 25,00 ml lik bir nitrat çözeltisi örneği, bazik çözeltideki Zn ile muamele edilmiştir. $NH_3(g)$, 50,00 mL 0,1500 M HCl ye aktarılmıştır. Tepkimeye girmeden kalan HCl in titrasyonu için 32,10 mL 0,1000 M NaOH gerekmektedir. Orijinal örnekteki $[NO_3^-]$ miktarı nedir?

86. Oksijen atomları, atmosferde sıcaklığın 1500 K e kadar çıktığı termosfer tabakasının, önemli bir bileşenidir. 1500 K de O atomlarının ortalama ötelenme kinetik enerjisini hesaplayınız.

87. Naylon üretiminde kullanılan adipik asidin, $HOOC(CH_2)_4COOH$, eldesi için kullanılan tepkime, bir nitrik asit çözeltisindeki sikloheksanonun, $C_6H_{10}O$ yükseltgenmesini içermektedir. Tepkimede aynı zamanda diazot monoksitin de oluştuğunu varsayarak, bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.

88. Daha yüksek bir molekül kütlesine sahip olan XeO_4 298 K de gaz halinde bulunduğu halde, XeO_3 katı haldedir. Bu gözlem için mantıklı bir açıklama yapınız.

89. Metinde, amonyum perkloratın patlama tehlikesi olduğundan söz edilmektedir. Patlamadaki tek tepkenin NH_4ClO_4 olduğunu varsayarak, oluşan tepkimeyi göstermek üzere olası bir eşitlik ya da eşitlikler yazınız.

90. Aşağıdaki bağ enerjileri, 298 K için verilmektedir: O_2, 498; N_2, 946; F_2, 159; Cl_2, 243; ClF, 251; OF (OF_2 de), 213; ClO (Cl_2O de), 205 ve NF (NF_3 de), 280 kj mol^{-1} dir. 1 mol **(a)** ClF(g); **(b)** $OF_2(g)$; **(c)** $Cl_2O(g)$;**(d)** $NF_3(g)$ için 298 K'deki ΔH_{ol} değerini hesaplayınız.

91. Florun standart elektrot potansiyeli, su ile tepkimeye girerek O_2 açığa çıkarmasından dolayı doğrudan ölçülemez. Ek D den elde edilen termodinamik veriyi kullanarak, $E°_{F_2/F^-}$ değerini hesaplayınız.

92. Polonyum, basit kübik yapıda kristallendiği bilinen tek elementtir. Bu yapıda, bir Po atomu ile en yakın altı komşusu arasındaki atomlar arasındaki uzaklık 335 pm dir. Bu kristal yapısına göre, polonyumun yoğunluğunu öngörünüz.

93. Verilen türleri beklenen (a) bağ uzunluğu ve (b) bağ kuvveti (enerji) artış sırasına göre, Şekil 11-26 dan yararlanarak yazınız: O_2, O_2^+, O_2^-, O_2^{2-}. Beklentinizin dayanağını belirtiniz.

94. Stratosferdeki ozonun yıkımı ile ilgisi olduğu düşünülen bir klorofiorokarbon tepkimelerinden biri aşağıda gösterildiği gibidir.

$CFCl_3 + hv \longrightarrow CFCl_2 + Cl.$

(a) Bu tepkimeyi gerçekleştirmek için gerekli olan foton enerjisi kj/mol cinsinden nedir?

(b) Bu tepkimeyi oluşturmak için gerekli olan ışığın frekansı ve dalga boyu nedir? Bu ışık, elektromanyetik spektrumun hangi bölgesinde yer alır?

95. Bir fosfat mineralinin bileşimi, % P, % P_4O_{10} ya da % BPL [kemik kireç fosfatı, $Ca_3(PO_4)_2$] olarak ifade edilebilmektedir.

(a) % P = 0,436 × (% P_4O_{10}) ve % BPL = 2,185 × (% P_4O_{10}) olduğunu gösteriniz.

(b) 100 den daha büyük bir % BPL değerinin önemi nedir?

(c) Tipik bir fosfat kayasının % BPL si nedir?

96. 1 atm toplam basınç ve 1000 K de $Cl_2(g)$ nin Cl(g) atomlarına ayrışma yüzdesini hesaplayınız. Gerektiğinde, Ek D de verilen verileri ve bu metinde yer alan eşitlikleri kullanınız.

97. *Peroksinitröz asit*, HNO_2 nin H_2O_2 tarafından yükseltgenmesiyle oluşan ve kararlı olmayan bir ara üründür. *Nitrik asit*, HNO_3 ile aynı formüle sahiptir. Peroksinitröz asit ile nitrik asidin yapısal olarak nasıl farklılık göstermesini beklersiniz.

98. $N(SiH_3)_3$ nin yapısı N ve Si atomlarının düzlemsel bir düzenlenmesini içerirken, $N(CH_3)_3$ yapısında N ve Si atomları piramidal şekilde düzenlenmiştir. Bu moleküller için, bu gözlemle uyumlu olan bağlanma şekillerini çiziniz.

99. Bromun deniz suyundan eldesinde (tepkime 22.3), deniz suyunun pH'sı ilk olarak 3,5 değerine getirilir ve daha sonra $Cl_2(g)$ ile muamele edilir. Uygulamada, deniz suyunun pH'sı H_2SO_4 ile ayarlanır ve kullanılan klor kütlesi, kuramsal değerin % 15 daha fazlasıdır. Deniz suyunun başlangıç pH'sının 7,0 ve yoğunluğunun 1,03 g cm^{-3} olduğunu ve kütlece 70 ppm brom içerdiğini varsayarak, $1,00 \times 10^3$ L lik bir deniz suyundan bromun eldesi için kullanılacak olan H_2SO_4 ve Cl_2 kütleleri ne olacaktır?

100. 1022. sayfada verilen Pekiştirici Örneğe bakınız. $[S_2O_3^{2-}] = 1$ M olduğunda ve çözeltideki $SO_2(g)$ nın kısmi basıncı 1×10^{-6} atm seviyesine düşürüldüğünde $S_2O_3^{2-}$ nun değerlik yarılmasının istemli olmadığını varsayınız. Bu duruma, çözelti halen asidik halde iken ulaşıldığını gösteriniz.

101. Cl_2 ve F_2 nin bağ enerjileri sırasıyla, 243 ve 159 kj mol^{-1} dir. Bu veriyi kullanarak, XeF_2 nin $XeCl_2$ den çok daha kararlı bir bileşik olduğunu belirtiniz. [*İpucu:* Xe nin tek atomlu bir gaz şeklinde bulunduğunu anımsayınız.]

102. Sulu asidik çözeltide XeF_4 ün Xe ve XeO_3 e değerlik yarılmasının denkleştirilmiş indirgenme-yükseltgenme eşitliğini ve olası yarı eşitlikleri yazınız. Değerlik yarılmasıyla oluşan Xe ve XeO_3 bileşiklerinin mol oranı 2:1 dir ve aynı zamanda $O_2(g)$ de açığa çıkar.

103. Bir el kitabı, $S + 2\,H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2S(g)$ indirgenme yarı eşitliğinin $E°$ değerini 0.174 V olarak vermektedir. Şekil 22-13 de, S—H_2S(suda) kısmı için verilen değer 0,144 V dur. $E°$ değerlerindeki bu farklılığın nedeni nedir? Her ikisi de doğru olabilir mi?

104. $Cl_2(g)$ nin sudaki çözünürlüğü, 25 °C de 6,4 g L^{-1} dir. Bu klorun bir kısmı Cl_2 ve bir kısmı da HOCl veya Cl^- şeklinde bulunmaktadır. Aşağıdaki hidroliz tepkimesi için $K_c = 4,4 \times 10^{-5}$ dir.

$$Cl_2(suda) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow HOCl(suda) + H_3O^+(suda) + Cl^-(suda)$$

Cl_2 un sudaki doymuş çözeltisinde $[Cl_2]$, [HOCl], $[H_3O^+]$ ve $[Cl^-]$ ni hesaplayınız.

105. Hidrazoik asidi içeren elektrot potansiyel verileri Şekil 22-17 de gösterilmemiştir. Asidik bir çözeltide HN_3 ün N_2 ye indirgenmesi ile ilgili için $E°$= -3,09 V olarak verildiğine göre, asidik bir çözeltide HN_3 ün NH_4^+ ye indirgenmesi ile ilgili $E°$ değeri nedir?

106. Ağır halojenler (Cl, Br ve I), merkez halojen atomu X in doğrudan oksijen ve flora bağlandığı bileşikler oluştururlar. FXO_2, FXO_3 ve F_3XO tipi formülleri içeren birçok örnek bilinmektedir. Bu moleküllerin yapılarının hepsi, VSEPR kuramı ile uyumludur. **(a)** kloril florür, $FClO_2$; **(b)** perkloril florit, $FClO_3$; **(c)** F_3ClO ile ilgili Lewis yapılarını çiziniz ve geometrilerini tahmin ediniz.

107. O_3 ve SO_2^- ile ilgili Lewis yapılarını çiziniz. Yapıların benzerlik ve farklılıklarını belirtiniz?

108. Kimyacılar, N_5^+ ve SbF_6^- iyonlarını içeren iyonik bileşik $[N_5]$ $[SbF_6]$ yi başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Bu iyonlar ile ilgili Lewis yapılarını çiziniz ve yapılarınızda atomların formal yüklerini belirtiniz. Bu iyonların yapılarını tanımlayınız. [*İpucu:* N_5^+ için iskelet yapısı N — N —N —N — N dir ve birkaç rezonans yapısı çizilebilir.]

109. Şekil 22-3 den yararlanarak Xe(g) ile O_2(g)dan XeO_3(g) oluşumu için bir entalpi diyagramı oluşturunuz. XeO_3 için ortalama bağ entalpisi yaklaşık 36 kj mol^{-1} ve O_2 için ise bağ entalpisi 498 kj mol^{-1}'dir. XeO_3(g) için ΔH°_{ol} nedir? Sizin sonucunuz Xe(g) nin XeO_3(g) oluşturmak üzere O_2(g) ile doğrudan tepkimeye girmediği şeklindeki gözlemi desteklemekte midir?

Özellikli Alıştırmalar

110. H_2(g) nin olası kaynakları olarak değişik termokimyasal döngüler keşfedilmektedir. Amaç, orta derece sıcaklıklarda (500°C dolayında) gerçekleştirilebilecek ve suyun H_2 ve O_2 ye ayrışması ile sonuçlanan bir seri tepkime bulmaktır. Aşağıdaki tepkime dizisinin bu gereksinimi karşıladığını gösteriniz.

$$FeCl_2 + H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + HCl + H_2$$
$$Fe_3O_4 + HCl + Cl_2 \longrightarrow FeCl_3 + H_2O + O_2$$
$$FeCl_3 \longrightarrow FeCl_2 + Cl_2$$

111. Sulu hidrojen peroksidin ayrışması, Fe^{3+}(suda) tarafından katalizlenmektedir. Bu kataliz ile ilgili olarak önerilen bir mekanizma, iki tepkime içermektedir. İlk tepkimede, Fe^{3+}, H_2O_2 tarafından indirgenir. İkinci tepkimede, demir yeniden eski orijinal formuna yükseltgenirken, hidrojen peroksit indirgenmektedir. Net tepkime için bir eşitlik yazınız ve net tepkimenin istemli olduğunu gösteriniz. Bir katalizörün bu şekilde işlev görmesi için minimum ve maksimum E° değerleri nelerdir? Aşağıdakilerin hangisi burada ana hatları ile verilen mekanizma yoluyla hidrojen peroksidin ayrışmasını katalizleyebilir: **(a)** Cu^{2+}; **(b)** Br_2; **(c)** Al^{3+}; **(d)** Au^{3+}? Nişasta indikatörü varlığında iyodik asit ve hidrojen peroksit arasındaki tepkimede, tepkime karışımının rengi koyu mavi ile renksiz arasında değişmektedir. Renkteki bu değişmenin nedeni nedir? Renge ilişkin bu değişiklik sınırsız mıdır? Açıklayınız. [*İpucu:* 14. Bölümdeki Alıştırma 97 ve özellikle de eşitlik (c) ye başvurunuz.]

112. Hem bu bölümde hem de 20. Bölümde, E° değerleri ile termodinamik özellikler arasındaki ilişki vurgulanmıştır. Bu ilişki, bir elektrot potansiyel diyagramındaki bazı eksik özellikleri eklemek amacı ile kullanılabilir. Örneğin, +4 yükseltgenme basamağındaki Cl a sahip olan ClO_2(g) nun Şekil 22-4 de yer almadığına dikkat ediniz. Şekil 22-4 ve Ek D'den elde edilen veriyi kullanarak, asidik çözeltiler için ClO_2(g) yi elektrot potansiyel diyagramına ekleyiniz ve ClO_2(g) yi ClO_3^-(suda) ve $HClO_2$(suda) ile ilişkilendiren E° değerlerini belirtiniz.

113. Şekil 15-1 (sayfa 656), I_2 nin, H_2O(s) dekine göre CCl_4(s) de dikkate değer bir şekilde daha çözünür olduğunu göstermektedir. Doygun sulu çözeltideki I_2 nin derişimi $1{,}33 \times 10^3$ M dir ve I_2 nin H_2O ve CCl_4 arasında dağılması durumunda elde edilen denge de aşağıdaki şekildedir

$$I_2(\text{suda}) \rightleftharpoons I_2(CCl_4) \qquad K_c = 85{,}5$$

(a) 10,0 mL doymuş bir I_2(suda) örneği, 10,0 mL CCl_4 ile çalkalanır. Denge kurulduktan sonra, iki sıvı tabakası ayrılır. Sulu tabakada kaç miligram I_2 olacaktır?

(b) Kısım (a) daki 10,0 mL lik sulu tabaka ikinci bir 10,0 mL lik CCl_4 ile özütlenirse, denge tekrar kurulduğunda, sulu katmanda kaç miligram I_2 kalacaktır?

(c) Kısım (a)'daki 10,0 mL doygun I_2(aq) örneği 20,0 mL lik bir CCl_4 ile özütlendiğinde, sulu katmanda kalacak I_2 kütlesi kısım (b) dekinden daha az, eşit veya yüksek mi olacaktır? Açıklayınız.

114. Piroanyonlar, $X_2O_7^{n-}$, Si, P ve S elementleri ile ilgili yapısal olarak benzer bir seri poliatomik anyonlar oluştururlar.

(a) Bu anyonların Lewis yapıları çiziniz ve geometrilerini tahmin ediniz. Bir düzlemde bulunabilecek olan atomların maksimum sayısı nedir?

(b) Kısım (a) daki her bir piroanyon bir piroaside, $X_2O_7H_n$ karşılık gelmektedir. Her bir piroasidi, elementi maksimum yükseltgenme basamağında bulunan tek bir atomunu içeren asit ile karşılaştırınız. Bu karşılaştırmadan, bu piroasitlerin hazırlanmasına yönelik bir yöntem öneriniz.

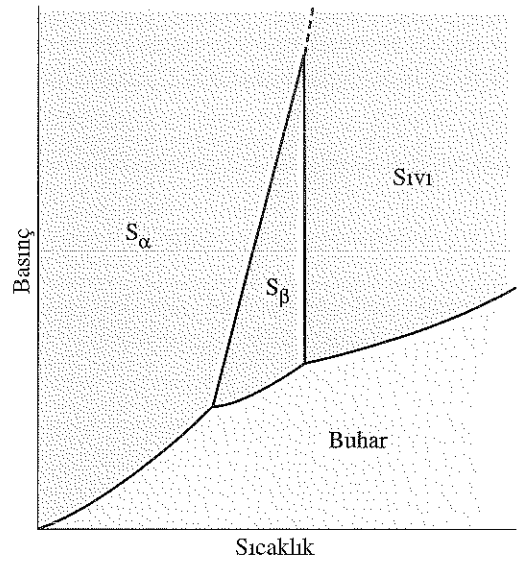
(c) Piroanyonların klor benzeşi nedir? Bu tür hangi asidin anhidrittir?

115. XeF_2 de değerlik bağ modelini esas alan bir bağlanma tanımı, Xe nun 5*d* yörüngesini gerektirmektedir. Daha tatmin edici olan bir tanım, üç merkezli bağ içeren bir molekül orbitali yaklaşımı kullanmaktadır. Bağın, Xe nin $5p_z$ orbitali ile iki F atomunun $2p_z$ orbitallerini içerdiğini varsayınız. Bu üç atomik orbital, üç molekül orbitali vermek üzere birleşmektedir: bir bağlayıcı bir bağlayıcı olmayan ve bir karşıt bağlayıcı. Bağın oluşması için aynı faza sahip atom orbitalleri bağlayıcı molekül orbitalleri oluşturmak üzere örtüşmek zorundadır (bakınız Bölüm 11).

(a) Üç molekül orbitalinin oluşturulmasında üç atom orbitalinin örtüşmesini gösteren, Şekil 11-33'e benzer diyagramlar oluşturunuz. Molekül orbitallerinin enerjilerinin şu şekilde değiştiğini varsayınız: bağlayıcı MO < bağlayıcı olmayan MO < karşıt bağlayıcı MO.

(b) Bir molekül orbitali enerji-seviye diyagramı çiziniz ve flor ile ksenondan molekül orbitallerine uygun sayıda elektron yerleştiriniz. Bağ derecesi nedir?
(c) VSEPR kuramı yardımıyla, üç merkezli bağları esas alan bu molekül orbitali tanımının XeF_4 için işe yaradığını, ancak XeF_6 için işe yaramadığını gösteriniz.

116. Kenarda verilen taslak, kükürt elementi ile ilgili faz diyagramının bir kısmıdır. Kükürt buharı varlığında, katı ortorombik (S_α) ile katı monoklinik (S_β) kükürt arasındaki geçiş 95,3 °C dedir. Monoklinik kükürt, sıvı kükürt ve kükürt buharını içeren üçlü nokta 119 °C dedir.
(a) Ortorombik kükürdün erimesinin bazen 113 °C'de gözlemlendiğini göstermek için faz diyagramı nasıl modifiye edilir? *[İpucu:* Monoklinik kükürdün oluşmaması durumunda faz diyagramı neye benzeyecektir?]
(b) Bir rombik kükürt örneğinin 113 °C de eritilip daha sonra ısıtılması ve soğutulması durumunda sıvı kükürdün 119 °C üzerinde donmasının sebebini açıklayınız.



Kendi Kendini Deneme Soruları

117. Aşağıdaki terimleri kendi sözcüklerinizle tanımlayınız: (a) polihalojen iyon; (b) polifosfat; (c) halojenlerarası; (d) değerlik yarılması
118. Aşağıdaki terimlerin her birini kısaca tanımlayınız: (a) Frasch prosesi; (b) su gazı tepkimeleri; (c) ötrofikasyon; (d) elektrot potansiyel diyagramı.
119. Her terim çifti arasındaki önemli farklılıkları açıklayınız: (a) asit tuzu ve asit anhidriti; (b) azit ve nitrür; (c) beyaz fosfor ve kırmızı fosfor; (d) iyonik hidrür ve metalik hidrür.
120. Br^- içeren sulu çözeltiden Br_2 açığa çıkarmak için çözeltiye aşağıdakilerden hangisi veya hangileri eklenmelidir? (a) I_2(suda); (b) Cl_2(suda); (c) H_2(g); (d) Cl^- (suda); (e) I_3^-(suda).
121. Biri dışında, aşağıdaki bileşiklerin hepsi yaklaşık 1000 K ya kadar ısıtıldığında O_2(g) oluşturur. Farklı bileşik hangisidir? (a) $KClO_3$; (b) $KClO_4$; (c) N_2O; (d) $CaCO_3$; (e) $Pb(NO_3)_2$.
122. Biri dışında, aşağıdaki maddelerin hepsi bazdır. Baz olmayan madde hangisidir? (a) H_2NNH_2; (b) NH_3; (c) HN_3, (d) NH_2OH; (e) CH_3NH_2.
123. Aşağıdaki bileşiklerden hangisi en iyi indirgendir? (a) H_2S; (b) O_3; (c) H_2SO_4; (d) NaF; (e) H_2O.
124. Aşağıdaki maddelerden hangisi gübre üretiminde önemli değildir? (a) NH_3; (b) fosfat kayası; (c) HNO_3; (d) Na_2CO_3; (e) H_2SO_4.
125. Biri dışında, aşağıdaki türlerin hepsi dörtyüzlü yapısındadır. Farklı tür hangisidir? (a) SO_4^{2-}; (b) XeF_4; (c) CCl_4; (d) XeO_4; (e) NH_4^+.
126. Aşağıdakilerin iki tanesi, zayıf asidik bir çözeltide oluşan bir tepkime ile aynı gaz ürünü oluştururlar. Bunlar hangileridir? (a) CaH_2(k); (b) Na_2O_2(k); (c) NaOH(k); (d) Al(k); (e) $NaHCO_3$(k); (f) N_2H_4(s)
127. Aşağıdaki tepkimeleri göstermek için olası kimyasal eşitlikleri yazınız (a) Cl_2(g) ile soğuk NaOH(suda); (b) NaI(k) ile sıcak H_2SO_4(der. suda); (c) Cl_2(g) ile KI_3(aq); (d) NaBr(k) ile sıcak H_3PO_4(der. suda); (e) $NaHSO_3$(suda) ile seyreltik H_2SO_4(suda) içindeki MnO_4^-(suda).
128. Aşağıdaki gazlardan küçük bir miktar oluşturmak için kullanabileceğiniz pratik bir laboratuvar yöntemi veriniz ve oluşabilecek herhangi bir güçlük konusunda yorum yapınız: (a) O_2; (b) NO; (c) H_2; (d) NH_3; (e) CO_2.
129. Bu tepkimeler ile ilgili eşitlikleri tamamlayınız ve denkleştiriniz.

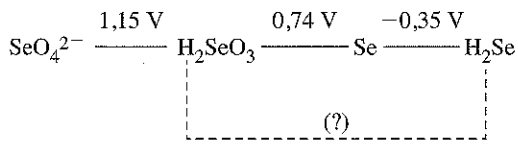
(a) $LiH(k) + H_2O(s) \longrightarrow$

(b) $C(k) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta}$

(c) $NO_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow$

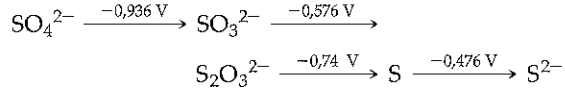
130. Sulu bir çözeltide Br^- ve I^-'un birlikte bulunması durumunda, I^-, aşırı Cl_2(suda) ile IO_3^- e yükseltgenebilir. Eş zamanlı olarak, Br^-, CS_2(s) ile özütlenen Br_2 ye yükseltgenebilir. Oluşan tepkimelerin kimyasal eşitliklerini yazınız.
131. Deniz suyunda SO_4^{2-} (2650 mg L^{-1}) şeklinde bulunan kükürdün elementel kükürt olarak elde edilebileceğini varsayınız. Bu kükürdün daha sonra H_2SO_4 de dönüştürülmesi durumunda, 45 milyon ton H_2SO_4 elde etmek için kaç km^3 deniz suyu işlenmek zorundadır?
132. Ender olmakla birlikte, aşağıdaki bileşiklerin hepsi bulunmaktadır. İlişkili bileşikler konusunda bilgilerinize dayanarak (örneğin, periyodik çizelgeden yararlanarak), her bir bileşik için mantıklı bir isim veya formül öneriniz: (a) gümüş(I) astatür; (b) Na_4XeO_6; (c) magnezyum polonür; (d) H_2TeO_3; (e) potasyum tiyoselenat; (f) $KAtO_4$.

133. Selenyumun standart elektrot potansiyeli diyagramının bir kısmı aşağıda verilmiştir. H_2SeO_3 ün H_2Se ye indirgenmesi ile ilgili $E°$ değeri nedir?



134. Aşağıdaki bileşiklerin asit anhidriti nedir? **(a)** H_2SO_4; **(b)** H_2SO_3; **(c)** $HClO_4$; **(d)** HIO_3.

135. Aşağıdaki ifadelerin her birini, bazik çözeltiler ile ilgili aşağıdaki elektrot potansiyel diyagramını kullanarak, doğru ya da yanlış olarak işaretleyiniz. Koşulların standart olduğunu varsayınız.
(a) Bazik çözeltide sülfat (SO_4^{2-}), tiyosülfattan ($S_2O_3^{2-}$) daha güçlü bir yükseltgendir.
(b) Bazik çözeltide S^{2-}, indirgen olarak kullanılabilir.
(c) Bazik çözeltide $S_2O_3^{2-}$, değerlik yarılması ile SO_3^{2-} ve S oluşturmaya karşı kararlıdır.

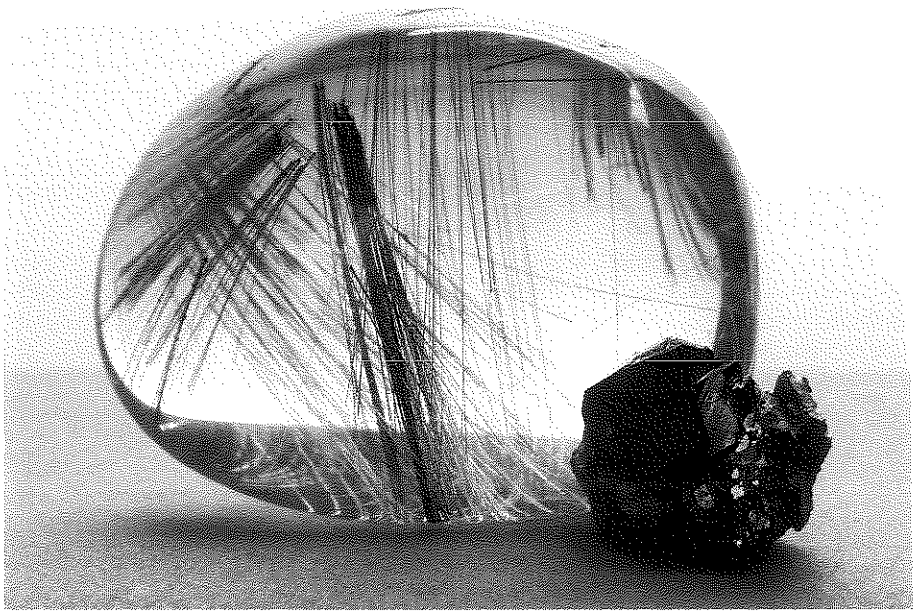


Geçiş Elementleri

23

İÇİNDEKİLER

21-1 Genel Özellikler
21-2 Demir ve Çelik Metalurjisi
21-3 Demir ve Çelik Metalurjisi
21-4 Birinci Sıra Geçiş Elementleri: Skandiyum-Mangan
21-5 Demir Grubu Metalleri; Demir, Kobalt ve Nikel
21-6 Grup 11: Bakır, Gümüş ve Altın
21-7 Grup 12: Çinko, Kadmiyum ve Cıva
21-8 Lantanitler
21-9 Yüksek Sıcaklık Süper İletkenleri



Kuvars içinde rutil (TiO_2) telcikleri (solda) ve titanyum filizi (sağda). Rutilden elde edilen titanyum metali, düşük yoğunluğu ve yüksek dayanıklılığı nedeniyle endüstride kullanılır. Saf TiO_2 parlak beyaz renklidir, özel kağıtlarda ve beyaz boyalarda pigment olarak kullanılır.

Periyodik çizelgenin *d* ve *f* bloklarında yeralan geçiş elementleri baş grup elementlerinden sayıca daha fazladır. Bunlardan bazıları çok az ve sınırlı bir kullanım alanına sahip olmalarına karşın, diğerleri çağdaş yaşamımızda çok önemli bir yer tutarlar. Geçiş elementlerinin tamamı metaldir; yapı malzemelerinin temel metali, demir (Fe) ve çelik üretiminde kullanılan önemli alaşım metalleri (V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo ve W) bunlar arasındadır. En iyi elektriksel iletkenler (Ag, Cu) birer geçiş metalidir. Ti, Fe ve Cr gibi pek çok geçiş metalinin bileşikleri, yağlı boyaların ana bileşenleridir. Ag bileşikleri fotoğraf filmlerinin temel maddesidir. Renkli televizyon ekranları gibi modern uygulamalar için özel amaçlı malzemeler olarak *f*-blok elementlerinin (lantanit oksitler) bileşikleri kullanılır. Geçiş elementlerinin dokuz tanesi, canlı organizmaların yaşamsal temel elementleridir.

d ve *f*-bloku elementleri kimyasının incelenmesi hem kuramsal yönden hem de uygulama yönünden büyük yararlar sağlar. Elementlerin ve bileşiklerinin öğrenilmesi, bağlanma, manyetizma ve tepkime kimyası konularında bilgi edinmemize yardımcı olur.

23-1 Genel Özellikler

Geçiş elementleri yüksek sıcaklıkta erirler, elektriği iyi iletirler, sertlikleri orta sert ile çok sert arasındadır. Bunun nedeni, metal bağı için gereken elektron ve orbitallerin, kolayca sağlanmasıdır (bakınız Kesim 11-7). Geçiş elementlerinin birçok özellikleri birbirine benzer. Fakat herbirinin bazı özellikleri vardır ki, yalnızca o elemente özgüdür. Bu durum o elementin ve bileşiklerinin özel kullanılma alanlarına sahip olmasını sağlar. Dördüncü periyot geçiş elementlerinin (birinci geçiş serisi) bazı özellikleri Çizelge 23.1 de verilmiştir.

Atom (Metal) Yarıçapları

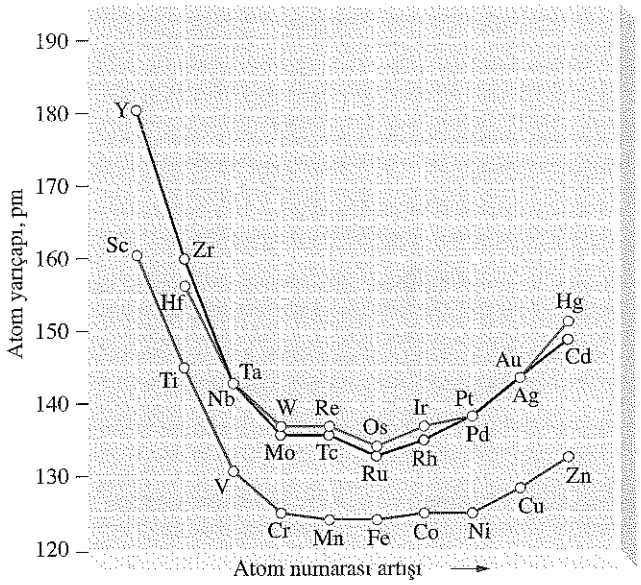
Çizelge 23.1 gözden geçirilecek olursa, Sc ve Ti dışındaki birinci sıra geçiş metallerinin atom yarıçaplarının birbirlerine yakın oldukları görülür. Birbirini izleyen iki geçiş metalinin elektron dağılımları arasındaki tek fark, çekirdekte bir fazla proton ve *iç elektron kabuğundaki* bir orbitalde ise bir fazla elekton bulunmasıdır. Bu durum önemli bir fark oluşturmadığı için, birinci sıra geçiş metallerinin atom yarıçapları arasında, özellikle sıranın ortalarında hemen hemen hiç bir fark gözlenmez.

Birinci sıra geçiş metali ile aynı grupta bulunan, ikinci, üçüncü sıra geçiş metalleri karşılaştırılacak olursa, aralarında önemli farklar olduğu görülür. 6. grup elementleri (6B grubu) Cr, Mo ve W dikkate alınacak olursa, Mo atom yarıçapı beklendiği gibi kromdan büyüktür, fakat tahminlerin aksine W atomunun yarıçapı, Mo ile aynıdır, yani daha büyük değildir. Aufbau kuralına göre Cr dan Mo e varıncaya kadar 18 elektron– *s*, *p*, *d* altkabuklarına girmiştir. Mo den W a kadar 32 elektron eklenmelidir ve bunlardan 14 tanesi 4*f* altkabuğuna girdiğinden, en dış tabakaki elektronları çekirdeğe karşı daha fazla perdeleyemezler. Bu yüzden en dıştaki elektronlar çekirdek tarafından daha fazla çekileceğinden atom yarıçapı, beklendiği gibi, artmaz. Aksine 4*f* orbitallerinin dolduğu seride atom yarıçapları, az da olsa, küçülür. Bu durum lantanit serisinde ($Z = 58 - 71$) gözlenir ve bu olaya **lantanit büzülmesi** denir. **Lantanit büzülmesi** Şekil 23.1deki grafikte açıkça görülmektedir.

ÇİZELGE 23.1 Birinci Geçiş Serisi Elementlerinin Bazı Özellikleri

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Atom numarası	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Elektron dağılımı[a]	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
Metalik çapı, pm	161	145	132	125	124	124	125	125	128	133
İyonl, enerjisi, kJ mol^{-1}										
Birinci	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
İkinci	1235	1310	1414	1592	1509	1561	1646	1753	1958	1733
Üçüncü	2389	2653	2828	2987	3248	2957	3232	3393	3554	3833
$E°$, V[b]	−2,03	−1,63	−1,13	−0,90	−1,18	−0,440	−0,277	−0,257	+0,340	−0,763
Yaygın pozitif yükselt, basamakları[c]	3	2, 3, 4	2, 3, 4, 5	2, 3, 6	2, 3, 4, 7	2, 3, 6	2, 3	2, 3	1, 2	2
en, °C	1397	1672	1710	1900	1244	1530	1495	1455	1083	420
Yoğunluk, g cm^{-3}	3,00	4,50	6,11	7,14	7,43	7,87	8,90	8,91	8,95	7,14
Sertlik[d]	—	—	—	9,0	5,0	4,5	—	—	2,8	2,5
Elektrik iletkenliği[e]	3	4	6	12	1	16	25	23	93	27

[a] Her atomun kapalı kabuk elektron dağılımı argon yapısındadır.
[b] İndirgenme M^{2+} (suda) + 2 $e^- \longrightarrow$ M(k) dır [Sadece skandiyumda metal yükü 3+ dır. Yani Sc^{3+} (suda)].
[c] En önemli yükseltgenme basamakları kırmızı ile yazılmıştır.
[d] Sertlik değerleri Mohs eşeline göredir (bakınız Çizelge 21.2).
[e] Elektrik iletkenliği, gümüşün iletkenliği 100 kabul edilerek verilmiştir.



◀ ŞEKİL 23-1
d-blok elementlerinin atom yarıçapları
Dördüncü periyot geçiş elementlerinin (mavi) atom yarıçapları aynı grupta bulunan diğer periyotlardaki geçiş elementlerinden daha küçüktür. Bu özellik beşinci periyot (siyah) ve altıncı periyot (kırmızı) geçiş elementleri arasında görülmez, çünkü Lantanit serisinde büzülme söz konusudur.

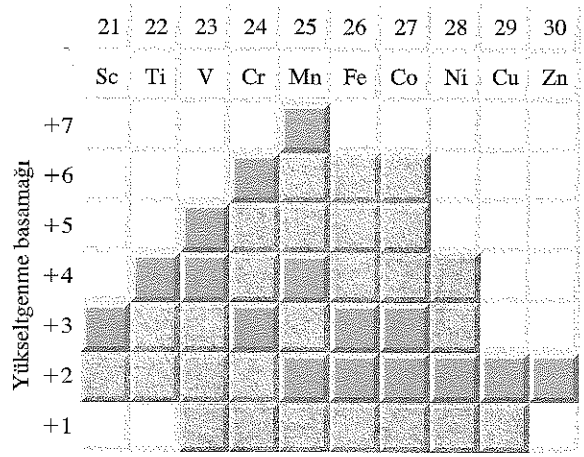
Elektron Dağılımları ve Yükseltgenme Basamakları

Birinci sıra geçiş elementlerinde elektron dağılımları aşağıdaki özellikleri taşırlar:

- iç kabuk elektronları argon dağılımına benzer.
- sekiz elementin 4*s* orbitalinde iki elektron, geriye kalan iki elementin (Cr ve Cu) 4*s* orbitalinde bir elektron vardır.
- 3*d* orbitaline elektron girişi Sc a bir elektron girmesiyle başlar, Cu ve Zn'da 10 olur.

Daha önce, Bölüm 21 ve 22 de bazı baş grup elementleri için gördüğümüz gibi, bir element farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Yine de, bir element için tek bir yükseltgenme basamağı çok daha sık karşılaştığımız bir durumdur. [Ar]$3d^2 4s^2$ elektron dağılımına sahip Ti atomu bileşik yaparken, [Ar] yapısı dışındaki dört elektronunu vererek +4 yükseltgenme değerini alabildiği gibi, daha az elektron vererek de bileşik haline geçebilir. Örneğin, $4s^2$ elektronlarını verecek olursa Ti^{2+} iyonu oluşur. Buna göre, Ti için şu iki özelliği belirtebiliriz: (1) Şekil 23-2 den görüldüğü gibi, çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunabilir, (2) en büyük yükseltgenme basamağı, grup numarasına (4) eşittir. Bu iki özellik V, Cr ve Mn da da devam eder. Bu elementlerin en büyük yükseltgenme basamakları sırasıyla +5, +6 ve +7 dir. Buna karşılık, 8-12. grup elementlerinde farklı bir davranış ortaya çıkar. Her ne kadar Fe, Co, Ni birden fazla yükseltgenme basamağında bulunabilirse de, birinci geçiş serisinin baştaki üyelerinin gösterdiği aralıktaki yükseltgenme basamaklarını göstermezler. Yani, en büyük yüseltgenme basamakları grup numarasından küçüktür. Birinci geçiş serisinde soldan sağa doğru ilerledikçe çekirdek yükü, *d* elektronları sayısı ve *d* elektronlarının art arda iyonlaşması için gereken enerji artar. Diğer bir deyişle, *d* orbitalinden daha fazla elektronun uzaklaştırılması daha fazla enerji gerektirir. Bu enerji sağlanamadığından birinci geçiş serisinin daha sondaki elementleri genellikle düşük yükseltgenme basamaklarında bulunurlar.

Geçiş elementleri çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunmasına karşın, çok görülen yükseltgenme basamakları, iyonun oluşma kolaylığına ve kararlılığına bağlıdır. Verilen bir geçiş elementinin yükseltgenme basamağının kararlılığı çeşitli etmenlere bağlıdır. Bu etmenler, geçiş elementine bağlanan diğer atomlar, bileşiğin kristal halde ya da çözeltide olması, sulu çözeltinin pH değeri vb. dir. Örneğin katı haldeki $TiCl_2$ kararlı bir bileşik olduğu halde, sulu çözeltide Ti^{2+} iyonu, çözünmüş oksijen, hatta bizzat suyun ken-



▶ ŞEKİL 23-2
Birinci sıra geçiş elementlerinin pozitif yükseltgenme basamakları
Başlıca yükseltgenme basamakları kırmızı, az görülen yükseltgenme basamakları ise gri renkle gösterilmiştir. Bazı yükseltgenme basamakları nadir görüldüğü gibi, geçiş metalleri komplekslerinde sıfır veya eksi yükseltgenme basamakları da görülebilir. Örneğin Cr'un yükseltgenme basamağı $Na_2[Cr(CO)_3]$ de –2, $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ da –1, $Cr(CO)_6$ da 0 dır.

disi tarafından Ti^{3+} e yükseltgenir. Tersine, Co^{3+}(suda) kolayca suyun oksijenini O_2 haline yükseltgerken, kendisi Co^{2+}(suda) ye indirgenir. Co^{3+}(suda), ancak bazı kompleks iyonlar içinde kararlı halde tutulabilir. Genel olarak, büyük yükseltgenme basamağında bulunan geçiş metal iyonlarına O^{2-} ve F^- iyonları bağlanırsa, metal iyonu kararlı hale geçer. Şekil 23-2 de ve başka yerlerde de kullanılan *yaygın* yükseltgenme basamakları terimi, sıklıkla sulu çözeltide bulunan bir iyonun yükseltgenme basamağı için kullanılır.

Geçiş elementlerinin diğer bir özelliği de (baş grup elementlerinde genellikle gözlenenenin tersine) büyük yükseltgenme basamaklarının kararlılığının aynı grupta aşağıya inildikçe artmasıdır. 6. gruptaki Cr, Mo, W elementlerini dikkate alacak olursak yükseltgenme basamakları +6 dan –2 ye kadar uzanır. Cr'un +6 yükseltgenme basamağındaki bileşik sayısı az iken, Mo ve W da daha fazladır. Cr'un +5, +4 yükseltgenme basamağındaki bileşikleri kararsız, halbuki aynı yükseltgenme basamağındaki Mo ve W bileşikleri oldukça kararlıdır. Cr'un en kararlı yükseltgenme basamağı +3 dür. Cr^{+2}(suda) elde edilebilir ve kuvvetli indirgendir; fakat W ve Mo in +2 değerlikli katyonu elde edilemez. Bu durum, birinci sıra geçiş elementlerinin daha çok düşük yükseltgenme basamaklarını yeğlediklerinin, grupta aşağıya doğru inildikçe büyük yükseltgenme basamaklarının daha fazla görüldüğünün kanıtıdır. Örneğin, birinci sıra geçiş elementlerinden 8. grupta bulunan Fe, grup numarası kadar yükseltgenme basamağında bulunmazken, üçüncü sıra geçiş elementi olan ve aynı grupta bulunan Os, OsO_4 bileşiğinde +8 yükseltgenme basamağındadır.

İyonlaşma Enerjileri ve Elektrot Potansiyelleri

Birinci sıra geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri birbirine çok yakındır. Birinci iyonlaşma enerjileri 2. grup metallerle hemen hemen aynıdır. Standart elektrot potansiyelleri sıra boyunca artar. Bununla birlikte, Cu ın Cu^{2+} ye yükseltgenmesi dışında bütün bu elementler, hidrojenden daha kolay yükseltgenirler. Yani metaller, H^+(suda) dan H_2(g) açığa çıkarırlar. Elektrot potansiyelleri ile ilgili daha fazla bilgi, bazıları elektrot potansiyel diyagramları ile desteklenerek, bölüm boyunca görülecektir.

İyonik ve Kovalent Bileşikler

▶ Mn_2O_7 de Mn'ın yükseltgenme basamağı +7 dir. Bileşikte bağlanma iyonik değildir, çünkü +7 yüklü iyon çok yüksek yük yoğunluğuna sahiptir ve çok güçlü polarizlenir. Mn_2O_7 bileşiği, Mn ve O atomlarının arasında kovalent bağ bulunan molekül yapılı bir bileşiktir.

Biz metallerin ametallerle iyonik bağ yapacağını düşünme eğilimindeyizdir. Bu 1. grup ve 2. grup metallerinin çoğu bileşikleri için kesinlikle doğrudur. Diğer taraftan, bazı metal bileşiklerinin belirgin derecede kovelent karakter taşıdıklarını görürüz. Örneğin $BeCl_2$, $AlCl_3$ (Al_2Cl_6) molekül yapısındadırlar. Geçiş metallerinin bileşikleri hem iyonik, hem kovalent karakterdedir. Genellikle düşük yükseltgenme basamağındakiler iyonik, büyük yükseltgenme basamağındakiler kovalent karakterlidir.. Örneğin, erime noktası 1785 °C olan MnO yeşil renkli iyonik bir katı olmasına karşın, Mn_2O_7 bileşiği molekül yapısında olup oda sıcaklığında kaynayan, koyu

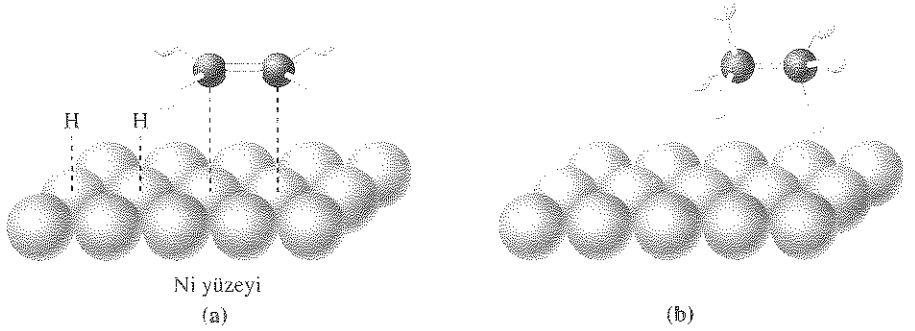
kırmızı renkli, yağımsı bir sıvıdır ve patlayıcı özelliklere sahiptir. İyonik yapıdaki geçiş metali bileşiklerinde görülen diğer bir özellik, tek atomlu iyonlar değil, çok atomlu katyon ve anyonlar vermeleridir. Bunlara örnek olarak VO_2^+, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ iyonları verilebilir.

Katalitik Etkinlikleri

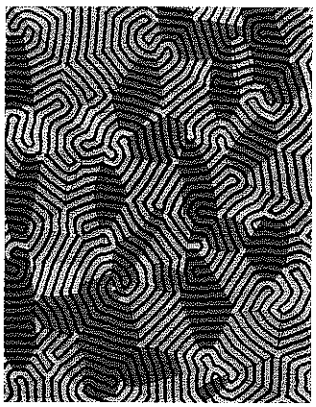
Gaz moleküllerini adsorplayan bazı geçiş metalleri, (Ni, Pt gibi) çok iyi heterojen katalizörlerdir. Birden fazla yükseltgenme basamağına sahip geçiş metali iyonları bazı indirgenme-yükseltgenme tepkimelerine katalitik etki yaparlar. Kompleks iyon oluşumu da katalizde önemli bir role sahiptir. Bölüm 18 da kısmen, Bölüm 24 de daha kapsamlı şekilde açıklandığı gibi, kompleks iyon oluşturma, geçiş metali kimyasında ayırdedici bir özellik olarak karşımıza çıkar.

Kimyasal üretim işlemlerinin yaklaşık %90 ı katalizörlerle yürütülür ve kullanılan katalizörlerde geçiş metalleri ana elementlerdir. Örneğin Ni, yağların hidrojenle doyurulmasında (sayfa 1019); Pt, Pd, Rh, otomobilerin katalitik konvertörlerinde (sayfa 636); Fe_3O_4, amonyak sentezinde (odak 15, www.masteringchemistry.com). V_2O_5 sülfürik asidin elde edilmesi sırasında SO_2 bileşiğinin SO_3 bileşiğine çevrilmesinde (sayfa 1001) kullanılır.

Geçiş metali katalizörleri hem homojen hem de heterojen katalizde kullanılır. Homojen katalizde (sayfa 637) tepkenler, ürünler ve katalizör aynı fazdadır (genellikle sıvı veya gaz) ve geçiş metali bir bileşik ya da kompleks halindedir. Homojen katalizde, geçiş metali veya iyonu bir elektron bankası gibi davranır; uygun zamanda elektronları verir ya da daha sonra kullanmak üzere muhafaza eder. Heterojen katalizde ise (sayfa 638) katalizör tepkenler ya da ürünlerden farklı bir fazdadır ve tipik durumda katalizör tepkimenin oluştuğu yüzeyi sağlar. Yağların hidrojenlenmesinde (sayfa 1019) heterojen kataliz kullanılır. Bir hidrojenlenme tepkimesinde katalizörün nasıl işlev gördüğünün ayrıntıları sadece metale değil, deneysel koşullara da bağlıdır (örneğin, kullanılan tepkenlerin miktarı ve sıcaklık gibi). Şekil 23-3 de C_2H_4 ün olası hidrojenlenmesi gösterilmektedir. Bu işlemde bir C_2H_4 molekülü metal yüzeyinde adsorplanır ve elektron yoğunluğu C_2H_4 molekülünün π bağından metal atomlarına aktarılır (bir Lewis asit-baz tepkimesi). Yüzeyde C_2H_4 molekülü yakınlarında adsorplanmış hidrojen molekülleri bulunur ve adsorplanma H—H bağının gevşemesine neden olur. Böylece H atomları C_2H_4 molekülünün karbon atomlalarına bağlanır, C_2H_6 molekülü oluşur ve metal yüzeyinden ayrılır.



▲ ŞEKİL 23-3
C_2H_4 molekülünün metal katalizli hidrojenlenmesinin şematik gösterimi
(a) H_2 ve C_2H_4 molekülleri metal yüzeyinde adsorplanır, bu da H-H bağının ve C_2H_4 deki π bağının zayıflamasına neden olur. (b) H atomları karbon atomlarına bağlanır. C_2H_4, C_2H_6 ya dönüşür ve metal yüzeyinden C_2H_6 ayrılır. Bu mekanizmanın ayrıntıları tartışma konusudur.



▲ Bir ferromanyetik lal taşı (garnet) filmde manyetik etki bölgelerinin renklendirilmiş görüntüsü

Renk ve Manye

Kesim 24-6 da anla
leşiklerinde, atomu
elektron geçişleri,
sının sağlar. Dolay
yelpazesine sahipti

Pek çok geçiş el
tallerden bazıları ve
eşleşmemiş elektro
karşın, bu üç metal
lik gösterirler. Bu t
romanyetizma özel
etki bölgesi denen k
bölgesi oldukça faz
mentlerinin rasgele
tik momentler aynı
mir parçasında etki
yetik etkilerini yok
geleri tek doğrultud
gelerdeki yönlenme
yönlenmesine nede
si gibidir. Böyle bir
bölgelerdeki düzen
yetizma ve ferroma

Ferromanyetizm
elektronlar bulund
arası uzaklıklar, at
büyüklükte olmalı
düzenlenmeye yet
kerek eşleşecekleri
ve Ni atomları bölg
manyetiktirler. Bun
larını hazırlamak o
şımları gibi.

Geçiş ve Baş Gr

Baş grup elementle
dış elektron tabaka
riyot elementleri ve
hiç bir bağlanma yo

▶ ŞEKİL 23-4
Paramanyetizma ve ferromanyetizmanın karşılaştırılması
Manyetik alana konan paramanyetik maddelerde manyetik momentler aynı yöne yönlenmiştir. Manyetik alanda bulunmayan ferromanyetik maddelerde, etki bölgelerindeki manyetik momentlerin aynı yöne yönlenmesine karşın, her etki bölgesi farklı bir yöne yönelmiştir. Manyetik alana konan ferromanyetik maddede ise, tüm etki bölgelerindeki manyetik momentler, aynı yöndedir.

Kavurma Filiz, sonradan indi
rulur (yüksek sıcaklığa ısıtılı
(sfalerit) ve $ZnCO_3$ (smitsonit
şiği $ZnO_2(k)$ ve $CO_2(g)$ e bozu
$ZnS(k)$ bileşiği $O_2(g)$ ile tepki
Çağdaş tasfiye işlemlerinde SC
de kullanılır.

$$ZnCO_3(k$$

$$2\ ZnS(k) + 3\ O_2(g$$

İndirgeme İndirgen olarak mü
olan karbon, kok ya da kömü
hem de $CO(g)$ nun indirgen o
meydana gelir. ZnO indirgeni
bir sıcaklıkta, yaklaşık 1100 °C
çinko, sıvı çinkoya yoğunlaştı

$$ZnO(k) + C($$

$$ZnO(k) + CO$$

Arıtma Kimyasal indirgeme il
ta değildir. Safsızlıklar giderile
safsızlığın niteliğine bağlıdır.
sıvı çinkonun ayrımsal damıtıl

Bununla birlikte, evrensel ç
rolizle yapılır ve genellikle inc
için, kavurma işleminde elde e

$$ZnO(k) + 2\ H^+(suda) + SO_4^{2-}$$

▶ Bu tepkimede sülfat anyonu gözlemci iyondur ve net eşitlikte gösterilmeyebilir

Daha az etkin metalleri (C
Sonra çözelti elektroliz edilir. I

Katot: $Zn^{2+}($

Anot:

Değişmeyen:

Net: $Zn^{2+}(suda) + SO_4^{2-}$

$Zn($

Net elektroliz tepkimesinde Zn
sülfürik asidin yeniden ortay
kullanılabilmektedir (23.5).

Bölgesel Arıtma (Kal) Donma
celerken çözünen maddenin sı
masıyla oluşan katı çözücüde
şa göre bir katıyı kolay bir yol
kısmını dondururuz. Safsızlık
tır. Ancak bu görüldüğü kada
katı biraz ıslak olacağından, ha
ya da daha çok katı safsızlık,
la birlikte, safsızlıklar katı ve
derişimleri artar. Eritme ve do
da katının saflığı artar. Bu işle
ürün elde edilir.

ÖRNEK 23-1 Metalurji İşlemlerinde Kimyasal Eşitliklerin Yazılması

(a) Galenin (PbS) kavrulması; **(b)** $Cu_2O(k)$ nın odun kömürü ile indirgenmesi; **(c)** Ag^+ nın sulu çözeltisinden saf gümüşün eldesi için kimyasal eşitlikleri yazınız.

Analiz

Bu soruları yanıtlamak için *kavurma, indirgeme* ve *yer değiştirme (elektrolitik biriktirme)* terimlerinin anlamlarını bilmek zorundayız. Bu terimlerin hepsi metnin içinde açıklanmıştır.

Çözüm

(a) Bu işlemin (23-2) tepkimesi gibi olmasını bekleriz. $2\,PbS(k) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(k) + 2\,SO_2(g)$

(b) Yazabileceğimiz olası en basit eşitlik şudur $Cu_2O(k) + C(k) \xrightarrow{\Delta} 2\,Cu(s) + CO(g)$

(c) Yarı tepkime şudur $Ag^+(suda) + e^- \longrightarrow Ag(k)$

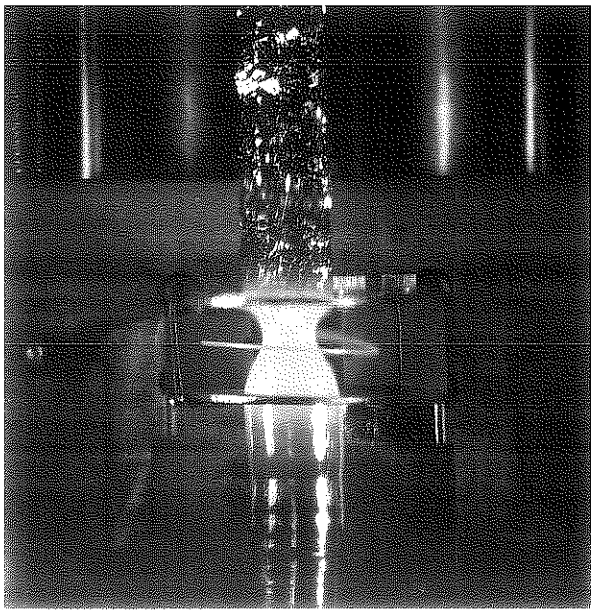
Değerlendirme

Kavurma; bir metal sülfürü, metal oksite dönüştürmektir. İkincisinde ise indirgen madde olarak karbon kullanıldığında $CO_2(g)$ değil, $CO(g)$ oluşur. Elektrolitik Ag(k) biriktirilmesi işlemi için yukarıda yazılan indirgenme yarı tepkimesi gereklidir. Buna eşlik eden yükseltgenme yarı tepkimesi ise belirli değildir. Bunun bir elektroliz işlemi mi yoksa daha etkin bir metalle gümüşün yer değiştirmesi mi olduğu belirtilmemiştir, ancak soruyu cevaplamakta bu farklılıklar önemli değildir.

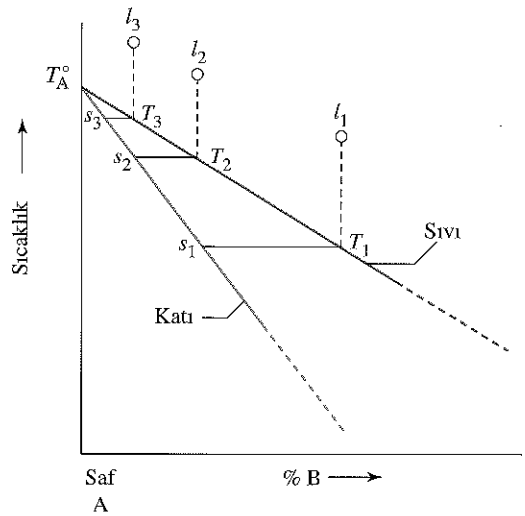
ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki olayların kimyasal eşitliklerini yazınız. **(a)** Cu_2S ün kavrulması; **(b)** WO_3 bileşiğinin $H_2(g)$ ile indirgenmesi; **(c)** HgO bileşiğinin sıcaklıkla elementlerine ayrışması.

ALIŞTIRMA B: Aşağıdaki olayların kimyasal eşitliklerini yazınız. **(a)** Cr_2O_3 ün, indirgen olarak silisyum kullanılarak kroma indirgenmesi; **(b)** $Co(OH)_3(k)$ nın kavurma ile $Co_2O_3(k)$ ya dönüşmesi; **(c)** elektroliz hücresinde, anotta $MnSO_4$(suda) dan saf $MnO_2(k)$ üretimi. [*İpucu:* Bir kısım basit ürünler özellikle belirtilmemiştir. Siz mantıklı olanını öneriniz.]

Bu açıklanan arıtma işleminde eritme ve dondurma kesikli olarak ard arda tekrarlanır, fakat pratikte ise işlem *sürekli*dir. **Bölgesel arıtma (kal)** adı verilen bu yöntemde, yuvarlak çubuk haline getirilmiş ham metal üzerinden, ileri geri hareket ettirilebilen ısıtıcı sargı geçirilir ve ısıtma-soğutma işlemleri sürekli yinelenir (Şekil 23-6). Safsızlıkların derişimi erimiş kısımda artarken, donmuş kısımda azalır. Sonunda safsızlık çubuğun bir ucu-



◀ ŞEKİL 23-6
Bölgesel arıtma
Saflaştırılacak çubuk boyunca bir ısıtıcı sargı yukarıya doğru hareket ettirildikçe çubukta erime olur. Safsızlıklar erimiş bölgede derişir. Çubuğun erimiş bölgenin altında kalan kısmı yukarıda kalandan daha saftır. Bu işlem yinelendikçe çubuğun saflığı artar.



▲ ŞEKİL 23-7
Bölgesel arıtma ilkesi
Kırmızı çizgi A maddesinde safsızlık olarak B maddesi içeren çözeltilerinin donma noktasını gösterir. Mavi çizgi bu çözeltilerden donan katının bileşimini verir. Bazı hallerde mavi çizgi sıcaklık ekseniyle hemen hemen çakışıktır. l_1 bileşimindeki çözelti T_1 sıcaklığına kadar soğutultuğunda s_1 bileşimdeki katı oluşur. Bu katının az bir miktarı çözeltiden çıkarılıp eritilirse l_2 bileşimindeki yeni sıvı oluşur. l_2 bileşimindeki sıvının donma noktası T_2, donan katının bileşimi s_2 dir. Bu bileşimdeki katı eritildiğinde l_3 sıvısı oluşur. Her erime donma döngüsü ile bu işleme devam edilecek olursa karışımın erime noktası yükselir ve bir zaman sonra saf A maddesinin bileşimine ulaşılır. Bölgesel arıtmada erime/donma döngüleri burada görüldüğü gibi kesikli değil, süreklidir.

na taşınmış olur ve bu bölge kesilerek ayrılır. Bölgesel arıtmanın ilkeleri Şekil 23-7 de grafikle gösterilmiştir. Bölgesel arıtma ile bir maddedeki safsızlık oranı milyarda 10 düzeyine (ppb), kadar düşürülebilir. Bu oran, yarı iletkenlerde istenen safsızlık oranıdır.

Üretim Metalurjisinin Termodinamiği

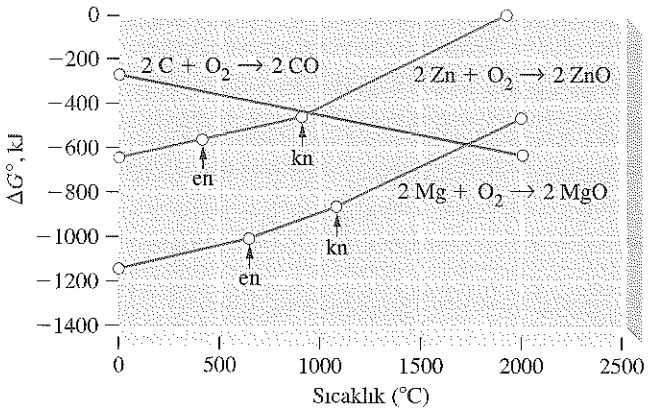
Çinko oksitin karbonla indirgenmesinde, (23.3) tepkimesinde görüldüğü gibi, çinko ve karbon atomları arasında O atomları için bir yarışma söz konusudur. Başlangıçta ZnO da çinko bu oksijenlere sahipken, karbon, CO oluşturarak bunları ele geçirmek ister. Karbonun çinko oksidi çinkoya indirgeyeceği koşulların sağlanabilmesi için, çinko ve karbonun bağıl yükseltgenme eğilimlerini karşılaştırarak işe başlayabiliriz. Bu amaçla Gibbs enerji değişimlerini kullanabiliriz.

$$\text{(a)}\quad 2\,C(k) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) \qquad \Delta G^\circ_{(a)}$$
$$\text{(b)}\quad 2\,Zn(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,ZnO(k) \qquad \Delta G^\circ_{(b)}$$

UNUTMAYINIZ
Bazen istemsiz bir işlem, istemli bir işlemle *eşleştirilerek* istemli hale getirilebilir. ZnO in C ile indirgenmesinde istemsiz olan $2\,ZnO \longrightarrow Zn + O_2$ tepkimesi, istemli olan $2C + O_2 \longrightarrow 2CO$ tepkimesi ile eşleştirilir.

Çinko oksidin, karbonla, çinkoya kendiliğinden indirgenebilmesi için net tepkimenin ΔG° değerinin bulunması gerekir. Bunu sağlamak için, (a) eşitliği aynen bırakılırken, (b) eşitliği ters çevrilir ve toplanır.

$$\begin{array}{lll} \text{(a)} & 2\,C(k) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) & \Delta G^\circ_{(a)} \\ -\,\text{(b)} & 2\,ZnO(k) \longrightarrow 2\,Zn(k) + O_2(g) & -\Delta G^\circ_{(b)} \\ \hline \textit{Net:} & 2\,ZnO(k) + 2\,C(k) \longrightarrow 2\,Zn(k) + 2\,CO(g) & \Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{(a)} - \Delta G^\circ_{(b)} \end{array}$$



◀ ŞEKİL 23-8
Bazı üretim metalurjisi tepkimelerinde $\Delta G°$ ın sıcaklıkla değişimi
Grafik üzerinde okla gösterilen noktalar Zn ve Mg'un erime ve kaynama noktalarıdır. Bu noktalarda metaller sırasıyla katıdan sıvıya, sıvıdan gaz haline geçerler.

Değerlendirmeyi tamamlayabilmek için hala bazı sayısal veriler gereklidir. Şekil 23-8 de mavi çizgi $\Delta G°_{(a)}$ nın, kırmızı çizgi $\Delta G°_{(b)}$ nin sıcaklığa karşı sayısal değerlerini verir.

Şekil 23-8 ye göre düşük sıcaklıklarda $\Delta G°_{(b)}$, $\Delta G°_{(a)}$ ya göre daha negatiftir. Bu da net tepkime için $\Delta G°$ yi pozitif yapar, yani tepkime *istemsiz*dir. Yüksek sıcaklıklarda ise durum tersine döner, $\Delta G°_{(a)}$, $\Delta G°_{(b)}$ ye göre daha negatifdir ve tepkime *istemlidir*. İstemsiz tepkimenin istemli olabilmesi için dönüm noktası, kırmızı çizgi ile mavi çizginin kesiştiği 950 °C civarıdır. Böylece bu noktada net tepkime için $\Delta G°$ *sıfır* olur.

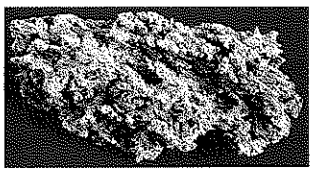
Aynı mantığı $2Mg(k) + 2C(k) \longrightarrow 2\,Mg(g) + 2CO(g)$ tepkimesi için kullanacak olursak, sıcaklık 1700 °C civarına ulaşmadan net tepkime istemli olmaz. Bir kimyasal tepkimenin olabilmesi için bu sıcaklık oldukça yüksektir ve bu yöntem Mg metalurjisinde kullanılmaz.

Üretim Metalurjisinde Diğer Yöntemler Yukarıda belirtilen yöntemler, uygulama alanına göre bazı değişikliklere uğrarlar ki, bu değişiklikleri burada anlatmadan geçemiyeceğiz. Birincisi, pek çok filiz çeşitli metaller içerir ve bunları mutlaka ayırmak gerekmez. Örneğin, vanadyum, krom ve mangan en çok demirle alaşım yapmakta kullanılır. Bunları teker teker elde etmek ticari bakımdan önemli değildir. Bu yüzden, başlıca krom filizi *kromit*, $Fe(CrO_2)_2$, bir Fe-Cr alaşımı olan *ferrokromu* vermek üzere doğrudan indirgenebilir. Ferrokrom, diğer metallerle birlikte demire ilave edilerek bir tür çelik elde edilebilir. Vanadyum ve mangan, oksitleri şeklinde (V_2O_5 ve MnO_2) ayrılabilir. Demir içeren bileşikler bu oksitlere ilave edilir ve indirgenirse, ferrovanadyum ve ferromangan alaşımları elde edilir.

23-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Neden Şekil 23-8 de mavi çizginin eğimi negatif iken, diğer eğimler pozitiftir?

Bölüm 19 daki $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ bağıntısını ve $\Delta H°$ ın sıcaklıkla fazlaca değişmediğini hatırlayınız. Yani $\Delta G°$ ın sıcaklıkla değişimi öncelikle $-T\Delta S°$ terimi ile belirlenir. $2\,Zn(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,ZnO(k)$ tepkimesi için $\Delta S°$ ın negatif olduğunu tahmin edebiliriz, çünkü bir mol gaz kaybolur. $-T\Delta S°$ *pozitif* ise $\Delta G°$ sıcaklıkla *artar*. Tersine, $2\,C(k) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$ tepkimesinde ise bir mol gaz daha oluşur ve $\Delta S°$ ın pozitif olmasına neden olur. $-T\Delta S°$ *negatif*tir ve $\Delta G°$ sıcaklıkla *azalır*.



▲ Kroll yöntemi ile elde edilmiş ve vakumda damıtılmış metalik titanyum süngeri.

Askeri amaçlar ve havacılık endüstrisinde çok kullanılan titanyum, 20. yüzyılın son çeyreğinde, elde edilme yöntemleri üzerinde çok çalışılan ve yeni elde edilme teknikleri geliştirilen bir metaldir. Çelik, yüksek yoğunluğundan dolayı ($d = 7{,}8\ g/cm^3$) uçak yapımına uygun değildir. Aluminyum hafif olmasına karşın ($d = 2{,}70\ g/cm^3$) yüksek sıcaklıklarda dayanıklı değildir. Güvenli uçak malzemeleri için titanyum, aluminyum ve çeliğe göre iyi bir seçenektir; çünkü hem yoğunluğu orta derecede düşüktür ($d = 4{,}50\ g/cm^3$), hem de yüksek sıcaklıklarda dayanıklılığını kaybetmez.

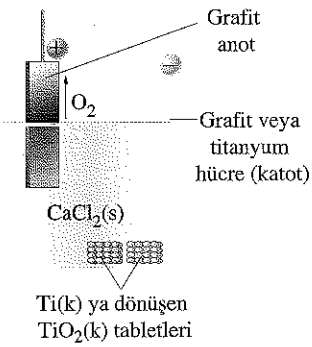
Titanyum metali, TiO_2 in karbonla doğrudan indirgenmesi ile elde edilemez. Çünkü karbon, titanyumla titanyum karbür oluşturur. Diğer bir engel de, sıcaklık yüksek olduğundan, indirgenmiş titanyumun, havayla TiO_2 ve TiN oluşturmasıdır. Bu nedenle titanyum elde edilmesinde metalin havadan ve aktif metallerden uzak tutulması, karbonun indirgenme maddesi olarak kullanılmasından daha önemlidir.

Ti eldesinde birinci basamak, *rutil* adlı filizin (TiO_2), karbon ve $Cl_2(g)$ yardımıyla $TiCl_4$ e dönüştürülmesidir.

$$TiO_2(k) + 2\,C(k) + 2\,Cl_2(g) \xrightarrow{800\ °C} TiCl_4(g) + 2\,CO(g) \qquad \textbf{(23.7)}$$

Sonra, saflaştırılmış $TiCl_4$, iyi bir indirgen ile Ti metaline indirgenir. *Kroll yönteminde* Mg kullanılır.

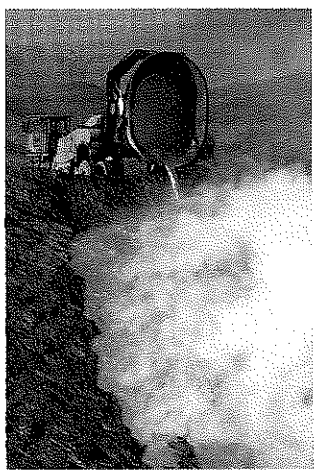
$$TiCl_4(g) + 2\,Mg(k) \xrightarrow{1000\ °C} Ti(k) + 2\,MgCl_2(s) \qquad \textbf{(23.8)}$$



▲ $TiO_2(k)$ den Ti(k) nın elektrolitik eldesi.

Oluşan sıvı $MgCl_2$ elektroliz edilerek Cl_2 ve Mg eldesiyle ayrılır. Bunlar da, sırayla (23.7) ve (23.8) tepkimelerinde yeniden kullanılır. Elde edilen sinterleşmiş kütleye *titanyum süngeri* denir. Titanyum süngeri kullanılmadan önce daha ileri işlemlerden geçirilmeli ve başka metallerle alaşımı yapılmalıdır.

Kroll yöntemi yavaştır; birkaç ton Ti eldesi yaklaşık bir haftalık süre ister. Titanyumdan Mg ve $MgCl_2$ nin ayrılması için yüksek sıcaklıkta vakum damıtması yapılmalıdır, bu da sağlık ve güvenlik önlemleri gerektirir. Son zamanlarda rutilden titanyum üretimi için yeni bir elektrolitik yöntem önerilmiştir. Bu yöntemde gözenekli TiO_2 tabletleri eritilmiş kalsiyum klorür içeren bir elektrolitik hücreye katot olarak yerleştirilir. TiO_2 tabletleri elektrolitte çözünür ve O^{2-} iyonları grafit anotta O_2 ye yükseltgenerek serbest hale geçerler. Ti(IV) katotta indirgenir, katot; elektrolitik hücrenin kabı olup grafit veya titanyumdan yapılmıştır. Titanyum metali süngerimsi bir şekilde elde edilir. İngilterede Derek Fray, George Chen ve Tom Farthing tarafından icad edilen ve ticari Ti(k) metali eldesi için geliştirilen bu yöntem Kroll yöntemine göre daha ekonomiktir.



▲ Bakır filizi eritildiğinde oluşan curuf.

Bakır Metalurjisi Bakır filizlerinden (genellikle sülfürler) bakır eldesi oldukça karmaşıktır. Bunun başlıca nedeni, bakır filizlerinin genellikle demir sülfürler içermesidir. Daha önce tartışılan metal eldesi yöntemi ile elde edilen bakıra bir miktar demir bulaşmıştır. Genellikle çelik üretiminde kullanılan V, Cr ve Mn gibi bazı metallerin bir miktar demir içermesinin hiç bir sakıncası bulunmadığı halde, bakırın, kullanıldığı yerler dikkate alındığında, saf olması gerekir. Bu nedenle, demirin bulaşmasını bertaraf etmek için, bilinen metalurji yöntemlerinde bazı değişiklikler yapmak gerekir.

Bakırın zenginleştirmesi yüzdürme ile yapılır ve kavurma işlemi demir sülfürleri demir oksitlere çevirir. Eğer kavurma, 800 °C ın altında yapılırsa bakır, sülfür halinde kalır. Kavrulmuş filiz fırında 1400 °C a ısıtılırsa erir ve iki tabakaya ayrılır. Alttaki tabakaya *bakır matı* denir ve başlıca bileşenleri bakır ve demir sülfürlerdir. Üstteki tabaka ise, Fe, Ca ve Al oksitlerinin, ortamda var olan ya da sonradan eklenen SiO_2 ile oluşturdukları silikat curufudur. Örneğin,

$$FeO(k) + SiO_2(k) \xrightarrow{\Delta} FeSiO_3(1) \qquad \textbf{(23.9)}$$

Başka bir fırında, erimiş ham bakır *matı* içinden hava kabarcıkları geçirilir. Bu işleme *dönüştürme (konversiyon)* adı verilir. Burada kalan demir sülfür önce demir okside, sonra curufa [$FeSiO_3$ (1)] dönüşür. Bu curuf atılır ve fı-

rına yeniden hava verilir. Aşağıdaki tepkimelere göre yaklaşık % 98-99 saflıkta Cu elde edilir:

$$2\,Cu_2S(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Cu_2O(s) + 2\,SO_2(g) \qquad (23.10)$$

$$2\,Cu_2O(s) + Cu_2S(s) \xrightarrow{\Delta} 6\,Cu(s) + SO_2(g) \qquad (23.11)$$

(23.11) tepkimesinin ürününe *blister bakırı* denir, çünkü içinde donmuş $SO_2(g)$ kabarcıkları vardır. Fazla saflık gerektirmeyen işlerde *blister bakırı* kullanılabilir (tesisat işleri gibi).

Yüksek saflıkta bakır elde etmek için, sayfa 901 de belirtildiği gibi blister bakırının elektroliz yönteminden yararlanılır. Elektrik işlerinde yüksek saflıkta bakır kullanılır.

Pirometalurji İşlemleri Bir metalin elde edilmesi filizin kavrulması ve sonra oksitlerinin indirgenmesi yöntemlerine dayanıyorsa, buna **pirometalurji** adı verilir. "*Piro*" ön eki yüksek sıcaklık kullanıldığı anlamındadır. Pirometalurjinin bazı özellikleri şunlardır:

- Düşük tenörlü filizlerin zenginleştirilmesi sırasında çok miktarda atık madde ortaya çıkar.
- Kavurma ve indirgeme işlemlerinde gereken enerjiyi sağlamak için yüksek sıcaklığa ihtiyaç vardır.
- Kavurma sırasında $SO_2(g)$ gibi gaz çıkışları kontrol altında tutulmalıdır.

Daha önce anlatılan pek çok metalurji işlemi bu sınıfa girer.

Hidrometalurji İşlemleri **Hidrometalurjide,** malzeme su ve sulu çözeltilerle ılımlı sıcaklıklarda muamele edilir. Hidrometalurjide genellikle üç basamak vardır:

1. *Liç etme (ıslatma):* Metal iyonları bir sıvı ile filizden özütlenir. Su, asitler, bazlar ve tuz çözeltileri ıslatma maddeleri olarak kullanılabilir. Ayrıca yükseltgenme veya indirgenme tepkimeleri de olabilir.
2. *Saflaştırma ve zenginleştirme:* Safsızlıklar ayrılır ve deriştirilebilir. Suyun buharlaştırılması, iyon değiştirme ve safsızlıkların aktifleştirilmiş odun kömürü yüzeyinde adsorplanması bu amaçla kullanılan yöntemlerdir.
3. *Çöktürme:* İstenen metal iyonları iyonik katı halinde çöktürülür ya da (çoğu kez elektrolizle) serbest metale indirgenir.

Hidrometalurji, doğal kaynaklardan gümüş ve altın elde etmede eskiden beri kullanılmaktadır. Amerika Birleşik Devletlerinde kullanılan altın madenleri ton başına yaklaşık 10 g Au içerir. Altın eldesinde liç basamağı *siyanürleme* olarak bilinir. İşlem aşağıdaki tepkimeye göre yürür:

$$4\,Au(k) + 8\,CN^-(suda) + O_2(g) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow 4\,[Au(CN)_2]^-(suda) + 4\,OH^-(suda) \qquad (23.12)$$

Sonra, $[Au(CN)_2]^-(suda)$ süzülür ve deriştirilir. Bunu Au(k) nın çinko gibi aktif bir metalle çözeltiden açığa çıkarılması izler.

$$2\,[Au(CN)_2]^-(suda) + Zn(k) \longrightarrow 2\,Au(k) + [Zn(CN)_4]^{2-}(suda) \qquad (23.13)$$

Çinko ile yapılan bir hidrometalurji işleminde, çinko sülfür filizi yaklaşık 7 atm oksijen basıncında ve 150 °C de H_2SO_4 çözeltisiyle liç edilir. Net tepkime aşağıdaki gibidir.

$$ZnS(k) + H_2SO_4(suda) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow ZnSO_4(suda) + S(k) + H_2O(s) \qquad (23.14)$$

Bu işlemde $SO_2(g)$ çıkışı olmaz. Çünkü, içinde safsızlık olarak civa da içeren ZnS filizinin, geleneksel kavurma yönteminde havaya vereceği SO_2

bu safsızlıkla beraber sülfürik asit çözeltisinde tutulur. Bu özütleme işleminden sonra $ZnSO_4$(suda) den elektrolizle katotta saf Zn haline geçirilirken H_2SO_4(suda) tekrar elde edilir (bakınız tepkime 23-6) ve ıslatma işleminde tekrar kullanılır.

23-2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

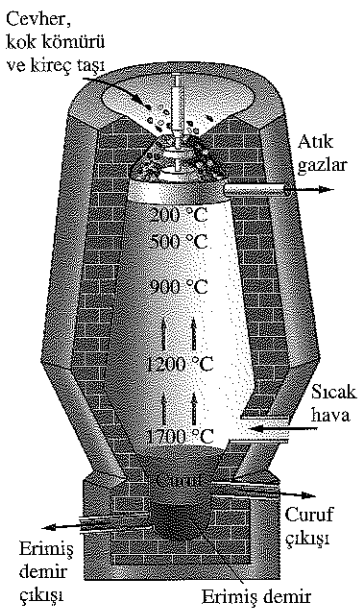
Metin içinde çinko sülfür filizinden saf çinkonun; hem pirometalurji, hem de hidrometalurji işlemleriyle elde edilişi anlatılmıştır. Bu iki işlem hangi yönleriyle farklı, hangi yönleriyle benzerdir?

23-3 Demir ve Çelik Metalurjisi

▶ A.B.D. de demir ve çelik üretiminin neredeyse yarısı hurda demir ve çelikten geri dönüşüm ile sağlanır.

Demir, yerkabuğundan elde edilenler içinde en çok kullanılan metaldir. Bu nedenle bu kesimde, demir metalurjisi ve onun başlıca alaşımı olan çelik eldesi üzerinde daha fazla duracağız. *Wootz çeliği* denen bir çeşit çelik ilk kez Hindistan'da 3000 yıl önce elde edilmiş ve antik çağda bu çelik Şam çeliği adı ile ünlenmiştir. Kolay şekil alması ve keskin kenarının kolay körleşmemesi nedeniyle kılıç yapımında önem kazanmıştır. Antik çağdan bu yana teknolojide büyük gelişmeler olmuştur. Bunlardan bazıları, milattan sonra 1300 dolayında yüksek fırının kullanılmaya başlanması, 1856 da Bessemer konvertörünün, 1860 larda açık fırınların ve 1950 lerde temel oksijen fırınlarının bulunmasıdır. Bununla birlikte, demir ve çelik eldesi işlemlerinin anlaşılması ancak son bir kaç on yıl içinde gerçekleşmiştir. Bu da termodinamik, denge ve kinetik kavramlarına dayanarak olmuştur.

Pik Demir



▲ ŞEKİL 23-9
Yüksek fırın
Fırının üstünden demir filizi, kok kömürü ve kireç taşı konulur ve alttan sıcak hava verilir. Sıvı demirin ve curufun alındığı fırın tabanında sıcaklık en yüksektir. Yüksek fırındaki başlıca tepkimeler Çizelge 23.2 de verildiği gibidir.

Yüksek fırındaki tepkimeler oldukça karmaşıktır. Demir filizinin demire indirgenmesinin bir hayli basitleştirilmiş denklemi şöyledir:

$$Fe_2O_3(k) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g) \qquad \textbf{(23.15)}$$

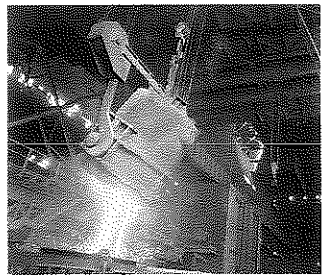
Yüksek fırındaki tepkimelerin daha ayrıntılı eşitlikleri, safsızlıkların curuf halinde uzaklaştırılması dahil, Çizelge 23-2 de verilmiştir. Bu tepkimeler için gerekli yaklaşık sıcaklıklar Şekil 23-9 da verildiği gibidir.

ÇİZELGE 23.2 Yüksek Fırındaki Bazı Tepkimeler

$CO(g)$ ve $H_2(g)$ indirgenlerinin oluşumu
$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ (> 600 °C)
$C + CO_2 \longrightarrow 2\,CO$ (1700 °C)
$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$ (1700 °C)
Demir oksidin indirgenmesi:
$3\,CO + Fe_2O_3 \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$ (900 °C)
$3\,H_2 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2\,Fe + 3\,H_2O$ (900 °C)
Cevherdeki safsızlıkların curuf oluşturması:
$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$ (800–900 °C)
$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3(s)$ (1200 °C)
$6\,CaO + P_4O_{10} \longrightarrow 2\,Ca_3(PO_4)_2(s)$ (1200 °C)
Demirde safsızlık oluşumu:
$MnO + C \longrightarrow Mn + CO$ (1400 °C)
$SiO_2 + 2\,C \longrightarrow Si + 2\,CO$ (1400 °C)
$P_4O_{10} + 10\,C \longrightarrow 4\,P + 10\,CO$ (1400 °C)

Yüksek fırına üstten demir filizi, kok kömürü, curuf oluşturucu maddeler, erimeyi kolaylaştırıcı maddeler ve bir miktar demir parçası yüklenir. Bu maddelerin oranı demir filizinin bileşimine ve safsızlıklarına bağlıdır. Başlıca demir filizleri oksitler ve karbonatlardır: Örneğin, hematit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4), limonit ($2\ Fe_2O_3 \cdot 3\ H_2O$) ve siderit ($FeCO_3$). Sıvı silikat, aluminat ya da fosfat curufu elde etmek için uygun oranda asidik oksitler (SiO_2, Al_2O_3 ve P_2O_5) ve bazik oksitler (CuO, MgO ve MnO) eklenmelidir. Pekçok filizde asidik oksitler fazlasıyla bulunduğundan, genellikle kireç taşı ($CaCO_3$) ya da dolomit ($CaCO_3 \cdot MnCO_3$) eklenir.

Yüksek fırından elde edilen demire **pik demiri** adı verilir. İçinde % 95 Fe, % 3-4 C ve çeşitli oranlarda başka safsızlıklar vardır. Sıvı pik demiri kalıplara dökülerek *kütük demir* elde edilebilir. Kütük demir oldukça sert ve kırılgandır ve yalnızca mekanik ve ısı şokları olmayan alanlarda kullanılır, örneğin otomobillerin motor blokları, fren kampanaları ve vites kutuları gibi.



▲ Pik demirin boşaltılması.

◀ Maddede ani sıcaklık değişiklikleri olursa ısıl şok meydana gelir. Motor aksamları çok ısınmasına rağmen, yavaş soğuduğundan ısıl şoka uğramazlar.

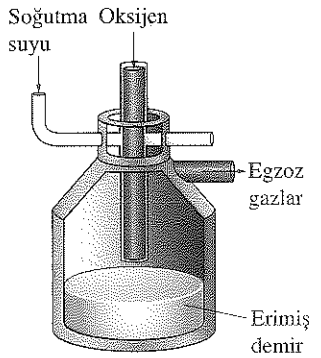
Çelik

Pik demirinden **çelik** elde etmek için yapılması gereken başlıca değişiklikler şunlardır:

1. Pik demirindeki karbon miktarı % 3-4 den % 0-1,5 değerine indirilir.
2. Si, Mn ve P (pik demirindeki miktarları %1 ya da daha fazladır) ile diğer ikinci derecedeki safsızlıklar curuf oluşturularak uzaklaştırılır.
3. İstenen özelliklerde çelik elde etmek için gerekli elementler (Cr, Ni, Mn, V, Mo ve W gibi) eklenir.

◀ % 18 Cr ve % 8 Ni içeren çelik korozyona dayanıklıdır ve *paslanmaz çelik* olarak bilinir.

Çelik üretiminde en önemli yöntem ***temel oksijen yöntemidir***. Yaklaşık 10 atm. basıncındaki oksijen ile toz halindeki kireçtaşı, suyla soğutulan tüpten geçirilerek, sıvı pik demir üzerinde gönderilir ve ardından dışarıya atılır (Şekil 23-10). Oluşan tepkimeler (Çizelge 23.3) ile yukarıdaki ilk iki basamak tamamlanır. Tepkime süresi genellikle 22 dakikadır. Tepkime kabı eğilerek, demirin üzerindeki curuf dışarıya atılır ve daha sonra istenen alaşım elementleri eklenir.



▲ ŞEKİL 23-10
Temel oksijen fırını

Çelik yapım teknolojisi hızla gelişmektedir. Demir filizinden tek basamakta çelik eldesi için bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde, demir filizi; kullanılan bütün maddelerin erime noktalarından daha düşük bir sıcaklıkta demire indirgenebilir. *Demirin doğrudan indirgenmesi* (DRI) denen bu yöntemde indirgen olarak kullanılan CO(g) ve H_2(g), doğal gazın buhar ile tepkimesinden elde edilir. DRI'nın ekonomik olabilmesi için doğal gazın bol olması gerekir. Şu anda dünyadaki demir üretiminin ancak küçük bir yüzdesi bu yöntemle yapılıyorsa da, demir-çelik endüstrisindeki kullanma alanı, özellikle Ortadoğu ve Güney Amerika'da hızla genişlemektedir.

ÇİZELGE 23.3 Çelik Yapım İşlemlerinde Bazı Tepkimeler

$$2\ C + O_2 \longrightarrow 2\ CO$$

$$2\ FeO + Si \longrightarrow 2\ Fe + SiO_2$$

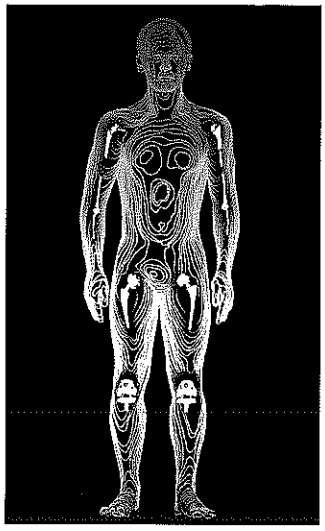
$$FeO + Mn \longrightarrow Fe + MnO$$

$$FeO + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{curuf}}{FeSiO_3}$$

$$MnO + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{curuf}}{MnSiO_3}$$

$$4\ P + 5\ O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$$

$$6\ CaO + P_4O_{10} \longrightarrow \underset{\text{curuf}}{2\ Ca_3(PO_4)_2}$$



▲ Titanyum bağlantıların omuz, dirsek kalça ve dizlerde kullanımının bilgisayar canlandırması

23.3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Demir (III) oksidin hidrojen gazı tarafından doğrudan indirgenmesinin denkleştirilmiş eşitliğini yazınız.

23-4 Birinci Sıra Geçiş Metalleri: Skandiyum-Mangan

Birinci sıra geçiş metallerinin özellikleri ve kullanılma alanları, Çizelge 23.1 de belirtildiği gibi bu geçiş elementlerinin bazı atom özellikleri arasında çok az fark olmasına karşın, geniş bir alana yayılmıştır. Bu metallerin elde edilmeleri, kullanılmaları, bileşiklerinin tepkimeleri ve farklı yükseltgenme basamakları ile ilgili konuları daha önce tartışmıştık.

Skandiyum

Skandiyum az bulunan elementlerden olup, yerkabuğunda ancak % 0,0025 oranında bulunur. Aslında bu değer, çok kullanılan kurşun, uranyum, molibden, tungsten, antimon, gümüş, cıva ve altın metallerinin bulunma yüzdelerinden daha fazladır. Başlıca minerali *tortveitit*'dir, $Sc_2Si_2O_7$. Skandiyumun çoğu uranyum filizlerinden elde edilmekte ise de, filizdeki kütlece Sc oranı sadece % 0,01 kadardır. Skandiyumun ticari kullanım alanı sınırlı olup, üretimi tonlarla değil, gram ya da kilogramlarla ölçülür. Kullanım alanlarından biri ışık şiddeti yüksek lambalardır. Saf metal, çoğu kez, $ScCl_3$ ün diğer klorürlerle erimiş karışımının elektrolizi ile elde edilir.



▲ Beyaz $TiO_2(k)$, kullanılan başlıca pigmenttir ve istenilen renkleri elde etmek için diğer bileşenlerle karıştırılır

Sc^{3+} iyonu, sahip olduğu asal gaz elektron dağılımından dolayı, geçiş metali iyonlarının bazı karakteristik özelliklerini taşımaz. Örneğin, bu iyon ve pek çok tuzu renksiz ve diyamanyetiktir. Sc^{3+} iyonu Al^{3+} iyonuna kimyasal bakımdan çok benzer. $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$(suda) asidik çözelti verir. Jelimsi amfoter hidroksit, $Sc(OH)_3$ oluşturur.

Titanyum

Titanyum, katı yer kabuğunda % 0,6 oranında bulunur. Bolluk bakımından dokuzuncu elementtir. Bu metal, düşük yoğunluğu, sert yapısı ve korozyona direnci nedeniyle değerlidir. Titanyumun bir önceki cümlede söylenen ilk iki özelliği uçak sanayiinde, üçüncü özelliği ise kimya endüstrisinde boru, pompa parçaları ve tepkime kapları yapımında önemli bir yer tutmasını sağlamıştır. Titanyum dişçilikte ve tıpta kırılan kemikleri tutturmada da kullanılır. Bu metal çok dayanıklı olduğundan ve kemiklerle çok iyi uyum sağladığından protez maddesi olarak (implant) geniş çapta kullanılmaktadır.

Çeşitli titanyum bileşikleri ticari öneme sahiptir. *Titanyum tetraklorür,* $TiCl_4$, diğer titanyum bileşiklerini hazırlamakta çıkış maddesidir ve titanyum metalurjisinin temelidir. Ayrıca $TiCl_4$ plastik sanayi için katalizörler elde edilmesinde önemlidir. $TiCl_4$ elde etmek için doğada bulunan rutil (TiO_2) karbon ve $Cl_2(g)$ ile muamele edilir [(23.7) tepkimesi].

$TiCl_4$ renksiz bir sıvıdır (en –24°C, kn. 136 °C). +4 yükseltgenme basamağındaki Ti atomlarının bütün değerlik elektronları bağ yapmakta kullanılmıştır. Bu yükseltgenme basamağında 14. grup elementlerine çok benzer. Bazı özellikleri ve molekül geometrisi (düzgün dörtyüzlü) CCl_4 ve $SiCl_4$ ile benzerdir. $TiCl_4$ ün nemli havada hidrolizi sonunda $TiO_2(k)$ içeren duman oluşur.

$$TiCl_4(s) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow TiO_2(k) + 4\,HCl(g)$$

$SiCl_4$ den nemli havada benzer tepkimeyle duman meydana gelir.

TiO_2, *titanyum dioksit,* parlak beyaz, mat, inert ve zehirsizdir. Bu özelliklerinden ve nisbeten ucuzluğundan dolayı, beyaz boyalarda geniş çapta

kullanılır. Boyalarda zehirli bazik kurşun karbonatın (kurşun üstübeçi) yerini almıştır. Kağıdın ağartılmasında, cam, seramik, taban kaplamaları ve kozmetik sanayiinde de kullanılmaktadır.

Saf TiO_2 elde etmek için, $TiCl_4$ ve O_2 gazları karışımı bir silis borudan, yaklaşık 700 °C ta geçirilir.

$$TiCl_4(g) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} TiO_2(k) + 2\,Cl_2(g)$$

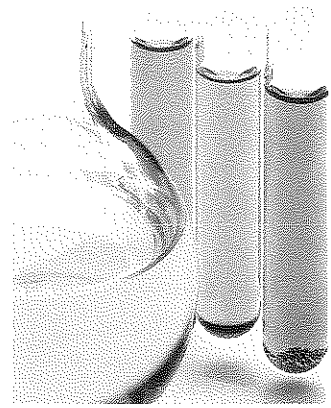
Vanadyum

Vanadyum nisbeten bol bulunan (yer kabuğunda % 0,02) bir elementtir. Bir kaç düzine filizi vardır. Başlıca filizi, oldukça kompleks bir yapıya sahip olan *vanadinit*'tir, $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$. Vanadyumun metalurjisi basit olmamakla birlikte, % 99,99 saflıkta elde edilebilir. Ancak çoğu kez, içinde % 35 ile %95 arasında V taşıyan demir-vanadyum alaşımı (*ferrovanadyum*) şeklinde elde edilir ve çelik yapımında kullanılır. V içeren çelik dayanıklı olup, yay ve yüksek devirli makina parçaları yapımında işe yarar. Elde edilen vanadyumun % 80 kadarı çelik sanayiinde tüketilir. Vanadyum içeren çelikler sertlik ve sağlamlık gerektiren, yaylar ve yüksek hızlı makine parçalarının yapımında kullanılır.

Vanadyumun en önemli bileşiği V_2O_5 olup, kontakt yöntemi ile sülfürik asit eldesinde $SO_2(g)$ nin $SO_3(g)$ e dönüştürülmesinde olduğu gibi katalizör olarak kullanılır. V_2O_5 in yükseltgeme katalizörü olarak kullanılmasının başlıca nedeni, 700-1100 °C de oksijen vermesinin tersinir olmasıdır.

Vanadyum, bileşiklerinde çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Bütün bu basamaklarda oksit veya iyon oluşturabilir ve bunlar sulu çözeltilerde belirgin renkler verirler (Şekil 23-11). Vanadyum oksitlerde merkez atomu küçük yükseltgenme basamağındaysa, bazik oksit gibi davranır; büyük yükseltgenme basamağındaysa, asidik özelliği önemli olur. Yani, vanadyum oksitlerinde V, +2 ve +3 yükseltgenme basamaklarında ise bu oksit bazik, V +4 ve +5 yükseltgenme basamaklarında ise bu oksit amfoterdir.

En büyük yükseltgenme basamağındaki (+5) vanadyum iyi bir yükseltgen, en düşük yükseltgenme basamağındaki vanadyum (V^{2+}) iyi bir indirgendir. Vanadyum iyonları arasındaki indirgenme yükseltgenme ilişkileri Şekil 23.11 da gösterilmiş, Çizelge 23.4 de özetlenmiştir.



▲ ŞEKİL 23-11
Çözeltide bazı vanadyum türleri
Sarı çözeltide vanadyum +5 yükseltgenme basamağında (VO_2^+ gibi) mavi çözeltide +4 yükseltgenme basamağındadır (VO^{2+} gibi). Yeşil çözelti V^{3+} iyonları, menekşe rengindeki çözelti ise V^{2+}iyonları içerir.

Krom

Krom, yer kabuğunda ancak 122 ppm (% 0,0122) oranında bulunmasına karşın, metal sanayiinin en önemli metallerinden biridir. *Kromit*, $Fe(CrO_2)_2$, filizinden ferrokrom eldesi Kesim 23-2 de anlatılmıştır. Krom metali serttir ve yüzeyinde oluşan ve gözle görülemeyen koruyucu oksit tabakası nedeniyle parlaktır. Korozyona dirençli olduğundan, diğer metalleri kaplamada geniş çapta kullanılır

◀ *Krom* adı, 'renkli' anlamına gelen Yunanca *chroma* sözcüğünden gelir. Çünkü krom bileşikleri renklidir.

ÇİZELGE 23.4 Vanadyum İyonlarının Asidik Çözeltide Yükseltgenme Basamakları

Y.B. Değişim	İndirgenme Yarı Tepkimesi	$E°$
+5 ⟶ +4:	VO_2^+(suda) (sarı) + 2 H^+(suda) + e^- ⟶ VO^{2+}(suda) (mavi) + H_2O(s)	1,000 V
+4 ⟶ +3:	VO^{2+}(suda) + 2 H^+(suda) + e^- ⟶ V^{3+}(suda) (yeşil) + H_2O(s)	0,337 V
+3 ⟶ +2:	V^{3+}(suda) + e^- ⟶ V^{2+}(suda) (menekşe)	−0,255 V
+2 ⟶ 0:	V^{2+}(suda) + 2 e^- ⟶ V(k)	−1,13 V

ÖRNEK 23-2 **İndirgenme-Yükselgenme Tepkimelerinin Öngörülmesinde Elektrot Potansiyellerinin Kullanılması**

Standart hal koşullarında asidik çözeltide bulunan VO^{2+}(suda) iyonunu VO_2^+(suda) iyonuna yükseltgemek için MnO_4^-(suda) kullanılabilir mi? Kullanılabilirse, redoks tepkimesinin denkleştirilmiş eşitliğini yazınız.

Analiz

Asidik çözeltide VO^{2+} nın VO_2^+ ya yükseltgenmesi ve MnO_4^- ın Mn^{2+} ya indirgenmesi için iki yarı tepkimeyi yazarak başlarız. Çizelge 23.4 ve Çizelge 20.1 den, $E°$ değerlerini buluruz. Bu $E°$ değerlerinden $E°_{hücre}$ değerini hesaplarız.

İndirgenme: $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$

Yükseltgenme: $5\,(VO^{2+} + H_2O \longrightarrow VO_2^+ + 2\,H^+ + e^-)$

Net: $5\,VO^{2+}(suda) + MnO_4^-(suda) + H_2O(s) \longrightarrow 5\,VO_2^+(suda) + Mn^{2+}(suda) + 2\,H^+(suda)$

$$E°_{hücre} = E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E°_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1{,}51\ V - 1{,}000\ V = 0{,}51\ V$$

$E°_{hücre}$ pozitif olduğundan, asidik çözeltide standart koşullarda MnO_4^- iyonunun VO^{2+} iyonunu VO_2^+ iyonuna yükseltgeyebileceğini söyleyebiliriz.

Değerlendirme

Eşitlik (20.17) yi kullanarak net tepkimenin K değerinin çok büyük (1×10^{43} den büyük) olduğunu kolayca doğrulayabiliriz. Bu da MnO_4^-(suda) nin VO^{2+}(suda) iyonunu VO_2^+(suda) iyonuna yükseltgemekte etkin olarak kullanılabileceğini gösterir.

ALIŞTIRMA A: Standart koşullarda nitrik asidin V^{3+}(suda) iyonunu VO^{2+}(suda) iyonuna yükseltgeyip yükseltgeyemeyeceğini Çizelge 20.1 ve 23.4 deki verilerden yararlanarak belirtiniz. Eğer yükseltgerse tepkimenin denkleştirilmiş eşitliğini yazınız.

ALIŞTIRMA B: Çizelge 20.1 den öyle bir *indirgen* seçin ki, VO^{2+} yi asidik çözeltide ve standart koşullarda V^{2+} ya indirgemekte kullanılabilsin. İndirgenmenin iki basamaklı olduğunu varsayınız: $VO^{2+} \longrightarrow V^{3+} \longrightarrow V^{2+}$. Ancak, V^{2+}, V(k) ya indirgenmemelidir.

Çeliğin kromla kaplanması CrO_3 ve H_2SO_4 içeren sulu çözeltide yapılır. Ancak, bu kaplama ince, gözenekli olur ve çatlaklar taşır. Uygulamada, çelik önce bakır ya da nikelle kaplanarak koruyucu bir tabaka oluşturulur, sonra bunun üzeri daha iyi koruma ve dekoratif amaçlarla krom kaplanır. Cr (VI) nın Cr(0) a indirgenmesi bir mol elektrona karşı yalnızca 1/6 mol Cr verdiğinden, kromla kaplama için çok fazla elektrik enerjisine gereksinme vardır. Oysa diğer metallerle yapılan kaplama daha az enerji harcar. Bu yüzden kromla kaplama işleminde enerji sınırlayıcı etkendir.

▶ Renkler, çözeltideki diğer türlere de bağlı olabilir. Örneğin, $[Cl^-]$ yüksekse, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ iyonu $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$ iyonuna dönüşür ve menekşe rengi yeşile döner.

Krom da tıpkı vanadyum gibi, sulu çözeltilerinde, herbiri ayrı renkte çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunur.

Y.B. + 2: $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, mavi

Y.B. + 3: (asidik) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, menekşe (bazik) $[Cr(OH)_4]^-$, yeşil

Y.B. + 6: (asidik) $Cr_2O_7^{2-}$, turuncu (bazik) CrO_4^{2-}, sarı

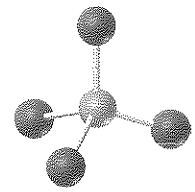
Kromun oksit ve hidroksitleri, genel olarak asit-baz davranışları gösterirler. CrO bazik, Cr_2O_3 amfoter ve CrO_3 asidiktir.

Saf krom seyreltik HCl(suda) ya da H_2SO_4(suda) de çözünerek Cr^{2+}(suda) iyonunu verir. Nitrik asit ve diğer yükseltgenler (muhtemelen metal yüzeyini kaplayan bir oksit tabakası oluşturarak) metalin dirençli hale gelmesini sağlarlar. Yani metal *pasif* hale gelir. Bununla birlikte, krom bileşiklerinin en iyi kaynağı saf metal değil, doğrudan doğruya kromit filizinden aşağıdaki şekilde elde edilen ve Cr(VI) içeren bazik metal kromatlardır.

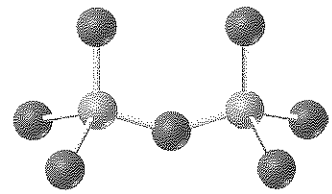
$$4\,Fe(CrO_2)_2 + 8\,Na_2CO_3 + 7\,O_2 \xrightarrow{\Delta} 2\,Fe_2O_3 + 8\,Na_2CrO_4 + 8\,CO_2 \qquad \textbf{(23.16)}$$

Burada oluşan *sodyum kromat*, Na_2CrO_4, endüstriyel önemi olan bütün krom bileşiklerinin kaynağıdır.

Cr (VI) yükseltgenme basamağında Cr içeren kırmızı oksit, CrO_3, suda çözünerek kuvvetli asidik çözelti verir. Burada, kromik asit, H_2CrO_4, oluş-



Kromat iyonu (CrO_4^{2-})



Dikromat iyonu ($Cr_2O_7^{2-}$)

ması beklenirse de, bu asit saf halde elde edilememiş, onun yerine şu tepkime gözlenmiştir:

$$2\,CrO_3(k) + H_2O(s) \longrightarrow 2\,H^+(suda) + Cr_2O_7^{2-}(suda) \qquad (23.17)$$

CrO_3 un sulu çözeltisinden *dikromat* tuzunu kristallendirmek olasıdır. Çözelti bazikleştirilirse renk turuncudan sarıya döner. Bazik çözeltide sadece *kromat* tuzları kristallendirilebilir. Buna göre, çözeltinin Cr(VI) yı $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} ya da bu ikisinin bir karışımı şeklinde içermesi pH ya bağlıdır. İlgili tepkimeler şöyledir:

$$2\,CrO_4^{2-}(suda) + 2\,H^+(suda) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(suda) + H_2O(s) \qquad (23.18)$$

$$K_d = \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[CrO_4^{2-}]^2[H^+]^2} = 3{,}2 \times 10^{14} \qquad (23.19)$$

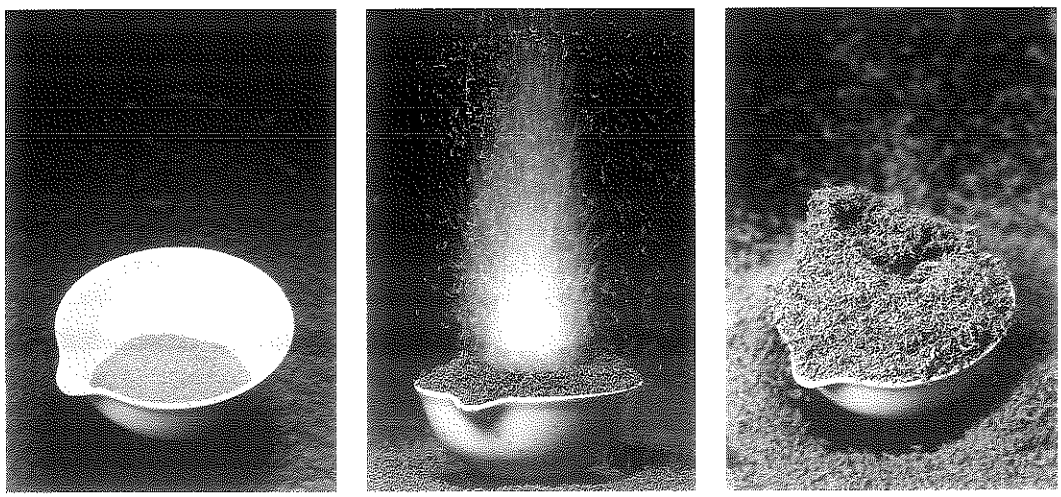
Le Châtelier ilkesine göre, asidik çözeltide ileriye doğru olan tepkime (23.18) baskındır ve Cr(VI) daha çok $Cr_2O_7^{2-}$ şeklindedir. Bazik çözeltide ise H^+ mevcut olmayacağından geriye doğru olan tepkime egemendir ve başlıca CrO_4^{2-} vardır. Bu yüzden, $Cr_2O_7^{2-}$ nın yükseltgen ya da CrO_4^{2-} nin çöktürücü olarak kullanılmasında pH nın dikkatle kontrolü şarttır. Ayrıca, iki iyonun $[H^+]$ nun fonksiyonu olarak birbirine göre bağıl miktarları (23.19) eşitliğinden hesaplanabilir.

Kromat iyonu, bazik çözeltideki metalleri metal kromatları şeklinde ($BaCrO_4$, $PbCrO_4$, gibi) çöktürmek için kullanılabilir. CrO_4^{2-}, kolay indirgenemediğinden iyi bir yükseltgen değildir.

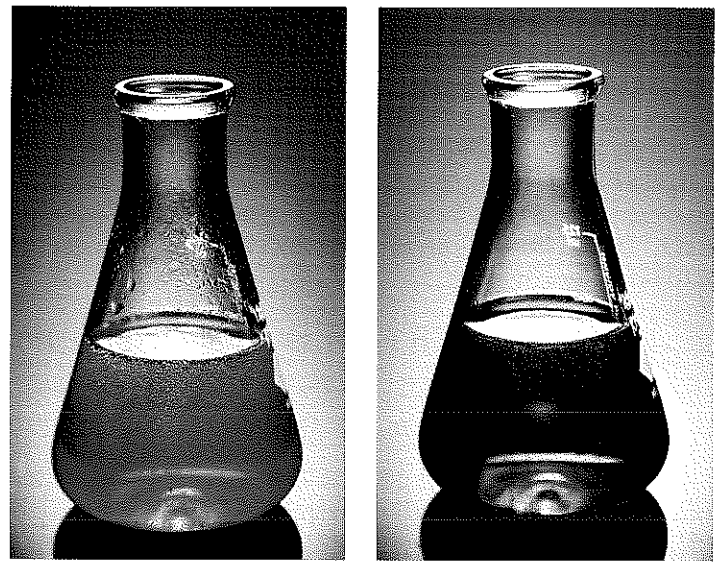
$$CrO_4^{2-}(suda) + 4\,H_2O(s) + 3\,e^- \longrightarrow [Cr(OH)_4]^-(suda) + 4\,OH^-(suda) \quad E^\circ = -0{,}13\,V$$

Dikromatlar zayıf çöktürücülerdir fakat sanayide bir çok işlemde kullanılan çok iyi yükseltgenlerdir. Örneğin, hayvan derilerinin kromla tabaklanmasında ham deri $Na_2Cr_2O_7(suda)$ çözeltisine daldırılır. Sonra $Na_2Cr_2O_7(suda)$, $SO_2(g)$ yardımıyla, suda çözünebilen bazik krom sülfata, $Cr(OH)SO_4$, indirgenir. Ham derideki bir protein olan kollajen bu bileşikle, suda çözünmeyen bir krom kompleksi oluşturur. Böylece, ham deri dayanıklı, yumuşak, biyolojik etkilere karşı dirençli hale gelir ve sonra *deri eşyaya* çevrilir.

Dikromatlar kolayca Cr_2O_3 e indirgenebilirler. Örneğin, amonyum dikromat yalnızca ısıtılarak, çarpıcı bir tepkimeyle (Şekil 23-12) Cr_2O_3 e dönüştürülebilir.



▲ ŞEKİL 23-12
$(NH_4)_2Cr_2O_7$ nin bozunması
Amonyum dikromat (solda) hem yükseltgen ($Cr_2O_7^{2-}$), hem de indirgen (NH_4^+) gruplar içerir. Bu iki iyonun tepkimesinden $Cr_2O_3(k)$ (sağda), $N_2(g)$ ve $H_2O(g)$ oluşur. Ayrıca, bol ısı ve ışık açığa çıkar (ortada). Ürün saf $Cr_2O_3(k)$ dir (sağda).



▶ ŞEKİL 23-13
Cr^{2+} ve Cr^{3+} arasındaki ilişki
Mavi Cr^{2+}(suda) içeren soldaki çözelti, Cr metalinin HCl(suda) de çözülmesiyle elde edilir. Cr^{2+}(suda), hava oksijeni ile, bir kaç dakika da yeşil Cr^{3+}(suda) iyonuna yükseltgenir (sağda). Yeşil renk kompleks iyon, $[Cr\,Cl_2(H_2O)_4]^+$(suda), dan ileri gelir.

Krom (II) bileşikleri, krom (III) bileşiklerinin asidik ortamda çinko ile ya da elektrolizde kurşun katot üzerinde indirgenmesinden elde edilebilir. Cr (II) bileşiklerinin en önemli özelliği indirgeme gücüdür.

$$Cr^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(suda) \qquad E^\circ = -0{,}424\ V$$

Yani, Cr^{2+}(suda) iyonunun yükseltgenmesi kolaydır. Bu nedenle Cr (II) çözeltileri, aşağıdaki tepkimeye göre az miktarda O_2(g) ni uzaklaştırmakta kullanılır (Şekil 23-13).

$$4\,Cr^{2+}(suda) + O_2(g) + 4\,H^+(suda) \longrightarrow 4\,Cr^{3+}(suda) + 2\,H_2O(s) \qquad E^\circ_{hücre} = +1{,}653\ V$$

Az miktarlarda saf Cr, Cr_2O_3 bileşiğinin Al ile *termit* tepkimesinden elde edilebilir.

$$Cr_2O_3(k) + 2\,Al(k) \longrightarrow Al_2O_3(k) + 2\,Cr(s) \qquad \textbf{(23.20)}$$

Mangan

Mangan yerkabuğunda %1 oranında bulunur. Başlıca filizi *piroluzit*dir (MnO_2). Mangan, tıpkı V ve Cr gibi çelik üretimi için demir-mangan alaşımı, *ferromangan* olarak çok önemlidir. Ferromangan, piroluzit ile demir filizi hematit'in karbonla indirgenmesiyle elde edilir.

$$MnO_2 + Fe_2O_3 + 5\,C \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{Ferromangan}}{Mn + 2\,Fe} + 5\,CO$$

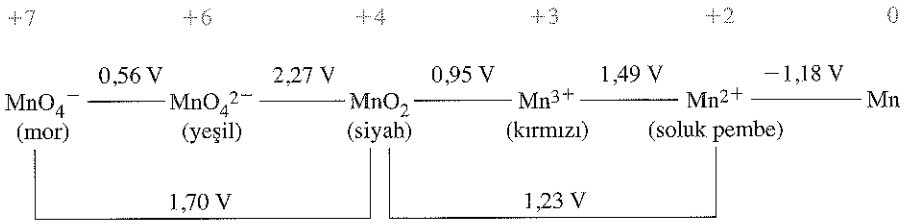
Mn, kükürt ve oksijen ile tepkimeye girerek demirin, saflaştırılmasına ve bunların curuf şeklinde uzaklaşmasına katılır. Buna ilaveten Mn çeliğin sertliğini arttırır. Yüksek oranda Mn içeren çelik, sert ve aşınmaya dirençli olduğundan, tren rayları, buldozer ve greyder gibi araçların yapımında kullanılır.

Manganın elektron dağılımı $[Ar]3d^54s^2$ dir. Önce 4*s* deki iki elektronunu verdikten sonra, 3*d* deki beş eşleşmemiş elektronunu verdiğinden +2 den +7 ye kadar tüm yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Mangan bileşiklerinin en önemli tepkimeleri indirgenme–yükseltgenme tepkimeleridir. Standart elektrot potansiyeli dyagramları Şekil 23-14 de verilmiştir. Bu diyagramlar aşağıdaki gözlemlerin açıklanmasında yardımcı olur.

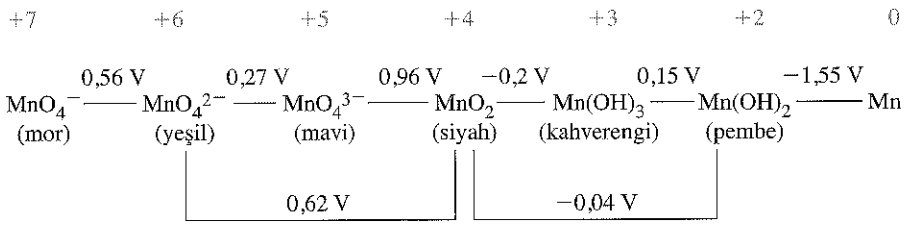
- Mn^{3+}(suda) kararsızdır; kendiliğinden değerlik yarılmasına uğrar.

$$2\,Mn^{3+}(suda) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow Mn^{2+}(suda) + MnO_2(s) + 4\,H^+(suda)$$
$$E^\circ_{hücre} = 0{,}54\ V \qquad \textbf{(23.21)}$$

Asidik çözelti ($[H^+] = 1$ M):



Bazik çözelti ($[OH^-] = 1$ M):



◀ ŞEKİL 23-14
Manganın elektrot potansiyeli şemaları

- Manganat iyonu, (MnO_4^{2-}) asidik çözeltide kararsızdır ve kendiliğinden değerlik yarılmasına uğrar.

$$3\,MnO_4^{2-}(suda) + 4\,H^+(suda) \longrightarrow MnO_2(k) + 2\,MnO_4^-(suda) + 2\,H_2O(s)$$
$$E^\circ_{hücre} = 1{,}70\ V \quad \textbf{(23.22)}$$

- Eğer $[OH^-]$ derişimi yeterince yüksek tutulursa, aşağıdaki tepkime tersine dönebilir ve böylece permanganat iyonu kuvvetli bazik çözeltide kararlı bir tür olarak kalabilir.

$$3\,MnO_4^{2-}(suda) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow MnO_2(k) + 2\,MnO_4^-(suda) + 4\,OH^-(suda)$$
$$E^\circ_{hücre} = 0{,}04\ V \quad \textbf{(23.23)}$$

Mangan dioksit kuru pillerde, cam ve seramik sırlarında ve katalizör olarak kullanılır. MnO_2, bir baz ve bir yükseltgen beraberinde ısıtılırsa bir manganat tuzu oluşur:

$$3\,MnO_2 + 6\,KOH + KClO_3 \xrightarrow{\Delta} 3\,K_2MnO_4 + KCl + 3\,H_2O$$

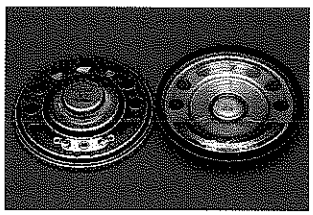
K_2MnO_4 erimiş kütleden su ile özütlenir ve sonra *potasyum permanganata* $KMnO_4$, yükseltgenir (örneğin, Cl_2 ile). Potasyum permanganat, $KMnO_4$, laboratuvarlarda önemli bir yükseltgendir. Kimyasal tepkimelerde genellikle asidik çözeltilerde kullanılır ve $Mn^{2+}(suda)$ iyonuna indirgenir. MnO_4^- ile demir analizinde; Fe^{2+} örneği, demirin asitte çözülmesiyle ve (varsa) Fe^{3+} iyonlarının Fe^{2+} iyonuna indirgenmesiyle hazırlanır. Sonra örnek, $MnO_4^-(suda)$ ile titre edilir.

$$5\,Fe^{2+}(suda) + MnO_4^-(suda) + 8\,H^+(suda) \longrightarrow$$
$$5\,Fe^{3+}(suda) + Mn^{2+}(suda) + 4\,H_2O(s) \quad \textbf{(23.24)}$$

$Mn^{2+}(suda)$ iyonu soluk pembe rengiyle kolayca tanınır. Oysa $MnO_4^-(suda)$ koyu mor renktedir. Titrasyon sonunda, (23.24) fazladan tek bir $MnO_4^-(suda)$ damlası açık mor rengin ortaya çıkmasını sağlar ve dönüm noktası gözlenir (Şekil 5-18). Bazik ortamda, $MnO_4^-(suda)$ titrasyon için pek uygun değildir, çünkü çözünmeyen indirgenme ürünü kahverengi $MnO_2(k)$ bileşiği dönüm noktasını kapatır.

23-4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Dikromat iyonu, asidik çözeltide kromat iyonunun kondensasyonu ile oluşur. Düşük pH da $[Cr_3O_{10}]^{2-}$ oluşturan daha ileri kondensasyon ortaya çıkar. Bu iyonlar için yapılar öneriniz. Başka hangi elementler benzer anyonlar oluşturur?



▲ Kobalt-samaryum mıknatısları yüksek verimli motorlarda kullanılır.

23-5 Demir Üçlüsü: Demir, Kobalt ve Nikel

Demir, kobalt, ve nikel demir grubu metalleri (*demir üçlüsü*) olarak bilinir. Demir Dünya'daki 500 milyon ton yıllık üretimiyle, çağdaş uygarlığımızın en önemli metalidir. Yer kabuğunda % 4,7 oranında bulunur. Daha çok çelik yapımında kullanılır (bakınız Kesim 23-3).

Kobalt yerkabuğunda az bulunur. %0,0020 oranında bulunmakla birlikte, yeter zenginlikte filizleri vardır. Bu nedenle yıllık üretimi milyonlarca kilograma ulaşır. Kobalt çoğunlukla alaşımları halinde kullanılır ve demir gibi ferromanyetiktir. Alaşımlarından biri olan Co_5Sm, oldukça hafif ve çok güçlü bir sürekli mıknatıstır. Manyetik alanının kuvvetli olması dolayısıyla, bu alaşımdan yapılan mıknatıslar minyatür elektronik cihazlarda kullanılır.

Nikel, yer kabuğundaki bolluğu bakımından 24. elementtir. Başlıca filizleri sülfürler, oksitler, silikatlar ve arsenürlerdir. Kanada oldukça bol rezervlere sahiptir. ABD de elde edilen yıllık 136 milyon kilogramdan fazla nikelin % 80 kadarı alaşım yapımında, % 15 kadarı kaplamacılıkta ve kalan kısım diğer amaçlar için kullanılır (örneğin, katalizör olarak).

Yükseltgenme Basamakları

Demir grubu metalleri de, V, Cr, Mn, kadar olmasa da, farklı yükseltgenme basamaklarında bulunurlar. Demir grubu metallerinin başlıca yükseltgenme basamağı +2 dir.

Fe^{2+}: [Ar] ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ — 3*d*

Co^{2+}: [Ar] ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ — 3*d*

Ni^{2+}: [Ar] ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ — 3*d*

Kobalt ve nikel +2 yükseltgenme basamağında, demir ise +3 yükseltgenme basamağında en kararlıdır.

Fe^{3+}: [Ar] ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ — 3*d*

Fe^{3+} ün elektron dağılımında *d* orbitalleri yarı doludur ve elektronlar eşleşmemiştir. Bu tip bir dağılım özel bir kararlılığa sahiptir. Co^{2+} ve Ni^{2+} nin orbital diyagramlarından görüldüğü gibi, bir elektron eklemek veya çıkarmakla, Fe^{3+} de görülen dağılıma ulaşılamaz. Bu nedenle Co^{3+} ve Ni^{3+} ko-

layca meydana gelemez. Fe^{3+} ile Co^{3+} ve Ni^{3+} arasındaki zıtlığı açıklamak için aşağıdaki gözlemler dikkate alınmalıdır.

- Fe^{2+}(suda) $[H^+]$ =1 M olan çözeltide 1 atm de O_2(g) ile Fe^{3+}(suda) e kendiliğinden yükseltgenir.

$$4\,Fe^{2+}(suda) + O_2(g) + 4\,H^+(suda) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(suda) + 2\,H_2O(s)$$

$$E^\circ_{hücre} = 0{,}44\ V \quad (23.25)$$

  Bu tepkime, düşük O_2 kismi basıncında, hafif asidik çözeltide bile kendiliğinden olur.

- $Co^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(suda)$, $E^\circ = 1{,}82$ V. Co^{2+}(suda) yarı tepkimesi için $E^\circ = 1{,}82$ V dur. Co^{3+}(suda) ün Co^{2+}(suda) ye indirgenmesi kolayca oluşur. Fakat bunun tersi Co^{2+}(suda) nin Co^{3+}(suda) e yükseltgenmesi oldukça zordur. Bölüm 24 de açıklanacağı gibi +3 yükseltgenme basamağı ancak Co^{3+}, sağlam bir kompleksin merkez atomu ise bulunabilir.

- Nikel (III) bileşikleri pillerde kullanılır. Örneğin nikel–kadmiyum (Nicad) hücresinde katot yarı-tepkimesi $NiO(OH) + H^+ + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2$ dir ve yükseltgenme yarı-tepkimesi $Cd(k) + 2\,OH^-$(suda) $\longrightarrow Cd(OH)_2(k) + 2e^-$ ile birleştirildiğinde pilin potansiyeli yaklaşık 1,5 V olur.

Demir Grubu Metallerinin Bazı Tepkimeleri

Demir grubu metallerinin tepkimeleri oldukça fazla ve değişiktir. Bu metaller hidrojenden daha aktif olduklarından, asidik çözeltilerden H_2(g) çıkarırlar. Metal hidratları karakteristik renklere sahiptir. Hidratlaşmış Co^{2+} ve Ni^{2+} kırmızı ve yeşildir. Sulu çözeltide Fe^{2+} açık yeşilimsi, tamamen hidratlaşmış Fe^{3+} mor renklidir. Bunun yanında Fe^{2+}(suda) çözeltileri renkleri genellikle sarıdan kahverengiye kadar değişir. Bu renk muhtemelen Fe^{3+}(suda) ün hidrolizi ile oluşan türlerden kaynaklanmaktadır. Sayfa 733 de Al^{3+}(suda) iyonunun hidrolizinde açıklandığı gibi, Fe^{3+}(suda) iyonları asidik çözeltiler oluşturabilir.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons [FeOH(H_2O)_5]^{2+}(suda) + H_3O^+(suda)$$

$$K_a = 8{,}9 \times 10^{-4} \quad (23.26)$$

Fe^{2+}(suda) ve Fe^{3+}(suda) ü tanımak ve ayırt etmekte kullanılan bazı tepkimeler Çizelge 23.5 de verilmiştir.

Bunlar içinde en ilginç tepkimeler $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ve $[Fe(CN)_6]^{3-}$ kompleks iyonlarını içerenlerdir. Birinci kompleks *ferrosiyanür*, ikincisi *ferrisiyanür* diye adlandırılır. Fe^{3+}(suda), $K_4Fe(CN)_6$(suda) ile birleştirildiğinde oluşan koyu mavi renkli çökelek *Prusya mavisi*, Fe^{2+}(suda) nin, $K_3Fe(CN)_6$(suda) ile oluşturduğu benzer renkteki çökelek *Trunbull mavisidir*. Genellikle her iki çökelek birlikte *demir mavisi* olarak bilinir. Demir mavisi pigment olarak, yazı mürekkeplerinde, yağlı boyalarda, sanatsal boyalarda, çamaşır yıkamada çivitlemede, kozmetikte (göz farı) ve matbacılıkta kullanılır. Bunlara ek olarak Fe^{3+} iyonunun SCN^-(suda) iyonuyla verdiği demir III tiyosiyanat (kan kırmızısı) kompleksi Fe^{3+}(suda) iyonları için çok duyarlı bir ayıraçtır.

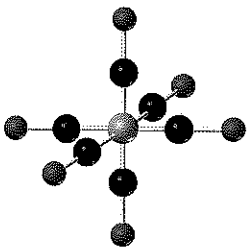
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^-(suda) \longrightarrow [FeSCN(H_2O)_5]^{2+} + H_2O(s)$$

◀ Şekil 20-20 de görülen mavi çökelek, korozyona uğrayan çivilerden oluşan Fe^{2+} (suda) varlığını gösterir ve bu renge Turnbull mavisi denir.

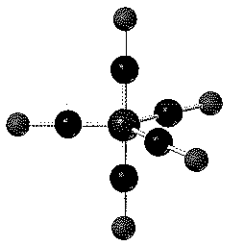
◀ Bölüm 24 de ferrisiyanür ve ferrosiyanür iyonları için sistematik isimleri yazmayı öğreneceğiz; bunlar sırasıyla heksasiyanoferrat (II) ve heksasiyanoferrat (III) dür.

ÇİZELGE 23.5 Fe^{2+} (suda) ve Fe^{3+} (suda) için Bazı Nitel Denemeler

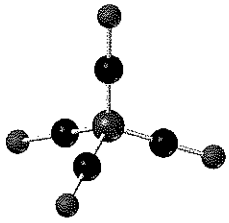
Ayıraç	Fe^{2+}(suda)	Fe^{3+}(suda)
NaOH(suda)	Yeşil çökelek	Kırmızı-kahverengi çökelek
$K_4[Fe(CN)_6]$	Hızla maviye dönen beyaz çökelek	Prusya mavisi çökelek
$K_3[Fe(CN)_6]$	Turnbull mavisi çökelek	Kırmızı-kahve (çökelek)
KSCN(suda)	Renksiz	Koyu kırmızı



$Cr(CO)_6$



$Fe(CO)_5$



$Ni(CO)_4$

▲ ŞEKİL 23-15
Bazı basit karbonillerin yapıları

ÇİZELGE 23.6 Üç Metal Karbonil

	Elektron sayısı e⁻		
	Metalden	CO ten	Toplam
$Cr(CO)_6$	24	12	36
$Fe(CO)_5$	26	10	36
$Ni(CO)_4$	28	8	36

Birkaç istisna dışında, bütün geçiş metalleri karbon monoksit, CO ile **metal karboniller** denen bileşikleri verir. Basit metal karboniller Çizelge 23.6 da verilmiştir,

- her CO molekülü bir e^- çifti ile metal atomunun boş orbitalini doldurur
- tüm elektronlar eşleşmiştir. (metal karbonillerin çoğu diyamanyetiktir)
- metal atomu soy gaz Kr nin elektron dağılımına sahip olur.

Şekil 23-15 de verilen basit metal karbonillerinin yapıları VSEPR kuramından (merkez atomu çevresindeki elektron çifti sayısı CO molekülleri sayısına eşittir) faydalanılarak tahmin edilebilir.

Metal karboniller çeşitli yollarla elde edilirler. Nikel, CO(g) ile oda sıcaklığı ve basıncında bir denge tepkimesi verir.

$$Ni(k) + 4\,CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(s)$$

Yukarıdaki tepkime, endüstride metalik nikelin, oksitlerinden elde edilmesinde kullanılan Mond işlemi sırasında oluşur. Mond işleminde, CO(g) metal oksitlerinin bir karışımı üzerinden geçirilir. Nikel, $Ni(CO)_4(g)$ olarak taşınırken,diğer oksitler metallerine indirgenir. Ardından $Ni(CO)_4(g)$ yaklaşık 250 °C ye ısıtılınca kompleks Ni(k) vermek üzere bozunur. Demir, böyle bir tepkimeyi yüksek sıcaklıkta (200 °C) ve yüksek basınçta (100 atm) verir.

$$Fe(k) + 5\,CO(g) \rightleftharpoons Fe(CO)_5(g)$$

Metal karbonillerinin diğer bir eldesi, metal bileşiklerinin CO(g) varlığında indirgenmesidir.

Karbon monoksitin zehirli olması, metal karbonil oluşmasına benzer bir tepkime nedeniyledir. Karbon monoksit kandaki hemoglobinde bulunan Fe atomları ile kompleks yapar ve hemoglobinin O_2 taşımasını önler. Metal karboniller de CO gibi oldukça zehirlidir.

23-5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

$Fe(CO)_5$ bileşiğinde demirin yükseltgenme basamağı nedir?

23-6 Grup 11: Bakır, Gümüş ve Altın

Cu, Ag ve Au dayanıklı ve korozyona çok dirençli olmaları nedeniyle, yüzyıllardır para basamında kullanılmışlardır. Çizelge 23.7 te verilen değerler, niçin bu amaçla kullanıldıklarını anlamamıza yardım eder. Bunların iyonlarını serbest metale indirgemek çok kolaydır, dolayısı ile bu metalleri yükseltgemek çok zordur.

Mendeleev'in periyodik çizelgesinde alkali metaller (1. grup) ve soy metaller (11. grup) 1. grupta verilmiştir. Bu iki grubun tek benzerliği, atomlarının değerlik tabakasında birer *s* elektronu taşıması olup farklılıkları daha

ÇİZELGE 23.7 Bakır, Gümüş ve Altının Bazı Özellikleri

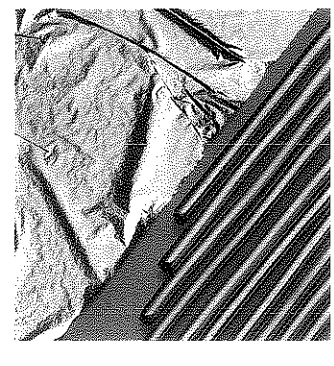
	Cu	Ag	Au
Elektron dağılımı	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Metalik yarıçap, pm	128	144	144
Birinci iyon. enerjisi, kJ mol^{-1}	745	731	890
Elektrot potonsiyeli, V			
$M^+(suda) + e^- \longrightarrow M(k)$	+0,520	+0,800	+1,83
$M^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow M(k)$	+0,340	+1,39	—
$M^{3+}(suda) + 3e \longrightarrow M(k)$	—	—	+1,52
Yükseltgenme basamakları[a]	+1, +2	+1, +2	+1, +3

[a]En çok bulunduğu yükseltgenme basamağı kırmızı ile gösterilmiştir.

önemlidir. Sözgelimi, 11. grup metallerinin birinci iyonlaşma enerjileri 1. grup metallerine göre çok daha büyüktür. 1. grup metallerinin standart elektrot potansiyelleri ($E°$) (+) iken 11. grup metallerininkiler (–) dir.

11. grup metalleri de, kendilerinden önceki geçiş metalleri gibi kimyasal bağlanmada *d* elektronlarını kullanabilirler. Bu nedenle, farklı değerlikler alabilirler, bazı bileşikleri paramagnetik ve renkli olabilir ve kompleks iyonlar verebilirler. Metallere ait bazı fiziksel özellikleri çok iyidir. Örneğin, dövülebilirler, tel haline getirilebilir ve elektriği ve ısıyı çok iyi iletirler.

Bakır, gümüş ve altın (para metalleri) süs eşyası ve sanat eserleri yapımında kullanılır. Sözgelimi altın, yaprak altın denilen çok ince yarı saydam levhalar haline getirilebilir. Para metalleri elektriği iyi ilettiği için elektronik endüstrisinde de büyük önem kazanmışlardır. Gümüş, saf metaller arasında en yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ancak, bakırın ucuz, altının korozyona dirençli olması nedeniyle, elektrik iletkeni olarak bu iki metal yeğlenir. Altının en önemli "kullanma" alanı tüm devletlerin para rezervi olarak altın bulundurmasıdır.



▲ Bakır tel ve altın yaprak

Gümüş kükürtle tepkimeye girerek siyah Ag_2S oluşturup kararırsa da, genellikle para metalleri havada kolay yükseltgenmezler. Bakır nemli havada yeşil renkli bazik bakır karbonat meydana getirir. Bakırdan yapılmış çatı ve oluklar ile bronz heykellerde görülen yeşil renk bu nedenledir (Bronz bir Cu-Sn alaşımıdır). Bu korozyon ürünü metali kaplayarak daha fazla korozyona engel olur. Bu tepkime karmaşıktır, ancak şöyle özetlenebilir:

$$2\,Cu(k) + H_2O(g) + CO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow \underset{\text{Bazik bakır karbonat}}{Cu_2(OH)_2CO_3(k)} \qquad (23.27)$$

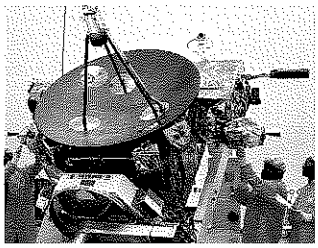
11. grup elementleri HCl(suda) ile tepkime vermez. Fakat Cu ve Ag derişik H_2SO_4(suda) ya da HNO_3(suda) ile tepkime verir. Metaller Cu^{2+} ve Ag^+ iyonlarına yükseltgenirken, H_2SO_4(suda), $SO_2(g)$ ye ve HNO_3(suda) ise NO(g) ya da $NO_2(g)$ ye indirgenir.

Au yukarıdaki asitlerle etkileşmez. Fakat *"kral suyu"* ile tepkimeye girer. (Kral suyu 1 kısım HNO_3 ve 3 kısım HCl dir). Burada HNO_3(suda) metali yükseltgerken, HCl(suda) den gelen Cl^- iyonu da metal iyonunu kararlı $[AuCl_4]^-$ kompleks iyonuna dönüştürür.

$$Au(k) + 4\,H^+(suda) + NO_3^-(suda) + 4\,Cl^-(suda) \longrightarrow [AuCl_4]^-(suda) + 2\,H_2O(k) + NO(g) \qquad (23.28)$$

Eser miktarda Cu yaşam için gereklidir. Ama daha fazlası, özellikle bakteri, deniz yosunları (ya da algler) ve mantarlar için zehirdir. Pestisit olarak

kullanılan bakır bileşiklerinden bazıları bazik asetat, karbonat, klorür, hidroksit ve sülfatıdır. Ticari bakımdan en önemli bakır bileşiği $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tır. $CuSO_4$, tarımsal amaçlı kullanımlarından başka, pillerde, elektrolizle kaplamacılıkta, diğer bakır bileşiklerinin eldesinde ve çeşitli endüsriyel işlemlerde kullanılır.



▲ Uzay anteni üzerine altın kaplama.

Gümüş (I) nitrat en önemli ticari amaçlı gümüş bileşiği olup aynı zamanda anyonların çöktürülmesi için önemli bir laboratuvar reaktifidir. Çünkü pek çok anyonla suda çözünmeyen gümüş tuzları verir. Bu çöktürme tepkimeleri anyonların hem gravimetrik (çökeleğin tartılması ile), hem de volümetrik (titrasyon ile) nicel analizleri için kullanılabilir. Diğer gümüş bileşiklerinin çoğu $AgNO_3$ tan elde eldilir. Ag bileşikleri elektrolizle kaplamacılıkta, pil sanayiinde, ilaç endüstrisinde, yağmur başlatıcı (AgI) ve katalizör olarak kullanılır. Dijital fotoğraf makinelerinin yaygınlaşması ile kullanımı azalmış olsa da gümüş halojenürler, AgBr gibi fotoğrafçılıkta kullanılır (bakınız Kesim 24-10).

Altın bileşikleri elektrolizle kaplamacılıkta, fotoğrafçılıkta, ilaç endüstrisinde (örneğin şiddetli eklem romatizmalarında iltihap giderici olarak) ve özel cam ve seramik (yakut camı gibi) yapımında kullanılır.

23-6 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Altın (III) iyonunun elektron dağılımı nasıldır?

23-7 Grup 12: Çinko, Kadmiyum ve Cıva

Grup 12 elementlerinin özellikleri $(n\text{-}1)d^{10}ns^2$ elektron dağılımına uymaktadır ve bazı özellikleri Çizelge 23.8 de özetlenmiştir. Bu elementlerin erime ve kaynama noktaları düşüktür. Bunun nedeni, metalik bağda, sadece ns^2 elektronlarının kullanılmasından dolayı zayıf metalik bağlanma olabilir. Cıva oda sıcaklığı ve altında sıvı olan tek metaldir. (Sıvı galyum da oda sıcaklığına kadar aşırı soğutulabilir). Cıva, Zn ve Cd dan, fiziksel görünümü dışında da, bir çok bakımdan farklıdır:

- Cıvanın, oksijenle birleşme eğilimi düşüktür. Oksiti ,HgO, sıcakta bozunur.
- Çok az cıva bileşiği suda çözünebilir ve pek çoğu hidrat haline geçemez.

ÇİZELGE 23.8 Grup 12 Metallerinin Bazı Özellikleri

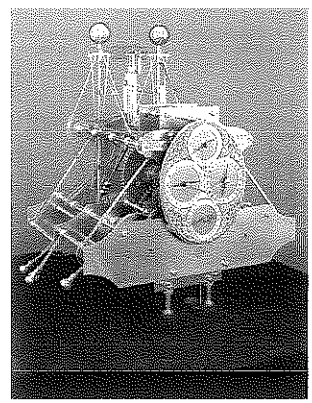
	Zn	Cd	Hg
Yoğunluk, g cm^{-3}	7,14	8,64	13,59 (sıvı)
Erime noktası, °C	419,6	320,9	−38,87
Kaynama noktası, °C	907	765	357
Elektron dağılımı	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Atom yarıçapı, pm	133	149	160
İyonlaşma enerjisi, kJ mol^{-1}			
Birinci	906	867	1006
İkinci	1733	1631	1809
Başlıca yükseltgenme basamağı(ları)	+2	+2	+1, +2
Elektrot potansiyeli $E°$, V			
$[M^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow M]$	−0,763	−0,403	+0,854
$[M_2^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,M]$	—	—	+0,796

- Cıva bileşiklerinin çoğu kovalenttir. HgF_2 dışındaki halojenürleri sulu çözeltilerinde çok az iyonlaşır.
- Cıva bileşiklerinin çoğu kovalenttir. HgF_2 hariç, cıva halojenürler sulu çözeltide çok az iyonlaşırlar.
- Cıva (I), metal-metal kovalent bağı içeren iki atomlu iyon şeklinde bulunur, Hg_2^{2+}.
- Cıva, H^+(suda) dan H_2(g) açığa çıkaramaz.

Cıvada gözlenen farklı özelliklerin bazıları, Bölüm 9 da açıklanan *görecelik etkisine* (9. Bölüm, www.masteringchemistry.com) bağlanabilir. 6*s* elektronlarının hızları, oldukça büyük pozitif yüklü cıva çekirdeğine yaklaştıkça, ışık hızının önemli bir kesrine ulaşır ve kütleleri artar (Einstein'ın görecelik kuramında açıklandığı gibi). Buna göre, 6*s* orbitallerinin yarıçapı küçülür. Bu elektronlar, Zn ve Cd un ns^2 elektronlarından daha kuvvetle çekilirler. Bu etkinin sonucu olarak, örneğin, cıvanın birinci iyonlaşma enerjisi, Zn ve Cd nun birinci iyonlaşma enerjilerinden daha büyüktür.

Grup 12 Metallerinin ve Bileşiklerinin Kullanıldığı Yerler

Üretilen çinkonun yaklaşık üçte biri demiri korozyondan korumak için kaplamakta kullanılır (Kesim 20-6). Zn ile kaplanmış demire *galvanize demir* denir. Zn nun önemli bir kısmı da alaşımların yapımında kullanılır. Örneğin, üretilen çinkonun % 20 si, bir bakır alaşımı olan *pirinç* (% 20-45 Zn ve az miktarda Sn, Pb ve Fe içerir) yapımında harcanır. Pirinç elektriği iyi iletir ve korozyona dirençlidir. Zn ayrıca kuru pillerde, matbaacılıkta, inşaat malzemesi olarak (çatı kaplamada) ve korozyondan koruma amaçlı kurban anot üretmekte kullanılır (Kesim 20-6).



▲ Açık denize elverişli pirinç kronometre John Harrison tarafından onsekizinci yüzyılda yapılmıştır.

Kadmiyum, zehirli olmasına karşın, parlaklığı ve demiri paslanmaya karşı korunması nedeniyle bazı özel kullanım alanlarında çinkonun yerini alır. Cd, mil ve yatak alaşımlarında, düşük erime noktalı lehimler ve aluminyum lehimi yapımında ve bakırın sertliğini arttırmada kullanılır. Nötron tutma yeteneği nedeniyle nükleer reaktörlerde kontrol çubukları ve perdeleyiciler yapımında kullanılması da diğer bir uygulama alanıdır.

Cıvanın sıvı bir metal ve yüksek yoğunluğa sahip olması başlıca kullanım alanlarında üstünlük sağlar. Cıva termometrelerde, barometrelerde, gaz basıncı ayarlayıcılarında (regülatör), elektrik röle ve anahtarlarında ve klor-alkali işleminde (Kesim 20-8) elektrot olarak kullanılır. Fluoresan tüpleri ve sokak lambalarında cıva buharı vardır. Cıva bir çok metalle **amalgam** denen alaşımlar yapar. Amalgamlardan bazıları ticari bakımdan önemlidir. Dişçilikte kullanılan gümüş dolgusu bir cıva amalgamıdır ve yaklaşık %70 Hg, %20 Sn, %3 Cu, %1 Zn içerir.

◀ Amalgam yapmayan bir kaç metalden biri demirdir. Cıva genellikle demir kaplarda saklanır ve taşınır.

Grup 12 elementlerinin bazı bileşikleri ve kullanım alanları Çizelge 23.9 da verilmiştir. Bu bileşiklerin en ilginçlerinden bir kaçı, yarı iletken ZnO,

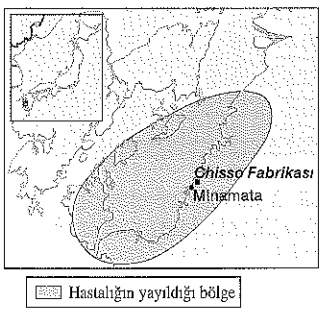
ÇİZELGE 23.9 Grup 12 Metallerinin Bazı Önemli Bileşikleri

Bileşik	Kullanımı
ZnO	Kauçuğu güçlendirmek için katkı maddesi; pigment, kozmetik; beslenme desteği; kopya makinalarında fotoiletkenler
ZnS	X-ışını ve televizyon ekranlarında; pigment; lüminesan boyalar
$ZnSO_4$	Rayon üretimi; hayvan yemleri; ahşap malzemenin korunması
CdO	Elektrokaplamacılık; piller; katalizör
CdS	Güneş pilleri; fotokopide ;fotoiletken pigment
$CdSO_4$	Elektrokaplamacılık, standart volta pilleri (Weston pili)
HgO	Parlatıcı bileşikler; çürüme önleyici boyalar; kuru piller; fungisitler; pigment
$HgCl_2$	Hg bileşikleri üretimi; fungisit; böcek öldürücü; ahşap koruma
Hg_2Cl_2	Elektrotlar; fungisit; ilaçlara

CdS ve HgS bileşikleridir. Ayrıca bunlar, sırasıyla ressamların kullandığı boya pigmentleri olan çinko beyazı, kadmiyum sarısı ve sülügen (kırmızı) dir. Bütün yarı iletkenler gibi, bu bileşiklerin elektronik yapıları bir değerlik bandı ve bir iletkenlik bandı içerir (bakınız Kesim 11-7). Işık bu bileşiklere etkidiğinde, değerlik bandındaki elektronlar, fotonları soğurarak iletkenlik bandına uyarılır. Soğurulan ışığın enerjisi, *band aralığı* denen, bandlar arasındaki enerji farkına eşit ya da daha büyük olmalıdır. Bu maddelerin özgün renkleri band aralıklarının genişliklerine bağlıdır. (Odaklanma 21 de www.masteringchemistry.com da açıklandığı gibi)

Cıva ve Kadmiyum Zehirlenmesi

Vücutta cıva birikmesi sinir sistemini etkiler ve beyin hasarına neden olur. Kronik cıva zehirlenmelerinden biri, "şapkacı hastalığı "dır. Cıva bileşikleri bir zamanlar yün şapka yapmak üzere postun keçeye dönüştürülmesinde kullanılmıştır. Şapka imalatcıları, sıcak ve dar alanlarda çalışırken, cıva bileşiklerini solunum yoluyla alırlar. Bu nedenle bu hastalık, ondokuzuncu yüzyılda oldukça yaygındı.



▲ Japonya'daki cıva zehirlenmesinde kirlenmenin yayıldığı bölge

Cıvanın zehirleme mekanizması için ileri sürülen görüşlerden biri, bu elementin kükürde karşı büyük ilgisine dayanır ve kükürt taşıyan enzimlerin işlevlerini bozduğu varsayımıdır. Organik cıva bileşikleri genellikle inorganik bileşiklerinden ve elementin kendisinden daha zehirlidir. Cıva zehirlenmesinin sinsiliği bazı mikroorganizmaların cıvayı metilcıva (CH_3Hg^+) bileşiklerine çevirebilmesi ve balık ve diğer su canlılarında birikebilmesinden ileri gelir. Cıvanın çevreye zarar verdiği 1950 lerin başlarında Japonya'da görülmüştür. Minamata körfezi çevresinde yaşayanlarda cıva zehirlenmesi sonucu 40 tan fazla ölümle ve düzinelerce hastayla karşılaşılmıştır. Kurbanların başlıca gıdası olan deniz ürünlerinde 20 ppm dan fazla cıva bulunması böyle bir olaya neden olmuştur. Kirlenmenin kaynağı, körfez bölgesindeki kimyasal tesislerin cıvalı artıklarını körfeze boşaltmalarıdır.

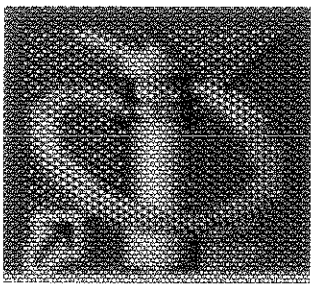
Serbest cıva buhar halinde daha zehirlidir. Havadaki cıva buharı 0,05 mg Hg/m^3 değerini aşarsa güvenlik sınırı aşılmış demektir. Cıvanın buhar basıncının küçük olduğunu düşünürsek de, doygun cıva buharı bu sınırı kolayca aşar. Özellikle klor-alkali fabrikaları, termometre fabrikaları ve arıtım evleri gibi cıva kullanılan yerlerde bu güvenlik sınırının aşıldığı sık sık gözlenir.

Eser miktarda çinko yaşam için gerekliyse de, çinkoya çok benzeyen kadmiyum bir zehirdir. Kadmiyum zehirlenmesinin etkilerinden biri çok şiddetli kemik ağrılarıdır. Buna Japonlar "of-of" hastalığı adını vermişlerdir. Bu hastalık Japonya'da, çeltik tarlalarında kullanılan sulama suyuna çinko maden ocaklarından atık suların karışmasıyla burada yetişen pirinci yiyen kişilerde görülmüştür. Kadmiyum zehirlenmesi karaciğer harabiyeti, böbrek yetmezliği ve akciğer hastalıklarına da neden olur. Kadmiyum zehirlenmesi mekanizmasında belirli enzimlerdeki Zn (gerekli element) yerine Cd (zehir) geçer. Çinko kullanımı arttıkça, çinko ve çinko bileşikleri içinde her zaman bulunan kadmiyumdan ileri gelen zehirlenmeler de artmaktadır.

23-7 KAVRAM DEĞERLENDİRME

$[CdCl_5]^{3-}$ anyonunun geometrisini öngörünüz

23-8 Lantanitler



▲ Bir tüplü bilgisayar ekranının temel bileşeni lantanit elementleri içeren fosforlardır. Fosforlar, bileşimlerine bağlı olarak kırmızı, mavi veya yeşil renklerde ışıldarlar. (™Phosphors®)

Lantandan ($Z = 57$) lütesyuma ($Z = 71$) kadar olan elementlere genellikle *lantanitler*, *lantanoidler* veya *nadir toprak elementleri* denir. Nadir toprak elementleri, sadece toprak alkali metalleri (grup 2) ile göreceli olarak kıyaslandığında ‚nadir'dirler, gerçekte bu elementler çok nadir değildir. Örneğin Ce, Nd ve La'ın bolluğu kurşundan daha fazladır; Tm ‚un bolluğu iyot ile hemen hemen aynıdır. Lantanitler başlıca oksitleri halindedir ve maden yatakları çeşitli bölgelere dağılmıştır. California-Nevada sınırında bulunan maden yatağı, lantanit oksitleri elde etmek için işletilmekte ve bu oksitler, renkli monitörler ve televizyonlarda fosforesans maddesi olarak kullanılmaktadır. Kobalt-samariyum mıknatısları (Co_5Sm) yüksek randımanlı motorlarda kullanılmaktadır.

Bu elementlerin aralarındaki fark başlıca $4f$ orbitallerindeki elektron dağılımından kaynaklandığı ve $4f$ elektronları kimyasal bağlanmada çok az rol oynadığı için, lantanitler birbirlerine çok benzerler. Örneğin, $M^{3+}(suda) + 3\ e^- \longrightarrow M(k)$ indirgenmesinin $E°$ değerleri birbirine çok yakındır ve –2,38 V (La) ile –1,99 V (Eu) arasında değişir. Özelliklerindeki farklılıklar, daha çok lantanit büzülmesinden (Kesim 23-1) kaynaklanır. Bu büzülme en iyi M^{3+} iyonlarının yarı çaplarından görülebilir. Bu yarı çaplar, atom numarası arttıkça düzenli olarak 1-2 pm kadar azalır ve La^{3+} için 106 pm iken Lu^{3+} için 85 pm değerini alır.

Lantanitler (genel simge olarak Ln ile gösterilebilir) etkin metallerdir. Sıcak su ve seyreltik asitlerle tepkimeye girerek $Ln^{3+}(suda)$ basamağına yükseltgenirken $H_2(g)$ açığa çıkarırlar. Lantanitler, toprak alkali metaller kadar etkin olup, $O_2(g)$, kükürt, halojenler, $N_2(g)$, $H_2(g)$ ve karbonla birleşebilirler. Saf lantanitler, Ln^{3+} nın sıvı tuzlarının elektroliziyle elde edilirler.

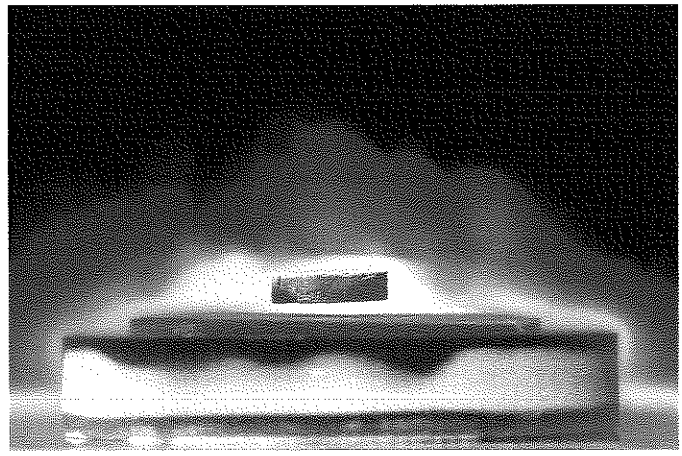
Lantanitler genellikle +3 yükseltgenme basamağında bulunurlar. Ancak lantanitlerin yaklaşık yarısı +2 yükseltgeme basamağını da alabilirken, diğer yarısı da +4 yükseltgenme basamağını da alabilir. Bazı yükseltgenme basamaklarının oldukça kararlı olması yarı dolmuş f orbitallerine (f^7) bağlanabilir. Fakat +3 yükseltgenme basamağının baskın olmasının nedeni pek açık değildir. Lantanit iyonlarının çoğu paramanyetiktir ve sulu çözeltileri renklidir.

Lantanit elementlerini doğal kaynaklarından elde etmek ve birbirinden ayırmak oldukça zordur. Bütün ayırma işlemleri şu ilkeye dayanır: Ayrılacak türler birbirlerinden çok farklı ise tek basamaklı bir işlemle ayrılabilirler (örneğin bir $Cu^{2+}(suda)$ ve $Ag^+(suda)$ iyonları karışımına $Cl^-(suda)$ ekleyerek $Ag^+_{(suda)}$ iyonlarını, $AgCl(k)$ halinde çöktürüp ve Cu^{2+} iyonlarından bir basamakta ayırmak gibi). Fakat, ayrılacak türler birbirlerine çok benzerlerse, bir basamakta çok az bir kısmı ayrılabilir. Bu nedenle aynı işlemi bir çok kereler, yüzlerce, hatta binlerce defa tekrar etmek gerekir. Lantanitlerin ayırmak için, en yüksek performanslı ayrımsal kristallendirme, çöktürme, özütleme ve iyon değiştirme yöntemleri uygulanır.

23-9 Yüksek Sıcaklık Süper İletkenler

Raylara değmeden havada giden trenlerin, tıbbi tanı için manyetik rezonans görüntüleme sistemlerinin (MRI) ve yüksek enerji fiziğinde parçacık hızlandırıcılarının, süper iletken elektromıknatısların oluşturduğu yüksek manyetik alanlara gereksinmeleri vardır. Süper iletkenler, elektrik akımına hiç bir direnç göstermezler, böylece hiç enerji kaybı olmadan elektrik iletilir (Şekil 23-16).

Mutlak sıfır yakınına kadar soğutulduğunda, bütün metaller süper iletkendir. Çeşitli metal ve alaşımlar nisbeten biraz daha yüksek sıcaklıklarda



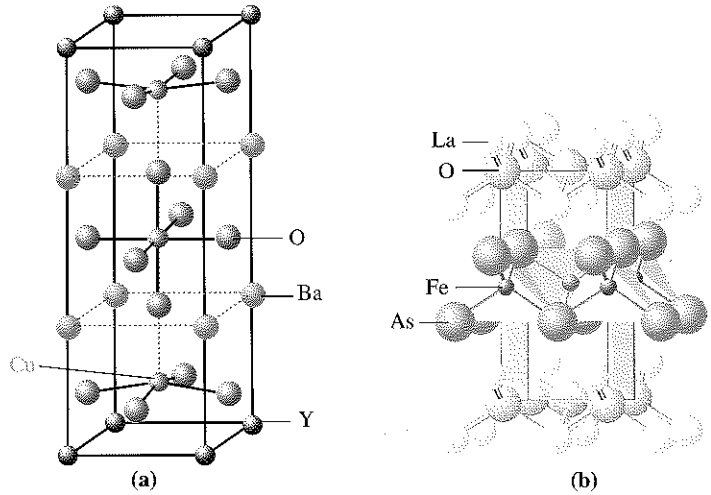
▶ ŞEKİL 23-16
Küçük bir mıknatıs, altındaki süper iletken içinde indüksiyonla bir elektrik akımı oluşturur. Bu akımın manyetik alanı, küçük mıknatısın manyetik alanına zıt olup birbirlerini iterler. Süper iletkenlik akımı varolduğu sürece mıknatıs, havada süper iletkenin üzerinde asılı kalır. Süper iletkenin sıcaklığı sıvı azotun kaynama noktasında (77 K) tutulduğu sürece akım süreklidir.

da (10-15 K) süper iletkendir. Bu çok düşük sıcaklıklarda süper iletkenliği korumak için, soğutucu olarak sıvı helyum (kn 4 K) kullanılır.

1980 lerin ortalarında, lantan, stronsiyum, bakır ve oksijenden yapılmış maddelerin, 30 K de süper iletken hale geldikleri görüldü. Bu sıcaklık daha önce ulaşılmış sıcaklıklardan daha yüksekti. Daha ilginç olanı, bu yeni maddenin bir metal değil *seramik* olmasıydı. Kısa zaman içinde seramik süper iletkenlerin başka tipleri keşfedildi.

Bu yeni türlerden birini hazırlamak oldukça kolaydı. Yitriyum oksit (Y_2O_3), baryum karbonat ($BaCO_3$) ve bakır (II) oksidin (CuO) stokiyometrik karışımı, $O_2(g)$ akımında ısıtıldığında, yaklaşık $YBa_2Cu_3O_x$ (x, 7 den biraz küçük) formülünde, bir seramik elde edilir (Şekil 23-17 de seramik $YBa_2Cu_3O_7$ nin oksijen eksik uyarlaması gösterilmiştir). YBCO adı verilen bu seramik, 92 K gibi oldukça yüksek sıcaklıkta süper iletken hale gelir. 92 K hala çok düşük bir sıcaklık olmasına karşın, helyumun kaynama noktasından oldukça yüksektir. 92 K, azotun kaynama noktasından (77 K) da yüksek olduğundan, soğutucu olarak ucuz sıvı azot kullanılabilir.

YBCO temel formülünde çok çeşitli değişiklikler yapılabilir. Yitriyum yerine hemen hemen bütün lantanit elementleri geçirilebilir. Ba yerine de 2. grup elementlerinin çeşitli kombinasyonları konulabilir. Bütün bu bileşikler göreceli yüksek sıcaklıklarda süper iletkenlik gösterse de, yitriyum içeren bileşikler en yüksek sıcaklıklarda süper iletkendirler.



▶ ŞEKİL 23-17
$YBa_2Cu_3O_7$ ve LaOFeAs yapısı
(a) $YBa_2Cu_3O_7$ ve **(b)** LaOFeAs yapısındaki iki önemli süper iletken sınıfı

Süper iletkenlik için YBCO seramiklerinin sahip olduğu yüksek sıcaklık rekoru, son zamanlarda, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ formülündeki gibi bizmut ve bakır seramikleri tarafından kırılmıştır. Bunlardan biri 110 K de süper iletken haline gelmiştir. Fakat bu rekor da kısa sürmüştür. Yaklaşık $TlBa_2Ca_3Cu_4O_y$ (burada y 10 dan biraz büyük) formülündeki bir talyum-bakır seramiği 125 K de süper iletken haline gelmiştir. Oda sıcaklığında (293 K) süper iletken maddelerin bulunması için araştırmalar devam etmektedir.

Seramik süper iletkenlerin pek çoğu bakır içerir ve yapı bakımından genel bir özelliğe sahiptirler. Bakır ve oksijen atomları birbirlerine düzlemsel tabakalar şeklinde bağlanmışlardır. YBCO süper iletkenlerinde Cu–O düzlemleri birbirinden oldukça uzaktır. Bizmut süper iletkenlerinde ise Cu–O düzlemleri sandviç şeklinde, birbirine yakın iki tabaka arasında grup 2 iyonları yerleşmiştir. Bu sandviçler birbirinden bizmut oksit tabakaları ile ayrılmıştır. Talyum süper iletkenlerinde Cu–O düzlemleri, üç katlı sandviçler gibi, üçlü gruplar halinde istiflenmiştir.

Son yıllarda bakır içermeyen ilk seramik süper iletkenleri keşfedilmiştir*. Bu yeni tür süper iletken seramikler, doğada bakırdan daha bol bulunan demir temelli olup yaklaşık $LaO_{1-x}F_xFeAs$ formülüne sahiptir. Bu malzemeler Şekil 23-17(b) de görüldüğü gibi LaOFeAs temellidirler, ancak bazı O^{2-} iyonları F^- ile yer değiştirmiştir. LaOFeAs, ard arda istiflenmiş LaO ve FeAs tabakalarından oluşmuştur. LaO tabakası La^{3+} ve O^{2-} iyonlarından oluştuğu için pozitif yüklüdür, FeAs tabakası ise Fe ile As arasında kovalent bağ içerir ve negatif yüklüdür. Bazı O^{2-} iyonlarının F^- ile yer değiştirmesi 26 K üstünde süper iletken bir malzeme verir. Bu sıcaklık yeterince yüksek değilse de yüksek sıcaklık süper iletkenleri geliştirilmesinde yeni olasılıklar açtığı için bu buluş heyecan uyandırmıştır

1950 lerde geliştirilen süper iletkenlik kuramı, metallerin çok düşük sıcaklıklardaki süper iletkenliğini açıklayabilmekte ise de, seramiklerin daha yüksek sıcaklıklardaki süper iletkenliğini açıklayamamaktadır. Bilinen bütün süper iletkenlerde elektronlar malzemede bir taraftan diğer tarafa elektron çiftleri halinde (elektronların dirençsiz hareketine izin veren bir çeşit eşleştirme sistemi) hareket ediyormuş gibi görünmektedir. Yine de yüksek sıcaklık süper iletkenlerinde elektron çiftlerinin oluşma mekanizması, düşük sıcaklık süper iletkenlerdekinden kesinlikle farklıdır. Uygun bir kuramın olmaması, daha yüksek sıcaklık süper iletkenlik araştırmalarını daha karmaşık hale getirmektedir. Yüksek sıcaklık süper iletkenliğinin mekanizması daha iyi anlaşıldığında yeni girişimler başarıya ulaşacaktır. Belki de oda sıcaklığı süper iletken malzemeleri mümkün olacaktır.

Yüksek sıcaklık süper iletkenliğinin tam olarak anlaşılamamasına karşın, mühendisler yeni malzemelerin kullanıldığı cihazları geliştirmişlerdir. Örneğin, sıvı azot sıcaklıklarında süper iletken olan teller yapılmış, seramik süper iletkenler kullanılarak duyarlı manyetik alan ölçümleri yapabilen cihazlar geliştirilmiştir. Sonuç olarak, seramik süper iletkenler elektrik kaybı olmayan, ucuz elektrik aktarım şebekeleri yapımında kullanılabilir.

CHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Nano parçacıklar boyutları 1-100 nm arasında olan kimyasal yapılardır. Bir nano parçacığına örnek bir kuantum noktacığıdır ve bu da onlarca nanometre çapında bir atomlar kümesidir. Kuantum noktacıkların, ilginç ve olağanüstü özelliklerini incelemek için, MasteringChemistry sitesinde, Bölüm 23 deki "Focus on" kısmına gidiniz.

*Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano ve H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 11 (2008).

Özet

23-1 Genel Özellikler—Elementlerin yarıdan fazlası geçiş elementleri olarak bilinen metallerdir ve çoğu hidrojenden daha etkindir. Geçiş metalleri oluşturdukları bileşiklerinde çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunabilirler (bakınız Çizelge 23.1) ve kolayca kompleks iyonlar oluştururlar (Bölüm 24 de tartışıldı). Geçiş metal ve bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir. Bazı metaller (Fe, Co ve Ni) ve bunların alaşımları aynı zamanda **ferromanyetik**tir. *d*-bloğu elementleri içinde, aynı gruptaki ikinci ve üçüncü geçiş dizileri birbirlerine, birinci geçiş dizisindekilerden daha çok benzerler. Bunun nedeni, altıncı periyotta gözlenen **lantanit büzülmesidir.**

23-2 Üretim Metalurjisinin Temelleri—Metallerin cevherlerinden eldesine **üretim metalurjisi** denir. **Pirometalurji,** bir cevherin önce kavrulması, ardından oksitinin metale indirgenmesine dayanır. **Hidrometalurji**de ise asit veya bazların sulu çözeltileri kullanılarak metal iyonları cevherlerinden liç edilir. Saf olmayan metallerin saflaştırılmasında çeşitli yöntemler kullanılır. Çok yüksek saflıkta (ultra saf) metal elde etmenin bir yolu **bölgesel arıtma** yöntemidir. Bu yöntemde metalin sürekli olarak eritilip tekrar dondurulması ile safsızlıklar, numunenin bir bölgesinde deriştirilir ve ardından bu bölge atılır (Şekil 23-6). Metalurjinin termodinamiğine, istemli bir işlem elde etmek için tepkimelerin uygun şekilde bir araya getirilmesi olarak bakılabilir. (Şekil 23-8).

23-3 Demir ve çelik metalurjisi—Bir yüksek fırında (Şekil 23-9) demir (III) oksitin karbon monoksit ile demire indirgenmesinden **pik demiri** oluşur. Pik demiri **temel oksijen işlemi** ile **çelik** haline dönüştürülür (Şekil 23-10).

23-4 Birinci Sıra Geçiş Metalleri: Skandiyum-Mangan—Yükseltgenme-indirgenme tepkimelerine en çok Sc, Ti, V, Cr ve Mn ın bileşiklerinde rastlanır. En yaygın bilinen yükseltgenler dikromatlar ve permanganatlardır. Çok sayıda metal için iyi bir çöktürücü olan dikromat iyonu sulu çözeltide kromat iyonu ile dengededir. Düşük yükseltgenme basamaklarında geçiş metal oksit ve hidroksitlerinin pek çoğu bazik özellik gösterir. Daha yüksek yükseltgenme basamaklarında bu geçiş metal oksit ve hidroksitlerinin bazıları amfoter özellik gösterir, en yüksek yükseltgenme basamaklarında ise bir kaçı asidiktir (örneğin CrO_3 gibi).

23-5 Demir Üçlüsü: Demir, Kobalt ve Nikel—Demir üçlüsü elementleri (Fe, Co ve Ni) yükseltgenme basamaklarında değişkenlik gösterse de, +2 en çok rastlananıdır. Diğer geçiş elementleri gibi bu metaller de karbon monoksit ile **karboniller** denen bileşikleri oluştururlar.

23-6 Grup 11: Bakır, Gümüş ve Altın—Cu, Ag ve Au metalleri korozyona dayanıklıdır, metal para ve mücevher yapımında sıkça kullanılırlar. Para metalleri olarak tanınan bu elementler ısı ve elektriği mükemmel iletirler ve dövülerek çok iyi şekillendirilebilirler. Elektronik endüstrisinde de bir çok kullanım alanları vardır.

23-7 Grup 12: Çinko, Kadmiyum ve Cıva—Grup 12 elementleri dolu *d* alt kabuklarından kaynaklanan kimyasal özelliklere sahiptir. Çinko, bakır ile birlikte pirinç denen bir alaşım yapımında kullanılır. Bu alaşım, korozyona dayanıklı, iyi bir iletkendir. Metallerin cıva ile oluşturduğu alaşımlara **amalgam** denir.

23-8 Lantanitler—*f*-bloğu elementlerinin bu ilk sırası uzun zamandır nadir toprak elementleri olarak bilinmekte ise de bu 'nadir' oluş, doğada az bulunmalarından değil, birbirlerinden ayrılmalarının zorluğundan kaynaklanır. Bunların kimyasal davranışları lantanit büzülmesinden kuvvetle etkilendiği için, atom ve iyonlarının büyüklükleri birbirine çok benzer.

23-9 Yüksek Sıcaklık Süper İletkenleri—Yüksek sıcaklık süper iletken malzemeler, bazı geçiş elementleri kullanılarak yapılır. Örneğin, 92 K de süper iletkenlik gösteren bir seramik malzeme yitriyum, baryum, bakır ve oksijen den yapılmıştır. Bu seramik malzemeler, daha yüksek verimli elektrik aktarım şebekeleri gibi, pek çok yeni uygulama alanına sahiptir.

Pekiştirici Örnek

Bakır (I) bileşikleri (örneğin, CuCN) suda çok az çözünmekle birlikte, yüksek derişimde Cu^+ iyonu içeren bir çözelti hazırlamak olanaksızdır.

Cu^+ (suda) iyonunun Cu^{2+} (suda) ve Cu(k) türlerine *yarılmasını* gösteriniz ve sulu çözeltilerde neden yüksek derişimli $[Cu^+]$ elde edilemediğini açıklayınız

Analiz

Yarılma tepkimesi için uygun bir eşitlik yazınız. Bu tepkimenin $E°_{hücre}$ değerini ve ardından denge sabiti *K* yı bulunuz ve K nın sayısal değerinden yoruma gidiniz.

Çözüm

Yarılma tepkimesi için yarı eşitlikler ve net eşitlik şöyledir;

İndirgenme: $Cu^+(suda) + e^- \longrightarrow Cu(k)$

Yükseltgenme: $Cu^+(suda) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + e^-$

Net: $2\,Cu^+(suda) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + Cu(k)$

$Cu^+/Cu(k)$ ve Cu^{2+}/Cu^+ için $E°$ değerlerini Ek D den bulunuz ve $E°_{hücre}$ *değerini hesaplayınız*

$$E°_{hücre} = E°(\text{indirgenme}) - E°(\text{yükseltgenme})$$
$$= E°_{Cu^+/Cu(s)} - E°_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}520\ V - 0{,}159\ V = 0{,}361\ V$$

K değerini elde etmek için 20.17 denklemini kullanınız. Net tepkimede n=1 dir.

$$E^\circ_{\text{hücre}} = \frac{0{,}025693\ \text{V}}{n} \ln K$$

$$\ln K = \frac{n \times E^\circ_{\text{hücre}}}{0{,}025693\ \text{V}} = \frac{1 \times 0{,}361\ \text{V}}{0{,}025693\ \text{V}} = 14{,}1$$

$$K = e^{14{,}1} = 1{,}3 \times 10^6$$

Böylece yarılma tepkimesi için

$$K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} = 1{,}3 \times 10^6$$

ve

$$[Cu^{2+}] = 1{,}3 \times 10^6 \times [Cu^+]^2 \text{ dır.}$$

Çözeltide $[Cu^+] = 1$ M olması için yani önemli oranda Cu^+'nin çözünmesi için, $[Cu^{2+}] = 1 \times 10^6$ M dan daha büyük olmalıdır, ancak bunun mümkün olamayacağı çok açıktır.

Değerlendirme

Pratikte, sulu çözeltide $[Cu^+]$ derişimini 0,002 M dan daha büyük yapamayız ve bu derişimi sağlamak için bile $[Cu^{2+}] \cong 5$ M civarında olmalıdır.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki tepkimelerin gerçekleştiği bir galvanik hücre düşünününüz. Standart koşullarda ve 25°C de kendiliğinden oluşan pil tepkimesi nasıldır? Hangi standart olmayan koşullarda kendiliğinden $[PtCl_6]^{2-}$ ın oluşması istemlidir? Hücrede derişimlerin değiştirilmesi ile önemli miktarda $PtCl_6^{2-}$ elde edilebilir mi?

$$PtCl_6^{2-} + 2\,e^- \longrightarrow PtCl_4^{2-} + 2\,Cl^- \qquad E^\circ = 0{,}68\ \text{V}$$
$$V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+} \qquad E^\circ = -0{,}255\ \text{V}$$

ALIŞTIRMA B: Ti, korozyona dayanıklı olduğundan demir malzemelerin kaplanmasında kullanılır. Ti(k) elde edilme yollarından biri erimiş NaCl ve TiO_2 karışımının elektrolizidir. Ti(k) nın üretimi Ti^{2+} nin Ti^{3+} ve Ti'a yarılması tepkimesini içerir. Bu yarılma tepkimesini yazarak denkleştiriniz. $Ti^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ti$, $E^\circ = -1.630$V ve $Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+}$ $E^\circ = -0{,}369$ V yarı tepkimelerini kullanarak yarılmanın standart şartlarda istemli olup olmadığını belirtiniz

MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com adresinden, bu konu ile ilgili ilave çalışma sorularına ulaşabilirsiniz

Alıştırmalar

Geçiş Metallerinin Özellikleri

1. Aşağıdaki geçiş metali iyon ve atomlarının elektron dağılımlarını yazınız.
   (a) Ti; (b) V^{3+}; (c) Cr^{2+}; (d) Mn^{4+}; (e) Mn^{2+}; (f) Fe^{3+}
2. Aşağıdaki iyon ve atomları, eşleşmemiş elektron sayılarının azalmasına göre sıralayınız.
   Fe, Sc^{3+}, Ti^{2+}, Mn^{4+}, Cr, Cu^{2+}.
3. Geçiş metallerini baş grup metalleriyle (2. grup gibi) yükseltgenme sayıları, kompleks oluşumu, bileşiklerinin renkleri ve manyetik özellikleri bakımından karşılaştırınız.
4. Birinci sıra geçiş metallerinin erime noktaları, bazı küçük düzensizlikler dışında, Sc dan Cr a kadar artar, sonra Zn ya kadar düşer. Bu durumu atom yapılarını dikkate alarak açıklayınız.
5. Baş grup elementlerinde atom numarası bir artınca atom yarıçapı önemli oranda değiştiği halde, ilk iki seri geçiş metallerinde önemli ölçüde değişmez, neden?
6. Ni, Pd, Pt nin atom yarıçapları sırasıyla, 125, 138, 139 pm dir. Pd ile Pt arasındaki atom yarıçapı artışı, Pd ile Ni arasındaki artıştan daha azdır, neden?
7. Birinci sıra geçiş elementlerinden hangisi en fazla sayıda farklı yükseltgenme basamaklarına sahiptir? Açıklayınız.
8. Birinci sıra geçiş elementlerinin baş ve son kısmındaki elementler, orta sıralardaki elementlerden daha küçük yükseltgenme basamaklarındadırlar, neden?
9. Lantanitlerin, birinci sıra geçiş metallerinden daha etkin oluşlarını nasıl açıklarsınız?
10. Birinci sıra geçiş elementlerinin standart indirgenme potansiyelleri, $E^\circ_{M^{2+}/M_{(k)}}$ arasındaki maksimum fark yaklaşık 2,4 V dur. Lantanitlerde ise bu fark, $E^\circ_{M^{3+}/M_{(k)}}$ yaklaşık 0,4 V dur. Bu durumu nasıl açıklarsınız?

Geçiş Metallerinin ve Bileşiklerinin Tepkimeleri

11. Aşağıdaki eşitlikleri tamamlayınız ve denkleştiriniz. Tepkime olmazsa belirtiniz.
    (a) $TiCl_4(g) + Na(s) \xrightarrow{\Delta}$
    (b) $Cr_2O_3(k) + Al(k) \xrightarrow{\Delta}$
    (c) $Ag(k) + HCl(suda) \longrightarrow$
    (d) $K_2Cr_2O_7(suda) + KOH(suda) \longrightarrow$
    (e) $MnO_2(k) + C(k) \xrightarrow{\Delta}$

12. Aşağıdaki tepkimelerin kimyasal eşitliklerini bir örnekle gösteriniz. **(a)** bir geçiş metalinin yükseltgen olmayan bir asitle; **(b)** bir geçiş metal oksitinin NaOH(suda) ile; **(c)** bir iç geçiş metali ile HCl(suda)

13. Aşağıdaki tepkimelerin eşitliklerini yazınız ve denkleştiriniz.
    (a) $Sc(OH)_3(k)$ ile HCl(suda)
    (b) MnO_4^-(suda) ile Fe^{2+}(suda) iyonlarının bazik çözeltide Fe^{3+}(suda) ve MnO_2(k)vermesi
    (c) $TiO_2(k)$ in erimiş KOH ile K_2TiO_3 vermesi
    (d) Cu(k) ile derişik H_2SO_4 tepkimesinin Cu^{2+}(suda) ve $SO_2(g)$ vermesi

14. Aşağıdaki tepkimeler için denkleştirilmiş eşitlikler yazınız.
    (a) $Na_3ScF_6(s)$ da çözünmüş olan Sc_2O_3 elektrolizinden Sc(s) oluşması
    (b) Cr(k) ile HCl(suda) tepkimesinin Cr^{2+}(suda) içeren mavi çözelti vermesi
    (c) Cr^{2+}(suda) ile $O_2(g)$ biraraya geldiğinde kendiliğinden Cr^{3+}(suda) e yükseltgenmesi
    (d) Ag(k) ile derişik HNO_3(suda) tepkimesinin $NO_2(g)$ vermesi

15. Çok kullanılan kimyasallarla, aşağıdaki sentezleri gerçekleştirebilmek için tepkime serileri öneriniz.
    (a) FeS(k) den $Fe(OH)_3(k)$
    (b) $BaCO_3(k)$ ve $K_2Cr_2O_7$(suda) tan $BaCrO_4(k)$

16. Çok kullanılan kimyasallarla, aşağıdaki sentezleri gerçekleştirebilmek için tepkime serileri öneriniz
    (a) CuO(k) dan $Cu(OH)_2(k)$
    (b) $(NH_4)_2Cr_2O_7(k)$ den $CrCl_3$(suda)

Üretim Metalurji

17. Cıva, cıva filizlerinden kolayca elde edilen bir metaldir. Cıva buharları sinnabar filizinin (HgS) havada kavrulmasından elde edilir. Diğer bir yöntem ise, kavrulma sonucu meydana gelen SO_2 nin ikinci bir maddeyle indirgenmesi veya başka bir madde haline geçirilmesidir. Örneğin, sinnabar sönmemiş kireçle kavrulduğunda cıva buharları oluşurken, kalsiyum sülfür ve kalsiyum sülfat meydana gelmesini denklemle gösteriniz.

18. Şekil 23.8 ye göre $2C(k) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$ tepkimesinde ΔG° sıcaklıkla azalır. Bundan faydalanarak
    (a) $C(k) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$
    (b) $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$
    tepkimelerinin ΔG° değerlerinin sıcaklıkla değişimini nasıl beklersiniz?

19. MgO(k) in Ca tarafından Mg a, indirgenmesi, 0-2000 °C arasında olur. Bu gerçekten hareketle ve kalsiyumun erime noktasının 839 °C ve kaynama noktasının 1484 °C olduğunu dikkate alarak $2Ca + O_2(g) \longrightarrow CaO(k)$ tepkimesinin ΔG° değerini sıcaklığa karşı grafiğe geçirseniz nasıl bir eğri elde edilir?

20. Kromit filizinden krom metali eldesi için yöntemlerden biri şöyledir: (23.16 tepkimesinden sonra) sodyum kromat, karbonla krom (III) oksite indirgenir. Daha sonra krom (III) oksit silisyumla krom metaline indirgenir. Bu iki denklemi nasıl yazarsınız?

Yükseltgenme–İndirgenme

21. Asidik çözeltide aşağıdakiler için uygun yarı eşitlikler yazınız.
    (a) VO_2^+(suda) nin yükseltgen olarak kullanılması
    (b) Cr^{3+}(suda) ün indirgen olarak kullanılması

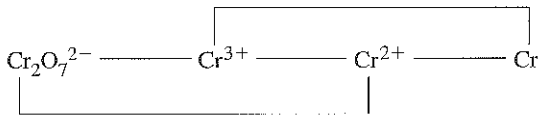
22. Bazik çözeltide aşağıdakiler için uygun yarı eşitlikler yazınız.
    (a) $Fe(OH)_3(k)$ bileşiğinin FeO_4^{2-} haline yükseltgenmesi
    (b) $Ag(CN)_2^-$ nin gümüşe indirgenmesi

23. Aşağıdaki tepkimelerin standart koşullarda olup olamayacağını, bölüm ya da Ek D de verilen elektrot potansiyellerini kullanarak öngörünüz.
    (a) $2\,VO_2^+ + 6\,Br^- + 8\,H^+ \longrightarrow 2\,V^{2+} + 3\,Br_2(s) + 4\,H_2O$
    (b) $VO_2^+ + Fe^{2+} + 2\,H^+ \longrightarrow VO^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$
    (c) $MnO_2(k) + H_2O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O + O_2(g)$

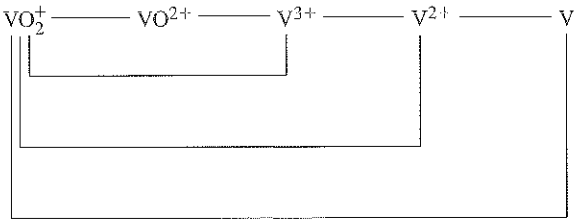
24. Size verilen şu üç indirgenin: "Zn(k), Sn^{2+}(suda) ve I^-(suda)" asidik çözeltide ve standart koşullarda, aşağıda verilen maddeleri indirgeyip indirgeyemeyeceklerini Ek-D deki verileri kullanarak belirtiniz.
    (a) $Cr_2O_7^{2-}$(suda) den Cr^{3+}(suda)
    (b) Cr^{3+}(suda) den Cr^{2+}(suda)
    (c) SO_4^{2-}(suda) den $SO_2(g)$

25. Örnek 23-2 yi dikkate alarak, VO_2^{2+} yi asidik ortamda V^{3+} e kadar indirgeyecek ancak daha fazla indirgemeyecek bir indirgen bulunuz. Çizelge 23.1 veya Ek D den faydalanınız.

26. Şekil 23-14 deki elektrot potansiyeli şeması, MnO_4^- ın asidik çözeltide Mn^{2+} iyonuna indirgenmesinin $E°$ değerini içermez. Şekildeki verileri kullanarak bu $E°$ değerini bulunuz ve Çizelge 20.1 deki değerle karşılaştırınız.
27. Kitaptaki verileri kullanarak, asidik çözeltide aşağıdaki krom türleri için standart elektrot potansiyeli şeması oluşturunuz.



28. Kitaptaki verileri kullanarak, asidik çözeltide aşağıdaki vanadyum türleri için standart elektrot potansiyeli şeması oluşturunuz.



Krom ve Krom Bileşikleri

29. Suda çözünen bir kurşun bileşiği, *turuncu* renkli dikromat çözeltisine eklenirse, *sarı* renkli kurşun kromat çöker. Denge denklemlerini yazınız.
30. *Sarı* renkli $BaCrO_4$, HCl(suda) de çözülürse *yeşil renk* alır. Renk değişimini açıklayan kimyasal eşitliği yazınız.
31. HCl(suda) de çözünmüş $K_2Cr_2O_7$ içine Zn(k) eklenirse çözeltinin rengi turuncudan yeşile, sonra maviye ve bir zaman sonra tekrar yeşile döner. Tepkime dizisinin denklemlerini yazınız.
32. CO_2(g) basınç altında Na_2CrO_4(suda) içinden geçirilirse $NaCr_2O_7$(suda) meydana gelir. Burada CO_2(g) in görevi nedir? Bu net tepkime için uygun bir eşitlik yazınız.
33. (23.19) eşitliğini kullanarak, CrO_4^{2-}(suda) derişiminin 0,20 M ve pH nın, **(a)** 6,62 ; **(b)** 8,85 olduğu çözeltilerde $Cr_2O_7^{2-}$ derişimini hesaplayınız.
34. 1,505 g Na_2CrO_4, 345 mL tampon çözeltide (pH = 7,55) çözülürse $[CrO_4^{2-}]$ ve $[Cr_2O_7^{2-}]$ derişimleri ne olur?
35. Krom kaplama banyosunda (bakınız sayfa 1048) 3,4 A elektrik akımı 1 saat geçirilirse kaç g krom cisim üzerinde birikir?
36. Kromla kaplanacak bir cismin yüzeyi 0,375 m^2 dir. Böyle bir cismin yüzeyi 0,0010 mm kalınlığında kromla kaplanırken krom kaplama banyosundan (bakınız sayfa 1048) 3,5 A elektrik akımı geçirilmektedir. Elektrik akımı ne kadar süre geçirilmelidir? (Cr un yoğunluğu 7,14 g/cm^3.)
37. Kimyasal tepkimelerde $Cr_2O_7^{2-}$ iyonu yükseltgeme–indirgeme tepkimelerinde kullanılırken, CrO_4^{2-} iyonu daha çok çöktürme tepkimelerinde kullanılır. Niçin?
38. Mg^{2+}(suda) ve Cr^{3+}(suda) iyonları sınırlı miktarda NaOH(suda) çözeltisiyle muamele edildiğinde hangi ürünler oluşur? Aşırı miktarda NaOH(suda) çözeltisiyle etkileştirildiğinde hangi ürünler oluşur? İki tepkimedeki ürünlerin farklı olmasını nasıl açıklarsınız?

Demir Üçlüsü

39. (23.25) tepkimesi, eşit derişimde Fe^{2+}, Fe^{3+} içeren, pH = 3,25 olan bir çözeltide ve 0,20 atm O_2 kısmi basıncında, hâla ileri yönde kendiliğinden olur mu?
40. NiO(OH) in $Ni(OH)_2$ ye indirgenmesinin $E°$ değerini sayfa 1053 deki nikel-kadmiyum pili tanımına dayanarak ve Ek D deki uygun verileri kullanarak hesaplayınız.
41. Sayfa 1053 de verilen Prusya mavisinin çökelmesinin net iyonik esitliğini yazınız.
42. Sayfa 1053 de verilen Trunbull mavisi iki basamakta oluşur. Birinci basamakta Fe^{2+}(suda), Fe^{3+}(suda) e yükseltgenirken, ferrisiyanür iyonu, ferrosiyanüre indirgenir. Daha sonra Fe^{3+}(suda) ferrosiyanür iyonuyla birleşir. Bu tepkimelerin eşitliklerini yazınız.

Grup 11 Metalleri

43. Para metallerinin hidrometalürjisinde meydana gelen aşağıdaki tepkimelere uygun birer eşitlik yazınız.
(a) Bakır (II) sülfat çözeltisinden H_2 gazı geçirildiğinde bakır çökmesi
(b) Au^+ çözeltisine demir (II) sülfat eklendiğinde altın çökmesi
(c) Bakır (II) klorür çözeltisinden asidik ortamda SO_2 gazı geçirildiğinde bakır (I) klorür oluşması
44. Altın ve gümüş üretim metalürjisinde genellikle bu iki metalin alaşımı elde edilir. Alaşıma derişik HNO_3 eklenir ya da H_2SO_4 ile kaynatılırsa metaller birbirlerinden ayrılır. Ayrılma işlemini denklemlerle gösteriniz.
45. Pekiştirici Örnekteki sonucu kullanarak, (a) 0,20 M, (b) $1,0 \times 10^{-10}$ M Cu^+ çözeltisi hazırlanıp hazırlanamayacağını belirtiniz.
46. Bakırın bazik bakır karbonata korozyonu (23.27 tepkimesi), yükseltgenme–indirgenme, asit–baz ve çökelme tepkimelerinin bir kombinasyonu olarak düşünülebilir mi? Gösteriniz.

Grup 12 Metalleri

47. Hg^{2+} nun sulu çözeltide Hg_2^{2+} na indirgenmesinin $E°$ değerini Çizelge 23.8 deki verilerden yararlanarak bulunuz.
48. $2\,Hg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,HgO(k)$ tepkimesi için 400 °C de $\Delta G° = -25$ kJ dur. Eğer HgO(k), 400 °C ye kadar ısıtılırsa $O_2(g)$ nin denge kısmi basıncı ne olur?
49. Şekil 23.8 e göre $ZnO(k) + C(k) \rightleftharpoons Zn(k) + CO(g)$ tepkimesinin 800 °C de **(a)** K_p değeri ve **(b)** CO denge basıncı nedir?
50. Hg(s) nın buhar basıncı sıcaklığa bağlı olarak $\log P\,(mmHg) = (-0{,}05223\,a/T) + b$ eşitliği ile verilir. $a = 61{,}960$; $b = 8{,}118$; T Kelvin sıcaklığıdır. 25 °C de Hg(s) ile dengede bulunan Hg(g) derişiminin, zehirlilik için izin verilen en yüksek seviye olan 0,05 $mgHg/m^3$ hava değerinin çok üstünde olduğunu gösteriniz.
51. ZnO ın değerlik–iletkenlik bandları arasındaki enerji engeli 290 $kJmol^{-1}$, CdS ün ise 250 $kJmol^{-1}$ dir. CdS ün bazı görünür ışıkları soğurduğunu, ZnO in ise soğurmadığını gösteriniz. ZnO in beyaz CdS ün sarı renkte oluşunu açıklayınız.
52. CdS sarı, HgS kırmızı, CdSe siyah renklidir. Bunların içinde hangisi en büyük, hangisi en küçük enerji engeline (band engeline) sahiptir. Gözlenen rengin enerji engeliyle ilişkisi nedir?

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

53. Altın, kral suyunda (1 hacim HNO_3 + 3 hacim HCl) çözünürken gümüş çözünmez. Bu farkı nasıl açıklarsınız?
54. Skandiyum, erimiş skandiyum klorürün elektrolizinden ve titanyum, titanyum klorürün magnezyumla indirgenmesinden elde edilir. Sc ve Ti, oksitlerinin karbonla (kok) indirgenmesinden neden elde edilmezler?
55. Bilgilerimize göre, insan vücudunda az miktarda Zn bulunması gereklidir. (yüksek derişimlerde zehirli etki yapar). Kalay ise zehirlidir. Konserve yiyeceklerin, galvanize demir yerine (demir üzeri çinko kaplı) kalayla kaplanmış metal kutularda saklanmasını nasıl açıklarsınız?
56. Atmosfer endüstriyel dumanla kirlenirken, Cu, bazik bakır sülfat, $Cu_2(OH)_2\,SO_4$ haline geçer. Bu korozyonu açıklayan bir dizi kimyasal tepkime öneriniz.
57. Verilen metallerin karbonil bileşiklerinin formülleri nedir **(a)** molibden **(b)** osmiyum **(c)** renyum. Şekil 23-15 de verilen basit karbonil moleküllerinin birer metal atomu içerdiğini dikkate alınız. Bazı metal karbonilleri, *iki çekirdekli*dir. Yani moleküllerinde birbirine bağlanmış iki metal atomu taşırlar. Ayrıca, **(d)** nikel ve demir karbonilerin oda sıcaklığında sıvı haldeyken, kobalt karbonilin katı oluşunu nasıl açıklarsınız? **(e)** $Na[V(CO)_6]$ bileşiğindeki bağların niteliğini öngörünüz.
58. Şekil 23-8 deki doğrusal grafikleri gözönüne alarak **(a)** metallerin erime ve kaynama noktalarında doğruların niçin kırıldığını; **(b)** bu kırılma noktalarından sonraki doğruların eğimlerinin neden daha pozitif olduğunu; **(c)** kaynama noktasındaki kırılmanın erime noktasındaki kırılmadan niçin daha keskin olduğunu açıklayınız.
59. Cu^{2+}(suda) ile I^-(suda) tepkimesinden CuI_2 yerine CuI(k) ve I_3^-(suda) oluşur. Ayrıntılı hesaplar yapmaksızın niçin aşağıdaki tepkimenin oluştuğunu açıklayınız.

$$2\,Cu^{2+}(suda) + 5\,I^-(suda) \longrightarrow 2\,CuI(k) + I_3^-(suda)$$

60. Uzun hesaplar yapmaksızın, doymuş AuCl çözeltisinde altının niçin değerlik yarılmasına uğradığını açıklayınız. (Çizelge 23.7 ve $K_{çç}\,(AuCl) = 2{,}0 \times 10^{-13}$ değerini kullanınız).
61. Gümüş (II) oksit asidik çözeltide çözülürse önce Ag^{2+}(suda) verir, sonra $H_2O(s)$, $O_2(g)$ haline yükseltgenirken Ag^{2+}, Ag^+ ye indirgenir.
(a) Çözünme ve indirgenme–yükseltgenme eşitliklerini yazınız.
(b) İndirgenme–yükseltgenme tepkimesinin istemli olduğunu gösteriniz.
62. Kromat–dikromat dengesini gösteren (23.18) eşitliği gerçekte iki denge ifadesinin toplamıdır. Birincisi bir asit–baz tepkimesidir, $H^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons HCrO_4^-$. İkinci tepkime iki $HCrO_4^-$ iyonundan bir su çıkmasıdır (dehidrasyon tepkimesi). $2\,HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$. $HCrO_4^-$ ün iyonlaşma sabiti $K_a = 3{,}2 \times 10^{-7}$ ise, su çıkması tepkimesinin K değeri nedir?
63. Aşağıdaki koşullarda Ba^{2+}(suda) iyonunu, $BaCrO_4$(k) halinde çöktürülerek Sr^{2+}(suda) ve Ca^{2+}(suda) dan ayrılabileceğini gösteriniz.

$[Ba^{2+}] = [Sr^{2+}] = [Ca^{2+}] = 0{,}10\ M$
$[HC_2H_3O_2] = [C_2H_3O_2^-] = 1{,}0\ M$
$[Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}0010\ M$
$K_{çç}(BaCrO_4) = 1{,}2 \times 10^{-10}$ ve
$K_{çç}(SrCrO_4) = 2{,}2 \times 10^{-5}$

Gerektiğinde bu ve önceki bölümlerden yararlanınız.
64. 0,589 g pirolusit cevheri (saf olmayan MnO_2) asidik ortamda 1,651 g okzalik asitle ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) etkileştiriliyor (tepkime 1). Sonra, okzalik asidin aşırısı 30,06 mL, 0,100 M $KMnO_4$ ile titre ediliyor, (tepkime 2). Pirolusitte MnO_2 in kütlece yüzdesi nedir?

(1) $H_2C_2O_4(suda) + MnO_2(k) \longrightarrow Mn^{2+}(suda) + CO_2(g)$
(2) $H_2C_2O_4(suda) + MnO_4^-(suda) \longrightarrow Mn^{2+}(suda) + CO_2(g)$

65. Hem $Cr_2O_7^{2-}$(suda) hemde MnO_4^-(suda) iyonları, Fe^{2+}(suda) iyonunu Fe^{3+}(suda) iyonuna yükseltgenmesi titrasyonunda kullanılabilir. 0,1000 M $Cr_2O_7^{2-}$(suda) ve 0,1000 M MnO_4^-(suda) çözeltilerinin mevcut olduğunu varsayalım
(a) Belli bir Fe^{2+}(suda) çözeltisi için hacimce hangisinden daha fazla kullanırsınız? Açıklayınız. **(b)** Fe^{2+} örneğinin titrasyonunda 0,1000 M

$Cr_2O_7^{2-}$(suda) çözeltisinden 24,50 mL harcadıysanız, aynı Fe^{2+} yi titre etmek için 0,1000 M MnO_4^- (suda) çözeltisinden kaç mL gerekir?

66. Ag(II) nin önemli bileşikleri yalnızca AgF_2 ve AgO tir. Diğer Ag(II) bileşikleri olan $AgCl_2$, $AgBr_2$ ve AgS kararsız olduğu halde, bu bileşikler niçin kararlıdır?

67. Çelikteki Cr ve Mn uygun yükseltgenlerle $Cr_2O_7^{2-}$(suda) ve MnO_4^-(suda) haline yükseltgenerek tayin edilir. 10,000 g lık bir çelik örneğinin, $Cr_2O_7^{2-}$(suda) ve MnO_4^-(suda) içeren 250 mL lik bir çözeltisi hazırlanıyor. Bu çözeltinin 10,00 mL sine uygun bir pH da $BaCl_2$(k) çözeltisi eklendiğinde bütün krom 0,549 g $BrCrO_4$(k) halinde çöküyor. Çözeltiden alınan 10,00 mL lik ikinci bir kısımı asidik ortamda titre etmek için tam olarak 15,95 mL 0,0750 M Fe^{2+}(suda) gerekiyor. Çelikteki % Cr ve % Mn miktarlarını hesaplayınız. [*İpucu:* Titrasyonda MnO_4^-(suda) iyonu Mn^{2+}(suda) ye ve $Cr_2O_7^{2-}$(suda) iyonu Cr^{3+}(suda) e indirgenir. Fe^{2+}(suda) ise Fe^{3+}(suda) e yükseltgenir.]

68. Nikel, dimetilglioksimle açık parlak kırmızı renkli çökelek verir. Çökeleğin bileşimi % 20,31 Ni, % 33,26 C, % 4,88 H, % 22,15 O ve % 19,39 N dur. 15,0202 g çelik örneği, derişik HCl(suda) de çözülüyor. Girişim yapan iyonlar uygun pH da giderilerek son çözelti 250 mL ye tamamlanıyor. Bu çözeltinin 10,00 mL si dimetilglioksimle etkileştirildiğinde 0,104 g saf kuru nikel dimetilglioksim elde ediliyor.
(a) Nikel dimetilglioksimin kaba formülü nedir?
(b) Çelikteki nikelin kütlece yüzdesi nedir?

69. Bir çözeltinin Cr^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+} ve Ni^{2+} iyonlarından birini ya da birkaçını içerdiğine inanılıyor. Bu çözelti aşırı NaOH(suda) ile muamele edildiğinde bir çökelek oluşuyor. Çökeleğin üstündeki çözelti renksizdir. Çökelek sulu HCl de çözülüyor ve oluşan çözeltiye NH_3(suda) ekleniyor. Hiç bir çökelme olmuyor. Bu gözlemlere dayanarak, baştaki çözelti içinde hangi iyonların olabileceğini söyleyebilir misiniz? Yani hangi iyon ya da iyonlar bulunabilir, hangileri kesinlikle bulunmaz. [*İpucu:* Ek D deki çözünürlük çarpımı ve kompleks iyon oluşumu verilerinden yararlanınız.]

70. Cıva (II) bileşiklerinin hemen hepsi kovalent bağlıdır. Cıva (II)klorür sıcak suda çözünen bir kovalent moleküldür. Kan serumundaki klorür düzeyinin belirlenmesinde bu bileşiğin kararlılığından yararlanılır. İnsanda bu düzey 90-115 mmol L^{-1} arasındadır. Klorür derişimi, $Hg(NO_3)_2$ çözeltisi ile titre edilerek belirlenir. İndikatör olarak kullanılan difenilkarbazon, $C_6H_5N{=}NCONHNHC_6H_5$, klorür iyonlarının tamamı cıva(II) ile tepkime verdikten sonra, eklenen cıva(II) ile kompleks verir. Çözeltide serbest difenilkarbazon pembe, kompleks ise mavi renklidir. Böylece cıva(II) iyonlarının aşırısının eklenmesiyle renk pembeden maviye döner. Bir deneyde $Hg(NO_3)_2$ çözeltisinin titrasyonla ayarlanmasında 2,00 mL, 0,0108 M NaCl çözeltisi için 1,12 mL $Hg(NO_3)_2$ çözeltisi harcanmıştır. 0,500 mL serum örneği, proteinlerin çöktürülmesi için; 3,50 mL su ve 0,50 mL %10 luk sodyum tungstat çözeltisi ve 0,50 mL, 0,33 M H_2SO_4(suda) ile muamele edilmiştir. Çöken protein süzüldükten sonra süzüntünün 2,00 mL sinin titrasyonunda 1,23 mL $Hg(NO_3)_2$ çözeltisi harcanmıştır. Cl^- derişimini mmol L^{-1} olarak hesaplayınız. Bu derişim normal sınırlar içinde midir?

71. Birçok geçiş metali bileşiğinde kovalent bağlanma görülür. Aşağıdaki molekül ve iyonların Lewis yapılarını çiziniz, sıfırdan farklı formal yüklerini belirtiniz. **(a)** Hg_2^{2+}, **(b)** Mn_2O_7; **(c)** OsO_4. [*İpucu:* (b) de molekülde bir adet Mn-O-Mn köprüsü vardır.]

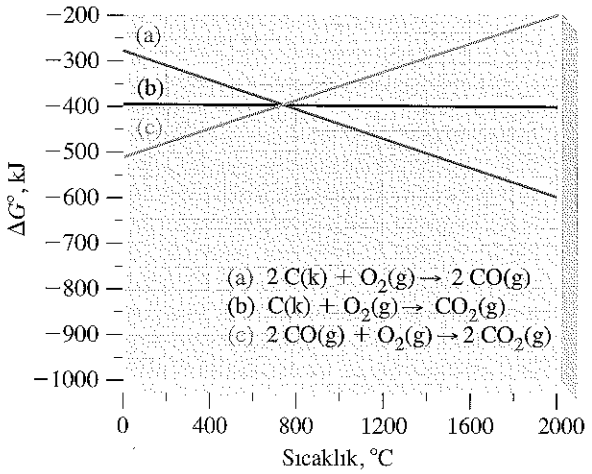
72. Dörtlü koordinasyon içeren Mn^{7+} nin yarıçapı yaklaşık 39 pm dir. Mn^{7+} iyonunun yük yoğunluğunu C mm^{-3} biriminde bulunuz. Çizelge 21.4 de Be^{2+} için verilen yük yoğunluğu ile karşılaştırarak Mn_2O_7 bileşiğinin iyonik veya kovalent olduğunu tahmin ediniz.

73. Nitinol bir nikel-titanyum alaşımıdır ve *akıllı metal* olarak bilinir. Nitinol adı, nikel ve titanyumun sembolleri Ni ve Ti ile keşfedildiği laboratuvarın adının ilk harflerinden (Naval Ordinance Laboratory) –NOL– türetilmiştir. Nitinolden yapılmış bir malzeme, istenilen bir şekil verilip yaklaşık 500°C de bir saat kadar ısıtılıp soğumaya bırakılırsa, daha sonra farklı şekiller alsa bile ilk şeklini 'hatırlar'. Metalin ilk şekli ısıtılarak tekrar değiştirilebilir. Bu özelliğinden dolayı nitinol özellikle tıp ve ortodontide (dişleri düzgünleştirmekte kullanılan teller) kullanım alanı bulmuştur. Nitinol birkaç farklı katı fazda bulunur. Osterit fazda metal oldukça yumuşak ve elastiktir. Osterit fazın kristal yapısı; kübik boşluklarını Ni atomlarının doldurduğu basit kübik Ti atomları örgüsüdür. Nitinolün basit formülü nasıldır? Alaşımdaki nikel yüzdesi nedir?

Özellikli Sorular

74. Bölüm 19 daki 94. soruyu ve sayfa 1040 daki bilgileri gözönüne alınız. ΔG° nin sıcaklığa bağlılığını gösteren aşağıdaki şekilde, üç grafiğide inceleyiniz.

(a) Grafiklerin şeklini ve özellikle doğrulardan birinin sıcaklık eksenine paralel, diğer ikisinden birinin eğiminin pozitif, diğerinin ise negatif olmasının nedenini açıklayınız.



(b) Çizelge 23.2, $C(k) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g)$ yüksek fırın tepkimesi ile ilgili ek bilgiler vermektedir. Bu tepkimenin ΔG° değerinin şekildeki üç tepkime ile ilişkisini belirleyiniz ve bu tepkimenin ΔG° değerini sıcaklığın fonksiyonu olarak çiziniz. 1000 °C de denge kurulduğunda $CO_2(g)$ nin denge kısmı basıncı 0,25 atm ise $CO(g)$ in denge kısmi bısıncı nedir?

75. Birçok geçiş metali iyonu Şekil 18-7 de verilen nitel analiz şemasının 3. katyon grubunda bulunur. Bu grubun ayrılması ve nitel analizinin bir aşamasında, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} ve Zn^{2+} içeren bir çözelti aşırı NaOH(suda) ve H_2O_2(suda) ile etkileştirilir.
(1) Aşırı NaOH(soda) *üç* katyonun hidroksit halinde çökmesine ve *üç* katyonun hidrokso kompleks iyonlar vermesine neden olur.
(2) H_2O_2 varlığında, çözünmeyen hidroksitlerden birindeki metal iyonu + 2 den + 3 e yükseltgenir. Hidrokso kompleks iyonlarından biri de yükseltgenir.
(3) Çözünmeyen üç hidroksit de koyu renklidir.
(4) Çökeleğin üstündeki çözelti sarı renktedir.
(5) (3) deki koyu renkli çökelek HCl(suda) ile tepkimeye girdiğinde, bütün katyonlar çözeltiye geçer ve katyonlardan biri + 3 den + 2 ye indirgenir.
(6) (5) den elde edilen çözelti 6 M NH_3(suda) ile tepkimeye sokulduğunda, katyonlardan birini içeren bir çökelek oluşur.
(a) 1. şıktaki tepkimelerin eşitliklerini yazınız.
(b) 2. şıktaki hidroksit bileşiğinin yükseltgendiği tepkimenin eşitliğini yazınız.
(c) 4. şıktaki sarı renk hangi iyondan ileri gelir? Eşitlikle gösteriniz.
(d) 5. şıktaki çökeleklerin çözülmesi ve bu katyonun indirgenmesi eşitliklerini yazınız.
(e) 6. şıktaki çökelme eşitliklerini yazınız. [*İpucu:* Çözünürlük çarpımı ve kompleks iyon oluşumu verileri Ek D de, diğer bilgiler bu bölümde ve kitabın diğer bölümlerindedir.]

Kendi Kendini Deneme Soruları

76. Şu terimleri tanımlayınız. **(a)** etki bölgesi; **(b)** yüzdürme; **(c)** liç etme (ıslatma); **(d)** amalgam.
77. Şu kavram, olay ve yöntemleri kısaca açıklayınız. **(a)** lantanit büzülmesi; **(b)** bölgesel arıtma; **(c)** temel oksijen işlemi; **(d)** curuf oluşumu.
78. İki terim arasındaki başlıca farkları belirtiniz. **(a)** ferromanyetizm ve paramanyetizm; **(b)** kavurma ve indirgeme; **(c)** hidrometalurji ve pirometalurji; **(d)** kromat ve dikromat.
79. Şu malzemelerin formüllerini yazınız. **(a)** pik demiri; **(b)** ferromangan alaşımı; **(c)** kromit filizi; **(d)** pirinç; **(e);** altın suyu (kral suyu) **(f)** blister bakır; **(g)** paslanmaz çelik.
80. Şu özelliklerden hangi üç tanesi geçiş metalleri için kabul edilir **(a)** düşük erime noktaları; **(b)** yüksek iyonlaşma enerjileri; **(c)** çözeltilerinde renkli iyonlar; **(d)** pozitif standart elektrot (indirgenme) potansiyelleri; **(e)** diyamanyetizma; **(f)** kompleks iyon oluşumu; **(g)** katalitik etkinlik.
81. Şu iyonlardan diyamanyetik olan hangisidir? **(a)** Cr^{2+}; **(b)** Zn^{2+} ; **(c)** Fe^{3+}; **(d)** Ag^{2+}; **(e)** Ti^{3+}.
82. Şunların hangisi, bileşiklerinde + 6 yükseltgenme basamağında *bulunmaz?* **(a)** Mo ;**(b)** Cr; **(c)** Mn; **(d)** V; **(e)** S.
83. Şunların her biri için en iyi yükseltgen madde nedir? **(a)** Ag^+(suda); **(b)** Cl(suda); **(c)** H^+(suda); **(d)** Na^+(suda); **(e)** OH^-(suda).
84. Fe^{3+} ve Ni^{2+} iyonları içeren bir sulu çözeltiye şunların hangisi eklendiğinde katyonlardan biri çökelek oluştururken, diğeri çözeltide kalır? **(a)** NaOH(suda); **(b)** H_2S(g); **(c)** HCl(suda); **(d)** NH_3(suda).
85. HCl(suda) ile ısıtıldığında Cl_2(g) açığa çıkaran iki katı şunlardan hangileridir? **(a)** NaCl(k); **(b)** $ZnCl_2$(k); **(c)** MnO_2(k); **(d)** CuO(k); **(e)** $K_2Cr_2O_7$(k)
86. Aşağıdakilerde eksik adı veya formülü yazınız.

(a) Krom(VI) oksit	_____
(b) _____	K_2MnO_4
(c) _____	$Cr(CO)_6$
(d) baryum dikromat	_____
(e) _____	$La_2(SO_4)_3 \cdot 9\ H_2O$
(f) altın(III) siyanür trihidrat	_____

87. Aşağıdaki indirgenme-yükseltgenme eşitliklerini denkleştiriniz.

(a) $Fe_2S_3(k) + H_2O + O_2(g) \longrightarrow Fe(OH)_3(k) + S(k)$

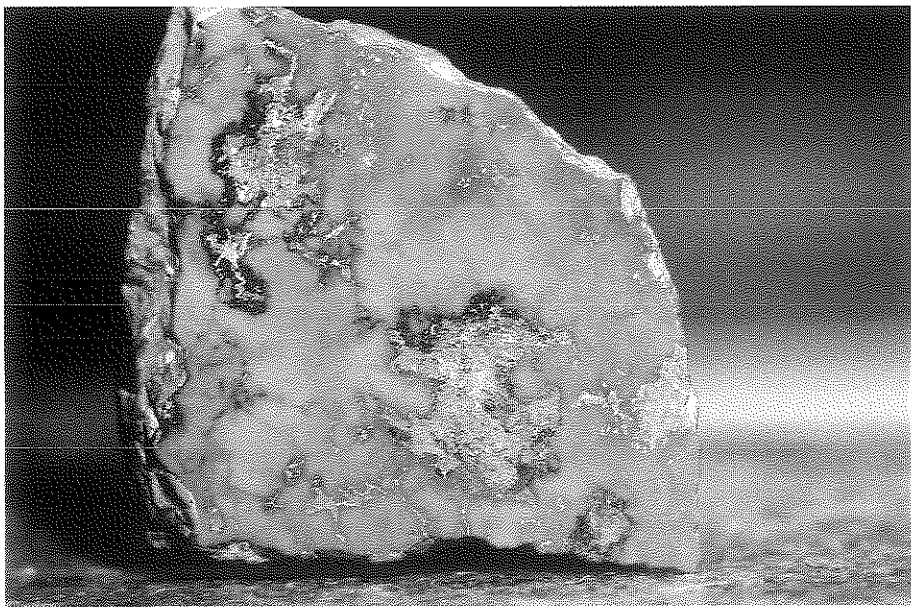
(b) $Mn^{2+}(suda) + S_2O_8^{2-}(suda) + H_2O \longrightarrow MnO_4^-(suda) + SO_4^{2-}(suda) + H^+(suda)$

(c) $Ag(k) + CN^-(suda) + O_2(g) + H_2O \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-(suda) + OH^-(suda)$

88. Zn, Cd ve Hg nın bazı özelliklerinin 2.grup metallerine benzemesinin nedenini açıklayınız.
89. Altın, altın suyunda (kral suyu) çözünürken HNO_3 de çözünmez. Neden?
90. 1 M $Fe(NO_3)_3$(suda) niçin asidiktir? Açıklayınız.

Kompleks İyonlar ve Koordinasyon Bileşikleri

24



Turkuaz bir bakır mineralidir, $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$. Bu ve diğer cevher taşlarının tipik renkleri bu bölümün temel konusu olan kompleks iyonlardaki metal-ligant bağının bir sonucudur.

İÇİNDEKİLER

24-1 Werner'in Koordinasyon Bileşikleri Kuramı
24-2 Ligantlar
24-3 Adlandırma
24-4 İzomeri
24-5 Kompleks İyonlarda Bağlanma: Kristal Alan Kuramı
24-6 Koordinasyon Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri ve Kristal Alan Kuramı
24-7 Renk ve Komplekslerin Renkleri
24-8 Kompleks İyon İçeren Dengeler
24-9 Kompleks İyonların Asit-Baz Tepkimeleri
24-10 Bazı Kinetik Olgular
24-11 Koordinasyon Kimyasının Uygulamaları

Bölüm 23 de, renk değişimi ile ilgili bir dizi örnek inceledik. Bu değişimi yükseltgenme basamaklarındaki değişmeye bağladık. Oysa bu bölümde tartışılacak olan renk değişiklikleri yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinden kaynaklanmaz. Aksine, metalin yükseltgenme basamağı sabit kalsa bile, merkez metale bağlanan ligantlara göre renkte de değişiklik gözlenir. Bu gözlemi açıklayabilmek için koordinasyon bileşiklerini ve kompleks iyonları daha iyi anlamamız gerekir. Bölüm 18 de, kısaca tanıştığımız kompleks iyonların geometrik yapıları bu bölümünde konularından birisidir. Ayrıca, benzer bileşime sahip fakat farklı yapı ve özellikler sergileyen koordinasyon bileşiklerinin (izomerler) özellikleride incelenecektir. Bölüm sonunda, kompleks iyonlardaki bağlanma anlatıldıktan sonra, bunlardaki renklenmenin kaynağına ulaşılacaktır.



▲ **Alfred Werner (1866–1919)**
Werner'in koordinasyon bileşiklerini açıklamaktaki başarısı, elektrolitik ayrışma kuramı ve yapısal kimyaya katkılarından gelmektedir.

24-1 Werner'in Koordinasyon Bileşikleri Kuramı

Onsekizinci yüzyılda bir tesadüf sonucu keşfedilen Prusya mavisi (sayfa 1053) bu bölümde inceleyeceğimiz bileşiklerin ilkidir. Fakat bu bileşiklerin yapıları anlaşılana kadar yaklaşık bir asır geçmiştir. B.M.Tassaert 1789 da $CoCl_3$ ve NH_3(suda) karışımından $CoCl_3 \cdot 6\ NH_3$ bileşiminde sarı kristaller elde etmiştir. Burada garip karşılanan, her ikisi de tek başına kararlı bileşikler olan $CoCl_3$ ve NH_3 ün kararlı başka bir bileşik oluşturmasıdır. İki basit bileşikten oluşan böylesi bileşiklere **koordinasyon bileşiği** denir.

1851 de $CoCl_3$ ve NH_3 den başka bir koordinasyon bileşiği daha bulunmuştur. $CoCl_3 \cdot 5\ NH_3$ formülündeki bu bileşik mor renklidir. Her iki bileşik Şekil 24-1 de görülmektedir. Formülleri aşağıda verilmiştir.

$CoCl_3 \cdot 6\ NH_3$	$CoCl_3 \cdot 5\ NH_3$
(sarı)	(mor)
(a)	(b)

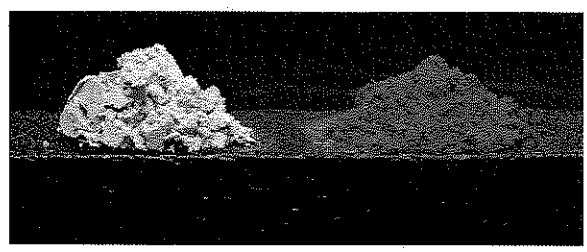
Bu özellikleri taşıyan daha çok bileşik bulundukça koordinasyon bileşiklerinin sırrı derinleşmiştir. Örneğin (a) bileşiği $AgNO_3$(suda) ile beklendiği gibi *üç* mol AgCl(k) verirken, (b) bileşiği *iki* mol AgCl(k) vermektedir.

Ondokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında anorganik koordinasyon kimyası ilgi çekici bir araştırma alanı olmuş ve İsviçreli kimyacı Alfred Werner'in çalışmalarıyla bütünün parçaları bir araya toplanmaya başlamıştır. Werner'in koordinasyon bileşikleri kuramı, (a) ve (b) bileşiklerini, çözeltide aşağıda gösterildiği şekilde iyonlaştıklarını varsayarak açıklamıştır.

$$\text{(a)}\quad [Co(NH_3)_6]Cl_3(k) \xrightarrow{H_2O} [Co(NH_3)_6]^{3+}(suda) + 3\ Cl^-(suda)$$

$$\text{(b)}\quad [CoCl(NH_3)_5]Cl_2(k) \xrightarrow{H_2O} [CoCl(NH_3)_5]^{2+}(suda) + 2\ Cl^-(suda)$$

Werner'in koordinasyon bileşikleri kuramı $AgNO_3$(suda) ile (a) ve (b)'nin yukarıda anlatılan tepkimesini açıklayabilmiştir. Böylece (a) bileşiğinin bir molü, üç mol Cl^- oluşturarak üç mol AgCl(k) çöktürürken, (b) bileşiğinin bir molü yalnızca iki mol Cl^- oluşturmaktadır. Werner'in bu iyonlaşma önerisi, koordinasyon bileşiklerinin elektriksel iletkenliği üzerine yaptığı kapsamlı çalışmalara dayanmaktadır. Buna göre, (a) bileşiği (b) bileşiğine göre daha iyi iletkendir ve (b) bileşiği üç iyon oluştururken (a) bileşiği birim formül başına dört iyon oluşturmaktadır. $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ formülüne karşılık gelen $CoCl_3 \cdot 4\ NH_3$ daha zayıf bir iletkendir. $[CoCl_3(NH_3)_3]$ formülüne karşılık gelen $CoCl_3 \cdot 3\ NH_3$ ise *elektrolit değil*dir.



▲ ŞEKİL 24-1
İki koordinasyon bileşiği.
Soldaki bileşik $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ve sağdaki bileşik $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ dir.

1893 de önerilen Werner kuramına göre: başta geçiş metalleri olmak üzere, kimi metal atomları iki tür değerlik ya da bağlanma kapasitesine sahiptir. İlki, *birincil değerlik*, metal iyonu oluşurken atomun kaybettiği elektron sayısıdır. *Ikincil değerlik*, **ligant** adı verilen diğer grupların merkezi metal iyonuna bağlanmasından sorumludur.

Bugünkü anlamda **kompleks** terimi bir metal merkez atomuna ligantların koordinasyonu ile oluşan bileşikleri anlatır. Metal merkez bir atom ya da bir iyon; kompleks ise bir katyon bir anyon ya da nötür bir molekül olabilir. Bir metal merkez ve ona bağlı ligant içeren bir kompleksin kimyasal formülü köşeli parantez, [ ], içinde gösterilir. Kompleks ya da kompleks iyon içeren bileşikler **koordinasyon bileşikleri** olarak bilinir.

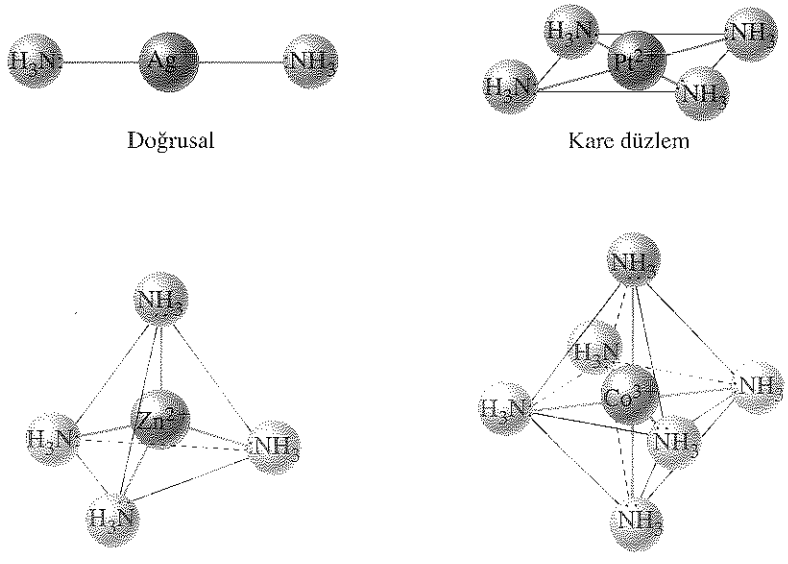
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[CoCl_4(NH_3)_2]^-$	$[CoCl_3(NH_3)_3]$	$K_4[Fe(CN)_6]$
Kompleks katyon	Kompleks anyon	Nötür kompleks	Koordinasyon bileşiği

Bir merkez metale bağlı grup sayısı, onun **koordinasyon sayısıdır**. Komplekslerde koordinasyon sayısı 2 ile 12 arasında değişir. En sık rastlanan koordinasyon sayısı 6 olup, daha sonra 4 dür. Koordinasyon sayısı 2, Cu(I), Ag(I) ve Au(I) komplekslerine özgüdür. Altıdan daha büyük koordinasyon sayısına birinci seri geçiş metallerinde rastlanmaz, fakat ikinci ve üçüncü seride sık rastlanır. Koordinasyon sayısı 3 ve 5 olan kararlı komplekslere nadiren rastlanır. Bir kompleksin koordinasyon sayısı, merkez metal atomu ya da iyon yarıçapının ligantların yarıçaplarına oranı gibi birçok etkene bağlıdır.

En fazla karşılaşılan iyonların koordinasyon sayıları Çizelge 24.1 de verilmiştir. Komplekslerin çok sık gözlenen dört geometrik yapısı Şekil 24-1 de görülmektedir. Kompleks formüllerinin yazılması ve yorumlanmasında koordinasyon sayısının ne kadar önemli olduğu Örnek 24-1 den anlaşılmaktadır.

ÇİZELGE 24.1 Metal İyonlarının Sık Karşılaşılan Koordinasyon Sayıları

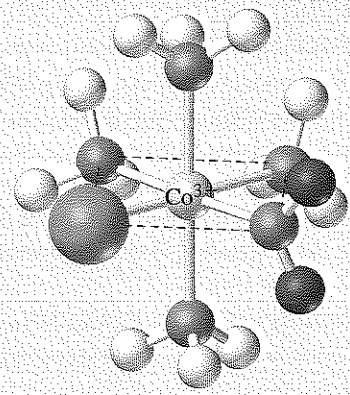
Cu^+	2, 4		
Ag^+	2		
Au^+	2, 4	Al^{3+}	4, 6
		Sc^{3+}	6
		Cr^{3+}	6
Fe^{2+}	6	Fe^{3+}	6
Co^{2+}	4, 6	Co^{3+}	6
Ni^{2+}	4, 6	Au^{3+}	4
Cu^{2+}	4, 6	Pt^{4+}	6
Zn^{2+}	4		
Pt^{2+}	4		



▲ ŞEKİL 24-2
Bazı kompleks iyonların yapıları
NH_3 molekülü N atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleriyle bağlanır. Bu komplekslerde bütün iyonlar aynı olduğu için yapılarında çarpılma yoktur.

ÖRNEK 24-1 **Bir Kompleksin Formülünden Koordinasyon Sayısı ve Merkez Metalin Yükseltgenme Basamağının Bulunması**

$[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$ kompleks iyonunda Co ın yükseltgenme basamağı ve koordinasyon sayısı nedir?



▲ **Bu kompleks iyon $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$**

Analiz

Bir komplekstekı metal iyonunun yükseltgenme basamağını belirlerken hangi ligantların yüklü (her zaman negatif yüklü) hangilerinin nötr olduğunu bilmek önemlidir.

Çözüm

Kompleks iyon ligant olarak *bir* Cl^- iyonu, *bir* NO_2^- iyonu ve *dört* NH_3 molekülü içermektedir. *Koordinasyon sayısı* 6 dır. Altı liganttan *ikisi* (Cl^- ve NO_2^- iyonları) –1 er yük taşımaktadır. Bu anyonların kompleks iyonun yüküne katkısı –2 dir. Kompleks iyonun net yükü +1 olduğuna göre, merkez kobaltın yükü yani, *yükseltgenme basamağı* +3 olmalıdır. Bu söylenenler, daha iyi anlaşılması için, aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

yükseltgenme basamağı = x

Cl^- üzerindeki 1– yük

NO_2^- üzerindeki 1– yük

Toplam negatif yük: 2–

$[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$

Kompleks iyonun net yükü

Koordinasyon sayısı = 6

$x - 2 = +1$

$x = +3$

Değerlendirme

Metalin yükseltgenme basamağı aşağıdaki bağıntı ile bulunabilir:

kompleks iyonun yükü = metalin yükseltgenme basamağı + toplam ligant yükü

Bu durumda,

(1+) = metalin yükseltgenme basamağı + (1–) + (1–)

metalin yükseltgenme basamağı = +3

ALIŞTIRMA A: $[Ni(CN)_4I]^{3-}$ iyonunda nikelin yükseltgenme basamağı ve koordinasyon sayısı nedir?

ALIŞTIRMA B: Siyanür iyonu ligantları içeren +3 yükseltgenme basamağında ve 6 koordinasyonlu demir iyonu kompleksini yazınız.

24-1 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Bir Al(III) kompleksi $AlCl_3.3H_2O$ formülüyle gösterilebilmektedir. Koordinasyon sayısı bilinmemekte, fakat 4 veya 6 olması beklenmektedir. Werner yöntemiyle, yani $AgNO_3$(suda) ile etkileştirerek ve iletkenlik ölçümüyle gerçek koordinasyon sayısını nasıl belirlersiniz, açıklayınız.

24-2 Ligantlar

UNUTMAYINIZ

Lewis asit-baz tepkimesiyle oluşan kovalent bağ bir *koordine kovalent bağ*dır. Dolayısıyla, bir komplekstekı geçiş metali iyonunun koordinasyon sayısını komplekstekı koordine kovalent bağ sayısı gibi düşünebiliriz.

Koordinasyon komplekslerinde merkez metal atomuna veya iyonuna elektron çifti verme eğilimleri **ligantların ortak özelliğidir.** Ligantlar *Lewis bazlarıdır*. Merkez atom veya iyon, elektron çifti kabul ederek bir *Lewis asidi* görevi yapar. Yalnız bir elektron çifti verebilen liganda **tekdişli** ligant denir. Halojenür iyonları gibi tek atomlu anyonlar, nitrit iyonu gibi çok atomlu anyonlar, amonyak (ligant ise *amin* denir) gibi basit moleküller ve metilamin (CH_3NH_2) gibi daha karmaşık moleküller tekdişli ligantlara örneklerdir. Çizelge 24.2 de sık karşılaşılan tekdişli ligantlar görülmektedir.

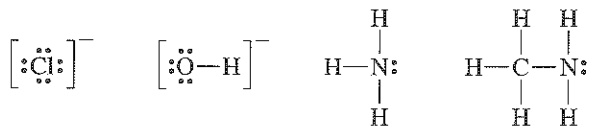
ÇİZELGE 25.3 Bazı Yaygın Tek Dişli Ligantlar

Formül	Ligant Adı	Formül	Ligant Adı	Formül	Ligant Adı
Nötür moleküller		Anyonlar		Anyonlar	
H_2O	Akua	F^-	Floro	SO_4^{2-}	Sülfato
NH_3	Amin	Cl^-	Kloro	$S_2O_3^{2-}$	Tiyosülfato
CO	Karbonil	Br^-	Bromo	NO_2^-	Nitrito-*N*-[a]
NO	Nitrozil	I^-	İyodo	ONO^-	Nitrito-*O*-[a]
CH_3NH_2	Metilamin	O^{2-}	Okso	SCN^-	Tiyosiyanato-*S*-[b]
C_5H_5N	Piridin	OH^-	Hidroksi	NCS^-	Tiyosiyanato-*N*-[b]
		CN^-	Siyano		

[a] Nitrit iyonu N üzerinden (—NO_2) bağlanmışsa *nitrito-N-*; O atomu üzerinden (—ONO) bağlanmışsa *nitrito-O-* adı kullanılır.
[b] Tiyosiyanat iyonu S atomu üzerinden (—SCN) bağlanmışsa *tiyosiyanato-S-*; N atomu üzerinden (—NCS) bağlanmışsa *tiyosiyanato-N-* adı kullanılır.

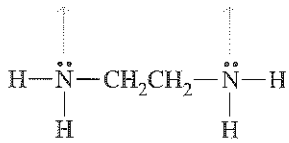
UNUTMAYINIZ

Çokdişli bir ligantın ortaklanmamış elektron çiftinin metal merkezine iki veya daha çok sayıda bağlanabilmesi için, birbirinden yeterince uzakta ve farklı atomlarda olması gerekir; bağlanan çiftler farklı atomlar üzerindedir.



Ligand adı: Kloro Hidrokso Amin Metilamin

Kimi ligantlar *farklı* atomları üzerindeki elektron çiftlerini, kompleks yapısındaki *farklı* noktalara verme eğilimindedirler. Böylesi ligantlara **çokdişli** ligantlar denir. *Etilendiamin (en)*, kompleks oluştururken her iki azotundan iki elektron çifti verir. İki elektron çifti verdiği için *en*'e **ikidişli** ligant denir.

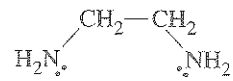
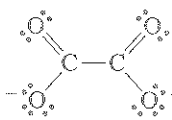
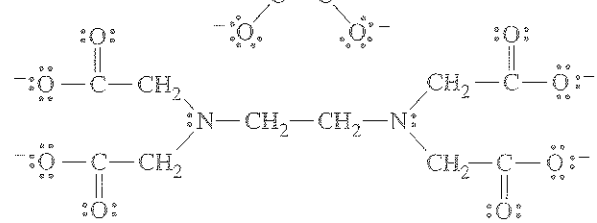


Sık karşılaşılan çok dişli ligantlardan üçü Çizelge 24-3 te görülmektedir.

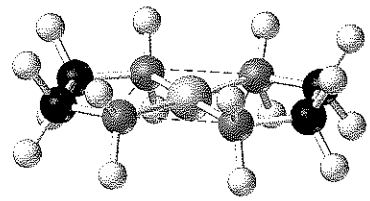
UNUTMAYINIZ

$EDTA^{4-}$ ligantı Çizelge 24.3 de gösterlidiği gibi düzlemsel değildir. Bu çok atomlu anyonun geometrik şeklini belirlemek için VSEPR kuramını kullanınız. Ayrıca Şekil 24-23'e bakınız.

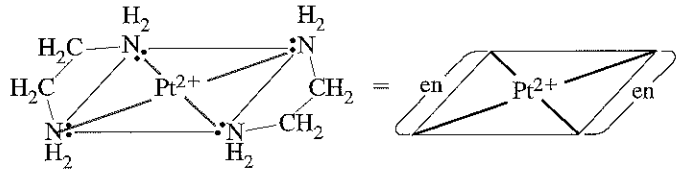
ÇİZELGE 24.3 Yaygın Çokdişli Ligantlardan Bazıları (Kelat Yapıcılar)

Kısaltma	Ad	Formül
en	Etilendiamin	
ox^{2-}[a]	Okzalato[a]	
$EDTA^{4-}$[b]	Etilendiamintetraasetato[b]	

[a] Oksalik asit H_2oks ile gösterilen iki protonlu bir asittir. oks^{2-} iki dişli ligand olarak bağlanan anyondur.
[b] Etilendiamintetraasetik asit dört protonlu bir asittir ve H_4EDTA şeklinde simgelendirilir.



(a)



(b)

▶ ŞEKİL 24-3
Kelat $[Pt(en)_2]^{2+}$ nın üç farklı gösterimi
(a) Genel yapı. **(b)** Ligantlar bir karenin kenarındaki komşu köşelere tutunmuştur. Ligantlar zıt köşeler arasında köprü oluşturmazlar. Bağlar kırmızı renkle ve karedüzlem yapı siyah paralelkenarla gösterilmiştir.

Şekil 24-3 iki etilendiamin (en) ligantının bir Pt^{2+} iyonuna nasıl bağlandığını göstermektedir. Burada her iki ligandın iki konumuyla koordinasyon küresine bağlandığını şöyle saptayabiliriz.

- $[Pt(en)_2]^{2+}$ kompleks iyonunun NH_3, H_2O, Cl^- gibi başka bir ligandı kendisine bağlama eğilimi yoktur. Pt^{2+} koordinasyon sayısı 4 olduğuna göre en gruplarının herbiri iki noktadan bağlanmış olmalıdır.
- Kompleksteki en ligantları daha ileri bazik özellik göstermez. Ortaklanmamış elektron çifti bulunsaydı, bunlar sudan proton koparak OH^- oluştururdu. Dolayısıyla en molekülündeki her iki $-NH_2$ grubu kompleks iyona bağlanmış durumdadır.

Şekil 24-3 de beş üyeli iki halkanın (beşgenler) varlığına dikkat ediniz. Halka Pt, N ve C atomlarını içermektedir. Çokdişli bir ligantın metal iyonuyla verdiği halkalı (genellikle beş veya altı üyeli) komplekse **kelat** denir. Çokdişli liganda **kelat yapıcı**, kelat oluşumuna da *kelatlaşma* denir.

24.2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Dietilentriamin (det olarak kısaltılır), $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$, kompleks oluşturma eğilimli bir liganttır. Bunu tek-, iki-, üç- ya da dörtdişli olarak sınıflandırınız.

24-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Ligant ve kelat terimlerinin kökeni nedir?

Ligant, bağlanmak anlamını taşıyan Latince *ligare* sözcüğünden gelmektedir. Dentat, diş anlamına gelen *dens* ten türetilmiştir ve Latincedir. Mecazi anlamda unidentat tekdişli; bidentat ikidişli v.s. demektir. Kelat Yunanca *chela* sözcüğünden türetilmiştir ve yengeç pençesi anlamını taşımaktadır. Kelat yapıcının metal iyonuna bağlanma şekli yengecin pençesine benzemektedir.

24-3 Adlandırma

Bugünkü adlandırma sistemi Werner tarafından ortaya konmuşsa da zamanla bazı değişiklikler olmuştur. Kullanımda bazı farklılıklar olmakla birlikte, bu kitapta değinilen bütün kompleksler aşağıdaki birkaç kurala göre adlandırılmaktadır. Daha karışık örnekler burada dikkate alınmayacaktır.

1. *Ligant rolündeki anyonlar* "o" ile biter. *"ür"* eki *"o"*, *"it"* eki *"ito"*, *"at"* eki *"ato"* şekline dönüşür (Çizelge 24-2).
2. *Ligant rolündeki çoğu nötür moleküllerin adı değişmez.* Örneğin, etilendiamin adı hem komplekste hem de serbest molekül hali için aynıdır. Akua, amin, karbonil ve nitrozil bu kuralın dışındadır (Çizelge 24-2).
3. *Aynı tipteki ligant sayısı öneklerle verilir. Tekdişli ligantlara* ilişkin öneker: *mono* = 1, *di* = 2, *tri* = 3, *tetra* = 4, *penta* = 5, *heksa* = 6 dır. *Mono* öneki çok fazla kullanılmaz. Ligant adı karmaşıksa ve sayısal ön ek içeriyorsa, sayısını belirtmek için önüne *bis* = 2, *tris* = 3, *tetrakis* = 4 vs getirilir. Örneğin, dikloro, anyon olarak *iki* Cl^- ü; *pentaakua beş* H_2O molekülünü gösterir. Etilendiamin (en) gibi ikidişli bir ligandın *iki* molekülünü göstermek için *bis* (etilendiamin) yazarız.
4. *Önce ligantlar alfabetik sıraya göre adlandırılır, bunu metalin adı izler. Merkez metal iyonunun yükseltgenme basamağı Romen rakamlarıyla gösterilir. Kompleks anyonlarda merkez atomu "at" ekiyle sonlanır.* Önekler (*di, tri, bis, ...*) alfabetik sıralamada dikkate alınmaz. $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$, tetraakuadiklorokrom(III) iyonu; $[CoCl_2(en)_2]^+$, diklorobis(etilendiamin)kobalt(III) iyonu şeklinde adlandırılır. $[Cr(OH)_4]^-$ tetrahidroksokromat(III) iyonudur. Kompleks iyon Çizelge 25-4 deki metalleri içeriyorsa, Latince adının sonuna "at" eki gelir. Örneğin, $[CuCl_4]^{2-}$, tetraklorokuprat(II) iyonudur.
5. *Bir kompleksin formülünü yazarken önce merkez metalin simgesi, sonra anyonlar ve nötür moleküllerin simgesi yazılır. Birden fazla anyon ya da nötür molekül varsa bunlar simgelerindeki ilk harfe göre sıralanır.* Örneğin tetraaminkloronitritokobalt(III) iyonunda Cl^-, NO_2^- nin önündedir ve her ikisi de nötür NH_3 moleküllerinden önce gelir: $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$.
6. *Adlandırmada ve formül yazımında katyonlar anyonlardan önce gelir.* Bu kural sodyum klorür, NaCl, gibi basit tuzlara uygulanan kuralla aynıdır. Örneğin $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ formulüne karşılık gelen koordinasyon bileşiği, tetraaminplatin(II) tetrakloroplatinat(II) olarak adlandırılır.

◀ Nadiren, merkez metal 0 yükseltgenme basamağında bulunur. Örnğin heksakarboniltungsten(0) $[W(CO)_6]$, gibi.

ÇİZELGE 24.4 Kompleks Anyonlarda

Demir	⟶	Ferrat
Bakır	⟶	Kuprat
Kalay	⟶	Stannat
Gümüş	⟶	Arjantat
Kurşun	⟶	Plumbat
Cıva	⟶	Merkürat
Altın	⟶	Aurat

ÖRNEK 24-2 Komplekslerin Adları ile Formülleri Arasında Bağıntı Kurulması

(a) $[CoCl_3(NH_3)_3]$ kompleksinin adı nedir? (b) Pentaakuaklorokrom(III) klorürün formülü nedir? (c) $K_3[Fe(CN)_6]$ bileşiğinin adı nedir?

Analiz

Bir kompleksi IUPAC kurallarına göre adlandırabilmek için önce metalin yükseltgenme basamağı belirlenir (Örnek 24-1 de yapıldığı gibi) ve sonra ligantlara odaklanılır. IUPAC adından formülü yazmak daha kolaydır. Yeter ki, ligantların adını bilelim ve öneklerin anlamını kavrayalım.

(devam ediyor)

Çözüm

(a) $[CoCl_3(NH_3)_3]$ birimi Co^{3+} iyonuna bağlı *üç* amonyak molekülü ve *üç* klorür iyonu içerir; nötürdür. Bu nötür kompleksin adı triamintriklorokobalt (III) dür.

(b) Merkez atomu Cr^{3+} dür. Ligant olarak beş H_2O ve bir Cl^- vardır. Kompleks iyon +2 yüklüdür. Bu yükü nötürleştirmek için iki Cl^- iyonu gerekir. Koordinasyon bileşiğinin formülü $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$ dir.

(c) Bu bileşik K^+ katyonlarıyla $[Fe(CN)_6]^{3-}$ formülündeki kompleks iyonu içermektedir. Her siyanür iyonu –1 yüklü olduğundan demirin yükseltgenme basamağı +3 dür. Kompleks iyon bir anyondur. Bu nedenle demir yerine latince "ferrat" adı kullanılır. Anyonun adı heksasiyanoferrat (III); koordinasyon bileşiği potasyum heksasiyanoferrat(III) dür.

Değerlendirme

Anyon sayısı belirtilmez, türeyen ad kullanılır. Örneğin (b) şıkkında klorür sayısı belirtilmemiştir.

ALIŞTIRMA A: Potasyum heksasiyanoplatinat(IV) bileşiğinin formülü nedir?

ALIŞTIRMA B: $[Co(SCN)(NH_3)_5]Cl_2$ bileşiğinin adı nedir?

Kompleksler genellikle yukarıda özetlenen şekliyle adlandırılırlar. Fakat yaygın adları olanlar da vardır. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ için ferrosiyanür, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ için ferrisiyanür denir. Bu özel adlar *o* ve *i* aracılığı ile merkez atomun yükseltgenme basamağını belirtir ($[Fe(CN)_6]^{4-}$ deki Fe^{2+} iyonu için *ferro*; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ deki Fe^{3+} iyonu için ferri). Fakat böylesi adlar metal iyonunun 6 koordinasyonlu olduğunu belirtmemektedir. Elbette heksasiyanoferrat (II) ve heksasiyanoferrat (III) adları daha çok bilgi vermektedir.

24-3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Bir öğrenci önündeki koordinasyon bileşiğini tripotasyum diklorodibromodihidroksodemir olarak adlandırmıştır. Hocası, bu bileşiğin doğru formüllendirildiğini, fakat adının IUPAC kurallarına uymadığını söylemiştir. Neden IUPAC kurallarına uyulmamıştır, doğru adı ne olmalıdır?

24-4 İzomeri

Daha önce değinildiği gibi (sayfa 95) *izomerler*, aynı formüle sahip olduğu halde farklı yapılar ve özellikler sergileyen maddelerdir. Kompleks iyonları ve koordinasyon bileşikleri arasında birkaç tür izomeri vardır. Komplekslerdeki izomeri iki genel sınıfa ayrılabilir: **Yapı izomerleri:** temel yapı veya bağ çeşitleri birbirinden farklıdır. Başka bir deyişle, merkez metal atomuna ligantların bağlandığı atomlar farklıdır. **Stereoizomerlerde** ise izomerler bağlanma yönünden aynı, fakat, ligantların uzaydaki dizilişleri yönünden farklıdırlar. Aşağıda verilen beş örnekten ilk üçü yapı izomerisi (iyonlaşma, koordinasyon ve bağlanma izomerisi), geriye kalan ikisi ise stereoizomerisi (geometrik ve optik izomeri), tipindedir.

▶ Yapısal izomerler yapı izomeri diyede bilinir.

İyonlaşma İzomerisi

Aşağıda formülleri görülen iki koordinasyon bileşiğinin merkez atomları (Cr^{3+}) ve altı liganttan beşi (NH_3 molekülleri) aynıdır. İki bileşik arasın-

daki fark: birincisinde SO_4^{2-} altıncı ligant, Cl^- koordinasyon küresi dışında; ikincisinde Cl^- altıncı ligant, SO_4^{2-} iyonu küre dışında yer almaktadır.

$[CrSO_4(NH_3)_5]Cl$
Pentaaminsülfatokrom (III) klorür
(a)

$[CrCl(NH_3)_5]SO_4$
Pentaaminklorokrom (III) sülfat
(b)

Koordinasyon İzomerisi

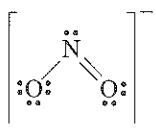
Bir koordinasyon bileşiği hem kompleks katyon hemde kompleks anyon bileşiminden oluşuyorsa, yukarıda açıklanan türde bir durumla karşılaşılır. Aşağıda verilen örnekte olduğu gibi, NH_3 ve CN^- ligantları iki kompleks iyon arasında yer değiştirebilmektedirler.

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$
Heksaaminkobalt (III) heksasiyanokromat
(a)

$[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$
Heksaaminkrom(III) heksasiyanokobalt(III)
(b)

Bağlanma İzomerisi

Bazı ligantlar kompleksin merkez metal iyonuna farklı şekilde bağlanabilir. Örneğin, nitrit iyonunun hem N, hem de O atomları üzerinden koordinasyona katılabilecek elektron çiftleri vardır.



Ligandın bağlanması ister N, ister O atomu üzerinden olsun kompleksin fomülü değişmez. Buna karşılık kompleks iyonunun özellikleri değişir. Bağlanma N atomu üzerinden ise komplekse "nitro", daha doğrusu nitrito-*N*, O atomu üzerindense "nitrito" ya da nitrito-*O*- kompleksi denir.

$[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$
Pentaaminnitrito -*N*-kobalt(III)iyonu
(a)

$[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$
Pentaaminnitrito-*O*-kobalt(III) iyon
(b)

Bu bileşiklerin yapıları sayfa 1078 de Şekil 24-4 de gösterilmiştir.

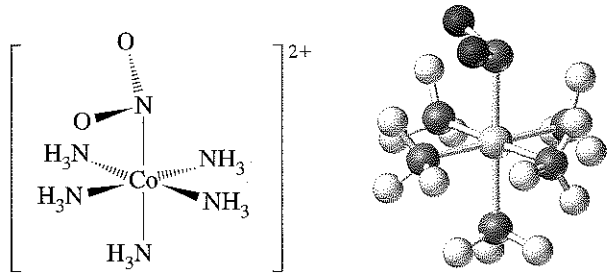
Geometrik İzomeri

Şekil 24-2 deki kare düzlem $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonundaki NH_3 moleküllerinden birisi bir Cl^- ile yer değiştirirse, bu yer değiştirmenin hangi köşedeki NH_3 ile yapıldığı önemli değildir, yani köşeler arasında ayırım yapamayız ve dört olasılıkda aynıdır (Şekil 24-5a). Eğer yer değiştirme *ikinci* Cl^- iyonu ile sürdürülürse iki farklı olasılıkla karşılaşırız (Şekil 24-5b). İki Cl^- iyonu karenin aynı kenarına (***cis***) ya da karşılıklı köşelerine (***trans***) yerleşmiştir. Bu iki olasılığı farklandırabilmek için ya açık yapı çizilmeli ya da uygun bir adlandırmaya gidilmelidir. Tek başına formül, ayırım için yeterli değildir. Bu kompleksin nötür olduğuna, iyonik olmadığına dikkat ediniz.

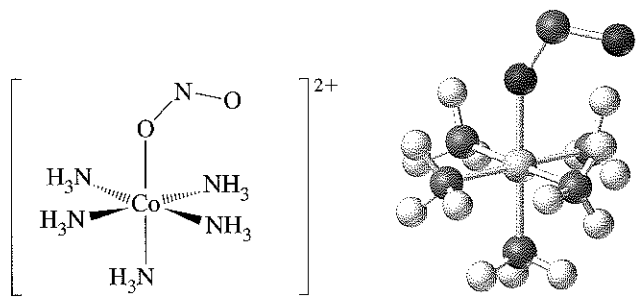
$[PtCl_2(NH_3)_2]$
cis-diamindikloroplatin(II)
ya da
trans-diamindikloroplatin(II)

◀ Latincede cis "bu tarafta"; trans "karşıda" anlamı taşır. ABD de iç hatlardaki uçuşlar cisatlantik, Avrupa ya gelen uçuşlar ise trans atlantiktir.

Yukarıdaki örnekte verildiği gibi, sadece ligandların konumlarının değişmesiyle meydana gelen bu tip izomeriye **geometrik izomeri** denir. Üçün-

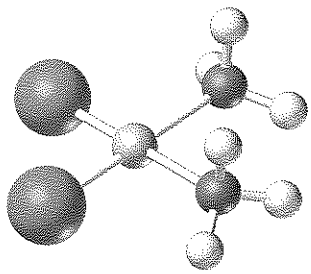


(a) $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$

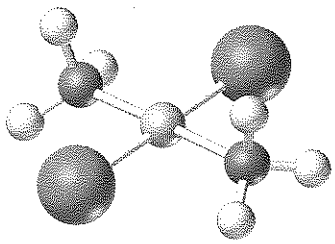


(b) $[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$

▶ ŞEKİL 24-4
Bağlanma izomerisinin gösterimi
(a) Pentaaminnitrito-*N*-kobalt(III) katyonu.
(b) Pentaaminnitrito-*O*-kobalt(III) katyonu



cis-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

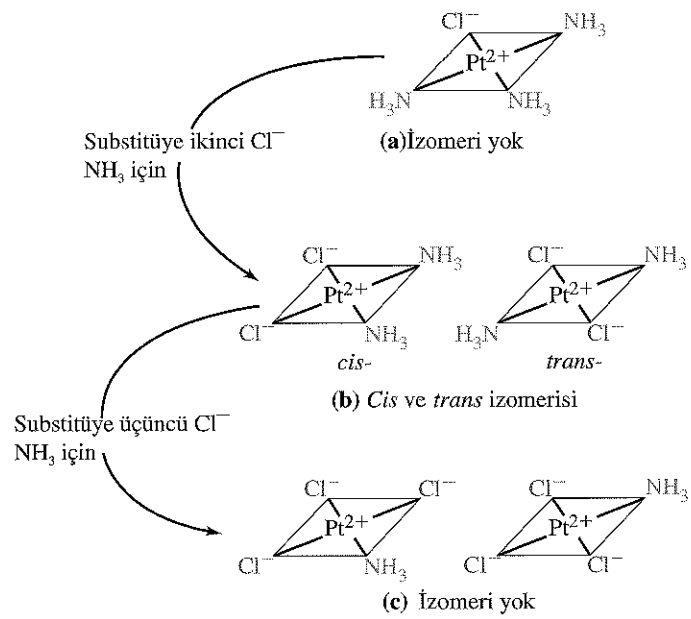


trans-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

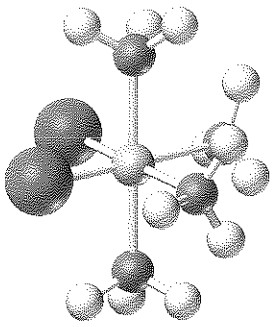
▲ **$[PtCl_2(NH_3)_2]$ nin geometrik izomerler**

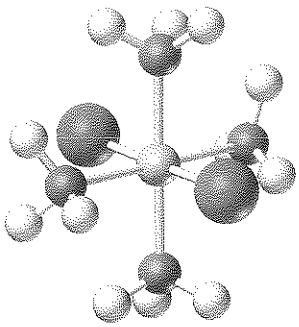
cü Cl^-, NH_3 ile yerdeğiştirdiğinde ise izomerinin ortadan kalkması ilginçtir. $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$ formülüne uyan tek bir kompleks iyon vardır (Şekil 24-5c).

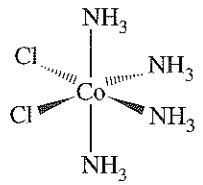
Düzgün sekizyüzlü komplekslerde durum biraz daha karmaşıktır. Şekil 24-2 deki $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kompleks iyonunu örnek seçelim. Bir NH_3 ile bir Cl^-, yerdeğiştirdiğinde tek bir yapı ele geçer. NH_3 molekülleriyle *iki* Cl^- yer değiştirdiğinde ise *cis* ve *trans* izomerleri elde edilir. *Cis* izomer bir kenar boyunca iki Cl^- iyonu içerir. *Trans* izomerde iki Cl^- iyonunu, karşıt köşelerde merkez iyon üzerinden geçen doğrunun iki ucunda bulunur. Her iki izomer Şekil 24-6 da gösterilmiştir. İki izomer arasındaki fark ise *cis* izomerin mor, *trans* izomerin parlak yeşil renkli oluşudur.



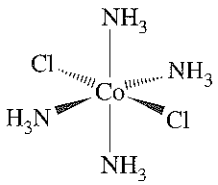
▶ ŞEKİL 24-5
Geometrik izomerinin açıklanması
Burada gösterilen karedüzlem komplekslerde sadece NH_3 molekülleri iki Cl^- iyonu ile yerdeğiştirdiğinde izomerlik meydana gelir.





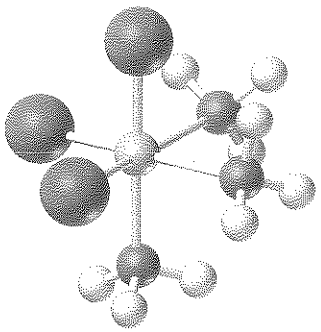


cis-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$
(menekşe)
(a)

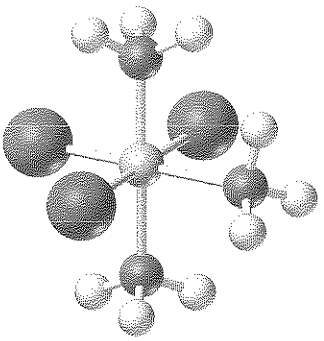


trans-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$
(yeşil)
(b)

▲ ŞEKİL 24-6
Sekizyüzlü bir komplekste *cis* ve *trans* izomerler (mor) (yeşil)
Co^{3+} iyonu sekizyüzlünün merkezinde, NH_3 ve Cl^- ligantları köşelerde bulunmaktadır.



fac-$[CoCl_3(NH_3)_3]$



mer-$[CoCl_3(NH_3)_3]$

▲ **$[CoCl_3(NH_3)_3]$ geometrik izomerleri**

Şekil 24-6(a) da NH_3 ile *üçüncü* bir Cl^- yerdeğiştirdiğinde ne olur? Bu durumda iki ihtimal vardır. Üçüncü yerdeğiştirme düzlemin aşağısındaki ya da yukarısındaki NH_3 ile olursa (1 ve 6 konumunda) bütün Cl^- iyonları oktahedronun aynı yüzünde olduğundan bu tür *cis*–izomere *fac*-izomer denir (facial "yüzsel"). Bütün Cl^- iyonları sekizyüzlünün aynı yüzünde bulunurlar. Üçüncü Cl^-, 4. ya da 5. konumdan (düzlemde) yer değiştirmiş ise üç Cl^- iyonu da sekizyüzlünün düzlemsel yüzeyinin çevresindedir. Buna *trans* izomeri, *mer* (meridional) izomer olarak adlandırılır.

24-4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Dördüncü Cl^- iyonunun *mer*-$[CoCl_3(NH_3)_3]$ deki bir NH_3 ile yerdeğiştirmesi ile dördüncü Cl^- iyonunun *fac*-$[CoCl_3(NH_3)_3]$ deki bir NH_3 ile yerdeğiştirmesi, aynı mı veya farklı mı ürün verebileceğini açıklayınız.

ÖRNEK 24-3 Geometrik İzomerlerin Belirlenmesi

$[CoCl(oks)(NH_3)_3]$ kompleksinin olası bütün izomerlerini çiziniz.

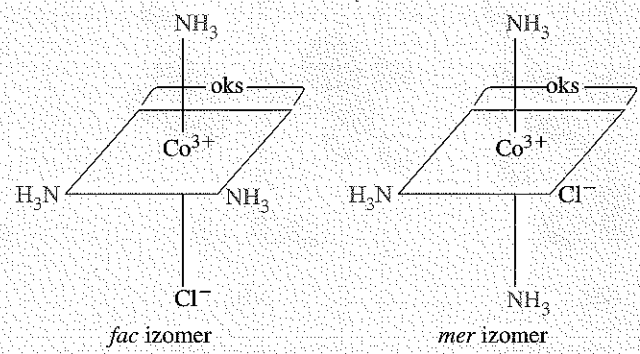
Analiz

Co^{3+} iyonun koordinasyon sayısı 6, yapısı düzgün sekizyüzlüdür. Oksalat iyonunun (oks) 2– yüklü ve ikidişli ligand olduğunu anımsayınız (Çizelge 24-3). Şekil 24-3 den görüldüğü gibi, ikidişli ligantlar *trans* değil, *cis*-konumdan bağlanmalıdır.

Çözüm

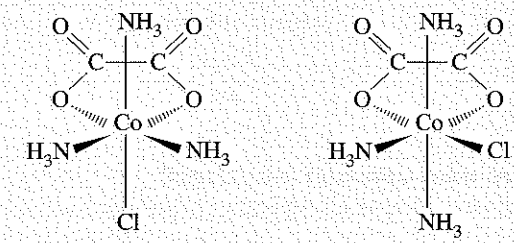
Önce oks ligantı yerleştirilince geriye iki olasılık kalmaktadır. (1) Üç NH_3 molekülü sekizyüzlünün aynı yüzeyindedir (*fac* izomer) ya da (2) sekizyüzlünün düzleminin çevresindedir (*mer* izomer).

(devam ediyor)



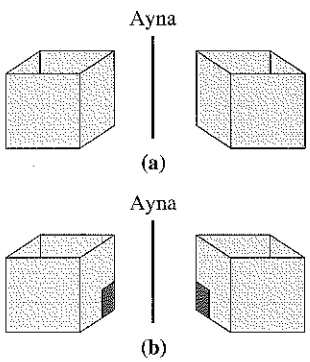
Değerlendirme

Bu stereoizomerler koyu kama ve noktalı kama gösterimlerle de çizilebilir.



ALIŞTIRMA A: $[Co^{3+}(oks)(NH_3)_2Cl_2]^-$ kompleksinin geometrik izomerlerini çiziniz.

ALIŞTIRMA B: $[MoCl_2(C_5H_5N)_2(CO)_2]^+$ kompleksinin geometrik izomerlerini çiziniz.



▲ ŞEKİL 24-10
Üstüste çakışan ve çakışmayan nesneler (üstü açık kubik kutu)
(a) Kutuyu ayna görüntüsünden farklı yönlerden yerleştirebilirsiniz. Kutu ve ayna görüntüsü üstüste çakışır. **(b)** Kutuyu nasıl hareket ettirirseniz ettirin kutunun dışına yapıştırılan etiket aynı konumda görüntülenemeyecektir. Kutu ve ayna görüntüsü üstüste çakışmaz.

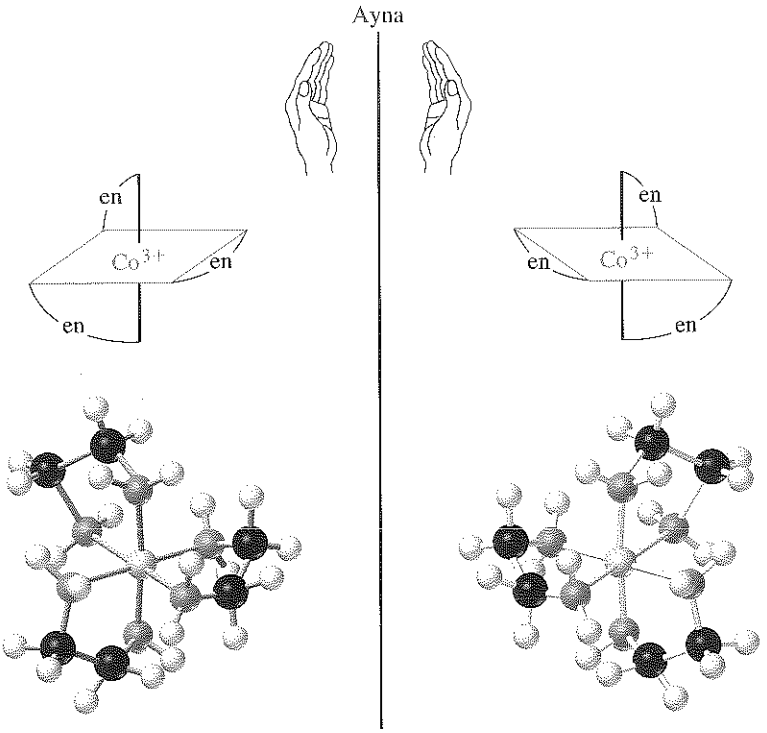
Optik İzomeri

Optik izomeriyi kavrayabilmek için bir nesne ile onun ayna görüntüsü arasındaki ilişkiyi anlamak gerekmektedir. Nesnenin sağındaki özellikler ayna görüntüsünde solda, soldaki özellikler ise sağda çıkar. Sol elin görüntüsü sağ eli verir. Kimi nesneler döndürülerek ayna görüntüleriyle *çakıştırılabilir*. Fakat kimileri ayna görüntüleriyle *üstüste getirilemez*. İşaretsiz bir tenis topu ayna görüntüsüyle çakışır, fakat bir sol el ayna görüntüsüyle çakışmaz.

Örneğin, Şekil 24-7(a) daki üstü açık kubik kutuyu düşününüz. Doğal olarak, kutu değişik şekillerde ayna görüntüsüyle çakıştırılabilir. Şimdi kutunun bir köşesine bir etiket yapıştırdığımızı düşünelim. Bu durumda kutu ve ayna görüntüsü üst üste çakışmaz, bunlar birbirinden farklıdır (Şekil 24-7(b).

Şekil 24-8 de gösterilen $[Co(en)_3]^{3+}$ bir nesne ile onun ayna görüntüsü gibidir. Üstelik bu iki yapı, sağ ve sol el gibi, *üst üste çakışmaz*. Dolayısıyla bu iki yapı iki farklı kompleks iyona karşılık gelmektedir ve izomerdirler.

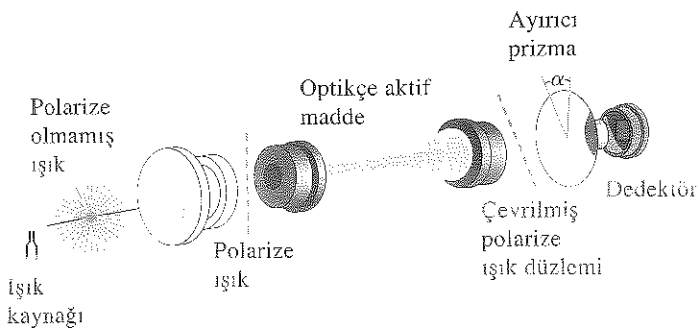
Ayna görüntüsüyle çakışmayan yapıların herbirine **enantiyomer** denir ve bunlar **kiral** olarak adlandırılırlar. Üstüste çakışan yapılar ise *kiral değildir*. Diğer izomer tipleri fiziksel ve kimyasal özellikleri yönünden dikkat çekecek ölçüde farklıdır. Oysa enantiyomerler bir kaç özel durum dı-



▲ ŞEKİL 24-8
Optik İzomerler
Görünen iki yapı, tıpkı sağ ve sol el gibi ayna görüntüleridir ve üstüste çakışmazlar.

◀ *Dekstro* ve *levo* önekleri Latince *dexter*, "sağ" ve *laevus*, "sol" sözcüklerinden türetilmiştir.

şında, aynı özellikleri içerir. Bu istisnalar molekül düzeyinde doğrudan kirallık ya da "el benzerliği"ile ilişkilidir. *Optikce aktiflik* olarak tanımlanan bu özellik Şekil 24-9 da görülmektedir.



▲ ŞEKİL 24-9
Optikçe aktiflik
Herhangi bir ışık kaynağından gelen elektromanyetik dalgalar bütün düzlemlerde titreşir; polarlanmamıştır. Elektromanyetik ışıma bir polarizörden geçirilirse polarizör, belirli bir düzlemin dışında kalan bütün ışımaları perdeler. Polarize ışık optikçe aktif bir maddeden geçince, ışık düzlemi değişikliğe uğrar. Polarizasyon düzlemindeki değişiklik, dönme açısı, ikinci polarizör yardımıyla belirlenir.

◀ Polarize ışık düzleminin dönmesi fiziksel bir özelliktir. Kimyasal aktivite veya aktivite eksikliği fiziksel özellik değildir. Bununla birlikte hem fiziksel hem de kimyasal özellik asimetri merkezinin varlığına bağlıdır.

▶ Kirallik, örneğin bir kutuda bulunan aynı boyuttaki 90 adet sağ eldiven ve 10 adet sol eldivenden, maksimum sayıda eldiven çifti oluşturmaktır.

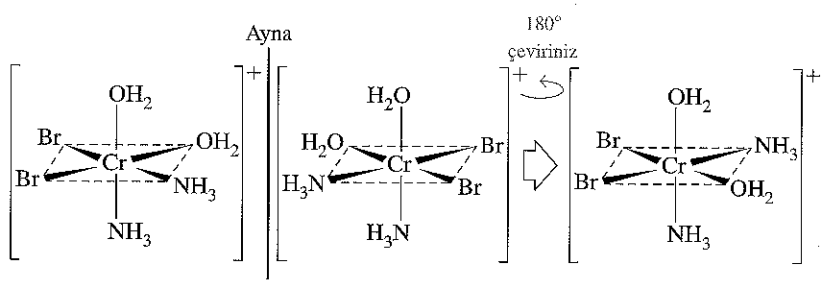
Polarize ışık ışınlarıyla bir enantiyomerin elektronları arasındaki etkileşim polarize ışık düzlemini çevirir. Polarize ışık düzlemini sağa (saat yönüne) çeviren enantiyomere *dekstrorotatori* (+ ya da *d* ile gösterilir) denir. Diğer enantiyomer polerize ışık düzlemini aynı ölçüde, fakat sola çevirir ve buna da *levorotatori* denir (– ya da *l*). Polarize ışık düzlemini döndürme eğiliminde olan böyle izomerlere *optikce aktif* denir ve bunlar **optik izomerlerdir.**

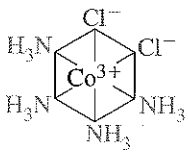
Optikçe aktif bir kompleks sentezlendiğinde, tıpkı Şekil 24-8 deki iki $[Co(en)_3]^{3+}$ izomerleri gibi, her iki optik izomerin (enantiyomerler) bir karışımı ele geçer. Bir izomerin optik çevirmesi diğeri tarafından yok edilir. *Rasemik karışım* adı verilen bu karışım polarize ışık düzlemini çevirmez. Bir rasemik karışımdaki *d* ve *l* izomerlerini ayırma işlemine *yarılma* ya da *ayırma* denir. Yarılma, kirallikten etkilenen bir kimyasal tepkime aracılığı ile yani her bir enantiyomerin farklı davranış gösterdiği bir tepkime ile gerçekleştirilebilir. Bir enzimin aktifliği ya da bir mikroorganizmanın bir tepkimeyi sürdürme yeteneği gibi çoğu yaşamsal olaylar kiralliğe bağlıdır (Bölüm 26, 27 ve 28 de kirallik konusunu tekrar tartışacağız).

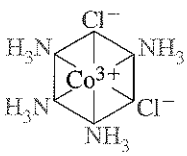
24-2 MERAK EDİYORSANIZ...

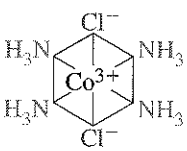
Ayna görüntüsünün bir moleküle çakışıp çakışmadığını nasıl söyleyebiliriz?

$[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2Br_2]^+$kompleksinin beş izomeri vardır: birisi aşağıda ayna görüntüsüyle birlikte verilmiştir. Ayna görüntüsünün aslıyla çakışıp çakışmadığını anlamak için dikey (H_2O—Cr—NH_3) eksen etrafında 180° döndürünüz, öyle ki iki Br^- ligantı aslı ile aynı olsun. Göründüğü gibi NH_3 ve H_2O ligantları iki Br^- ligantı ile aynı düzlemdedir, fakat ilk konuma göre ters yerdedir. Dolayısıyla molekül ve ayna görüntüsü çakışmaz, molekül optikçe aktiftir.









▲ ŞEKİL 24-10
$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ kompleksinin kuramsal yapıları
Eğer kompleks iyon bu altıgen yapıda olsaydı üç farklı izomeri olmalıydı. Oysa, gerçekte yalnız iki izomeri vardır–*cis* ve *trans*.

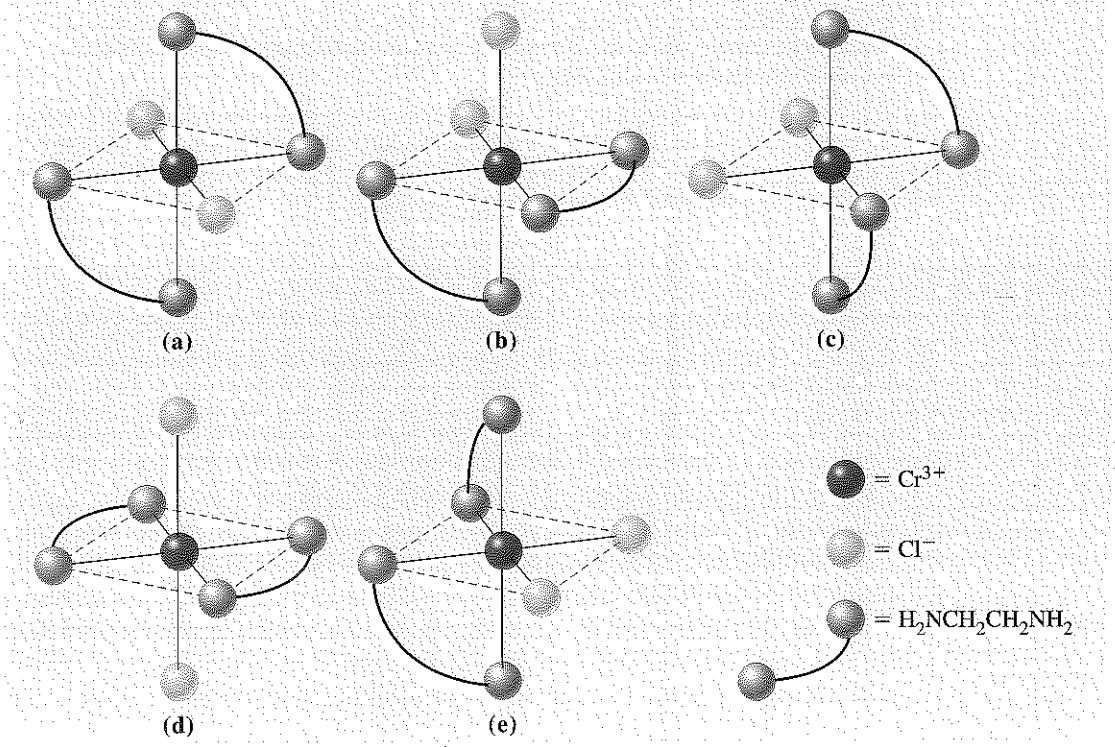
İzomeri ve Werner Kuramı

Werner koordinasyon kimyası kuramının geliştirilmesinde izomer çalışmalarının hayati bir rolü olmuştur. Werner, 6-koordinasyonlu komplekslerin düzgün sekizyüzlü olduklarını, fakat, başka olasılıkların da bulunduğunu belirtmiştir. Örneğin Şekil 24-10, $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ için benzenin yapısına benzeyen kuramsal bir altıgen yapıyı göstermektedir. Fakat, bu altıgen yapı *üç* izomerin varlığını gerektirir. Ancak, üçüncü izomer asla bulunamamıştır ve diğer iki izomer Şekil 24-6 da görülmektedir. Tris (etilendiamin) kobalt(III) deki optik izomerin (Şekil 24-8) keşfiyle ek kanıt ele geçmiş oldu. Bu izomer yapıyı ne heksagonal ne de diğer yapılar açıklayabilmiştir. Oysa, daha önce gördüğümüz gibi sekizyüzlü yapı bu duru-

mu açıklar. Werner, anorganik ligantlar içeren, optikçe aktif sekiz yüzlü bir kompleks hazırlayarak, tris(etilendiamin) kobalt (III) iyonunun optikçe aktifliğinin geometrik yapıdan değil karbon atomundan kaynaklandığını öne sürenlere yanıtını vermiş oldu.

24-5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki kompleks katyonlardan hangileri özdeş, hangileri geometrik izomer, hangileri enantiyomerdir?



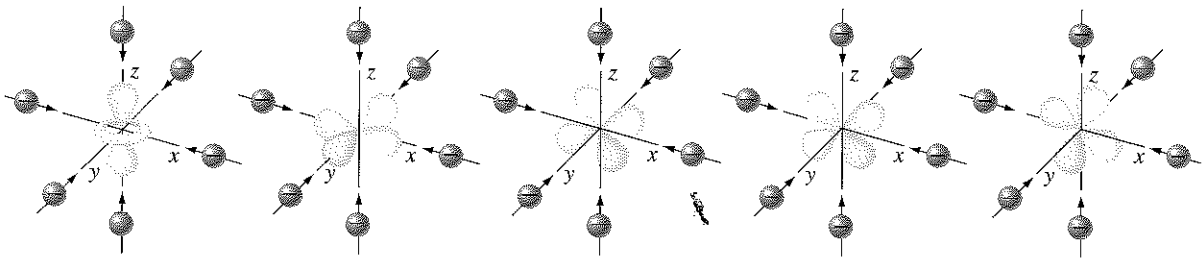
24-5 Kompleks İyonlarda Bağlanma: Kristal Alan Kuramı

Önceki bölümlerde başarıyla uygulanan kimyasal bağ kuramları kompleks iyonların renklerini ve manyetik özelliklerini açıklamaya yetmez. Geçiş metali iyonları bir kompleks yaparken kullanılan *d* orbitallerindeki elektronlar üzerinde odaklanmamız gerekir. Bu özellikleri tam olarak açıklayan kuram kristal alan kuramıdır.

Kristal alan kuramına göre bir kompleks iyondaki bağlanma, pozitif yüklü merkez atomla ligant elektronları arasındaki elektrostatik çekimler olarak düşünülür. Ayrıca, ligant elektronlarının kendi arasında ve ligand elektronları ile merkez iyon elektronları arasında da itmeler olur. Kristal alan kuramı ligant elektronları ile merkez iyonun *d* elektronları arasındaki itmeler üzerinde odaklanır.

◀ Metal-ligant arasındaki kısmi kovalentliği dikkate alan basit kristal alan kuramına *ligant alan kuramı* denir. Bu terim hem saf elektrostatik kristal alan kuramını hemde onun modifikasyonunu içerir.

Anımsanacağı gibi, daha önce Şekil 8-30 da gösterilen *d* orbitallerinin uzaydaki yönelişleri aynı değildir. Ancak bu beş orbitalin, izole atom veya iyondaki enerjileri aynıdır. Orbitallerin birisi, d_{z^2} orbitali *z* ekseni boyunca, $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ise *x* ve *y* eksenleri boyunca yönlenmiştir. Geriye kalan üç orbitalin lopçukları birbirine dik *x*, *y* ve *z* eksenlerinin açıortayı üzerindedir. Ligantların varlığında, ligant elektronları ve *d* elektronları arasında



(a) d_{z^2} (b) $d_{x^2-y^2}$ (c) d_{xy} (d) d_{xz} (e) d_{yz}

▲ ŞEKİL 24-11

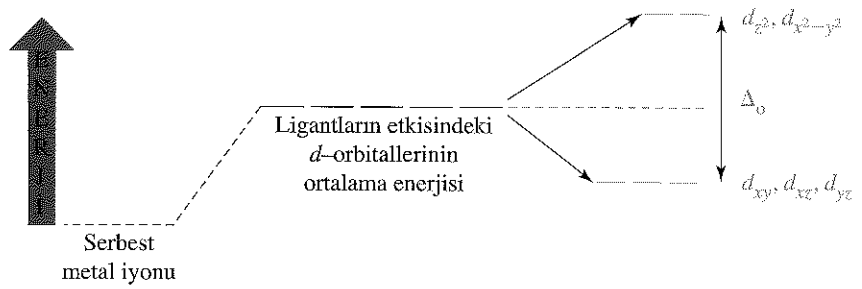
Sekizyüzlü yapıya sahip bir kompleks iyonu oluşturmak üzere bir metal iyonuna altı ligandın yaklaşması

Ligantlar (burada anyonlar) merkez metal iyonuna *x*, *y* ve *z* ekseni doğrultusunda yaklaşmaktadır. En büyük etkileşim d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleriyle olur ve onların enerjileri artar. Diğer *d* orbitalleriyle etkileşimler o denli büyük olmadığından, iki grup *d* orbitali arasında bir enerji farkı ortaya çıkar.

itme olduğundan, merkez metal iyonundaki bu *d*-orbitali enerji düzeyleri artar. Fakat biraz sonra göreceğimiz gibi, bu artış hepsi için aynı düzeyde değildir.

Şekil 24-11 altı anyonun (ligantlar) *x*, *y* ve *z* eksenleri doğrultusunda merkez metal iyonuna yaklaşmalarını göstermektedir. Bu yaklaşım doğrultusu, düzgün sekizyüzlü bir kompleks oluşumu ile sonuçlanır. Ligantlarla metal iyonunun d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbital elektronları arasındaki kafa-kafaya yaklaşma, enerji artışına neden olur (Şekil 24-11 a ve b). Bu iki orbitalin enerjileri ligant alanı etkisiyle metal iyonunun ortalama *d* orbital enerjisine göre artmıştır. d_{xy}, d_{xz} *ve* d_{yz} den oluşan diğer grubun enerjisi ise azalmıştır. *d* orbitallerinin iki grubu arasındaki bu enerji farkına ***kristal alan yarılması*** denir ve Δ_o ile gösterilir. Alt indis yarılmanın düzgün sekizyüzlü alanda olduğunu vurgulamaktadır (Şekil 24-12).

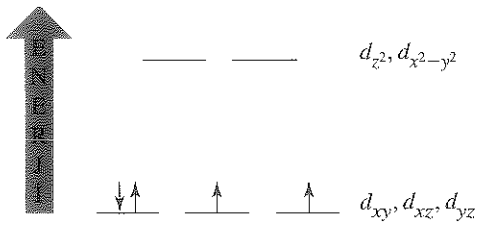
Kristal alan etkisinde, *d* orbitallerinin enerjilerindeki bu farklılaşma, *d orbitalinde 4–7* elektron içeren geçiş metali iyonlarının elektron dizilişleri üzerinde önemli sonuçlar doğurur. Örneğin, d^4 dizilişindeki Cr^{2+} iyonunu düşünelim. Önce dört adet *d* elektronunu düşük enerjili orbitallere yerleştirirsek ilk üç elektron Hund kuralına göre (s. 339) d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerine girer. Fakat dördüncü elektrona ne olur? Aufbau kuralı (s.340) bu elektronun d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerindeki tek elektrondan birisiyle eşleşeceğini gösterir.



▲ ŞEKİL 24-12

Düzgün sekizyüzlü bir kompleks iyonu oluşturmak için enerji düzeylerinin yarılması

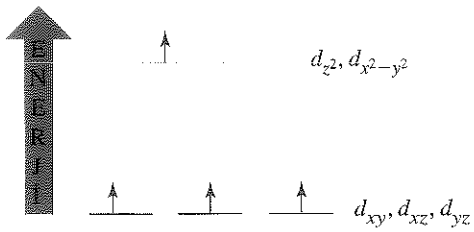
Serbest merkez iyondaki *d*- orbitallerinin enerji düzeyleri, ligant varlığında, şekilde görülen ortalama enerji düzeyine yükselir. Ancak, bu beş enerji düzeyi şekilde görünen iki gruba ayrılır.



UNUTMAYINIZ

$d^2_{xy}d^1_{xz}d^1_{yz}$, $d^1_{xy}d^2_{xz}d^1_{yz}$, $d^1_{xy}d^1_{xz}d^2_{yz}$ dizilişlerinin tümü aynı enerji düzeyindedir ve birbirinden ayırdedilemez. Dolayısıyla, soldaki eşleşmiş elektronlar düşük enerjili üç d orbitalinden herhangi birinde olabilir.

Dördüncü elektronun düşük düzeye yerleşmesi kompleks kararlılığını (düşük enerji) artırır. Ancak bu kararlılığın bir bölümü, bu orbitaldeki mevcut tek elektronun itmesine karşılık gelen ve **eşleşme enerjisi** (P) adı verilen enerji ile dengelenir. Buna göre bu elektronlar, eşleşme enerjisinden kurtulmak için, $d_{x^2-y^2}$ ya da d_{z^2} orbitallerinden birine yerleşebilir.



Dördüncü elektronun üst düzeye yerleştirilmesi enerji gerektirir ve düşük düzeye ilk üç elektronun yerleştirilmesi ile ekstra kararlılık karşılanmaktadır. Buradaki soru şudur: elektronlar için eşlenme mi veya eşlenmeme mi daha kararlı bir durum yaratır.

Dördüncü elektronun alt düzeye girerek eşleşmesi ya da üst düzeye girerek ilk üç elektronla aynı spinli olması Δ_o nın büyüklüğüne bağlıdır. Δ_o değeri eşleşme enerjisi P den büyükse dördüncü elektron düşük düzeydekilerden birisiyle eşleşerek daha büyük kararlılık kazanır. Δ_o değeri eşleşme enerjisinden küçükse, elektronların eşleşmemiş halde tutulmasıyla daha büyük kararlılık elde edilir. Bu nedenle, sekizyüzlü krom(II) komplekslerindeki eşleşmemiş elektronlar için iki olasılık vardır. İlkinde, $\Delta_o < P$ ise, bu durum maksimum sayıda eşleşmemiş elektrona karşılıktır ve **yüksek spinli** olarak adlandırılır. H_2O ve F^- gibi ligantlar küçük kristal alan yarılmasına neden olurlar ve yüksek spinli komplekslerle sonuçlanırlar. Böylesi ligantlara *zayıf alan ligantları* denir. Örneğin, $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ zayıf alan kompleksidir. İkinci tiplerde, $\Delta_o > P$ ise, eşleşmemiş iki elektron vardır; bu minumum sayıda eşleşmemiş elektrona karşılık gelir ve **düşük spinli** olarak adlandırılır. NH_3 ve CN^- gibi ligantlar büyük yarılmaya neden olur ve **düşük-spinli** komplekslerle sonuçlanırlar. Böylesi ligantlara *kuvvetli alan ligantları* denir. $[Cr(CN)_6]^{4-}$ bir kuvvetli alan kompleksidir.

◀ Kompleks iyonlar için bu iki olasılık vardır. Çünkü kristal alan yarılması ve eşleşme enerjileri küçüktür ve karşılaştırılabilecek düzeydedir. Atomlardaki elektron dizilişlerini düşündüğümüzde, enerji düzeyleri arasındaki fark eşleşme enerjisinden çok daha büyüktür.

Farklı ligantlar d enerji düzeylerini yarma eğilimlerine göre sıralanabilir. Bu sıraya **spektrokimyasal seri** denir.

Kuvvetli alan

(büyük Δ_o)

$CN^- > NO_2^- > en > py \approx NH_3 > EDTA^{4-} > SCN^- > H_2O >$

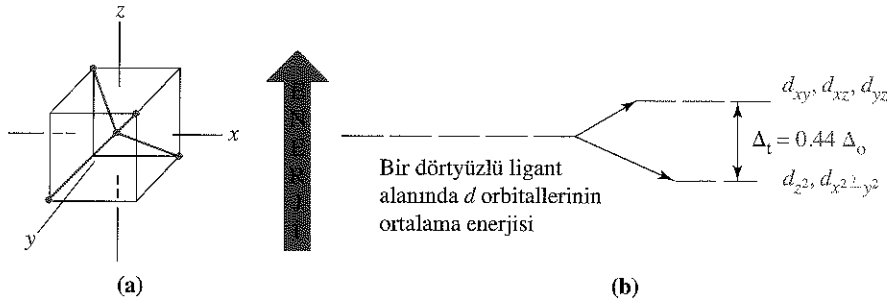
$ONO^- > ox^{2-} > OH^- > F^- > SCN^- > Cl^- > Br^- > I^-$

(küçük Δ_o)

Kırmızı renk donör atomunu gösterir

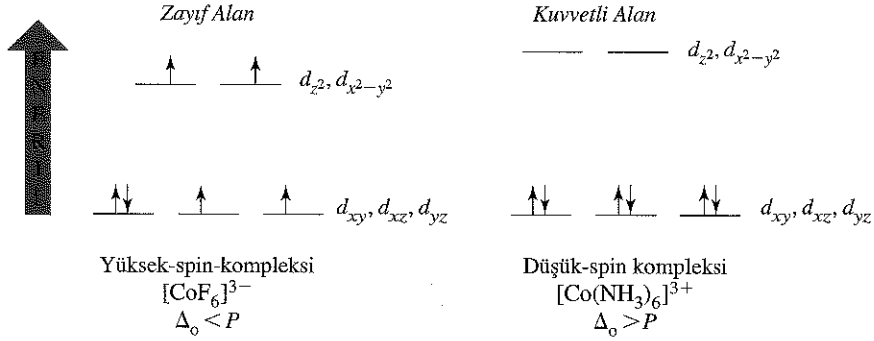
Zayıf alan

Özetlemek için iki Co(III) kompleksini, $[CoF_6]^{3-}$ ve $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ yı göz önüne alalım. F^- zayıf alan ligantı, oysa NH_3 kuvvetli alan ligantıdır. NH_3



▲ ŞEKİL 24-13
Bir dörtyüzlü kompleks iyonda kristal alan yarılması
(a) Dörtyüzlü komplekste metal iyonuna ligantın bağlanma konumları. **(b)** x, y ve z eksenleri doğrultusundaki d orbitallerinin etkileşimi, bu eksenler arasına yönelen orbitaller kadar büyük değildir (Şekil 24-11). Sonuçta sekizyüzlüdeki kristal alan yarılması burada tersine dönmüştür. Dörtyüzlü bir kompleksteki enerji yarılması Δ_t ile simgelendirilir.

e ilişkin kristal alan yarılması Co^{3+} ün eşleşme enerjisinden büyük olduğu için aşağıdaki durumlarla karşılaşırız:



Buraya değin yalnız sekizyüzlü kompleksleri dikkate aldık. Diğer geometrik yapıdaki komplekslerin oluşumunda ligantlar farklı yönlerden yaklaşırlar ve d enerji düzeylerinin yarılmasında farklılıklar oluştururlar. Şekil 24-13 dörtyüzlü komplekslere ilişkin yarılmayı gösterir. Aynı ligant ve metal iyonları ile aynı metal-ligant uzaklıklarına sahip iki farklı kompleksi karşılaştırdığımızda, en büyük d-düzeyi yarılmasını kare-düzlemde ve en küçük enerji yarılmasını dörtyüzlü komplekslerde görürüz.

24-3 MERAK EDİYORSANIZ...

Ortalama *d* orbitalleri enerjisine göre *d* orbitallerinin yarılması eşit ölçüde mi olur?

Yanıt, hayır. Çünkü toplam enerji sabit olmalı. Sekiz yüzlü alanda Zn^{2+} gibi bir d^{10} iyonunu dikkate alalım; $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerindeki dört elektrondan kaynaklanan kararsızlaştırma etkisi d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerindeki altı elektronun kararlaştırma etkisiyle dengelenmelidir. Bu da şunu gerektirir:

$(6 \times d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ orbitallerinin enerjisi) + $(4 \times d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ orbitallerinin enerjisi) = 0

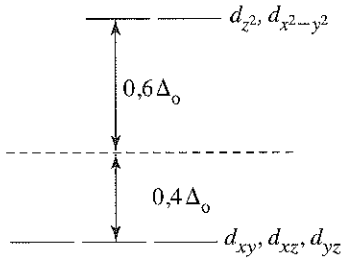
Başka bir deyişle, kazanılan enerji kaybedilen enerjiye eşittir. Ayrıca orbitaller arasındaki enerji farkı

($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} orbitallerinin enerjisi) – (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} orbitallerinin enerjisi) = Δ_o

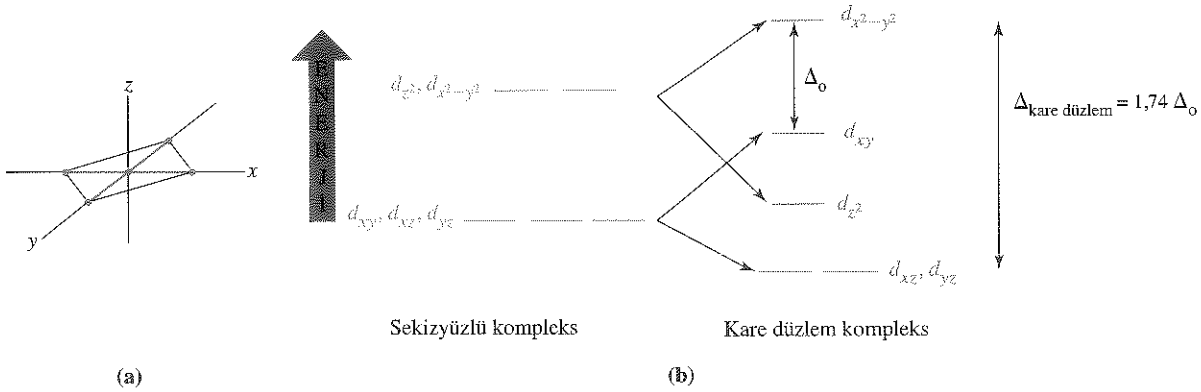
Bu iki bağıntının elde edilebilmesi için

$$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \text{ orbitallerinin enerjisi} = -0{,}4\Delta_o$$
$$d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \text{ orbitallerinin enerjisi} = +0{,}6\Delta_o$$

olmalıdır. Yarılma aşağıda görüldüğü gibidir:



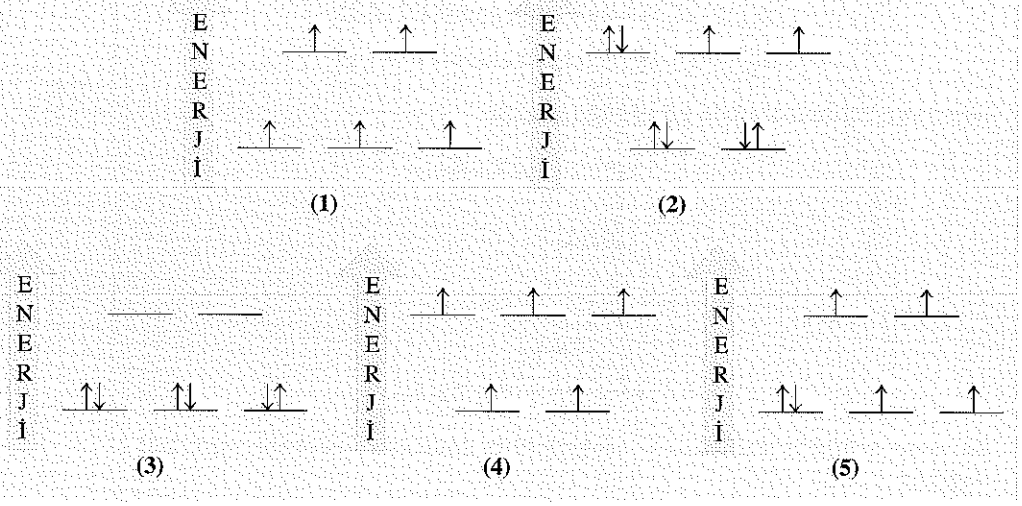
İki grup orbitalin yarılması *d* orbitallerinin ortalama enerjisine göre eşit değildir.



▲ ŞEKİL 24-14
Karedüzlem ve sekizyüzlü komplekslerde kristal alan yarılmasının karşılaştırılması
(a) Karedüzlem bir komplekste ligantların metal iyonuna bağlanma konumları. (b) Bir kare düzlem komplekste *d* enerji düzeyinin yarılması sekizyüzlü kompleksle ilişkilendirilebilir. Kare düzlem kompleksin *z* ekseni doğrultusunda ligant bulunmadığından, ligantlarla d_{z^2} elektronları arasındaki itme sekizyüzlü kompleksdekinden daha zayıftır. d_{z^2} enerji düzeyi sekizyüzlü kompleksdeki düzeyin çok altına inmiştir. Aynı şekilde d_{xz} ve d_{yz} orbital enerjileri sınırlı ölçüde azalmıştır. Buna karşın $d_{x^2-y^2}$ enerji düzeyi yükselmiştir. Çünkü *x* ve *y* eksenleri dört ligantın metal iyonuna yaklaşım doğrultusundadır. d_{xy} orbitalinin enerjisi de artmıştır. Çünkü bu orbital kare düzlem kompleksin ligant düzlemindendir. Kompleks düzlemine dik düzlemlerde yoğunlaşan d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjileri biraz azalmıştır. Kare düzlem birkomplekste d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ orbital enerjileri arasındaki fark sekizyüzlüdeki farka benzer. Çünkü, her iki komplekste bu orbitaller benzer ligant itmelerine uğramıştır. Kare düzlem bir komplekstekı *d* orbitalleri arasındaki maksimum enerji farkı $\Delta_{kd} = 1{,}74\Delta_o$ olur.

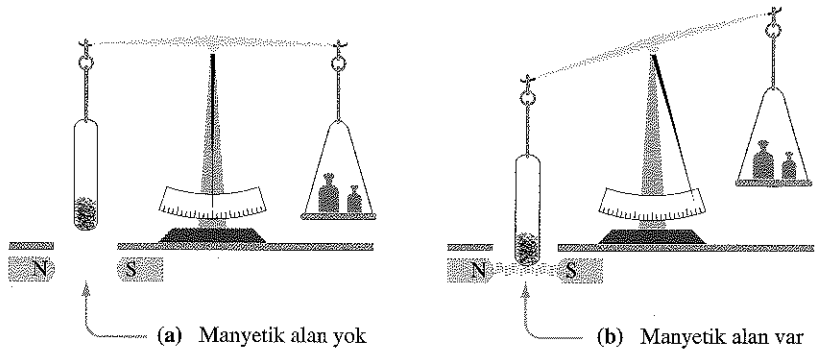
24.6 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki kristal alan yarılmalarından çıkarak (i) dörtyüzlü Mn^{2+} kompleksini, (ii) sekizyüzlü kuvvetli alan Co^{3+} kompleksini, (iii) sekizyüzlü zayıf alan Fe^{2+} kompleksini, (iv) dörtyüzlü Ni^{2+} kompleksini ve (v) sekizyüzlü kuvvetli alan Fe^{3+} komplekslerini belirleyiniz.



24-6 Koordinasyon Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri ve Kristal Alan Kuramı

Dioksijen molekülünün paramanyetikliği, Bölüm 10 da açıklanmıştı. Sıvı oksijenin kuvvetli mıknatıs kutuplarına çekilmesi bunun en çarpıcı örneğidir (Şekil 10-3, sayfa 401). Paramanyetikliğin aslı moleküldeki eşleşmemiş elektronların varlığından kaynaklanmaktadır. Geçiş metali koordinasyon bileşikleri değişik oranlarda paramanyetiklik sergiler ve kimi bileşikler diyamanyetik olabilirler. Paramanyetik bir madde manyetik alana çekilirken, diyamanyetik madde itilir. Manyetik özellikleri doğrudan ölçmenin bir yolu Şekil 24-15 ile açıklandığı gibi, o maddeyi manyetik alanda ve sonra alansız ortamda tartmaktır. Aslında maddenin sahip oldu-



▲ ŞEKİL 24-15
Paramanyetikliğin gösterilmesi
(a) Numune, manyetik alan uygulanmaksızın tartılır. **(b)** Alan oluşturulduğunda denge bozulur ve numunenin ağırlığı artar. Çünkü bu durumda örnek iki tür çekim kuvveti altındadır: yerçekimi kuvveti ve dış manyetik alanla eşlenmemiş elektronların etkileşim kuvvetleri

ğu manyetik özellik ne olursa olsun kütlesi aynıdır. Buna karşın, madde diyamanyetikse manyetik alanda hafifce itileceğindan, manyetik alanda daha *hafif* gelecektir. Madde paramanyetikse, manyetik alanda daha *ağır* gelecektir.

Manyetik alandaki bir maddenin ağırlığındaki artış eşleşmemiş elektron sayısına bağlıdır. Önceki kesimde gördüğümüz gibi, yüksek spinli d^n kompleksi düşük spinli d^n kompleksine göre daha çok eşleşmemiş elektrona sahiptir. Dolayısıyla, manyetik alanda bir kompleksin ağırlığını ölçmek o kompleksin düşük (ya da yüksek) spinli olduğunu belirlemeye yarar. Bir kompleksin manyetik özellikleri kristal alan yarılmasının büyüklüğüne bağlıdır. Kuvvetli alan ligantları düşük spinli, zayıf paramanyetik ya da diyamanyetik olma eğilimindedirler. Zayıf alan ligantları ise yüksek spinlidir ve kuvvetli paramanyetik özellikler sergilerler. Dolayısıyla, koordinasyon bileşiklerinin manyetik özelliklerinin ölçüm sonuçları, Örnek 24-4 ve 24-5 de verildiği gibi, kristal alan kuramıyla yorumlanabilir.

ÖRNEK 24-4 Spektrokimyasal Seriden Yararlanarak Manyetik Özelliklerin Belirlenmesi

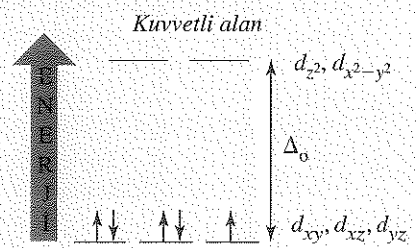
Sekizyüzlü $[Fe(CN)_6]^{3-}$ kompleksinde kaç tane eşleşmemiş elektron vardır?

Analiz

Spektrokimyasal serinin yüksek alanında yer alan ligantların düşük spinli olmasını bekleriz.

Çözüm

Fe atomunun elektron dizilişi $[Ar]3d^64s^2$ dir. Fe^{3+} iyonu $[Ar]3d^5$ dizilişine uyar. CN^- kuvvetli alan ligantıdır. Bu nedenle ligantın oluşturduğu d düzeyleri yarılması büyüktür. Dolayısıyla bütün elektronlar alt enerji düzeyinde bulunur ve eşleşmemiş tek bir elektron vardır.

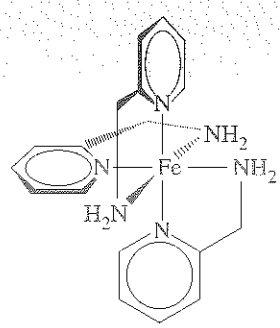


Düşük-spin kompleks
$[Fe(CN)_6]^{3-}$

$\Delta_o > P$

Değerlendirme

Spektrokimyasal serinin uçlarında bulunan ligantlar söz konusu ise, kompleksin yüksek veya düşük spinli olduğuna karar vermek kolaydır. Bazen kristal alan yarılma enerjisi P ye yakın olabilir. Böylesi durumlarda basınç veya sıcaklıktaki değişmeler düşük spinden yüksek spine geçişe neden olabilir. Bu tür değişikliklere **spin geçişi** denir. Örneğin tris(2-pikolilamin)demir(II) spin geçişi sergiler.



Tris(2-pikolilamin)demir(II)

ALIŞTIRMA A: Sekizyüzlü $[MnF_6]^{2-}$ kompleksinde kaç tane eşleşmemiş elektron vardır?

ALIŞTIRMA B: Dörtyüzlü $[CoCl_4]^{2-}$ kompleksinde kaç tane eşlenmemiş elektron bulunmasını beklersiniz? Sekiz yüzlü $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ deki ile aynımı, azmı ya da daha çokmu?

ÖRNEK 24-5 Kristal Alan Kuramını Kullanarak, Bir Kompleksin Manyetik Özelliklerinden Yapısının Belirlenmesi

$[Ni(CN_4)]^{2-}$ kompleks iyonunun diyamanyetik olduğu gözlenmiştir. Kristal alan kuramından yararlanarak bu kompleks iyonunun olası yapısını yazınız.

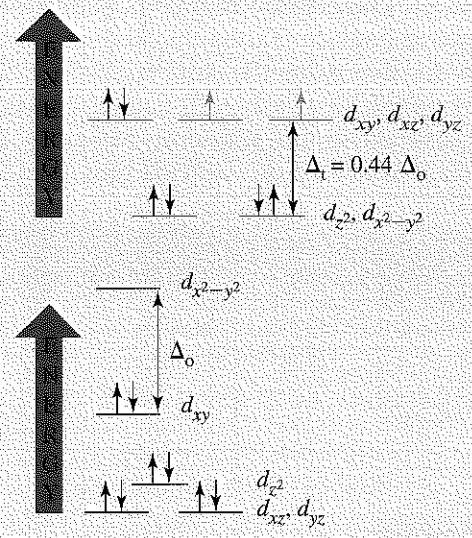
Analiz

Koordinasyon sayısı 4 (6 değil) olduğuna göre düzgün sekizyüzlü yapıyı dışlayabiliriz. Dörtyüzlü ve kare düzlem arasında bir seçim yapar ve her iki yapıdaki kristal alan yarılmalarını karşılaştırırız.

Çözüm

Ni ve Ni^{2+} nin elektron dağılımı sırasıyla $[Ar]3d^84s^2$ ve $[Ar]3d^8$ dir. Kompleks iyon diyamanyetik özellik gösterdiğine göre tüm $3d$ elekronları eşleşmiş olmalıdır. Yapı düzgün dörtyüzlü olsaydı $3d$ elektronları Şekil 24-13 deki gibi bir dağılım gösterirdi. Dört elektronu en alttaki iki düzeye yerleştirirdik. Geride kalan dört elektronu üst düzeydeki üç d orbitaline dağıtmak gerekirdi. Eşleşmemiş iki elektron içereceğinden, kompleks paramanyetik olurdu.

Dörtyüzlü yapı paramanyetik özellik sergileyeceğinden, diyamanyetik $[Ni(CN)_4]^{2-}$ kompleks iyonunun yapısı karedüzlem olmalıdır. Bunun mantıklı bir sonuç olduğunu karedüzlem komplekslere ilişkin kristal alan d-orbital enerji yarılmasına bakarak (Şekil 24-14) da söyleyebiliriz. Karedüzlem komplekste, önce alt düzeydeki üç orbital 6 elektronla dolar ve d_{xy} ile $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri arasındaki fark büyük olduğu için kalan iki elektron d_{xy} orbitaline zıt spinle yerleşir. Bu dağılım diyamanyetizma ile sonuçlanır. $[Ni(CN_4)]^{2-}$ nin olası yapısı karedüzlemdir.



Değerlendirme

Olası iki yapıdan birisini seçerken kompleksin manyetik özelliklerini bilmek zorundayız. $[NiCl_4]^{2-}$ paramanyetik ve dörtyüzlü olduğu halde, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ deki kuvvetli alan ligantları d- orbitallerindeki yarılmayı arttırdığı için karedüzlem geometriyi kararlı kılmaktadır. (VSPER kuramı dörtyüzlü geometrinin daha kararlı olduğunu öngörür).

ALIŞTIRMA A: $[Co(CN_4)]^{2-}$ kompleks iyon eşleşmemiş üç elektronuyla paramanyetiktir. Kristal alan kuramını kullanarak olası yapısını belirleyiniz.

ALIŞTIRMA B: $[Cu(NH_3)_4)]^{2+}$ nin diyamanyetik mi, yoksa paramanyetik mi olmasını beklersiniz? $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ yapısının dörtyüzlü ya da kare düzlem olduğunu belirlemede bu bilgiyi kullanabilir misiniz?

24-7 Renk ve Komplekslerin Renkleri

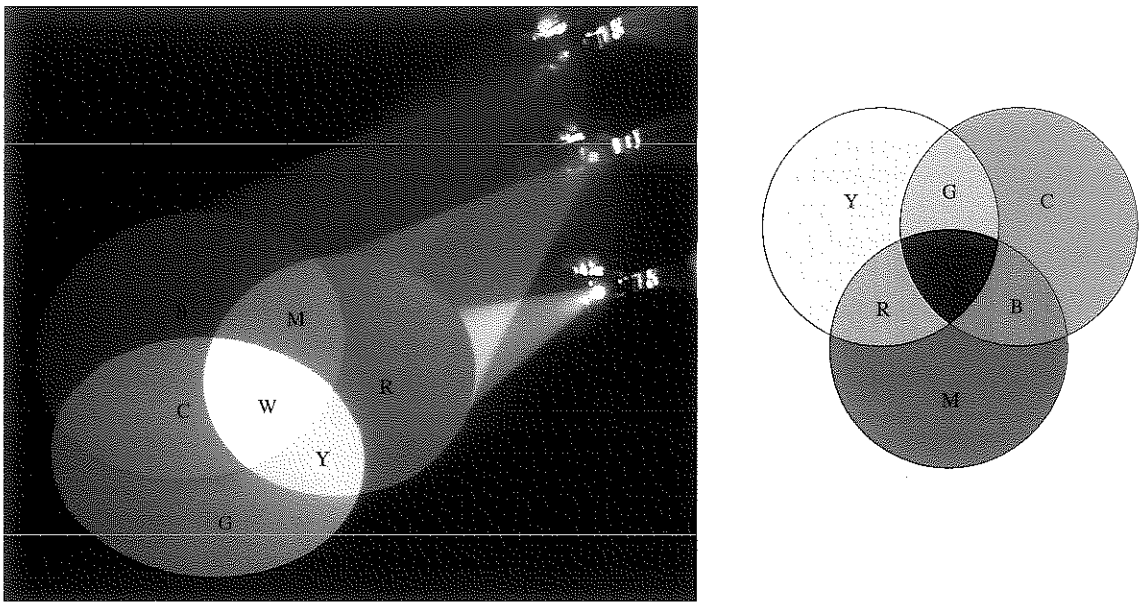
Rengin doğasını anlamamıza yardım etmesi için Şekil 24-16 da gösterilen renk karışımlarına ilişkin iki durumu inceleyelim. Şekil 24-16(a) *katılımcı karışımı* gösterir. Bu tür renk karışımı renkli projektor ışıkları üstüste çakıştığında gerçekleşir. Buna karşın Şekil 24-16(b) *dışlayıcı* karışımı gösterir. Böylesi renk karışımı, pigmentlerin ya da renkli çözeltilerin karıştırılmasıyla ortaya çıkar.

Birincil, İkincil ve Tamamlayıcı Renkler

▶ Katılımcı renk karışımları renkli monitörlerde ve televizyon ekranlarında kullanılır. Dışlayıcı renk karışımı bu kitaptaki bütün fotograflarda ve sanatsal eserlerde kullanılır.

Şekil 24-16(a) daki ışık ışınlarının katılımcı karışımı için, birleştirildiğinde beyaz renk (W) veren herhangi üç rengi **birincil renkler** olarak tanımlarız. Şekildeki seçimimiz *kırmızı* (R), *yeşil* (G) ve *mavi* (B) dir ve bunların toplamını R + G + B = W olarak gösterebiliriz. **İkincil renkler** iki birincil rengin karıştırılmasıyla oluşur, Şekil 24-16(a) da ikincil renkler *sarı* (Y = R + G), *siyan mavisi* (C = G + B) ve *morumsu kırmızıdır* (M = B + R).

Her ikincil renk birincil renklerden birisinin bir **tamamlayıcı rengidir**. Şekil 24-16(a) dan siyan mavisi (C) kırmızı (R) rengin; morumsu kırmı-



(a) Katılımcı renk karışımı (b) Dışlayıcı renk karışımı

▲ ŞEKİL 24-16
Renk karışımları
(a) Katılımcı renk karışımı (b) Dışlayıcı renk karışımı
(a) Kırmızı (R), yeşil (G) ve mavi (B) ışık ışınlarının katılımcı karışımı. İkincil renkler —sarı (Y), siyan mavisi (C) ve morumsu kırmızı (M)— iki birincil rengin kesiştiği bölgelerde meydana gelir. Üçünün karışımından ise beyaz renk (W) oluşur. **(b)** Morumsu kırmızı (M), sarı (Y) ve siyan mavisi (C) birincil renk pigmentlerinin dışlayıcı karışımı. Burada, iki birincil renk karıştırıldığında ikincil renkler —kırmızı (R), yeşil (G) ve mavi (B) meydana gelir. Bu üç birincil renklerin karışımı çok koyu kahveden siyaha bir renk oluşturur.

Bu kitapta ve bilgisayar sistemlerinin renkli yazıcılarında olduğu gibi dört renkli baskılarda morumsu kırmızı, sarı, siyan mavisi ve siyah renkli mürekkepler kullanılır. Kitaptaki fotoğraflarda ve çizimlerde bu temel renklerin çok küçük noktaları tek olarak ya da karışımlar halinde renkli görüntüler oluşturur. (Büyüteçle renkli noktaları ayrı ayrı görebilirsiniz.)

zı (M) yeşilin (G); sarı (Y) ise mavinin (B) tamamlayıcısıdır. Şekil 24-16(a), birincil bir renk ve onun tamamlayıcısı renk karıştığında sonucun beyaz (W) olacağını göstermektedir. Çünkü, örneğin, siyan mavisi (C) kendisi iki birincil rengin karışımıdır –yeşil ve mavi (C = G + B)– siyan mavisi ve kırmızının birleşimi (C + R) üç birincil rengin: G + B + R = W birleşimiyle aynıdır.

Dışlayıcı renk karışımında beyaz ışık bileşenlerinden bazı dalga boyları soğurma ile uzaklaşmaktadır. Yansıyan ışık (örneğin boyalı bir yüzey veya renkli dokuma) ya da süzülerek geçen ışık (camdan ya da bir çözeltiden görülen) bazı dalga boyu bileşenlerinden yoksundur. Yansıyan ya da süzülen ışık renklidir. Dışlayıcı renk karışımından (Şekil 24-16b) da birincil, ikincil ve tamamlayıcı renkleri tanımlayabiliriz. Bu kez *morumsu kırmızı* (M), *sarı* (Y) ve *siyan mavisi* (C) birincil ve *yeşil* (G), *mavi* (B) ve *kırmızı* (R) ikincil renkler olarak seçelim. Maddemiz bütün birincil renkleri soğurmuşsa, yansıyacak ya da süzülecek bir ışık kalmamış demektir. Bu durumda, madde siyah ya da hemen hemen siyah görünür. Madde bir rengi soğurursa, (birincil ya da ikincil), yansıyan ya da süzülen ışık tamamlayıcısıdır. Örneğin, morumsu kırmızı kazak bu renge sahiptir, çünkü içerdiği boya yeşil rengi kuvvetle soğurur ve yeşilin tamamlayıcısı morumsu kırmızı rengi yansıtır. Kırmızı gıda boyası çözeltisi bu renktedir, çünkü boya siyan mavisini soğurur ve kırmızıyı yansıtır.

tepkimesi izler. Bunun için

$$K_2 = \frac{[[Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}]}{[[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+}][NH_3]} = 2{,}1 \times 10^2 \qquad (24.6)$$

yazılır ve böylece devam edilir.

UNUTMAYINIZ

Denge sabitleri arasındaki çarpma ilişkisi, $\Delta G°$ değerlerinin toplanmasıyla eşdeğerdir. K_n yi hesaplamak için toplam $\Delta G°$ kullanıldığında

$\Delta G°$ (toplam) =

$$\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ + \cdots$$
$$= -RT \ln K_1 - RT \ln K_2 - RT \ln K_3 - \cdots$$
$$= -RT \ln(K_1 \times K_2 \times K_3 \cdots)$$
$$= -RT \ln \beta_n = -RT \ln K_{ol}$$

(24.4) eşitliğindeki K_1 değeri β_1 ile de gösterilir ve $[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+}$ kompleks iyonunun oluşum sabiti adını alır. $[Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ oluşumu (24.3) ve (24.5) eşitliklerinin *toplamı* ile gösterilir,

$$[Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + 2\,H_2O \qquad (24.7)$$

ve oluşum sabiti β_2 ile gösterilir. β_2 değeri (24.4) ve (24.6) eşitliklerinin *çarpımı* ile verilir.

$$\beta_2 = \frac{[[Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}]}{[[Zn(H_2O)_4]^{2+}][NH_3]^2} = K_1 \times K_2 = 8{,}2 \times 10^4 \qquad (24.8)$$

Serideki diğer iyon, $[Zn(H_2O)(NH_3)_3]^{2+}$, için $\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3$ dür. Sonuncu iyon $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, için $\beta_4 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4$ dür ve oluşum sabiti adını alan bu değerler, K_{ol} olarak Çizelge 18.2 de verilmiştir. Basamaklı oluşum sabitleri Çizelge 24.6 da görülmektedir.

(24.3) tepkimesine ilişkin K_1 sabitinin büyüklüğü Zn^{2+} nin NH_3 e karşı ilgisinin H_2O dan daha fazla olduğunu (daha kuvvetli Lewis bazı) göstermektedir. Sulu çözeltideki $NH_3(aq)$ moleküllerinin sayısı H_2O moleküllerinin sayısından az bile olsa, H_2O molekül ligantlarının yerine NH_3 geçebilir. Yerdeğiştirmelerde birbirini izleyen K değerlerinin düzgün şekilde küçülmesi istatistik kavramı ile açıklanabilir: Bir NH_3 molekülünün $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ deki bir H_2O molekülüyle yerdeğiştirme şansı, $[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+}$ dekinden daha büyüktür. Çünkü ikinci komplekste koordinasyon konumlarından birisi NH_3 ile kapatılmıştır. Basamaklı K değerlerinde düzensizlik varsa, bu durum yerdeğiştirme sırasında kompleks iyon yapısındaki değişiklikten kaynaklanır.

Yerdeğiştiren ligant çokdişli ise, diş sayısı kadar H_2O molekülü ayrılır. Örneğin, etilendiamin (en) molekülü, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ daki su moleküllerinin ikisini aynı anda, ve tamamını üç basamakta çıkarır. Birinci basamak

ÇİZELGE 24.6 Bazı Kompleks İyonların Basamaklı ve Toplam Oluşum (Kararlılık) Sabitleri

Metal[a] İyon	Ligant	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	β_n (or K_{ol})[b]
Ag^+	NH_3	$2{,}0 \times 10^3$	$7{,}9 \times 10^3$					$1{,}6 \times 10^7$
Zn^{2+}	NH_3	$3{,}9 \times 10^2$	$2{,}1 \times 10^2$	$1{,}0 \times 10^2$	$5{,}0 \times 10^1$			$4{,}1 \times 10^8$
Cu^{2+}	NH_3	$1{,}9 \times 10^4$	$3{,}9 \times 10^3$	$1{,}0 \times 10^3$	$1{,}5 \times 10^2$			$1{,}1 \times 10^{13}$
Ni^{2+}	NH_3	$6{,}3 \times 10^2$	$1{,}7 \times 10^2$	$5{,}4 \times 10^1$	$1{,}5 \times 10^1$	5,6	1,1	$5{,}3 \times 10^8$
Cu^{2+}	en	$5{,}2 \times 10^{10}$	$2{,}0 \times 10^9$					$1{,}0 \times 10^{20}$
Ni^{2+}	en	$3{,}3 \times 10^7$	$1{,}9 \times 10^6$	$1{,}8 \times 10^4$				$1{,}1 \times 10^{18}$
Ni^{2+}	EDTA	$4{,}2 \times 10^{18}$						$4{,}2 \times 10^{18}$

[a]Kimya kaynaklarındaki çizelgelerin çoğunda oluşum sabitleri logaritma olarak verilir, örneğin log K_1, log K_2.....ve log β_n.
[b]Çizelgedeki β_n basamak sayısına eşittir, örneğin, $[Ag(NH_3)_2]^{2+}$ için $\beta_2 = K_1 \times K_2$; $[Ni(en)]^{2+}$ için $\beta_3 = K_{ol} = K_1 \times K_2 \times K_3$ ve $[Ni(EDTA)]^{2-}$ için $\beta_1 = K_{ol} = K_1$ dir.

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + en \rightleftharpoons [Ni(en)(H_2O)_4]^{2+} + 2\,H_2O \qquad K_1(\beta_1) = 3{,}3 \times 10^7 \quad \textbf{(24.9)}$$

şeklindedir. Çizelge 24-6 dan çokdişli ligantların tekdişlilere göre daha büyük oluşum sabitleri içerdikleri görülmektedir. Örneğin, $[Ni(en)_3]^{2+}$ için K_{ol} (β_3) değeri $1{,}1 \times 10^{18}$ dir. Oysa $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ için K_{ol} (β_6) değeri $5{,}3 \times 10^8$ dir. Kompleks iyonların bu ek kararlılığı çokdişli ligantların kelat oluşturmalarıyla ilişkilidir ve **kelat etkisi** olarak bilinir. Bu etkiyi kelatlaşma sonucu entropideki artışla ilişkilendirebiliriz. NH_3 ile H_2O yerdeğiştirdiğinde entropi değişikliği küçüktür (24.3 eşitliğinin her iki tarafında iki tür vardır). Oysa bir etilendiamin molekülü *iki* H_2O molekülü ile yerdeğiştirir (24.9 eşitliğinin solunda iki, sağında üç tür vardır). Etilendiamin ile yerdeğiştirmeye ilişkin daha büyük pozitif ΔS° değeri ΔG° değerinin daha negatif olmasını sağlayacaktır. Buda, K nın daha büyük olması demektir.

24-7 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Sulu çözeltideki Cr(III) katyonu, etilendiamin ve $EDTA^{4-}$ ile 6-koordinasyonlu kompleksler oluşturur. Altı-koordinasyonlu Cr^{3+}(suda) iyonundaki su moleküllerinin hepsi yerdeğiştirmişse, hangi kompleks daha kararlı olur?

24-9 Kompleks İyonların Asit-Baz Tepkimeleri

Kompleks iyon oluşumunu Lewis asit-baz kavramıyla anlattık. Kompleks iyonlar Brønsted-Lowry tanımına uyan asit-baz özellikleri de gösterebilir. Başka bir deyişle proton verici ya da proton alıcı olarak davranabilirler. Şekil 24-19, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ün asit olarak davranışını göstermektedir. Heksaakuademir(III) iyonunda bulunan *ligant* su moleküllerinden bir proton, *çözücü* su molekülüne aktarılır. Böylece, H_2O ligantı OH^- ye dönüşür.

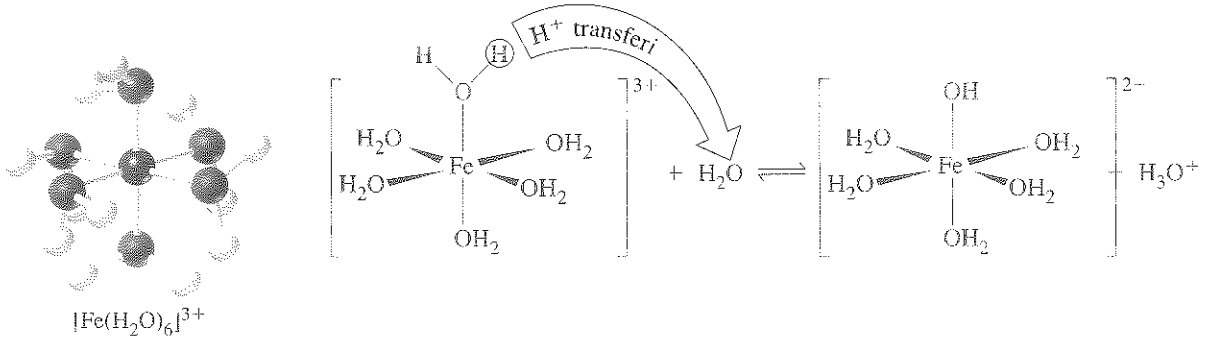
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [FeOH(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+ \qquad K_{a_1} = 9 \times 10^{-4} \quad \textbf{(24.10)}$$

İkinci iyonlaşma basamağı

$$[FeOH(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)_2(H_2O)_4]^{+} + H_3O^+ \qquad K_{a_2} = 5 \times 10^{-4} \quad \textbf{(24.11)}$$

şeklindedir.

Bu K_a değerlerinden, Fe^{3+}(suda) çözeltisinin asetik asitle ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$) karşılaştırılabilecek kadar asidik özellik sergilediği görülmektedir. İyonlaşmayı ($[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ nın hidrolizi) engelleyebilmek için HNO_3 ya da $HClO_4$ gibi bir asit ilavesiyle pH yi düşük tutmamız gerekir. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ iyonu menekşe renklidir. Fe^{3+}(suda) nün sulu çözeltileri ise hidrokso kompleks iyonlarının varlığı nedeniyle, genellikle sarıdır.



▲ ŞEKİL 24-19
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ün iyonlaşması

Sisplatinin antikanser aktivitesi $[Pt(NH_3)_2Cl(H_2O)]^+$nın bir hücredeki DNA molekülüne bağlanmasıyla ilişkilidir. (DNA yı ayrıntılı olarak 28. Bölümde inceleyeceğiz). $[Pt(NH_3)_2Cl(H_2O)]^+$ bir DNA molekülüne bağlandıktan sonra, DNA yapısal bozukluklara uğrar ve bu bozukluklar hücredeki proteinlerle onarılmazsa hücre ölümü gerçekleşir.

Görünen yapı benzerliklerine karşın $PtCl_2(NH_3)_2$ nin *cis* ve *trans* izomerlerinin çok farklı antikanser aktivite göstermesi şaşırtıcıdır. Genelde, *trans* izomer (transplatin) sisplatinden daha etkindir. Bu yüksek aktivite nedeniyle hedefe ulaşmadan transplatin çok sayıda yan tepkime verir. Dolayısıyla, transplatin kanserli hücreleri öldürmede daha az aktivite gösterir.

Sisplatindeki antikanser aktivitenin keşfi bir sınırtaşı niteliğindedir. Bugüne dek kemoterapi ilacı olabilecek platin-içerikli binlerce bileşik incelenmiştir. Platin-içerikli antikanser ilaçlarının dünya pazarlarındaki yıllık satış payı 2 milyar doları aşmaktadır.

Hidratlar

Bir bileşik kendi iyonlarını içeren sulu çözeltiden kristallendirildiğinde genellikle hidrat şeklinde elde edilir. 3. Bölümde açıklandığı gibi hidrat, her formülünde belirli sayıda su molekülü içeren bir bileşiktir. Bazen su molekülleri ligant olarak doğrudan metal iyonuna bağlıdır. Koordinasyon bileşiği $[Co(H_2O)_6](ClO_4)_2$, heksahidrat, $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, olarak gösterilebilir. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ daki H_2O moleküllerinden dördü bakıra, beşincisi ise hidrojen bağı ile SO_4^{2-} anyonuna bağlıdır. Hidrat oluşumunda başka bir olasılık su moleküllerinin bir anyon veya katyon yerine kristal katıdaki belirli konumlarda bulunmasıdır ($BaCl_2 \cdot H_2O$ örneği gibi). Buna *örgü suyu* denir. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ gibi şaplarda suyun bir kısmı iyona koordinedir. Kalan su molekülleri ise örgü suyudur.

Yükseltgenme Basamaklarının Kararlılıkları

Co(III) ün Co(II) ye indirgenmesi için standart elektrot potansiyeli

$$Co^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(suda) \quad E^\circ = +1{,}82\ V \text{ dur.}$$

Bu büyük pozitif değer $Co^{3+}(suda)$ nin kuvvetli bir yükseltgen olduğunu gösterir. Öyle ki, $Co^{3+}(suda)$ suyu $O_2(g)$ ye yükseltgeyebilecek güçtedir.

$$4\,Co^{3+}(suda) + 2\,H_2O(s) \longrightarrow 4\,Co^{2+}(suda) + 4\,H^+(suda) + O_2(g) \quad E^\circ_{hücre} = +0{,}59\ V \quad \textbf{(24.12)}$$

Buna karşın, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ bu bölümün en özellikli kompleks iyonudur. Kobalt +3 yükseltgenme basamağında olmakla birlikte, bu iyon sulu çözeltilerde kararlıdır. Co^{3+}derişimi yeterince düşükse (24.12) tepkimesi yürümez. Kompleks kararlılığı çok büyük olduğundan, $[Co^{3+}]$ derişimi çok düşüktür.

$$Co^{3+}(suda) + 6\,NH_3(suda) \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}(suda) \qquad \beta_6 = K_{ol} = 4{,}5 \times 10^{33}$$

Gerçekten serbest Co^{3+} derişimi o denli düşüktür ki

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}$$

yarı tepkimesine ilişkin E° sadece +0,10 V tur. Demek ki $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ oldukça kararlıdır ve $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ çok kolay şekilde Co(III) kompleksine yükseltgenmektedir.

NH_3 ün Co(III) komplekslerinde ve O^{2-} nin Mn(VII) komplekslerinde (örneğin MnO_4^-) yaptığı gibi, kuvvetli elektron-çifti vericiler başka yollarla ulaşılamayan yüsek yükseltgenme basamaklarını oldukça kararlı hale getirmektedir.

Fotoğrafçılık: Fotoğraf Filminin Tespiti

Siyah-beyaz fotoğraf filmi, modifiye selüloz gibi polimer şeridi üzerine emülsiyon halinde kaplanmış gümüş halojenür (özellikle AgBr) bulundurur. *Çekim* aşamasında filmin ışık almasına izin verilir ve çok ince AgBr(k) taneciklerinin bazıları fotonları soğurur. Bu foton Br^- iyonunu Br ye yükseltger ve Ag^+ iyonunu Ag ye indirger. Ag ve Br atomları AgBr(k) kristal örgüsü içerisinde "terk edilmiş" durumdadır ve sayıları soğurulan ışığın şiddetine bağlıdır: ışık ne denli parlaksa, o kadar Ag atomu vardır. Çekimde oluşan gerçek Ag atom sayısı çok olmadığından gözle görülemez. Bununla birlikte, Ag atomlarının dağılım deseni fotoğrafı çekilen nesnenin *gizli* görüntüsünü oluşturur. Görülebilir bir görüntü için film banyo edilir.

Banyo aşamasında çekimden geçen film, hidrokinon, $C_6H_4(OH)_2$, gibi yumuşak indirgen bir çözeltiye daldırılır. Yükseltgenme-indirgenme tepkimesi sırasında Ag^+ iyonları Ag ye indirgenir ve hidrokinon yükseltgenir. Banyo çözeltisinin görevi yalnız gizli görüntü Ag atomlarını kapsayan AgBr(k) taneciklerindeki Ag^+ iyonlarını Ag ye indirgemektir. Bunun sonucu olarak filmdeki Ag atomları sayısı artar ve gizli görüntü görünür hale geçer. Fotoğrafı çekilen nesnenin parlak bölgeleri fotoğrafik görüntüde karanlıklaşır. Bu aşamadaki film *negatif* fotoğraftır. Söz konusu negatif ışığa çıkarılamaz, çünkü ilk aşamada ışık almayan AgBr(k) taneciklerindeki Ag^+ iyonları Ag ye indirgenebilir; negatifin tespiti gerekir.

Tespit basamağı, negatifteki siyah metalik gümüşün film üzerinde kalmasını ve ışık almamış AgBr(k) nin uzaklaştırılmasını sağlar. En yaygın tespit edici sodyum tiyosülfatın (sodyum hiposülfit ya da hipo olarak da bilinir) sulu çözeltisidir. Çünkü, $[Ag(S_2O_3)]^{3-}$ kompleks iyonu büyük bir oluşum sabitine sahiptir, aşağıdaki tepkime tümüyle sağa kayar, AgBr(k) tümüyle çözünür.

$$AgBr(k) + 2\,S_2O_3^{2-}(suda) \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(suda) + Br^-(suda) \quad \textbf{(24.13)}$$

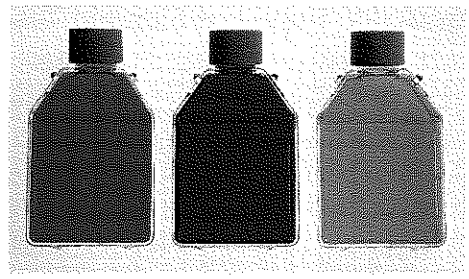
Tespit işleminden sonra negatif, *pozitif* görüntüyü oluşturmak amacı ile kullanılır. Bunun için fotoğraf kağıdı üzerine yerleştirilen negatif üzerine projektör ışığı tutulur. Negatifin koyu kısımları fotoğraf kağıdı üzerine çok az ışık geçirir ve fotoğraf kağıdı bir sonraki aşamada banyo edildiğinde ve tespit işi bitirildiğinde açık görünür. Sonuçta negatifin açık bölgeleri son resimde koyu görünecektir. Böylece son resimdeki açık ve koyu yerler fotoğrafı çekilen nesnedeki ile aynı olacaktır.

Nitel Analiz

Kesim 18-9 (sayfa 805) da katyonların nitel analizini tartışırken 1. grup çökeleklerinden [AgCl(k), $PbCl_2$(k), Hg_2Cl_2(k)] olan AgCl(k) katısının NH_3(suda) ile Ag^+(suda) arasındaki kompleks oluşum tepkimesinden yararlanılarak nasıl ayırılabildiğini görmüştük.

$$AgCl(k) + 2\,NH_3(suda) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(suda) + Cl^-(suda)$$

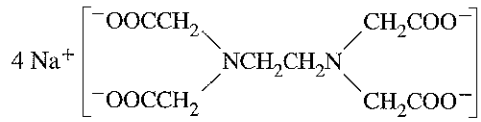
Nitel analiz şeması kompleks-iyon oluşumuna ilişkin başka örnekleri de kapsar. Örneğin 3. grup katyonlarına gelindiğinde Co^{2+} için özel bir test gerekir. SCN^- varlığında Co^{2+}, mavi renkli tiyosiyanato kompleks iyonunu, $[Co(SCN)_4]^{2-}$ oluşturur (Şekil 24-22a). Çözeltide, eser halde bile Fe^{3+} varsa Co^{2+} tayini için sorun yaratır. Çünkü, Fe^{3+}, SCN^- ile etkileşerek koyu, kan kırmızısı renkte $[Fe(H_2O)_5SCN]^{2+}$ kompleks iyonunu verir (Şekil 24-22b). Bu sorunu aşmak için Co^{2+} ve Fe^{3+} içeren çözeltiye aşırı F^- ilave edilir ve Fe^{3+}, çok kararlı ve açık sarı renkli $[FeF_6]^{3-}$ ye dönüşür. $[Co(SCN)_4]^{2-}$ ye göre çok kararsız olduğundan $[CoF_4]^{2-}$ oluşmaz. Sonuçta Fe^{3+} iyonu F^- ile komplekse alınıp maskelendiğinden Co^{2+} mavi-yeşil tiyosiyanato kompleks iyonu halinde belirlenir (Şekil 24-22c).



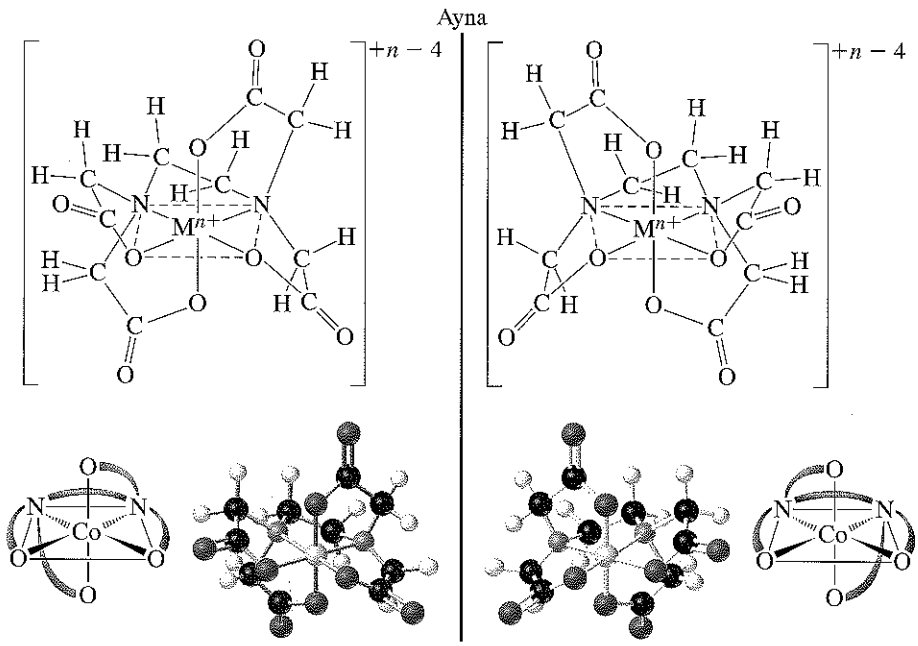
▶ ŞEKİL 24-22
Co^{2+} ve Fe^{3+} için nitel denemeler
(a) $[Co(SCN)_4]^{2-}$ kompleks iyonu.
(b) $[FeSCN(H_2O)_5]^{2+}$ kompleks iyonu.
(c) $[FeF_6]^{3-}$ ve $[Co(SCN)_4]^{2-}$ karışımı.

Metal İyonlarının Uzaklaştırılması

Metal iyonları istenmeyen tepkimelerin yürümesinde katalizör rolü oynar ya da üretilen maddenin özelliklerini değiştirir. Bu nedenle endüstriyel amaç için kullanılacak sulardaki safsızlıkların uzaklaştırılması gerekmektedir. Safsızlıklar, örneğin Cu^{2+}, genellikle eser miktardadır. Bir çökeleğe ilişkin $K_{çç}$ çok küçükse metal iyonun çöktürülmesi uygundur. Bu amaca uygun seçeneklerden ikincisi kelatlaştırma işlemidir. Böylece serbest katyon derişimi zarar verici tepkime için gerekli sınırın altına düşer. Buna katyonların *kıskaca alınması* denir. Metal iyonu M^{n+} ve altıdişli $EDTA^{4-}$ anyonu ile oluşan bir kompleks iyonun yapısı Şekil 24-23 de gösterilmiştir. Böylesi komplekslerin çok kararlı oluşu beş-üyeli beş halkanın varlığı ile açıklanabilir. *Etilendiamintetraasetik asit* (H_4EDTA) tuzları, genellikle sodyum tuzu halinde, çok yaygın kullanılan kelatlaştırıcılardandır.



Altı dişli $EDTA^{4-}$ anyonu ile bir metal iyonunun (M^{n+}) oluşturduğu kompleks iyonu Şekil 24–3'de verilmektedir. Bu tür komplekslerin kararlılığı beş üyeli kelat halkasının varlığına bağlanmaktadır.



▶ ŞEKİL 24-23
Bir metal-EDTA kompleksinin yapısı
M^{n+} ile belirtilen merkez metal iyonu (açık yeşil) Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} vb. gibi bir iyon olabilir. Ligant $EDTA^{4-}$ dir ve kompleksin net yükü $+n-4$ tür. Bir $[MEDTA]^{n-4}$ kompleksinin iki optik izomeri için yapısal formülleri ve top-çubuk modelleri yukarıda görülmektedir.

$EDTA^{4-}$ varlığında sert sudaki Ca^{2+}, Mg^{2+} ve Fe^{3+} iyonları kazantaşı oluşturamaz ya da çözünmeyen sabunlar halinde çökemez. $[Ca(EDTA)]^{2-}$, $[Mg(EDTA)]^{2-}$ ve $[Fe(EDTA)]^{-}$ nin oluşum sabitleri sırasıyla 4×10^{10}, $4{,}0 \times 10^{8}$ ve $1{,}7 \times 10^{24}$ dür, yani çok büyüktür. Bu nedenle, bu katyonlar kompleks iyonlar içinde kıskaca alınmıştır.

EDTA ile kelatlaştırma bazı metal zehirlenmelerine karşı da kullanılmaktadır. Kurşun zehirlenmesinden rahatsız olan bir kişi $[Ca(EDTA)]^{2-}$ aldığında aşağıdaki tepkime olur. $[Pb(EDTA)]^{2-}$ ($K_{ol} = 2 \times 10^{18}$) kompleksi $[Ca(EDTA)]^{2-}$ ($K_{ol} = 4 \times 10^{10}$) kompleksinden daha kararlı olduğundan yerdeğiştirme tepkimesi olur.

$$Pb^{2+} + [Ca(EDTA)]^{2-} \longrightarrow [Pb(EDTA)]^{2-} + Ca^{2+}$$

Kurşun kompleksi vucut tarafından atılır ve Ca^{2+} vucutta besleyici olarak kalır. Aynı yöntem radyoaktif izotopların, örneğin plutonyum zehirlenmesinde plutonyumun vücuttan uzaklaştırılması için kullanılabilir.

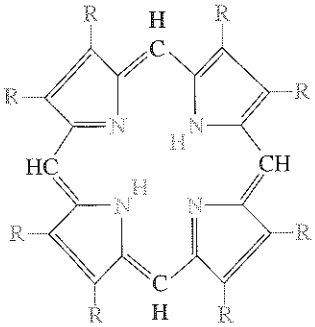


▲ EDTA içeren bazı ürünler.

Bazı bitki gübreleri, bitkinin metal iyonunu çözünür şekilde kullanabilmesi için EDTA' nın metal kelatlarını ($[Cu(EDTA)]^{2-}$ gibi) içerirler. Mayonez ve salata kremalarının bozulmasına yol açan metal iyonlarının derişimi EDTA ilavesiyle kelatlaşma sağlanarak düşürülür.

Biyolojik Uygulamalar: Porfirinler

Şekil 24-24 deki yapı hem bitki hem de hayvansal materyallerde bulunmaktadır. Eğer sekiz R grubu hepside H atomu ise moleküle *porfin* denir. Merkez N atomu (mavi renkli) üzerindeki iki hidrojen atomu çıkabilir ve metal iyonu dört N atomuna aynı anda koordine olabilir. Bu metal–porfin kompleksi *porfirin* adını alır. Porfin *dörtdişli* bir liganttır ve merkez metal iyonuyla kelat oluşturur. Merkez metal atomunun ve porfin halkasındaki R gruplarının değişiklik göstermesine göre spesifik porfirinler oluşmaktadır.



▲ ŞEKİL 24-24
Porfirinin yapısı

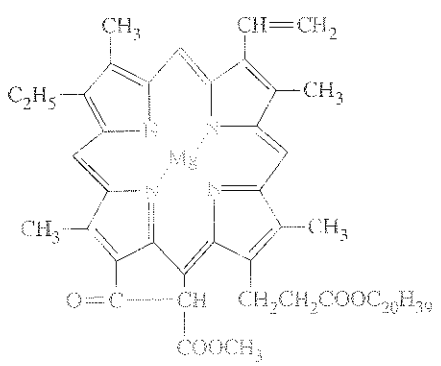
Fotosentez olayında, inorganik tuzlar, varlığında *klorofil* adı verilen katalizör ve gün ışığı ile, karbon dioksit ve su birleşerek karbonhidatları verirler.

$$n\,CO_2 + n\,H_2O \xrightarrow[\text{klorofil}]{\text{güneş ışığı}} \underset{\text{karbonhidratlar}}{(CH_2O)_n} + n\,O_2 \qquad (24.14)$$

Karbonhidratlar, bitkilerin yapı maddeleridir. Klorofil, güneş ışığını soğuran ve depolanan bu enerjiyi karbonhidratların kimyasal bağlarında depolanmaya yönlendiren yeşil bir pigmenttir. Bir tür klorofilin yapısı Şekil 24-25 de görülmektedir. Klorofil bir *porfirindir*, merkez metal iyonu Mg^{2+} dir.

Yeşil renk, morumsu kırmızı rengin tamamlayıcısıdır. Dolayısıyla klorofilin kırmızı ışığı (yaklaşık 670-680 nm) soğurması beklenmelidir. Bunun sonucu bitkiler kırmızı ışıkta diğer renklere göre daha hızlı büyümelidir. Örneğin (24.14) tepkimesinde $O_2(g)$ oluşumu kırmızı ışıkta en yüksek düzeydedir.

Hayat için en temel olan bir başka porfirinin (hemoglobin) yapısı Bölüm 28 de ele alınacaktır.



◀ ŞEKİL 24-25
Klorofil *a* nın yapısı

UNUTMAYINIZ

Mağnezyum geçiş metali değildir.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Pek çok değerli taşın parlak renklerinden geçiş metalleri sorumludur. Yakut ve zümrütün renklerinden sorumlu iyonların ve bu değerli taşların renklerini sonsuza kadar korumalarının sırları www.masteringchemistry internet sayfası Bölüm 24 "Focus On"da değerli taşların renkleri konusunda yer almaktadır.

Özet

24-1 Werner'in Koordinasyon Bileşikleri Kuramı Genel bakış—Geçiş elementleri arasında bir çok metal atomu ve iyon **ligantlarla** (elektron çifti sunucusu) kompleks oluşturmak üzere bağ yapma eğilimi gösterirler. Ligantlar merkez metal atomlarıyla koordine kovalent bağ verir. Ligantların metal atomu veya iyonuna verdiği elektron çifti sayısına **koordinasyon sayısı** denir. Bir veya daha çok kompleks oluşturan bileşiklere **koordinasyon bileşiği** denir.

24-2 Ligantlar—Merkez metal atomu veya iyonuna bir elektron çifti veren liganda **tekdişli ligant** denir. **İkidişli ligant** merkezi atom veya iyona iki elektron çiftiyle bağlanır (Şekil 24-3). **Çokdişli** ligantlar metal merkezine aynı anda iki veya daha çok konumdan bağlanır. Bu çoklu bağlanmış atomları içeren beş- veya altı-üyeli halkalı komplekslere **kelatlar** adı verilir. Çokdişli liganda **kelatlaştırıcı** da denir.

24-3 Adlandırma—Bir kompleksin adı, o komplekste kaç tane ve hangi tür ligant olduğunu, metal merkezinin yükseltgenme basamağını; kompleksin nötür, katyonik veya anyonik olduğunu açıklar.

24-4 İzomeri—Ligantların metal merkezine bağlandıkları konumlar her zaman özdeş değildir. Bu nedenle koordinasyon bileşiklerinde izomeri gözlenir. **Yapı izomerlerinde**, metal iyonuna bağlı ligant türleri ve bağlanan atom türleri farklıdır; bağlanma izomeri buna bir örnektir (Şekil 24-4). Ligantların farklı konumlara bağlanmasıyla ortaya çıkan **geometrik izomeride** farklı yapılar farklı özellikler gösterilir. Koordinasyon kompleksinde ikisi aynı diğeri farklı, iki tür ligant varsa ve aynı ligantlar karedüzlemin aynı tarafında veya sekizyüzlünün (Şekil 24-6) aynı köşelerinde yer almışsa bunlara *cis*-izomer (Şekil 24-5) denir. *Trans* izomerde (Şekil 24-4) bu iki ligant karşılıklı köşelerde yer alır (Şekil 24-5 ve 24-6). **Optik izomerler**, ayna görüntüleri üstüste çakışmayan özellikleriyle birbirinden ayırdedilir (Şekil 24-8). Ayna görüntüleri çakışmayan bu izomerlere **enantiyomer** denir ve bunlar **kiraldir**. Optik izomeri ve geometrik izomeri **stereoizomer** biçimleridirler. Başka bir deyişle, stereoizomeri üç-boyutlu uzayda metal çevresinde ligantların farklı şekilde yer almasıyla ortaya çıkar.

24-5 Kompleks İyonlarda Bağlanma: Kristal Alan Kuramı—**Kristal alan kuramı** kompleks iyonların tipik renklerini ve manyatik özelliklerini açıklamakta kullanılan kuramdır (Şekil 24-11). Bu kuram, merkez metal iyonundaki *d* orbitallerinin ligant elektronlarıyla etkileşmesi sonucu, *d* orbitallerindeki enerji yarılmasını açıklar (Şekil 24-12). Elektronların yüksek enerjili *d* orbitallerine girip girmeyeceği kristal alan yarılma enerjisinin (Δ) **eşleşme enerjisinden** (P) daha büyük olup olmamasına bağlıdır. $4 \leq n \leq 7$ koşuluna uyan d^n komplekslerinde $P > \Delta$ ise **düşük spinli**; $P < \Delta$ ise **yüksek spinli** kompleksler oluşur. Bir ligandın oluşturacağı *d*-düzeyi yarılmasının büyüklüğü ligantların spektrokimyasal seri olarak bilinen sıralama ile öngörülebilir.

24-6 Koordinasyon Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri ve Kristal Alan Kuramı—Koordinasyon bilşiklerinin manyetik özellikleri- (diyamanyetik ya da paramanyetik oluşları ve bunun derecesi) manyetik alanda ve alan dışındaki kütle tartımı farklarının ölçülmesiyle saptanabilir (Şekil 24-15).

24-7 Renk ve Komplekslerin Rengi—Komplekslerin sergilediği renkler (Şekil 24-18), kristal alanda düşük enerjili bir *d*-orbitali elektronunun yüksek enerjili *d*-orbitaline uyarılması için beyaz ışık bileşenlerinden bazılarının soğurulmasıyla ortaya çıkar. Yayılan ışık soğurulan dalgaboylarından arınmış olduğu için farklı renktedir. **Birincil, ikincil** ve **tamamlayıcı renk** ilişkisi görsel olarak Şekil 24-16 da verilmiştir.

24-8 Kompleks İyon Dengeleri—Bir koordinasyon kompleksinin oluşumu, akua kompleks iyondaki H_2O moleküllerinin diğer ligantlarla basamaklı şekilde yerdeğiştirerek dengeye ulaşması gibi düşünülebilir. Toplam oluşum sabiti K_{oi} u elde etmek için basamaklara ilişkin sabitler bir araya getirilebilir. Kelatlaştırıcının su moleküllerinin yerini tutmasıyla entropi de değişeceğinden bir kelatlaştırıcı, metal iyonuna bağlandığında kararlılık artar. Bu kararlılık artışına **kelat etkisi** denir.

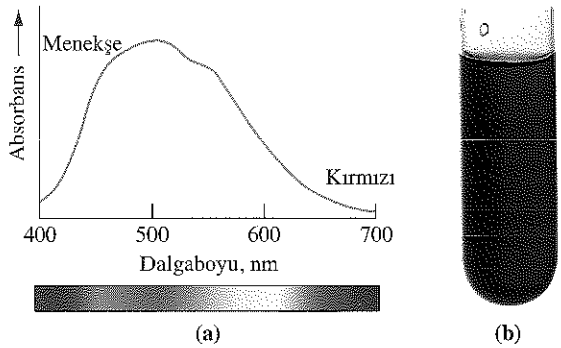
24-9 Kompleks İyonların Asit-Baz Tepkimeleri—Ligant rolündeki su moleküllerinin iyon verme eğilimleri, kimi akua komplekslerin asidik özellik sergilemesine neden olur. Bu olay amfoterliği açıklamaya yardım eder.

24-10 Bazı Kinetik Olgular—Kompleks bir iyonun koordinasyon küresindeki ligantların çözeltideki değişim hızı, komplekslerin özelliğini belirlemede önemlidir. **Tepkin** (Labil) bir komplekste değişim hızlıdır ve **tembel** (inert) bir komplekste değişim yavaştır.

24-11 Koordinasyon Kimyasının Uygulamaları- Kompleks iyon oluşumu Co(III) gibi bazı yükseltgenme basamaklarını kararlı kılmak için kullanılabilir. Diğer bazı uygulamalar ise; nitel analiz için AgCl(k) katısının NH_3(suda) ile çözünmesi, fotoğrafçılıkta AgBr(k) nın $Na_2S_2O_3$(suda) ile çözünürleştirilmesi ve bazı iyonların EDTA ile komplekse alınarak tutulmasıdır.

Pekiştirici Örnek

Bir çözeltiden ışık geçtiği zaman soğurulan monokromatik (tek renkli) ışık miktarı *soğurum (absorbans)* adını alır. *Soğurma spektrumu* dalga boyuna karşı soğurumu gösteren bir grafiktir. Yüksek soğurum, çözeltiye giren ışığın büyük ölçüde soğurulduğunu belirtir. Düşük soğurum, ışığın büyük ölçüde geçirildiğini gösterir. Şekil 24-26a da $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(suda) için soğurma spektrumu grafiği çizilmiştir.



◀ ŞEKİL 24-26
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(suda) rengi
(a) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(suda) soğurma spektrumu.
(b) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(suda) içeren bir çözelti.

(a) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksinin en kuvvetli soğurduğu rengi ve çözeltinin rengini açıklayınız. **(b)** Soğurma pikinden sorumlu elektron geçişini açıklayınız ve bu soğurmayla ilişkili enerjiyi hesaplayınız.

Analiz

Şekil 24-26(a) da görülen spektrumda en yüksek soğurma 500 nm dolayında meydana gelmektedir. Soğurulan ışığın rengini belirleyebilmek için Şekil 8-3 deki elektromanyetik spektrumu kullanmamız gerekir. Kompleks merkez iyonu Ti^{3+} ün elektron dizilişi [Ar] $3d^1$ dir. Temel haldeyken bu $3d$ elektronu, sekizyüzlü kompleks iyonun d-orbital yarılmasında (Şekil 24-12), alttaki aynı enerjili üç d-orbitalinden birisinde bulunur.

Çözüm

(a) Şekil 8-3 deki elektromanyetik spektrum soğurulan ışığın koyu yeşil olduğunu gösterir. Şekil 24-16b deki dışlayıcı renk karışımı, yeşilin tamamlayıcı renginin morumsu kırmızı olduğunu gösterir. Dolayısıyla yansıyan ışığın rengi (ve çözeltinin gözlenen rengi) kırmızı ve mavi karışımıdır.

(b) Araştırdığımız enerjiye karşılık gelen elektromanyetik ışıma 500 nm de soğurulmaktadır. Önce bu ışımanın, $c = \nu \times \lambda$ dan frekansını hesaplayalım,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{500 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 6{,}00 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

Sonra, E yi bulmak için Planck eşitliğini kullanalım: E

$$E = h\nu = (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s}) \times (6{,}00 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}) = 3{,}98 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Bu, tek bir fotona karşılık gelen enerjidir. Mol başına düşen enerjiyi hesaplamak istiyorsak:

$$E = (3{,}98 \times 10^{-19}\ \text{J foton}^{-1}) \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{foton mol}^{-1}) \times \frac{1\ \text{kJ}}{1000\ \text{J}}$$

$$= 240\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Değerlendirme

Dışlayıcı renk karışımı fikrini kullanarak, kompleks katyonun beyaz ışıktan soğurduğu dalgaboyundan emin olduk. Şekil 24-26a'daki bant genişliği metal oksijen bağlarının titreşiminden ileri gelir. Soğurma eğrisi maksimumunu kullanarak soğurulan fotonun en olası enerjisini hesaplamış olduk.

ALIŞTIRMA A: $Co(en)_2(NO_2)_2Cl$ bileşiği değişik izomerler halinde sentez edilmiştir. Bunlardan birisi $AgNO_3$ ile ya da *en* ile tepkime vermez ve optikçe inaktiftir. İkincisi $AgNO_3$ ile beyaz bir çökelek oluşturur, fakat *en* ile etkileşmez ve optikçe inaktiftir. Üçüncü izomer optikçe aktiftir, hem $AgNO_3$ ile hem de *en* ile tepkime verir. Kobaltın koordinasyon sayısının 6 olduğunu düşünerek her üç izomerin açık yapısını çiziniz ve adlandırınız.

ALIŞTIRMA B: Bir bileşik analiz edilmiş ve % 46,2 Pt, % 33,6 Cl, % 16,6 N ve % 3,6 H içerdiği bulunmuştur. Bu bileşiğin 0,1 M sulu çözeltisinin donma noktası –0,74 °C' dir. Bu bileşiğin yapı formülü nedir? Bu bileşik için olası izomer yapılar nelerdir?

MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com adresinden, bu konudaki ilave çalışma sorularına ulaşabilirsiniz

Alıştırmalar

İzomeri Adlandırma

1. Aşağıdakilerin formüllerini ve adlarını yazınız.
   (a) merkez iyon olarak Cr^{3+}; ligant olarak iki NH_3 molekülü ve dört Cl^- içeren bir kompleks iyon
   (b) ligant olarak CN^- içeren 6-koordinasyonlu demir (III) kompleks iyonu
   (c) iki tip kompleks iyondan oluşan bir koordinasyon bileşiği: birincisi etilendiaminli (en) ve 6-koordinasyonlu Cr (III) kompleksi, diğeri ise CN^- içeren 4-koordinasyonlu Ni(II) kompleksi
2. Aşağıdaki komplekslerin herbirinde merkez metal iyonunun koordinasyon sayısı ve yükseltgenme basamağı nedir?
   (a) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ **(b)** $[AlF_6]^{3-}$
   (c) $[Cu(CN)_4]^{2-}$ **(d)** $[CrBr_2(NH_3)_4]^+$
   (e) $[Co(ox)_3]^{4-}$ **(f)** $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$
3. Aşağıdakiler için uygun adlar bulunuz.
   (a) $[Co(OH)(H_2O)_4(NH_3)]^{2+}$
   (b) $[Co(ONO)_3(NH_3)_3]$
   (c) $[Pt(H_2O)_4][PtCl_6]$
   (d) $[Fe(oks)_2(H_2O)_2]^-$
   (e) $Ag_2[HgI_4]$
4. Aşağıdakiler için uygun formüller yazınız.
   (a) potasyumheksasiyanatoferrat (II)
   (b) bis(etilendiamin)bakır (II) iyonu
   (c) pentaakuahidroksoaluminyum(III) klorür
   (d) aminklorobis(etilendiamin)krom(III) sülfat
   (e) tris(etilendiamin)demir(II) heksasiyanoferrat(III)

Kompleks İyonlarda Bağlanma ve Yapı

5. Aşağıdaki ligantların Lewis yapılarını çiziniz:
   (a) H_2O; **(b)** CH_3NH_2; **(c)** ONO^-; **(d)** SCN^-.
6. Aşağıdaki ligantların Lewis yapılarını çiziniz.
   (a) hidrokso; **(b)** sülfato; **(c)** okzalato; **(d)** tiyosiyanato-*N*-.
7. **(a)** $[PtCl_4]^{2-}$
   (b) *fac*-$[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]^{2+}$
   (c) $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$ için olası yapıları çiziniz.
8. Aşağıdaki kelat kompleksler için olası yapıları çiziniz.
   (a) $[Pt(oks)_2]^{2-}$
   (b) $[Cr(oks)_3]^{3-}$
   (c) $[Fe(EDTA)]^{2-}$
9. Her kompleksin adına karşılık gelen yapıları çiziniz.
   (a) pentaaminsülfatokrom(III) iyonu
   (b) tris(oksalato)kobaltat(III) iyonu
   (c) triamindikloronitrito-*N*-kobalt(III)
10. Herbirine karşılık gelen uygun adı yazınız.
    (a) pentaaminnitrito-*N*-kobalt(III) iyonu
    (b) etilendiaminditiyosiyanato-*S*-bakır(II)
    (c) heksaaquanikel(II) iyonu

İzomeri

11. Aşağıdaki genel yapılarda bulunan bir kompleks iyonda *cis* ve *trans* izomeri bekler misiniz? Açıklayınız.
    (a) dörtyüzlü
    (b) kare düzlem
    (c) doğrusal

12. Aşağıdaki sekizyüzlü komplekslerden hangilerinin *geometrik* izomeri göstermesini beklersiniz? Açıklayınız.
    (a) $[CrOH(NH_3)_5]^{2+}$
    (b) $[CrCl_2(H_2O)(NH_3)_3]^{+}$
    (c) $[CrCl_2(en)_2]^{+}$
    (d) $[CrCl_4(en)]^{-}$
    (e) $[Cr(en)_3]^{3+}$

13. A, B, C ve D dört farklı ligantsa,
    (a) Kare düzlem yapılı $[PtABCD]^{2+}$ kaç geometrik izomer verir?
    (b) Düzgün dört yüzlü $[ZnABCD]^{2+}$ optikçe aktif izomer verir mi?

14. $[Co(en)_3][Cr(ox)_3]$ ün üç koordinasyon izomerinin formülünü ve adını yazınız.

15. *cis*-diklorobis(etilendiamin)kobalt(III) iyonu için bir yapı çiziniz. Bu iyon optikçe aktif midir? *trans*-izomer kiral midir? Açıklayınız.

Kristal Alan Kuramı

17. Kristal alan kuramının pek çok geçiş metali bileşiğinin rengini nasıl açıkladığını anlatınız.

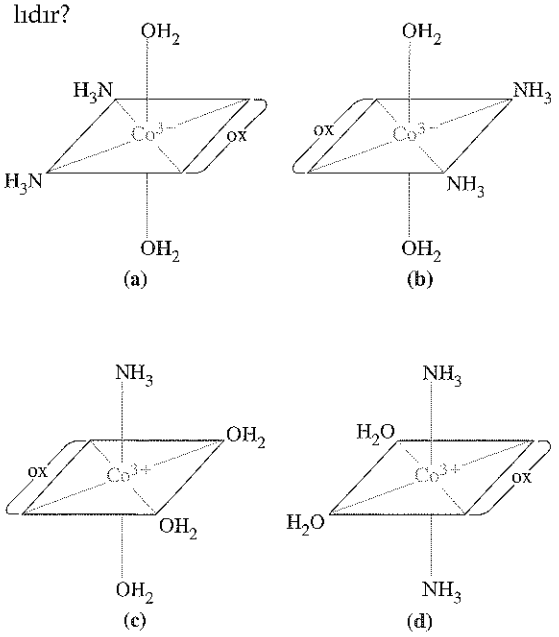
18. Geçiş metali siyano kompleksleri (örneğin, Fe^{2+} ve Cu^{2+}) genellikle sarı renklidir. Oysa akua kompleksleri yeşil ya da mavidir. Bu fark nereden kaynaklanmaktadır?

19. Co^{2+} iyonu sekizyüzlü bir kompleks vermek üzere kuvvetli alan ligantlarıyla bağlanırsa *tek* eşleşmemiş elektron içerir. Co^{2+} zayıf alan ligantlarıyla bağlanmışsa *üç* eşleşmemiş elektron içerir. Bu farkı nasıl açıklarsanız?

20. Bir önceki alıştırmada sözü edilen Co^{2+} iyonunun aksine, sekiz yüzlü kompleks oluşturmak üzere Ni^{2+} iyonuna hangi ligant bağlanırsa bağlansın, kompleks her zaman eşleşmemiş *iki* elektron içerir. Bu gözlemi açıklayınız.

21. **(a)** $[MoCl_6]^{3-}$ ve $[Co(en)_3]^{3+}$ komplekslerinden hangisi paramanyetik, hangisi diyamanyetiktir?

16. Dört kompleks iyonunun yapıları verilmektedir. Her birinde merkez iyon olarak Co^{3+} bulunur; ligantlar H_2O, NH_3 ve okzalat iyonu, $C_2O_4^{2-}$ dir. Bu kompleks iyonlardan, *varsa*, hangileri izomerdir (geometrik veya optik); *varsa*, hangileri özdeştir (aynı yapıda) ve hangileri bütünüyle farklıdır?



(b) $[CoCl_4]^{2-}$ kompleksinde kaç tane eşleşmemiş elektron vardır?

22. **(a)** kare düzlem $[Cu(py)_4]^{2+}$ kompleks iyonunun diyamanyetik mi yoksa paramanyetik mi olduğunu,
    (b) sekizyüzlü $[Mn(CN)_6]^{3-}$ ve dörtyüzlü $[FeCl_4]^{-}$ kompleks iyonlarından hangisinin daha çok eşleşmemiş elektron içerdiğini öngörünüz.

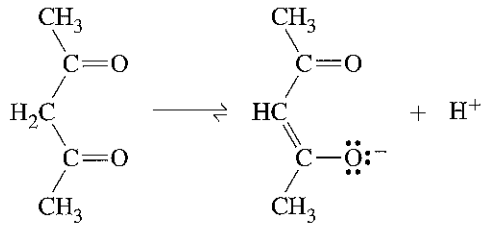
23. Örnek 24-5 de $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ye ilişkin dörtyüzlü ve kare düzlem yapıları arasındaki seçimimizi manyetik özelliklere bakarak yaptık. Acaba benzer yolla, manyetik özellikleri kullanarak Ni(II) amin komplekslerinden dörtyüzlü $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ile sekiz yüzlü $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ yi ayırt edebilir miyiz?

24. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ve $[Fe(CN)_6]^{4-}$ iyonlarının her ikisi de Fe(II) içerir. fakat $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ paramanyetik, oysa $[Fe(CN)_6]^{4-}$ diyamanyetiktir. Bu farkı açıklayınız.

Kompleks-İyon Dengeleri

25. Aşağıdaki gözlemleri açıklayan eşitlikleri yazınız.
    (a) $Mg(OH)_2(k)$ ve $Zn(OH)_2(k)$ karışımı NH_3(suda) ile etkileştiriliyor. $Zn(OH)_2(k)$ çözünüyor, fakat $Mg(OH)_2(k)$ geride kalıyor.
    (b) NaOH(suda) çözeltisi $CuSO_4$(suda) çözeltisine ilave edildiğinde açık mavi renkli bir çökelek oluşuyor. NH_3(suda) ilave edildiğinde ise, koyu mavi bir çözelti vermek üzere çökelek yeniden çözünüyor. Bu koyu mavi çözelti HNO_3(suda) ile asitlendirilince, renk açık maviye dönüyor.

26. Aşağıdaki gözlemleri açıklayan eşitlikler yazınız.
    (a) Bir miktar $CuCl_2(k)$ derişik HCl de çözündüğünde sarı bir çözelti oluşur. Çözeltiye kendi hacmi kadar su ilave edilerek seyreltiğinde yeşil bir renk oluşur. İlk hacminin on katına seyreltiğinde açık mavi bir renk kazanır.



acacH şeklinde kısaltılan enol $acac^-$ anyonu olarak iki dişli bir ligant gibi davranır. Aşağıdaki bileşiklerden hangileri optikçe aktiftir. $Co(acac)_3$; *trans*-$[Co(acac)_2(H_2O)_2]Cl_2$; *cis*-$[Co(acac)_2(H_2O)_2]Cl_2$.

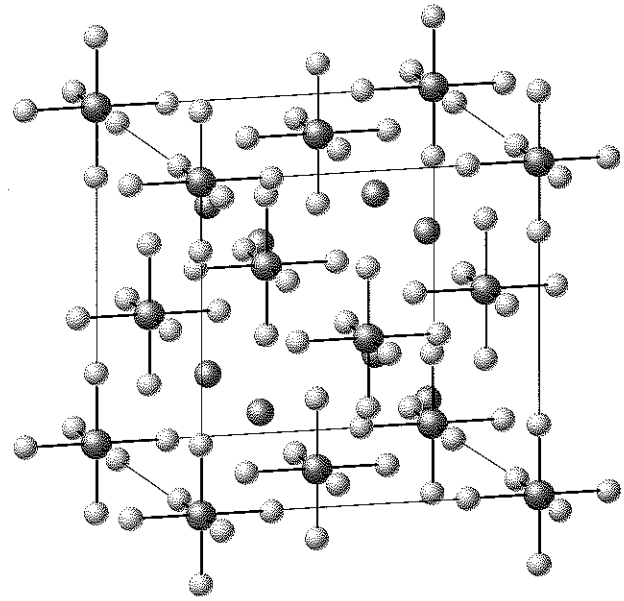
60. Kompleks oluşumunun yükseltgenme basamağını kararlı hale dönüştürebildiğini gördük. Asidik çözeltideki suyun Co^{3+}(suda) ile yükseltgenmesi, fakat $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ile yükseltgenmemesi bu olgunun önemli bir örneğidir. Aşağıdaki verileri kullanarak

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+}$$
$$E^\circ = 1{,}82\ V$$
$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 3\,en \longrightarrow [Co(en)_3]^{2+} + 6\,H_2O(s)$$
$$\log \beta_3 = 12{,}18$$
$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 3\,en \longrightarrow [Co(en)_3]^{3+} + 6\,H_2O(s)$$
$$\log \beta_3 = 47{,}30$$

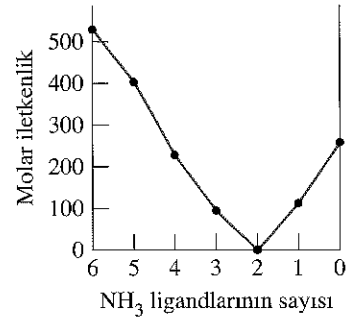
$[Co(en)_3]^{3+} + e^- \longrightarrow [co(en)_3]^{2+}$ tepkimesine ilişkin E^o değerini bulunuz. Suda $[Co(en)_3]^{3+}$ nın kararlı, Co^{3+}(suda) nın kararsız olduğunu gösteriniz.

61. Amino asit glisin ($NH_2CH_2CO_2H$, Hgly şeklinde kısaltılır) anyonu iki dişli bir ligant olarak bağlanır. $[Co(gly)_3]$ ün olası izomerlerini çiziniz ve adlandırınız. $[Co(gly)_2Cl(NH_3)]$ bileşiği için kaç izomer olasıdır? [*İpucu:* $NH_2CH_2CO_2^-$ glisinat anyonudur.]

62. Katı haldeki $K_2[PtCl_6]$ nın yapısı aşağıda görülmektedir. Kübik birim hücre tipini belirleyiniz ve iyonlarla boşlukların dolduruluş şekline göre yapıyı açıklayınız.

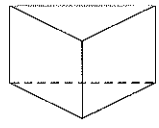


63. Yukarıdaki grafik kimi Pt(IV) komplekslerinin molar iletkenliğini gösterir. NH_3 molekülleri ve Cl^- iyonları bu komplekste ligantlardır. Pt(IV) ün koordinasyon sayısı 6; K^+ ve Cl^- yük dengesini sağlayan iyonlar olduğuna göre, grafikteki her noktaya karşılık gelen kompleksin açık formülünü yazınız. (Molar iletkenlik, sulu çözeltide 1 mol bileşik içeren çözeltinin tanımlanan koşullardaki elektriksel iletkenliğidir.)



Özellikli Sorular

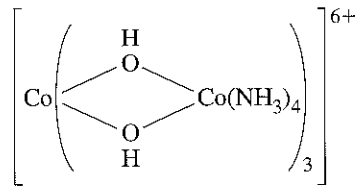
64. Werner sekizyüzlü yapıya seçenek olarak aşağıdaki üçgen pirizma yapıyı düşünmüştür.



(a) Kompleks iyon $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ için yukarıdaki yapının üç geometrik izomer gerektirdiğini gösteriniz.

(b) Bu yapının $[Co(en)_3]^{3+}$ için optik izomeri açıklayamayacağını gösteriniz.

65. Werner, düzgün sekizyüzlü komplekslerin optik izomeri sergileyebileceğini göstermiştir ve Werner'e göre bu, ligantların sekiz yüzlü düzenini doğrulamaktadır. Bununla birlikte Werneri eleştirenler, ligantları karbon atomu içerdiğinden, optikçe aktiflik kaynağının karbon olduğunun dışlanamayacağını ileri sürmüşlerdir. Werner köprü konumunda OH^- içeren aşağıdaki bileşiği hazırlamıştır.



Werner bu bileşiğin optik izomerlerini ayırarak kuramını doğrulamış ve eleştirenleri utandırmıştır. Co iyonlarının yükseltgenme basamağı nedir? Kompleks düşük spinliyse moleküldeki eşleşme-

miş elektron sayısı nedir? İki optik izomerin şeklini çiziniz.

66. Kitapta tartışılan kristal alan modeli ligantların sekiz yüzlü alanında *d* orbital enerji özdeşliğinin nasıl kaybolduğunu anlatır. Ortalama *d* orbitalleri enerjilerine göre d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin kararlı (daha düşük enerjili) ve $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerinin kararsızlaştığını gördük. 24-3 Merak Ediyorsanız kesiminde anlatıldığı gibi, kararlılık $-0{,}4\Delta_o$ ve kararsızlık $0{,}6\Delta_o$ dır. Kristal alan kararlılık enerjisi (KAKE) = [(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} orbitallerindeki elektron sayısı) × $(-0{,}4\Delta_o)$] + [($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} orbitallerindeki elektro sayısı) × $(0{,}6\Delta_o)$] olarak tanımlanır. Yandaki çizelge

$$M^{2+}(g) + 6\,H_2O(s) \longrightarrow [M(H_2O)_6]^{2+}(suda)$$

tepkimesine ilişkin hidratlaşma entalpilerini içermektedir.

(a) Metallerin atom numarasına karşı hidratlaşma enerjilerini grafiğe geçiriniz.

(b) Tüm heksaakua iyonların yüksek spinli sekiz yüzlü olduğunu varsayarak, hangi iyonlar için KAKE = 0 olduğunu belirtiniz.

(c) KAKE = 0 olan iyonlar arasından bir çizgi geçirilmişse bunun eğimi negatiftir. Bu bulguyu açıklayabilir misiniz?

+2 yüklü metal iyonu	Hidratlaşma enerjisi (kJ mol^{-1})
Ca	−2468
Sc	−2673
Ti	−2750
V	−2814
Cr	−2799
Mn	−2743
Fe	−2843
Co	−2904
Ni	−2986
Cu	−2989
Zn	−2939

(d) KAKE = 0 olmayan ligantların hidratlaşma ısıları, (c) çizilene göre daha negatiftir. Bunu nasıl açıklarsınız?

(e) Su moleküllerinin sekizyüzlü alanındaki Fe(II) iyonu için Δ_o değerini hesaplayınız.

(f) $[Fe(H_2O)]^{2+}$ iyonu hangi dalga boyundaki ışımayı soğurur?

Kendi Kendini Deneme Soruları

67. Aşağıdaki terimleri ve simgeleri kendi sözcüklerinizle tanımlayınız: **(a)** koordinasyon sayısı; **(b)** Δ_o; **(c)** amin kompleksi; **(d)** enantiyomer.

68. Aşağıdaki düşüncelerin, olayların ya da yöntemlerin her birini kısaca açıklayınız: **(a)** spektrokimyasal seri; **(b)** kristal alan kuramı; **(c)** optik izomeri; **(d)** yapı izomeri.

69. Terimler çifti arasındaki en önemli farkı açıklayınız. **(a)** koordinasyon sayısı ve yükseltgenme basamağı; **(b)** tekdişli ve çokdişli; **(c)** cis ve trans izomerleri; **(d)** dekstrorotatori ve levorotatori; **(e)** alçak ve yüksek spinli kompleksler.

70. $[Ni(CN)_4I]^{3-}$ kompleks iyonundaki nikelin yükseltgenme basamağı nedir? **(a)** -3; **(b)** -2; **(c)** 0; **(d)** +2; **(e)** +3.

71. $[Pt(en)_2]^{2-}$ kompleks iyonundaki platinin yükseltgenme basamağı nedir? **(a)** 2; **(b)** 3; **(c)** 4; **(d)** 5; **(e)** 6.

72. Aşağıdaki kompleks iyonlardan hangisi izomeri gösterir? **(a)** $[Ag(NH_3)_2]^+$; **(b)** $[CoNO_2(NH_3)_5]^{2+}$; **(c)** $[Pt(en)(NH_3)_2]^{2-}$; **(d)** $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$; **(e)** $[PtCl_6]^{2-}$.

73. Aşağıdaki kompleks iyonlardan hangisi optikçe aktiftir? **(a)** *cis*-$[CoCl_2(en)_2]^+$; **(b)** $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$; **(c)** $[CoCl_4(NH_3)_2]^-$; **(d)** $[CuCl_4]^{2-}$.

74. $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$ kompleks iyonundaki eşleşmemiş elektron sayısı nedir? **(a)** 5; **(b)** 4; **(c)** 3; **(d)** 2; **(e)** 1.

75. Aşağıdaki kompleks iyonlardan hangisi Brønsted-Lowry asididir? **(a)** $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; **(b)** $[FeCl_4]^-$; **(c)** $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; **(d)** $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

76. Aşağıdaki katılardan hangisi NH_3(suda) içerisinde en iyi çözünür? **(a)** $Ca(OH)_2$; **(b)** $Cu(OH)_2$; **(c)** $BaSO_4$; **(d)** $MgCO_3$; **(e)** $[Fe_2O_3$.

77. Aşağıdaki koordinasyon bileşiklerini adlandırınız. Hangisi ya da hangileri izomeri gösterir? Açıklayınız.
(a) $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$
(b) $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$
(c) $Na_3[Co(NO_2)_6]$
(d) $[Co(en)_3]Cl_3$

78. Aşağıdaki türler için uygun formüller yazınız.
(a) disiyanoarjentat(I) iyonu
(b) triaminnitrito-*N*-platin(II) iyonu
(c) akuaklorobis(etilendiamin)kobalt(III) iyonu
(d) potasyumheksasiyanokromat(II).

79. Şu dört kompleks iyonun yapılarını çiziniz.
(a) $[PtCl_4]^{2-}$; **(b)** $[FeCl_4(en)]^-$; **(c)** *cis*-$[FeCl_2(ox)(en)]^-$; **(d)** *trans*-$[CrCl(OH)(NH_3)_4]^+$.

80. Aşağıdaki kompleks iyonların herbiri için olası kaç farklı yapı vardır?
(a) $[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+}$ **(b)** $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{3+}$
(c) $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]^{3+}$ **(d)** $[Co(H_2O)_4(NH_3)_2]^{3+}$

81. Her bir tipte kaç tür izomeri vardır, belirtiniz. İzomeri olası değilse söyleyiniz.
(a) $[Zn(NH_3)_4][CuCl_4]$ **(b)** $[Fe(CN)_5SCN]^{4-}$
(c) $[NiCl(NH_3)_5]^+$ **(d)** $[PtBrCl_2(py)]^-$
(e) $[Cr(OH)_3(NH_3)_3]^-$

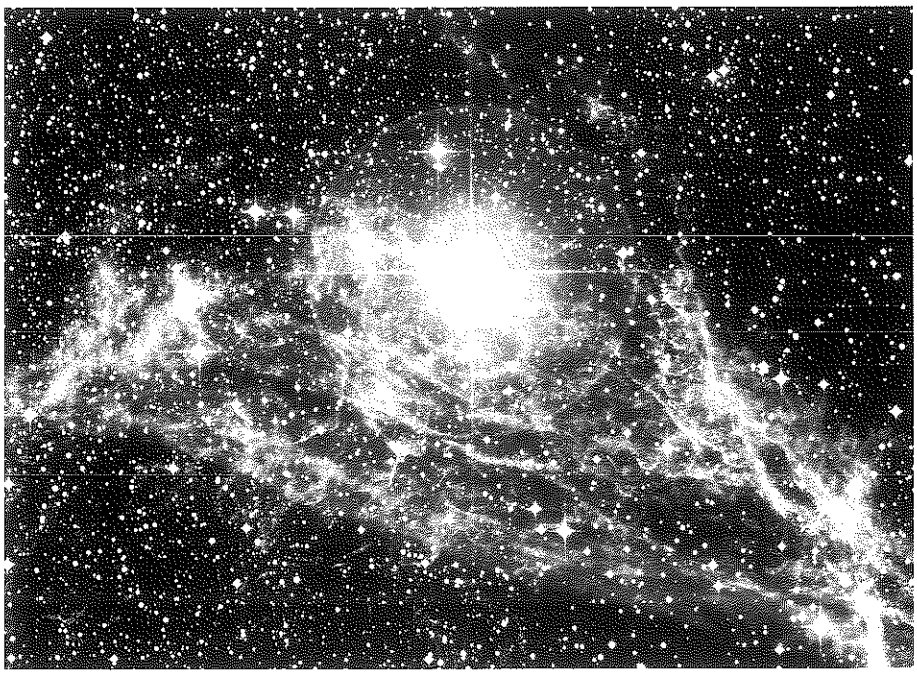
82. Aşağıdakilerin herbirinde ne tür izomeri vardır? İzomeri yoksa belirtiniz.
(a) $[Cr(en)_2Br_2]^+$;
(b) $[Co(ox)_2Br(SCN)]^{3-}$;
(c) $[NiCl_4(en)]^{2-}$;
(d) $[PtBrCl(ox)]^-$;
(e) $[Cr(Cl)_3(det)]$, det$=H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$.

83. $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ ve $[Co(en)_3]^{3+}$ kompleks iyonlarından birisinin sulu çözeltisi sarı, diğerininki ise mavidir. Her iyonu beklenen renkle eşleştiriniz ve neden böyle yaptığınızı açıklayınız.

84. Ek E deki yöntemi kullanarak, kristal alan kuramının geçiş metal komplekslerindeki renkleri ve manyetik özellikleri nasıl açıkladığını, bu kuramın temel düşüncelerini resmeden kavram haritasını oluşturunuz.

Çekirdek Kimyası

25



İnce bulutsu diziler, ömrü yaklaşık 11000 yıl önce büyük bir süpernova patlaması ile sonlanan bir yıldızın kalıntılarıdır. Bu büyük gaz kabuğunun merkezine yakın bölgedeki kor, orijinal yıldızdan kaldığına inanılan ve büyük bir hızla dönen nötron yıldızıdır. Bu bölümde nötron gibi temel parçacıklar ve yıldızlarda gerçekleşen tepkimeler gibi çekirdek tepkimeleri tartışılmaktadır.

İÇİNDEKİLER

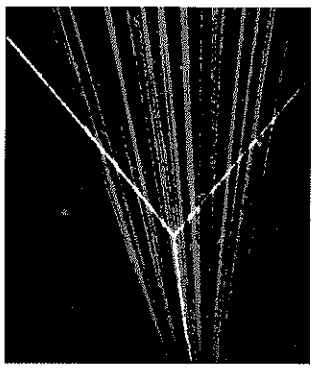
25-1 Radyoaktiflik
25-2 Doğal Radyoaktif İzotoplar
25-3 Çekirdek Tepkimeleri ve Yapay Radyoaktiflik
25-4 Transuranyum Elementleri
25-5 Radyoaktif Bozunma Hızı
25-6 Çekirdek Tepkimelerinin Enerjisi
25-7 Çekirdek Kararlılığı
25-8 Çekirdek Fisyonu
25-9 Çekirdek Füsyonu
25-10 Işımanın Maddeye Etkisi
25-11 Radyoizotop Uygulamaları

Elementlerin kaynağı, güneşimiz de dahil olmak üzere yıldızlardır. Yıldızlardaki çekirdek füsyonu ile hafif elementlerden daha ağır elementler meydana gelir. Atom numarası 83 den büyük olan elementler kararsız çekirdeğe sahiptir, dolayısı ile *radyoaktiftirler*.

Bazı hafif elementlerin izotopları da radyoaktiftir. Karbon−14 ün kimyasal ve fiziksel özellikleri doğada çok daha bol bulunan karbon− 12 ve karbon− 13 izotoplarının özellikleri ile aynıdır. Ancak, karbon− 14 radyoaktiftir ve bu özelliğinden dolayı radyokarbon yaş tayini tekniğinde kullanılır.

Bu bölümde, atomların çekirdeklerinden kaynaklanan çeşitli olayları inceleyeceğiz. Bu olayların tümüne birden *çekirdek kimyası* adı verilir. Yıldızlar tüm elementlerin doğal kaynağı olmakla birlikte, mevcut olan hafif ve ağır elementlere ait radyoaktif izotoplarının yapay olarak nasıl elde edilebileceğini tartışacağız. Tartışacağımız diğer bir çekirdek kimyası konusu ise radyoaktif ışımanın madde üzerine etkisidir. Bu etkinin yararlı ve zararlı sonuçları vardır. Toplumumuzda çekirdek tepkimeleri ile ilgili tartışmalarının başlıca konularından biride bu etkilerdir.

◀ Radyoaktiflik ilk keşfedildiği zaman, zararları bilinmemekteydi. Bu alanda çalışan ilk bilim adamları, bugün bilinen alışılmış önlemleri almamışlardı.



▲ Bu fotoğrafta yapay olarak yeşile boyanmış alfa tanecikleri, içinde aşırı doymuş buhar bulunan ve bulut odası denilen detektörden geçerken sıvı damlacıkları şeklinde iz bırakırlar. Bu oda aynı zamanda He(g) içerir ve bir α parçacığı (sarı iz) He atomuna çarpmaktadır. Çarpışma sonrası α taneciği ve He atomu 90° lik açıyla çizgiler boyunca birbirinden uzaklaşır.

25-1 Radyoaktiflik

Radyoaktiflik terimi, bazı ağır elementlerin iyonlaştırıcı ışıma yaptıklarını belirtmek için Marie Curie tarafından önerilmiştir. İyonlaştırıcı ışıma, adından da anlaşılacağı üzere maddelerle etkileşerek iyonlar oluşturur. Bunun anlamı ışımanın kimyasal bağları koparacak kadar yüksek enerjiye sahip olmasıdır. Bazı iyonlaştırıcı ışımalar parçacıklar içerir, bazıları içermez. α, β ve γ ışınlarını Kesim 2–2 de görmüştük. Şimdi ise bu ışınları daha ayrıntılı olarak, başka iki çekirdek olayı ile birlikte göreceğiz.

Alfa Parçacıkları

Alfa (α) parçacıkları helyum–4 atom çekirdeği olup, $^4_2He^{2+}$, bazı radyoaktif atom çekirdeklerinden kendiliğinden yayınlanır. Alfa parçacıkları yayınlanmasını, radyoaktif çekirdekten iki proton ve iki nötronun yayınlanması ve daha hafif bir çekirdeğin meydana gelmesi süreci olarak düşünebiliriz. Alfa parçacıkları bir madde içerisinde hareket ederken atomlarla çarpışarak çok miktarda iyon oluştururlar. Fakat delicilikleri azdır. (Genellikle bir kaç kâğıt yaprağı tarafından durdurulabilirler.) Pozitif yük taşıdıklarından, α parçacıkları elektrik ve manyetik alanlarda sapmaya uğrarlar (Şekil 2–10 u hatırlayınız).

Alfa parçacıklarının oluşumunu çekirdek eşitlikleri ile gösterebiliriz. **Çekirdek eşitlikleri** şu iki kurala göre yazılır.

1. Eşitliğin her iki yanında kütle numaraları toplamı birbirine eşit olmalıdır.
2. Eşitliğin her iki yanında atom numaraları toplamı birbirine eşit olmalıdır.

Alfa parçacıkları, (25.1) eşitliğinde ^4_2He olarak gösterilmiştir.

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^4_2He \qquad (25.1)$$

UNUTMAYINIZ

Çekirdek tepkimeleri eşitliklerinde atomların tamamı değil, sadece atomların çekirdekleri yer alır. Elektron hareketlerini izlememize karşın, elektrik yükü "eşitliğin iki tarafındaki atom numaraları toplamı birbirine eşit olmadır." kuralı ile korunur.

Kütle numaraları toplamı 238, atom numaraları toplamı 92 dir. Bir alfa parçacığı kaybı ile çekirdeğin atom numarası 2, kütle numarası 4 birim *azalır*.

Beta Parçacıkları

Beta (β^-) parçacıkları elektrik ve manyetik alanda α parçacıklarına göre *zıt* yönde sapma gösterirler. Kütleleri daha küçük olduğundan α parçacıklarına göre daha fazla saparlar (Şekil 2–10 u hatırlayınız). Ayrıca delicilikleri α parçacıklarına göre daha fazladır (genellikle bir kaç kağıt yaprağı tarafından değil, bir kitap tarafından durdurulabilirler.) Beta (–) parçacıkları çekirdek bozunma tepkimelerinde atom çekirdeklerinden yayınlanan elektronlar olup, çok yüksek enerjilidirler. Çekirdeği çevreleyen elektronlar bilinen e^- simgesi ile gösterilirler.

β^- parçacığı oluşturan en basit bozunma, atom çekirdeği dışında kararsız olan serbest nötronun bozunmasıdır.

$$^1_0n \longrightarrow {}^1_1p + {}^0_{-1}\beta + \nu \qquad (25.2)$$

▶ Nötrino yüksüzdür ve saptanması kolay değildir. Kuramsal olarak, çekirdek eşitliklerini denkleştirmek için böyle bir parçacığın bulunması gerektiği biliniyordu. Birçok temel parçacık, simetri ispatlarına dayalı deneyler sonucunda bulunmuştur.

β^- parçacığının atom numarası yoktur, fakat –1 yükü, –1 atom numarasına eşdeğerdir. Çekirdek eşitliklerinde β^- parçacığı $^0_{-1}\beta$ olarak gösterilir. β^- parçacığının kütlesi nötron ve protonlar ile karşılaştırıldığında çok küçük olduğu için hesaplamaların çoğunda ihmal edilebilir. (25–2) eşitliğinde görülen ν simgesi *nötrino* denen bir parçacığı gösterir. Bu parçacığın varlığı ilk kez 1930 larda beta bozunması sırasında belirli özelliklerin korunması gerekliliğinden dolayı kabul edilmiştir. Ancak bu parçacıklar madde ile çok zayıf etkileştiklerinden, 1950 ye kadar keşfedilememişlerdir. Bugün bile, durgun kütleleri dâhil bu parçacıkların özellikleri hakkında çok az şey bilinmektedir. (Durgun kütle sayfa 305 de anlatılmıştır.)

Eşitlik (25–3) de belirtildiği gibi, tipik bir β^- bozunmasını atom çekirdeği *içinde* bulunan bir nötronun kendiliğinden, proton ve elektrona dönüşmesi olarak düşünebiliriz. Bu proton çekirdekte kalırken elektron β^- parçacığı şeklinde yayınlanır. Bu olayda ortaya çıkan proton nedeni ile atom numarası bir birim *artarken* kütle numarası değişmez ve nötrino ise çekirdek eşitliğinde genellikle yer almaz.

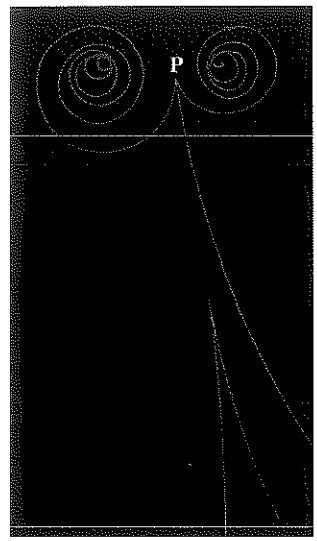
$$^{234}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{234}_{91}\text{Pa} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad (25.3)$$

Aynı şekilde bazı bozunma olaylarında çekirdekteki bir *proton* nötrona dönüşür ve β^+ parçacığı ve nötrino* yayınlanır.

$$^{1}_{1}\text{p} \longrightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{0}_{+1}\beta + \nu \qquad (25.4)$$

β^+ parçacığı **pozitron** olarak da adlandırılır ve *pozitif* yük taşıması dışındaki diğer özellikleri β^- parçacığına benzer. (Yandaki fotoğrafa bakınız.) Bu parçacık *pozitif elektron* olarak da bilinir ve çekirdek eşitliklerinde $^{0}_{+1}\beta$ simgesiyle gösterilir. Pozitron yayınlanmasına hafif elementlerden elde edilen yapay radyoaktif çekirdeklerde sıkça rastlanır.

$$^{30}_{15}\text{P} \longrightarrow {}^{30}_{14}\text{Si} + {}^{0}_{+1}\beta \qquad (25.5)$$



▲ **Renklendirilmiş sis odası fotoğrafı**
P noktası γ–ışını fotonu (görünmez) ile etkileşerek, β^- parçacığı ve pozitron (sırası ile spiral yeşil ve kırmızı izler) oluşturan atom çekirdeğini gösterir. Foton bir orbital elektronunu da yerinden çıkarır (dikey yeşil iz).

Elektron Yakalaması

Pozitron yayınlanmasıyla aynı etkiyi gösteren diğer bir süreç **elektron yakalamasıdır (EY)**. Burada iç elektron kabuğunda yer alan bir elektron (genellikle $n = 1$ kabuğu) çekirdek tarafından soğurulur ve bir proton, nötrona dönüşür. Daha yüksek kuantum enerji seviyesinden bir elektron, yakalanan elektronun boşalttığı enerji seviyesine düştüğünde ise X–ışını yayınlanır. Örneğin

$$^{202}_{81}\text{Tl} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{202}_{80}\text{Hg (X-ışını yayınlanması takip eder)} \qquad (25.6)$$

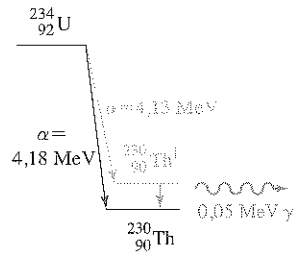
Gama Işınları

α ve β^- parçacıkları oluşturan bazı radyoaktif bozunma tepkimeleri sonunda çekirdek uyarılmış halde kalır. Çekirdek daha sonra **gama ışını** adı verilen elektromanyetik ışıma ile enerji kaybeder, yani gama ışınları yayınlanır. **Gama (γ) ışınlarının** deliciliği çok yüksektir ve manyetik, elektrik alanda *sapma göstermezler* (Şekil 2–10). (Bu ışınları durdurabilmek için kalınlığı bir kaç santimden daha fazla olan kurşun tuğlalar gerekebilir). $^{234}_{92}$U un radyoaktif bozunmasında çekirdeklerin %77 si 4,18 MeV enerjili α parçacıkları yayınlarlar. $^{234}_{92}$U çekirdeklerinin geriye kalan % 23 ü 4,13 MeV enerjili α parçacıkları meydana getirirler. Sonraki durumda 0,05 MeV fazla enerjili $^{230}_{90}$Th çekirdekleri geriye kalır ve bu enerji γ ışınları şeklinde salınır. Uyarılmış Th çekirdeğini $^{230}_{90}\text{Th}^{\ddagger}$ şeklinde gösterirsek,

$$^{234}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{230}_{90}\text{Th}^{\ddagger} + {}^{4}_{2}\text{He} \qquad (25.7)$$

$$^{230}_{90}\text{Th}^{\ddagger} \longrightarrow {}^{230}_{90}\text{Th} + \gamma \qquad (25.8)$$

eşitliklerini yazabiliriz. Şekil 25–1 de bu γ ışıması süreci diyagramla gösterilmiştir.



▲ ŞEKİL 25–1
γ ışınlarının oluşumu
$^{230}_{90}$Th çekirdeğinin gösterilen iki enerji seviyesi arasındaki geçişi, 0,05 MeV enerjinin γ ışınları şeklinde yayınlanmasıyla sonuçlanır.

Bir elektronun, 1 volt luk bir elektriksel potansiyel farkı katederek kazandığı enerji bir elektron volt (eV) tur

$1\ \text{eV} = 1{,}6022 \times 10^{-19}\ \text{J}$

$1\ \text{MeV} = 1 \times 10^{6}\ \text{eV}$

25–1 MERAK EDİYORSANIZ...

α parçacığı çekirdekten nasıl yayınlanır?

Bu sorunun yanıtı kuantum kuramı ve çekirdekteki kuvvetlerin doğası ile ilgilidir. Aşağıda verilen potansiyel enerji diyagramını ele alalım. Mavi çizgi, $^{238}_{92}$U gibi bir çekirdekteki α parçacığını ayrı bir parçacık olarak düşündüğümüzde potansiyel enerji eğrisidir. A bölgesi, α parçacığının uranyum çekirdeği içerisindeki kuvvetlerle tutulduğundaki potansiyel enerjisini gösterir.

*Nötrino ve antinötrino birbiriyle ilişkili iki parçacıktır. Nötrinolar pozitron yayınlanması ve elektron yakalamasına, antinötrinolar β^- yayınlanmasına eşlik ederler.

C bölgesi ise α parçacığının çekirdekten bağımsız durumdaki potansiyel enerjisini gösterir. A bölgesi dışında mavi çizginin aşağıya doğru büküldüğü kısım, pozitif yüklü α parçacığı ile α parçacığı ayrıldıktan sonra kalan çekirdek ($^{234}_{90}Th$) arasındaki Coulomb (elektrostatik) itme kuvvetini gösterir.

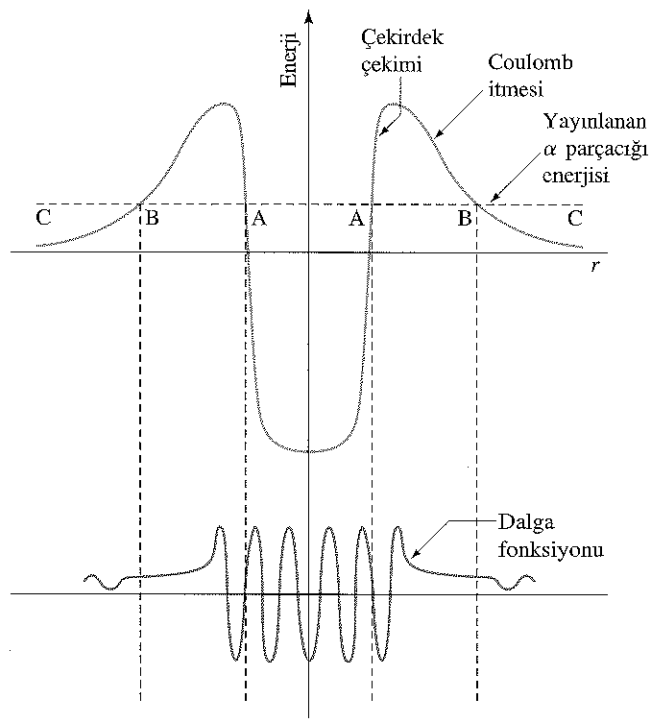
α parçacığının C bölgesine ulaşabilmek için B bölgesindeki engeli geçmesi gerekir. A nın (çekirdeğin yarıçapı) dışındaki (A ile B sınırının arasında) potansiyel enerji α parçacığının enerjisinden daha büyüktür. (Bu durumu α parçacığının ölçülmüş olan enerjisinden biliyoruz.) Klasik fizik kurallarına göre bu durumda α parçacığı çekirdekten kaçamaz, çünkü enerji engelini aşacak kadar enerjiye ihtiyacı vardır. Radyoaktif çekirdekler ise hiçbir enerji verilmeden kendiliğinden bozunurlar. Öyleyse α parçacığı A bölgesinden C bölgesine nasıl ulaşır?

α parçacığı enerji engelini *tünelleme yoluyla* aşar. Klasik fiziğe göre α parçacığı A dan C ye ulaşırken enerjinin korunumu yasasını ihlal edecektir. Bu parçacık, şeklin altındaki dalga fonksiyonundan görüldüğü gibi, dalga özelliği gösterir. Kuantum mekaniği, klasik olarak yasaklanmış olan bölgede α parçacığının bulunma olasılığının sıfırdan büyük olduğunu söyler. α parçacığı enerji engeli olan B bölgesinde enerji kaybeder ve dalga fonksiyonunun genliği azalmış olarak C bölgesine ulaşır. Dolayısıyla α parçacığının çekirdek dışında bulunma olasılığı (ψ^2) sıfırdan büyük olur. α parçacığı bu enerji engelini tünellemiştir.

Ayrıca belirsizlik ilkesinin farklı bir yaklaşımı, enerji korunumunun aşağıda verilen eşitliğe göre, Δt kadar bir zaman aralığında ΔE kadar ihlal edilebileceğini ifade eder.

$$\Delta E \times \Delta t = \frac{h}{4\pi}$$

Kuantum kuramındaki dalga–tanecik ikiliği, kısa zaman aralıklarında enerjinin korunumunun ihlal edilmesine izin verir ve bu süre de α parçacığının enerji engelinden tünellemesi için yeterlidir. Burada ΔE, engel ile α parçacığının arasındaki enerji farkını, Δt ise enerji engelini aşmak için gerekli zamanı gösterir. Potansiyel enerji engeli genişleyip yükseldikçe, tanecik uzaklaşmak için daha az zamana sahip olacak ve engeli aşarak dışarı çıkma olasılığı da azalacaktır. Bu nedenle enerji engelinin genişliği ve yüksekliği bozunma hızını kontrol eder.



▲ α parçacığının çekirdek dışına tünellemesi.

ÖRNEK 25–1 Radyoaktif Bozunma Süreçleri için Çekirdek Eşitliklerinin Yazılması

Aşağıdaki çekirdek eşitliklerini yazınız. **(a)** $^{222}_{86}$Rn nın α–parçacığı yayınlaması; **(b)** bizmut–215 in polonyuma radyoaktif bozunması.

Analiz

(a) şıkkında verilen bilgiye göre iki parçacığı belirleyebilir ve denkleştirilmemiş eşitliği yazabiliriz. Bu eşitlikteki bilinmeyen elementi ise atom numarası (Z) ve kütle numarası (A) denkleştirmesi yaparak bulabiliriz. (b) şıkkı ise (a) şıkkına benzer bir şekilde yapılır.

Çözüm

(a) $^{222}_{86}$Rn çekirdeği α parçacığı ($^{4}_{2}$He) yayınladığına göre aşağıdaki denkleştirilmemiş çekirdek eşitliğini yazabiliriz.

$$^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow \, ? \, + \, ^{4}_{2}\text{He}$$

Yayınlanan α parçacığı iki proton içerdiği için bilinmeyen ürün, $^{222}_{86}$Rn dan iki proton daha az içermelidir. $Z = 86 - 2 = 84$. Bu atom numarası elementin polonyum, $_{84}$Po, olduğunu gösterir. Ürünün kütle numarası (A), radon izotopunun kütle numarasından α parçacığının kütle numarası çıkarılarak bulunur: $A = 222 - 4 = 218$ olup denkleştirilmiş çekirdek eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow \, ^{218}_{84}\text{Po} \, + \, ^{4}_{2}\text{He}$$

(b) Bizmutun atom numarası 83, polonyumun 84 dür. Bu problemi , **(a)** şıkkında olduğu gibi ele alabiliriz.

$$^{215}_{83}\text{Bi} \longrightarrow \, ^{215}_{84}\text{Po} \, + \, ?$$

Kütle numarasında bir değişiklik olmadığı için parçacığın kütle numarası sıfırdır. Atom numarası ise $Z = 83 - 84 = -1$ olarak bulunur. Bu değerlere sadece $^{0}_{-1}\beta$ parçacığı uyar. Kütle numarasında değişiklik yapmadan atom numarasını bir birim değiştiren yayınlama sadece beta (–) bozunmasıdır.

$$^{215}_{83}\text{Bi} \longrightarrow \, ^{215}_{84}\text{Po} \, + \, ^{0}_{-1}\beta$$

Değerlendirme

Farklı elementlerden başlayarak ve farklı tür parçacık yayınlanması ile aynı elemente ulaşılması ilgi çekicidir. Her ne kadar aynı elemente ulaşılsa da, bunlar o elementin farklı izotoplarıdır.

ALIŞTIRMA A: $^{241}_{94}$Pu ün β^- parçacığı yayınlamasını gösteren çekirdek eşitliğini yazınız.

ALIŞTIRMA B: ^{58}Ni ve pozitron oluşturan radyoaktif çekirdeğin bozunmasını gösteren çekirdek eşitliğini yazınız.

25–1 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Hangi türdeki radyoaktif bozunma(lar) bir atom çekirdeğini başka bir elementin çekirdeğine dönüştürür? Hangileri dönüştürmez?

25-2 Doğal Radyoaktif İzotoplar

Atom ve kütle numarası en büyük olan kararlı çekirdek $^{209}_{83}$Bi tür. $^{209}_{83}$Bi'un ötesindeki bilinen bütün çekirdekler radyoaktiftir. Doğal olarak bulunan $^{238}_{92}$U radyoaktiftir ve α parçacıkları yayınlayarak bozunur.

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow \, ^{234}_{90}\text{Th} \, + \, ?$$

UNUTMAYINIZ

Nüklit belirli bir atom ve kütle numarasına sahip olan çekirdeği ifade eden bir terimdir. Bir elementin farklı nüklitlerine *izotop* denir.

$^{234}_{90}Th$ da radyoaktiftir; β^- yayınlanmasıyla bozunur.

$$^{234}_{90}Th \longrightarrow {}^{234}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}\beta$$

$^{234}_{91}Pa$ da β^- yayınlayarak bozunur,

$$^{234}_{91}Pa \longrightarrow {}^{234}_{92}U + {}^{0}_{-1}\beta$$

ve radyoaktif $^{238}_{92}U$ yi verir. *Kız çekirdek* ifadesi radyoaktif bozunmalarda oluşan yeni çekirdekleri belirtmede yaygın olarak kullanılır. Bu bakımdan ^{234}Th, ^{238}U ün, ^{234}Pa ise ^{234}Th ün kız çekirdeğidir.

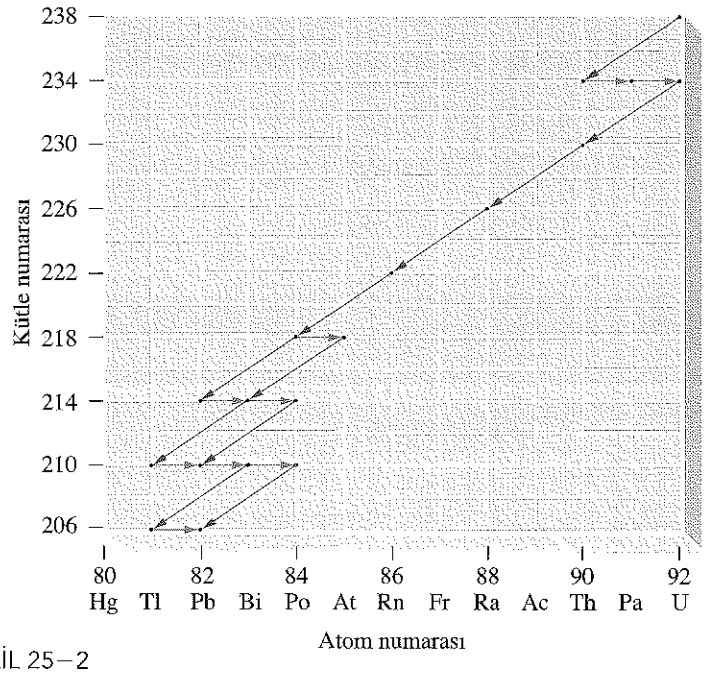


▲ **Marie Sklodowska Curie (1867–1934)**
Marie Curie radyasyon ile ilgili çalışmalarıyla 1903 yılında Nobel fizik ödülünü paylaşmıştır. Polonyum ve radyumu keşfederek 1911 yılında da kimyada Nobel Ödülü almıştır.

$^{238}_{92}U$ ile başlayan ve α, β^- yayınlanmalarıyla birçok basamakla devam eden radyoaktif bozunma zinciri, kararlı bir izotop olan kurşunla, $^{206}_{82}Pb$, sona erer. Bu dönüşüm için tam şema Şekil 25–2 de ana hatlarıyla verilmiştir. Doğal olarak bulunan ve atom numarası büyük olan bütün radyoaktif çekirdekler üç ***radyoaktif bozunma serisinden*** birine göre bozunurlar. Bu seriler yukarıda açıklanan *uranyum serisi, toryum serisi* ve *aktinyum serisidir.* (Uranyum–235 ile başlayan aktinyum serisi eskiden aktino–uranyum olarak adlandırılırdı.)

Doğal radyoaktif bozunma şemalarındaki bazı kız çekirdekler çok kısa yarı–ömürlü olmalarına karşın, bir taraftan oluşup diğer taraftan bozundukları için ortamda her zaman bulunurlar. 1898 yılında Marie Curie radyumu keşfettiğinde, muhtemelen 1 gram radyum–226 elde edebilmek için birkaç ton uranyum kullanmıştır. Ancak radyum–226 'yı izole etmeyi başarmıştır. Uranyum cevherinin miligram mertebesinde polonyum içerdiğini de bulmasına rağmen bu izotopu ayırmayı başaramamıştır.

Radyoaktif bozunma şemaları kayaların yaşlarını ve dolayısıyla dünyanın yaşını tayin etmede kullanılabilir (bakınız Kesim 25–5). Çevrede bazı radyoaktif maddelerin görünmesi radyoaktif bozunma serileri ile de açıklanabilir. ^{210}Po ve ^{210}Pb sigara dumanında tespit edilmiştir. ^{238}U den türeyen bu radyoaktif izotoplar, tütün tarlalarında kullanılan fosfat gübrelerinde eser miktarda bulunur. Sigara kullanımı ile kanser ve kalp rahatsızlıkları arasındaki ilişkilerde bu α yayınlayıcı izotopların etkili olduğu düşünülmüştür.



▲ ŞEKİL 25–2
$^{238}_{92}U$ un doğal radyoaktif bozunma serisi (uranyum serisi)
Aşağıya ve sola yönlenen uzun oklar α parçacığı yayınlanmalarına karşılık gelir. Kısa yatay oklar β^- yayınlanmalarını gösterir. Diğer doğal radyoaktif bozunma serileri $^{232}_{90}Th$ (toryum serisi) ve $^{235}_{92}U$ (aktinyum serisi) ile başlar.

Atom numarası büyük olan izotoplarda yaygın olan radyoaktiflik göreceli olarak daha hafif olan *doğal izotoplarda* daha az gözlenir. ^{40}K izotopu, ^{50}V ve ^{138}La gibi radyoaktif bir izotoptur. ^{40}K, β^- yayınlaması ve elektron yakalaması ile bozunur.

$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}\beta \qquad \text{ve} \qquad {}^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar$$

Dünya oluştuğunda ^{40}K bolluğu şu andakine göre daha fazlaydı. Atmosferdeki yüksek argon içeriğinin (hacimce % 0,934 ve neredeyse tümü ^{40}Ar) ^{40}K un radyoaktif bozunmasıyla oluştuğuna inanılmaktadır. ^{40}K ve ^{14}C (kozmik ışınlarla oluşur) dışında, daha hafif elementlerin önemli radyoaktif izotopları *yapay* olarak elde edilirler.

25-2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Alkali (grup 1) metallerin en ağırı olan fransiyum neden diğer alkali metalleri içeren minerallerde bulunmaz ve aynı zamanda neden en nadir elementlerden birisidir?

25-3 Çekirdek Tepkimeleri ve Yapay Radyoaktiflik

1919' da Ernest Rutherford, $^{14}_{7}N$ çekirdeklerinin α parçacıklarıyla bombardımanı ile $^{17}_{8}O$ izotopunu oluşturarak, bir elementin atomlarının diğer bir elementin atomlarına dönüştürülebileceğini keşfetmiştir. Bu yolla atom çekirdeği dışında protonları elde edebilmiştir. Bu olay aşağıdaki çekirdek eşitliği ile gösterilebilir.

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H \qquad (25.9)$$

Tepkime (25.9) da çekirdek, kendiliğinden bozunma yerine, başka küçük bir parçacıkla uyarıldığı zaman çekirdek tepkimesi vermektedir. $^{17}_{8}O$, oksijenin *radyoaktif olmayan* doğal izotopudur (doğal bolluğu % 0,037). Farklı bir çekirdek tepkimesiyle oluşturulabilen $^{30}_{15}P$, için ise durum biraz farklıdır.

1934 de, Irene Joliot Curie (Marie ve Pierre Curie' nin kızı) ve eşi Frédéric Joliot–Curie alüminyumun α parçacıklarıyla bombardıman edilmesi ile iki çeşit parçacığın; nötron ve pozitronların yayınlandığını gözlemlediler. Joliot'ler α parçacıklarıyla bombardımanın durdurulması ile nötron yayınlanmasının da durduğunu, ancak pozitron yayınlanmasının devam ettiğini gözlemlediler. Çekirdek bombardımanın $^{30}_{15}P$ oluşturduğu, bunun da pozitron yayınlayarak radyoaktif bozunmaya uğradığı sonucuna vardılar.

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n$$
$$^{30}_{15}P \longrightarrow {}^{30}_{14}Si + {}^{0}_{+1}\beta$$

Yapay olarak elde edilen ilk izotop $^{30}_{15}P$ dur. Bugüne kadar 1000 nin üzerinde yapay radyoaktif izotop oluşturulmuş, bunların sayısı radyoaktif olmayan izotopların sayısını (280 dolayında) bir hayli aşmıştır.



▲ **Iréne Joliot–Curie (1897–1956)**
Iréne Joliot–Curie ve eşi Frédéric Joliot 1935 yılında yapay radyoaktif çekirdeklerin eldesi ile ilgili çalışmalarıyla kimyada Nobel Ödülü almışlardır.

ÖRNEK 25–2 Çekirdek Bombardımanı Tepkimeleri Eşitliklerinin Yazılması

^{59}Co ın nötronlarla bombardımanıyla ^{56}Mn oluşumunu gösteren çekirdek eşitliğini yazınız.

Analiz

Bu örnekte de, Örnek 25–1'e benzer bir şekilde ilerleyeceğiz: Öncelikle verilen bilgilerden denkleştirilmemiş çekirdek eşitliği yazınız. Parçacığın ^{56}Mn ile birlikte oluştuğunu bilmeliyiz. Bilinmeyen parçacığın kütle numarasını (A) bulmak için, Mn nin kütle numarasını, Co atomunun ve tepkimeyi

başlatan nötron un kütle numaraları toplamından çıkarmamız gerekir. Öyleyse bilinmeyen parçacık için $A = 59 + 1 - 56 = 4$ bulunur. Co in atom numarasından Mn in atom numarasını çıkararak bilinmeyen parçacığın atom numarası $Z = 27 - 25 = 2$ bulunur.

Çözüm

Bilinmeyen parçacık için $A = 4$ ve $Z = 2$ dir; O halde parçacık α parçacığıdır.

$$^{59}_{27}\text{Co} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{56}_{25}\text{Mn} + ^{4}_{2}\text{He}$$

Değerlendirme

Denkleştirilmiş çekirdek eşitliklerinde, eşitliğin her iki yanındaki kütle numaraları toplamının ve atom numaraları toplamının birbirine eşit olması kavramından yararlanarak bombardıman sırasında atılan bilinmeyen parçacığı belirleyebiliriz.

ALIŞTIRMA A: ^{139}La un ^{12}C ile bombardımanıyla ^{147}Eu oluşumu için çekirdek eşitliğini yazınız.

ALIŞTIRMA B: ^{121}Sb in α parçacıklarıyla bombardımanıyla ^{124}I oluşumu için çekirdek eşitliğini yazınız. Sonrada ^{124}I ün pozitron yayınlamasını gösteren eşitliği yazınız.

25-4 Transuranyum Elementleri

1940 yılına kadar sadece doğal olarak bulunan elementler biliniyordu. 1940 yılında $^{238}_{92}$U atomlarının nötronlarla bombardımanından ilk yapay element elde edildi. Bu tepkimede önce kararsız $^{239}_{92}$U çekirdeği oluşur. Bu çekirdek daha sonra $Z = 93$ olan neptünyum elementini oluşturmak üzere β^- bozunmasına uğrar.

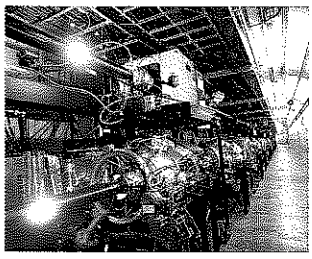
$$^{238}_{92}\text{U} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{239}_{92}\text{U} + \gamma$$

$$^{239}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{239}_{93}\text{Np} + ^{0}_{-1}\beta$$

Ağır ve yüksüz olan nötronlar çekirdeğe yaklaştıklarında itilmedikleri rinden, nötronlarla bombardıman çekirdek tepkimeleri oluşturmak için etkili bir yoldur.

1940 dan bugüne kadar $Z = 93$ den 112 ye kadar olan bütün elementler, yanı sıra 114, 116 elementleri sentezlenmiştir. Atom numarası büyük olan birçok yeni element transuranyum atomlarının hafif çekirdeklerle bombardımanıyla elde edilir. Örneğin $Z = 105$ olan elementin izotopu, $^{249}_{98}$Cf atomlarının $^{15}_{7}$N çekirdekleriyle bombardımanından elde edilmiştir.

$$^{249}_{98}\text{Cf} + ^{15}_{7}\text{N} \longrightarrow ^{260}_{105}\text{Db} + 4\,^{1}_{0}\text{n} \qquad \textbf{(25.10)}$$



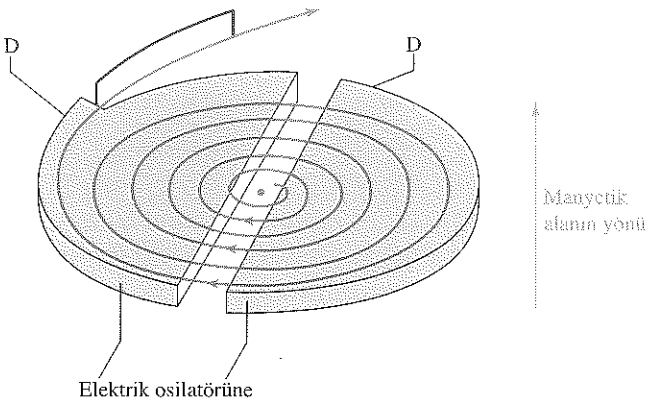
▲ Stanford Doğrusal Hızlandırma Merkezi (SLAC0 PEP–II çarpıştırıcısı). Çarpışmaya zorlanmadan önce elektronlar (mavi) ve pozitronlar (pembe) iki halka üzerinde birbirine zıt yönde devri daim yaparlar. Bu çarpışmalar çok miktarda atomaltı parçacıklar oluşturur (örneğin: "B mezonlar ve anti–B mezonlar").

(25.10) daki gibi çekirdek tepkimeleri oluşturmak için, atom çekirdeklerinin enerjili parçacıklarla bombardıman edilmesi gerekir. Bu enerjili parçacıklar hızlandırıcılarda elde edilebilirler. Siklotron adı verilen bir tür hızlandırıcı Şekil 25–3 de gösterilmiştir.

Yüklü–parçacık hızlandırıcısı adından da anlaşılacağı gibi yalnızca yüklü parçacık demetlerini ($^{1}_{1}\text{H}^+$ gibi) hızlandırır. Oysa birçok durumlarda çekirdek bombardımanı için nötronlar daha etkindir. Gerekli nötronlar, yüklü parçacık demeti ile çekirdeğin bonbardımanından, çekirdek tepkimesi ile oluşturulurlar. Aşağıdaki tepkimede, $^{2}_{1}$H (aslında $^{2}_{1}\text{H}^+$ dır) hızlandırıcıdan çıkan demeti ifade etmektedir.

$$^{9}_{4}\text{Be} + ^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow ^{10}_{5}\text{B} + ^{1}_{0}\text{n}$$

Çekirdek tepkimelerinde kullanılan nötronların diğer bir kaynağı da nükleer reaktörlerdir (Kesim 25–8′ de görülecek).



▲ ŞEKİL 25–3
Siklotron (Yüklü tanecik hızlandırıcısı)
Bu tip hızlandırıcıda *de* denilen (D harfine benzedikleri için) iki elektrot elektrikle yüklüdür ve yassı bir silindir kutunun iki parçası şeklindedir. Bu elektrotlar havası boşaltılmış bir dış kabın içinde birbirinden tamamen yalıtılmış haldedir. Cihazın tümü bir manyetik alan içine yerleştirilmiştir. Hızlandırılacak yüklü tanecikler (pozitif iyonlar) D'ler arasında siklotron aralığında oluşturulur ve negatif yüklü *de* tarafından çekilerek manyetik alan etkisiyle dairesel yörüngede harekete zorlanırlar. Parçacıklar D'yi terkedip aralığa geldiklerinde D'ler zıt elektrikle yüklenir, böylece parçacıklar aralığı geçerken hızlandırılır ve yan D'de daha geniş dairesel yol izlerler. Tanecikler istenilen enerjiye ulaşıncaya kadar bu süreç defalarca tekrarlanır.

25-5 Radyoaktif Bozunma Hızı

Radyoaktif bir izotopun bütün atom çekirdeklerinin zamanla bozunacağını söyleyebiliriz. Ancak herhangi bir çekirdeğin ne zaman bozunacağını önceden bilemeyiz. Her ne kadar belirli bir atom için tahmin yapamasak da bir atom grubu için istatistiksel yöntemler kullanabiliriz. Deneysel gözlemlere dayanılarak bir **radyoaktif bozunma yasası** ortaya konulmuştur.

Radyoaktif bir maddenin parçalanma hızı, yani aktiflik A, veya bozunma hızı, maddedeki atom sayısı ile doğru orantılıdır.

Bu yasayı matematiksel olarak ifade etmek gerekirse,

$$\text{bozunma hızı} \propto N \quad \text{ve} \quad \text{bozunma hızı} = A = \lambda N \tag{25.11}$$

Bozunma hızı birim zamanda, örneğin saniyede bozunan atom sayısıdır. N örnekteki atom sayısı, λ, **bozunma sabiti** olup birimi zaman^{-1} dir. 1 000 000 atom içeren bir örneği ele alalım ve saniyede 100 atomun bozunduğunu varsayalım. Bu durumda, $N = 1{,}0 \times 10^6$ ve

$$\lambda = A/N = 100 \text{ atom s}^{-1}/1{,}0 \times 10^6 \text{ atom} = 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

dir. Radyoaktif bozunma *birinci dereceden* bir tepkimedir. Bölüm 14 de anlatılan birinci derece tepkime kinetiği ile ilişki kurarak; aktifliği tepkime hızına, atom sayısını derişime ve bozunma sabitini, λ yı, hız sabiti k ya denk olarak kabul edebiliriz. İntegrali alınmış radyoaktif bozunma yasası ve bozunma sabiti ile **yarılanma ömrü** (radyoaktif örneğin yarısının bozunması için gerekli olan zaman) arasındaki ilişki aşağıdaki gibi kurulabilir.

$$\ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = -\lambda t \tag{25.12}$$

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{\lambda} \tag{25.13}$$

Bu eşitlikte, N_0 başlangıçtaki ($t = 0$) atom sayısını, N_t ise t zaman sonraki atom sayısını gösterir. λ bozunma sabiti ve $t_{1/2}$ yarı ömürdür.

Bölüm 14 den (sayfa 615) anımsayacağınız üzere, birinci derece bir tepkimede yarılanma ömrü *sabittir*. Buna göre radyoaktif bir örnekteki atomların yarısı 2,5 dakikada bozunuyorsa 5 dakikada 1/4 e, 7,5 dakikada 1/8 e iner ve böyle devam eder. Yarılanma ömrü ne kadar kısa ise λ nın değeri o kadar büyük ve bozunma da o kadar hızlıdır. Çizelge 25.1 de görüldüğü gibi radyoaktif izotopların yarılanma ömürleri çok kısa olabildiği gibi, çok uzun da olabilir.

Bölüm 15 de, kimyasal tepkimelerde tepkenlerle ürünler arasındaki enerji engelinin tepkime hızı üzerine önemli etkisi olduğunu gördük (eşik enerjisi). Sıcaklık arttıkça moleküller arasındaki çarpışmalar artacağı için daha fazla molekül enerji engelini geçecek, bunun sonucu olarak tepkime hızıda artacaktır. Çekirdek taneciklerini de çekirdekte tutan enerji engeli olmasına rağmen, moleküller arası çarpışmalar çekirdek taneciklerine hiç enerji kazandırmaz. Ayrıca radyoaktif bozunmada çekirdek tanecikleri enerji enegelini aşarak çekirdekten ayrılamazlar, çekirdek boyunca tünellenirler. Bunun sonucu radyoaktif bozunma süreci sıcaklığa bağlı değildir.

ÇİZELGE 25.1 Bazı Çekirdeklerin Yarılanma Ömürleri

Çekirdek	Yarılanma-Ömür	Çekirdek	Yarılanma-Ömür[a]	Çekirdek	Yarılanma-Ömür[a]
$^{3}_{1}H$	12,26 yıl	$^{40}_{19}K$	$1{,}25 \times 10^{9}$ yıl	$^{214}_{84}Po$	$1{,}64 \times 10^{-4}$ s
$^{14}_{6}C$	5730 yıl	$^{80}_{35}Br$	17,6 dak.	$^{222}_{86}Rn$	3,823 gün
$^{13}_{8}O$	$8{,}7 \times 10^{-3}$ s	$^{90}_{38}Sr$	27,7 yıl	$^{226}_{88}Ra$	$1{,}60 \times 10^{3}$ yıl
$^{28}_{12}Mg$	21 saat	$^{131}_{53}I$	8,040 gün	$^{234}_{90}Th$	24,1 gün
$^{32}_{15}P$	14,3 gün	$^{137}_{55}Cs$	30,23 yıl	$^{238}_{92}U$	$4{,}51 \times 10^{9}$ yıl
$^{35}_{16}S$	88 gün				

ÖRNEK 25–3 Radyoaktif Bozunma Hızının Belirlenmesinde Yarılanma Ömrü Kavramının ve Radyoaktif Bozunma Yasasının Kullanılması

^{32}P izotopu biyokimya araştırmalarında, canlılarda fosforun izlediği yolun belirlenmesi için kullanılır. Bu izotopun varlığı β^- yayınlanmasından belirlenir. **(a)** ^{32}P un radyoaktif bozunma sabiti s^{-1} biriminde kaçtır? **(b)** 1,00 mg ^{32}P örneğinin bozunma hızı nedir? (yani, bir saniyede bozunan ^{32}P atomu sayısı kaçtır?), **(c)** 1,00 mg ^{32}P den 57 gün sonra yaklaşık ne kadarı geriye kalır? (Bakınız Çizelge 25.1) **(d)** 57 gün sonra radyoaktif bozunma hızı nedir?

Analiz

Bu tip problemlerin çözümünde eşitlik (25.13) den yarı ömür kavramı ile ilişkili olan, radyoaktif türlerin bozunma sabitinin, λ hesaplanması gerekir. Yarılanma ömründen yararlanarak, bozunma sabitini bulunduktan sonra bunu **(b)** şıkkında aktifliği hesaplamada kullanabiliriz.

Çözüm

(a) λ değerini $t_{1/2}$ den (25.13) eşitliği ile hesaplayabiliriz. İlk bulacağımız sonucun birimi gün^{-1} dir. Bunu sırası ile saat^{-1}, dakika^{-1} ve s^{-1} birimlerine çevirmeliyiz.

$$\lambda = \frac{0{,}693}{14{,}3 \text{ gün}} \times \frac{1 \text{ gün}}{24 \text{ saat}} \times \frac{1 \text{ saat}}{60 \text{ dak}} \times \frac{1 \text{ dak}}{60 \text{ s}} = 5{,}61 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

(b) Önce 1,00 mg ^{32}P daki atom sayısını, N, bulalım.

$$N\,(^{32}\text{P atomların sayısı}) = 0{,}00100 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol } ^{32}\text{P}}{32{,}0 \text{ g}} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ } ^{32}\text{P atom}}{1 \text{ mol } ^{32}\text{P}}$$
$$= 1{,}88 \times 10^{19} \text{ tane } ^{32}\text{P atomu}$$

Sonra bu sayıyı bozunma sabiti ile çarparak, aktifliği veya bozunma hızını bulabiliriz.

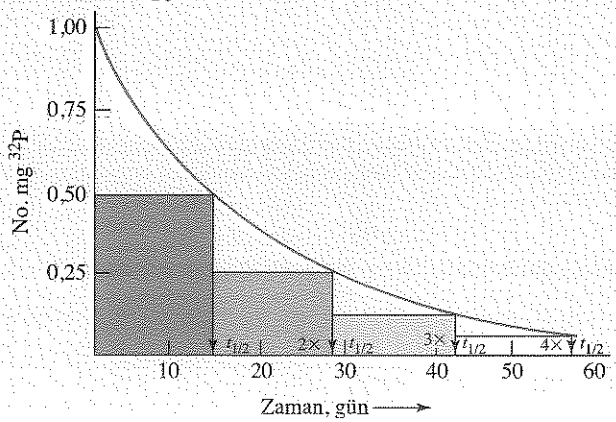
$$\text{aktiflik} = \lambda N = 5{,}61 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1} \times 1{,}88 \times 10^{19} \text{ atom}$$
$$= 1{,}05 \times 10^{13} \text{ atom/s}$$

(c) 57 günlük süre, 57/14,3 = 4,0 yarılanma ömrüdür. Şekil 25-4 de görüldüğü gibi, radyoaktif maddenin miktarı her yarılanma ömründe yarıya iner. Öyleyse 57 gün sonra geriye kalan kısım, başlangıçtaki miktarının $\left(\frac{1}{2}\right)^4$ ü kadardır.

$$?\text{ mg } ^{32}\text{P} = 1{,}00 \text{ mg} \times \left(\frac{1}{2}\right)^4 = 1{,}00 \text{ mg} \times \frac{1}{16} = 0{,}063 \text{ mg } ^{32}\text{P}$$

(d) Bozunma hızı, geriye kalan radyoaktif atomların sayısı ile doğru orantılı olup (hız = λN), atom sayısı da ^{32}P kütlesi ile doğru orantılıdır. ^{32}P un kütlesi ilk kütlesinin altıda birine düştüğünde, ^{32}P atomların sayısı da ilk sayının altıda birine iner. Dolayısıyla bozunma hızı da ilk hızın altıda biridir.

$$\text{bozunma hızı} = \frac{1}{16} \times 1{,}05 \times 10^{13} \text{ atom/s} = 6{,}56 \times 10^{11} \text{ atom/s}$$



▲ ŞEKİL 25–4
Örnek 25–3 de verilen ^{32}P örneğinin radyoaktif bozunması

Değerlendirme

Fosfor–32 izotopu, yarılanma ömrünün kısa olması sebebi ile ideal bir radyoaktif çekirdektir. Bu süre, deneylerin yapılması için yeterince uzun, ancak önemli bir sorun olmadan yok edilmesi için ise yeterince kısadır.

ALIŞTIRMA A: ^{131}I izotopu β^- yayınlayıcı olup biyolojik sistemlerde bağışıklık ile ilgili radyolojik deneylerde (radyoimünoessey) iz elementi olarak kullanılır. Çizelge 25–1 deki bilgileri kullanarak **(a)** s^{-1} cinsinden bozunma sabitini; **(b)** 2,05 mg lık ^{131}I örneğinin aktifliğini; **(c)** 16 gün sonra geride kalan ^{131}I yüzdesini **(d)** 16 gün sonra β^- yayınlanma hızını bulunuz.

ALIŞTIRMA B: ^{223}Ra yarılanma ömrü 11,4 gündür. ^{223}Ra örneğinin aktifliğinin şu andaki değerinin % 1 ine kadar azalması için ne kadar zaman gerekir?

25–3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Neden orta uzunlukta yarılanma ömrüne sahip radyoaktif izotoplar, çok kısa veya çok uzun yarılanma ömürlü izotoplardan genellikle daha tehlikelidir?

Radyoaktif Karbonla Yaş Tayini

$^{14}_{6}C$ izotopları atmosferin üst katmanlarında $^{14}_{7}N$ ün nötronlarla bombardımanı sonucu sabit bir hızla meydana gelirler.

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$$

Nötronlar kozmik ışınlar tarafından oluşturulur. $^{14}_{6}C$ ise β^- yayınlanmasıyla bozunur.

Yaşayan organizmalardaki karbon içeren bileşiklerin ^{14}C oranları, atmosferdeki ^{14}C oranı ile denge halindedir. Yani, organizma radyoaktif bozunmaya uğramış ^{14}C leri çevreden alınan "taze" ^{14}C ile yer değiştirir. ^{14}C izotopu radyoaktif olup, yarılanma ömrü 5730 yıldır. Çevreyle dengede olan bir gram ^{14}C ün aktifliği dakikada yaklaşık 15 parçalanmadır. Yaşayan

ÖRNEK 25–4 İntegrali Alınmış Hız Yasasının Radyoaktif Bozunmaya Uygulanması: Radyoaktif Karbonla Yaş Tayini

Bir Kızılderili mezarında bulunan bir ahşap nesnenin radyoaktif karbonla yaş tayini yapılmıştır. ^{14}C içeriği ile ilgili aktiflik 10 parçalanma dakika^{-1}g^{-1} dır. Bu ahşap nesnenin yaşı nedir? Yani, nesnenin yapıldığı ağacın kesilişinden bugüne ne kadar süre geçmiştir?

Analiz

Çözümde (25.11), (25.12) ve (25.13) eşitlikleri kullanılmalıdır.

Çözüm

Eşitlik (25.13) den bozunma sabiti bulunur.

$$\lambda = \frac{0{,}693}{5730\ \text{y}} = 1{,}21 \times 10^{-4}\ \text{yıl}^{-1}$$

Daha sonra (25.11) eşitliğini kullanarak, $t = 0$ zamanında (ağaç kesildiğinde, yani ^{14}C dengesinin bozulduğu an) bulunan atom sayısını N_0 ve t zaman sonra atom sayısını N_t (ölçüm anında) alarak soruyu çözebiliriz. Sayfa 1123 de tartışıldığı gibi, ^{14}C dengesi bozulmadan hemen önce aktiflik 15 parçalanma dakika^{-1} g^{-1} dır. Ölçüm anında ise 10 parçalanma dakika^{-1} g^{-1} dir. Ağacın kesildiği anda ve şu andaki atom sayıları, karşılık gelen aktifliklerin λ ya bölünmesiyle bulunur.

$$N_0 = A_0/\lambda = 15/\lambda \quad \text{ve} \quad N_t = A_t/\lambda = 10/\lambda$$

Son olarak bu değerleri (25–12) eşitliğinde yerine koyarız.

$$\ln\frac{N_t}{N_0} = \ln\frac{10/\lambda}{15/\lambda} = \ln\frac{10}{15} = -(1{,}21 \times 10^{-4}\ \text{yıl}^{-1})t$$

$$-0{,}41 = -(1{,}21 \times 10^{-4}\ \text{y}^{-1})t$$

$$t = \frac{0{,}41}{1{,}21 \times 10^{-4}\ \text{y}^{-1}} = 3{,}4 \times 10^{3}\ \text{yıl}$$

Değerlendirme

Bir önceki örnekte aktifliğin madde miktarına bağlı olduğunu görmüştük. Dolayısı ile radyoaktif karbon ile yaş tayini sonuçları, ^{14}C ile diğer radyoaktif olmayan karbon izotopları arasındaki dengenin bozulduğu andaki aktifliğin bilinmesine bağlıdır. Dengenin bozulduğu andaki aktiflik 14 parçalanma dakika^{-1} g^{-1} olsaydı, ahşap nesnenin yaşını $2{,}8 \times 10^3$ yıl olarak bulurduk. Bu da yaklaşık olarak %17 hata demektir.

ALIŞTIRMA A: ^{14}C aktifliği 8,5 parçalanma dakika^{-1} g^{-1}olan mumyanın yaşı nedir?

ALIŞTIRMA B: 1100 yaşında olduğuna inanılan bir ahşap nesnenin bugünkü aktifliği dakika^{-1} g^{-1}, cinsinden nedir?



◀ Avusturya Alplerinin buzullarında, donmuş bir adamın kalıntılarında radyokarbon yöntemi ile yapılan yaş tayini, bu kalıntının 5300 yıllık olduğunu göstermiştir.

bir mikroorganizma öldüğü zaman (örneğin, bir ağaç kesildiğinde), artık yeni ^{14}C soğuramaz ve denge bozulur; bozunma hızı düşer. Bozunma hızının ölçülmesi ile yaş tahmini yapılabilir (Bu, ^{14}C dengesi bozulduğu andan günümüze kadar geçen süredir).

Dünyanın Yaşı

Şekil 25–2 de verilen radyoaktif bozunma şeması bize doğada bulunan $^{238}_{92}U$ un sonuçta kurşuna dönüşeceğini belirtir. Doğal uranyum mineralleri, radyoaktif bozunmayla oluşan ve radyoaktif olmayan kurşun izotopları ile birlikte bulunurlar. Bu minerali içeren kayaçların yaşları, mineraldeki $^{206}_{82}Pb$ / $^{238}_{92}U$ oranından hesaplanabilir. Kayaç yaşı, eriyik magmanın katılaşarak kayaç haline gelmesinden sonra geçen süreyi ifade etmektedir. Bu yöntem kullanılırken, başlangıçtaki radyoaktif izotopun, kararlı son izotopun ve bozunma serisinde oluşan bütün bozunma ürünlerinin kayaç içinde bulunduğu varsayılır. Diğer bir varsayım da, kayaç içindeki tüm kurşun izotoplarını bolluklarının doğadaki bolluklarına eşit sayılmasıdır.

$^{238}_{92}U$ un yarı ömrü $4,5 \times 10^9$ yıldır. Şekil 25–2 deki doğal bozunma şemasına göre, $^{238}_{92}U$'nin ve bütün kız çekirdeklerin bozunma serisinin bütün basamaklarından geçerek aşağıdaki temel değişim gerçekleşir.

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{206}_{82}Pb + 8\,{}^{4}_{2}He + 6\,{}^{0}_{-1}\beta$$

$^{238}U \longrightarrow {}^{206}Pb$ bozunma serisinin 14 basamağı vardır. İlk basamak, serideki diğer basamaklardan daha uzun yarı ömre sahip olduğundan hız belirleyici basamak olarak kabul edilir. Sonraki basamaklar ise "hızlı" olup, Bölüm 15 de tartıştığımız gibi hız belirleyen yavaş basamaktan sonra meydana geldiklerinden, toplam tepkime hızına etkileri ihmal edilebilir. Dolayısı ile ^{238}U in yarı ömrü, ^{238}U un yarısının ^{206}Pb izotopuna dönüşmesi esnasında geçen süredir. β^- parçacıklarının kütlesi dikkate alınmazsa, 238 g uranyumun tam bozunmasıyla 206 g kurşun ve 32 g helyum oluşur.

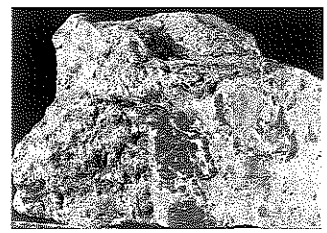
Kayacın başlangıçta hiç kurşun taşımadığını varsayalım ve 1,000 g, $^{238}_{92}U$ un bir yarı ömür ($4,51 \times 10^9$ yıl) süreyle bozunduğunu düşünelim. Bu sürenin sonucunda 0,500 g $^{238}_{92}U$ bozunacak ve diğer 0,500 g ise aynen kalacaktır. Kayaçtaki $^{206}_{82}Pb$ miktarı,

$$0,500 \text{ g } {}^{238}_{92}U \times \frac{206 \text{ g } {}^{206}_{82}Pb}{238 \text{ g } {}^{238}_{92}U} = 0,433 \text{ g } {}^{206}_{82}Pb$$

olacaktır. Kurşun 206, uranyum–238 oranı ise

$$^{206}_{82}Pb/{}^{238}_{92}U = 0,433/0,500 = 0,866$$

olacaktır. $^{206}_{82}Pb/\ {}^{238}_{92}U$ oranı 0,866 dan küçük ise kayacın yaşı $^{238}_{92}U$ un yarı ömründen küçüktür. Bu oran ne kadar büyükse kayaç da o kadar yaşlıdır. En eski kayaçların ve dolayısıyla muhtemel dünyanın yaşı $4,51 \times 10^9$ yıl



▲ Aydan alınan kaya örneğinin yaşı radyometrik olarak tayin edilmiş ve 4,6 milyar yaşında olduğu bulunmuştur.

olarak tahmin edilmektedir. Bu tahmin $^{206}_{82}Pb/\ ^{238}_{92}U$ oranına ve doğal radyoaktif bozunma serilerindeki diğer izotopların oranlarına dayanmaktadır.

Modern Radyoaktif Yaş Tayini (Jeokronoloji)

Modern radyoaktif yaş tayin teknikleri, anne ve kız çekirdekleri analiz etmek için kütle spektrometresini kullanır. Kütle spektrometresi (bölüm 2 de anlatılmıştır) bir jeolojik malzemedeki (örneğin kayaçlar) çeşitli izotopların miktarlarını belirlemekte kullanılır. Bu verilerden malzemenin yaşı hesaplanabilir. Jeolojik malzemelerin yaş tayininde yaygın olarak bir özel izotop çifti olan, potasyum−40 ve argon−40 kullanılır. Potasyum−40 radyoaktiftir ve genel olarak β ışıması ile kalsiyum−40 a dönüşür. Ancak bir kısım potasyum−40 ise elektron yakalaması ile argon−40 a bozunur. Radyoaktif yaş tayininin potasyum−40−kalsiyum−40 çifti ile yapılması için denemeler yapılmışsa da, kalsiyumun doğal bolluğunun fazla olması sebebi ile mümkün olmamıştır.

İzotop çiftlerinin jeolojik bir malzemenin yaşının belirlenmesinde nasıl kullanıldığına görelim. Eşitlik (25.12) nin yeniden yazılması ile başlayalım.

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \tag{25.14}$$

Eşitlikte N mevcut atom sayısı, N_0 başlangıçtaki atom sayısı ($t = 0$ da) ve λ ise ^{40}K nın bozunma sabitidir. Başlangıçta $t = 0$ da ne kadar atom olduğunu bilmediğimizden, bunu izotopların bozunması ile oluşan kız çekirdekleri dikkate alarak belirleyebiliriz.

$$N_0 = N + D \tag{25.15}$$

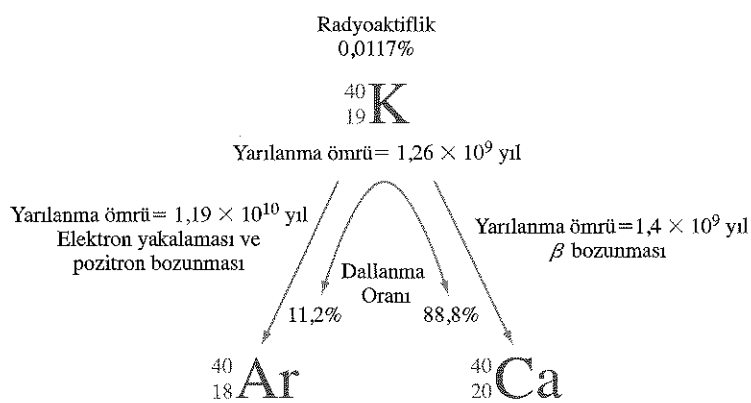
Eşitlikte D ile gösterilen kız atomların sayısıdır. Örneğin ^{40}Ar, ^{40}K nın kız çekirdeğidir. Eşitlik (25.14) ve (25.15) nin birleştirilmesi ve t ye göre çözülmesi ile

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{D}{N} + 1\right) \tag{25.16}$$

elde edilir. Eşitlik (25.16) da $t = 0$ anında bulunabilecek kız çekirdekler, yani D_0 ihmal edilmiştir. Bunu dikkate alarak eşitlik 25.16′ yı yeniden yazarsak,

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{D_t - D_0}{N} + 1\right) \tag{25.17}$$

elde edilir. D_t mevcut toplam kız çekirdek sayını belirtmektedir. Ancak eşitlik (25.17) bu hali ile jeolojik malzemelerin yaşını hatasız olarak belirlemede kullanılamaz. Bir izotop farklı yollar ile diğer izotoplara bozunabiliyorsa dallanmış bozunma olur. Aşağıdaki şekil ^{40}K ın dallanmasını göstermektedir. Dallanma dikkate alındığında



$$t = \frac{1}{\lambda_\varepsilon + \lambda_\beta} \ln\left[\frac{^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}}{^{40}\text{K}}\left(\frac{\lambda_\varepsilon + \lambda_\beta}{\lambda_\varepsilon} + 1\right)\right] \tag{25.18}$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte λ_ε elektron yakalanması için bozunma hız sabitini, λ_β ise β−bozunma hız sabitini belirtir. $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ ise hapsolmuş atmosferik argon−40 düzeltilmesinin yapılmış olduğu, potasyum−40 bozunması ile oluşan argon−40 ı ifade eder. Eşitlik (25.18) türetilirken bazı kabuller yapılmıştır. Bu kabullerin yaratacağı muhtemel problem, numunedeki argon kaynağının ne olduğuna bağlıdır. Argon; ya potasyum−40 ın bozunmasından ya da atmosferdeki argondan gelebilir veya numuneye bulaşmış, miktarı belirlenebilen ve çıkarılabilen atmosferik argon içeren bir karışım olabilir.

25-6 Çekirdek Tepkimelerinin Enerjileri

Bir çekirdek tepkimesine eşlik eden enerji değişimi, Albert Einstein'in kütle−enerji bağıntısı ile ifade edilebilir:

$$E = mc^2 \tag{25.19}$$

UNUTMAYINIZ

Sayfa 305 de tartışıldığı gibi (25.19) eşitliğindeki kütle, taneciğin durgun kütlesidir.

Bir süreçteki enerji değişimine daima bir kütle değişimi eşlik eder ve bunları birbiri ile ilişkilendiren sabit, ışık hızının karesidir. Kimyasal tepkimelerde enerji değişimleri çok küçük olduğundan, bunlara karşılık gelen kütleler tayin edilemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle, kimyasal eşitlikleri denkleştirirken ve stokiyometrik hesaplamalar yaparken kütlenin korunduğunu varsayarız. Çekirdek tepkimelerinde ise enerji değişimi kimyasal tepkimelerden çok büyüktür ve kütledeki değişim tayin edilebilir bir büyüklüktedir.

Atomların gerçek kütlelerini bilirsek, çekirdek tepkimelerindeki enerji değişimini (25.19) eşitliği ile bulabiliriz. Bu eşitlikteki m terimi kg cinsinden kütle, c ise m/s cinsinden ışık hızıdır. Enerjinin birimi ise joule'dür. Çekirdek enerjisini ifade etmekte kullanılan diğer bir birim de MeV tur (megaelektronvolt). (Sayfa 1113 da belirtildiği gibi 1 eV=1,6022 × 10^{-19} J dur.)

$$1\ \text{MeV} = 1{,}6022 \times 10^{-13}\ \text{J} \tag{25.20}$$

Eşitlik (25.20) megaelektronvolt ve joule arasındaki bir dönüşüm faktörüdür. Atomik kütle birimi (akb) ve joule (J) arasındaki dönüşüm faktörü de faydalıdır. Bu ilişkiyi 1 akb kütleye eşlik eden enerjiyi tayin ederek bulabiliriz. Bu hesaplama C−12 üzerine kurulmuş olup, 1 akb nin, bir karbon−12 atomunun kütlesinin tam 1/12 si olduğunu hatırlayarak, 1 akb ye karşılık olan kütle gram cinsinden aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$1\ \text{akb} \times \frac{1\ ^{12}\text{C atom}}{12\ \text{akb}} \times \frac{1\ \text{mol}\ ^{12}\text{C}}{6{,}0221 \times 10^{23}\ \text{atom}\ ^{12}\text{C}} \times \frac{12\ \text{g}}{1\ \text{mol}\ ^{12}\text{C}} = 1{,}6606 \times 10^{-24}\ \text{g}$$

m in bu değerini kilograma çevirir ve (25.19) eşitliğinde kullanırsak

$$E = 1\ \text{akb} \times \frac{1{,}6606 \times 10^{-24}\ \text{g}}{\text{akb}} \times \frac{1\ \text{kg}}{1000\ \text{g}} \times (2{,}9979 \times 10^{8})^2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

$$= 1{,}4924 \times 10^{-10}\ \text{J}$$

bulunur. Böylece 1 akb'nin enerji eşdeğeri

$$1\ \text{atomik kütle birimi (akb)} = 1{,}4924 \times 10^{-10}\ \text{J} \tag{25.21}$$

olur. Son olarak bu enerjiyi MeV olarak ifade ederiz.

$$1\ \text{atomik kütle birimi (akb)} = 1{,}4924 \times 10^{-10}\ \text{J} \times \frac{1\ \text{MeV}}{1{,}6022 \times 10^{-13}\ \text{J}} = 931{,}5\ \text{MeV} \tag{25.22}$$

Bu dönüşüm faktörleri ve çekirdek tepkimelerinde ürünlerin toplam kütle–enerjisinin, tepkenlerin toplam kütle–enerjisine eşit olduğu ilkesi Örnek 25–5 de kullanılmıştır. Çekirdek tepkimelerine dayanan hesaplamalardaki gerekli kütleler *çekirdek* kütleleridir. Çekirdek kütlesiyle atom kütlesi arasındaki bağıntı

çekirdek kütlesi = atom kütlesi − elektronların kütlesi, şeklindedir.

ÖRNEK 25–5 Çekirdek Tepkime Enerjisinin Kütle–Enerji Bağıntısı ile Hesaplanması

^{238}U un α bozunmasına eşitlik eden enerji kaç Joule ve kaç megaelektronvolttur?

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

Ek D deki Çizelge D.5 den atom kütleleri, atomik kütle birimi (akb) cinsinden

$^{238}_{92}$U=238,0508 akb $^{234}_{90}$Th=234,0437 akb $^{4}_{2}$He=4,0026 akb dir

Analiz

Çekirdek tepkimelerinde anahtar kavram, bu tepkimelerdeki kütle kaybı ya da kazanımının, enerji kazanımı ya da kaybı ile denklendiği gerçeğidir. Kütle kaybı ya da kazanımını belirleyip, karşılık gelen enerji kazanımı veya kaybını eşitlik (25.21) ve (25.22) deki dönüşüm faktörlerini kullanarak belirlemeliyiz.

Çözüm

Tek ^{238}U çekirdeğinin bozunmasındaki net kütle değişimi aşağıda verilmiştir. Elektron kütleleri, kütlelerin net değişimini etkilemediği için hesaplamada yer almamıştır.

kütledeki değişim

$= {}^{234}_{90}$Th ın çekirdek kütlesi + $^{4}_{2}$He ün çekirdek kütlesi − $^{238}_{92}$U nin çekirdek kütlesi

$= [234{,}0437 \text{ akb} - (90 \times \text{e}^- \text{ kütlesi})] + [4{,}0026 \text{ akb} - (2 \times \text{e}^- \text{ kütlesi})] - [238{,}0508 \text{ akb} - (92 \times \text{e}^- \text{ kütlesi})]$

$= 234{,}0437 \text{ akb} + 4{,}0026 \text{ akb} - 238{,}0508 \text{ akb} - 92 \times \text{e}^- \text{ kütlesi} + 92 \times \text{e}^- \text{ kütlesi}$

$= -0{,}0045\text{-akb}$

Bu kütle kaybını ve (25.16) ve (25.17) dönüşüm faktörlerini kullanarak

$$E = -0{,}0045 \text{ akb} \times \frac{1{,}49 \times 10^{-10}\,\text{J}}{\text{akb}} = -6{,}7 \times 10^{-13}\,\text{J}$$

veya

$$E = -0{,}0045 \text{ akb} \times \left(\frac{931{,}5 \text{ MeV}}{\text{akb}}\right) = -4{,}2 \text{ MeV}$$

yazabiliriz.

Değerlendirme

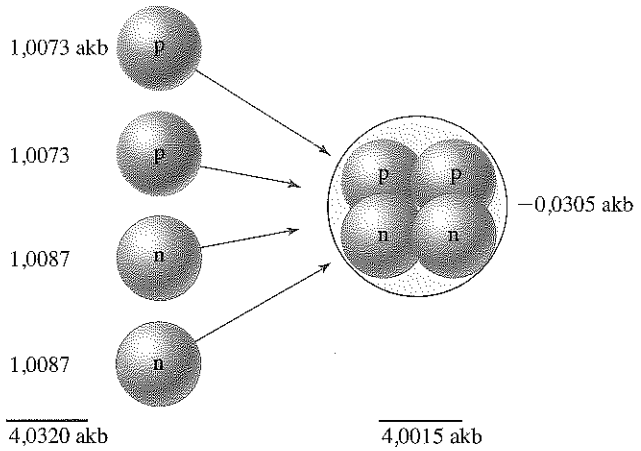
Negatif işaret çekirdek tepkimesinde enerji kaybı olduğunu gösterir. Bu, ayrılan α parçacığının kinetik enerjisidir. Çekirdek eşitliklerine dayalı hesaplamalarda çekirdek veya atom kütlelerini kullanabilirsiniz. Her iki durumda da elektronların kütleleri sadeleşeceğinden, kütlelerdeki değişim aynı olacaktır.

ALIŞTIRMA A: Negatif işaret çekirdek tepkimesinde enerji kaybı olduğunu gösterir. Bu, ayrılan α parçacığının kinetik enerjisidir. Çekirdek eşitliklerine dayalı hesaplamalarda çekirdek veya atom kütlelerini kullanabilirsiniz. Her iki durumda da elektronların kütleleri sadeleşeceğinden, kütlelerdeki değişim aynı olacaktır.

ALIŞTIRMA B: ^{222}Rn nun α parçacığı yayınlayarak bozunması 5,590 MeV enerji kaybı ile yürür. Bu olayda enerjiye dönüşen kütle kaç akb dır?

İki proton ve iki nötrondan, bir $^{4}_{2}$He çekirdeğinin oluşumu Şekil 25–5 de gösterilmiştir. Bu süreçteki *kütle kaybı* 0,0305 akb dir. Yani $^{4}_{2}$He un deneysel olarak bulunan kütlesi, birleşen iki proton ve iki nötronun kütleleri toplamından 0,0305 akb daha azdır. Bu "kayıp" kütle enerji olarak açığa çıkar. (25.22) ifadesi ile 0,0305 akb kütlenin 28,4 MeV a eşdeğer olduğunu gösterebiliriz. Bu enerjiye, $^{4}_{2}$He çekirdeğinin oluşması sırasında açığa çıktığından, **çekirdek bağlanma enerjisi** denir. Başka bir deyişle, bir $^{4}_{2}$He çekirdeğinin

▶ Nükleonlar çekirdek tanecikleridir: protonlar ve nötronlar.



▲ ŞEKİL 25−5
$^4_2$He un çekirdek bağlanma enerjisi
Helyum çekirdeğinin ($^4_2$He) kütlesi, iki proton ve iki nötronun kütleleri toplamından 0,0305 akb kadar daha azdır. Kaybedilen bu kütlenin (kütle kaybı denir) enerji eşdeğeri, çekirdekteki parçacıkları bir arada tutan çekirdek enerjisidir.

◀ Bilinen dört kuvvet vardır: Yer çekimi kuvveti, elektromanyetik kuvvetler, zayıf çekirdek kuvvetleri ve kuvveti çekirdek kuvvetleri. Çekirdek kuvvetleri sadece çekirdek içinde etkin; oysa yer çekimi ve elektromanyetik kuvvetler ise sonsuz uzaklığa kadar etkinlerdir.

proton ve nötronlarına ayrılabilmesi için 28,4 MeV enerji alması gerekir. Eğer $^4_2$He çekirdeğinin iki proton ve iki nötron tarafından eşit olarak paylaşıldığını varsayarsak, nükleon başına düşen bağlanma enerjisi 7,10 MeV olur.

Karbon−12, demir−56, uranyum−235 elementlerinin nükleon başına düşen bağlanma enerjisini bulalım. Öncelikle, Karbon−12 için kütle değişimini hesaplayalım.

$$\begin{aligned}\text{kütle değişimi} &= [(6 \times {}^1\text{H atomun kütlesi}) + (6 \times \text{ parçacık kütlesi})] - {}^{12}\text{C atomunun kütlesi} \\ &= [6 \times 1{,}007825 \text{ akb} + 6 \times 1{,}008665 \text{ akb}] - 12{,}0000 \text{ akb} \\ &= 0{,}09894 \text{ akb}\end{aligned}$$

Proton ve nötron kütleleri Ek D' den alınmıştır. Bir sonraki aşama bunu nükleon başına bağlanma enerjisine dönüştürmektir.

$$\text{nükleon başına bağlanma enerjisi} = \frac{0{,}09894 \text{ akb} \times \dfrac{931{,}5 \text{ MeV}}{\text{akb}}}{12 \text{ nükleon}} = 7{,}680 \text{ MeV/nükleon}$$

Demir −56 için nükleon başına bağlanma enerjisi,

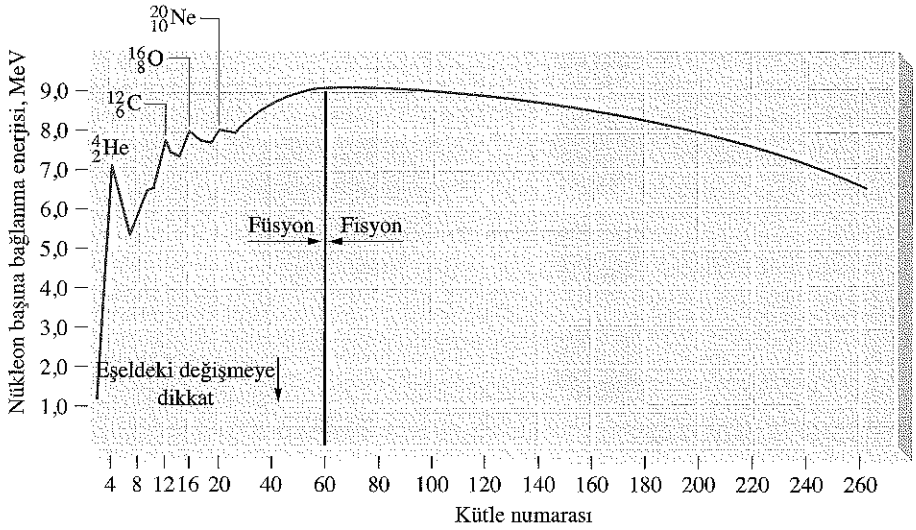
$$\text{nükleon başına bağlanma enerjisi} = \frac{0{,}52846 \text{ akb} \times \dfrac{931{,}5 \text{ MeV}}{\text{akb}}}{56 \text{ nükleon}} = 8{,}790 \text{ MeV/nükleon}$$

ve uranyum−235 için

$$\text{nükleon başına bağlanma enerjisi} = \frac{1{,}921507 \text{ akb} \times \dfrac{931{,}5 \text{ MeV}}{\text{akb}}}{235 \text{ nükleon}} = 7{,}591 \text{ MeV/nükleon}$$

Bu noktada demir−56 nın nükleon başına bağlanma enerjisinin diğerlerinden büyük olduğu dikkati çekmektedir. Bunun anlamı demir−56 nükleonlarının birbirinden ayrılabilmesi için gerekli enerjinin, uranyum−235 ve karbon−12 den fazla olduğudur. Bir başka deyişle demir−56 diğer iki elementten daha kararlıdır.

Şekil 25−6 dan görüleceği üzere, nükleon başına en büyük bağlanma enerjisi yaklaşık 60 kütle numaralı çekirdektedir. Bu bulgu bizi iki ilginç sonuca görür: (1) Küçük çekirdekler daha büyük bir çekirdek (A = 60 a kadar) oluşturmak üzere birleşirlerse, nükleon başına bağlanma enerjisi artar



▲ ŞEKİL 25–6
Nükleon başına ortalama bağlanma enerjisinin kütle numarasına göre değişimi

ve belirli miktar kütle enerjiye dönüşmelidir. Çekirdek tepkimesi oldukça ekzotermiktir. Hidrojen bombasının temelini bu *füsyon (birleşme)* olayı oluşturur. (2) Kütle numarası 60 tan büyük çekirdeklere fazladan tanecik eklenmesi, nükleon başına bağlanma enerjisi azaldığından, enerji harcanmasını gerektirir. Diğer taraftan, ağır çekirdeklerin daha hafif çekirdeklere bozunması enerji salınması ile yürür. Çekirdek fisyonu (bölünmesi) atom bombasının ve geleneksel nükleer reaktörlerin temelini oluşturur. Şekil 25–6 nın incelenmesi ve çekirdek kararlılığının değerlendirilmesinden sonra, çekirdek fisyonu (bölünmesi) ve füsyonunu (birleşmesi) tartışılacaktır.

ÇİZELGE 25.2 Çekirdek Kararlılığı İçin Sihirli Sayılar

Proton Sayısı	Nötron Sayısı
2	2
8	8
20	20
28	28
50	50
82	82
114	126
	184

25-7 Çekirdek Kararlılığı

Çekirdek bozunması olaylarını inceledikçe, zihninizde bazı temel sorular ortaya çıkmış olabilir. Niçin radyoaktif çekirdeklerin bazıları α yayınlayıcı, bazıları β^- yayınlayıcıdır? Ağır elementlerin çoğu radyoaktif olduğu halde hafif elementlerin neden pek azının çekirdekleri doğal radyoaktiftir?

Böyle soruları yanıtlayabilmek için Şekil 25–6 ya bakmakta yarar vardır. Bu grafikte özellikle bazı izotopların nükleon başına bağlanma enerjileri komşularınınkinden daha fazladır ve çekirdekleri oldukça kararlıdır. Bu gözlem, *kabuk kuramı* denilen çekirdek yapısı kuramı ile uyum içindedir. Çekirdeğin oluşumunda, proton ve nötronların bir seri çekirdek kabuğunu doldurdukları düşünülür. Bu süreç bir atomun elektron yapısının, elektronların ard arda kabuklara eklenerek inşa edilmesine benzemektedir. Nasıl ki Aufbau kuralı periyodik olarak olağanüstü kararlı elektron dağılımı oluşturuyorsa, benzer bir şekilde çekirdek kabukları kapandıkça çekirdek de özel bir kararlılık kazanır. Atom çekirdeğinin olağanüstü kararlılığa sahip olduğu koşullardaki proton ve nötron sayılarına **sihirli sayılar** adı verilir (Çizelge 25.2).

ÇİZELGE 25.2 Kararlı Doğal İzotopların Dağılımı

Bileşim	İzotop Sayısı
Z çift–*N* çift	163
Z çift–*N* tek	55
Z tek–*N* çift	50
Z tek–*N* tek	4

Bir diğer bir gözlem ise, çoğu kararlı çekirdeklerdeki proton ve nötron sayılarının *çift* olmasıdır. Kararlı çekirdeklerin çok azında tek sayıda proton ve nötron vardır. Çizelge 25.3 de proton sayısı (Z) ve nötron sayısı (N) ile izotopların kararlılığı arasındaki ilişki özetlenmiştir. Hem Z nin, hem de N nin tek olduğu kararlı atomların çok ender —olduğuna dikkat ediniz. Z ve N si tek olduğu halde kararlı olan izotoplar yalnızca $^{2}_{1}H$, $^{6}_{3}Li$, $^{10}_{5}B$ ve $^{14}_{7}N$ tur. Atomlarla ilgili diğer bir gözlem ise, *tek* atom numaralı elementlerin genellikle yalnızca bir ya da iki kararlı izotopa sahip olmasıdır. Oysa *çift* atom numaralı elementlerin kararlı izotopları çok daha fazladır. Gerçekten de F ($Z = 9$) ve I ($Z = 53$) yalnızca birer, Cl ($Z = 17$) ve Cu ($Z = 29$) yalnızca

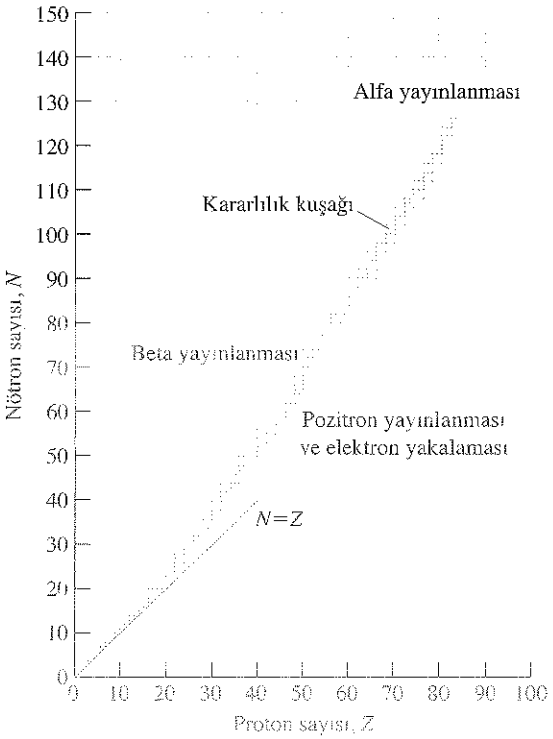
ikişer kararlı izotopa sahip oldukları halde, O ($Z = 8$) üç, Ca ($Z = 20$) altı ve Sn ($Z = 50$) on kararlı izotopa sahiptir.

Nötronların çekirdek içinde proton ve nötronları birbirine bağlayan bir çekirdek gücü oluşturduğu kabul edilir. Nötronlar olmasaydı, pozitif yüklü protonlar arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri çekirdeğin dağılmasına sebep olurdu. Küçük atom numaralı elementlerde ($Z = 20$ ye kadar), örneğin ${}_{2}^{4}\mathrm{H}$, ${}_{6}^{12}\mathrm{C}$, ${}_{8}^{16}\mathrm{O}$, ${}_{14}^{28}\mathrm{Si}$, ${}_{20}^{40}\mathrm{Ca}$ da olduğu gibi, çekirdeği kararlı kılabilecek nötron sayısı, yaklaşık proton sayısına eşittir. Yüksek atom numaralı elementlerde ise, protonlar arasındaki itme kuvvetleri arttığı için, daha çok nötrona gereksinim vardır. Bu nedenle, nötron−proton (N/Z) oranı artar. Örneğin, bu oran bizmutta 1,5: 1 dir. Atom numarası 83 ün üzerindeki elementlerde, nötron sayısı ne kadar olursa olsun, çekirdek kararsızdır. Bu nedenle, $Z > 83$ olan elementlerin bütün izotopları radyoaktiftir. Kararlı atomların N/Z oranı aralığının atom numarası ile değişimi kabaca Şekil 25−7 de verilmiştir.

Burada verilen kavramları kullanan çekirdek bilimcileri; yarılanma ömürleri çok uzun olan büyük atom numaralı atomların muhtemel varlığını öngörebilmişlerdir. Şekil 25−7 de bu tür atomlar kararlılık kuşağı içerisinde gösterilmiştir. Çok uzun yıllar süren araştırmalar sonucunda bu tür atomlar elde edilmiştir. 1999 yılında plütonyum−242 nin kalsiyum−48 iyonlarıyla bombardımanı ile henüz adlandırılmamış izotoplar olan ${}^{287}114$ ve ${}^{289}114$ elde edimiştir. Bu izotopların yarılanma ömürleri sırayla 5 s ve 30 s dir. Bu yarılanma ömürleri çok kısa gibi gözükse de, yarılanma ömürleri mikrosaniye kadar olan süper ağır elementlerin yarılanma ömürleriyle karşılaştırıldığında sonsuzmuş gibi gelir.

25−4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Hangi proton sayısı, diğer proton sayılarına göre daha fazla izotopa sahiptir? Nötron sayılarıyla ilişkili durum nedir?



◀ ŞEKİL 25−7
Nötron/ proton oranı ve $Z = 83$ e kadar kararlı izotoplar
Kararlılık kuşağı içerisindeki noktalar kararlı çekirdekleri gösterir. Bazı radyoaktif çekirdekler de bu kuşak içerisinde yer almaktadır, fakat çoğu bu kuşağın dışındadır ve bu çekirdeklerin radyoaktif bozunma türleri de gösterilmiştir. Düşük atom kütleli kararlı çekirdekler $N = Z$ çizgisi üzerinde ya da yakınında yer almışlardır. Bunların nötron/proton oranları bir veya bire çok yakındır. Daha yüksek atom numaralılarda nötron/proton oranı 1,5 a kadar çıkar.

ÖRNEK 25–6 Hangi Çekirdekler Radyoaktiftir?

Aşağıdaki izotoplardan hangilerinin kararlı, hangilerinin radyoaktif olması beklenir? **(a)** ^{82}As; **(b)** ^{118}Sn; **(c)** ^{214}Po.

Analiz

Bu soru için çekirdek kararlılığı kurallarını uygulamamız gerekir. Ayrıca çekirdeğin kararlılık kuşağında olup olmadığını belirlemek üzere Şekil 25–7 i kullanabiliriz.

Çözüm

(a) Arsenik–82 de $Z = 33$ ve $N = 49$ dur. Bu tek–tek bileşimi hafif elementlerin sadece dördünde bulunur. Öyleyse, ^{82}As radyoaktiftir. (Bu izotopun Şekil 25–2 deki kararlılık kuşağının dışına düştüğüne dikkat ediniz.)

(b) Sn atom numarası sihirli sayı olan 50 dir. ^{118}Sn çekirdeğindeki nötron sayısı 68 dir. Görüldüğü gibi çift–çift bileşimi vardır ve çekirdeğin kararlı olmasını beklemeliyiz. Ayrıca, Şekil 25–7 bu izotopun kararlılık kuşağı içinde olduğunu göstermektedir. Buna göre ^{118}Sn kararlı bir izotoptur.

(c) ^{214}Po atom numarası 84'dür. $Z > 83$ olan bütün atomlar radyoaktiftir. Öyleyse, ^{214}Po radyoaktiftir.

Değerlendirme

Bir izotopun radyoaktif olup olmadığını değerlendirirken, $Z > 83$ olan bütün elementlerin radyoaktif ve $Z < 84$ olan elementlerden Z ve N si tek– tek bileşiminde olanların da radyoaktif olduğunu hatırlamalıyız. Özellikle atom numaraları sihirli sayılardan biri olan izotoplar bu kuralların bazı istisnalarıdır.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki izotoplardan hangilerinin kararlı, hangilerinin radyoaktif olması beklenir? **(a)** ^{88}Sr; **(b)** ^{118}Cs; **(c)** ^{30}S.

ALIŞTIRMA B: ^{17}F ve ^{22}F izotoplarının radyoaktif bozunmasını gösteren çekirdek eşitliklerini yazınız.

25–5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Verilen radyoaktif izotoplardan hangisi büyük olasılıkla β^- yayınlaması ve hangisi β^+ yayınlaması ile bozunur: ^{44}Ca, ^{57}Cu, ^{100}Zr, ^{235}U? Açıklayınız.

25-8 Çekirdek Fisyonu

1934 de Enrico Fermi uranyumun nötronlarla bombardımanı ile transuranyum elementlerinin elde edilebileceğini ileri sürdü. Ardı ardına β^- parçacığı yayınlanmasının atom numarasını, belki de 96 ya kadar, artırabileceğini belirtti. Daha sonra bu deneyler yapıldığında, ürünün gerçekten de β^- parçacıkları yayınladığı bulundu. Fakat 1938 de Otto Hahn, Lise Meitner ve Fritz Strassman yaptıkları kimyasal analiz sonucunda, ürünlerin $Z > 92$ olan elementlere denk olmadığını buldular. Hiçbir ürün uranyumun Ra, Ac, Th ve Pa gibi komşularından biri değildi. Bunun yerine, oluşan ürünler Sr ve Ba gibi daha hafif elementlerin radyoizotoplarıydı. Şekil 25–8 de belirtildiği gibi uranyum çekirdeğinin nötronla bombardımanı, küçük parçalara *fisyonuna* (bölünmesi) neden oluyordu.

▶ Ida Tacka Nodack, renyum elementinin ortak kaşifi ve Fermi 'nin önerdiği deneylerin fisyon oluşturduğunu ortaya koyan ilk kişidir. Açıklamaları ancak birkaç yıl sonra kabul görmüştür.

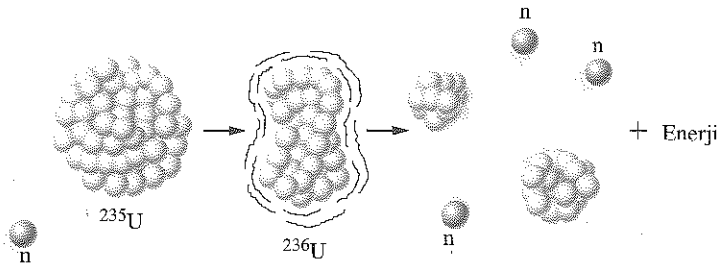
Bir fisyonda kaybolan kütlenin enerji eşdeğeri değişken olmakla birlikte, ortalama enerji yaklaşık $3{,}20 \times 10^{-11}$ J (200 MeV) dur.

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{236}_{92}U \longrightarrow \text{fisyon ürünleri} + \text{nötronlar} + 3{,}20 \times 10^{-11}\ \text{J}$$

$3{,}20 \times 10^{-11}$ J enerji küçük gibi görünebilir. Ancak, bu enerji *tek* bir $^{235}_{92}U$ çekirdeğinin fisyonun içindir. Peki ya 1,00 g $^{235}_{92}U$ fisyona uğrarsa açığa çıkan enerji ne kadardır?

$$?\ \text{kJ} = 1{,}00\ \text{g}\ ^{235}U \times \frac{1\ \text{mol}\ ^{235}U}{235\ \text{g}\ ^{235}U} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{atom}\ ^{235}U}{1\ \text{mol}\ ^{235}U} \times \frac{3{,}20 \times 10^{-11}\ \text{J}}{1\ \text{atom}\ ^{235}U}$$

$$= 8{,}20 \times 10^{10}\ \text{J} = 8{,}20 \times 10^{7}\ \text{kJ}$$



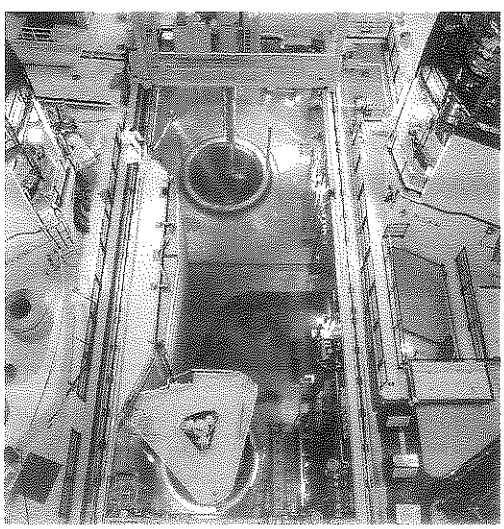
▲ ŞEKİL 25–8
Isıl nötronlarla $^{235}_{92}U$ çekirdek fisyonu
Normal ısıl enerjiye sahip bir nötron $^{235}_{92}U$ çekirdeğine çarpar. Önce kararsız $^{236}_{92}U$ çekirdeği oluşur. Sonra da hafif ve ağır bir çekirdeğe bölünür ve birçok nötron açığa çıkar. Çeşitli çekirdeklerin meydana gelmesi mümkünse de, en olası çekirdeklerden hafif olanın kütle numarası 97, ağır olanın ise 137 dir.

Açığa çıkan enerji olağanüstü büyüktür! Bu miktarda enerji açığa çıkarılabilmesi için, yaklaşık üç ton kömürün tam yanması gerekir.

Nükleer Reaktörler

$^{235}_{92}U$ bölünmesinde, bölünme (fisyon) başına ortalama 2,5 nötron açığa çıkar. Bu nötronlar da ortalama iki ya da daha fazla bölünmeye neden olurlar. İkinci bölünme olayından açığa çıkan nötronlar da dört ya da beş bölünmeyi sağlarlar ve olay böyle devam eder. Sonuç ise bir *zincir tepkimesidir*. Eğer tepkime kontrol edilmezse, açığa çıkan enerji bir patlamaya neden olur. İşte bu atom bombasının temelidir. Kontrolsüz patlama olabilmesi için, ^{235}U kütlesinin kritik kütleden fazla olması gerekir. Bu *kritik kütle*, zincir tepkimesini sürdürebilecek kadar nötronu alıkoyan ^{235}U kütlesidir. Bundan daha az kütleye *kritik altı* denir ve bu durumda nötronlar bir zincir tepkimesi daha başlatmak üzere büyük bir hızla kaçarlar.

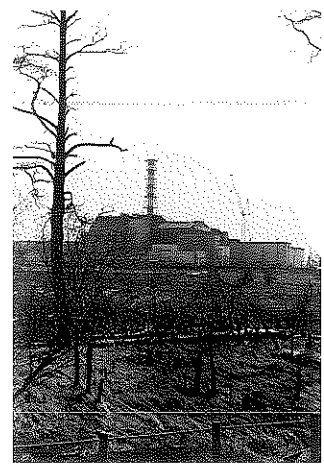
Bir nükleer reaktörde fisyon enerjisi kontrol altındadır. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan tasarım, *basınçlı su reaktörü* (PWR) olup Şekil 25–9 da görülmektedir. Bu reaktörlerde zenginleştirilmiş uranyum çubukları su içerisinde asılmış durumda ve 70–150 atm basınç altındadır. Su iki amaçla kullanılır. Birincisi, fisyon sonucu oluşan nötronları yavaşlatarak böylece bunları normal ısıl enerjiye sahip kılmaktır. Isıl enerjileri azaltılmış bu nötronlar fisyon olayını yüksek enerjili olanlara göre daha iyi başlatırlar. Su burada bir **yavaşlatıcıdır**. Suyun ikinci işlevi ise ısı transfer ortamı oluşturmaktır. Fisyon enerjisi suyu yüksek bir sıcaklıkta tutar (yaklaşık 300° C).



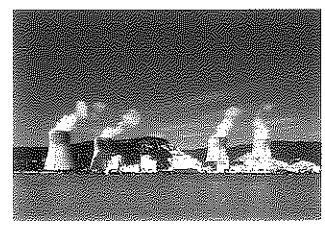
◀ **Nükleer reaktörün kalbi**
Nükleer reaktörün kalbini çevreleyen sudaki karakteristik mavi parlaklığa *Cerenkov ışıması* denir. Bu parlaklık, yüklü parçacıklar geçirgen bir ortamdan, ışıktan daha hızlı geçtiklerinde meydana gelir. Yüklü parçacıklar çekirdek fisyonu sonucu oluşur. Bu ışıma ses duvarını aşan bir uçağın oluşturduğu ses dalgalarına benzer.



(a)

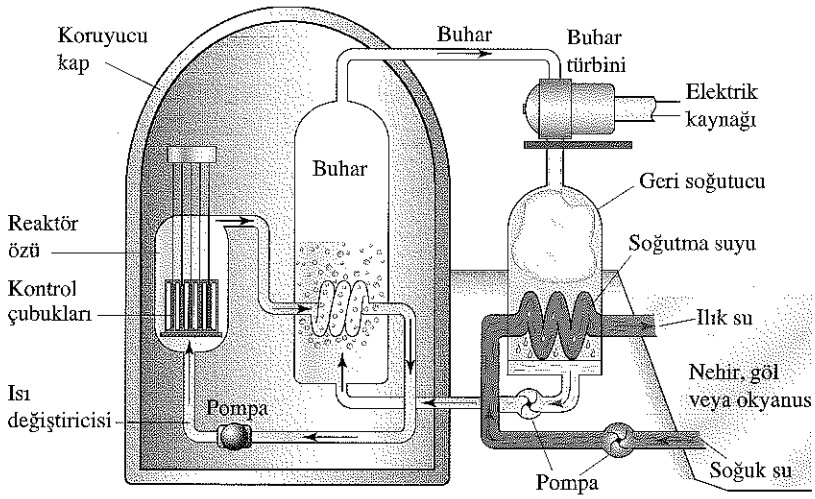


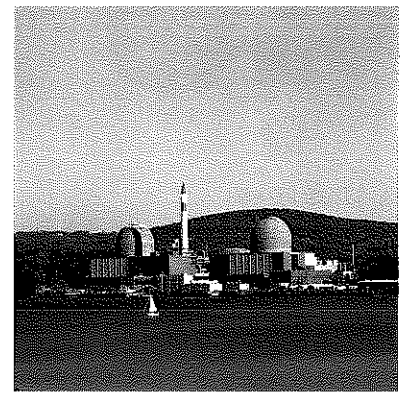
(b)



(c)

▲ (a) Three Mile Island (TMI) nükleer reaktöründe 1979 daki küçük bir nükleer kaza alanı. (b) Çernobil nükleer reaktöründe 1986 yılındaki büyük bir kaza alanı (c) Fransa'daki nükleer güç santralı senelerdir hiçbir aksilik olmadan çalışmaktadır.





▲ ŞEKİL 25–9
Basınçlı su nükleer reaktörü
(a) Nükleer güç santralının şeması. **(b)** New York Eyaletindeki bir nükleer güç santralı

Çok sıcak olan bu su, ısı değiştiricide (eşanjör) soğuk su ile temas ettirilir. Böylece soğuk su buhara dönüşür. Buhar da, elektrik üreteçlerini döndüren türbinleri çalıştırır. Nükleer reaktörlerin son bileşeni, genellikle kadmiyum metalinden yapılan ve kullanım amacı nötronları soğurmak olan **kontrol çubukları** setidir. Bu çubuklar reaktörün içine indirildiklerinde fisyon

25–2 MERAK EDİYORSANIZ...

Nükleer reaktörler güvenli mi?

Nükleer güç istasyonlarında çok kötü iki kaza olmuştur. Bunlardan ilki 1979 da Pensilvanya' da Middleton yakınlarındaki "Three Mile Island" (TMI) nükleer güç istasyonunda meydana gelmişti. TMI reaktörü suyun yavaşlatıcı ve soğutucu olarak kullanıldığı hafif su türü reaktördür. Bu kazada bir miktar soğutucu (aynı zamanda yavaşlatıcı) kaybolmuştur ve çok az yavaş nötron kaldığı için reaktördeki zincir tepkimeleri durmuştur. Bununla birlikte fisyon parçacıkları yakıt çubuklarının aşırı ısınmasına neden olarak bozunmaya devam etmiştir. Kısmen erime oluşmuş ve bundan dolayı reaktörlerden birisi çatlamıştır. Çatlama az miktarda radyoaktif buharın atmosfere yayılmasına sebep olmuştur. Reaktör kapatılmış, ancak elektronik robotlar, yakıt çubuklarında önemli ölçüde hasar olduğunu tespit etmiştir.

İkinci kaza 1986 yılında Ukrayna'da Çernobil'de olmuştur. Bu reaktörde yavaşlatıcı olarak grafit kullanılmaktaydı. Soğutucu yanlışlıkla kapatılınca zincir tepkimeleri kontrolden çıkmış ve sıcaklık muazzam şekilde artmış ve erimeye neden olmuştur. Erime sonucu çubukları çevreleyen grafit yavaşlatıcılar yanmış ve radyoaktif dumanlar reaktör dışına taşmıştır. Radyoaktif maddeler Avrupa, Kanada ve Amerika'nın birçok yerine dağılmıştır. Çernobil kazasında sadece birkaç düzine insan ölmesine rağmen sonraki yıllarda radyasyonun neden olduğu kanser nedeniyle daha fazla kişi ölmeye devam edecektir. Çernobil'deki gibi bir kaza, soğutucunun yavaşlatıcı olduğu hafif–su reaktörlerinde meydana gelemez.

Birçok ülke nükleer gücü halen, önemli bir kaza olmaksızın kullanmaktadır (2011 de Japonya'da da, sonuçları ileride ortaya çıkacak, çok büyük bir nükleer kaza olmuştur. Editörler). Fransa ve Japonya'da elektrik enerjisinin üçte ikisi nükleer güç istasyonlarından elde edilmektedir. Nükleer reaktörlerin güvenliğinin kayıtlardan oldukça yüksek olduğu görülür; ancak nükleer atıklar oldukça önemli bir sorun oluşturur. Bu tür sorunlarla nasıl ilgilenildiği "MasteringChemistry" web sayfasında 25.Bölüm için hazırlanan "Focus on" kısmında anlatılmaktadır.

işlemi yavaşlar. Çubuklar reaktörden yükseltildiğinde nötron yoğunluğu ve fisyon hızı artar.

Besleyici Reaktörler

$^{235}_{92}U$ fisyonunu başlatmak için normal ısıl enerjili nötronlar gereklidir. Diğer taraftan, uranyumun en bol izotopu (% 99,28) olan $^{238}_{92}U$, enerjisi yüksek nötronlarla etkileştirildiğinde aşağıdaki tepkimeler meydana gelir.

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}U$$
$$^{239}_{92}U \longrightarrow {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}\beta$$
$$^{239}_{93}Np \longrightarrow {}^{239}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}\beta$$

$^{235}_{92}U$ gibi fisyon yapabilen izotoplara, *bölünebilen izotoplar* denir. $^{239}_{94}Pu$ da bölünebilir bir izotoptur. $^{238}_{92}U$ gibi bölünebilir bir izotopa çevrilebilen izotoplara ise *verimli izotoplar* adı verilir. Besleyici reaktörlerde bulunan az miktardaki bölünebilir izotop; verimli izotoplara nötronlar sağlayarak, çok miktarda verimli izotopları bölünebilir hale getir. (Böylece oluşan yeni bölünebilir izotopların her biri, kendi kendini idame ettiren bir zincir tepkimesi başlatır.)

Besleyici reaktörün en büyük üstünlüğü, yakıt olarak kullanılabilecek uranyum miktarını aniden veya yaklaşık 100 katı dolayına çıkarabilmesidir. Bu miktar doğal $^{238}_{92}U$ in $^{235}_{92}U$ e oranıdır. Besleyici reaktörlerin üstünlüğü bununla da kalmayacak, kütlece % 0,0006 U içeren şistli tortular gibi, çok az uranyum içeren malzemeler nükleer yakıt olarak kullanılabilecektir.

Buna karşın, besleyici reaktörlerin bazı olumsuzlukları da vardır. Bu olumsuzluklar özellikle *sıvı metal soğutuculu hızlı besleyici reaktörler*de (LMFBR) görülür. Sistemler, reaktörde yüksek radyoaktiflik kazanan, sodyum gibi sıvı metallerle başa çıkabilecek şekilde tasarlanmalıdır. Ayrıca, LMFBR deki ısı ve nötron oluşum hızı PWR ye göre daha yüksektir. Bunun sonucu olarak, maddeler daha hızlı bozunurlar. Çözülememiş sorunların belki de en büyüğü radyoaktif atıklar ile başa çıkılması ve plütonyum yakıtlarının yeniden işlenmesidir. Plütonyum bilinen en zehirli maddedir. Mikrogram (10^{-6}g) plütonyumun solunması bile akciğer kanserine neden olur. Yarılanma ömrü çok uzun olduğundan (24 000 yıl), kaza ile yayılan plütonyum neredeyse sonsuza kadar kirletilmiş bir alan yaratır.

25-9 Çekirdek Füsyonu

Güneş enerjisinin kaynağı atom çekirdeklerinin **füsyonu**dur. Kontrol dışı füsyon tepkimesi hidrojen bombasının temelini oluşturur. Kontrollü füsyon ise, neredeyse sonsuz bir enerji kaynağı sağlayabilir. En ümit verici çekirdek tepkimesi döteryum–trityum tepkimesidir.

$$^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n + \text{enerji}$$

Teknoloji tarihinde, füsyon enerji kaynağının geliştirilmesinde karşılaşılan zorlukların bir başka benzeri yoktur. Gerçekte, kontrollü füsyonun yapılabilirliliği henüz tam olarak kanıtlanmamıştır. Bu konuda çok sayıda sorun vardır. Füsyonun olabilmesi için döteryum ve trityum çekirdeklerinin birbirlerine çok yaklaşması gerekir. Atom çekirdekleri birbirlerini ittiklerinden, bu yaklaşmanın olabilmesi için, çekirdeklerin yüksek enerjilere sahip olmaları gerekir. Füsyon tepkimesinin başlaması için gerekli sıcaklıklarda, gazlar tamamen atom çekirdekleri ve elektronlara iyonlaşırlar ve bu karışıma *plazma* adı verilir. Kendi kendine devam edebilen bir tepkime başlatmak için gerekli olan enerjiden daha fazla enerji açığa çıkaran plazma sıcaklığının daha da yüksek olması (40 000 000 K den fazla) gerekir. Plazmanın başka maddelerle ilişkisini kesebilecek yöntemler bulunmalıdır. Çünkü plazma, ısıl enerjisini temas ettiği maddeye aktarır. Ayrıca, plazma yoğunluğunun, çekirdek füsyonunun gerçekleşmesini sağlayacak kadar süre içerisinde yeterli yüksek-

◀ Hidrojen bombasında bu yüksek sıcaklıklar, füsyon tepkimesini başlatan bir atom bombasının (fisyon) patlamasıyla elde edilir.

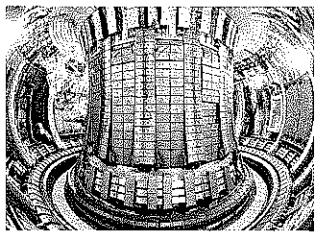
UNUTMAYINIZ

Hem çekirdek fisyonun hem de çekirdek füsyonu enerji açığa çıkarır.

likte olması gerekir. Bu konuda ilgi çeken iki yöntem, manyetik alanda alıkoyma ve dondurulmuş döteryum–trityum tabletlerinin lazer ışınları ile ısıtılmasıdır. Diğer bir teknik sorun da sıvı lityumun kullanılmasıdır. Sıvı lityum hem ısı transfer ortamı ve hem de trityum kaynağı görevi görür.

$$^{7}_{3}\text{Li} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{3}_{1}\text{H} + {}^{1}_{0}\text{n}$$
(hızlı) (yavaş)

Son olarak, manyetik alıkoyma yönteminde süper iletken mıknatıslar gerektiğini ve günümüzde bunun çok pahalı olacağını belirtmek gerekir.



▲ Füsyon reaktörünün manyetik alan içindeki plazma odası (*tokamak* adı verilir). Odanın duvarları karbon–fiber kompozit tuğlalarla örülmüş ve yüksek plazma sıcaklığından korunmuştur.

Şu anda Avrupa Birliği, Hindistan, Japonya, Çin Halk Cumhuriyeti, Rusya, Güney Kore, Birleşik Devletler ve Portekiz den oluşan uluslararası konsorsiyum tarafından Fransa da geliştirilmekte olan bir füsyon reaktörü bulunmaktadır. ITER (Uluslararası Termonükleer Deneysel Reaktör) başlıklı proje, yandaki fotoğrafta gösterilen tokamak tasarımına dayanmaktadır. Projenin amacı 0,5 g lık döteryum–tirityum karışımı ile 500 MW lik füsyon gücü üretmek ve 1000 saniye süre ile bunu sürdürmektir. ITER'in üreteceği enerjinin, kendi füsyon sıcaklığında tepkimenin başlatılması için gerekli enerjinin 5–10 katı olacağı düşünülmektedir. Füsyon reaktörün 2018 yılında çalışmaya başlaması beklenmektedir.

Füsyonun fisyona göre üstünlüğü çok fazladır. Doğadaki 6500 H atomundan biri döteryum olduğundan, dünyadaki okyanuslar neredeyse sınırsız miktarda nükleer yakıt deposudur. Trityum kaynağı olarak kullanılabilecek lityumun, dünyadaki miktarının 1 milyon yıl yetecek kadar çok olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca çekirdek füsyonunda, çekirdek fisyonundaki radyoaktif atıkların depolanması ve boşaltılması gibi sıkıntı verici problemler yoktur.

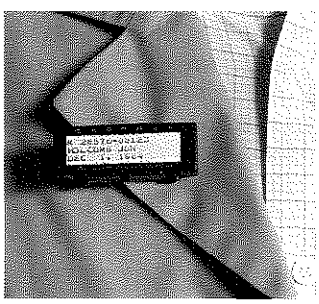
25-10 Işınımın Maddeye Etkisi

α, β^-, β^+ parçacıklarının ve γ ışınlarının madde ile etkileşimleri arasında ciddi farklılıklar bulunmakla birlikte, atom ve moleküllerden elektron çıkararak iyon oluşturmaları önemli ortak özellikleridir. Bu ışınların iyonlaştırma gücü, maddenin içinde 1 cm lik bir yolda oluşturdukları iyon çiftleri sayısı ile ölçülür. *İyon çifti,* iyonlaşan elektron ve geriye kalan pozitif iyondur. Alfa tenciklerinin iyonlaştırma gücü en fazladır ve onu β parçacıkları ve γ ışını takip eder. Işınım parçacıklarının atomlarla doğrudan çarpışması ile oluşan iyon elektronlarına *birincil elektronlar* adı verilir. Bu elektronların enerjileri yeteri kadar büyükse *ikincil* iyonlaşmalar meydana gelebilir.

Madde ile ışınım arasındaki etkileşimlerin tümü iyon çifti oluşturmayabilir. Bazı durumlarda elektronlar atom ya da molekülde daha yüksek enerji düzeylerine atlayabilirler. Bu elektronların normal enerji düzeylerine geri dönmelerine, enerji miktarına göre, X–ışınları, morötesi ya da görünür ışık ışıması eşlik eder.

Burada tartışılan olasılıkların bir kısmı Şekil 25–10 da gösterilmiştir.

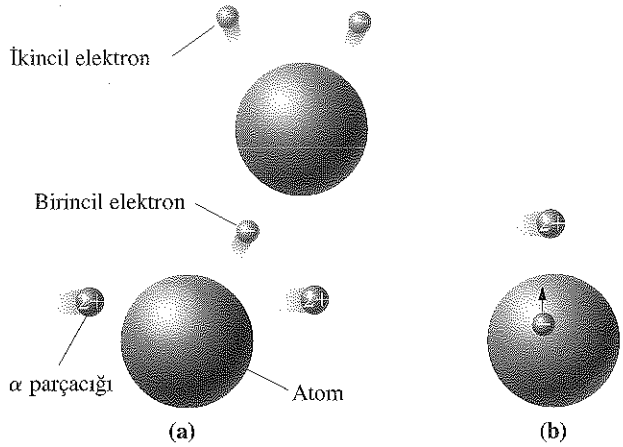
Işınım (Radyasyon) Detektörleri



▲ Radyasyon dedektörlerinden bir film kartı.

Işınımın madde ile etkileşimi, ışınım türünün saptanması ve şiddetinin ölçülmesini sağlar. Henri Becquerel'in radyoaktifliğin keşfinde kullandığı gibi, fotoğraf filminin radyoaktif maddeye maruz bırakılması kullanılan en basit yöntemdir. Radyasyon belirleyici yaka kartlarında da benzer bir yöntem kullanılmaktadır. α, β parçacıkları ve γ ışınlarının fotoğraf emülsiyonu (filmin üzerindeki aktif tabaka) üzerindeki etkileri X–ışınlarınınkine benzer.

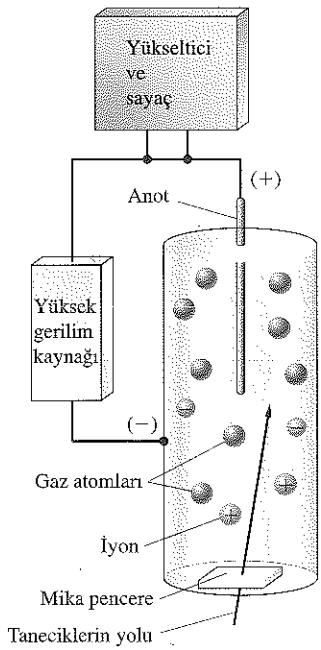
γ ışınları gibi yüksek enerjili ışınları saptamakta ve ölçmekte kullanılan dedektörlerden biri *kabarcık odası*dır. Bu cihazda bir sıvı, çoğu kez hidrojen, tam kaynama noktasında tutulur. İyonlaştırıcı ışının geçişi ile iyon çiftleri oluşur ve iyonların etrafında buhar kabarcıkları meydana getirir. Kabarcık izlerinin fotoğrafları çekilir ve analiz edilir. Değişik ışınlar değişik



▲ ŞEKİL 25–10
Işınımın madde ile bazı etkileşmeleri
(a) Çarpışmayla birincil ve ikincil elektronların oluşumu, **(b)** Bir atomun α parçacığı ile uyarılması. Atomun bir elektronu daha yüksek bir enerji düzeyine atlar. Uyarılmış atom, ışıma yaparak normal düzeyine döner.

izler oluşturacağından, ışın türü de saptanmış olur. Örneğin yüklü parçacıklar, manyetik alandaki sapmalarına bakılarak belirlenebilirler.

İyonlaştırıcı ışınların saptanmasında ve ölçülmesinde en çok kullanılan cihaz Şekil 25–11 de görülen *Geiger–Müller* (G–M) *sayacı*dır. G–M sayacı silindirik bir katot ve katodun ekseni boyunca yerleştirilmiş bir tel anottan ibarettir. Anot ve katot gaz dolu bir cam tüpün içine yerleştirilmiştir. Tüpten geçen iyonlar birincil iyonları oluşturur, bunları ikincil iyonlar takip eder. Pozitif iyonlar katot, negatif elektronlar ise anot tarafından çekilir ve elektrik akımı pulsları (vuru) meydana gelir. Tüp bir sonraki iyonlaşma olayı için yeniden hızla yüklenir. Elektrik akımı pulsları sayılır.



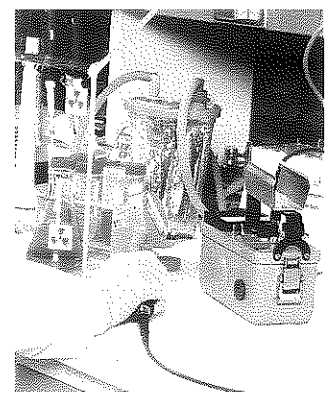
▲ ŞEKİL 25–11
Geiger–Müller Sayacı
Işınım mika pencereden geçerek G–M tüpüne girer. Işınım, gazın bir kısmının (genellikle argon) tüpü içinde iyonlaşmasını sağlar. Elektrik akımının sinyali, elektrik devresinden geçer ve sayılır.

Biyolojik çalışmalarda yaygın şekilde kullanılan detektör *sintilasyon sayıcısıdır*. Bu cihaz, iyonlaştırma oluşturamayacak kadar az enerjili olan ışınımları belirlemede kullanılır. Işınım, tanımlanma ortamındaki bazı atomları uyarır ve bu atomlar temel hale dönerken sayılabilir ışık pulsları yayınlarlar. Bu ışık yayılması, televizyon ekranlarındaki fosforun katot ışınlarıyla etkileşmesinden elde edilen ışık yayılmasına benzer.

İyonlaştırıcı Işınımın Canlılara Etkisi

Yaşam; kozmik ışınlar, morötesi ışık ve kayaçlardaki uranyum gibi elementlerin yaydıkları radyoaktif ışınlar gibi doğal olarak bulunan iyonlaştırıcı ışınıma rağmen devam etmektedir. Bu ışımanın düzeyi yeryüzünün çeşitli yerlerinde farklıdır, örneğin yüksek yerlerde daha fazladır. Ancak son zamanlarda insan eliyle oluşturulan koşullardan kaynaklanan radyasyon normalden ışınımdan çok daha fazladır ve yaşamı etkilemektedir.

Işınımın canlılar üzerindeki etkisi ile diğer maddelere etkisi (iyonlaşma, uyarılma, moleküllerin parçalanması gibi) arasında bir fark yoktur. Yüksek dozda iyonlaştırıcı ışınımın canlı üzerine etkisi şüphe götürmez bir gerçektir ve organizmayı ölüme götürür. İyonlaştırıcı ışınıma çok az süre maruz kalmak bile hücre kromozomlarında değişmeler meydana getirir. Artık, düşük dozların bile sakat doğumlara, lösemiye (kan kanseri), kemik kanserine ve başka kanser türlerine neden olduğu bilinmektedir. Yanıtlanması gereken önemli soru ise, belli bir seviyedeki ışınımın doğum sakatlıkları ve kanseri ne kadar attırdığıdır.



▲ Radyoaktif izotopları kontrol eden labotaruvar teknisyeni.

Işınım Dozu

Bir maddenin maruz kaldığı ışınım miktarını belirlemede uzun süreden beri kullanılan birimlerden birisi rad'dır. Bir rad (soğurulan ışıma dozu) 1 kg madde başına 1×10^{-2} J enerji soğuran ışıma dozudur. Canlılarda bir rad'lık dozun etkisi değişebilmektedir. Ancak, rem, daha uygun bir birim olup, bu değişebilirliği dikkate alır. **Rem**, rad ın *bağıl biyolojik etkinlik* (Q) ile çarpımıyla bulunan bir değerdir. Q faktörü, eşit dozda değişik tür ışınımların farklı etkiler yapabileceğini dikkate alır. Çizelge 25.4 de çeşitli ışınım birimleri özetlenmiştir.

Dozu 1000 rem olan bir ışınımaya kısa bir süre maruz kalan nüfusun % 100 ünün ölebileceği kabul edilir. 450 rem doza kısa sürede maruz kalan nüfusun ise % 50 sinin 30 gün içinde ölmesi beklenir. 1 rem lık tek bir doz 1 milyon kişiye verildiğinde, 20–30 yıl içinde muhtemelen 100 kanser vakası görülebilir. Dünya nüfusunun büyük kısmının, doğal radyasyon kaynaklarından kişi başına aldığı doz yılda yaklaşık 0,13 rem [130 milirem,(mrem)] dir. Buna karşılık X– ışını ile çekilen göğüs filminden alınan doz yaklaşık 20 mrem dir.

Işınım dozu ve beklenen etkileri ile ilgili yukarıdaki açıklamalar: (1) Hiroshima ve Nagazaki'ye atılan atom bombaları sonrası hayatta kalanların tıbbi bilgileri, (2) hamileliği sırasında teşhis amacıyla ışınım alan annelerin çocuklarında ortaya çıkan kan kanseri ve diğer kanser türleri oranı, (3) Birleşik Devletler de uranyum madenlerinde çalışan işçiler arasında görülen akciğer kanserleri vakası bilgilerine dayanmaktadır. Peki bütün bunlar, ışınıma maruz kalınmasında güvenlik sınırının ne olduğunu bize söyler mi? Yaklaşımlardan birisi yüksek dozdaki radyasyon verilerinin küçük dozlara ekstrapole edilmesidir. ABD Ulusal Radyasyondan Koruma ve Ölçme Konseyi bir yılda bütün kaynaklardan alınabilecek ışınımın üst sınırını, doğal kaynaklardan gelen dozun 0,17 rem (170 mrem) kadar daha fazlası olabileceğini ileri sürmüştür. Ancak uzmanlar yüksek doz verilerinin küçük dozlara nasıl ektrapole edileceği konusunda bir fikir birliğine varamamışlardır. Bazı uzmanlara göre bu sınır çok yüksektir. Eğer bu doğru ise, doğal kaynaklardan gelen ışınıma ek olarak alınacak 0,17 rem/yıl lık

ÇİZELGE 25.4 Işınım Birimleri[a]

Birim	Tanım
Radyoaktif bozunma:	
Becquerel, Bq	s^{-1} (saniyedeki parçalanma)
Curie, Ci	1 g radyumla aynı hızda ($3,70 \times 10^{10}$ parçalanma/s) bozunan radyoaktif madde miktarı
	1 Ci = $3,70 \times 10^{10}$ Bq
Alınan doz:	
Gray, Gy	Bir gray, bir kg maddeye bir Joule enerji depolayan ışınımdır.
Rad	1 rad = 0,01 Gy
Eşdeğer doz:	
Sievert, Sv	1 Sv = 100 rem
Rem	1 rem = 1 rad × Q
	Kalite faktörü olan Q değeri, X ışınları γ ve β^- tanecikleri için yaklaşık 1; yavaş nötronlar için 3; protonlar ve hızlı nötronlar için 10; β tanecikleri için 20 dir.

[a] SI birimleri maviyle gösterilmiştir. α taneciği vücudu dıştan etkilediğinde nispeten zararsız, ama solunum ya da sindirim yoluyla alınan maddelerin yaydığı α taneciği akciğer ve mide için oldukça zararlıdır. Diğer ışınım türleri (X ışınları, γ ışınları) çok delici olduklarından, vücuda dışarıdan etkiseler bile çok zararlıdırlar.

doz, doğum sakatlıklarının ve kanserin önemli oranda artmasına neden olacaktır.

Radon ile İlgili Çevresel Sorun

Atom numarası 83 den büyük olan bütün atomlar radyoaktiftir. Bu atomların çekirdekleri kararsız olup α, β ve γ ışını yayar ve daha küçük atom numaralı kararlı elementlere parçalanırlar. Renksiz ve kokusuz bir gaz olan Radon−222; radyum 226 nın α parçacığı yayınlaması ile, radyum 226 ise uranyum−238 nın bir kaç basamaklı radyoaktif bozunması ile oluşur.

Aralık 1984 de New Jersey nükleer güç santralında çalışan bir işçide ışınım detektörü ile yapılan rutin kontrol sırasında yüksek değerler tespit edilmiştir. Ancak işçinin maruz kaldığı ışınımın santralden değil evinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu olay, insanların radon sebebi ile yüksek düzeyde radyoaktifliğe maruz kalabildiklerinin fark edilmesini sağlamıştır. Yılda yaklaşık 21000 akciğer kanserine bağlı ölüm, evsel radona maruz kalınmasına bağlanabilir. Ayrıca, ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından referans olarak verilen 150 Bq m^{-3} seviyesinin (radon seviyesi) üzerinde olan 7 milyon ev olduğu tahmin edilmektedir. Bu durumun, başta akciğer kanseri riskinin artması olmak üzere etkileri açıkça belgelenmiştir. Ancak bu konu üzerine araştırma ve tartışmalar devam etmektedir.

Bazı durumlarda radon kaynağı, uranyum maden ocakları veya fosfat üretim atıklarıdır. Çoğu durumlarda ise radon, kayaç ve toprakta bulunan az miktardaki ^{238}U un radyoaktif bozunması sebebi ile yayılmaktadır. Radon bir gazdır ve havadan solumayla vücuda hızlıca geçer. ^{222}Rn α bozunması yaptığında, yine α parçacığı oluşturan polonyum−218 meydana gelir. Radon'un aksine polonyum katıdır. ^{218}Po ve havadaki toz parçacıklarına tutunmuş diğer radyoaktif bozunma ürünlerinin soluma yoluyla ciğerlere çekilmesinin radon kaynaklı sağlık sorunlarını oluşturduğu sanılmaktadır.

Neyse ki radon radyoaktif olduğundan kapalı mekanlarda tespiti kolaydır. Radon seviyesinin düşürülmesindeki başlıca yöntem, iyi havalandırma ve toprak altı radonun havalandırma ile boşaltılmasıdır. Böylelikle bina içerisinde radon derişimi azaltılmış olur. Kapalı mekanlardaki radonun azaltılması, bina inşasının bir parçası olmalıdır.

25-11 Radyoizotop Uygulamaları

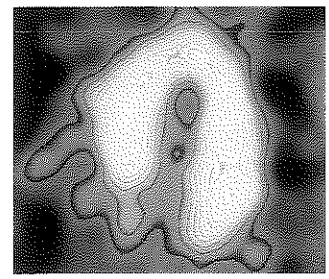
Çekirdek tepkimelerinin tahrip edici etkilerini ve yeni enerji kaynağı olarak önemini açıkladık. Radyoaktifliğin bunlar kadar önemli başka uygulamaları da vardır. Bu kesimde radyoizotopların bazı kullanım alanlarına kısaca değineceğiz.

Kanser Tedavisi

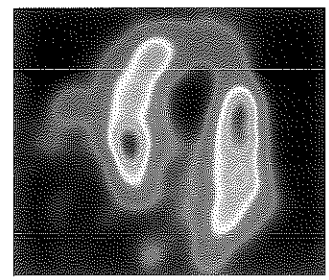
Düşük dozdaki iyonlaştırıcı ışınlar kansere neden olabildikleri gibi, aynı ışınlar, özellikle γ ışınları, kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Her ne kadar, iyonlaştırıcı ışınlar bütün hücreleri tahrip etse de, kanserli hücreler normal olanlardan daha kolay tahrip olurlar. Bu nedenle, dikkatlice yönlendirilmiş, uygun dozda γ ışınları veya yüksek enerjili X−ışınları verildiğinde, kanserli hücrelerin büyümesi durdurabilir. Son zamanlarda bazı kanser türlerinin ışın tedavisinde proton ya da nötron demetleri de kullanılmaya başlanmıştır.

Radyoaktif İzleyiciler

Bir elementin izotopları arasındaki küçük farklılıklar, fiziksel özelliklerinde de küçük farklılar meydana getirebilir. Örneğin, $^{238}UF_6(g)$ ile $^{235}UF_6(g)$ ün difüzyon hızlarının farklılığı, bu kütle farklılığından ileri gelir (sayfa 224). Genel olarak bir elementin izotoplarının fiziksel ve kimyasal özellikleri yaklaşık olarak aynıdır. Ancak izotoplardan biri radyoaktif ise bu izoto-



(a)

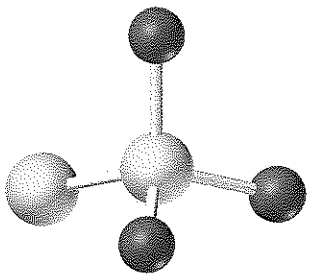


(b)

▲ Nükleer tıp, hayatı tehdit eden şartları teşhis etmede yöntemler geliştirir
Yukarıda gösterilen talyum−201 taramalarında, ^{201}Tl radyoaktif bozunmasında yayınlanan γ ışınları kolayca izlenebilir ve kalbin duvarlarına (kalp kası) akan kanı görüntülemede kullanılır. (a) Normal kalp duvarı (b) kan akışının yetersiz olduğu kalp.

pun davranışları radyasyon detektörleri tarafından izlenebilir. *Radyoaktif izleyicilerin* veya işaretlenmiş atomların kullanımındaki esas kural budur. Örneğin bitki besin maddesine az miktarda ^{32}P (fosfat halinde) ilave edilirse, fosforun bitki tarafından kullanılması bu radyoaktif fosfor yardımıyla izlenebilir. Benzer şekilde, çok az radyoaktif iyot içeren bir iyodür çözeltisi insan tarafından içildiğinde, iyodun vücut içindeki dağılımı izlenebilir. Tiroit bezlerindeki anormallikler bu yolla belirlenebilmektedir. I^- *iyonu* tiroit bezinde yoğunlaştığından, radyoaktif iyodun zararlarından daha önce normal iyot alınması ile korunulabilir. Bu durumda tiroit bezi radyoaktif olmayan iyot ile doymuş hale gelir ve radyoaktif iyodu kabul etmez. 1986 yılında Çernobil nükleer kazasında radyoaktif serpinti Avrupa'ya ulaşmadan hemen önce Avrupa'nın bazı bölgelerinde halka iyodür tabletleri dağıtılmıştır.

Endüstride de izleyici element uygulamalarına sık sık rastlanır. Kimya tesislerinde katalizörün durumu katalizöre radyoaktif iz element eklenerek izlenebilir. Örneğin Pt—Ir katalizörü bir miktar ^{192}Ir ile etiketlenir ve katalizörün tesiste hangi yere ve hangi hızla taşındığı saptanır.



▲ ŞEKİL 25—12
Tiyosülfat, $S_2O_3^{2-}$ iyonunun yapısı
Merkezi atomu S, +6 yükseltgenme basamağındandır. Uç S atomu, −2 yükseltgenme basamağındadır.

Yapılar ve Mekanizmalar

Bir kimyasal tepkimenin mekanizması ya da bir bileşiğin yapısı çoğu zaman deneylerde radyoaktif iz element kullanılarak aydınlatılır. Tiyosülfat, $S_2O_3^{2-}$ iyonunda iki S atomunun eşdeğer olmadığını gösteren şu deneysel kanıtı ele alalım:

$S_2O_3^{2-}$ iyonu, radyoaktif kükürtten (^{35}S) ve radyoaktif kükürt içermeyen, yani yalnızca ^{32}S izotopu içeren sülfit ($^{32}SO_3^{2-}$) iyonundan hazırlanmıştır.

$$^{35}S + {}^{32}SO_3^{2-} \longrightarrow {}^{35}S{}^{32}SO_3^{2-} \qquad \textbf{(25.23)}$$

Tiyosülfat iyonu asitlendirilerek bozunduğunda bütün radyoaktifliğin çöken kükürtte olduğu, $SO_2(g)$ içinde ise radyoaktif kükürt bulunmadığı görülür. Öyleyse ^{35}S atomları ^{32}S atomlarından farklı biçimde bağlanmış olmalıdır (Şekil 25—12).

$$^{35}S{}^{32}SO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2O + {}^{32}SO_2(g) + {}^{35}S(k) \qquad \textbf{(25.24)}$$

(25.25) tepkimesinde, ^{128}I radyoaktif izotopu ile işaretlenmiş iyodür çözeltisine, radyoaktif olmayan KIO_4 eklenmiştir. Tepkime sonunda, radyoaktiflik IO_3^- de değil sadece I_2'de görülür. Bu da bütün IO_3^- iyonlarının, I^- ün yükseltgenmesiyle değil, IO_4^- ın indirgenmesiyle oluştuğunu kanıtlar.

$$IO_4^- + 2\,{}^{128}I^- + H_2O \longrightarrow {}^{128}I_2 + IO_3^- + 2\,OH^- \qquad \textbf{(25.25)}$$



▲ Bu resmin Rembrandt tarafından değil de, Rembrandt okulundaki bir sanatçı tarafından yapıldığını ortaya çıkarmak için nötron aktivasyon yöntemi kullanıldı.

Analitik Kimya

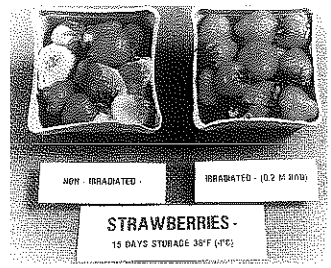
Bir maddenin çöktürme yoluyla analizi genellikle süzme, yıkama, kurutma ve tartma işlemlerini içerir. Bir başka yol ise çöktürücü reaktife radyoaktif izotop eklenmesidir. Bu durumda, çökeleğin aktifliğini ölçer ve ilk çözelti ile karşılaştırarak, saflaştırma, kurutma ve tartma işlemleri yapılmaksızın çökeleğin miktarı hesaplanabilir.

Analitik kimyada diğer önemli bir yöntem *nötron aktivasyon analizidir.* Bu yöntemde, normalde radyoaktif olmayan analiz edicelcek örnek, nötronlarla bombardıman edilerek ilgilenilen elementin radyoizotopuna dönüştürülür. Kararlı izotopun (X) nötron yakalaması ile kararsız izotopa (X*) dönüşümü aşağıdaki gibi gösterilir.

$$^{A}X + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{(A+1)}X^* \longrightarrow {}^{(A+1)}X + \gamma$$

Bu örnekte, uyarılmış çekirdek, belirli bir enerjiye sahip γ ışınları yayarak bozunur. Nötronla aktifleşmiş çekirdek bir başka yolla da örneğin β

yayınlanmasıyla bozunabilir. Sonra bu radyoizotopun aktifliği ölçülür., Örnekteki elementin miktarı, bu ölçümlerle birlikte, nötron bombardıman hızı, radyoizotopun yarılanma ömrü ve detektörün verimi gibi etmenler de göz önüne alınarak hesaplanır. Bu yöntem şu nedenlerden dolayı ilgi çekicidir: (1) Eser miktardaki elementler tayin edilebilir (milyarda bir ya da daha az). (2) Deneme örneğe zarar vermeden gerçekleştirilir. (3) Örnek, maddenin herhangi bir halinde (biyolojik maddeler dahil) olabilir. Örneğin, nötron aktivasyon analizi, eski resimlerin özgünlüğünün belirlenmesinde güvenli olarak kullanılmaktadır. Eski ustalar boyalarını kendileri hazırladıklarından, boyalardaki eser elementlerin tayini ile boya hazırlanışındaki farklılıklar kolayca belirlenebilmektedir.



▲ Sağdaki çilekler ışınlama ile korunmuştur.

Işınlama İşlemi

Işınlama işlemi, ^{60}Co dan elde edilen γ ışınları veya hızlandırıcılarından elde edilen elektron demetlerinin iyonlaştırıcı etkileriyle endüstriyel uygulamalarını kapsamaktadır. İyonlaştırıcı ışınlar bazı maddelerin üretiminde ya da özelliklerini değiştirmekte kullanılır. Işınlama işlemi, köpük, elektriksel yalıtım ve paketleme malzemesi olarak kullanılan plastiklerin yapımında; bağ koparma, yeniden bağ oluşturma ve çapraz bağlama ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca iyonlaştırıcı ışın, ameliyat dikiş iplikleri, şırıngalar ve hastane giysileri gibi tıbbi araç–gereçlerin sterilize edilmesinde de uygulanmaktadır. Atık su arıtma tesislerinde ışınlama, arıtma çamurunun çökme süresinin kısaltılmasında ve patojenlerin yok edilmesinde kullanılır. Son zamanlarda, konserveleme ve dondurmaya alternatif olarak, gıdaların ışınlanarak korunması önem kazanmıştır. Işınlanan maddede bazı kimyasal değişiklikler olsa da ışınlanan madde radyoaktif hale gelmez.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Nükleer enerji kullanımı, "temiz" bir enerji olduğundan günümüz enerji ihtiyacını karşılamak için oldukça cezbedicidir. Buna rağmen, nükleer enerji santrallerinde oluşan atıklar kolay bertaraf edilememektedir. Nükleer atıklar için kullanılan değişik uygulama yöntemleriyle ilgili tartışmalar için Mastering Chemistry web sayfasındaki 25. Bölümün "Focus On–Radyoaktif Atık Bertarafı" konusuna bakınız.

Özet

25-1 Radyoaktiflik— Bütün ağır elementler ($Z > 83$) ve hafif elementlerin birkaçı doğal radyoaktif çekirdeklerdir ve iyonlaştırıcı ışıma yaparlar. Radyoaktif çekirdeklerden yayınlanan **alfa (α) parçacıkları** helyum–4 atom çekirdekleri, $^4_2He^{2+}$ ile özdeştir. **Beta (β^-) parçacıkları** ise radyoaktif bir çekirdekte nötronların protonlara dönüşmesinden kaynaklanan elektronlardır. **Pozitronlar (β^+)** elektronlar ile özdeş fakat pozitif yüklü olup, çekirdekte protonun nötrona dönüşmesinden kaynaklanırlar. Beta (−) parçacıkları ve pozitronların delicilik gücü α parçacıklarından çok daha fazladır. **Elektron yakalaması** (EC) düşük enerji seviyesinde bulunan bir elektronun çekirdek tarafından soğurulması ile olur. Elektron ve proton, nötron oluşturmak üzere birleşir ve X ışını yayınlanır. **Gama (γ) ışınları** uyarılmış haldeki çekirdeğin temel hale dönüşünde yayınlanır ve parçacık içeremeyen elektromanyetik ışımadır. Çekirdek tepkimelerini gösteren **çekirdek eşitliklerinin** (eşitlik 25.1) her iki tarafındaki (1) kütle numaraları toplamı ve (2) atom numaraları toplamı aynı olmalıdır.

25-2 Doğal Radyoaktif İzotoplar—Büyük atom numaralı bütün doğal radyoaktif çekirdekler, radyoaktif **bozunma serilerinde** yer alırlar. Bu seriler uzun ömürlü ve büyük atom numaralı izotoplarla başlayıp, ^{206}Pb gibi kararlı bir izotopla sonlanır (Şekil 25–2).

25-3 Çekirdek Tepkimeleri ve Yapay Radyoaktiflik—Radyoaktif çekirdekler, hedef bir çekirdeğin α parçacıkları veya nötron gibi yüksek enerjili parçacıklarla bombardımanı ile sentezlenebilir. 1000 den fazla radyoaktif çekirdek bu yöntem ile elde edilmiş olup, bunların büyük kısmının önemli uygulamaları vardır.

25-4 Transuranyum Elementleri— $Z = 92$ den büyük olan elementler transuranyum elementleri olarak adlandırılırlar. Bu elementler doğal izotopların hızlandırıcılarda (Şekil 25-3) oluşturulan yüklü parçacıklarla bombardımanı ile oluşturulurlar.

25-5 Radyoaktif Bozunma Hızı—Denel gözlemlere dayanan **radyoaktif bozunma yasası**na göre, bozunma hızı mevcut atom sayısı ile orantılıdır ve bu bozunma birinci dereceden bir süreçtir (eşitlik 25.11). Bozunma hızı ile atom sayısı arasındaki orantı katsayısı **bozunma sabiti,** λ, dir. **Yarı ömür,** $t_{1/2}$ ise örnekteki radyoaktif atomların yarısının bozunması için geçen süredir. Radyoaktif bozunma yasasının en önemli uygulaması radyokarbon ile yaş tayinidir. Bu uygulama daha önceden canlı olan maddelerin, kayaçların ve Dünyanın yaşının tayininde kullanılır.

25-6 Çekirdek Tepkimelerinin Enerjisi—Çekirdek tepkimelerindeki enerji değişimleri, Einstein'ın kütle–enerji bağıntısı ile ifade edilebilir (eşitlik 25.19). **Çekirdek bağlanma** enerjisi nükleonların çekirdek içerisinde kaynaşmasıyla oluşan kütle "kaybı" nedeniyle salınan enerjidir. Nükleon başına bağlanma enerjisine karşı kütle numarası grafiği, yaklaşık A= 60 da maksimumdan geçer. Buna göre, düşük kütle numaralı çekirdekler *füsyon* oluşturma eğiliminde, yüksek kütle numaralı çekirdekler ise daha hafif elementler oluşturmak üzere *fisyon* oluşturma eğilimindedirler (Şekil 25–6).

25-7 Çekirdek Kararlılığı—Bir çekirdeğin kararlılığı; N/Z oranına, nötron (N) ve proton (Z) sayılarının çift ya da tek olmasına ve çekirdek kabuk kuramından kaynaklanan **sihirli sayılara** bağlıdır (Çizelge 25.2). N ye karşı Z grafiği, bütün kararlı çekirdeklerin $N=Z$ doğrusu ile başlayan kararlılık kuşağının içinde olduğunu gösterir (Şekil 25–7). Radyoaktif çekirdeklerin büyük bir kısmı bu kararlılık kuşağının dışındadır ve bunlar radyoaktif bozunmaya uğrarlar. Böylece oluşan kız çekirdekler bu kararlılık kuşağında yer alırlar.

25-8 Çekirdek Fisyonu—Fisyonda ^{235}U gibi ağır izotopların çekirdekleri ısıl nötronla çarpışarak daha küçük çekirdeklere bölünürler (Şekil 25–8). Ortaya çıkan iki ya da üç nötron, diğer çekirdeklerin fisyon zincir tepkimesini başlatır. Bir nükleer güç santralının temel bileşenleri (Şekil 25–9); bölünebilir çekirdek, fisyon sırasında açığa çıkan nötronları yavaşlatan **moderatör** (su gibi), nötron soğurması ile fisyonu kontrol eden **kontrol çubukları** (kadmiyum gibi) ve ısı transfer ortamı (su gibi) dır.

25-9 Çekirdek Füsyonu—**Füsyon**da hafif çekirdeklerin birleşmesi ile daha ağır çekirdekler meyadana gelir ve çok küçük kütleler çok büyük enerjilere dönüşür. Füsyon yıldızlarda ve hidrojen bombasında sürekli olarak gerçekleşir. Her ne kadar kontrollü füzyon tepkimesine şimdiye kadar erişilemediyse de, enerji kaynağı olarak büyük potansiyel vaat ettiğinden konu ile ilgili çalışmalar devam etmektedir.

25-10 Işımanın Maddeye Etkisi—Işımanın iyonlaştırıcı gücü, ışımanın maddeye olan etkisi ve onun belirlenmesinde kullanılan yöntemlerin temelini teşkil eder (Şekil 25–10). Basit film türü yaka kartları, rutin ölçümlerde kullanılan Geiger–Müller (G–M) sayaçları (Şekil 25–11) ve biyomedikal çalışmalarda kullanılan sintilasyon sayaçları birer ışıma dedektörüdür. Maruz kalınan ışımanın miktarı iki birim ile ölçülür. Bunlardan ilki, soğurulan enerji miktarı ile ilgili olan **rad**, diğeri ise değişik türdeki ışımaların etkisini dikkate alan **rem** dir (Çizelge 25.4).

25-11 Radyoizotopların Uygulamaları—Radyoaktif çekirdekler; tıbbi teşhiste, kanser tedavisinde, kimyasal ve biyokimyasal tepkimelerin incelenmesinde ve çeşitli bilimsel ve endüstriyel uygulamalarda izleyici olarak kullanılır. Ayrıca gıda işlenmesi ve korunmasında da kullanılmaktadır.

Pekiştirici Örnek

Şimdiye kadar meydana gelen en büyük nükleer kaza, 26 Nisan 1986 da Ukrayna, Çernobil'deki nükleer reaktörlerden birinin patlayarak, büyük bir nükleer serpintiye neden olan kazadır. (Sayfa 1131–1132 deki tartışmaya ve fotoğraflara bakınız.) Etrafa yayılan radyoaktif izotoplardan biri ^{131}I olup, bir β^- yayıcısıdır. Yarı ömrü ise 8,04 gündür.

Yayılan ^{131}I toplam kütlesinin 250 g olduğunu varsayarak, kazadan 30 gün sonraki ^{131}I miktarının kaç *curie* olduğunu hesaplayınız.

Analiz

^{131}I un başlangıçtaki kütlesi ve bilinen yarı ömrünü kullanarak, 30 gün sonra kalan ^{131}I kütlesini belirleyiniz. Bu kütleyi, ^{131}I un mol kütlesi ve Avogadro sayısını kullanarak atom sayısına çeviriniz. Son olarak aktiviteyi (saniyedeki bozunma cinsinden), atom sayısı ve bozunma sabitini çarparak hesaplayıp curie birimine çeviriniz.

Çözüm

(25.12) eşitliğinde λ= 0,693/8,04 gün ve t = 30,0 gün alınız. ^{131}I in kütlesi ^{131}I atomlarının sayısı ile doğru orantılı olduğundan, N_0= 250 alınırsa N_t nın sayısal değeri kütle ile aynı olacaktır.

$$\ln\frac{kütle_t}{kütle_0} = \ln\frac{kütle_t}{250\text{ g}} = \frac{-0{,}693}{8{,}04\text{ d}} \times 30{,}0\text{ gün} = -2{,}59$$

$$kütle_t = 250\text{ g} \times e^{-2{,}59} = 250\text{ g} \times 0{,}0750 = 18{,}8\text{ g}$$

İyot–131 atomlarının sayısını, mol kütlesini alarak ve Avogadro sayısını kullanarak hesaplayınız.

$$N_t = 18{,}8\text{ g } ^{131}I \times \frac{1\text{ mol } ^{131}I}{131\text{ g } ^{131}I} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\ ^{131}I\text{ atom}}{1\text{ mol } ^{131}I}$$

$$= 8{,}64 \times 10^{22}\ ^{131}I\text{ atom}$$

$t_{1/2}$ dan λ yi elde etmek için Örnek 25–3 de verilen yöntemi kullanınız ve bozunma sabitini s^{-1} biriminde hesaplayınız.

$$\lambda = 0{,}693/t_{1/2} = \frac{0{,}693}{8{,}04\ \text{gün}} \times \frac{1\ \text{gün}}{24\ \text{saat}} \times \frac{1\ \text{saat}}{60\ \text{dakika}} \times \frac{1\ \text{dakika}}{60\ \text{s}}$$
$$= 9{,}98 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1}$$

^{131}I in 1 ay sonraki bozunma hızını (aktiflik) 25.11 eşitliğinde yerine koyarak hesaplayınız.

$$A = \lambda N = 9{,}98 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1} \times 8{,}64 \times 10^{22}\ \text{atom}$$
$$= 8{,}62 \times 10^{16}\ \text{boz s}^{-1}$$

Curie'nin Çizelge 25–4 deki tanımını kullanarak aktiviteyi curie'ye çeviriniz.

$$A = 8{,}62 \times 10^{16}\ \text{boz s}^{-1} \times \frac{1\ \text{Ci}}{3{,}70 \times 10^{10}\ \text{boz s}^{-1}}$$
$$= 2{,}33 \times 10^{6}\ \text{Ci}$$

Değerlendirme

Bu hesaplamada 30 günde (yaklaşık $4 \times t_{1/2}$) ^{131}I'in yaklaşık % 93'ünün parçalandığını gösterebilirdik. İşlemde, yaklaşık 2×10^6 Ci ışıma yayımlanmıştır. Eğer β^- parçacıklarının enerjisini ve maruz kalanların sayısını bilseydik, radyasyon dozunu da rad olarak değerlendirebilirdik.

ALIŞTIRMA A: ^{40}K, elektron yakalayarak ^{40}Ar ve β^- yayınlayarak ^{40}Ca oluşturur. Elektron yakalayarak bozunmanın kesri 0,110 dur. ^{40}K un yarı ömrü $1{,}25 \times 10^9$ yıldır. $1{,}5 \times 10^9$ yaşında bir kayaçta ^{40}K un bozunmasıyla oluşan ^{40}Ar un başka bir bozunmaya uğramadığını varsayarak; $^{40}Ar/^{40}K$ kütle oranını buluruz.

ALIŞTIRMA B: Nükleer güç reaktörlerinin pek çoğunda yakıt çubuğu olarak zirkonyum kullanılır. Çünkü zirkonyum nükleer reaktörlerde radyasyona maruz kaldığında yapı bütünlüğünü korur. Three Mile Island ve Çernobil'deki nükleer kazaların her ikisinde de suyun indirgenmesiyle hidrojen gazı meydana gelmiştir. Zr için yarı hücre indirgenme potansiyeli aşağıda verildiği gibidir.

$$ZrO_2(k) + 4\,H_3O^+(\text{suda}) + 4\,e^- \longrightarrow Zr(k) + 6\,H_2O(s) \qquad E^\circ = -1{,}43\ \text{V}$$

(a) Standart koşullarda Zr suyu indirgeyebilir mi?
(b) Suyun zirkonyum tarafından indirgenmesi tepkimesinin denge sabitini hesaplayınız.
(c) pH=7 ve Zr, ZrO_2 ve su kendi standart hallerinde iken tepkime istemli midir?
(d) Suyun Zr ile indirgenmesi yukarıda bahsedilen reaktör kazalarından sorumlu mudur?

MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com adresinden, çalışma alanındaki ilave çalışma sorularına ulaşabilirsiniz

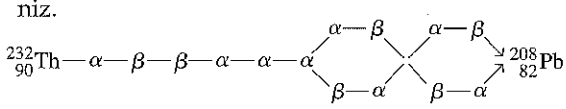
Alıştırmalar

Radyoaktif İşlemler

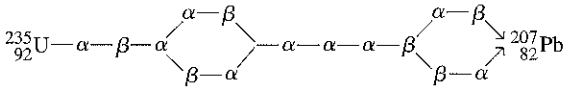
1. Aşağıdaki işlemlerin her birinden elde edilecek çekirdek nedir?
   (a) $^{234}_{94}Pu$, α yayınlayarak bozunduğunda.
   (b) $^{248}_{97}Bk$, β^- yayınlayarak bozunduğunda.
   (c) $^{196}_{82}Pb$, arda arda iki kez elektron yakaladığında.
2. Aşağıdaki işlemlerin her birinden elde edilen çekirdek nedir?
   (a) $^{214}_{82}Pb$, arda arda iki kez β yayınladığında
   (b) $^{226}_{88}Ra$, ard arda üç kez α yayınladığında
   (c) $^{69}_{33}As$, β^- yayınladığında
3. Sonuç çekirdek için uygun N–Z oranını esas alarak $^{14}_{6}C$ nın bozunması için en olası eşitliği yazınız.
4. Hidrojenin radyoaktif izotopu olan trityumun, $^{3}_{1}H$, bozunması için en olası eşitliği yazınız.

Radyoaktif Bozunma Serileri

5. $^{232}_{90}Th$ un doğal bozunma serisi aşağıdaki gibidir. Bu serinin Şekil 26–2 ye benzer bir grafiğini çiziniz.



6. $^{235}_{92}U$ un doğal bozunma serisi aşağıda verilen sırayı izler. Bu serinin Şekil 26-2'ye benzer bir grafiğini çiziniz.



Çekirdek Tepkimeleri

9. Aşağıdaki radyoaktif bozunma tepkimelerinin çekirdek eşitliklerinde eksik olan bilgileri saptayınız.
   (a) $^{160}_{?}W \longrightarrow {}^{?}_{?}Hf + ?$
   (b) $^{38}_{?}Cl \longrightarrow {}^{?}_{?}Ar + ?$
   (c) $^{214}_{?}? \longrightarrow {}^{?}_{?}Po + {}^{0}_{-1}\beta$
   (d) $^{32}_{17}Cl \longrightarrow {}^{?}_{16}? + ?$

10. Aşağıdaki çekirdek eşitliklerini tamamlayınız:
    (a) $^{23}_{11}Na + ? \longrightarrow {}^{24}_{11}Na + {}^{1}_{1}H$
    (b) $^{59}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{56}_{25}Mn + ?$
    (c) $? + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{240}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}\beta$
    (d) $^{246}_{96}Cm + ? \longrightarrow {}^{254}_{102}No + 5\,{}^{1}_{0}n$
    (e) $^{238}_{92}U + ? \longrightarrow {}^{246}_{99}Es + 6\,{}^{1}_{0}n$

11. Aşağıdaki çekirdek tepkimelerinin eşitliklerini yazınız.
    (a) ^{7}Li nın, ^{8}Be ve γ ışınları oluşturmak üzere protonlarla bombardımanı.
    (b) ^{9}Be un ^{10}B meydana getirmek üzere $^{2}_{1}H$ ile bombardımanı.
    (c) ^{14}N un, ^{14}C oluşturmak üzere nötronlarla bombardımanı.

12. Aşağıdaki çekirdek tepkimelerinin eşitliklerini yazınız.
    (a) ^{238}U un ^{239}Pu oluşturmak üzere α parçalarıyla bombardımanı.
    (b) Trityumun, ($^{3}_{1}H$), ^{4}He vermek üzere $^{2}_{1}H$ ile bombardımanı.
    (c) ^{33}S nin, ^{33}P vermek üzere nötronlarla bombardımanı.

7. Şekil 25–2 de belirtilen uranyum serisine "$4n + 2$" serisi de denir. Çünkü serideki her bir çekirdeğin kütle numarası A = "$4n + 2$" ile ifade edilebilir (n bir tam sayı). Bu eşitliğin uranyum serisine uygulanabileceğini gösteriniz.

8. Uranyum serisinin A=4n + 2 olarak ifade edildiği gibi, toryum serisi "$4n$" aktinyum serisi "$4n + 3$" olarak ifade edilebilir. $^{241}_{94}Pu$ in ana çekirdek olduğu "$4n + 1$" serisi de belirlenmiştir. Buna göre, aşağıdaki çekirdeklerin her birinin hangi serilere dâhil olduğunu belirtiniz. **(a)** $^{214}_{83}Bi$; **(b)** $^{216}_{84}Po$; **(c)** $^{215}_{85}At$; **(d)** $^{235}_{92}U$?

13. Bizmut–209 un nikel–64 çekirdeğiyle bombardımanı ile kütle numarası 272 olan 111 elementinin izotopu oluşmaktadır. Bunu izleyen 5 α–parçacığı yayınlanması meydana gelmektedir. Çekirdek eşitliklerini yazınız.

14. Kurşun–208 in, kripton–86 çekirdeğiyle bombardımanıyla ve kütle numarası 293 olan 118 elementinin izotopu oluşmaktadır. Bunu izleyen zincir halindeki α–parçacığı yayınlanması ile seaborgiyum elementi meydana gelmektedir. Çekirdek eşitliklerini yazınız?

15. 2005 yılında Rusya'da Dubna şehrinde U400 siklotron Nükleer Araştırma Enstitüsündeki bilim adamları 118 ve 116 elementlerinin varlığını gözlediler. Bu element, kaliforniyum–249 un kalsiyum–48 iyonları ile bombardımanı sonucu elde edilmiştir. Bu tepkime için tam çekirdek denklemini yazınız.

16. Element 118 in ani bozunması sonucu element 116 nın oluştuğu düşünülmektedir. Bu tepkime için tam çekirdek eşitliğini yazınız.

17. Element 120, nötrona karşı proton haritasının kararlılık adası olarak bilinen kısmında bulunmaktadır. Plütonyum hedefinin demir izotopları ile bombardımanı sonucu element–120 nin oluşum tepkimesi için çekirdek eşitliğini yazınız.

18. Element 120 nin oluşumuna neden olabilecek bir başka tepkime ise, uranyum–238 ile nikel–64 arasındadır. Bu çekirdek tepkimesi için çekirdek eşitliğini yazınız.

Radyoaktif Bozunma Hızı

19. Çizelge 25–1 deki radyoaktif çekirdeklerden,
    (a) hangisinin bozunma sabiti, λ en büyüktür?
    (b) hangisi radyoaktifliğinin yaklaşık bir ayda % 75 ini kaybeder?
    (c) hangileri radyoaktifliğinin bir ayda % 99' dan daha fazlasını kaybeder?

20. İki radyoizotop karşılaştırıldığında, A izotopunun bozunma hızı 18,0 saatte ilk değerinin $\frac{1}{16}$ sına düşerken, B izotopunun yarı ömrü A nın 2,5 katıdır. B izotopunun bozunma hızının, başlangıçtaki hızının $\frac{1}{32}$ sine düşmesi için ne kadar zaman geçmelidir?

21. Bir $^{60}_{27}Co$ örneğinin parçalanma hızı 6740 parçalanma/saat dır. $^{60}_{27}Co$ nin yarılanma ömrü ise 5,2 yıldır. Örnekteki $^{60}_{27}Co$ atomlarının sayısı nedir?

22. Alıştırma 21 deki radyoaktif örneğin parçalanma hızının 101 parçalanma/dakika ya düşmesi için kaç yıl geçmelidir?

23. $^{234}_{88}Ra$ içeren bir örnek α–parçacıkları yayınlayarak bozunur ve aşağıdaki hızla parçalanır [dakikada parçalanma veya dakikada sayım (cpm)]: t=0, 1000 cpm; t = 1 saat, 992 cpm; t = 10 saat, 924 cpm; t = 100 saat, 452 cpm; t = 250 saat, 138 cpm. Bu çekirdeğin yarı ömrü nedir?

24. İyot−129, atom bombası veya nükleer santrallerdeki çekirdek fisyonundan ortaya çıkan bir üründür. İyot 129 bir β^- yayınlayıcıdır ve yarılanma ömrü $1{,}7 \times 10^7$ yıldır. 1,00 mg ^{129}I içeren bir örnekte bir saniyedeki parçalanma ne kadardır?

25. ^{32}P içeren bir örneğin aktifliğinin, tayin edilebilir sınırın 1000 katı olduğunu varsayınız. Radyoaktifliğin artık tayin edilemeyecek miktara ulaşması için ne kadar süre deney yapılmalıdır?

26. 1,00 mCi aktifliğe sahip bir örnekte ^{14}C kütlesi ne kadardır?

Radyoaktif Karbonla Yaş Tayini

27. Mısır piramitlerinde bulunduğu öne sürülen bir ahşap nesne, bir sanat müzesine satılmak üzere önerilmiştir. Bu nesnenin radyoaktif karbonla yaş tayini çalışmalarına göre parçalanma hızı 10,0 parçalanma dakika^{-1} g^{-1} dir. Bu nesnenin otantik olduğunu söyleyebilir misiniz? Açıklayınız.

28. Deneysel olarak tayin edilebilir en düşük ^{14}C aktifliği sınırı 0,03 parçalanma dakika^{-1} g^{-1} dir. Bu nesnenin karbon−14 yöntemiyle tayin edilebilecek yaşı en fazla ne kadardır?

29. Yaklaşık $2{,}7 \times 10^9$ yaşında olan bir göktaşında $^{208}Pb/^{232}Th$ kütle oranı ne olmalıdır? ^{232}Th nin yarı ömrü $1{,}39 \times 10^{10}$ yıldır. [*İpucu:* Bir ^{232}Th atomunun son bozunma ürünü bir ^{208}Pb atomudur.)

30. Alıştırma 29 da verilen ^{232}Th nin bozunmasını dikkate alarak, $^{208}Pb/^{232}Th$ kütle oranı 0,25/1,00 olan bir kayanın yaşını tahmin ediniz.

31. Bir ay taşının kütle spektrometresi ile argon, atomik absorpsiyon ile potasyum içeriği analiz edilmiştir. Bu analiz sonuçları numunede $3{,}02 \times 10^{-5}$ mL g^{-1} argon ve % 0,083 potasyum olduğunu göstermiştir. Potasyum −40 ın yarı ömrü $1{,}248 \times 10^9$ yıl olduğuna göre bu ay taşının yaşını hesaplayınız.

32. Argon−40 ın potasyum−40 a kütle oranı 2,9 olan bir volkanik kayacın yaşı nedir? Potasyum−40 ın β bozunmasıyla yarı ömrü $1{,}248 \times 10^9$ yıl, elektron yakalamasıyla yarı ömrü ise $1{,}4 \times 10^9$ yıldır.

Çekirdek Tepkimelerinin Enerjileri

33. Bu bölümdeki uygun eşitlikleri kullanarak, aşağıdakileri hesaplayınız.
(a) $6{,}02 \times 10^{-23}$ g maddenin bozunması için gerekli enerjiyi (Joule olarak);
(b) Bir tek α parçacığının tamamen tahrip edilmesiyle açığa çıkan enerjiyi MeV olarak.

34. Gümüş−107 atomunun ölçülen çekirdek kütlesi 106,879289 akb dir. Bu atom için, bir nükleon başına bağlanma enerjisini megaelektronvolt cinsinden bulunuz.

35. Çizelge 2.1 deki elektron kütlesini kullanarak ve $^{19}_{9}F$ çekirdeğinin ölçülen kütlesini 18,998403 akb alarak, bu atomun nükleon başına bağlanma enerjisini (megaelektronvolt cinsinden) bulunuz.

36. Çizelge 2.1 den elektron kütlesini kullanarak ve $^{56}_{26}Fe$ çekirdeğinin ölçülen kütlesini 55,934939 akb alarak bu atomun nükleon başına bağlanma enerjisini (megaelektronvolt cinsinden) bulunuz.

37. Aşağıdaki çekirdek tepkimesinde açığa çıkan enerjiyi megaelektonvolt cinsinden hesaplayınız.

$$^{10}_{5}B + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{13}_{6}C + {}^{1}_{1}H$$

Çekirdek kütleleri: $^{10}_{5}B$=10,01294 akb; $^{4}_{2}He$=4,00260 akb; $^{13}_{6}C$=13,00335 akb; $^{1}_{1}H$=1,00783 akb dir.

38. Size aşağıdaki çekirdek kütleleri verilmiştir. $^{6}_{3}Li$ = 6,01513 akb; $^{4}_{2}He$=4,00260 akb; $^{3}_{1}H$= 3,01604 akb; $^{1}_{0}n$ = 1,008665 akb. Aşağıdaki çekirdek tepkimesinde megaelektronvolt cinsinden ne kadar enerji açığa çıkar?

$$^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{3}_{1}H$$

39. $6{,}75 \times 10^6$ MeV enerjiyle oluşturulabilecek nötron sayısını hesaplayınız.

40. β^+ ve β^- parçacıkları çarpıştığında bir doğru boyunca birbirinden uzaklaşarak hareket eden iki γ ışını meydana gelir. Bu iki γ ışınının yaklaşık enerjileri MeV cinsinden ne kadardır?

Çekirdek Kararlılığı

41. Aşağıdaki izotop çiftlerinden hangisi doğada daha bol bulunur? **(a)** $^{20}_{10}Ne$ veya $^{20}_{10}Ne$; **(b)** $^{17}_{8}O$ veya $^{18}_{8}O$; **(c)** $^{6}_{3}Li$ veya $^{7}_{3}Li$. Nedenini açıklayınız.

42. Aşağıdaki izotop çifterinden hangisi doğada daha bol bulunur? **(a)** $^{40}_{20}Ca$ veya $^{42}_{20}Ca$; **(b)** $^{31}_{15}P$ veya $^{32}_{15}P$; **(c)** $^{63}_{30}Zn$ veya $^{64}_{30}Zn$. Nedenini açıklayınız.

43. Aşağıdaki izotop çiftlerinde hangisi β^-, hangisi pozitron (β^+) yayınlayarak bozunur. Bunları belirleyiniz ve nedenini açıklayınız: **(a)** $^{29}_{15}P$ ve $^{33}_{15}P$; **(b)** $^{120}_{53}I$ ve $^{134}_{53}I$

44. Aşağıdaki izotoplardan her birisi radyoaktiftir. Bunlardan hangisi β^- yayınlayarak bozunur? **(a)** $^{28}_{15}P$; **(b)** $^{45}_{19}K$; **(c)** $^{73}_{30}Zn$.

45. Bazı çekirdeklerin çift sihirli oldukları söylenir. Bu terimin anlamını sizce ne olabilir? Çift sihirli olabilecek bazı çekirdekler öneriniz ve bunları Şekil 25−7 ye yerleştiriniz.

46. Atom numaraları küçük olan yapay radyoaktif izotopların β^- ve β^+ yayınladıkları gözlenir. Atom numarası büyük olan doğal radyoizotopların ise sadece β^- yayınladıkları gözlenir. Bunu nasıl açıklarsınız?

Fisyon ve Füsyon

47. Bütünleyici Örneği göz önüne alınız. 1979 da Three Mile Island da meydana gelen nükleer kaza, Çernobil'deki nükleer kazanın tersine, sadece 170 curie'lik ^{131}I ortaya çıkarmıştır. Bu değer kaç mg ^{131}I a karşılık gelir?

48. Füsyon olayının fisyon olayından niçin daha fazla enerji saldığını açıklayınız?

Işımanın Maddeye Etkisi

49. Işıma dozunu ölçmede remin raddan niçin daha uygun bir birim olduğunu açıklayınız.

50. Düşük düzeydeki ışımanın fizyolojik etkisinin saptanmasındaki temel güçlükleri tartışınız.

51. ^{90}Sr hem radyoaktif serpintinin hem de nükleer reaktörlerdeki atıkların bir ürünüdür. Bu izotop β^- yayınlayıcıdır ve yarı ömrü 27,7 yıldır. ^{90}Sr un niçin oldukça zararlı bir izotop olduğunu açıklayınız.

52. ^{222}Rn α parçacığı yayınlar ve yarı ömrü 3,82 gündür. İçinde ^{222}Rn bulunan bir kabın yakınında bulunmak zararlı mıdır? Hangi şartlarda ^{222}Rn zararlıdır?

Radyoizotopların Uygulamaları

53. Amonyak üreten tesislerde H_2 gazı kaçağını radyoaktif maddeler kullanarak nasıl anlayabilirsiniz?

54. Bir örnekteki eser element tayininde niçin nötron aktivasyon analizi, bildiğimiz çöktürme ve titrasyon gibi nicel analiz yntemlerinden daha üstündür? Açıklayınız.

55. $NaNO_3$ ın bir sulu çözeltisine, radyoaktif $^{24}_{11}Na$ içeren NaCl den az miktarda ilave edilmiştir. Çözelti soğutulmuş ve $NaNO_3$ kristallendirilmiştir. $NaNO_3(k)$ nın radyoaktif olmasını bekler misiniz? Açıklayınız.

56. Aşağıdaki tepkimeler iz element olarak trityum (^3_1H) içeren HCl(aq) ile gerçekleştirilmiştir. $NH_3(g)$ ve H_2O (s) da trityum kaynaklı radyoaktiflik bekler misiniz? Açıklayınız.

$$NH_3(suda) + HCl(suda) \longrightarrow NH_4Cl(suda)$$
$$NH_4Cl(suda) + NaOH(suda) \longrightarrow NaCl(suda) + H_2O(s) + NH_3(g)$$

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

57. ^{39}K, ^{85}Rb, ve ^{88}Sr de olduğu gibi, bazı durumlarda bir elementin en bol bulunan izotopunun atom kütlesi en yakın tam sayıya yuvarlanarak belirlenebilir. Bazende, ^{64}Cu de olduğu gibi, izotopun atom kütlesi en yakın tam sayıya yuvarlandığında buna karşılık gelen sayı doğal izotop olarak dahi oluşmaz. Bu gözlemin temelini açıklayınız.

58. $^{238}_{92}U$ nın $^{206}_{82}Pb$ ye radyoaktif bozunmasındaki net değişme sekiz α parçacığı yayınlanmasıyla olur. Bu sekiz α parçacığı kaybına altı β^- yayınlanması eşlik etmeseydi, oluşan ürün çekirdeğinin hala radyoaktif olacağını gösteriniz.

59. Bu bölümdeki verileri kullanarak, 1,00 kg $^{238}_{92}U$ in fisyonu ile açığa çıkan enerjiye eşit bir enerjinin üretilebilmesi için taş kömüründen (% 85 C) kaç metrik ton (1 metrik ton = 1000 kg) yakılması gerektiğini bulunuz.

60. Kayaçların yaş tayini yöntemlerinden biri yapılarındaki $^{87}Sr/^{87}Rb$ kütle oranı ölçümüne dayanır. ^{87}Rb bir β^- yayınlayıcıdır ve yarı ömrü 5×10^{11} yıldır. Bir kayacın $^{87}Sr/^{87}Rb$ kütle oranı 0,004/1,00 ise yaşı nedir?

61. Bir örnek, yarılanma ömrü 7340 yıl olan 5,10 mg ^{229}Th içermektedir. Radyoaktifliği milicurie olarak ne kadardır?

62. 1,00 milicurie radyoaktifliğe sahip ^{90}Sr (yarı ömrü 27,7 yıl) un kütlesi nedir?

63. Bütünleyici Örneği göz önüne alınız. Çernobil kazasında oluşan bir diğer izotop ^{137}Cs dur. 1,00 mg ^{137}Cs, 89,8 milicurieye eşdeğerse yarı ömrü kaç yıldır?

64. ^{40}K un doğal bolluğu % 0,00117 dir. ^{40}K un radyoaktif bozunmasının % 89 u β^- yayınlanması, geriye kalanı elektron yakalaması ve β^+ yayınlanmasıyla olur. ^{40}K un yarılanma ömrü $1,25 \times 10^9$ yıldır. *Mikroklin* mineralinin, $KAlSi_3O_8$, 1,00 g lık bir örneğinde bulunan ^{40}K un radyoaktif bozunması saniyede kaç β^- parçacığı yayınlar?

65. Karbon-14 ile yaş tayin yöntemi ^{14}C ün kozmik ışınlarla bombardımanı sonucu oluşma hızının binlerce yıl sabit kaldığı ve ayrıca ^{14}C ün ^{12}C ye oranının değişmediği varsayımına dayanır.
Gelecekte bu varsayımın insan etkinlikleri nedeniyle değerini yitireceğini düşünür müsünüz?

66. Aşağıdaki çekirdek tepkimesini

$$^4_2He + {}^{14}_7N \longrightarrow {}^{17}_8O + {}^1_1H$$

gerçekleştirmek için α parçacıklarının sahip olması gereken kinetik enerji en az kaç MeV olmalıdır? ^4_2He= 4,00260 akb; $^{14}_7N$ = 14,00307 akb; ^1_1H= 1,00783 akb; $^{17}_8O$=16,99913 akb. dır.

67. Hidrojen gazına kütlece % 5,00 olacak kadar trityum eklenmiştir. Bu gaz örneğinin 4,65 L sinin, 25,0°C ve 1,05 atm basınçtaki aktifliği curie cinsinen ne kadardır? [*İpucu:* Trityumun atom kütlesini 3,02 g/mol ve gerekli diğer verileri bu bölümden alarak kullanınız.]

68. Besleyici reaktörlerde yakıt olarak % 0,006 U içeren tortul şistler kullanılmaktadır. Yoğunluğunu 2,5 g/cm^3 kabul ederek, bu maddenin $1,00 \times 10^3$ cm^3 ünden ne kadar enerji elde edilebileceğini bulunuz. Bir U atomunun fisyonu başına $13,20 \times 10^{-11}$ J enerji elde edilebileceğini varsayınız (U atomu başına).

69. Karboksilik asit ve alkolden ester meydana gelir.

$$RCO_2H + HOR' \longrightarrow RCO_2R' + H_2O$$

Bu tepkimeyi bir asitin sodyum hidroksit gibi bir bazla tepkimesine benzetebilirsiniz. Tepkime mekanizması izleyici ^{18}O kullanılarak takip edilebilir. Bu izotop radyoaktif değildir ancak diğer fiziksel ölçümler ile varlığı belirlenebilir. ^{18}O atomları içeren alkol ile *esterleşme* tepkimesi gerçekleştirildiğinde, oluşan sudaki oksijen–18'in doğal bolluğundan daha fazla olmadığı görülmüştür. Bu sonuç, tepkimenin bir asit–baz tepkimesine benzerliği ile ilgili nasıl bir bilgi verir?

70. Bitkilerde fotosentezle CO_2 in karbonhidratlara dönüşümü aşağıdaki tepkimeyle gösterilir.

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O \xrightarrow{\text{ışık}} C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2(g)$$

Fotosentezin mekanizmasıyla ilgili yapılan çalışmada ^{18}O içeren suda ($H_2{}^{18}O$ de) yosun yetiştiği görülmüştür. Oksijendeki oksijen–18'in diğer izotoplarına oranı, işlemde kullanılan sudaki oranla aynı olduğu anlaşılmıştır. Diğer bir deneyde, yosunlar sadece ^{16}O içeren suda ve oksijen–18 içeren CO_2 varlığında yetiştirilmiştir. Deney sonucu açığa çıkan oksijenin, oksijen–18 içermediği belirlenmiştir. Bu deneylerden fotosentezin mekanizmasıyla ilgili ne gibi sonuçlar çıkarabilirsiniz?

71. Dünya oluştuğunda uranyum–238 ve uranyum–235 izotopları eşit bolluktaydı. Bu izotopların şu andaki doğal bollukları % 99,28 uranyum–238 ve %0,72 uranyum–235 şeklindedir. Uranyumun 238 in yarı ömrü $4,5 \times 10^9$ yıl, uranyum–235 in ise $7,1 \times 10^8$ yıldır. Bu kabule göre dünyanın yaşını bulunuz.

Özellikli Sorular

72. Çekirdeğin *istiflenme kesri;* çekirdeğin çekirdek bağlanma enerjisine dönüşen toplam kütlesiyle bağıntılıdır. Bu kesir $(M-A)/A$ ile verilir. Burada M çekirdeğin gerçek kütlesi A ise kütle numarasıdır. El kitabındaki verileri kullanarak (CRC Yayıncılık tarafından yayımlanan *Kimya ve Fizik El Kitabı gibi*) bazı temsili çekirdeklerin istiflenme kesirlerini belirleyiniz. İstiflenme kesrini kütle numarasına karşı grafiğe alınız ve bunu Şekil 25–6 ile karşılaştırınız. Bu ikisi arasındaki ilişkiyi açıklayınız.

73. Tıbbi uygulamalar için, radyum-226 nın radyoaktif bozunmasıyla oluşan radon-222 nin bir süre için radyum metali üzerine toplanması sağlanır. Daha sonra bu gaz alınır, cam bir şişeye hapsedilir. Bunun ardından radyum bir süre daha bozunmaya bırakılır ve yeni bir radon-222 aynı şekilde toplanır. Bu işlem sonsuz defa tekrar edilebilir. Bu süreç, radon-222 nin radyoaktif bozunmayla polonyum-218 vermesi sebebi ile karmaşıktır. Radyum-226 nın yarı ömrü $1,60 \times 10^3$ yıl radon-222 nin ise 3,82 gündür.

(a) Saf radyum-226 dan başlandığında, radon-222 atomlarının sayısı başlangıçta sıfır olup zamanla artar ve sonra tekrar azalır. Bu davranışı açıklayınız. Yani radon-222 nin yarılanma ömrü, radyum-226 nın yarılanma ömründen çok daha kısa olduğuna göre radon-222 neden oluştuğu hızla bozunmaz. Neden ortamda radon-222 birikmesi olur?

(b) Radyum-222 kız çekirdeğinin atom sayısı (D) için değişme hız ifadesini dD/dt olarak yazınız. Bu ifadede radyum-226 atomlarının başlangıçtaki sayısını (P_0) ve bozunma sabitini (λ_p), kız çekirdeğin (radon-222) bozunma sabitini (λ_d) alınız.

(c) **(b)** şıkkında elde edilen ifadenin integrali alındığında radon–222 kız çekirdeği (D) için t anında aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$D = \frac{P_0\lambda_p(e^{-\lambda_p \times t} - e^{-\lambda_d \times t})}{\lambda_d - \lambda_p}$$

1,00 g saf radyumla başlandığında radon–222 nin maksimum miktara ulaşması için yaklaşık ne kadar zaman gerekir (bir gün, bir hafta, bir yıl, bir asır, veya bir milenyum)?

74. Magmadan çıkan ve soğuyan kayaların yaşını tayin etmede radyoaktif bozunma ve kütle spekrofotometresi sık kullanılır. ^{87}Rb nın yarılanma ömrü $4,8 \times 10^{10}$ yıldır ve radyoaktif bozunması aşağıdaki gibidir.

$$^{87}Rb \longrightarrow {}^{87}Sr + \beta^-$$

Bir kayanın yaşı, bozunma ürününden yararlanarak tayin edilmiştir. Kayadan alınan homojen bir örneğin kütle spektrumu $^{87}Sr/^{86}Sr$ oranın 2,25 olduğunu göstermiştir. Kaya soğuduğunda başlangıçtaki $^{87}Sr/^{86}Sr$ oranının 0,7 olduğunu kabul ediniz. Periyodik cetvelden ortalama atom kütleleri kullanılarak, kimyasal analiz yapıldığında; kayanın 15,5 ppm Sr ve 265,4 ppm Rb içerdiği bulunmuştur. Diğer izotop oranları ise $^{86}Sr/^{88}Sr = 0,119$ ve $^{84}Sr/^{88}Sr = 0,007$ dir. $^{87}Rb/^{86}Rb$ için izotop oranı 0,330 dur. İzotop kütleleri aşağıda verilmiştir.

İzotop	Atom Kütlesi, akb
^{87}Rb	86,909
^{85}Rb	84,912
^{88}Sr	87,906
^{86}Sr	85,909
^{84}Sr	83,913
^{87}Sr	86,909

Aşağıda istenenleri hesaplayınız:

(a) Kayadaki Sr nin ortalama atom kütlesini

(b) Kayadaki Rb nin başlangıç derişimini ppm cinsinden

(c) Kayada bozunan rubidyum–87 nin yüzdesini

(d) Kayanın soğumasından itibaren geçen süreyi.

Kendi Kendini Deneme Soruları

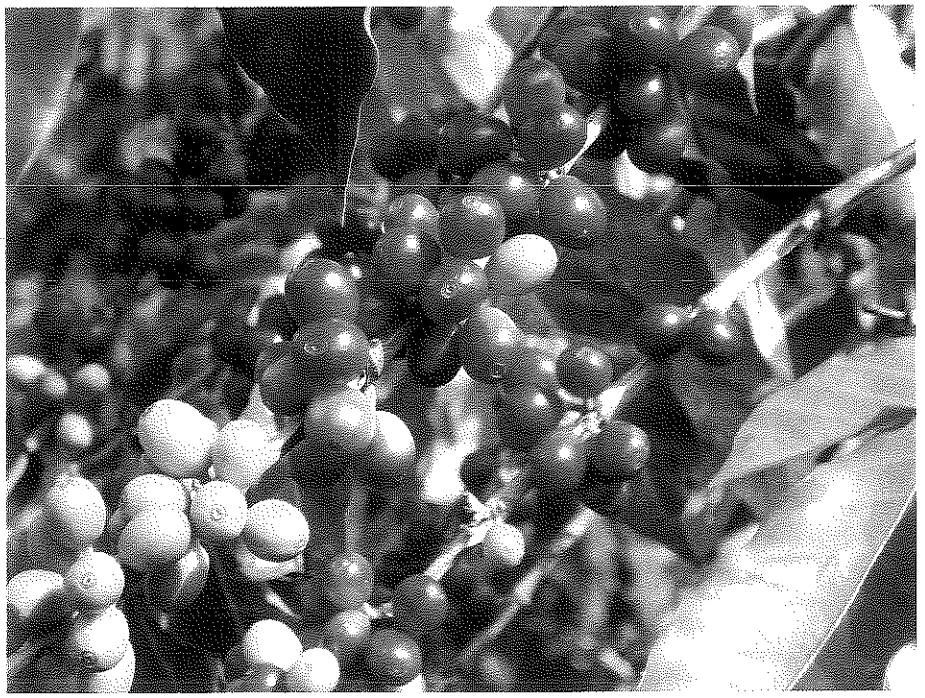
75. Aşağıdaki simgeleri kendi sözcüklerinizle tanımlayınız: **(a)** α; **(b)** β^-; **(c)** β^+; **(d)** γ; **(e)** $t_{1/2}$.
76. Aşağıdaki kavram, olay ve yöntemleri kısaca tanımlayınız. **(a)** radyoaktif bozunma serileri; **(b)** yüklü parçacık hızlandırıcısı; **(c)** nötron–proton oranı; **(d)** kütle–enerji ilişkisi; **(e)** temel ışıma
77. Verilen çiftlerdeki terimlerin başlıca farklarını belirtiniz **(a)** elektron ve pozitron; **(b)** yarılanma ömrü ve bozunma sabiti; **(c)** kütle kaybı ve çekirdek bağlanma enerjisi; **(d)** çekirdek fisyonu ve çekirdek füsyonu; **(e)** birincil ve ikincil iyonlaşma.
78. Şu ışıma türlerinden hangisi manyetik alanda sapma gösterir? **(a)** X ışını; **(b)** γ ışını; **(c)** β ışını; (d) nötronlar
79. Atom numarasında bir birim artışa sebep olan süreç hangisidir? **(a)** elektron yakalaması ; **(b)** β^- yayınlanması ;**(c)** α yayınlanması ; **(d)** γ ışını
80. Hangisinin radyoaktif olma olasılığı daha fazladır? **(a)** ^{31}P; **(b)** ^{66}Zn; **(c)** ^{35}Cl; **(d)** ^{108}Ag
81. Hangisinin sekiz tane doğal, *kararlı* izotopu olması beklenir? **(a)** Ra; **(b)** Au; **(c)** Cd; **(d)** Br.
82. Aşağıdaki çekirdeklerden hangisinin nükleon başına bağlanma enerjisinin en fazla olması beklenir? **(a)** $^{3}_{1}H$; **(b)** $^{16}_{8}O$; **(c)** $^{56}_{26}Fe$; **(d)** $^{235}_{92}U$.
83. Bir elementin izotopları arasında en radyoaktif olanının **(a)** yarı ömrü mü; **(b)** nötron sayısı mı ;**(c)** kütle numarası mı; **(d)** radyoaktif bozunma katsayısı mı en büyüktür?
84. Bir radyoaktif çekirdeğin yarı ömrü 1,00 saat ve şu andaki bozunma hızı 1000 atom s^{-1} ise 3 saat sonra bozunma hızı ne olur? **(a)** 1000 atom s^{-1}; **(b)** 333 atom s^{-1}; **(c)** 250 atom s^{-1}; **(d)** 125 atom s^{-1}.
85. Aşağıdakiler için çekirdek eşitlikleri yazınız.
(a) ^{214}Ra un bir α–parçacığı yayınlayarak bozunması
(b) ^{205}At ın pozitron yayınlayarak bozunması
(c) ^{212}Fr elektron yakalaması ile bozunması
(d) İki döteryum çekirdeğinin $^{3}_{2}He$ vermek üzere tepkimesi
(e) $^{241}_{95}Am$ un α–parçacığı ile bombardıman edilerek $^{243}_{97}Bk$ vermesi.
(f) Thoryum–232 nin α parçacıklarıyla bombardımanından yeni bir çekirdek ve dört nötron oluşturması
86. ^{232}Ra nun yarı ömrü 11,4 gündür. İçinde ^{232}Ra bulunan bir numunenin bugünkü radyoaktifliğinin %1 e inmesi için ne kadar süre geçmelidir?
87. $^{35}_{16}S$ nün bozunma hızı $1,00 \times 10^3$ atom $dakika^{-1}$ ve yarı ömrü 87,9 gündür. Bu numunenin aktifliğinin aşağıdaki değerlere inmesi için ne kadar süre geçmelidir? **(a)** 253, **(b)** 104 ve **(c)** 52 bozunma $dakika^{-1}$
88. ^{23}Na un nötron bombardımanı ile β yayımlayan bir izotop oluşmaktadır. β yayımından sonra hangi son ürün oluşur? **(a)** ^{24}Na; **(b)** ^{24}Mg; **(c)** ^{23}Ar; **(d)** ^{24}Ar; **(e)** hiçbiri
89. Bir çekirdeğin bozunma hızı $2,00 \times 10\ ^{10}s^{-1}$ dir. 25 gün sonra bozunma hızı $6,25 \times 10^8\ s^{-1}$ olduğuna göre; bu çekirdeğin yarılanma ömrü nedir? **(a)** 25,0 gün; **(b)**12,5 gün;**(c)** 50,0 gün; (d) 5,00 gün; (e) hiçbirisi.
90. Bir çekirdeğin yarılanma ömrü 1,91 yıldır. Bozunma sabitinin değeri aşağıdakilerden hangisidir? **(a)** 1,32 ; **(b)**2,76 ;**(c)** 0,363; **(d)** 0,524; **(e)** hiçbirisi
91. Bir çekirdeğin bozunma sabiti $4,28 \times 10^{-4}\ saat^{-1}$ ve aktifliği $3,14 \times 10^5\ s^{-1}$ olduğuna göre numunede kaç tane atom vardır? **(a)** $2,64 \times 10^{12}$; **(b)** $7,34 \times 10^{12}$; **(c)** $2,04 \times 10^{12}$; **(d)** $4,40 \times 10^{12}$; **(e)** hiçbirisi
92. Sihirli sayılara göre, şu çekirdeklerden hangisi en az kararlıdır? **(a)** ^{59}Ni; **(b)** ^{51}V; **(c)** ^{122}Sb; **(d)** ^{16}O; **(e)** ^{12}C

Organik Bileşiklerin Yapıları

26

İÇİNDEKİLER

26-1 Organik Bileşikler ve Yapıları: Giriş
26-2 Alkanlar
26-3 Sikloalkanlar
26-4 Organik Bileşiklerde Stereoizomeri
26-5 Alkenler ve Alkinler
26-6 Aromatik Hidrokarbonlar
26-7 İşlevsel Gruplar İçeren Organik Bileşikler
26-8 Molekül Formülünden Molekül yapısına



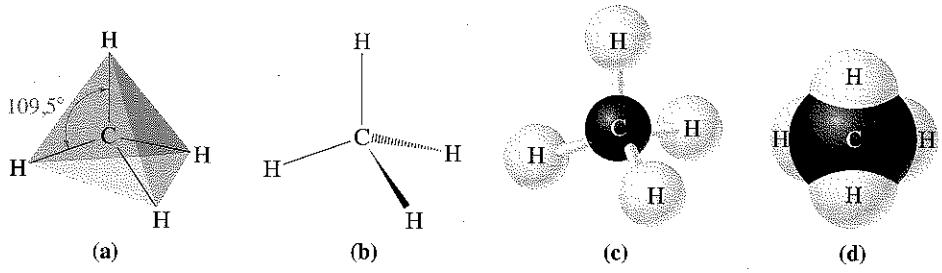
Kahve çekirdekleri genellikle kafein olarak bilinen bir alkaloit bileşik içerir. Kafein, merkezi sinir sistemini uyarır; insanın dikkatini toplamasına ve bir konuya odaklanmasına yardımcı olur (Greg Vaughn/PacificStock.com).

Ondokuzuncu yüzyıl başlarında, kimyacılar için organik kimya, sadece yaşayan (canlı) maddelerden elde edilebilen bileşiklerin incelenmesi demekti. Çünkü bu bileşiklerin yapılması için "yaşam gücü"ne gereksinme olduğu düşünülüyordu. 1828 yılında Friedrich Wöhler aşağıdaki tepkimeyi kullanarak, amonyum siyanatı, NH_4OCN, sentez etmek istedi:

$$AgOCN(k) + NH_4Cl(suda) \xrightarrow{\Delta} AgCl(k) + NH_4OCN(suda)$$

Ancak, çözeltiden elde ettiği beyaz kristalimsi katının özellikleri, aynı bileşimde olmasına karşın, amonyum siyanatın özelliklerine benzemiyordu. Bileşik NH_4OCN değil, organik bir bileşik olan *üre*, $(NH_2)_2CO$, idi. Wöhler heyecanla J.J. Berzelius'a, "bir adam ya da köpeğin böbreklerini kullanmadan, üre yapabildiğimi size söylemeliyim. Amonyum siyanat üredir" dedi.

O zamandan beri kimyacılar milyonlarca organik bileşik sentez ettiler. Bugün bilinen kimyasal maddelerin %98 i organik bileşiklerdir. Biz bu bölümde, 3. bölümde sözünü ettiğimiz organik bileşikleri temel alarak ve bunlara yeni bazı temel organik bileşik türleri ekleyerek, organik kimyaya bir giriş yapacağız: organik bileşiklerin yapılarını ve özelliklerini inceleyeceğiz ve bu bileşiklerin elde edilişlerini ve bazı kullanımlarını açıklayaca-



▲ ŞEKİL 26-1
Metan molekülünün gösterimi
(a) Bağ açısını gösteren dörtyüzlü yapı. **(b)** Yapısal formülün üç boyutlu gösterilmesi için önerilen çizgi kama yapısı. Düz çizgiler, sayfa düzlemindeki bağları simgeler. Kesikli kama, gözlemciden *uzaklaşan* bağları (sayfanın arkasına doğru), dolu kama, gözlemciye doğru (sayfanın *önüne* doğru) olan bağı simgeler. **(c)** Top-çubuk modeli. **(d)** Uzay-dolgu modeli.

ğız. Bir sonraki bölümde, bu bileşiklerin birbirlerine dönüşüm tepkimelerini inceleyeceğiz.

UNUTMAYINIZ

Etan ve propandaki karbon atomlarının melezleşmesi, metanda olduğu gibi, sp^3 dür. Alkanların karbonlarındaki dörtyüzlü geometri nedeni ile propan zinciri doğrusal değildir.

26-1 Organik Bileşikler ve Yapıları: Giriş

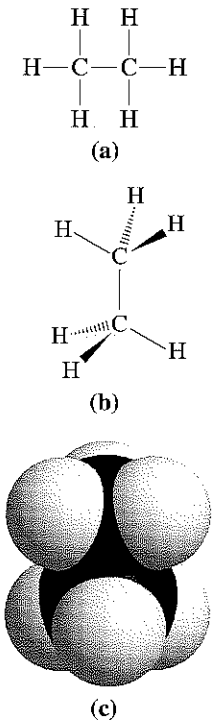
Bölüm 3'de gördüğümüz gibi, organik bileşikler karbon ve hidrojen atomları ya da oksijen, azot, kükürt gibi başka birkaç atomla birleşmiş karbon ve hidrojen atomları içerir. Karbonun diğer elementlerden farkı, atomlarının diğer karbon atomları ile düz zincir, dallanmış zincir ve halka şeklinde kuvvetli kovalent bağlar yapabilmesidir. Karbon atomlarının, hemen hemen sonsuz sayıda bağ düzenlenmeleri yapabilmeleri, organik bileşiklerin çok sayıda ve türde olmasını açıklar.

En basit organik bileşikler, karbon ve hidrojenden oluşan **hidrokarbonlardır.** Bunların en küçüğü ise doğal gazın başlıca bileşeni olan metandır, CH_4.

VSEPR kuramına göre, metanın merkez karbonu etrafındaki elektron grubu geometrisinin dörtyüzlü olmasını bekleriz (Şekil 26-1a). Gerçekten de metanda dört hidrojen atomu eşdeğerdir; karbon atomundan eşit uzaklıktadır ve eşit kuvvette kovalent bağlarla bağlanmışlardır. İki C—H bağı arasındaki açı 109,5° dir. Metanın üç boyutlu yapısı, Bölüm 10 da anlatılan **çizgi-kama gösterimi** kullanılarak Şekil 26-1(b) de verilmiştir. Şekil 26-1 metan için kullanılan yaygın diğer gösterimleri de vermektedir.

Metandaki bağlanma en kolay, değerlik bağ kuramına göre açıklanır. Şekil 11-7 de (sayfa 454) gösterildiği gibi, karbon-hidrojen bağlarının her biri, karbonun sp^3 melez orbitali ile hidrojenin bir 1*s* orbitalinin örtüşmesi ile oluşan σ bağıdır.

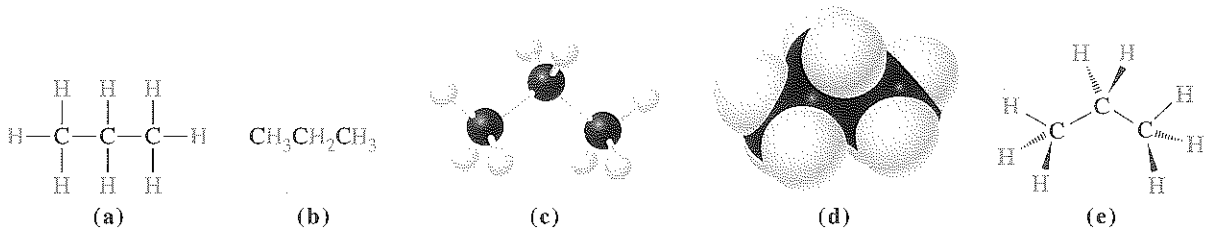
CH_4 molekülünden bir H atomu uzaklaştırılırsa, $—CH_3$ grubu meydana gelir. Şimdi iki $—CH_3$ grubu arasındaki bir kovalent bağ meydana geldiğini hayal edelim. Meydana gelen molekül *etandır,* C_2H_6, (Şekil 26-2). Zincirde karbon atomlarının sayısını arttırarak, daha çok sayıda hidrokarbon elde edebiliriz. Şekil 26-3 de çizilen üç karbonlu molekül propandır, C_3H_8.



▲ ŞEKİL 26-2
Etan molekülü, C_2H_6
(a) Yapı formülü, **(b)** Kama çizgi yapısı, **(c)** Uzay-dolgu modeli.

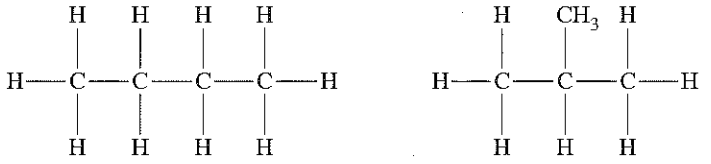
Organik Bileşiklerde Yapı İzomerliği

Daha önce öğrendiğimiz gibi, aynı molekül formülüne sahip, fakat yapı formülleri farklı olan bileşiklere *izomerler* adı verilir. Organik kimyada çok sayıda izomerlik çeşidi vardır. Bu bölümde iki tür izomerlik ile karşılaşacağız



▲ ŞEKİL 26-3
Propan molekülü, C_3H_8
(a) Yapı formülü **(b)** Kısaltılmış formül **(c)** Top-çubuk modeli **(d)** Uzay-dolgu modeli **(e)** Kama çizgi gösterimi.

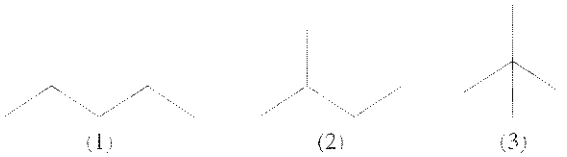
(yapı izomerleri ve stereoizomerler); ancak bu kesimde yapı izomerliği üzerinde duracağız. **Yapı izomerleri** farklı iskelet yapılarına sahiptirler. Örneğin, C_4H_{10} nın aşağıda gösterildiği gibi iki yapı izomeri vardır:



◀ Konum izomerlerinin yapı formülleri farklı olduğu için, bazen yapı izomerleri de denir. Ancak, bu ifade, IUPAC tarafından önerilmemektedir.

Bütanın dört karbon atomu tek bir zincir üzerindedir. Metilpropanda ise ikinci karbona bir —CH_3 grubu bağlanmıştır ve zincir üç karbonludur. Molekül düz bir şekle sahip olmamasına karşın, bütana düz zincirli hidrokarbon denir. Metilpropan dallanmış zincirli bir hidrokarbona örnektir. Bütan ve metilpropan farklı yapısal formüllere sahip oldukları için farklı bileşiklerdir ve farklı fiziksel özelliklere sahiptirler. Örneğin, bütanın kaynama noktası -0,5 °C ve metilpropanınki, -11,7 °C dır. Karbon atomlarının sayısı arttıkça yapısal izomerlerin sayısı da hızla artmaktadır. Örneğin, C_5H_{12} nin yalnızca üç izomeri (Bkz. Örnek 26-1) varken $C_{10}H_{22}$ nin 75 ve $C_{20}H_{42}$ nin ise 300 000 den fazla izomeri vardır!

Organik yapıların yazılmasını büyük oranda basitleştiren bir yazım biçimini Bölüm 3 de görmüştük. Bu yazım biçiminde kimyasal bağları çizgiler şeklinde gösteririz ve bir çizginin ucunda ve başka bir çizgi ile birleştiği yerde bir C atomu bulunduğunu kabul ederiz. Daha sonra, her bir C atomunun *dört* bağ yapması için yeterli sayıda H atomunun C atomlarına bağlandığını varsayarız. Bu tür yapı formüllerine *çizgisel formüller* denir. Örnek 26-1 deki üç izomer için aşağıda verilen çizgisel formüllere dikkat ediniz. Bu moleküller üç boyutlu yapıda olduğu gibi zigzag şeklinde çizilir.



Adlandırma

İlk organik kimyacılar yeni bileşikleri, elde edildikleri kaynaklara ya da özelliklerine göre adlandırdılar. Bu adların bazıları halâ kullanılmaktadır. Sitrik asit, turunçgillerin (*citrus*) meyvelerinde, ürik asit idrarda, formik asit karıncalarda (Latince karınca, *formica*) bulunur ve morfin uyku getirir (Eski

Yunanda uyku tanrısı; *Morpheus*'dan). Binlerce organik bileşik sentez edildikçe, yaygın adlandırma sisteminin kullanışsız olduğu anlaşıldı. Bir kaç geçici sistemden sonra, Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından önerilen adlandırma sistemi kabul edildi.

26-1 KAVRAM DEĞERLENDİRME

1874 yılında ayrı ayrı yayınladıkları makalelerinde van't Hoff ve Le Bel, merkez karbonun dört bağının bir düzgün dörtyüzlünün köşelerine doğru çizilmesi gerektiğini belirttiler. Bu makaleler stereokimyanın başlangıcı oldu. Makalelerindeki gerekçelerinden biri, CH_2X_2 formülü ile bilinen yalnızca tek bir bileşik olmasıydı. CH_2F_2 bileşiğini ele alarak, karbon atomunun bağları dörtyüzlü düzenlenmiş ise beklenen izomer sayısını ve düzenlenme kare-düzlem ise yine beklenen izomer sayısını belirtiniz.

ÖRNEK 26-1 İzomerlerin Belirlenmesi

C_5H_{12} molekül formülü ile gösterilebilen bütün izomerlerin yapı formüllerini yazınız.

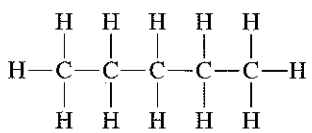
Analiz

Önce, en uzun karbon zinciri yazılır ve her bir C atomu dört bağ yapacak şekilde, uygun sayıda (bu durumda, 12) H atomu eklenir. Sonra, en uzun zincirde daha az karbon atomu olan diğer izomerler aranır.

Çözüm

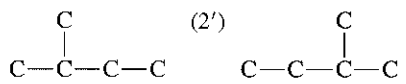
Çizebildiğimiz karbon atomlarının en uzun zincirinde beş karbon atomu vardır. Her karbon atomunun dört bağ yapması için hidrojen atomlarını eklediğimizde, (1) yapısını elde ederiz.

(1)

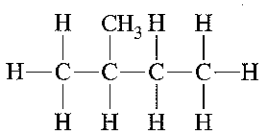


Şimdi, dört karbon atomlu en uzun zincir ve bir karbon atomu dallanmış (tamamı beş karbon olan) izomerlere bakalım. Yalnızca *bir* olasılık vardır; eğer (2) numaralı yapı soldan sağa doğru devrilirse, aynı yapı (2′) elde edilir.

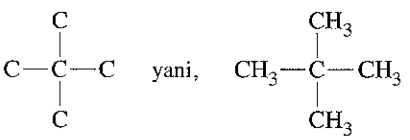
(2) (2′)



Yine H atomlarını ilave ederek, bu yapıyı da tamamlarız.



Son olarak, bir karbon üzerinde iki karbonun dallandığı üç karbonlu bir zincir düşünelim. Burada da yine *bir* olasılık vardır.



C_5H_{12} formüllü izomer sayısı üçtür.

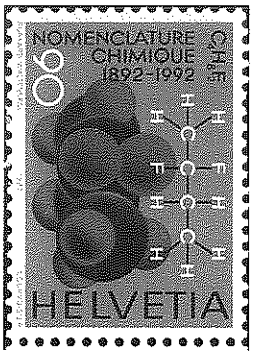
Değerlendirme

(2) ve (2′) yapılarında olduğu gibi, iki olası yapının gerçekten aynı yapı olup olmadığını anlamak için dikkatlice incelemek gerekir.

ALIŞTIRMA A: C_6H_{14} formülü ile gösterilebilen beş yapı izomerinin kısaltılmış formüllerini yazınız.

ALIŞTIRMA B: C_7H_{16} formülü ile gösterilebilen dokuz yapı izomerinin kısaltılmış formüllerini yazınız.

Burada adlandırmaya başlarken, bütün karbon-karbon bağlarının tekli olduğu hidrokarbonları göz önüne alacağız. Böyle hidrokarbonlara **doymuş hidrokarbonlar** ya da alkanlar adı verilir. İlk birkaç alkanın adlandırılmasında bir sorun yoktur: CH_4, metan; C_2H_6 etan; C_3H_6 propan adını alır. İlk zorluk, iki yapı izomeri içeren C_4H_{10} ile başlar. Bu zorluk, düz zincirli olan izomere *bütan*, $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ve dallanmış zincirli olana *izobütan* $CH_3CH(CH_3)_2$, denerek aşılmıştır. Bu yöntem üç tane yapısal izomeri olan, C_5H_{12}, alkanlar için yeterli değildir (Örnek 26-1). Hele, karbon atomu sayısı daha fazla olan alkanlar için hiç yeterli değildir.



▲ Organik bileşiklere sistematik adlandırmanın uygulandığı uluslararası Cenevre Kongresinin 100. yılı anısına hazırlanan bir hatıra pulu.

Daha karmaşık molekülleri adlandırmak için, öncelikle olası yan zincirlerin yapılarını göz önüne almalıyız. Bir yan zincir, bir hidrojen atomu çıkarılmış bir alkandır. Elde edilen bu atom grubuna **alkil** grubu denir ve ilgili alkanın *-an* soneki *-il* eki ile değiştirilerek adlandırılır. Örneğin, —CH_3, metil grubu ve —$CH_2CH_2CH_3$, propil grubudur. Bir alkil yan zincirine sübstitüent alkil grubu da denir, çünkü ana zincirdeki bir hidrojen atomunun yerine geçer (sübstitüe olur). Çizelge 26.1, yaygın bazı alkil gruplarını göstermektedir. Adların bazılarında ikincil için *s-* ve üçüncül için *t-* gibi öneklerin kullanıldığını görüyoruz. Organik moleküllerdeki karbon atomlarının yapısı hakkında bilgi edinmek için birincil, ikincil ve üçüncül terimleri kullanılır. **Birincil karbon,** diğer bir tek karbon atomuna bağlıdır. Bir alkan zincirinin ucundaki karbon atomları her zaman birincil karbonlardır. Birincil karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarına **birincil hidrojen atomları** denir ve birincil hidrojen atomunun çıkarılmasıyla oluşan bir alkil grubu, birincil gruptur. **İkincil karbon**, diğer iki karbon atomuna ve **üçüncül karbon** ise diğer üç karbon atomuna bağlıdır. Bunların hidrojen atomları da benzer şekilde adlandırılır. Çizelge 26.1'den görüldüğü gibi, ikincil bir hidrojenin çıkarılması ikincil alkil grubunu ve üçüncül hidrojenin çıkarılması üçüncül alkil grubunu verir. Son olarak, dört karbon atomuna bağlı olan karbon atomuna **kuaterner** (dördüncül) denir. Karbon ve hidrojen atomlarının sınıflandırılması Şekil 26-4 de gösterilmiştir.

◀ H ve C atomlarının farklı yapılarını ayırt etmek için, genellikle birincil, ikincil, üçüncül ve kuaterner kelimeleri yerine 1°, 2°, 3° ve 4° simgeleri kullanılır.

Aşağıdaki kuralları veriliş sırasına göre uygularsak, dallanmış zincirli hidrokarbonları doğru şekilde adlandırabiliriz.

1. Moleküldeki *en uzun* karbon zincirini seçiniz ve bu zincirin hidrokarbon adını temel ad olarak alınız. Beş ve daha fazla karbon atomu içeren zincirler, Yunanca sayı adlarının sonuna *-an* eki getirilerek adlandırılır: *pentan* (C_5), *heksan* (C_6), *heptan* (C_7), *oktan* (C_8) gibi.
2. Temel zincire bağlı her dalın diğer bir hidrokarbondan üretildiğini düşünün. Çizelge 26.1, yaygın alkillerin adlarını göstermektedir. Bu sübstitüentlerin her birinde *-an* eki yerine *-il* eki getirilir. Yani alkan sübstitüent bir **alkil** grubudur.
3. Ana zincirdeki karbon atomlarının numaralanmasında, sübstitüentleri taşıyan karbonlar mümkün olan *en düşük sayıları* alırlar.
4. Her sübstitüenti kimyasal niteliğine ve bağlı olduğu karbon atomunun numarasına göre adlandırınız. Aynı sübstitüentler için *di, tri, tetra*, v.b. ekler kullanın ve her sübstitüentin bağlandığı karbon atomunun numarasını belirtiniz.
5. Sayıları birbirlerinden virgüllerle boşluk vermeden ve harflerden çizgi ile ayırınız.
6. Sübstitüentlerin adlarını *alfabetik sıraya* göre yazınız. Alfabetik sıraya göre yazılırken, *di-, tri-, sec-* ve *tert-* önekleri göz ardı edilir. Böylece, 4-*t*-bütil-2-metilheptanın adlandırılmasında *t*-bütil, metilden önce gelir. Ancak, alfabetik sıralamaya göre karar verirken *izo*-öneki göz ardı edilmez.

◀ Başlangıçta bu kuralları ezberlemeye çalışmayınız. İleride örnekler arttıkça bu kuralları kendiliğinden öğrenmiş olacaksınız.

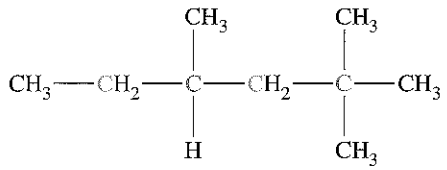
26-2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Bir organik molekülün kuaterner hidrojen atomu içermesi mümkün müdür?

ÇİZELGE 26.1 Bazı Alkil Grupları

Yaygın Adı	IUPAC Adı	Yapısal Formülü
Metil	Metil	$-CH_3$
Etil	Etil	$-CH_2CH_3$
Propil[a]	Propil	$-CH_2CH_2CH_3$
İzopropil	1-Metiletil	CH_3CHCH_3 (CH₃ dalı)
Bütil[a]	Bütil	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$
İzobütil	2-Metilpropil	$-CH_2CHCH_3$ (CH₃ dalı)
s-Bütil[b]	1-Metilpropil	$CH_3CHCH_2CH_3$ (CH₃ dalı)
t-Bütil[c]	1,1-Dimetiletil	CH_3CCH_3 (CH₃ dalı)

[a]Geçmişte, *normal* veya *n*- öntakısı düz zincirli bir alkil grubunu belirtmek için kullanılırdı, *n*-propil, *n*-bütil gibi.
[b]*s* = sekonder (ikincil)
[c]*t* = tersiyer (üçüncül)



2,2,4-trimetilheksan

C = birincil karbon
C = ikincil karbon
C = üçüncül karbon
C = kuaterner karbon

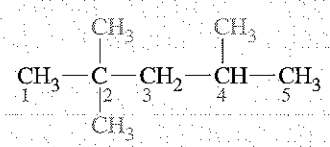
▲ ŞEKİL 26-4
Karbon ve hidrojen atomlarının sınıflandırılması
2,2,4-Trimetilheksanda beş tane birincil karbon atomu (siyah renkle gösterilen), iki tane ikincil karbon atomu (mavi ile gösterilen), bir tane üçüncül karbon atomu (gri olarak gösterilen) ve bir tane de kuaterner karbon atom (kırmızı ile gösterilen) vardır. Birincil karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarına birincil hidrojen atomları denir. Benzer şekilde, ikincil ve üçüncül hidrojenler sırasıyla, ikincil ve üçüncül karbon atomlarına bağlıdır.

İşlevsel Gruplar

Organik bileşikler, çoğu kez karbon ve hidrojenden başka elementler de içerirler. Bu elementler, **işlevsel grup** denen bir veya bir kaç atomlu farklı gruplar şeklinde bulunurlar: Alkollerdeki —OH grubu ve karboksilli asitlerdeki —COOH grubu böyle gruplara örnektir.

ÖRNEK 26-2 Bir Alkan Hidrokarbonunun Adlandırılması

Benzinin önemli bir bileşeni olan aşağıdaki bileşiği, IUPAC'a göre adlandırınız.



Analiz

Yukarıda belirtilen kuralları uygulayalım. Kuralları listeye bakmadan izleyebiliriz.

Çözüm

Karbon atomlarının numaraları kırmızı renkli, adlandırılacak yan zincirler mavi renkli gösterilmiştir. En uzun zincir beş karbonludur ve bu zincir öyle numaralanır ki, iki sübstitüent içeren karbon atomunun numarası dört değil, iki olsun. Sübstitüentlerin üçü de metil grubudur, $-CH_3$. İki metil grubu iki numaralı karbon atomunda, bir metil grubu dört numaralı karbon atomundadır. Doğru ad: 2,2,4-trimetilpentan dır

Değerlendirme

Eğer karbon atomları sağdan sola doğru numaralansaydı, elde edilecek olan ad 2,4,4-trimetil pentan olacaktı. Bu, *kabul edilemez* bir addır, çünkü mümkün olabilen *en küçük sayılar* kullanılmamıştır.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki hidrokarbonu IUPAC'a göre adlandırınız. (*İpucu:* Parantez içindeki bir grup, yalnızca önceki C atomuna bağlıdır.) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2C(CH_3)_2\ CH_2CH_3$.

ALIŞTIRMA B: $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ hidrokarbonu için uygun IUPAC adını yazınız. (*İpucu*: Örnek A da verilen ipucuna bakınız)

ÖRNEK 26-3 Adı Verilen Bir Alkanın Formülünün Yazılması

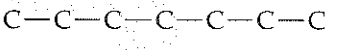
4-*t*-Bütil-2-metilheptan'ın formülünü yazınız.

Analiz

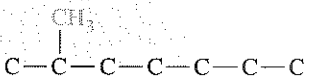
Bileşiğin adı, bir heptan olduğunu ve 4 ve 2 numaralı karbonlarda iki alkil grubu, sırasıyla *t*-bütil ve metil grubu, taşıdığını belirtmektedir.

Çözüm

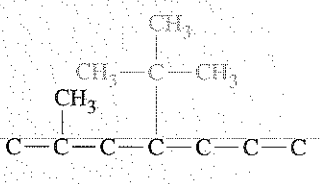
Bileşik heptan olduğundan, en uzun zincir yedi karbonludur.



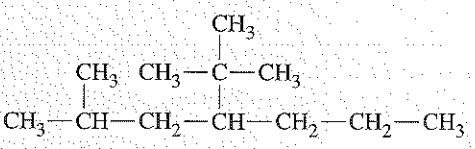
Bileşiğin adında, heptandan sonra geriye doğru giderek, metil grubunu ikinci karbon atomuna bağlarız.



Daha sonra, dördüncü karbon atomuna *t*-bütil grubunu bağlarız.



Son olarak, her karbon atomu dört bağ yapacak şekilde hidrojen atomları ekleriz.



Değerlendirme

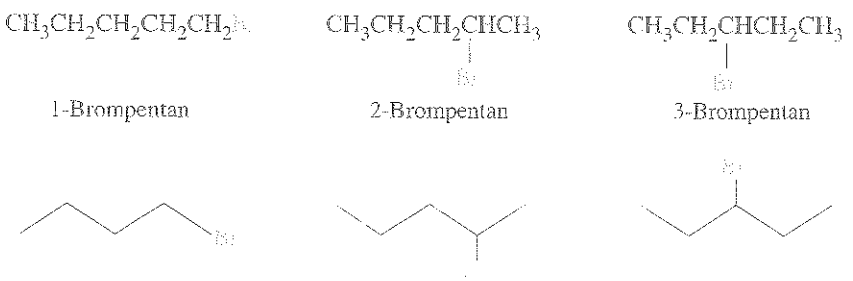
Yanıtı kontrol etmek için, çizdiğimiz yapıyı sayfa 1152 de verilen adlandırma kurallarına göre adlandırırız. Kuralları uyguladığımızda başta verilen adı bulmalıyız.

ALIŞTIRMA A: 3-Etil-2,6-dimetilheptan'ın yapı formülünü yazınız

ALIŞTIRMA B: 3-İzopropil-2-metilpentan'ın yapı formülünü yazınız.

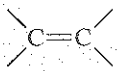
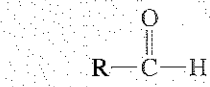
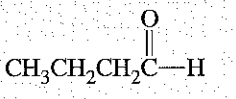
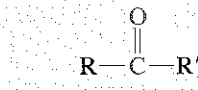
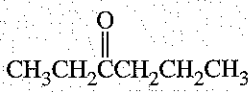
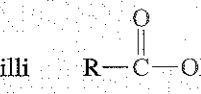
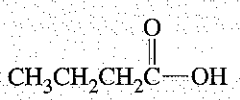
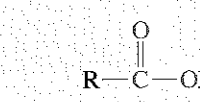
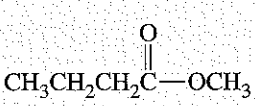
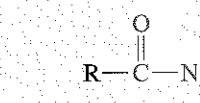
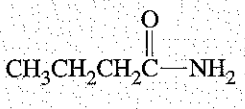
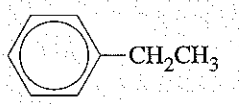
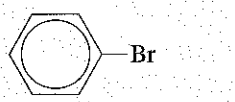
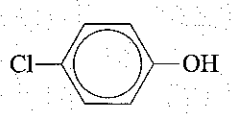
Bölüm 3 de bazı işlevsel gruplarla ile karşılaşmıştık. Başlıca organik bileşik sınıfları ve bunların farklı işlevsel grupları (kırmızı renkli) Çizelge 26.2 de verilmiştir. Organik moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri genellikle işlevsel gruplara bağlıdır. Aynı işlevsel grupları içeren bileşikler genellikle benzer kimyasal özelliklere sahiptir. Öyleyse, organik kimyayı öğrenmenin en etkili yolu, işlevsel grupların özelliklerini ele almaktır.

Bazı durumlarda, bir işlevsel grup sadece bir hidrokarbon zincirindek ya da halkadaki bir H atomunun yerine geçer: Alkoller ve alkil halojenürlerde (haloalkanlar da denir) durum böyledir. Alkol ve alkil halojenürler adlandırılırken, moleküldeki —OH grubu veya halojen atomunun konumunu tanımlamak gerekir. Örneğin, bir Br atomu, pentandaki bir hidrojen atomunun yerine geçtiğinde ortaya üç olasılık çıkar:



1-Brompentan 2-Brompentan 3-Brompentan

ÇİZELGE 26.2 Bazı Organik Bileşik Sınıfları ve İşlevsel Grupları

Sınıf	Genel Yapı Formülü[a]	Örnek	Örneğin Adı
Alkan	R—H	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Heksan
Alkan		$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3$	1-Penten
Alkin	—C≡C—	$CH_3C{\equiv}CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	2-Oktin
Alkol	R—OH	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	1-Bütanol
Alkil halojenür	R—X[b]	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	1-Bromheksan
Eter	R—O—R′	$CH_3—O—CH_2CH_2CH_3$	1-Metoksipropan (metil propil eter)[c]
Amin	R—NH_2	$CH_3CH_2CH_2—NH_2$	1-Aminopropan (propilamin)[c]
Aldehit			Bütanal (bütiraldehit)[c]
Keton			3-Heksanon (etil propil keton)[c]
Karboksilli asit			Bütanoik asit (bütirik asit)[c]
Ester			Metilbütanoat (metil bütirat)[c]
Amit			Bütanamit (bütiramit)[c]
Aren	Ar—H[d]		Etilbenzen
Aril halojenür	Ar—X[b]		Brombenzen
Fenol	Ar—OH		4-Klorfenol (p-klorfenol)[c]

[a] İşlevsel gruplar kırmızı ile gösterilmiştir. R ve R′ alkil gruplarıdır.
[b] X halojen atomu: F, Cl, Br ya da I
[c] Yaygın ad
[d] Ar—aromatik (*aril*) grup (benzen halkası gibi)

Bu üç monobrompentan aynı karbon iskeletine sahiptir ve yalnızca karbon zinciri üzerindeki brom atomunun konumu farklıdır. Bileşiği adlandırırken, Br sübstitüenti için uygun karbon numarası da mutlaka verilmelidir.

Bu bölümde, öncelikle organik bileşiklerin çeşitli sınıflarını ele alacağız ve bu sınıfların yapıları ve özellikleri üzerinde duracağız. Bir sonraki bölümde, bu bileşiklerin bazı tepkimelerini anlatacağız.

26-3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

$CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ bileşiğinin IUPAC adı nedir? Bölüm 3-7 yi tekrar gözden geçirmek yararlı olur.

26-2 Alkanlar

Bu bölümde alkanların bazı özelliklerini anlatacağız. **Alkan** hidrokarbon moleküllerinin temel özelliği tek kovalent bağlı olmalarıdır. Bu bileşiklerdeki bağlara *doymuş* bağlar adı verilir.

Alkan serisi metandan, CH_4, 50 karbon ya da daha fazlasını içeren moleküllere kadar uzanır. Genel formülleri C_nH_{2n+2} dır ve her alkan yanındakinden bir $—CH_2—$ ya da *metilen* grubu kadar farklıdır. Molekülleri birbirinden sabit bir birim, örneğin, $—CH_2—$ kadar farklı olan serilere **homolog seri** adı verilir. Böyle bir serinin üyelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri genellikle birbirine çok yakındır (genellikle birbirine benzer). Çizelge 26.3 deki veriler, alkanların kaynama noktalarının, polarlanabilmeleri ve molekül biçimi ile Kesim 12-1 de anlatıldığı şekilde bağlantılı olduğunu göstermektedir. Düz zincirli moleküller arasındaki çekimler, daha kuvvetlidir ve bunların kaynama noktası daha yüksektir. Dallanmış yapılı izomerlerin kaynama noktaları daha düşüktür.

◀ Alkanlar, polar olmayan bileşiklerdir, nispeten düşük erime ve kaynama noktaları vardır ve suda çözünmezler.

26-4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

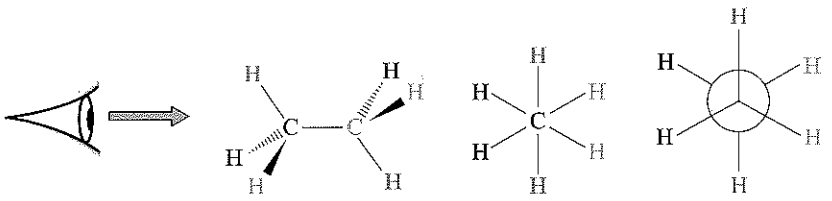
Alkil halojenürler için bir homolog seri yazınız ve homolog serinin anlamını açıklayınız.

Konformasyonlar

Alkan moleküllerindeki önemli bir devinim tipini (grupların birbirlerine göre σ bağları etrafında dönmeleri) top-çubuk modeli kullanarak canlandırabiliriz. Konformasyonlar bir moleküldeki olası farklı uzaysal düzenlenmelerdir. Bir konformasyon, σ bağları etrafında döndürülerek başka bir konformasyona dönüştürülebilir. Şekil 26-5 de, molekülün olası birçok konformasyonundan birine odaklanalım. Şekil 26-5(a) da önerildiği gibi, eksen boyunca moleküle bakarsak, H atomlarının uzaysal düzenlenmesi daha net görülebilir. Moleküle bu şekilde bakıldığında, Şekil 26-5(b) de gösterildiği gibi arkaya doğru olan karbon atomu, önündeki karbon tarafından kapatılmıştır, ama hidrojen atomları ile olan bağlar açıkça görülmektedir. C—C bağı boyunca görünüm, Şekil 26-5(c) de biraz daha farklı bir şekilde gös-

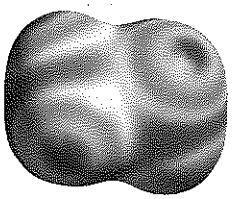
ÇİZELGE 26.3 Bazı Alkan İzomerlerinin Kaynama Noktaları

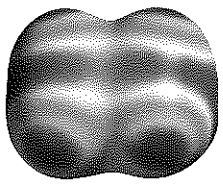
Formül	İzomer	Kaynama Noktası, C°	Formül	İzomer	Kaynama Noktası, C°
C_4H_{10}	Bütan	−0,5	C_6H_{14}	Heksan	68,7
	Metilpropan	−11,7		3-Metilpentan	63,3
C_5H_{12}	Pentan	36,1		2-Metilpentan	60,3
	2-Metilbutan	27,9		2,3-Dimetilbütan	58,0
	2,2-Dimetilpropan	9,5		2,2-Dimetilbütan	49,7



▲ ŞEKİL 26-5
Etanın çapraz konformasyonu
Etan molekülüne **(a)** da önerildiği gibi, C—C ekseni boyunca bakıldığında, arkadaki karbon atomu öndeki karbon atomu tarafından örtülmektedir **(b). (c)** de gösterilen Newman izdüşümünde, öndeki karbon ters Y'nin üç kolunun kesiştiği noktada yer almaktadır ve arkadaki karbon bir daire ile gösterilmektedir.

▶ Newman izdüşümlerine, Ohio State Üniversitesi'nde organik kimya profesörü Melvin S. Newman'ın adı verilmiştir. Öğrencilerine organik moleküllerin simetrisi, konformasyonları ve stereokimyasını anlatabilmek için 1952 yılında bu gösterimleri kullanmıştır.


Çapraz konformasyon


Çakışık konformasyon

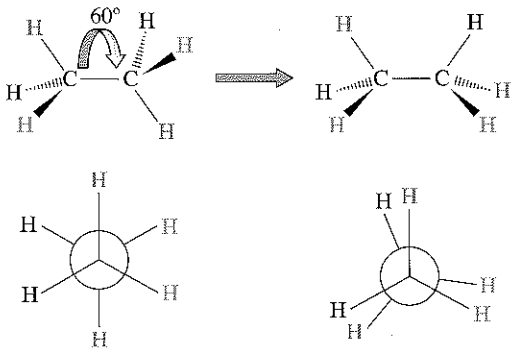
terilmektedir. Bu gösterime Newman izdüşümü denir, öne doğru olan karbon atomu üç karbon-hidrojen bağını temsil eden çizgilerin birbirleri ile kesiştiği noktada yer almaktadır. Arkaya doğru olan karbon atomu bir daire ile gösterilir ve bağları dairenin dış kenarından başlar. Newman izdüşümleri, σ bağı etrafındaki dönme sonucu atomların farklı uzaysal düzenlenmelerini göstermek için kullanılır. Şekil 26-5 de gösterilen düzenlemeye (veya konformasyona) *çapraz konformasyon* denir. Bu konformasyonda bir $—CH_3$ grubunun karbon-hidrojen bağları diğer $—CH_3$ grubunda olanların tam ortasına konumlanmıştır.

İkinci konformasyon, Şekil 26-6 da önerildiği gibi, çapraz konformasyondaki metil gruplarından birini C—C ekseni etrafında 60° döndürerek elde edilebilir. Elde edilen konformasyona C—C ekseni boyunca bakıldığında, ilk karbon atomu üzerindeki tüm hidrojen atomları ikinci karbon atomuna bağlı hidrojenlerin tam önündedir. Buna *çakışık konformasyon* denir. Arkadaki üç hidrojen atomunu Newman izdüşümünde daha görünür hale getirmek için, tam çakışık konumun biraz dışında çizilir. Çapraz ve çakışık konformasyonlar iki uç durumu temsil ederler ve ikisi arasındaki tüm olası konformasyonlara genel olarak *çarpık konformasyonlar* denir.

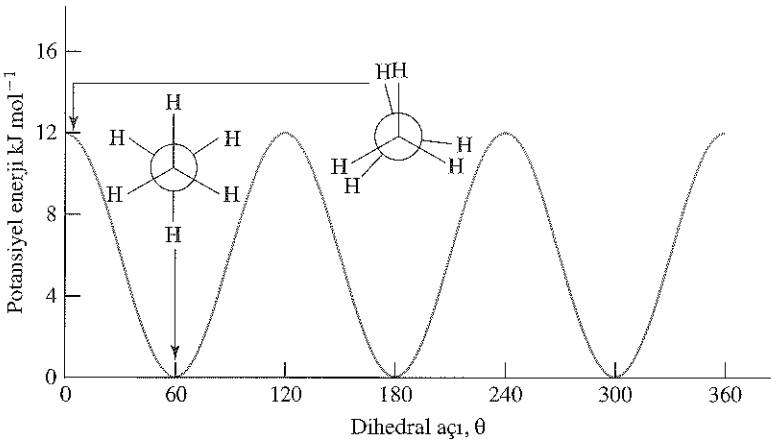
Etanın çapraz ve çakışık konformasyonlarının elektrostatik potansiyel haritaları sayfanın kenar boşluğunda gösterilmiştir. Çapraz konformasyonda, hidrojen atomları (mavi bölgelerde) birbirlerinden mümkün olduğu kadar uzak ve çakışık konformasyonda, mümkün olduğunca yakındır.

Çapraz konformasyonu çakışık konformasyona dönüştürmek için enerji gereklidir ve etan için gereken bu enerji yaklaşık 12,0 kJ mol^{-1} dır. Bu enerji ihtiyacı nedeniyle, *iç dönme bariyeri* vardır ve böylece etandaki $—CH_3$ grupları C—C bağı etrafında tamamen serbest dönemezler. Ancak, iç dönme bariyeri, oda sıcaklığında moleküllerin bir konformasyondan diğerine hızlı

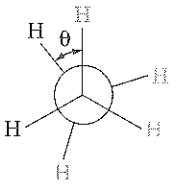
UNUTMAYINIZ
Etanın dönme enerji engeli (12 kJ mol^{-1}), Bölüm 12 de tartışılan çeşitli moleküller arası kuvvetlerin gücüyle karşılaştırılabilir büyüklüktedir.



▶ ŞEKİL 26-6
Etanın çakışık ve çapraz konformasyonları
Sağdaki metil grubu C—C bağı etrafında 60° döndürüldüğünde, etanın çapraz konformasyonu çakışık konformasyonuna dönüşmektedir.



▲ ŞEKİL 26-7
Etanın metil gruplarının dönmesine eşlik eden potansiyel enerji diyagramı

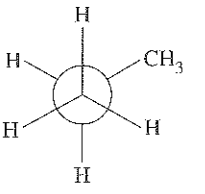


Dihedral açı, θ, karbon-karbon bağı etrafındaki dönme açısını ifade eder.

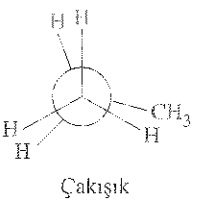
bir şekilde dönmelerini engellemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle, C—C bağı etrafındaki dönmeye bazen *serbest dönme* denir. İç dönme bariyeri, molekülün çapraz konformasyondan çakışık konformasyona dönmesi sırasında ortaya çıkar. Bir CH_3 grubunun C—H bağları diğer —CH_3 grubunun C—H bağlarına daha yakınlaşır ve bu bağlardaki elektronların elektron-elektron itmesi artar. Bu konformasyondaki itmeler nedeniyle çakışık konformasyonun enerjisi en yüksektir; çünkü bir metil grubunun C—H bağlarındaki elektronlar diğer metil grubunun C—H bağlarındaki elektronlara daha yakındır.

Bir konformasyondan diğerine dönüşüm, dihedral açı (iki düzlemli açı), θ, kullanılarak takip edilebilir. Dihedral açı, sayfa kenar boşluğunda gösterildiği gibi, karbon-karbon bağı etrafındaki dönme açısıdır. $\theta = 0°$ ise, molekül çakışık konformasyonda ve $\theta = 60°$ ise, çapraz konformasyondadır. Etan molekülünün bir konformasyondan diğerine dönüşmesinden oluşan enerji değişimleri Şekil 26-7 de grafik olarak gösterilmiştir. Çakışık ve çapraz konformasyonlar arasındaki enerji farkına dönme veya **burkulma enerjisi** denir. Çakışık konformasyonda üç C—H bağı etkileşimi vardır ve bu nedenle her C—H bağ etkileşimi, 4,0 kJ mol^{-1} katkı yapar.

Homolog serinin bir sonraki üyesi olan propanın, $CH_3CH_2CH_3$, C—C bağı etrafındaki dönmesini düşünelim. Propanın potansiyel enerji diyagramı etanınkine benzemektedir. Ancak, önemli bir fark, çakışık ve çapraz konformasyonlar arasındaki enerji farkıdır ve böylece iki molekülü C—C bağı etrafında döndürmek için gereken bariyer, propanda (13,6 kJ mol^{-1}) etandakinden (12,0 kJ mol^{-1}) biraz daha büyüktür. Propanın konformasyonlarının Newman izdüşümleri bu farkın anlaşılmasında yardımcı olabilir. Sayfa kenarındaki boşlukta gösterilen propanın çapraz ve çakışık konformasyonlarının Newman izdüşümleri, bir H atomu yerine bir metil grubunun geçmiş olması dışında etanın izdüşümlerine benzer. Propanın çakışık konformasyonunda iki C—H etkileşimi ve bir C—H bağı ile bir karbon-metil bağı etkileşimi vardır. Etanda olduğu gibi her C—H bağı etkileşiminin dönme bariyerine 4,0 kJ mol^{-1} kadar katkı yaptığını varsayarsak, karbon-hidrojen bağı ile karbon-metil bağı arasındaki etkileşim (13,6 – 2 × 4,0) = 5,6 kJ mol^{-1} olur. Böylece, bir karbon-hidrojen bağı ile bir karbon-metil bağı arasındaki etkileşim, iki C—H bağı etkileşiminden biraz daha fazla iticidir.



Çapraz

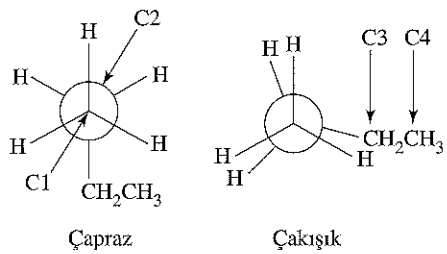


Çakışık

Homolog serinin bir sonraki üyesi, bütandır, CH_3CH_2 CH_2CH_3. Karbon atomlarını 1'den 4'e kadar işaretlersek, konformerleri oluşturulacak iki ayrı C—C bağı, C1— C2 ve C2—C3, olduğunu anlaşılır (C3—C4 bağ ekseni C1—C2 bağ eksenine eşdeğerdir, çünkü karbon atomlarını soldan sağa

ya da sağdan sola doğru numaralandırmak fark etmez). Bütan molekülüne C1—C2 bağı boyunca bakıldığında, çapraz ve çakışık konformasyonların aşağıdaki Newman izdüşümleri elde edilir:

▶ Moleküllerin Newman izdüşümleri çizilirken, öndeki karbon atomunun küçük numara alması alışılmış bir durumdur.

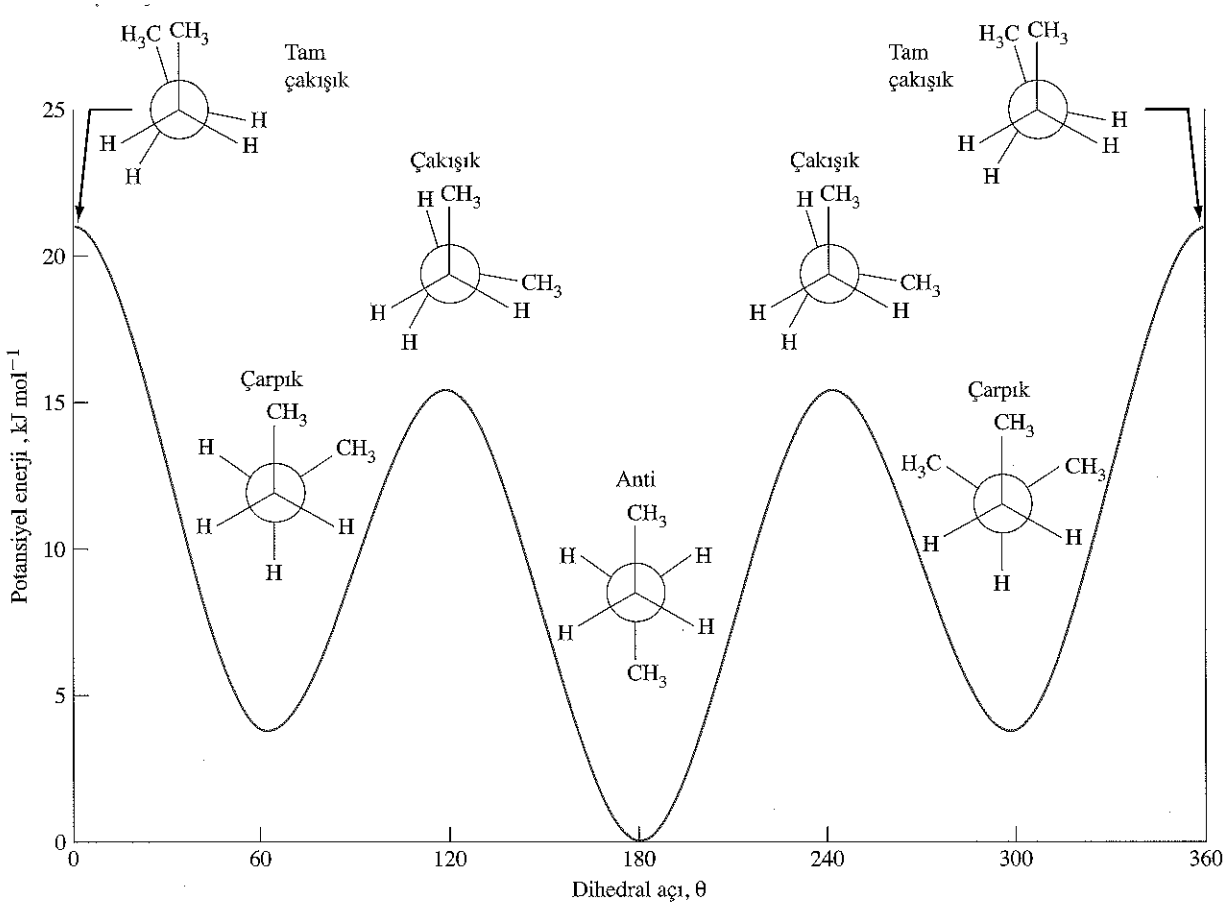


Çapraz Çakışık

26.5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

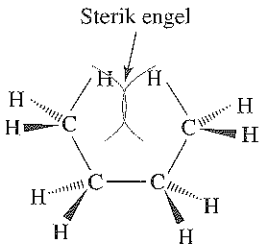
Bütanın C1—C2 ekseni etrafında dönmesinden oluşan tüm çakışık konformerler aynı enerjiye mi sahiptir?

Bütan molekülüne C2—C3 bağı boyunca bakıldığında, birkaç çapraz ve çakışık konformasyon tespit edilebilir (Şekil 26-8). Çakışık ve tamamen çakışık olmak üzere iki farklı çakışık konformasyon vardır. Benzer şekilde



▲ ŞEKİL 26-8
Bütanın C2 — C3 bağı etrafındaki dönmesine eşlik eden potansiyel enerjileri ve konformasyonları

karşıt (anti) ve çarpık (gauche) olmak üzere iki farklı çapraz konformasyon vardır. Tamamen çakışık konformasyonun enerjisi en yüksektir, çünkü bu konformasyonda, Şekil 26-9 da gösterildiği gibi iki büyük bileşen çakışıktır ve birbirlerini engellerler. Sübstitüentlerin kalabalıklaşması ve birbirlerini engellemesine *sterik engel* denir. Şekil 26-8 de gösterilen konformasyonlardan anti konformasyon en düşük enerjiye sahiptir, çünkü metil grupları birbirlerinden mümkün olduğunca uzakta bulunmaktadır. Bu konformasyona **anti** konformasyon denir; çünkü metil grupları birbirlerine çapraz olacak şekilde ters tarafa yönlenmiştir. Diğer çapraz konformasyonda sağ ve solda metil grupları vardır ve bu yapıya **çarpık** (gauche) konformasyon denir (*Gauche* "sol" ya da "çarpık" anlamında bir Fransızca sözcüktür).



▲ ŞEKİL 26-9
Bütanın tam çakışık konformasyonunda sterik etki
Tam çakışık konformasyonda, iki metil grubunun etkileşimi

ÖRNEK 26-4 Bir Alkanın En Kararlı Konformerinin Seçimi

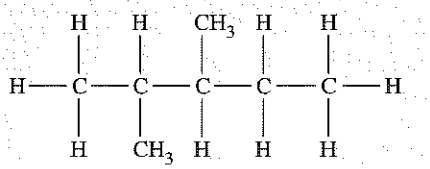
2,3-Dimetilpentana C2—C3 ekseninden bakarak molekülün en düşük enerjili konformasyonunu çiziniz.

Analiz

Öncelikle molekülün yapı diyagramını çizmek ve ekseni belirlemek gerekir ve ardından C2—C3 bağı boyunca bakılarak Newman izdüşümü çizilir. En düşük enerjili yapı, sübstitüentler arasındaki itmelerin en az olduğu yapıdır.

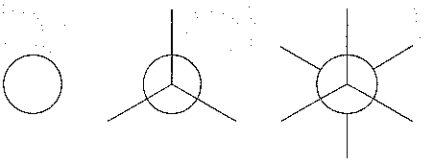
Çözüm

2,3-dimetilpentanın yapı diyagramı aşağıda verilmiştir.

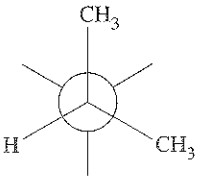


C2 ye bir hidrojen atomu ve iki metil grubu bağlanmıştır. C3 e üç farklı grup bağlanmıştır: hidrojen atomu, metil grubu ve etil grubu. En düşük enerjili konformasyon alkil gruplarının çapraz olduğu konformasyondur.

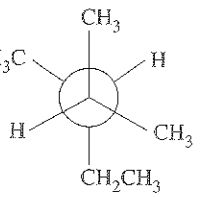
Buna ek olarak, büyük gruplar arasındaki çarpık etkileşimlerin sayısını en aza indirmeliyiz. Şimdi, C2—C3 bağı boyunca bakarak Newman izdüşümünü çizmeliyiz. İlk olarak, arkadaki karbonu göstermek için bir daire çizelim ve sonra öndeki karbon atomunun bağlarını gösteren çizgileri ekleyelim. Son olarak, arkadaki karbon atomunun bağlarını çizgilerle gösterelim.



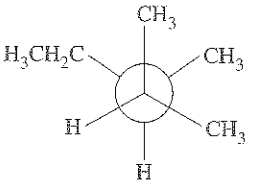
Artık, 2,3-dimetilpentanı oluşturmak için diğer grupları eklemeye hazırız. İkinci karbon atomuna iki metil grubu ve hidrojen atomu ekleyelim. Unutmayın, grupların nereye yerleştirileceği önemli değildir.



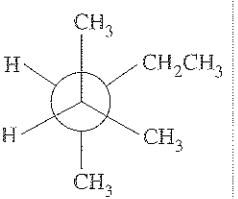
Şimdi arkadaki karbona, hidrojen atomu yanı sıra etil ve metil gruplarını da eklememiz gerekir. Üç olası çapraz konformasyon vardır:



(a)



(b)



(c)

Bu konformasyonlardan hangisinin enerjisi en düşüktür? (a) Konformasyonunun iki çarpık etkileşimi vardır; ama (b) ve (c) konformasyonlarının üç tür etkileşimi vardır. Bu nedenle, (a) konformasyonu en düşük enerjiye sahiptir.

Değerlendirme

Bu problemi çözerken, belli bir karbon-karbon bağı etrafındaki dönmeyi düşündük. Diğer karbon-karbon bağları etrafında da aynı anda meydana gelen dönmeler karmaşık yapıların oluşmasına neden olur; ancak böyle karmaşık yapılar konumuzun dışındadır.

ALIŞTIRMA A: 2-Metilpentanın C1—C2 bağına göre çapraz konformasyonlarının Newman izdüşümlerini çiziniz. Konformasyonları artan enerjilerine göre sıralayınız (en düşükten en yükseğe doğru).

ALIŞTIRMA B: 1-Klorpropanın C1—C2 ekseni etrafındaki dönmesi için bir potansiyel enerji diyagramı çiziniz.

Alkanların Elde Edilmeleri

Bu kesimin sonunda belirtildiği üzere, alkanların başlıca kaynağı petroldür. Ancak, alkan eldesinde kullanılabilen çeşitli laboratuar yöntemleri de vardır. Doymamış hidrokarbonlar (ister ikili, ister üçlü bağlar taşısınlar) Pt, Pd ya da Ni gibi bir metal katalizör beraberinde, katlı bağlara H atomlarının katılmasıyla alkanlara dönüştürülebilirler

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{Pt, Pd, ya da Ni}} CH_3{-}CH_3 \qquad \textbf{(26.1)}$$

▶ Şekil 23-3, Eşitlik (26.1) de verilen katalizörün görevini şematik olarak göstermektedir.

Bir başka tepkimede, halojenli hidrokarbonlar alkali metaller ile tepkimeye girerek karbon sayısı iki katına çıkmış alkanları oluştururlar (eşitlik 26.2). Son olarak, karboksilli asitlerin alkali metal tuzları, alkali metal hidroksitleri ile eritilebilirler. Sodyum karbonat ve metal karboksilatlardan bir karbon eksik olan bir alkan oluşur (eşitlik 26.3).

$$2\,CH_3CH_2Br + 2\,Na \xrightarrow{\text{Isı/basınç}} 2\,NaBr + CH_3CH_2CH_2CH_3 \qquad \textbf{(26.2)}$$

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}ONa + NaOH \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + CH_4 \qquad \textbf{(26.3)}$$

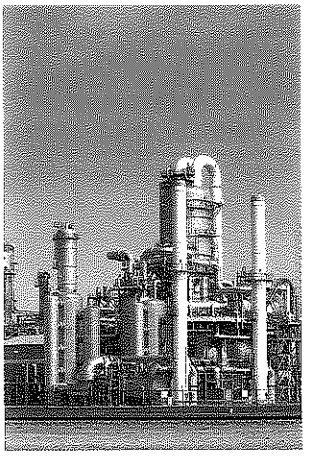
Petrolden Elde Edilen Alkanlar

Metan ve etan gibi küçük molekül kütleli alkanlar, başlıca doğal gazda bulunurlar. Propan ve bütan petrolde çözünmüş halde bulunur ve buradan gaz olarak alınarak sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) olarak satılır. Daha büyük alkanlar en az 500 bileşiğin bir karışımı olan petrolün ayrımsal damıtılması ile elde edilirler. Bu damıtma işlemi Çizelge 26.4 deki damıntıları verir (Ayrımsal damıtmayı belirten sıvı-gaz denge ilkeleri sayfa 575 de açıklanmıştır).

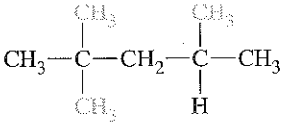
ÇİZELGE 26.4 Başlıca Petrol Damıntıları

Kaynama Aralığı, °C	Bileşimi	Damıntı	Kullanımı
0 dan düşük	C_1–C_4	Gaz	Gaz yakıtı
0–50	C_5–C_7	Petrol eteri	Çözücü
50–100	C_6–C_8	Ligroin	Çözücü
70–150	C_6–C_9	Benzin	Motor yakıtı
150–300	C_{10}–C_{16}	Mazot	Jet yakıtı, dizel yakıtı
300 den yüksek	C_{16}–C_{18}	Gaz yağı	Dizel yakıtı, parçalanacak kısım
—	C_{18}–C_{20}	Ağır yağlar	Makina yağı, madensel yağlar, parçalanacak kısım
—	C_{21}–C_{40}	Parafin mumu	Mum, mumlu kağıt
—	C_{40} in üstü	Asfalt	Zift, katran, su geçirmez madde

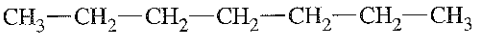
Benzinde bulunan tüm hidrokarbonların eşit oranlarda olması istenmez. Bazıları diğerlerinden daha düzgün yanar (patlayarak yanma motorda "vuruntuya" neden olur). *2,2,4-trimetilpentan*, oktanın yapı izomeridir. Aynı zamanda motorda en düzenli yanan benzin bileşenidir ve yanma düzgünlüğünün bir ölçütü olan oktan numarası, 100 olarak verilmektedir. *Heptan* ise kötü yanan benzin bileşeni olup, oktan numarası 0 dır. Bu iki hidrokarbon otomobil yakıtlarının kalitesinin belirlenmesinde bir ölçüttür. Test edilen benzinin yanışına uyan *n*-heptan ve 2,2,4-trimetilpentan (izooktan) karışımının bileşimine göre oktan numarası belirlenebilir. Örneğin, %87 2,2,4-trimetilpentan ve %13 heptan karışımı ile aynı verimliliği gösteren bir benzinin oktan numarası 87 dir. Genel olarak, dallanmış hidrokarbonların oktan numaraları (daha düzgün yanarlar), bunlara karşılık gelen düz-zincirli yapılara göre daha yüksektir.



▲ Bir petrol rafinesinde katalitik parçalama birimi



2,2,4-Trimetilpentan
Oktan numarası: 100



n-Heptan
Oktan numarası: 0

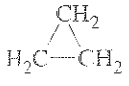
Petrolün ayrımsal damıtılmasıyla elde edilen benzinin oktan numarası 50-55 olup, otomobillerde kullanıma uygun değildir. Oktan numarası 90 a yakın olmalıdır. Bunun için ilave işlemler gerekir. *Isısal parçalanmada*, büyük moleküllü hidrokarbonlar (parçalanma stoğu denir) benzin için gerekli değerlere parçalanır. Bu işlemde, kullanılan özel katalizörler hidrokarbonların dallanmasını kolaylaştırır. Örneğin, $C_{15}H_{32}$ molekülü C_8H_{18} ve C_7H_{14} moleküllerine parçalanabilir. *Tekrar oluşturma işlemi* veya izomerleşme, düz zincir yapısını dallanmış hidrokarbonlara ve oktan numarası daha büyük bileşiklere dönüştürür. Isısal ve katalitik parçalanma işleminde, bazı düşük molekül kütleli hidrokarbonlar daha yüksek molekül kütleli hidrokarbonlara *alkillenme* denen işlemle katılırlar.

◀ Parçalama, yeniden oluşturma ve alkilleme işlemi yalnızca oktan numarasını artırmakla kalmaz, ham petrolden elde edilen benzinin verimini de arttırır.

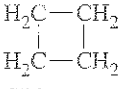
Benzinin oktan numarası, yanmayı geciktirerek "vuruntuyu" önleyen bileşikler ilave edilerek daha da yükseltilebilir. Eskiden bu amaçla yeğlenen tetraetilkurşun, $(C_2H_5)_4Pb$ idi. Kurşun zehirli olduğundan, kurşun katkı maddeleri, pek çok ülkede aşamalı olarak terk edilmiştir; yerine metanol ve etanol gibi oksijenli hidrokarbonlar kullanılmaktadır.

26-3 Halkalı Alkanlar

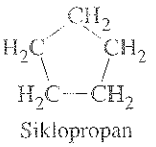
Zincir yapısındaki alkanlar C_nH_{2n+2} genel formülüne sahiptirler. Ancak, alkanlar da aynı zamanda, halkalı yapılar şeklinde bulunabilirler; böyle alkanlara *halkalı alkanlar* denir. Basit halkalı alkanların, düz zincirli bir alkanın her iki ucundan birer H atomunun çıkması ve daha sonra iki ucunun birleşmesi ile meydana geldiği düşünülebilir. Basit halkalı alkanlar C_nH_{2n} genel formülüne sahiptirler. Halkalı alkanlara birkaç örnek aşağıda verilmiştir:



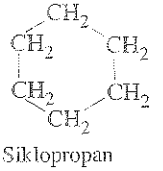
Siklopropan
C_3H_6



Siklopropan
C_4H_8



Siklopropan
C_5H_{10}

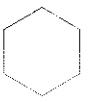


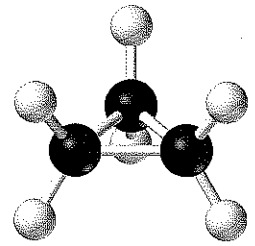
Siklopropan
C_6H_{12}



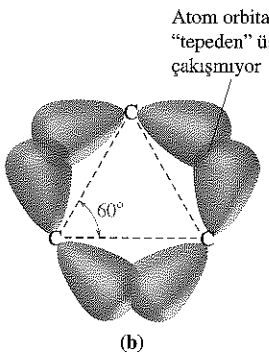








(a)



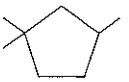
(b)

▲ ŞEKİL 26-10
Siklopropanda halka gerginliği
(a) Top-çubuk modeli. **(b)** Siklopropanın sp^3 melez orbitallerini kullanan değerlik-bağı gösterimi. Bağ açısının 60° olması, zayıf orbital örtüşmesine ve bundan dolayı da zayıf bağlara yol açar.

▶ Siklopropanın C—C bağ enerjisi yaklaşık 289 $kJmol^{-1}$ dır. Bu, Çizelge 10.3 'de verilen C — C bağ enerjisinden (347 $kJmol^{-1}$) önemli ölçüde küçüktür.

Sayfa 1161 in alt kısmında verilen çizgisel gösterimler, sikloalkanlardaki tüm karbon atomlarının aynı düzlemde olduğunu sanmamıza neden olabilir. Ancak, genellikle durum böyle değildir. Daha sonra açıklayacağımız gibi, siklopropan, karbon atomları düzlemsel bir halka şeklinde olan tek halkalı alkandır.

Sübstitüent grupları bulunan bir sikloalkanı adlandırmak için sayfa 1151 deki adlandırma kuralları kullanılabilir. Örneğin, aşağıdaki bileşiği, 1,1,3-trimetilsiklopentan diye adlandırırız.



Halkalı Alkanlarda Halka Gerginliği

Sikloalkanlardaki bağlanma üzerinde biraz durmak gerekir; çünkü sp^3 melezleşmiş karbonların ideal bağ açısı 109,5° dir. Oysa siklopropandaki C-C—C bağ açıları yalnızca 60° dir (Şekil 26-10). Siklopropanın bağ açısı, ideal bağ açısından çok daha küçük olduğu için halka "gergin"dir. Şekil 26-10(b) de gösterildiği gibi, propanın karbon orbitalleri, düz zincirli alkanların aksine, birbirleri ile çok iyi örtüşmezler. Orbital örtüşmeleri zayıf olduğu için siklopropanın C—C bağları, propan ve diğer düz zincirli alkanlarda olduğundan zayıftır. Bu nedenle, siklopropan düz zincirli alkanlardan çok daha etkindir.

Sikloalkanların halka gerginliği yanma ısıları yardımıyla belirlenir. Propan, bütan, pentan ve heksanın yanma ısıları, karşılık gelen sikloalkanların yanma ısıları ile birlikte Çizelge 26.5 de verilmiştir. Düz zincirli alkanlarda yanma ısısı, her CH_2 grubunun eklenmesiyle 658 kJ mol^{-1} kadar değişir. Bu, her CH_2 grubunun, bileşiğin yanma ısısına ortalama 658 kJ mol^{-1} katkıda bulunduğunu göstermektedir. Sikloalkanların formülü $(CH_2)_n$ dir. sikloalkanlarda CH_2 gruplarını birbirlerine bağlayan C—C bağlarının, düz zincirli alkanlardaki ile aynı olduğunu varsayarsak, halkalı alkanın yanma ısısı, yaklaşık $-n \times 658$ kJ mol^{-1} olmalıdır. Oysa halka gerginliğinden ileri gelen enerji de yanma sırasında açığa çıkacağından, ölçülen yanma ısısı beklenenden daha negatif olur. Bazı sikloalkanların hesaplanan ve deneysel olarak bulunan yanma ısıları Çizelge 26.5 de verilmiştir. Hesaplanan ve deneysel değerler arasındaki fark, sikloalkanlardaki halka gerginliğini verir. Bu değerler de çizelgede gösterilmiştir. Çizelge 26.5 deki veriler, halka gerginliğinin siklopropandan sikloheksana doğru azaldığını göstermektedir. İlginç olanı, aslında sikloheksan halkasında hiç halka gerginliği olmamasıdır. Nedenini daha sonra açıklayacağız.

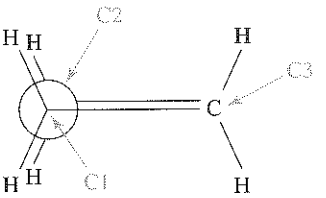
Çizelge 26.5 deki veriler, siklopropan ve siklobütanda halka gerginliğinin önemli değerlerde olduğunu göstermektedir. Ancak, *CH_2 grubu başına halka gerginliği* siklopropanda (39 kJ mol^{-1}) siklobütandan (28 kJ mol^{-1}) daha fazladır.

ÇİZELGE 26.5 Bazı Sikloalkanların Yanma Isıları ve Halka Gerginlikleri (Tüm değerler kJ mol-1 biriminde verilmiştir)

Alkan	Deneysel ΔH°_{yanma}	Her ilave CH_2 grubunun ΔH°_{yanma} Katkısı	Sikloalkan	Deneysel ΔH°_{yanma}	Hesaplanan ΔH°_{yanma} [b]	Halka gerginliği[c]
Propan	−2220		siklopropan	−2092	−1974	118
Bütan	−2877	−657[a]	siklobütan	−2744	−2632	112
Pentan	−3536	−659	siklopentan	−3320	−3290	30
Heksan	−4194	−658	sikloheksan	−3948	−3948	0

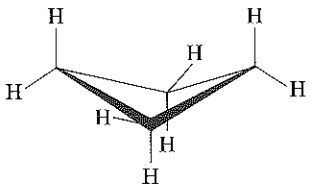
[a] ΔH°_{yanma} nın ardışık değerleri arasındaki fark, bir CH_2 grubu ekleyerek ΔH°_{yanma} yapılan katkıdır. Örneğin, ΔH°_{yanma} (bütan) - ΔH°_{yanma} (propan) = -657 kJ mol^{-1}.
[b] Halka gerginliği yoksa sikloalkanın yanma ısısı, $-n \times 658$ kJ mol^{-1} olmalıdır.
[c] Halka gerginliği, ΔH°_{yanma} değerinin deneysel ve hesaplanan değerleri arasındaki farka eşittir.

Siklopropan halkası sadece zayıf orbital örtüşmesi nedeniyle değil, aynı zamanda bu moleküldeki karbon-hidrojen bağlarının çakışık konformasyonda olmasından dolayı da gergindir. Bu durum, siklopropanın Şekil 26-11 de verilen Newman izdüşümünde de çok açık olarak görülmektedir.

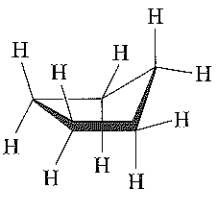


▲ ŞEKİL 26-11
Siklopropanın Newman İzdüşümü
Öndeki karbon atomu (C1) ve arkadaki karbon atomunun (C2) ikisi de aynı karbon atomuna (C3) bağlanmıştır. H — C1 ve H — C2 bağları çakışıktır.

Siklopropanın karbon atomları aynı düzlemdedir, ancak diğer sikloalkanlar düzlemsel değildir. Örneğin, siklobütan ve siklopentan moleküllerinin her ikisi de, aşağıda gösterildiği gibi, hafifçe bükülerek düzlemsel olmayan halkalar verirler.



Siklobütan



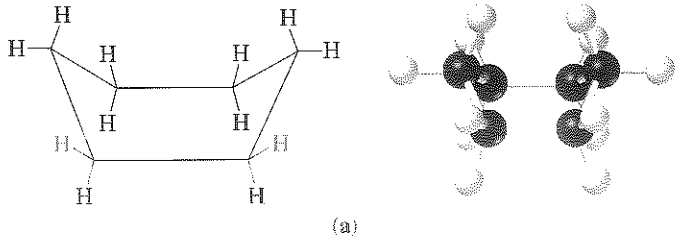
Siklopentan

Bu moleküller büküldüğünde, hidrojen atomlarının bazıları ya da tümü, karbon-hidrojen bağlarının çakışmasından kaynaklanan itmeyi azaltmak için, hatta zaten gergin olan C-C—C bağ açılarını daha da küçültmek pahasına, tam çakışık konformasyondan çapraza doğru hafifçe kayarlar.

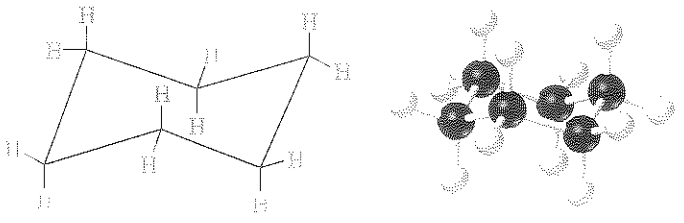
Sikloheksanda molekülün iki konformasyonu önemlidir. Bunlar, Şekil 26-12 de top-çubuk modelleri ile gösterilmişlerdir. Bu yapılara *kayık ve koltuk konformasyonları* denir. Kayık konformasyonu, koltuk konformasyonundan daha az kararlıdır (enerjisi 29 kJ mol^{-1} daha yüksek). Sikloheksanın başka konformasyonları da vardır; ama onları burada tartışmayacağız. Daha ileri organik kimya kitaplarında bu konuyla ilgili bilgiler bulabilirsiniz.

İki Sübstitüent İçeren Sikloalkanlarda *Cis*–Trans İzomerliği

Bir sikloalkanda halkanın iki farklı yüzü vardır ve belli bir karbon atomunda bulunan sübstitüent halkanın alt ya da üst tarafından bağlanabilir. Örneğin, siklopropanın Şekil 26-10 da gösterilen top-çubuk modelini ele alalım. En arkadaki karbona bağlı hidrojen atomlarına odaklanacak olursak, bu hidrojen atomlarından birinin karbon atomları düzleminin üstünde, diğerinin ise düzlemin altında olduğunu görürüz. Diğer bir deyişle, bir hidrojen atomu üst yüzden bağlı ve diğeri alt yüzden bağlıdır. 1,2-Dimetilsiklopropan ya da 1,2-dimetilheksanda olduğu gibi, farklı karbon atomları üze-



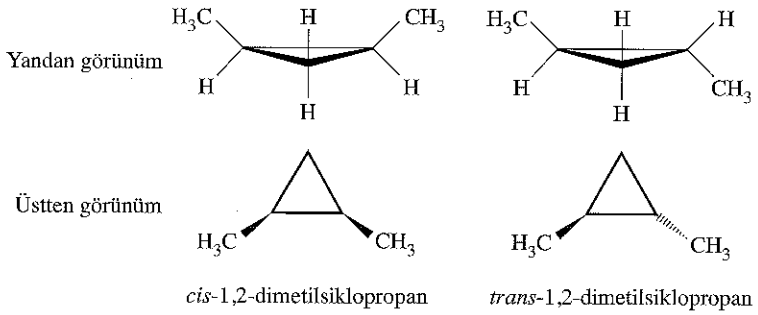
(a)



(b)

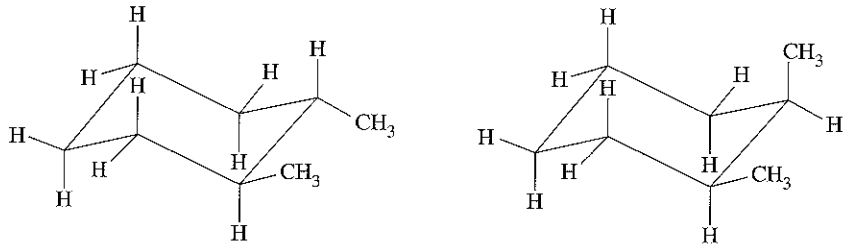
◀ ŞEKİL 26-12
Sikloheksanın iki önemli konformasyonu
(a) Kayık şekli. (b) Koltuk şekli. Halkayı yatay olarak kuşatan ekvatoral H atomları kırmızı renkli gösterilmiştir. Halkanın altında ve üstünde yer alan aksiyal H atomları mavi renktedir

rindeki hidrojen atomları başka sübstitüentlerle yer değiştirirse, çeşitli izomerler elde edilir. 1,2-Dimetilsiklopropanın *cis* ve *trans* izomerleri aşağıda gösterilmiştir (*Cis* "aynı tarafta" anlamına gelen Latince bir kelimedir; *trans* Latince "çapraz" anlamındadır).



cis-1,2-dimetilsiklopropan *trans*-1,2-dimetilsiklopropan

1,2-Dimetilsikloheksanın *cis* ve *trans* izomerleri

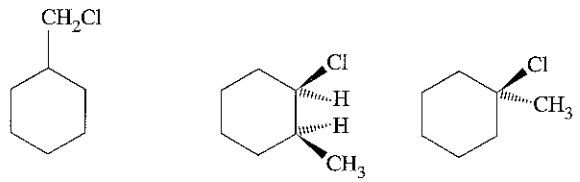


trans-1,2-dimetilsikloheksan *cis*-1,2-dimetilsikloheksan

▶ Konformerler, bağlar etrafında dönerek birbirlerine dönüşebilirler. Oysa stereoizomerler yalnızca bağların kırılması ve yeniden oluşması ile birbirlerine dönüşebilirler.

Cis izomerlerde, iki sübstitüent halkanın aynı tarafında, *trans* izomerlerde karşı tarafından bulunur. *Cis* izomeri *trans* izomere (veya tersi) dönüştürmek için bağların kırılması ve tekrar oluşması gerekir. ***Cis-trans* izomerliği stereoizomeri** olarak bilinen izomerinin çok daha genel bir türüdür (Bu terim "katı ya da doğada üç boyutlu" anlamına gelen Yunanca kelime stereos' dan türetilmiştir). Stereoizomerlerde, atomların ve bağların sayısı ve çeşitleri aynıdır, fakat bazı atomlar uzayda farklı yönlenmişlerdir.

Disübstitüe sikloalkanların birçok izomeri olasıdır. Örneğin, klormetilsikloheksanı düşünelim. Toplam sekiz izomeri vardır ve bunların üç tanesi aşağıda gösterilmiştir:



Klormetilsikloheksan *cis*-1-klor-2-metilsikloheksan 1-metilsikloheksan-1-metilsikloheksan

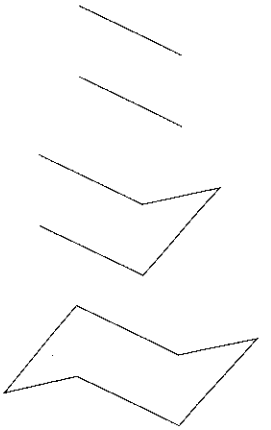
26.6 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Klormetilsikloheksanın trans izomerleri için noktalı ve dolu kama çizgi yapılarını gösteriniz.

Sikloheksana Yakından Bakış

Sikloheksanın hem koltuk ve hem de kayık konformasyonlarında bağ açıları yaklaşık 109,5° dir. Ancak, sikloheksanın koltuk konformasyonunun enerjisi biraz daha azdır. Bunun nedeni nedir? Bu soruyu yanıtlamak için, öncelikle sikloheksanın koltuk konformasyonun nasıl çizileceğini açıklayalım ve daha sonra gerekli ön bilgiyi sağlamak için bir Newman izdüşümünü anlatalım.

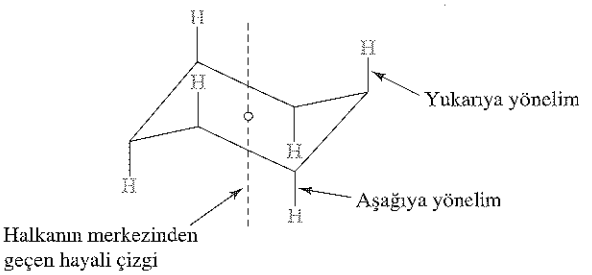
1. Hafif eğimli iki paralel çizgi çizelim.



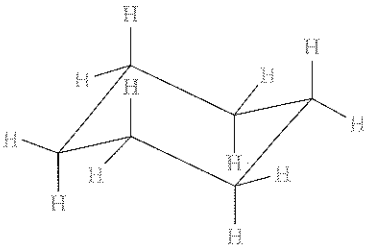
2. Alt uçları yukarıya doğru bir burun ile birleştirelim.

3. Üst uçları aşağıya doğru bir burun ile birleştirelim.

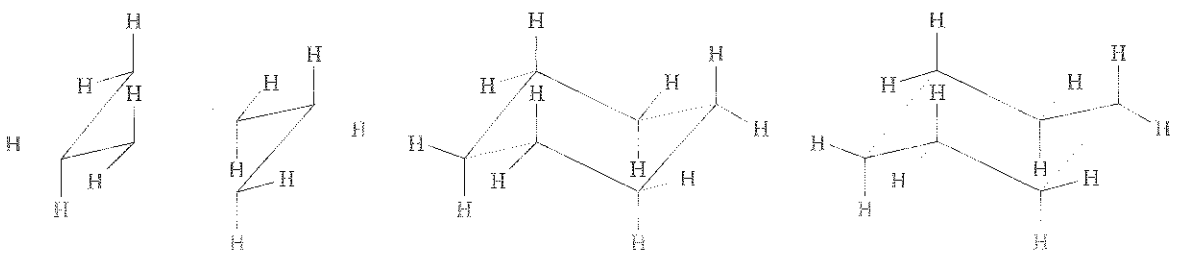
4. Her karbon atomuna bir aksiyal hidrojen atomu ekleyelim. Karbon atomları yukarı doğru yönlendiklerinde, aksiyal hidrojen bağları yukarı doğru yönlenirler ve karbon atomları aşağıya doğru yönlendiklerinde ise aksiyal hidrojen bağları aşağıya doğru yönlenirler. Hidrojenlerin bağları sikloheksan halkasının merkezinden geçen hayali bir çizgiye paraleldir.



5. Her karbon atomuna bir ekvatoral hidrojen atomu ekleyelim. Ekvatoral hidrojen atomlarının bağları yana doğru yönelir ve her bir karbon atomu çevresindeki bağların dörtyüzlü düzenlenmesi tamamlanır. Bu şemada, aksiyal hidrojenler kırmızı ve ekvatoral hidrojenler mavi renkte gösterilmiştir.

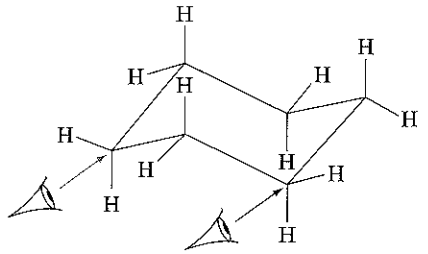


Bu çizimlerden görüldüğü gibi, iki tür hidrojen atomu vardır: *aksiyal* ve *ekvatoral*. Aksiyal hidrojen atomlarının bağları dikey olarak yukarı veya aşağı doğru yönlenirler ve halkanın merkezinden geçen hayali eksene paraleldirler. Ekvatoral hidrojen atomlarının bağları halkalardan yana doğru yönlenirler. Halka etrafında hareket ettikçe, aksiyal hidrojen atomları alternatif şekilde, yani biri yukarı doğru ise sonraki aşağı doğru yönelir. Ekvatoryal hidrojen atomları için de benzer alternatif dizilim vardır. Ekvatoryal hidrojen atomlarının, hangi bağ çiftlerinin paralel olduğunu göstermek öğreticidir.

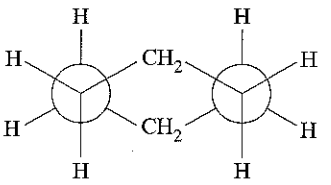


Aşağıda önerildiği gibi, molekülü birbirine paralel olan C—C bağ çiftleri boyunca görmek istersek, sikloheksanın koltuk konformasyonu için Newman izdüşümünü çizebiliriz:

▶ Bir molekül modelinin elde edilmesinde, bu bölümde anlatılan kavramların çoğu size yardımcı olacaktır. Molekülün paralel C — C bağlarının diğer iki çifti boyunca görüntülendiğinde de aynı Newman izdüşümünün elde edildiğine kendinizi ikna etmek için sikloheksanın bir modelini çiziniz.



Çizgi yapı

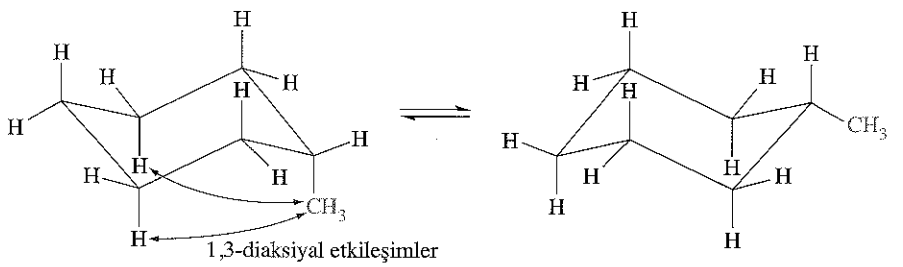


Newman izdüşümü

Yukarıdaki Newman izdüşümü, karbon-hidrojen bağlarının çapraz olduğunu göstermektedir. Kayık konformasyonda karbon-hidrojen bağlarından bazıları çakışıktır ve dolayısıyla kayık konformasyonun enerjisi (daha az kararlı) koltuk konformasyondan daha yüksektir.

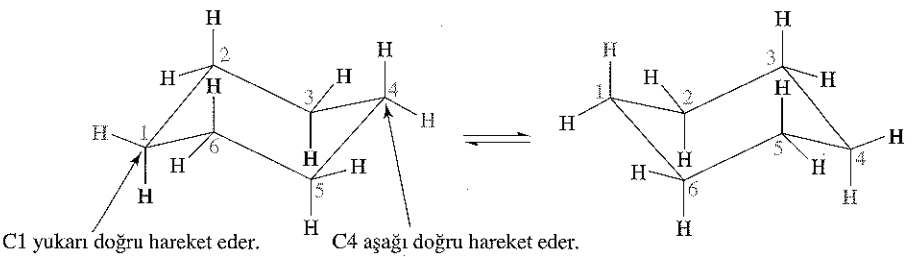
Şekil 26-13 de gösterildiği gibi sikloheksan molekülünün iki kararlı koltuk konformasyonu arasında hızlı bir değişim vardır. Bu değişime *halka devrilmesi* denir. Halkanın bir koltuk şeklinden diğerine devrilmesi sırasında bir konformasyondaki tüm aksiyal hidrojenler diğer konformasyonda ekvatoryal hidrojen olur veya tam tersi gerçekleşir. Oda sıcaklığında, sikloheksan halkası yaklaşık olarak saniyede 100.000 halka devrilmesine uğrar.

Şekil 26-13 de gösterilen sikloheksanın iki koltuk konformasyonu eşdeğerdir ve aynı enerjiye sahiptir. Ancak, sikloheksanın H atomları sübstitüentlerle yerdeğiştirdiğinde, koltuk konformasyonları aynı enerjiye sahip olamazlar. Örneğin, metilsikloheksan için aşağıdaki koltuk konformasyonlarını düşünelim:



Daha az kararlı

Daha fazla kararlı



▲ ŞEKİL 26-13

Sikloheksanın iki koltuk konformasyonunun birbirine dönüşümü

Şekilde, sikloheksan halkasının bir koltuk konformasyonu diğerine dönüştüğünde, ekvatoral hidrojen atomlarının da aksiyal hidrojen atomlarına (veya tersi) çevrildiğini vurgulamak için H atomlarından ikisi kırmızı ile gösterilmiştir. İki koltuk konformasyonun birbirine dönüşümü, kayık formu da dahil olmak üzere diğer konformasyonlar üzerinden meydana gelir.

Ekvatoral konumda metil grubu içeren konformer aksiyal konumda metil grubu içerenden daha düşük enerjiye sahiptir; çünkü metil grubu aksiyal konumunda iken, iki aksiyal H atomu ile (mavi oklar) aynı anda etkileşir. Bu tür etkileşime *1,3-diaksiyal etkileşim* denir.

26-7 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Aksiyal ve ekvatoral metilsikloheksanın yanma ısılarını ayrı ayrı ölçseydiniz, hangisi daha ekzotermik olacaktı?

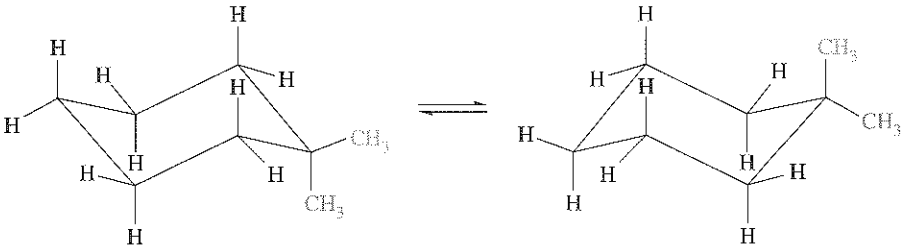
Bazı mono sübstitüe sikloheksanların aksiyal ve ekvatoral konformasyonları arasındaki enerji farkı ölçülmüştür. Bu enerji farklarından bazıları Çizelge 26.6 da verilmiştir. Çizelge 26.6 daki alkil gruplarının aksiyal ve ekvatoryal konumları arasındaki enerji farkı, istenmeyen sterik etkileşimlerin artmasının doğrudan bir sonucu olarak, grupların büyüklüğü ile artar. Bu etki özellikle *t*-bütilsikloheksanda çok belirgindir. Bu moleküllerin sadece yaklaşık % 0,01 i oda sıcaklığında aksiyal konformer olarak bulunmaktadır. Molekül ekvatoral konumdaki *t*-butil grubu tarafından etkili bir şekilde kilitlenmiştir!

ÇİZELGE 26.6 Tek Sübstitüentli Sikloalkanların Aksiyal ve Ekvatoral Konformerleri Arasındaki Gibbs Enerjisi Farkı

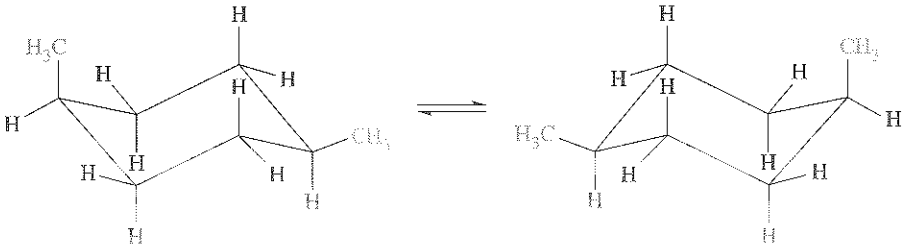
Sübstitüent	$\Delta G°$, kJ mol^{-1}
—H	0
—CH_3	7,1
—CH_2CH_3	7,3
—$CH(CH_3)_2$	9,2
—$C(CH_3)_3$	21

Sikloheksanda iki sübstitüent varsa, bunlar ekvatoral konum için yarışırlar. Genel olarak, en düşük enerjili konformasyon, büyük grubun ekvatoral konumda bulunduğu konformasyondur.

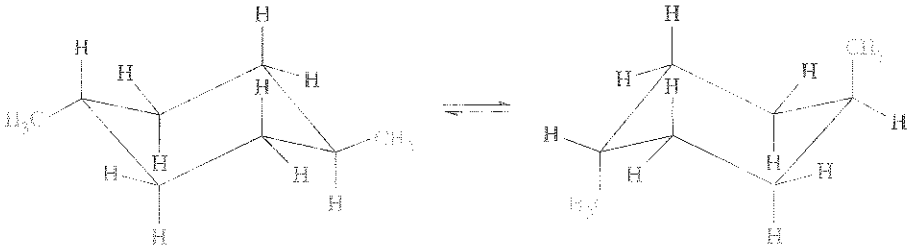
Dimetilsikloheksanın bazı izomerlerini karşılaştıralım: 1,1-Dimetilsikloheksanda, bir metil grubu aksiyal ve diğeri ekvatoraldır. Halka devrilmesi aşağıda gösterildiği gibi eşit enerjili konformasyonları verir.



Şimdi *cis*-1,4-dimetilsikloheksanı düşünelim. Aşağıda gösterilen her iki koltuk konformasyonunda da bir aksiyal metil grubu ve bir ekvatoral metil grubu bulunmaktadır. İki konformasyon aynı enerjiye sahiptir:



Cis izomerin aksine, *trans* izomerin iki farklı koltuk konformasyonu vardır. Bir konformasyonun iki aksiyal metil grubu var ise diğerinin aşağıda gösterildiği gibi iki ekvatoral metil grubu bulunmaktadır:



Her iki metil grubu da ekvatoral konumlarda bulunan konformasyonun enerjisi, metil gruplarının aksiyel konumlarda olduğu konformasyondan daha düşüktür. Bu enerji farkı metilsikloheksan için Çizelge 26.6 'de verilenin iki katıdır: 14,2 kJ mol^{-1}.

26-8 KAVRAM DEĞERLENDİRME

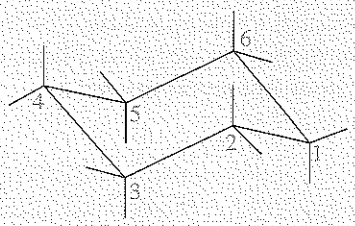
Cis-1-flor-4-metilsikloheksanın hangi koltuk konformasyonunun enerjisi daha düşüktür?

ÖRNEK 26-5 Disübstitüe Sikloalkanın Düşük Enerjili Konformerinin Bulunması

Cis-1,3-dimetilsikloheksanın en düşük enerjili konformasyonunu çiziniz.

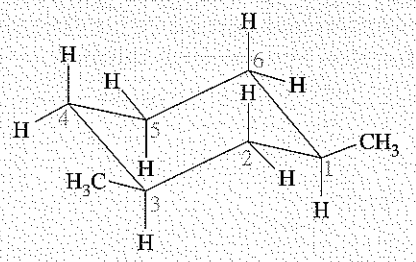
Analiz

İlk olarak, hem aksiyal ve hem de ekvatoral bağları olan ama halkaya bağlı sübstitüentleri olmayan bir sikloheksan halkası çizelim. Daha sonra, sübstitüentleri yerleştirelim. Bir ipucu, sikloheksan halkasındaki karbon atomları numaralandığında, tek ve çift numaralı karbon atomları üzerindeki bağlar arasında bir ilişki olduğunu anlamaktır. Tek numaralı karbonların aksiyal bağları *yukarıya* doğru olduğunda, çift sayılı karbon atomlarının aksiyal bağları *aşağıya* doğrudur. Tek numaralı karbonların ekvatoral bağları *yukarıya* doğru olduğunda ise, çift sayılı karbon atomlarının ekvatoral bağları *aşağıya* doğrudur. Bu ilişki aşağıda gösterilmiştir:



Çözüm

Cis izomeri ile ilgileniyoruz ve bu yüzden her iki metil grubu halkanın aynı yüzündedir. Bu yalnızca iki metil grubunun her ikisinin de ya yukarıya doğru veya her ikisinin de aşağıya doğru olacak şekilde iki karbon atomuna bağlanması ile mümkündür. En düşük enerjili konformasyon, ekvatoryl konumda metil grupları bulunan konformasyon olacaktır.



Değerlendirme

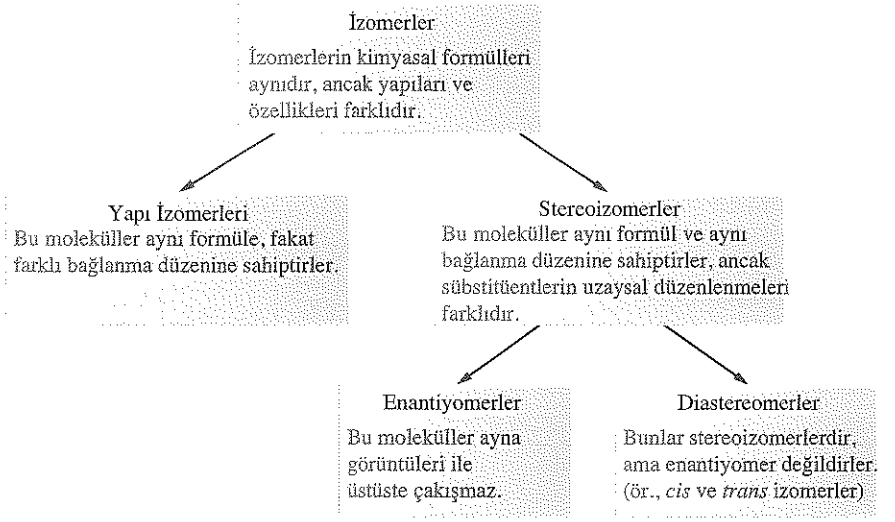
Yukarıdaki molekülde halka devrilirse, metil grupları aksiyal konumlara gelecek ve bu durumda ortaya çıkan konformasyonun enerjisi yüksek olacaktır.

ALIŞTIRMA A: *Trans*-1,4-dimetilsikloheksanın en düşük enerjili konformasyonunu çiziniz.

ALIŞTIRMA B: *Cis*-1-*t*-bütil-2-metilsikloheksanın en düşük enerjili konformasyonunu çiziniz.

26-4 Organik Bileşiklerde Stereoizomeri

Şekil 26-14 de, organik kimyada karşılaşılan farklı izomeri şekilleri özetlenmiştir. Daha önce yapı izomerliğini tartışmış ve sikloalkanlarda stereoizomerliğin bir çeşidi olan *cis-trans* izomerliğini öğrenmiştik. Şekil 26-14

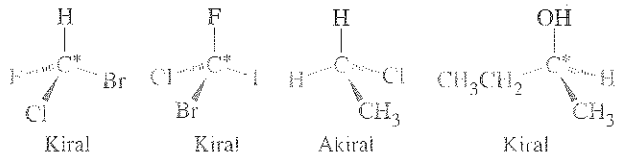


◀ ŞEKİL 26-14
İzomerliğin özeti

de gösterildiği gibi, *cis-trans* izomerler **diastereomerler** olarak da bilinmektedir. Bu bölümde stereoizomerliğin bir başka çeşidi olan **enantiyomerlik** üzerinde durulacaktır. Enantiyomerlik, asimetrik karbon atomu taşıyan organik bileşiklerde ortaya çıkar. **Asimetrik** karbon (**kiral** karbon da denir) dört farklı gruba bağlı karbondur. Asimetrik karbonu olan moleküller stereoizomerler halinde bulunurlar. Stereoizomerler, bağlar kırılıp yeniden oluşturulmadıkça birbirlerine dönüşemezler. Bölüm 28 de asimetrik karbon atomu bulunan moleküllerin biyokimyada çok önemli olduğunu göreceksiniz.

Kirallik

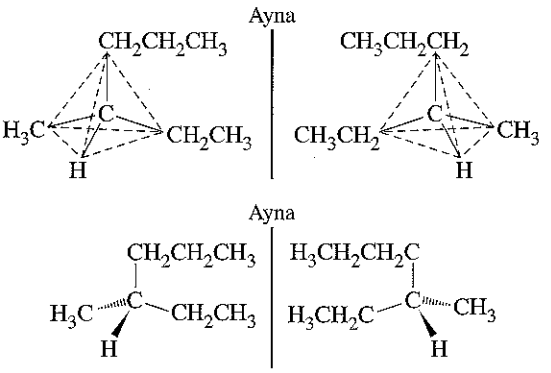
Bölüm 25 de optikçe aktif bir bileşiğin çözeltisinin polarize ışık düzlemini çevirdiğini görmüştük. Bir molekülün optikçe aktif olabilmesi için, molekülün asimetrik olması gerekir. Asimetrik olan bir molekülün ayna görüntüsü kendisi ile çakışamaz. Bu durum dörtyüzlü yapıdaki C atomuna dört farklı grup bağlandığında ortaya çıkar. Şekil 26-15 de gösterilen 3-metilheksan molekülünü inceleyelim. Bu gösterim, 3-metilheksanın ayna görüntülerinin çakışmadığı iki izomeri olduğunu göstermektedir. Bu iki izomere *enantiyomerler* denir. Ayna görüntüsü çakışmayan moleküller *kiral* moleküllerdir. Ayna görüntüleri çakışan moleküllere de *akiral* moleküller denir. Kiral ve akiral moleküllere verilen örnekler aşağıda görülmektedir. Burada dolu kama çizgi gösterimleri kullanılmıştır.



Gösterilen bütün kiral moleküller dört farklı sübstitüent taşıyan bir karbon atomu içerirler. Kendisine dört farklı grubun bağlı olduğu C atomuna **asimetrik karbon** ya da **stereomerkez** denir. Bu tip atomlar genellikle yıldız işaretiyle gösterilir. Bir stereomerkezi olan moleküller daima kiraldir. Bölüm 28 de göreceğimiz gibi birden fazla stereomerkeze sahip olan moleküllerin kiral olması gerekmez. Yine Bölüm 28 de göreceğimiz gibi doğada birçok kiral molekül mevcuttur. Bölüm 27 de açıklandığı gibi kirallik bazı tepkime mekanizmalarını açıklamada önemli bir rol oynamaktadır.

UNUTMAYINIZ

Eğer bir enantiyomer çözeltisi polarize ışığı bir yöne çeviriyorsa; başka bir çözelti de aksi yöne çeviriyorsa, bu iki çözeltinin 50:50 karışımı rasemik bir karışım olup, polarize ışık düzlemini çevirmez.



▶ ŞEKİL 26-15
3-Metilheksanın çakışmayan ayna görüntüleri
Şekildeki kiral merkezlerin çiziminde organik kimyacılarca benimsenen gösterim kullanılmıştır: Merkez atoma; kağıt düzleminde bağlanan gruplar düz çizgiyle, kağıt düzleminden öne doğru olanlar kama ile, kağıt düzleminin arkasına doğru olanlar ise kesikli kama ile gösterilmiştir.

ÖRNEK 26-6 Kiral bir Molekülün Belirlenmesi

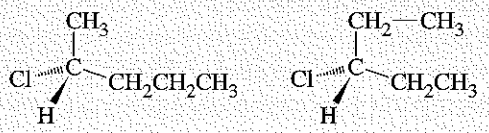
2-Klorpentan mı yoksa 3-klorpentan mı kiraldir?

Analiz

Bir molekülün kiral olup olmadığına karar vermek için, dört farklı grubun bağlı olduğu C atomunu aramalıyız.

Çözüm

İki bileşik aşağıda gösterilmiştir.



2-klorpentan 3-klorpentan

Gördüğümüz gibi 2-klorpentan dört farklı grubun bağlandığı bir C atomu taşımaktadır. Bundan dolayı kiral bir moleküldür. Buna karşılık 3-klorpentan böyle bir karbon taşımamaktadır. Bu molekülün ayna görüntüsü kendisi ile aynıdır; bundan dolayı da kiral olmayan bir moleküldür.

Değerlendirme

Yapıların çiziminde, yalnızca Cl atomunun bağlandığı karbonlar üzerine odaklanalım. Tüm diğer karbonlara en az iki H atomu (iki grup aynıdır) bağlanmıştır ve bunlar kiral olamazlar.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki klorflorhidrokarbonlardan hangisi kiraldir: **(a)** $CF_3CH_2CCl_3$; **(b)** $CF_2HCHFCCl_3$; **(c)** $CClFHCHHCCl_2F$?

ALIŞTIRMA B: Aşağıdaki kloralkollerden hangisi kiraldır? **(a)** $CH_2ClCH_2CH_2OH$; **(b)** $CH_2ClCH(OH)CH_3$; **(c)** $CH(OH)ClCH_2CH_3$?

26-9 KAVRAM DEĞERLENDİRME

2,3-Dibrompentanda kaç tane kiral merkez vardır? Kaç farklı stereoizomer olasıdır?

ÖRNEK 26-7 Sikloalkanlarda Kiral Karbon Atomlarının Belirlenmesi

Sağdaki moleküllerin kiral karbon atomlarını belirleyiniz.



Metilsikloheksan *cis*-1,3-dimetilsikloheksan

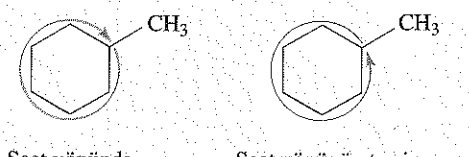
Analiz

Bir karbon atomu dört farklı gruba bağlı ise kiraldir. Halkalı yapıda bulunan bir karbon

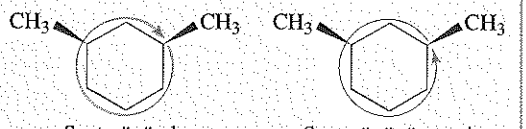
atomunun kiral olup olmadığını belirlemek için halka etrafında her iki yönde (saat yönünde ve saat yönünün tersine) ilerleyerek farklı bir nokta olup olmadığına bakılır. Farklı bir nokta varsa, karbon atomu kiraldir.

Çözüm

Bu moleküllerin halkalarındaki karbon atomları ele alındığında, yalnızca hidrojen atomlarının diğer sübstitüentlerle yer değiştirdiği karbon atomlarına odaklanmak gerekir. Hiçbir sübstitüent yoksa karbon atomu aynı iki gruba (iki hidrojen atomu) sahiptir ve bu nedenle, kiral olamaz. Böylece, metilsikloheksan için, sadece metil sübstitüentine bağlı C1 karbonuna odaklanırız. C1 den başlayarak saat yönünde ve saat yönünün tersine gidildiğinde her iki yolda da benzer yapılar vadır ve böylece metilsikloheksandaki C1 atomunun kiral olmadığı sonucuna varılır.



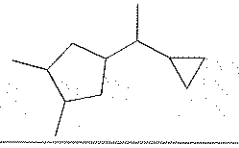
1,3-Dimetilsikloheksanda C1 den başlayarak saat yönünde ve saat yönünün tersi yönde gidildiğinde farklı bir nokta olduğu görülür. Saat yönündeki yolun bileşeni (mavi) — $CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2$- ve saat yönünün tersi olan yoldaki bileşen (kırmızı) —$CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2$- dir. İki yol farklıdır; böylece, C1 kiraldir. Benzer nedenlerle C3 atomunun da kiral olduğunu buluruz. Böylece, *cis*-1,3-dimetilheksanda C1 ve C3 kiraldir.



Değerlendirme

Şimdiye kadar incelediğimiz örneklerin çoğunda molekül başına sadece bir kiral atom bulunmaktadır. Bu moleküller optikçe aktiftir. Bu örnekte, 1,3-dimetilsikloheksanın iki kiral karbon atomu olduğunu görüyoruz. İki veya daha fazla kiral karbon atomu olan bir molekül optikçe aktif olabilir de olmayabilir de. İki veya daha fazla kiral atom içeren moleküllerin optikçe aktiflikleri ileri organik kimya kitaplarında tartışılmaktadır.

ALIŞTIRMA A: Sağ tarafta gösterilen molekülün kiral karbon atomlarını belirleyiniz.

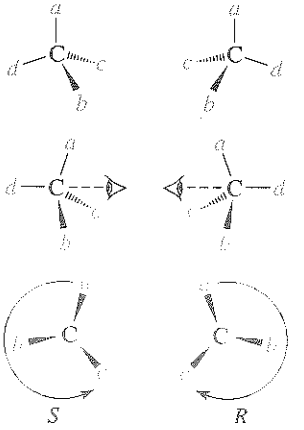


ALIŞTIRMA B: 1,1,4- Trimetilsikloheksanın kaç tane kiral atomu vardır?

Enantiyomerlerin Adlandırılması: R, S Adlandırılması

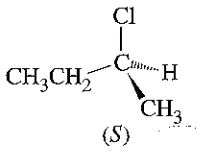
İki enantiyomeri ayırt edebilmek için bir adlandırma sistemine gerek vardır. Başka bir deyişle, kiral merkez etrafındaki dört grubun düzenlenmesini ya da konfigürasyonunu gösteren bir adlandırma sistemi gereklidir. Böyle bir sistem R. S. Chan, C. Ingold ve V. Prelog adlı üç kimyacı tarafından geliştirilmiştir. Bu sistemde ilk basamak dört sübstitüenti azalan öncelik sırasına göre sıralamaktır. Öncelik sırasının belirlenmesi kuralını kısaca açıklayacağız.

Cabcd diye hayali bir molekül düşünelim ve bu molekülde *a* sübstitüenti en çok önceliğe, *b* ikinci, *c* üçüncü ve *d* ise en düşük önceliğe sahip olsun. Şimdi, molekülü (zihinsel olarak, kağıt üzerinde ya da model setleriyle) en düşük öncelikli sübstitüent gözlemciden mümkün olan en uzak yerde olacak şekilde konumlandıralım (Şekil 26-16). Bu işlem geriye kalan sübstitüentler için iki olasılıklı bir düzenlemeyi gerektirir (her bir enantiyomer için bir tane). ***R, S* sisteminde** eğer en az öncelikli sübstitüente doğru bakıldığında *a, b, c,* sıralaması saat yönündeyse stereomerkezin konfigürasyonu *R* diye adlandırılır (*rectus* Latince sağ anlamında). Bunun aksine, eğer bu sıralama saat yönünün tersine ise stereomerkez *S* (*sinister*, Latince sol anlamında) diye adlandırılır. Adlandırma yaparken (*R*) ya da (*S*) simgesi kiral

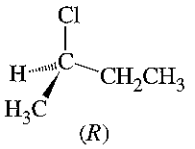


▲ ŞEKİL 26-16
Dörtyüzlü stereomerkezde *R* ve *S* konfigürasyonlarının gösterimi
En düşük öncelikli grup, gözlemciden mümkün olan en uzak konuma yerleştirilir.

bileşiğin adının önüne bir ön takı olarak eklenir. Örneğin, aşağıda gösterilen *(R)*-2-klorbütan ve *(S)*-2-klorbütanda olduğu gibi *(R) ya da (S)* ön takısı eklenir. Enantiyomerlerin rasemik karışımı ise *(R,S)*-2-klorbütanda olduğu gibi *(R,S)* şeklinde gösterilir.



(S)

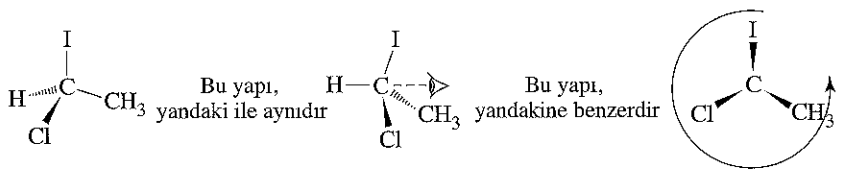


(R)

Sübstitüentlerin Öncelik Sırasını Gösteren Kurallar. Bir stereomerkeze *R,S* adlandırmasını uygulamak için, ilk olarak sübstitüentlerin önceliklerinin nasıl belirlendiğini açıklamalıyız. Stereomerkeze doğrudan bağlanan atomları incelerken Chan, Ingold ve Prelog aşağıdaki kuralları ortaya koydular:

Kural 1. Atom numarası büyük olan sübstitüent atom numarası daha düşük olan sübstitüentten daha önceliklidir. Aşağıda gösterilen 1-klor-1-iyot-etanı inceleyelim.

▶ Açıkçası, öncelik belirleme parametresi atom numarası değil atom kütlesidir. Ancak atom numarası arttıkça atom kütlesi de artar. Böylece aynı elementin izotopları (atom numarası aynı, atom kütlesi farklı) ile karşılaşılmadıkça, atom numarasına göre de öncelikler belirlenebilir.

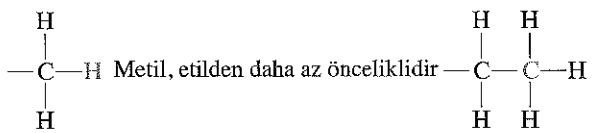


Stereomerkeze bağlı atomların, atom numaraları önceliğine göre sıralanışı

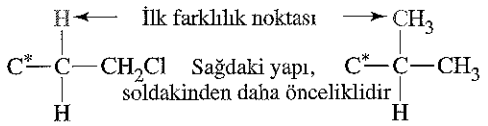
I önceliği > Cl önceliği > C önceliği

H atomuna doğru bakıldığında (en az öncelikli atom) öncelik sırası saat yönünün tersine doğrudur. Bundan dolayı yukarıdaki örnekteki enantiyomer *(S)*-1-klor-1-iyotetandır.

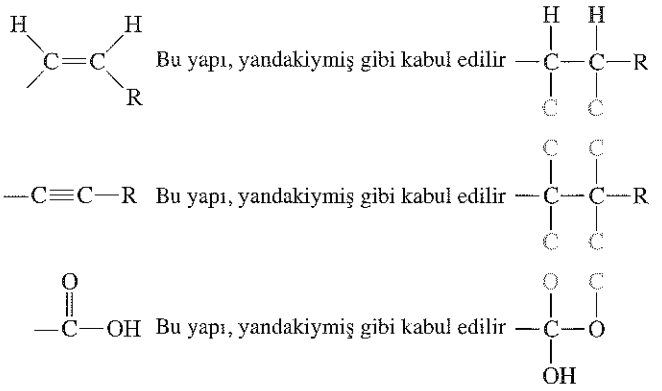
Kural. Eğer stereomerkeze aynı öncelikli iki sübstitüe atom bağlıysa, her iki sübstitüent zinciri üzerinde, farklı bir noktaya ulaşıncaya kadar ilerlenir. Bu noktada atom numarası büyük olan atom önceliklidir. Buna göre bir etil grubu metil grubuna göre önceliklidir. Çünkü stereomerkeze bağlantı noktasındaki her bir sübstitüent, eşit öncelikte bir C atomu içermesine karşın, bu C atomlarının ötesinde metil grubu bir H atomu, etil grubu ise daha öncelikli olan bir C atomunu içerir.



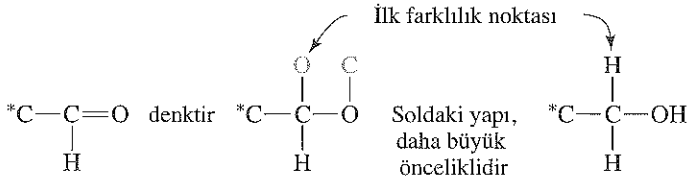
Öncelikli atomun tespitinde, *ilk* farklılık gösteren atomun esas alındığını anlamak önemlidir. Bu noktadan sonra zincirin kalan kısmının yapısı önemli değildir.



Kural 3. İkili ve üçlü bağlar sanki tek bağmış gibi düşünülür, ancak çoklu bağın atomları, *çoklu bağın diğer ucundaki atomlarca* ikilenir ya da üçlenir. Örneğin,



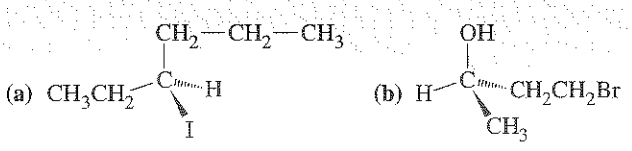
Kırmızı ile gösterilen atomların, çoklu bağ içeren gruplara sadece önceliği belirtmek amacıyla eklendiğine dikkat ediniz; gerçekte atomlar orada *değildir*! $—CH_2OH$ grubunun —CHO grubundan daha az öncelikli olduğunu gösterelim.



Önceliklerin belirlenmesi ve bir kiral merkezin konfigürasyonu Örnek 26-8 de gösterilmektedir.

ÖRNEK 26-8 Bir Kiral Merkezin Konfigürasyonunun ve Öncelikli Atomların Belirlenmesi

Aşağıdaki bileşikleri konfigürasyonlarını belirterek adlandırınız.



Analiz

Stereomerkez içeren konfigürasyonu göstermek için, önce sübstitüentlerin önceliklerini belirlemeliyiz. Sonra, en az öncelikli atoma doğru göz hizasından bakarak *R* ya da *S* konfigürasyonunu belirleriz.

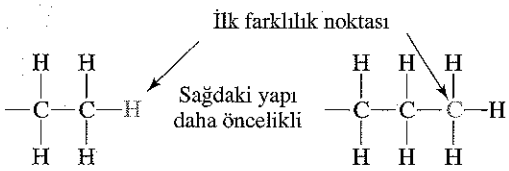
Çözüm

(a) Bu molekül C-3 de kiral merkezi bulunan 3-iyotheksandır. C-3 e bağlı bulunan atomların öncelik sırası şöyledir,

$$I > C\text{ (etil)} = C\text{ (propil)} > H$$

(devam ediyor)

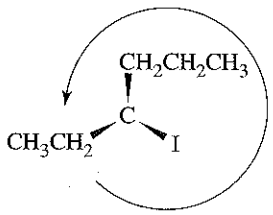
Propil ve etil gruplarından hangisinin daha öncelikli olduğuna karar vermek için, bu sübstitüentler zincirinde ilk farklılık noktasına kadar gideriz.



Gördüğümüz gibi, propil grubu etil grubundan daha önce gelir ve öncelik sırası;

$$I > C\ (propil) > C\ (etil) > H$$

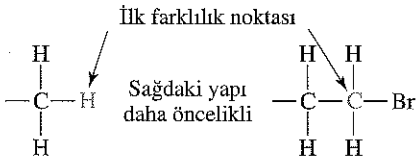
En az öncelikli olan H atomuna doğru, moleküle bakarsak, önceliklerin saat yönünün aksi yönde azaldığı görülmektedir. O halde stereomerkezdeki konfigürasyon *S* dir. Molekülün tam adı ise *(S)*-3-iyotheksan



(b) Bu molekül C-2 de kiral merkezi bulunan 4-brom-2-bütanoldür. C-2 ye bağlı bulunan atomların öncelik sırası

$$O > C\ (brometil) = C\ (metil) > H$$

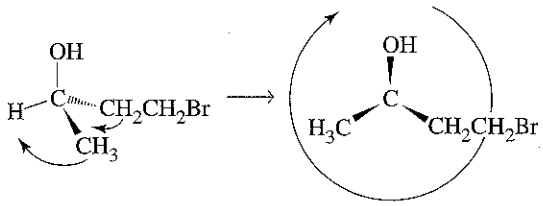
Metil grubuna göre brometil grubunun önceliğine karar vermek için, bu sübstitüentler zincirinde ilk farklılık noktasına kadar gideriz.



Gördüğümüz gibi, brometil grubu metil grubundan daha önce gelir ve öncelik sırası,

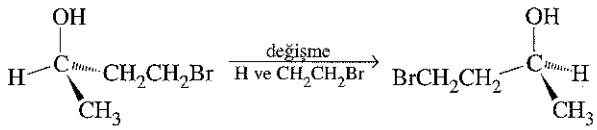
$$I > C\ (brometil) > C\ (metil) > H$$

Bu moleküle en düşük öncelikli H atomuna karşı bakarak, bir önceki örnekte olduğu gibi doğrudan karar vermek çok kolay değildir. Bunun sebebi, H atomu kağıt düzlemi üzerinde olduğundan gözlemciden mümkün olabilen en uzak mesafede olmamasıdır. Şu iki yoldan birini kullanarak bu problemi çözebiliriz. Birincisi, üç boyutlu bir "bakış" ya da "stereoalgılama" gerektirir. Bunun için molekül metil ve brometil gruplarından tutup kaldırarak, eksen etrafında döndürüp H atomunun aşağıdaki şekilde olduğu gibi gözlemciden en uzak konuma getirildiği tasarlanır. Şimdi

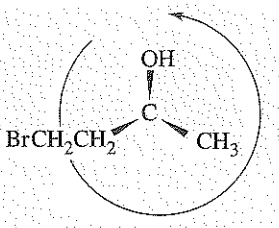


öncelikler sıralamasının saat yönünde olduğu fark edilebilir. Yani bileşik *(R)*-4-brom-2-bütanoldür.

Diğer bir yol, iki grubun yerini değiştirerek, en düşük öncelikli grubu noktalı kama çizgi ile bağlı duruma getirmektir.



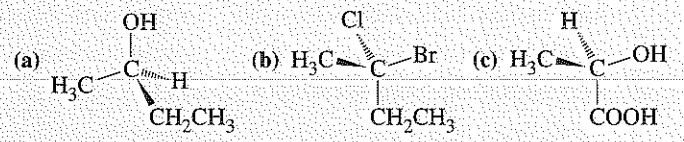
Şimdi molekülün görüntüsü en düşük öncelikli gruba karşı bakılarak çizilir. Burada öncelik sıralaması saat yönünün tersidir. İki grubu çevirdiğimizden arzulanan konfigürasyonda molekülün enantiyomerini oluşturduk. Çevrilen molekülde öncelik sıralaması *S* konfigürasyonuna karşılık gelmesine rağmen, *esas* molekül *R* konfigürasyonundadır. Buna göre, molekül daha önce tayin edildiği gibi (*R*)-4-brom-2-bütanoldür.



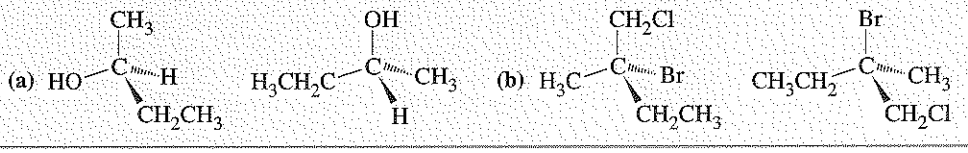
Değerlendirme

Grupların önceliği belirlendiğinde, (b) de olduğu gibi ilk farklılık noktasını bulmak için zincir boyunca geriye doğru gitmek ve daha sonra bu noktadaki atomların atom numaralarını karşılaştırmak gerekir.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki moleküllerin *R* ya da *S* konfigürasyonunda olduğunu gösteriniz.



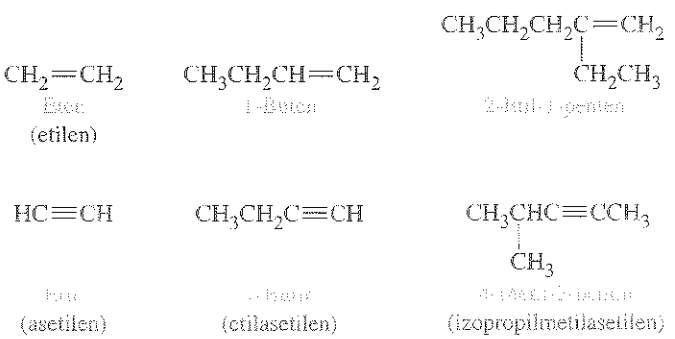
ALIŞTIRMA B: Aşağıda verilen molekül çiftleri aynı molekülleri mi, yoksa enantiyomer çiftlerini mi gösterirler?



26-5 Alkenler ve Alkinler

C_nH_{2n+2} genel formülü ile gösterilebilen düz ya da dallanmış zincirli bir alkanın karbon atomları, olası en fazla sayıda hidrojen atomu taşırlar. Hidrokarbonların diğer sınıflarında, karbon atomları ya halka oluşturdukları ya da ikili veya üçlü bağlar taşıdıkları için, aynı karbon sayısına sahip açık zincirli alkanlara göre daha az hidrojen atomu taşırlar. Bununla birlikte, bütün hidrokarbonlarda ve diğer organik bileşiklerde karbon atomları dört bağ yapmışlardır. Halkalı yapıların bazı özelliklerini daha önceden öğrenmiştik (Kesim 26-3). Bu Kesimde, karbon atomları arasında bazı ikili ya da üçlü bağlar içeren hidrokarbonlar üzerinde duracağız. Böyle moleküller **doymamış hidrokarbonlar** olarak adlandırılırlar. Eğer molekülde *bir tane ikili bağ varsa*, bu hidrokarbonlara basit **alkenler** veya **olefinler** denir. Bunlar C_nH_{2n} genel formülüyle gösterilirler. Moleküllerinde *bir tane üçlü bağ* içeren hidrokarbonlara **alkinler** denir ve C_nH_{2n-2} genel formülüyle gösterilirler.

Aşağıdaki örneklerde IUPAC adları mavi renkte ve yaygın adları parantez içinde verilmiştir.



Alkenler ve alkinlerin adlandırma kuralları aşağıda verilmiştir. Bu kurallar sayfa 1151 de verilen kuralların biraz değiştirilmiş şeklidir.

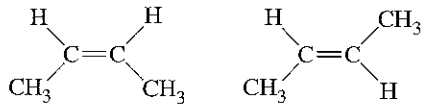
1. Çoklu bağı içeren en uzun karbon zincirini ana zincir olarak alınız.
2. C atomlarını, çoklu bağı içeren karbonlar olası en küçük sayıyı olacak şekilde, bir uçtan başlayarak numaralayınız.
3. Alkenler için *-en*, alkinler için *-in* son ekini kullanınız.

Buna göre, 2-etil-1-pentende *çoklu bağı içeren* en uzun zincir beş karbonludur (*pent-*). Bir sübstitüe heksan veya bir heksen *değildir*. Molekül ikili bağ taşıdığından bir alkendir ve ikili bağ birinci karbonla ikinci karbon arasında bulunduğundan, bileşik 1-pentendir. Etil grubu ikinci C atomuna bağlıdır ve bu nedenle, bu alken 2-etil-1-penten diye adlandırılır.

Alkenler fiziksel özellikler açısından alkanlara benzerler. Oda sıcaklığında iki ile dört C atomu içerenleri gaz, beş ile 18 arası sıvı, 18 karbondan daha fazla olanları ise katıdırlar. Genel olarak alkinler, karşılık gelen alkan ve alkenlere göre daha yüksek sıcaklıklarda kaynarlar.

Alkenlerde Stereoizomeri

2-Büten, $CH_3CH = CHCH_3$ ve 1-büten, $CH_2 = CHCH_2CH_3$ moleküllerinde yalnızca ikili bağların yerleri farklı olup, bunlar birbirlerinin *konum* izomerleridir. Fakat 2-büten için aşağıdaki iki yapıda görülen başka bir tür izomeri söz konusudur.



(a) *cis*-2-Büten (b) *trans*-2-Büten

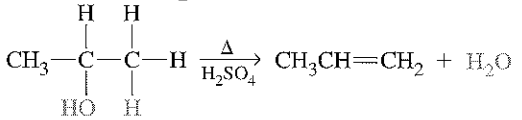
UNUTMAYINIZ

Cis "aynı tarafta" ve *trans* "çapraz" anlamındadır.

2-Bütenin iki izomeri birbirinin stereoizomeridir, çünkü bunlar tam olarak aynı *yapıya* sahiptir, ancak atomlar uzayda farklı düzenlenmişlerdir. Kesim 11-4 de öğrendiğimiz gibi, C atomları arasında bulunan bir ikili bağ, melez orbitallerinin bir σ bağı oluşturmak üzere tepeden örtüşmesinden *ve p* orbitallerinin bir π bağı oluşturmak üzere yandan örtüşmesinden oluşur. Bu ikili bağ ekseninde molekülün dönmesi kesinlikle mümkün değildir. Molekül (a) nın bir ucu 180° döndürüldüğünde molekül (b) ye çevrilemez ve bu iki molekül belirgin bir şekilde farklıdır. Bu iki molekülü ayırt etmek için adlandırma; (a) *cis*-2-büten ve (b) *trans*-2-büten şeklinde yapılır. Molekül yapılarındaki farklılıklar nedeniyle, bu bileşikler farklı fiziksel özelliklere sahiptir. Örneğin, *cis*-2-büten ve *trans*-2-bütenin erime noktaları, sırasıyla -139 °C ve -106 °C dır; *cis*-2-bütenin kaynama noktası 3,7°C ve *trans*-2-bütenin 0,9°C dir.

Alken ve Alkinlerin Eldesi ve Kullanımı

Alkenlerin genel laboratuar eldesi **ayrılma tepkimesi** yoluyla gerçekleştirilir. Bu tepkime, bir karbon zincirindeki komşu C lara bağlı atomların uzaklaştırılmasıyla gerçekleşir. Ayrılma tepkimeleri Bölüm 27 de daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır. Şimdilik, ayrılma tepkimelerinde küçük bir molekülün ayrıldığını ve C atomları arasında ilave bir bağ oluştuğunu bilmek yeterlidir. Örneğin, aşağıdaki tepkimede H_2O ayrılmakta ve bir alken oluşmaktadır.



$$CH_3CH(OH)CH_2H \xrightarrow[H_2SO_4]{\Delta} CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \qquad (26.4)$$

Kimya endüstrisinde kullanılan başlıca alken etilendir (eten). Diğer organik kimyasalların üretiminde de kullanılmasına karşın, etilenin en önemli kullanım alanı polimer eldesidir (Bölüm 27). Etilenin ticari olarak eldesi için

tepkime (26.4) fazla bir öneme sahip değildir. Etilen esas olarak diğer hidrokarbonların ısısal parçalanmasıyla elde edilir.

Asetilen en basit alkin olup, kömür, su ve kireç taşından üç basamaklı bir işlemle elde edilir.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

$$CaO + 3\,C \xrightarrow[2000\ ^\circ C]{\text{elektrikli fırın}} \underset{\substack{\text{kalsiyum asetilür}\\ \text{(kalsiyum karbür)}}}{CaC_2} + CO$$

$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{asetilen}}{HC{\equiv}CH} + Ca(OH)_2 \qquad (26.5)$$

Diğer birçok alkin, asetilenin C—H bağının asidik olması nedeniyle, asetilenden elde edilir. Sodyum amit ($NaNH_2$) gibi çok güçlü bir baz asetilenden bir proton koparır ve sodyum asetilenür oluşturur. Daha sonra asetilenür, CH_3Br gibi bir alkil halojenür ile tepkimeye girer ve daha büyük bir alkin verir.

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + Na^+NH_2^- \longrightarrow H{-}C{\equiv}C^-Na^+ + NH_3$$

$$H{-}C{\equiv}C^-Na^+ + CH_3Br \longrightarrow H{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + Na^+Br^- \qquad (26.6)$$

Bu tepkime devam ettirilerek üçlü bağ, 2-pentinin sentezinde olduğu gibi, zincirde istenilen yere yerleştirilebilir.

$$H{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + NaNH_2 \longrightarrow Na^{+-}C{\equiv}C{-}CH_3 + NH_3$$

$$Na^{+-}C{\equiv}C{-}CH_3 + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3 + Na^+Br^- \qquad (26.7)$$

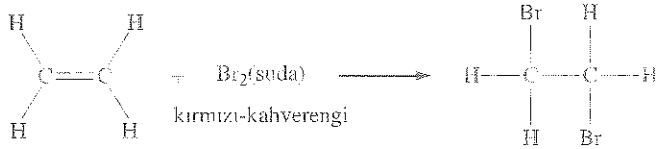
Bir zamanlar asetilen endüstride kullanılan en önemli ham madde idi. Günümüzde asetilenin en çok kullanıldığı alan vinil klorür gibi, $H_2C = CHCl$, polimer üretiminde kullanılan kimyasalların elde edilmesidir. Vinil klorür polimerleşerek polivinil klorürü (PVC) oluşturur. Polimerler ve polimerleşme tepkimelerini bir sonraki bölümde tartışacağız.

Asetilen çeşitli işlemlerde kullanılan yüksek sıcaklıkta alevler üretmek için de kullanılır. Örneğin, asetilen aşırı oksijen ile yandığında yüksek sıcaklıkta bir alev oluşturur ve asetilen kaynağı olarak metallerin kesilmesi veya bükülmesinde kullanılır.

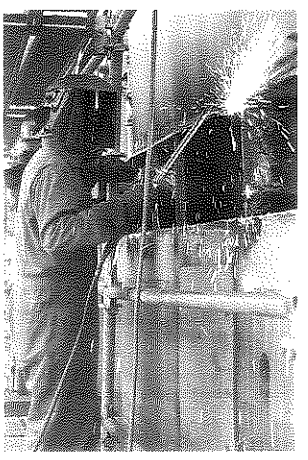
$$HC{\equiv}CH(g) + \frac{5}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + H_2O(s) \qquad \Delta H = -1300\ kJ$$

Asetilenin yanmasındaki büyük negatif entalpi, onun büyük *pozitif* oluşum entalpisinden kaynaklanır: $\Delta H^\circ_{ol}[C_2H_2(g)] = +226{,}7 kJ\ mol^{-1}$.

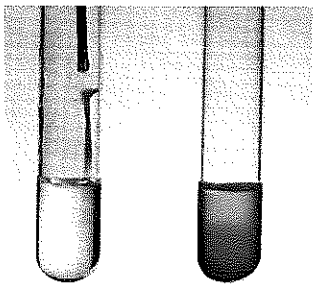
Kimyacılar alken ve alkinleri diğer bileşiklerin eldesinde kullanırlar. Bu bileşiklerin etkin kısmı, π bağlarıdır ve karakteristik tepkimeleri katılma tepkimeleridir. Katılma tepkimelerinde, ikili ya da üçlü bağ karbonlarına atomlar veya atom grupları bağlanır. Katılma tepkimelerinin bir örneğini, tepkime (26.1) de daha önceden görmüştük. Bu tepkimede, alkenin karbon-karbon ikili bağına hidrojen atomları katılmakta ve alkan oluşmaktadır. Alkenlerin tepkimelerini Bölüm 27 de daha ayrıntılı olarak inceleyecek olmamıza rağmen bir bileşiğin alken veya alkin olup olmadığını belirlemekte kullanılabilen basit nitel testlerin temelini oluşturan bazı katılma tepkimelerinden şimdi söz etmek uygun olacaktır. Örneğin, tepkime (26.1) de $CH_2 = CH_2$ molekülüne metal bir katalizör varlığında H_2 katar ve aşağıdaki tepkimede görüldüğü üzere, bromlu su çözeltisinin, Br_2(suda), rengini giderir:



Sikloheksenin brom ile tepkimesinde renginin kaybolduğunu gösteren bir fotoğraf, sonraki sayfanın kenarında verilmiştir.



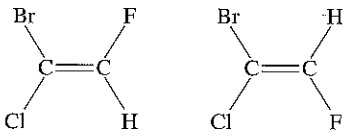
▲ Oksi-asetilen kaynağı ile çeliğin kesilmesi



▲ Soldaki test tüpünde sikloheksen ve sağ taraftaki tüpte sikloheksan bulunmaktadır. Sikloheksen içeren tüpe brom, Br_2, eklendiğinde, çözeltinin kırmızı-kahverengi kaybolur, çünkü Br_2 sikloheksenin ikli bağına katılır. Sikloheksan dolu tüpün renginde değişiklik olmaz.

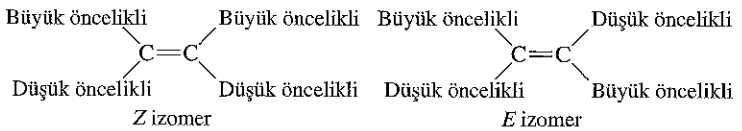
Çok Sübstitüenli Alkenlerin Stereoizomerlerinin Adlandırılması: E, Z Adlandırma Sistemi

Cis-trans adlandırması çok sübstitüentli alkenlerin adlandırılması için kullanışlı değildir. Örnek olarak, 1-brom-1-klor-2-floretenin aşağıdaki stereoizomerlerini ele alalım:

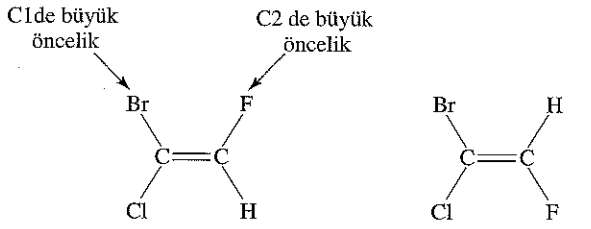


Hangisi *cis* dir? Hangisi *trans* dır?

Soldaki yapıda, F atomu Br atomuna *cis* ve Cl atomuna *trans* dır; sağdaki yapıda ise F atomu Cl atomuna *cis* ve Br atomuna *trans*dır. Açıkçası, *cis-trans* tanımları çok sübstitüentli alkenlerin adlandırılmasında uygun değildir. Bu gibi alkenlerin adlandırılması için IUPAC tarafından bir başka adlandırma sistemi geliştirmiştir. Bu ***E, Z* sistemidir**. Daha önce verilen Chan-Ingold-Prelog kuralları, ikili bağdaki karbon atomlarının üzerindeki sübstitüentlerin önceliklerini sistematik olarak tayin etmek için de kullanılmaktadır. Eğer *ikili bağın her bir uçundaki* öncelikli iki grup, molekülün aynı tarafında ise, bu çeşit ikili bağ stereokimyası *Z* (Almanca da, *zusammen*, birlikte anlamında) ile gösterilir. Eğer daha öncelikli iki grup ikili bağın zıt taraflarında ise, böyle bir konfigürasyon *E* (Almanca da, *entgagen*, zıt anlamındadır) ile gösterilir. Bu açıklamalar, aşağıdaki şemada özetlenmiştir:



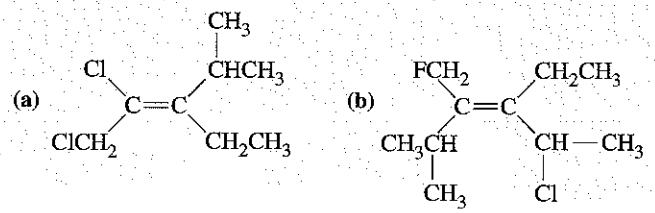
1-Brom-1-klor-2-floretenin iki stereoizomerinin adlandırılmasında *E, Z* sistemi kullanılır:



R,S adlandırılmasında olduğu gibi, *E* ve *Z* nin de parantez içerisinde yer aldığına dikkat ediniz. *E,Z* adlandırma sistemi bütün alken stereoizomerleri için kullanılabilir; IUPAC bu adlandırma sistemini özellikle önermesine rağmen birçok kimyacı, basit alkenler için *cis* ve *trans* gösterimini kullanmaya devam etmektedirler.

ÖRNEK 26-9 Alkenlerin Konfigürasyonlarının Belirlenmesi

Aşağıdaki bileşiklerin her birini konfigürasyonlarını belirleyerek adlandırınız.



Analiz

Bir alkenin konfigürasyonunu belirlemek için, önce ikili bağı oluşturan her bir karbon atomuna bağlı olan sübstitüentlerin önceliklerini belirlemeliyiz. Bu yapıldığından, *E* ve *Z* tayin edilebilir.

Çözüm

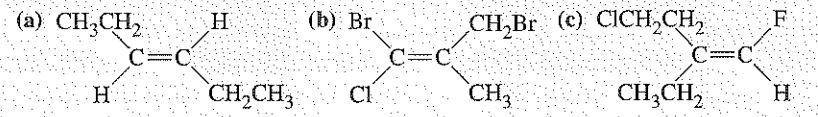
(a) sp^2 karbonlarından biri, bir Cl ve bir C atomuna bağlıdır. Burada klor atomu en fazla önceliğe sahiptir. Diğer sp^2 karbonu, etil ve izopropil grubuna bağlıdır. İzopropil grubunun karbonu C, C ve H ne bağlı ve etil grubunun karbonu C, H ve H e bağlıdır. Her bir gruptaki bir C birbirini götürür ve geriye kalan atomlardan karbon en fazla önceliklidir. Böylece izopropil grubu öncelik kazanır. En çok öncelikli gruplar ikili bağın aynı tarafındadırlar. Molekülün tam adı (*Z*)-1,2-diklor-3-etil-4-metil-2-pentendir.

(b) sp^2 karbonlarından biri metil florür ve izopropil gruplarına bağlıdır. Metil florür grubunun karbonu F, H ve H'e, izopropil grubunun karbonu ise C, C ve H e bağlıdır. Bu altı atomdan flor en fazla önceliğe sahiptir. Bunun için metil florür grubu öncelik kazanır. Diğer sp^2 karbon atomu ise bir etil ve bir kloretil grubuna bağlıdır. Bu sübstitüe zincirlerin üzerindeki ilk farklı nokta Cl atomu olduğu için, kloretil öncelikli grup olur. En öncelikli gruplar ikili bağın zıt taraflarındadırlar. Molekülün tam adı (*E*)-2-klor-3-etil-4-flormetil-5-metil-3-heksendir.

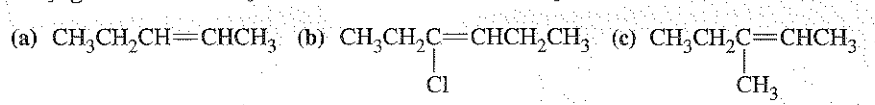
Değerlendirme

(b) de, klora bağlı karbon atomu kiraldir ve böylece molekül ya *R* ya da *S* enantiyomer şeklinde bulunur. Organik adlandırmayı öğrenmek için biraz fazla uygulama yapmak gerekir ve kuşkusuz, çok ilgi çeken bir konu değildir. Ancak, organik kimyanın önemli bir parçasıdır. Çok rahatlıkla, sizin adınızı taşıyan başka birileri olabilir; ama sadece bir tane (Z) -1,2-diklor-3-etil-4-metil-2-penten vardır!

ALIŞTIRMA A: Aşağıda verilen alkenlerin konfigürasyonlarını belirleyiniz.

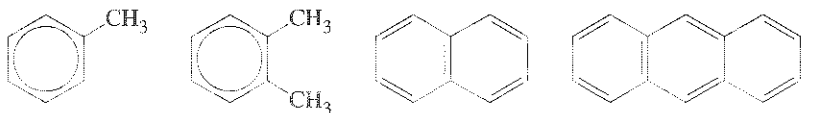


ALIŞTIRMA B: Aşağıda verilen bileşiklerin *E* ve *Z* izomerlerini çiziniz.



26-6 Aromatik Hidrokarbonlar

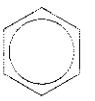
Aromatik hidrokarbonlar halka yapısında olup, halkadaki karbon-karbon bağları doymamış (çoklu bağ) karakterindedir. Bir çok aromatik hidrokarbon benzen, C_6H_6 molekülüne dayandırılır. Kesim 11-6 da benzen molekülündeki bağlanmayı ayrıntılı olarak inceleyip, bu molekülün yandaki gibi bir kaç şekilde yazılabileceğini göstermiştik.



Toluen *o*-Ksilen Naftalin Antrasen



Kekulé yapıları



Basitleştirilmiş molekül orbitali gösterimi

Toluen ve *o*-ksilen *dallanmış benzenler*, naftalin ve antrasen ise *kaynaşık benzen halkalarıdır*. İki benzen halkası birbiriyle kaynaştığında, oluşan yapıdaki C sayısı başlangıçtaki C sayısı toplamından iki eksik, H sayısı ise dört eksik olur. Bundan dolayı naftalinin formülü $C_6H_6 + C_6H_6 - 2\,C - 4\,H = C_{10}H_8$; antrasenin ki ise $C_{10}H_8 + C_6H_6 - 2\,C - 4\,H = C_{14}H_{10}$ olur. Bu kitapta benzen halkasındaki ikili bağlar yerine halka kullanılmasına karşılık, kaynaşık halka yapılarında ardışık tekli ve ikili bağlar kullanılmıştır. Kaynaşık halka yapısındaki bağların gösterimi, bu molekülün rezonans yapılarından sadece birini belirtir.

▲ Alisiklik bileşiklerde olduğu gibi, ne köşelerdeki C atomları ne de onlara bağlı H atomları gösterilir.



▲ August Kekulé (1829-1896). Kekulé 1865 de benzen için altıgen formülünü önermiştir. Kekulé'nin bu formülü hala geniş oranda kullanılmaktadır.

Aromatik Hidrokarbonların Özellikleri

Aromatik hidrokarbonlar oldukça yanıcı (parlayıcı) maddeler olduğundan dikkatli olunmalıdır. Benzen buharının uzun süreli solunması, kandaki alyuvar ve akyuvarların azalmasına neden olduğundan öldürücü olabilir. Benzen aynı zamanda kansere neden olabilen bir maddedir. Benzen ve bazı diğer zehirli aromatik bileşikler sigara içimiyle oluşan katrandan, kirli havadan, mangalda pişirilen etin yağlarının bozunma tepkimelerinden açığa çıkabilmektedirler.

Aromatik moleküllerin yapılarının incelenmesi, bunların tümünün iki ortak özelliğe sahip olduğunu gösterir.

- *Halka* yapılı *düzlemsel* moleküllerdir.
- Konjuge bağ yapısındadırlar. Konjuge bağ yapısı, halka atomları arasında tekli ve ikili bağların ardışık sıralanmasıdır. Bu sıralanma halka boyunca sürmeli ve ikili bağlarda bulunan π elektron sayısı $(4n + 2)$ olmalıdır. Burada, $n = 1, 2, \ldots$, tam sayılardır.

Örneğin, benzen molekülü π elektron bulutunda altı elektron bulundurur: $(4 \times 1) + 2 = 6$. Naftalin molekülü on elektron bulundurur: $(4 \times 2) + 2 = 10$. Antrasen molekülü ise 14 elektron bulundurur: $(4 \times 3) + 2 = 14$.

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$

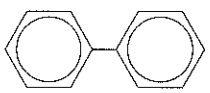
1,3,5-Heksatrien



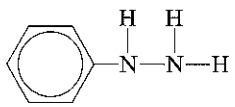
1,3-Siklopentadien

Aşağıda verilen iki molekülden hiç biri aromatik değildir. 1,3,5-Heksatrien molekülü konjuge bağ sisteminde altı tane π elektronuna sahiptir; fakat halka yapısında değildir. 1,3-Siklopentadien molekülü halka yapılıdır, fakat eşlenik bağ sisteminde sadece dört tane π elektronu olup, halka boyunca yayılmamışlardır.

Benzen ve homologları diğer hidrokarbonlar gibi suda çözünmezler; ama organik çözücülerde çözünürler. Aromatik hidrokarbonların kaynama noktaları, aynı karbon sayısına sahip alkanlardan biraz daha yüksektir. Örneğin, benzen 80°C de kaynarken, heksan, C_6H_{14}, 69°C de kaynar. Bu durum moleküller arası çekim kuvvetini artıran, benzenin düzlemsel yapısı ve delokalize elektron yük yoğunluğuyla açıklanabilir. Benzenin simetrik yapısı kristal yapıdaki moleküllerinin istiflenmesinin daha sık olmasını sağladığından, bu durum erime noktasının heksandan daha yüksek olmasını gerektirir. Benzen 5,5°C de, heksan ise –95°C de erir.

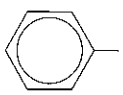


Bifenil

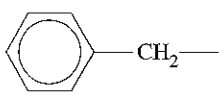


Fenilhidrazin

İki önemli aromatik işlevsel grup, fenil ve benzil gruplarıdır. Benzen halkasındaki eşdeğer altı H atomundan biri uzaklaştırılırsa, geriye kalan gruba **fenil grubu** adı verilir. **Benzil grubu** ise fenil grubuna bağlı metil grubundan bir H atomunun çıkarılması ile elde edilir.



Fenil grubu



Benzil grubu

İki fenil grubu, bifenilde olduğu gibi birbirine bağlanabildiği gibi, şekerlerin tanınmasında kullanılan fenilhidrazinde olduğu gibi, başka gruplara da bağlanabilir. Bifenil ve fenilhidrazin yapıları sayfanın kenarında gösterilmiştir.

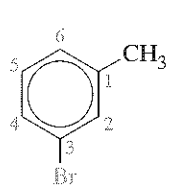
26-10 KAVRAM DEĞERLENDİRME

(*E*)-3-benzil-2,5-diklor-4-metil-3-heksenin molekül yapısı nedir?

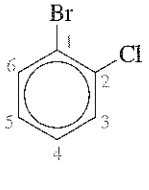
Aromatik Hidrokarbonların Adlandırılması

Benzen halkasındaki hidrojen atomları başka grup ya da atomlarla yer değiştirebilir. Böyle bileşikleri adlandırmak için halkadaki C atomlarının numaralanması yoluna gidilir. Eğer aromatik bileşiğin adı benzen değil de

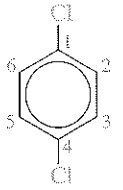
toluen gibi yaygın bir ad ise, bu adı sağlayan grubun (örneğin, toluende CH_3—grubu) "1" numaralı karbonda olduğu kabul edilir. Aksi halde, sübstitüentler alfabetik olarak sıralanır ve halkadaki karbon atomları, sübstitüentlere mümkün olan en küçük numaralar gelecek şekilde numaralanır. Buna örnek olarak aşağıda gösterilen 2-bromklorbenzen verilebilir.



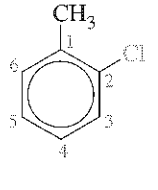
3-Bromtoluen
(*m*-bromtoluen)



1-Brom-2-klorbenzen
(*o*-bromklorbenzen)



1,4-Diklorbenzen
(*p*-diklorbenzen)



2-Klortoluen
(*o*-klortoluen)

◀ *p*-Diklorbenzen, güve tabletlerinde kullanılır. Güve tabletlerinde naftalin de kullanılmaktadır, ancak *p*-diklorbenzen, kokusu daha az olduğu için tercih edilmektedir.

Benzen halkasında iki sübstitüent varsa, "*orto*", "*meta*" ve "*para*" (*o*-, *m*-, *p*-) terimlerini de kullanabiliriz. **Orto**, sübstitüentlerin komşu karbonlara; **meta**, bir karbon atomu atlayarak; **para**, iki karbon atomu atlayarak bağlandığını belirtir.

Aromatik Hidrokarbonların Kullanım Alanları

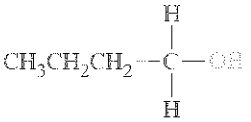
Dünyada üretilen benzenin % 90 dan fazlası petrolden elde edilmektedir. Bunun için, heksan halkalı yapıya dönüştürülür ve bir kısım hidrojen uzaklaştırılarak aromatik hidrokarbon elde edilir. Petrolden elde edilen benzenin büyük bir kısmı, stiren plastiklerinin üretiminde kullanılan etilbenzenin eldesi için tüketilir. Diğer kullanım alanları fenol eldesi, dodesil benzen (bir deterjan) üretimi ve oktan numarasını arttırmak için benzine katkı maddesi olarak ilave edilmesidir. Alkanlardan hidrojen çıkarılarak aromatik hidrokarbon üretimi bol miktarda hidrojen gazı verir. Bu gaz da amonyak sentezinde önemli bir yer tutar (sayfa 1008).

26-7 İşlevsel Gruplar İçeren Organik Bileşikler

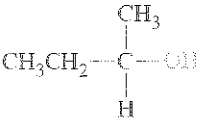
Bu kesimde işlevsel gruplar içeren organik bileşiklerin yapısını ve adlandırılmasını anlatacağız. Bazıları arasındaki kimyasal dönüşümleri bir sonraki bölümde inceleyeceğiz. Konular ilerledikçe, daha önce tartıştığımız stereokimyanın bu moleküllere nasıl uygulandığını da göreceksiniz.

Alkoller, Fenoller ve Eterler

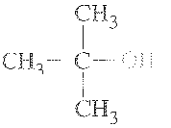
Alkoller ve **fenoller hidroksil** grubu, –OH içerirler. Alkollerde hidroksil grubu sp^3 melezleşmesi yapmış olan (alifatik) karbon atomuna bağlıdır. Eğer bu C atomu *bir* R grubu (ve iki H atomu) taşıyorsa, bu alkol *birincil* alkoldür. Eğer C atomu *iki* R grubu ve bir H atomu taşıyorsa, bu alkol *ikincil* alkoldür. Son olarak, C atomu *üç* R grubu taşıyıp hiç H atomu taşımıyorsa *üçüncül* alkoldür. Alkollerin sistematik adlandırılmasında *–ol* son eki kullanıldığı Bölüm 3 de anlatılmıştı. Fenollerde hidroksil grubu benzen halkasına bağlanmıştır.



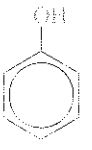
1-Bütanol
(bütil alkol)
(*birincil* alkol)



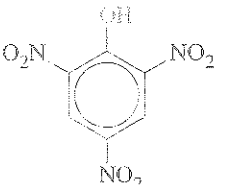
2-Bütanol
(*sec*-bütil alkol)
(*ikincil* alkol)



Metil-2-propanol
(*ter*-bütil alkol)
(*üçüncül* alkol)

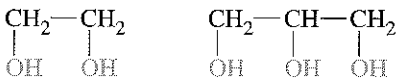


Fenol
(karbolik asit)



2,4,6-Trinitrofenol
(pikrik asit)

Bir molekül birden fazla —OH grubu da taşıyabilir. Bunlardan iki —OH grubu taşıyanlara *dioller*, iki gruptan fazla taşıyanlarına ise *polioller* denir. Bir diol olan etilen glikol otomobillerde antifriz olarak kullanılmaktadır. Yine bir poliol olan gliserin ise önemli bir biyolojik molekül olup, vücutta yağların depolanmasında görev alır.



1,2-Etandiol (etilen glikol)

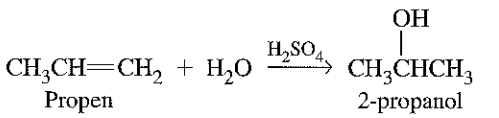
1,2,3-Propantriol (gliserin)

Bazı alifatik alkollerin fiziksel özellikleri, hidrojen bağlarından şiddetle etkilenir. Zincir uzunluğu arttıkça, polar hidroksil grubunun molekül özellikleri üzerindeki etkisi azalır. Molekül artık sudan ziyade bir hidrokarbon özelliği kazanır. Bu nedenle, küçük molekül kütleli alkoller suda çözünür, büyük moleküllüler çözünmez. Fenollerin kaynama noktaları ve çözünürlükleri, benzen halkasındaki diğer grupların niteliğine bağlı olarak değişir.

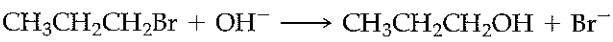
26-11 KAVRAM DEĞERLENDİRME

s-bütil alkol adı bileşiği tam olarak tanımlarken *s*-pentil alkol adının niçin bileşiği tam olarak tanımlamadığını açıklayınız.

Alkollerin Eldesi ve Kullanımı Alkoller, alkenlere su katılması ya da alkil halojenürlerin hidrolizi ile elde edilebilirler.



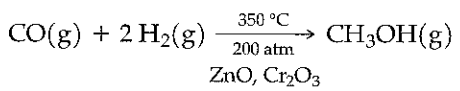
Propen (propilen) — 2-propanol (izopropil alkol) **(26.9)**



1-brompropan — 1-propanol **(26.10)**

Tepkime (26.9), *katılma tepkimelerine* ve tepkime (26.10) ise *yerdeğiştirme tepkimelerine* bir örnektir. Katılma tepkimesinde, bir veya daha fazla atom moleküle eklenir. Yer değiştirme tepkimesinde, bir atom veya bir atom grubu başka bir atom veya atom grubu ile yer değiştirir. Bölüm 27 de bu tür tepkimeleri daha ayrıntılı olarak inceleyeceğiz.

Metanol (odun alkolü), basit alkoldür. Çok zehirli bir bileşiktir ve içilirse körlüğe ya da ölüme neden olabilir. Metanolün çoğu karbon monoksit ve hidrojenden üretilmektedir



Metanol en çok üretilen alkoldür. Diğer organik bileşiklerin sentezinde ve çözücü olarak kullanılır. Gelecekte motor yakıtı olarak kullanılma olasılığı yüksektir (Kesim 7-9).

Etanol, CH_3CH_2OH, alkollü içeceklerde bulunan bir hububat alkolüdür. Şeker kamışı suyunun ya da şeker içeren başka maddelerin mayalanmasıyla elde edilir. Sanayide ise etilene sülfürik asitli ortamda su katılarak üretilir (26.9 daki tepkimeye benzer).

Etilen glikol, CH_2OHCH_2OH, suda çözünebilen ve sudan daha yüksek sıcaklıkta kaynayan (197 °C) bir dialkoldur. Bu özelliğinden dolayı, otomo-

bil radyatörlerinde antifriz olarak kullanılır. Ayrıca, çözücü, boya temizleyicisi ve yumuşatıcı olarak da kullanılmaktadır.

Gliserin, $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$, sabun sanayinin yan ürünü olarak elde edilir. Tatlı, şurup kıvamında ve suda her oranda çözünebilen bir trioldur. Nem çekici olduğundan, cildi nemli ve yumuşak tutar ve losyon ve kozmetiklerde bulunur.

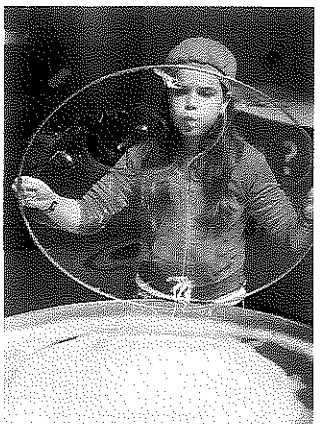
Alkollerin ilgi çekici ve yararlı türevlerinden olan alkoksit iyonları, sodyum veya potasyum metalinin alkollerle tepkimesinden oluşurlar. Örneğin, metoksit iyonu aşağıdaki tepkime ile elde edilir:

$$CH_3OH + Na \longrightarrow CH_3O^- + Na^+ + \frac{1}{2}H_2(g) \qquad (26.11)$$

Tepkime (26.11) bir bileşiğin alkol olup olmadığını belirlemek için kullanılan basit bir nitel testin temelini oluşturur. Sodyum metalinin katılması $H_2(g)$ kabarcıklarının oluşmasına neden olur. Örneğin, alkoksit iyonunun bir alkil halojenürle tepkimesi aşağıdaki gibidir:

$$CH_3O^- + CH_3CH_2Cl \longrightarrow CH_3OCH_2CH_3 + Cl^-$$

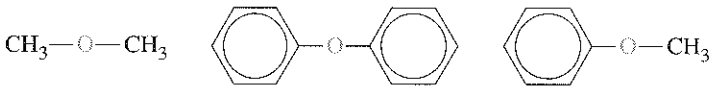
Bu tepkime yerdeğiştirme tepkimelerinin bir başka örneğidir (Bölüm 27). Tepkime sonucu oluşan bileşik, daha sonra tartışılacak olan eterdir.



▲ Dev sabun köpüğü
Sabun köpüğü, sulu ince bir sabun filmiyle çevrilmiş hava kesesidir. Su buharlaştıkça sabun filmi kırılır ve patlar. Gliserin, sabun-su karışımına ilave edildiğinde hem sabun hem de su ile hidrojen bağı oluşturarak suyun buharlaşma hızını azaltır. Böylece köpük filminin dayanıklılığı artar ve çok büyük kabarcıklar oluşur.

Eterler

Eterlerin genel formülü R — O- R′ dir. Eterler alifatik, aromatik ya da karışık olabilirler.

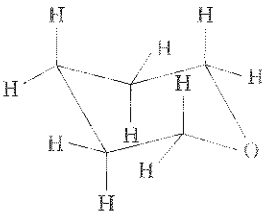


Dimetil eter | Difenil eter | Metil fenil eter (anisol)

Dimetil eter, etanol ile aynı formüle sahiptir, ancak her iki bileşiğin oldukça farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. İşlevsel grupları farklı olduğu için özellikleri de farklıdır (Bakınız, Çizelge 26.2). Dimetil eter ve etanol yapı izomerleridir.

Eterler, *alkoksi grubu* olarak bilinen RO^- grubu içeren alkan veya aromatik bileşiklerdir. Eterler, IUPAC sistemine göre bir alkoksi sübstitüenti taşıyan alkanlar olarak, yani alkoksialkanlar olarak adlandırılırlar. Küçük sübstitüent alkoksi grubunun bir parçası olarak kabul edilir ve büyük sübstitüent kökü tanımlar. Böylece, örneğin, etil metil eterin IUPAC adı metoksietan ve anisolunki metoksibenzen olur.

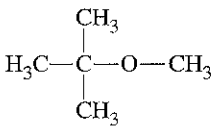
Eterler halkalı yapıda da olabilirler. Örneğin, oksijen atomu sikloheksan molekülünün bir karbon atomuyla yer değiştirirse, aşağıda gösterilen halkalı eter elde edilir. Bu yapıdaki oksijen atomuna *heteroatom* (karbon atomu olmadığı için) denir ve bileşiğe **heterosiklik bileşik** adı verilir. Halkalı eterleri adlandırmanın en basit yolu, sikloalkan adının önüne oksa- öneki getirilmesidir. *Oksa-* öneki bir karbon atomunun bir oksijen atomu ile yer değiştirmiş olduğunu gösterir. Böylece, yukarıdaki bileşiğin adı, oksasikloheksandır.



Eterlerin Eldesi ve Kullanımı. Dietil eter gibi simetrik eterler, iki molekül alkolden derişik H_2SO_4 gibi kuvvetli bir su çekici maddeyle bir molekül su çıkarılmasıyla elde edilebilirler.

$$CH_3CH_2OH + HOCH_2CH_3 \xrightarrow[140\,^\circ C]{\text{der. } H_2SO_4} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O \qquad (26.12)$$

▶ Bu molekül *t*-bütil metil eter olarak adlandırılmalıdır (TBME), fakat sınai kimyacılar tarafından çok önceleri MTBE diye adlandırıldığından, yaygın adı metil *t*-bütil eter olmuştur.



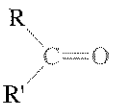
Metil *t*-bütil eter (MTBE)

Eterlerin kimyasal tepkimeleri çok azdır. Eter bağı çoğu yükseltgen ve indirgenlere karşı dayanıklıdır. Seyreltik asit ve bazlardan etkilenmez.

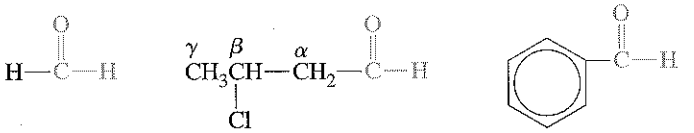
Dietil eter eskiden beri kullanılan bir anestetiktir (bayıltıcıdır). Adaleler üzerinde gevşetici etki yapar ve kullanımı kolaydır. Nabız hızını, solunum hızını ve kan basıncını çok az etkiler. Fakat solunum yollarını biraz tahriş eder ve mide bulantısı yapar. Metil propil eter (neotil) de anestezide kullanılır. Bu eter solunum yollarını dietil eterden daha az tahriş eder. Dimetil eter oda sıcaklığında gaz olup, aerosol spreylerde itici olarak kullanılır. Daha küçük molekül kütleli eterler ise çözücü, cila ve lak olarak kullanılırlar. Metil *t*-bütil eter, simetrik değildir, benzinin oktan numarasını arttırmak için kullanılır ve ticarette MTBE diye adlandırılır. Fakat sudaki çözünürlüğü oldukça yüksek olduğu için ($\approx 5g/100g\ H_2O$), toprak altındaki depolama tanklarından sızmalarla yeraltı sularının kirlenmesine neden olduğundan, son zamanlarda kullanımından vazgeçilmektedir.

Aldehitler ve Ketonlar

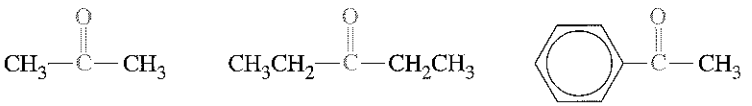
Aldehit ve ketonlar **karbonil grubu** taşırlar.



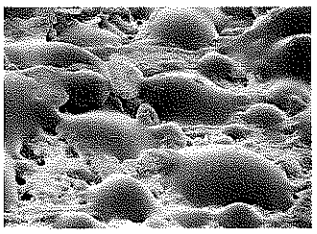
Karbonil grubuna bağlı olan R gruplarından biri H ise, bileşik bir **aldehittir**. Eğer R ve R′ gruplarını ikisi de alkil ya da aromatik (aril) grubuysa, bileşik bir **ketondur**.



Metanal (formaldehit) — 3-Klorbütanal (β-klorbütiraldehit) — Benzaldehit

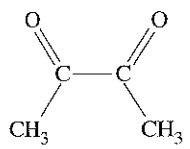


Propanon (aseton) — 3-Pentanon (dietil keton) — 1-Feniletanon (asetofenon)



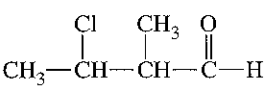
▲ Bir üre-formaldehit yapıştırıcının elektron mikroskobunda görünümü. Kabarcıkların çapı 15-40 μm olup üre-formaldehit yapıştırıcıdan oluşmaktadır. Yapışkan not kağıdı yüzeye her bastırıldığında taze yapışkan çıkar. Bir miktar kabarcık olduğu sürece not kağıdı yüzeye yapıştırılabilir.

Aldehit ve ketonların çoğunlukla karakteristik ve tanınabilen kokuları vardır. Örneğin, 2-heptanon pek çok meyve ve süt ürünlerinin kokularını oluşturan ve karanfil gibi kokusu olan bir sıvıdır. Bazı aldehit ve ketonlar lezzet verici olarak kullanılmaktadır. Örneğin, vanilya aromasından sorumlu bir bileşik olan vanilin, bir aldehittir. Alfa-damaskon ve 2-oktanon sırasıyla çilek, kiraz, dut gibi kabuksuz, zarlı meyvelerin ve mantarların tatlarını veren ketonlardır. Yanda gösterilen bütandion, tereyağına tadını veren, peynir gibi kokulu sarı bir sıvıdır.



Bütandion, bir diketon

Aldehitlerin IUPAC adlandırılmasında *-al* son eki kullanılır. Adlandırmada aldehit grubunu içeren en uzun zincir temel alınır. Buna göre, örneğin dört karbonlu bir aldehitin adlandırması bütana (alkan) *-al* eki ilave edilerek türetilir ve bütanal olur. Aldehit grubu içeren en uzun zincirin numaralanmasına aldehit grubu karbonundan başlanır. Ancak aldehit grubu daima uçta olacağından adlandırmada bu karbona verilen sayı yer almaz. Buna göre 3-klor-2-metil bütanal şöyledir;

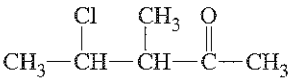


Ketonların IUPAC adlandırılmasında *-on* son eki kullanılır. Adlandırmada karbonil grubunu (keton grubu) içeren en uzun zincir temel alınır ve

UNUTMAYINIZ

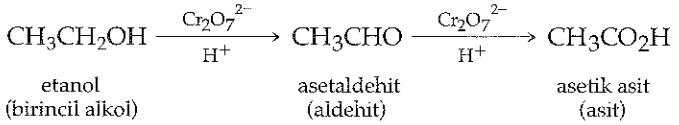
CHO işlevsel grubu daima karbon zincirinin ucunda yer alırken, CO işlevsel grubunun karbon zincirinin ucunda yer alamayacağını hatırlayınız.

karbon atomları bu gruba en yakın uçtan başlanarak numaralanır. Böylece IUPAC adlandırma sistemine göre karbonil grubuna en düşük numara verilmiş olur. Örneğin,



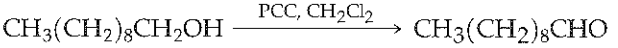
molekülü, 4-klor-3-metil-2-pentanon, diye adlandırılır.

Aldehit ve Ketonların Eldesi ve Kullanımı. Aldehitler, *birincil* alkollerin asidik çözeltide dikromat iyonu gibi bir yükseltgenle yükseltgenmesinden elde edilebilirler. Ancak, elde edilen aldehit daha fazla yükseltgendiğinde bir karboksilli asit oluşur. .

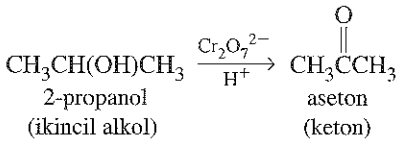


(26.13)

Yükseltgenmeyi aldehit aşamasında durdurmak için susuz ortamda hazırlanan az güçlü bir yükseltgen gerekir. Bu kısmi yükseltgenme, diklormetan gibi organik bir çözücüde piridinyum klorkromat (PCC) ile yapılabilir. Örneğin,



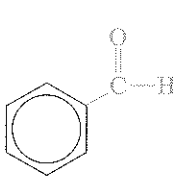
Bir *ikincil* alkolün yükseltgenmesiyle keton oluşur.

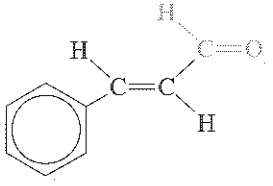


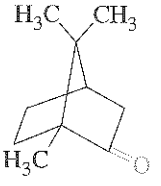
(26.14)

Ketonlar, yükseltgenmeye karşı alkoller ve aldehitlerden daha dayanıklılar.

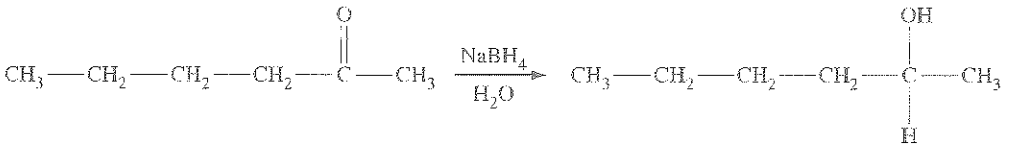
Aldehit ve ketonlar doğada yaygın olarak bulunurlar. Bunlardan bazıları şunlardır:


Benzaldehit (badem)


Sinnamaldehit (tarçın)

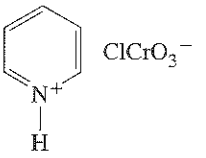

Kafur (kafur ağacından elde edilir)

Aldehit ve ketonlar sodyum borhidrür, $NaBH_4$ ile sırasıyla birincil ve ikincil alkole indirgenebilir. Örneğin, 2-heksanon $NaBH_4$ ile 2-heksanole indirgenir.



Bu tepkime şekilsel olarak karbon-oksijen ikili bağına iki H atomunun katılmasıdır. Ancak, H atomları doğrudan katılmazlar. Tepkime iki farklı basamakta oluşur: (1) hidrür iyonunun (H^-) karbonil karbon atomuna saldırısı; (2) karbonil oksijen atomunun protonlanması.

◀ PCC, piridin içerisinde CrO_3 ile HCl in tepkimesinden oluşan sarı-turuncu kristal bir maddedir.



UNUTMAYINIZ

Üçüncül alkoller aldehit veya ketonlara yükseltgenemezler, çünkü üçüncül karbon üç alkil grubuna bağlıdır ve karbon-karbon bağlarından biri kırılmadıkça oksijen atomu ile bir ikili bağ oluşturamaz. Üçüncül alkollerin yükseltgenmesi genellikle zordur ve çok güçlü yükseltgenler gerektirir.

Aldehit ve ketonlar diğer organik bileşiklerin sentezi için başlangıç maddeleri olarak kullanılırlar. Genel olarak aldehitler ketonlardan daha fazla etkindir. Karbonil grubundaki karbon atomu kısmen pozitiftir ve pozitif yük merkezlerine ilgi duyan bileşiklerin saldırılarına açıktır.

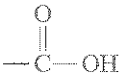
Formaldehit ($H_2C=O$), suda kolayca çözünebilen renksiz bir gaz olup, en basit aldehittir. Her yıl milyarlarca kilogram formaldehit sentetik reçine üretiminde kullanılır. Bir formaldehit polimeri olan paraformaldehit antiseptik ve böcek öldürücü olarak kullanılır.

Aseton ketonların en önemlisidir. Uçucu bir sıvı olup (k.n. 56°C) kolay alev alır. Çeşitli organik bileşikleri çok iyi çözer ve cila, lâk ve plastik sanayinde önemli bir yeri vardır. Diğer bilinen organik çözücülerden farklı olarak, su ile her oranda karışır.

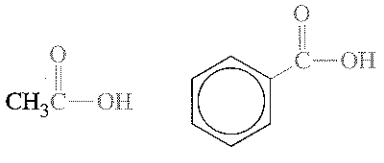
Karboksilli Asitler

▶ Karboksil grubu —COOH ya da $—CO_2H$ biçiminde de gösterilir.

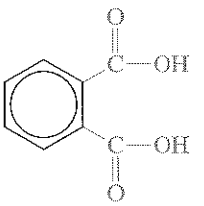
Bölüm 3 de öğrendiğimiz gibi, **karboksil** (*karbo*nil ve hidr*oksil*) grubu taşıyan bileşiklere **karboksilli asitler** denir.



Bu asitlerin genel formülleri R—COOH dır. R nin alifatik olduğu pek çok karboksilli asit bilinmektedir. Bu tip ağır molekül kütleli bileşikler, doğal olarak meydana gelen yağlardan elde edilebildikleri için, yağ asitleri adını alırlar. Eğer aynı molekülde iki karboksil grubu varsa, bu aside dikarboksilli asit denir. Karboksil grubu benzen halkasına da bağlı olabilir.

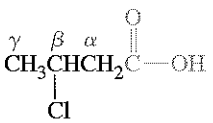


Asetik asit (alifatik asit) | Benzoik asit (aromatik asit) | Oksalik asit (alifatik dikarboksilli asit)

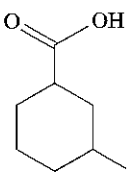


Ftalik asit (aromatik dikarboksilli asit)

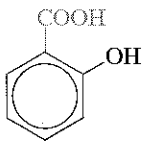
Düz veya dallanmış zincirli asitler ya IUPAC adları ya da yaygın isimleri ile birlikte Yunan harfleri kullanılarak adlandırılabilir. —COOH sübstitüentli sikloalkanlar *sikloalkankarboksilli asitler* olarak adlandırılırlar; yani "karboksilli asit" soneki, sikloalkan adı ile birleştirilmiştir. Aromatik asitler, benzoik asit türevleri olarak adlandırılır. Birkaç örnek şöyledir:



3-Klorbütanoik asit
β-klorbütirik asit



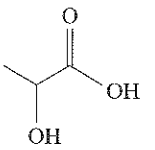
3-metilsikloheksankarboksilli asit



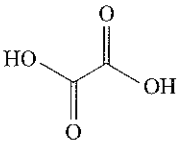
2-hidroksibenzoik asit
o-hidroksibenzoik asit
(salisilik asit)

Düz veya dallanmış zincirli karboksilli asitlerde, —COOH grubundaki C atomunun C1 olduğuna; ancak, halkalı ve aromatik asitlerde —COOH grubunun bağlandığı C atomunun C1 olduğuna dikkat ediniz.

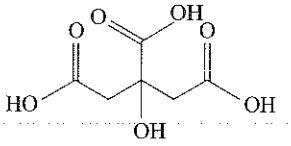
Karboksilli asitler doğada yaygın olarak bulunurlar. Ispanak, ravent ve diğer yeşil yapraklı sebzeler *oksalik asit* bakımından zengindir (önceki sayfaya bakınız). Ekşi süt ve kaslarda yüksek seviyelerde *laktik asit* vardır. Turunçgiller, *sitrik asit* bakımından zengindir. Bu asitlerin çizgisel formülleri aşağıda gösterilmiştir.



Laktik asit



Oksalik asit



Sitrik asit

Karboksilli asitlerin, özellikle düşük molekül ağırlıklı olanların, karakteristik kokuları vardır. Etanoik asit (asetik asit), karakteristik kokusu sirke olan bir asittir. Birçok peynirin güçlü aroması, bütanoik asitten dolayıdır ve (*E*)-3-metil-2-heksenoik asidin insanların ter kokusundan sorumlu olan ana bileşik olduğu saptanmıştır.

26-12 KAVRAM DEĞERLENDİRME

(*E*)-3-Metil-2-heksenoik asitin yapısını çiziniz.

Karboksilli asitlerin bazı özellikleri, karboksilli asit moleküllerinin kendi aralarında veya diğer moleküller (su gibi) ile hidrojen bağı yapabilmeleri ile açıklanabilir. Örneğin, düşük molekül ağırlıklı karboksilli asitler su ile hidrojen bağı yapabildikleri için suda çözünürler. Ayrıca, hidrojen bağları nedeniyle karboksilli asitlerin nispeten yüksek erime ve kaynama noktaları vardır.

Bölüm 16 da açıklandığı gibi, karboksilli asitler suda çözündükleri zaman zayıf asitler gibi davranırlar. Bir bileşiğin karboksilli asit olup olmadığını test etmenin en basit yolu, bu bileşikleri sodyum hidrojen karbonat $NaHCO_3$(suda) ya da sodyum karbonat, Na_2CO_3(suda) çözeltilerine eklemektir. Bileşik asit ise, aşağıdaki tepkimeye göre CO_2(g) kabarcıkları oluşacaktır. Örneğin,

$$2\,RCOOH(suda) + Na_2CO_3(suda) \longrightarrow 2\,RCOONa(suda) + CO_2(g) + H_2O(s) \quad \textbf{(26.15)}$$

Karboksilli Asitlerin Eldesi ve Kullanımı. Karboksilli asitler laboratuvarda, birincil alkol veya aldehitlerin yükseltgenmeleri ile elde edilebilirler. Bu amaçla, yükseltgeyici olarak genellikle bazik ortamdaki $KMnO_4$(suda) kullanılır. Ortam bazik olduğunda ürün, potasyum tuzudur. Ancak ortamı tekrar asidik yaparak karboksilli asit yeniden elde edilebilir.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[OH^-,\ ısı]{KMnO_4} CH_3COO^-K^+ \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + K^+ \quad \textbf{(26.16)}$$

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[OH^-,\ ısı]{KMnO_4} CH_3CH_2COO^-K^+ \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2COOH + K^+ \quad \textbf{(26.17)}$$

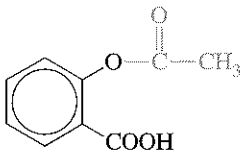
Birincil alkoller ve aldehitlerin karboksilli asitlere yükseltgendiklerini (bu kesimin başlarında) gördük. Karboksilli asitler nitrillerin hidrolizi ile de hazırlanabilirler. Bir nitrilin hidrolizi aşağıda önerildiği gibi, asidik veya bazik çözeltide yapılabilir:

$$R{-}C{\equiv}N + 2\,H_2O \xrightarrow[\Delta]{H^+ \text{ya da } OH^-} RCOOH + NH_3$$

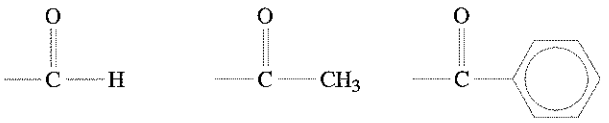
Tepkime bazik çözeltide yürütülürse, karboksilat anyonu, $RCOO^-$, elde edilir. RCOOH elde etmek için, çözeltinin asitlendirilmesi gerekir.

Karboksilli asitler diğer bileşikleri elde etmek için organik kimyada yaygın olarak kullanılırlar ve bu tepkimelerin bazılarını bir sonraki bölümde (Bölüm 27) inceleyeceğiz. Pek çok karboksilli asit türevinde, hidroksil grupları başka bir grupla yer değiştirmiş olduğundan, aşağıdaki atom gruplarına çok sık rastlanır:

Yukarıdaki gruba *açil grubu* denir. Açil grupları, aşağıda gösterildiği gibi, *-ik asit* eki ile *-il* eki değiştirilerek adlandırılır:



Asetilsalisilik asit
(aspirin)



IUPAC adı:	Metanoil (metanoik asitten)	Etanoil (etanoik asitten)	Benzoil (benzoik asitten)
Yaygın Adı:	Formil (formik asitten)	Asetil (asetik asitten)	Benzoil

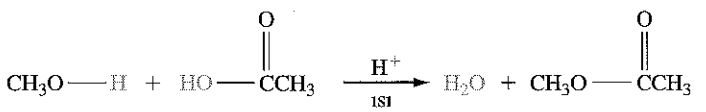
Bu açil gruplarının IUPAC adları hemen hemen hiç kullanılmaz. *o*-Hidroksibenzoik asidin (salisilik asit) asetil türevi, aspirin olarak bildiğimiz asetilsalisilik asittir (ASA) ve yapısı yanda gösterilmiştir.



▲ Portakalın kendine özgü güzel kokusu kısmen, oktil asetat $CH_3COOCH_2(CH_2)_6CH_3$, esterinden ileri gelir.

Esterler

Çizelge 26.2 de görüldüğü gibi, bir esterin genel formülü RCOOR' dir. Bir esterin genel formülü karboksilli asitlerin genel formülü ile karşılaştırıldığında, **esterde**, karboksilli asidin hidroksil (—OH) işlevsel grubu ile alkoksi (-OR') grubunun yer değiştirdiğini görürüz. Laboratuvarda, esterler karboksilli asitlerle alkollerin tepkimesinden elde edilebilir. Tepkime ürünleri, ester ve su molekülüdür.

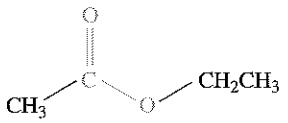


(26.18)

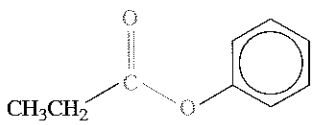
Metanol (metil alkol) — Etanoik asit (asetik asit) — Metil etanoat (metil asetat)

Yukarıdaki tepkime tersinir olduğundan, esteri yüksek verimle elde etmek için genellikle alkolün fazlası kullanılır.

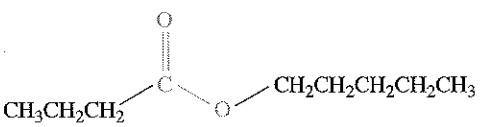
Esterlerin adları iki bölümden oluşur. Birinci bölüm, -OR' grubundaki alkil adını belirtir. İkinci bölüm ise karboksilli asidin adından gelir: asidin *-ik asit* eki yerine *-oat* eki yazılır. Örneğin, etanoik asit ve metoksi grubundan oluşan esterin adı *metil etanoattır*. Aşağıda örnekler verilmiştir.



Etil etanoat
(etil asetat)



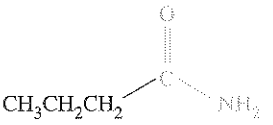
Fenil propanoat
(fenil propiyonat)



Pentil bütanoat
(pentil bütirat)

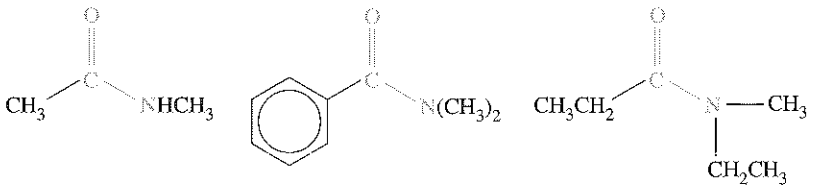
Karboksilli asitlerin keskin kokularının tersine, bunlardan türeyen esterler hoş bir kokuya sahiptirler. Birçok meyvenin ve çiçeğin kendine özgü hoş kokusu, içerdiği az miktarda esterden ileri gelir. Esterler parfüm üretiminde, şekerlemelerde ve meyve suyu türü içeceklerde koku verici olarak kullanılırlar. Esterlerin birçoğu suda çözünmeyen renksiz sıvılardır. Esterlerin erime ve kaynama noktaları aynı karbon sayılı alkol ve asitlerden genellikle daha düşüktür. Bunun nedeni esterlerin hidrojen bağı oluşturamamasıdır.

Amitler

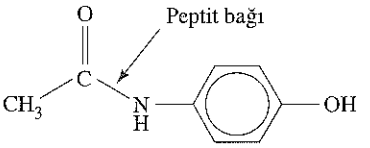

Bütanamit

Amitler, karboksilli asidin hidroksil grubu (—OH) ile $-NH_2$ grubunun yer değiştirmesinden elde edilirler. Örneğin, yanda verilen bütanamit molekülü etanoik asidin hidroksil grubu ile $-NH_2$ grubunun yer değiştirmesinden oluşmuştur.

Bir amit, asitten gelen kısmın alkan adına *-amit* soneki eklenerek adlandırılır. Azot atomu üzerindeki hidrojen atomları diğer gruplar ile değiştirecek olursa, sübstitüe amitler elde edilir. Örneğin, aşağıdaki moleküllerde etanamitteki $-NH_2$ grubunun H atomlarının bir veya ikisi diğer gruplarla yerdeğiştirmiştir. Birkaç örnek aşağıda verilmiştir.

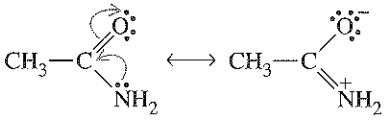

N-metiletanamit *N,N*-dimetilbenzamit *N*-etil-*N*-metilpropanamit

Yukarıdaki örneklerde olduğu gibi, sübstitüe amitler, her bir azot sübstitüentinin önünde *N-* öneki kullanılarak adlandırılmaktadır. Bir H atomunun yerdeğiştirilmesi, bir *N*-sübstitüe amit verir. Tylenol'ün (yanda) etken maddesi, bir *N*-sübstitüe amittir. *N-* sübstitüe amitlerde bulunan – CO–NH – zincirine *peptit bağı* denir ve Bölüm 28 de göreceğimiz gibi proteinlerde önemli bir bağ türüdür.



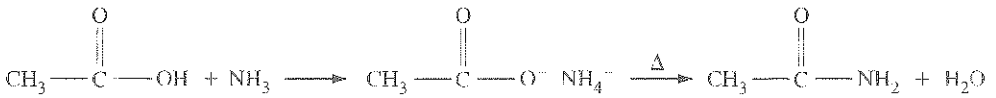
N-(4-hidroksifenil)etanamit (Tylenol®)

Basit amitler $-NH_2$ grubu bulundurmalarına karşın, aminler ya da amonyakta olduğu gibi Brønsted bazı özelliği göstermezler. Bunun nedeni karbonil grubunun aşağıda gösterilen rezonans yapısına öncülük etmesidir.


◀ Amit moleküllerinde rezonans.

Yukarıda görüldüğü gibi, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti, karbonil grubu üzerinden, daha elektronegatif oksijen atomuna doğru delokalize olmaktadır. Gerçekte, rezonans yapılardan da görüldüğü gibi asidik koşullarda karbonil grubu daha çok protonlanır. Bunun için karbonil grubundaki oksijenin protonlanması, asidik koşullarda ester ve amitlerin tepkimelerinde ilk önemli basamaktır.

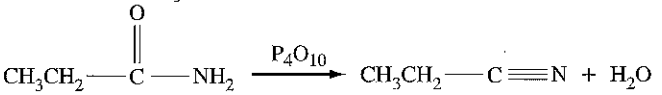
Amitlerin Eldesi ve Kullanımı. Amit elde etmenin bir yolu, amonyak ile bir karboksilli asidi ısıtarak amonyum tuzu oluşturmaktır. Aşağıdaki tepkime, etanamit eldesini özetlemektedir.


(26.19)

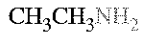
Ancak, amitler nadiren yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanır. Bölüm 27 de açıklayacağımız gibi, bir asidi, CH_3COOH, bir amite, CH_3CONH_2 dönüştürmenin daha etkili yolu, asidi daha etkin olan *asit klorüre* (CH_3COCl) dönüştürmektir. Bunun için de asidin önce $SOCl_2$ ile tepkimesi gerçekleştirilir. Daha sonra amonyak ile asit klorürün tepkimesiyle amit elde edilir.

▶ Poliamit, peptit bağları ile bağlı amit polimeridir. Polimerler Bölüm 27 de alatılmaktadır.

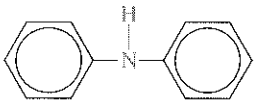
Amitler, diğer bileşiklere dönüştürülebilirler, ancak diğer karboksilli asit türevleri ile karşılaştırıldığında amitler nispeten daha az etkinler. Biyolojik yapıların kararlılığı ve ipek ve naylon gibi *poliamitlerin* özellikleri, kısmen amit bağlarının varlığına bağlıdır. Ancak, P_4O_{10} gibi güçlü su çekici bileşikler amitleri nitrillere dönüştürülebilirler.



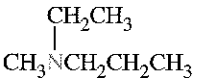
Amitler, daha sonra tartışacağımız bir bileşik sınıfı olan aminleri elde etmek için de çok fazla kullanılmaktadır.



Etilamin
(birincil amin)



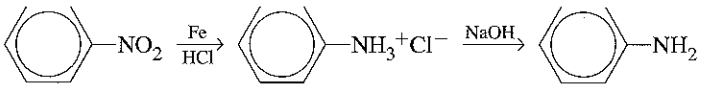
Difenilamin
(ikincil amin)



Etilmetilpropilamin
(üçüncül amin)

Aminler

Aminler amonyağın, NH_3, organik türevleri olup, amonyaktaki bir ya da daha fazla hidrojen yerine alkil ya da aril grupları geçmiş gibi olduğu bileşiklerdir. Bunlar, azot atomuna bağlı R gruplarının sayısına göre sınıflandırılırlar: Bir R grubu varsa birincil amin, iki R grubu varsa ikincil amin ve üç R grubu varsa üçüncül amin adını alırlar (sayfanın kenarına bakınız). Aminlerin elde edilmesi için başlıca yollardan birisi, bir nitro bileşiğinin indirgenmesidir.



(26.20)

Aminlerin eldesi için bir başka yol, amonyak ile bir alkil halojenürün tepkimesidir. Oluşan metilamonyum bromür daha fazla amonyakla tepkime vererek amini oluşturur.

$$NH_3 + CH_3Br \longrightarrow CH_3NH_3^+Br^-$$

$$CH_3NH_3^+Br^- + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + NH_4^+Br^-$$

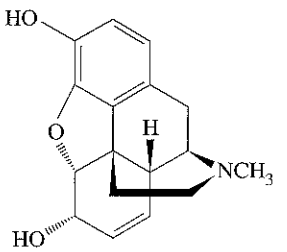
Ancak bu yolla saf birincil amin eldesi çok zordur. Bunun nedeni, oluşan birincil aminin ortamdaki alkil halojenür ile bir yerdeğiştirme tepkimesi daha vererek bir ikincil amin oluşturmasıdır. Örneğin,



(26.21)

tepkimesiyle oluşan ürün dimetilamindir. Metil bromür ile dimetilaminin tepkimesi devam ettiğinde üçüncül bir amin olan trimetilamin oluşur.

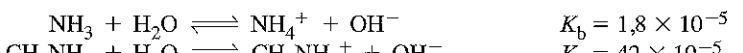




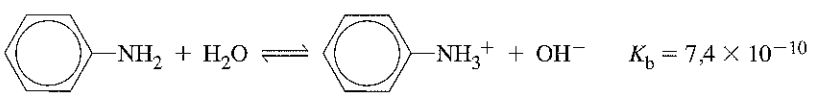
Morfin

▲ Morfin, çok güçlü ve bağımlılık yapan bir ağrı kesicidir ve haşhaştan (*Papaver somniferum*) izole edilebilir.

Küçük molekül kütleli aminler gaz halinde olup, suda kolay çözünürler ve bazik çözelti verirler. Buharlaşabilen aminlerin kokuları amonyağın kokusuna benzerse de "balık kokusunu" andırır. Aminler hidrojen bağları oluşturabilirler, fakat azot atomu oksijenden daha az elektronegatif olduğundan, bu hidrojen bağları sudaki kadar kuvvetli değildir. Aminlerin yapıları da tıpkı amonyağın yapısı gibi üçgen piramittir ve azot üzerinde ortaklanmamış bir elektron çifti vardır. Aminlerin bazlıklarından, tıpkı amonyakta olduğu gibi, bu ortaklanmamış elektron çifti sorumludur. Aromatik aminlerde, benzen halkası doymamış olduğundan, elektronlar halkaya doğru çekilir ve azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğu azalır. Bu yüzden, aromatik aminler amonyaktan *daha zayıf* bazlardır. Oysa alifatik aminler amonyaktan biraz daha kuvvetli bazdırlar.

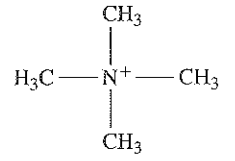


metilamin



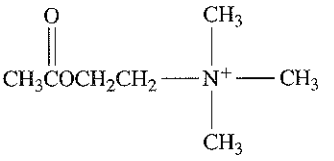
anilin

Dimetilamin dericilikte posttan kılların uzaklaştırılmasını hızlandırmak için kullanılır. Bütil- ve pentilaminler antioksidan ve korozyon önleyici olarak ve yağda çözünebilen sabunların yapımında kullanılırlar. Dimetil- ve trimetilaminler iyon değiştirici reçinelerin yapımında işe yararlar. Kullanıldıkları diğer alanlar dezenfektan, böcek öldürücü, ilaç, boya, fungusit, kozmetik ve fotoğrafçılıkta film banyosu üretimidir. Kokain, nikotin, morfin (önceki sayfanın kenarına bakınız), kinin ve B6 vitamini de dahil olmak üzere birçok amin biyolojik etkinlik göstermektedir.



Tetrametilamonyum iyonu

Tetraalkil amonyum tuzları amonyağın önemli türevlerindendir. Bu tuzların katyonu azot atomuna bağlı dört organik grup içerir ve *kuaterner amonyum iyonu* olarak bilinir. Kuaterner amonyum iyonunda, azot atomu +1 formal yüke sahiptir. Böyle katyonlara iki örnek aşağıda gösterilmiştir.



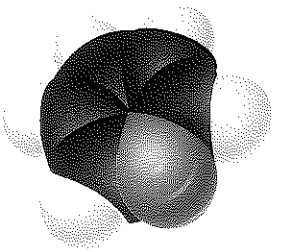
Asetilkolin

Asetilkolin katyonu, metil gruplarından birinin $CH_3COOCH_2CH_2$- grubu ile yer değiştirmesi dışında, basit bir tetrametilamonyum katyonuna benzer. Asetilkolin gibi kuaterner amonyum iyonu, insan vücudunda sinirsel uyarıların taşımasında rol alır. Ayrıca, merkezi sinir sistemini etkileyen birçok zehirli maddeler de kuaterner amonyum işlevsel grubunu içerir.

Heterosiklik Bileşikler

Bir halkadaki bütün atomlar karbon ise, böyle bileşiklere karbosiklik adı verilir. Oysa gerek doğadan ve gerekse sentetik olarak elde edilen öyle bileşikler vardır ki, halka atomlarından bir ya da bir kaçı karbondan başka atomlardır. Böyle halkalara da **heterosiklik** adı verilir. Heterosiklik halkalarda genellikle N, O ve S atomları bulunur ve halkalar değişik büyüklükte olabilirler.

Piridin benzenin azotlu bir benzeşidir (Şekil 26-17), fakat benzenden farklı olarak, suda çözünebilir ve bazik özellik gösterir (N üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti, halka sisteminin π elektronları bulutunun bir parçası değildir). Eskiden piridin kömür katranından elde edilirdi. Ancak, günümüzde bu kaynak yeterli değildir ve piridin için çeşitli sentez yolları bulunmuştur. Çok kötü kokulu bir sıvı olan piridin, sülfo ilaçları ve antihistaminler gibi ilaçların üretilmesinde, etil alkolün denatüre edilmesinde, organik bileşiklerin çözülmesinde ve su geçirmeyen tekstil maddelerinin yapımında kullanılır. Diğer heterosiklik bileşiklerin bazıları Bölüm 28 de görülecektir.



(a)

(b)

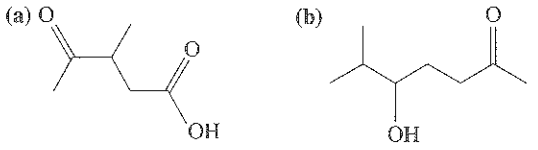
▲ ŞEKİL 26-17
Piridin
Piridin molekülünde benzenin bir karbonu yerine bir azot atomu geçmiştir. Formülü C_5H_5N dir. **(a)** Yapı formülü. **(b)** Uzay-dolgu modeli.



26-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Birden fazla işlevsel grubu olan bileşikler nasıl adlandırılır?

Organik bileşiklerle ilgili açıklamalarımız, sadece bir işlevsel grubu olan moleküllerle sınırlandırılmıştı. Birden fazla işlevsel grubu olan aşağıdaki bileşikler nasıl adlandırılır?



(devam ediyor)

IUPAC kuralları işlevsel gruplara öncelik vererek, bu soruna bir çözüm getirmektedir. Yaygın işlevsel gruplardan bazılarının öncelikleri aşağıdaki gibidir:

karboksilli asit > ester > amit > aldehit > keton > alkol > amin > alkoksi

en yüksek öncelikli — *en düşük öncelikli*

İki heteroatomlu işlevsel grupların (karboksilli asitler, esterler ve amitler) önceliklerinin, tek heteroatomlu olanlara göre daha büyük olduğuna dikkat ediniz.

Öncelik sırası, (a) molekülünün bir asit olduğuna karar vermemize yardımcı olur ve gerçekten de molekül pentanoik asittir. Ancak, karbonil grubu için hangi önek kullanılmalıdır? Aldehit veya ketonu sübstitüent olarak belirtmek için kullanılan önek, *okso*'dur. Molekül, 3-metil-4-oksopentanoik asit olarak adlandırılır.

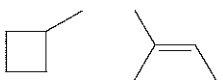
—OH ve -NH_2 sübstitüentleri için önek sırasıyla *hidroksi* ve *amino*'dur. Böylece, (b) molekülünün adı, 5-hidroksi-6-metil-2-heptanon olur.

Adlandırmayla ilgili daha kapsamlı açıklamalar daha ileri organik kimya kitaplarında verilmektedir.

26-8 Molekül Formülünden Molekül Yapısına

Yalnızca molekül formülü (belki deneysel olarak belirlenmiş yüzde bileşimi ve molekül kütlesi tayininden elde edilen) ve hangi işlevsel grupların olabileceğini öneren bazı kimyasal kanıtlar verildiğinde, olası bir yapıyı öngörmek için ne yapılabilir?

İlk olarak, molekülde doymamışlığın ne olduğunu belirlemek yararlı olur. Doymamışlık, karbon-karbon ikili veya üçlü bağı ya da halka yapısı gibi bir yapı özelliğidir ve bir moleküldeki hidrojen atomlarının olması gereken maksimum sayıdan daha az olmasına neden olur. n tane karbon atomu taşıyan doymuş hidrokarbonlarda olması gereken hidrojen atomlarının maksimum sayısının $2n + 2$ olduğunu öğrendik. Basit alken (yalnızca tek ikili bağı olan bir hidrokarbon) veya sikloalkanın genel formülünün ise C_nH_{2n} olduğunu da öğrenmiştik. Böylece, basit alken veya sikloalkanın olası maksimum sayıdan iki eksik H atomu vardır. Buradan, H atomlarının sayısı her karbon-karbon bağı ya da halkalı yapı için iki azaldığı sonucuna varılır. Örneğin, C_5H_{10} formülüne sahip olan bir molekülü ele alalım. Molekülün olması gereken maksimum sayıdan iki eksik hidrojen atomu vardır ve aşağıdaki moleküllerden biri olabilir (molekülün başka izomerleri de vardır. Onların yapılarını çizmeyi deneyiniz).



Bu moleküllerin her biri, doymamışlığa katkıda bulunan bir yapı elemanı (π bağı veya halkalı yapı) içerir. Bu yapıların her ikisinin de **doymamışlık derecesi** bire eşittir. Doymamışlık derecesi bire eşit olduğunda, olması gereken maksimum sayıdan iki eksik H atomu olacaktır. Maksimum sayıdan dört hidrojen atomu daha az olduğunda ise, doymamışlık derecesi ikidir.

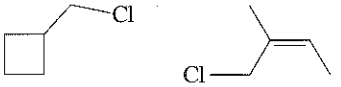
n karbon atomlu organik molekülün hidrojen atomları daha az ise π bağları veya halkalı yapı gibi doymamışlık elemanları vardır.

Bu noktaya kadar, sadece karbon ve hidrojen içeren moleküller üzerine odaklandık. O, N, veya Cl atomu içeren moleküllerde doymamışlık de-

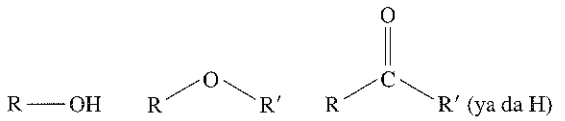
UNUTMAYINIZ

Benzen, C_6H_6, olması gereken maksimum sayıdan sekiz eksik H atomuna sahiptir. Böylece, bir benzen halkasının doymamışlık derecesi, dörttür. Bu sonuç, bir halka ve üç delokalize π bağıyla uyuşmaktadır. Yüksek doymamışlık derecesi, genellikle benzen halkası ile açıklanabilir.

recesinin belirlenmesi için bazı açıklamaların yapılması gereklidir. Organik bileşiklerde klor gibi halojen atomları genellikle merkezi atomlar değil uç atomlardır. Bu bağlamda, halojen atomları da hidrojen atomlarına benzer. Doymamışlık derecesi belirlenirken, halojen atomları hidrojen atomlarıymış gibi düşünülür. Belirtilen başka bir yol ise, her halojen atomu için sayılan hidrojenlere bir hidrojen eklenir. Böylece, C_5H_9Cl bileşiğinin doymamışlık derecesi birdir, çünkü 9 +1, olması gereken hidrojen atomlarının maksimum sayısından iki eksiktir. Bazı olası yapılar aşağıda gösterilmiştir (yine, bu moleküllerin de başka izomerleri vardır. Diğer izomerlerin yapılarını çiziniz).



Şimdi molekülde oksijen atomları bulunduğunda ortaya çıkabilecek durumları düşünelim. Karbon-hidrojen-oksijen bileşiğinin doymamışlık derecesi, yalnızca moleküldeki karbon ve hidrojen atomlarının sayısı dikkate alınarak belirlenir; yani, oksijen atomları yok sayılabilir; nedenini anlamak için yalnızca tek oksijen atomu içeren bir molekülü düşünelim. Aşağıdaki yapılar mümkündür:



Alkol Eter Keton (ya da aldehit)

Alkol ve eterde, oksijen atomunun ya karbon atomu ile hidrojen atomu arasında ya da iki karbon atomu arasında olduğunu görüyoruz. Bu yapıların hiçbirinde hidrojen atomları sayısında eksiklik yoktur ve böylece, hiç biri doymamışlık elemanı olarak kabul edilmez. Molekülün formülü $C_nH_{2n+2}O$ ise, bir alkol ya da π bağı veya halkalı yapıda olmayan bir eter olması gerektiğini söyleyebiliriz. Karbonil bileşiğinde, oksijen atomu iki hidrojen atomunun yerine geçer. Bundan dolayı bir karbonil bileşiğinin bir doymamışlık elemanı vardır ve genel formülü $C_nH_{2n}O$ dir.

Bu açıklamaları bir örnek üzerinde inceleyelim. Formülü C_3H_6O olan bir molekül düşünün. Üç karbon atomu için, hidrojen atomlarının olması gereken maksimum sayısı sekizdir. Oksijen atomu göz ardı edilirse, hidrojen atomlarının sayısı olması gereken maksimum sayıdan iki eksiktir ve böylece doymamışlık derecesi birdir. Üç olası izomer aşağıda gösterilmiştir (diğer izomerleri belirleyiniz ve yapılarını çizmeyi deneyiniz).

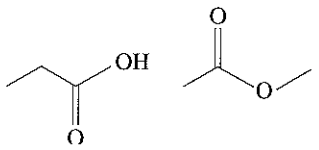


Şimdi, C_3H_8O molekülünü düşünün. Oksijen atomları göz ardı edilirse, doymamışlık elemanı olmadığı anlaşılır. Sonuç olarak, molekülde hiçbir π bağı veya halka yoktur. Olası iki izomer aşağıda gösterilmiştir:



Yukarıda tartışılanlar, birden fazla oksijen atomu içeren moleküllere kolaylıkla genişletilir. Örneğin, $C_3H_6O_2$ formülü olan bir molekülü ele alalım. Yine doymamışlık derecesinin belirlenmesinde, oksijen atomlarını ihmal edelim. Sekiz değil yalnızca altı hidrojen atomu olduğundan, doymamışlık

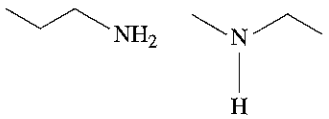
derecesinin bir olduğu sonucuna varılır. İki olası izomer, karboksilli asit ve esterdir ve bunlar aşağıda gösterilmiştir:



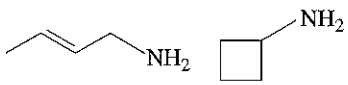
26-13 KAVRAM DEĞERLENDİRME

$C_3H_6O_2$ izomerlerinden birisinin dialdehit olması mümkün müdür?

Azot atomları da organik bileşiklerin yapılarına girerler. Doymamışlık derecesini belirlerken azot atomlarını nasıl ele alacağız? C_3H_9N molekülünü düşünelim. İki izomeri aşağıda gösterilmiştir:



Her iki molekül de doymuş yapıya sahiptir ve olması gereken en fazla sayıda hidrojen atomu içermektedirler. Molekül formülünden doymamışlık derecesini nasıl anlarız? Buradaki ana nokta, formülde bulunan her azot atomu için hidrojen atomu sayısının bir azalmasıdır. Böylece, H atomları sayısı, üç karbon atomu içeren doymuş bir molekül için olması gereken H atom sayısına eşit olan (değil 9) 8 olarak kabul edilir. C_4H_9N formüllü bir bileşik için H atomlarının sayısı tam olarak 8'dir. 4 karbon atomu içeren doymuş bir molekül, $2 \times 4 + 2 = 10$ hidrojen atomu içermelidir. Molekül, tam olarak 8 hidrojen atomu (maksimumdan iki eksik) içerdiğinden, doymamışlık derecesinin bir olduğunu anlarız. C_4H_9N için olası iki izomer aşağıda gösterilmiştir:



ÖRNEK 26-10 Bir Molekülün Doymamışlık Derecesinin Belirlenmesi ve Olası Yapıların Öngörülmesi

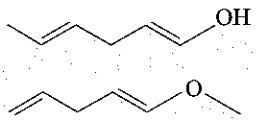
$C_6H_{10}O$ formülüne sahip bir bileşik için hangi tür yapılar olasıdır?

Analiz

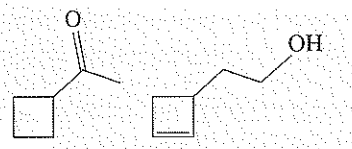
Önce, molekülün doymamışlık derecesini belirlemek gerekir ve daha sonra olası molekül yapılarının her türüne bir örnek verilir.

Çözüm

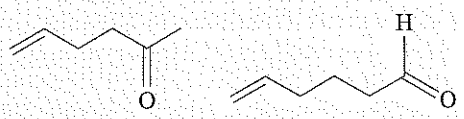
Yukarıda açıklandığı gibi, doymamışlık derecesini belirlerken oksijen atomu yok sayılabilir. Hidrojen atomlarının sayısı, en fazla $2 \times 6 + 2 = 14$ olur. Molekül formülünde yalnızca 10 hidrojen atomu vardır, böylece doymamışlık derecesinin iki olduğunu anlıyoruz. Ne tür moleküller oluşabilir? Alkol ve eter işlevsel grubu olan dienleri dikkate alarak başlayabiliriz.



Alternatif olarak, bir karbonil grubu olan halkalı bir alkan veya alkol işlevsel grubu olan halkalı bir alken olabilir. İki olası yapı aşağıda gösterilmektedir.



Diğer iki olasılık ise, alken içeren düz zincirli bir keton veya alken içeren düz zincirli bir aldehittir. Olası iki yapı şöyledir.



Değerlendirme

Bir eter (alkan zincirinde iki doymamışlık derecesi ile), bir aldehit (zincirde bir doymamışlık derecesi ile), bir keton ve bazı alkollerin birer örneğini yazdık. Bu liste tam değildir ve diğer izomerleri de bulmak gerekir.

ALIŞTIRMA A: Molekül formülü $C_5H_{11}N$ olan bir yapı için ne tür bileşikler öngörülebilir?

ALIŞTIRMA B: Molekül formülü $C_5H_{10}O_2$ olan bir yapı için ne tür bileşikler öngörülebilir?

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

İlaç sentezinde kiral moleküllerin enantiyomer olarak saf örneklerinin elde edilmesi son derece önemlidir. Bir sentez, enantiyomer karışımı verdiğinde enantiyomerler kimyasal yarılma denen bir işlemle birbirinden ayrılabilir. Bu yöntemle ilgili açıklamalar için, MasteringChemistry sitesi, Bölüm 26'da "Chemical Resolution of Enantiomers" kısmında "Focus On Feature" bakınız.

Özet

26-1 Organik Bileşikler ve Yapıları: Giriş—Organik kimyanın konusu karbon bileşikleridir. Bu bileşiklerin en basitleri yalnızca karbon ve hidrojen atomları içeren **hidrokarbonlardır.** Hidrokarbonlarda C atomları birbirine zincirler, dallanmış zincirler ve halkalar şeklinde bağlanabilirler. **Doymuş hidrokarbonlarda,** tüm kimyasal bağlar tekli bağlardır. Yapısal iskeletleri farklı olan izomerler, **yapı izomerleridir.** Bir hidrokarbon zincirine dal olarak bağlanan alkan sübstitüentlere **alkil grupları** denir (Çizelge 26.1). Alkan zincirindeki karbon atomları, kendilerine bağlanmış karbon atomlarının sayısına bağlı olarak **birincil, ikincil, üçüncül** ya da **kuaterner** olarak sınıflandırılır. Hidrojen atomları da benzer şekilde, bağlı oldukları karbon atomunun türüne göre sınıflandırılırlar; örneğin, birincil karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarına **birincil hidrojen atomları** denir. IUPAC sisteminde adlandırma alkan adına dayanır. Bir bileşiğin tepkimelere giren kısmına **işlevsel grup** adı verilir (Çizelge 26.2). Organik bileşikler genellikle işlevsel gruplarına göre sınıflandırılır. Hidrokarbonların üç boyutlu gösterimi, **kesikli ve dolu kama çizgi gösterimi** kullanılarak yapılabilir. Bu gösterimde, düz çizgiler kağıt düzlemindeki bağları gösterir, dolu kama gözlemciye doğru olan bağı ve kesikli kama gözlemciden uzakta olan bağı göstermektedir.

26-2 Alkanlar—**Alkanlar** doymuş hidrokarbonlardır. Karbon atomları düz zincir ya da dallanmış zincir şeklinde olabilir. Genel formülleri C_nH_{2n+2} dir ve **alifatik** hidrokarbonlar adını alırlar. Alifatik hidrokarbonlar, **homolog seri** oluştururlar. Hidrokarbonlarda atomların farklı **konformasyonları** veya düzenlenmeleri olabilir. Alifatik hidrokarbonların çapraz ve çakışık konformasyonları vardır. Bu konformasyonları göstermek için Newman izdüşümleri kullanılır (Şekil 26-6). Alkanların çapraz ve çakışık konformasyonları arasındaki enerji farkına **burkulma enerjisi** denir. Molekül bir bağ etrafında döndürüldüğünde potansiyel enerji değişimi, potansiyel enerji diyagramı şeklinde gösterilebilir (Şekil 26-8). Belirli konformasyonların tercih edilmesi, kısmen kalabalık grupların sterik etkileşimleri nedeniyledir. Örneğin, bütanın **anti** konformasyonu **çarpık** konformasyondan daha düşük enerjilidir. Alkanların başlıca doğal kaynakları doğal gaz ve petroldür.

26-3 Sikloalkanlar—Halkalı yapılar şeklindeki hidrokarbonlara, **alisiklik** denir. 3, 4 ve 5 karbon atomu içeren sikloalkanlarda halka gerginliği vardır. Sikloheksanın yanma ısısı ile ilgili çalışmalar, sik-

loheksanda halka gerginliği olmadığını göstermiştir. İki sübstitüent içeren sikloalkanlar **cis-trans izomeri** olarak bilinen bir stereoizomeri çeşidi gösterirler. Sikloheksanlarda halka hızlı şekilde devrilir (Şekil 26-13). Sübstitüentli sikloheksanlarda, sübstitüentler ekvatoral konumlar için yarışırlar.

26-4 Organik Bileşiklerde Stereoizomeri—Dört farklı gruba bağlı olan karbon atomuna **asimetrik** karbon atomu denir. Asimetrik karbon atomuna **stereomerkez** de denir. Asimetrik karbon atomu içeren bir molekül ayna görüntüsü ile üst üste çakışamaz ve **kiraldır**. Kiral moleküller optikçe aktif olup polarize ışık düzlemini çevirirler. Ayna görüntüleri ile çakışan moleküller **akiraldır**. Stereomerkezi sp^3 melezleşmiş moleküller ***R, S* sistemi** kullanılarak adlandırılırlar. *R, S* adlandırma için kurallar, molekül belirli bir yönde görüntülendiğinde kiral C atomu üzerindeki sübstitüentlerin önceliklerinin belirlenmesini ve sübstitüentlerin azalan öncelik sırasına göre "okunmasını" gerektirir. Azalan öncelik sırası saat yönünde ise molekül *R*, saat yönünün tersine ise molekül *S* dır. *R* ve *S* konfigürasyonlu iki molekül **enantiyomerler** olarak bilinmektedir. Enantiyomer olmayan stereoizomerlere **diastereomerler** denir. *Cis* ve *trans* izomerleri diastereomerlere örnekleridir.

26-5 Alkenler ve Alkinler—Alkanlardan daha az sayıda hidrojen atomu içeren hidrokarbonlara **doymamış hidrokarbonlar** denir. Doymamışlık bir veya daha fazla karbon-karbon ikili veya üçlü bağları nedeniyle ortaya çıkar. Bir veya daha fazla ikili bağ içeren hidrokarbonlar **alkenler** ya da **olefinler**, bir veya daha fazla üçlü bağ içerenler ise **alkinlerdir**. Doymamış hidrokarbonda ikili ya da üçlü bağların yerleşimi, farklı yapı izomerlerine neden olur. Örneğin, 1-büten ve 2-bütende olduğu gibi. 2-Bütende iki uç metil grubunun düzenlenmesi *cis* ve *trans* izomerlere yol açar. Bu izomeri türüne, *cis-trans* izomerisi denir. Çok sübstitüe alkenler ***E, Z* sistemi** ile adlandırılırlar. Çift bağın her iki ucundaki büyük öncelikli sübstitüentler çift bağın aynı tarafında olduğunda moleküller *Z* gösterimi ile verilirken, bu sübstitüentler çift bağın karşı taraflarında olduğunda *E* gösterimi ile verilmektedir.

26-6 Aromatik Hidrokarbonlar—Halkalı yapıları olan pek çok doymamış hidrokarbon, **aromatik hidrokarbonlar** olarak sınıflandırılır; bunların çoğu benzen molekülü, C_6H_6, temelindedir. Benzen halkası üzerindeki sübstitüentleri adlandırmak için genellikle iki sistem kullanılır. Birincisi 1,2-diklorbenzende olduğu gibi, numaralama sistemidir. Diğerinde ise, sübstitüentlerin birbirlerine göre konumları kullanır. Komşu karbon atomu üzerindeki sübstitüentler, **orto *(o)*** olarak adlandırılır; bir karbon ile ayrılmış sübstitüentler, **meta *(m)*** konumundadır ve halka üzerindeki sübstitüentler birbirlerine zıt konumda iseler **para *(p)*** 'dır. Benzen halkasından bir hidrojen atomu uzaklaştırıldığında **fenil** grubu oluşur. **Benzil** grubu, benzen halkasına bağlı bir metil grubundan bir hidrojen atomunun uzaklaştırılmış halidir.

26-7 İşlevsel Grup İçeren Organik Bileşikler—*Alkoller ve fenoller:* Bir —OH (**hidroksil**) grubu içeren hidrokarbonlar, alifatik bileşiklerde **alkoller** ve aromatik bileşiklerde **fenoller** olarak sınıflandırılırlar. Alifatik alkoller ayrıca, hidroksil grubunun bağlı olduğu karbon atomundaki diğer sübstitüentlerin (H atomu hariç) sayısına bağlı olarak, birincil, ikincil ve üçüncül olarak da sınıflandırılmaktadır. Dioller ve polioller sırasıyla, iki veya daha fazla hidroksil grubu içeren moleküllerdir.

Eterler: Eterlerin genel formülü R-O-R dır. Eter bağları çok kararlıdır ve eterler genellikle etkin olmayan bileşiklerdir. Hem yükseltgenmeye hem de indirgenmeye dayanıklıdırlar. Eterlerin en önemli özellikleri, çözücü olarak kullanımlarıdır.

Aldehit ve ketonlar: **Karbonil grubu,** oksijen atomuna ikili bağ ile bağlanmış karbon atomu içerir. Karbonil grubuna bağlı iki sübstitüentten biri H atomu ise, bileşik bir **aldehit**, aksi halde bir **ketondur**. IUPAC sistemine göre adlandırmada, aldehitler için *–al* ve ketonlar için *–on* eki kullanılır.

Karboksilli asitler: Karboksil grubu, karbonil ve hidroksil gruplarından oluşur. Karboksilli asitlerin genel formülü RCOOH dır ve aldehitlerin yükseltgenmesi ile elde edilebilirler.

Esterler: Karboksil grubunun –OH'ı ile alkoksi grubu yer değiştirdiğinde esterler oluşur. Bir esterin genel formülü RCOOR' dır. Esterlerin çoğu suda çözünmeyen ve hoş kokuları olan renksiz sıvılardır.

Amitler: Birincil amitin genel formülü $RCONH_2$ dır. Birincil amitin N'a bağlı iki H atomu vardır ve karboksilli asidin hidroksil grubunun $–NH_2$ ile yerdeğiştirilmesi ile elde edilirler. İkincil ve üçüncül amitlerde, $–NH_2$ grubunun bir veya iki H atomu alkil veya aril grupları ile yer değiştirmiştir. Rezonans nedeniyle, amitler amonyak veya aminlerden çok daha zayıf bazlardır.

Aminler: Aminler amonyağın organik türevleridir. NH_3 deki hidrojen atomları ile yerdeğiştiren organik grupların (R) sayısına göre sınıflandırılırlar. Birincil aminde bir sübstitüent; ikincil aminde iki sübstitüent ve üçüncül aminde üç sübstitüent vardır. Aminler, zayıf bazlardır. Alifatik aminler amonyaktan daha güçlü, aromatik aminler ise daha zayıf bazlardır. Tetraalkil amonyum tuzları uygun bir anyon ile amonyum katyonunun organik türevleridir.

Heterosiklik bileşikler: Heterosiklik bileşiklerde halka atomlarından en az biri heteroatomdur (karbon değil). En yaygın heteroatomlar, N, O ve S atomudur. Heterohalkanın polarlığı nedeniyle heterosiklik bileşikler, ana bileşiklere göre suda daha fazla çözünme eğilimindedirler.

26-8 Molekül Formülünden Molekül Yapısına—Uygun bir yapının belirlenmesinde önemli faktör **doymamışlık derecesidir**. Doymamışlık derecesi moleküldeki π bağları ve halkalı yapıların toplamına eşittir. Doymamışlık derecesi, moleküldeki karbon atomları için olması gereken maksimum H atomu sayısı ile karşılaştırılarak belirlenir. Bir moleküldeki H atomlarının sayılmasında, her halojen atomu hidrojen sayısını tam olarak bir artırır; oksijen atomları ihmal edilir ve her bir azot atomu hidrojen atomu sayısını bir azaltır.

Pekiştirici Örnek

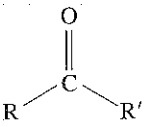
Formülü $C_6H_{12}O$ olan halkalı organik bileşik optikçe aktiftir ve Br_2 içeren çözeltinin (CCl_4 de) rengini gidermez. $Na_2Cr_2O_7$ ve H_2SO_4 karışımı ile tepkime vermez. Ancak, $NaBH_4$ ile tepkime verir. Bu fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan bileşiği belirleyiniz. Daha sonra çizgili ve dolu kama sembolleri kullanarak, iki stereoizomerin yapılarını çiziniz. Sonunda, iki stereoizomer için kabul edilebilir adları yazınız.

Analiz

Molekül başına yalnızca bir oksijen atomu vardır; bu nedenle bileşik bir alkol, eter, aldehit veya keton olmalıdır. Ayrıca, molekül başına $2 \times 6 = 14$ değil yalnızca 12 hidrojen atomu olduğu için molekülün ya bir π bağı veya bir halka içermesi gerektiğini biliyoruz. Bileşiğin halkalı yapıda olduğunu söylemiştik ve bu nedenle molekül bir π bağı değil, bir halka içermelidir. Alkoller (üçüncül alkoller hariç) ve aldehitler oldukça kolay yükseltgenirler, bu yüzden molekülün bir alkol (üçüncül alkol hariç), ya da bir aldehit olmadığını düşünürüz. Eter bağları, pek çok yükseltgen ve indirgen bileşiklerde kararlıdır ve bizim için uygun olan bileşik indirgenebildiği için bileşiğin bir eter olmadığı sonucuna varırız. Bu noktada, molekülün bir keton ya da bir karbon-karbon ikili bağı içeren bir üçüncül alkol olup olmadığına karar vermemiz gerekir. Karbon-karbon ikili bağı bulunmadığını söyleyebiliriz; çünkü bileşik alkenlerin karakteristik tepkimesi olan Br_2 ile tepkime vermez. O halde, aradığımız bileşik, bir ketondur.

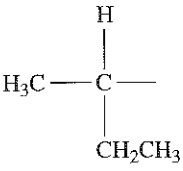
Çözüm

Bileşiğin bir keton olduğunun gerekçelerini açıkladık. Bir ketonun bağları,

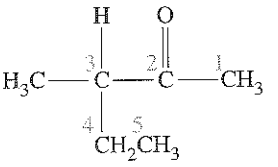


Kalan beş karbon atomu, iki alkil grubu arasında dağıtılır. Karbonil grubunun karbonu yalnızca üç gruba bağlıdır ve bu nedenle kiral olamaz. Kiral karbon, alkil gruplarından birinin bir parçasıdır. R ve R'nün her ikisinin de en az bir karbon atomu içermesi gerekir. Böylece, R veya R' gruplarından birinde karbon atomlarının maksimum sayısı dörttür.

Kiral karbon içeren alkil grubu olarak R yi seçelim. Kiral karbon atomu dört farklı gruba bağlı olmalıdır ve yine R, en fazla dört karbon atomu içermelidir. R için tek olasılık,

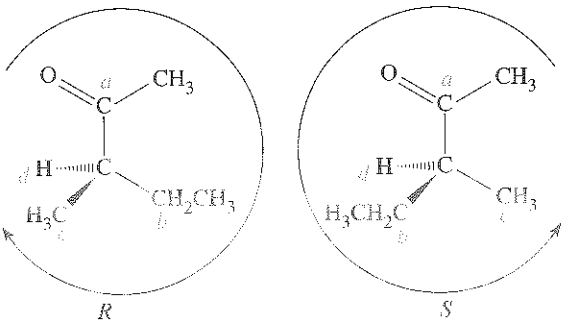


Biz altı karbon atomundan beşini (R, dört karbon atomu içerir ve karbonil grubu bir karbon içerir) belirledik. Böylece, R', bir metil grubunu göstermelidir. Molekülün iskelet yapısı



3-metil-2-pentanon

En uzun karbon zincirinde, C2'ye bağlı bir karbonil grubu ile C3'e bağlı bir metil grubu olan beş karbon atomu vardır. Molekül, 3-metil-2-pentanondur. C3 kiral olduğundan, iki enantiyomer mümkündür.



(*R*)-3-metil-2-pentanon (*S*)-3-metil-2-pentanon

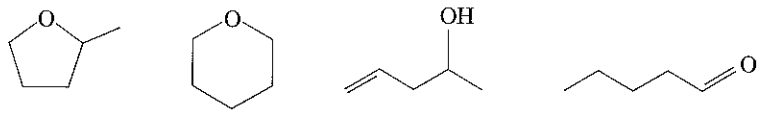
Değerlendirme

R için yalnızca bir olasılık olduğu çok net olmayabilir. Yalnız bir olasılık olduğuna kendinizi ikna etmek için $C_6H_{12}O$ formülüne sahip olan diğer ketonların yapılarını çizmeyi deneyiniz. Bileşiğin halkalı olmadığı söylenmeseydi, bileşiğin belirlenmesi mümkün olmazdı.

ALIŞTIRMA A: Formülü C_3H_8O olan bileşik A suda çözünür ve sodyum metali ile gaz kabarcıkları vererek tepkimeye girer. A bileşiğinin kromik asitle ($Na_2Cr_2O_7$ ve H_2SO_4 karışımı) tepkimesinden B bileşiği oluşur. B bileşi-

ği, Na_2CO_3(suda) içinde kolayca çözünür. Etanol ile tepkimeye girer ve meyve kokusunda C bileşiğini verir. A, B, ve C bileşiklerini belirleyiniz.

ALIŞTIRMA B: Aşağıdaki moleküllerin tümü, $C_5H_{10}O$ molekül formülüne sahiptir. Bu bileşiklerden birinin bir miktar örneğine sahip olduğunuzu düşününüz. Bu bileşiklerden hangisine sahip olduğunuzu tespit etmek için hangi testleri yapabilirsiniz?



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

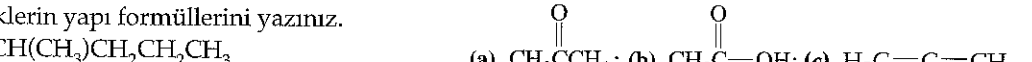
MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com adresinden, çalışma alanındaki ilave kişisel çalışma sorularına bu bağlantı ile ulaşabilirsiniz

Alıştırmalar

Organik Yapılar

1. Aşağıdaki bileşiklerin yapısal formüllerini yazınız.
   (a) $CH_3CH_2CHBrCHBrCH_3$
   (b) $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$
   (c) $(C_2H_5)_2CHCH=CHCH_2CH_3$
2. Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.
   (a) 3-izopropiloktan
   (b) 2-klor-3-metilpentan
   (c) 2-penten
   (d) dipropil eter
3. Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.
   (a) 1,3,5-trimetilbenzen
   (b) *p*-nitrofenol
   (c) 3-amino-2,5-diklorbenzoik asit (bitki büyüme hormonu)
4. Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.
   (a) $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$
   (b) $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_2CH_2Br$
   (c) $Cl_3CCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$
5. Aşağıdaki basit organik moleküllerin Lewis yapılarını yazınız. **(a)** $CH_3CHClCH_3$; **(b)** $HOCH_2CH_2OH$; **(c)** CH_3CHO.
6. Aşağıdaki basit organik moleküllerin Lewis yapılarını yazınız. **(a)** CH_3CH_2COOH ; **(b)** H_3CCN; **(c)** $CH_3CH_2NH_2$.
7. Aşağıdaki moleküllerde melezleşmiş ve melezleşmemiş atom orbitalleri ile oluşan kimyasal bağları gösteriniz.
   (a) C_4H_{10}
   (b) $H_2C=CHCl$
   (c) $CH_3C\equiv CH$
8. Aşağıdaki moleküllerde melezleşmiş ve melezleşmemiş atom orbitalleri ile oluşmuş kimyasal bağları gösteriniz.



(a) CH_3CCH_3; **(b)** $CH_3C(=O)OH$; **(c)** $H_2C=C=CH_2$

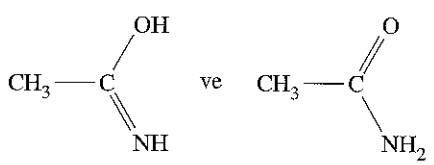
İzomerler

9. Yapı, konum ve geometrik izomerleri arasındaki farkları belirtiniz ve aşağıdaki bileşik çiftlerinin hangi izomeriye sahip olduklarını söyleyiniz.

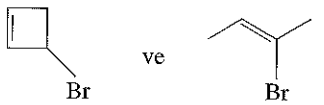
(a)

$CH_3CH_2CH_2Cl$ ve $ClCH_2CH_2CH_3$

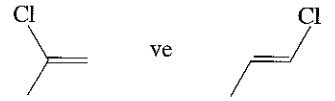
(b)



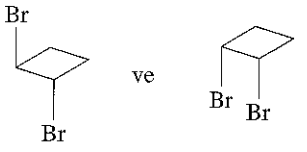
(c)



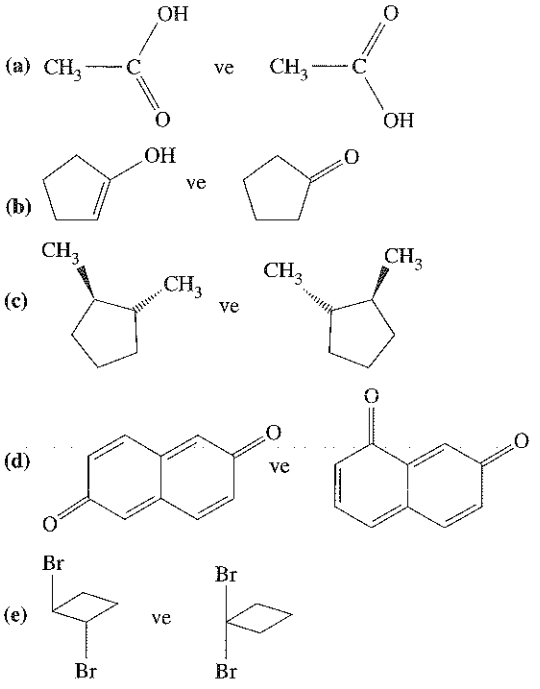
(d)



(e)



10. Aşağıdaki çiftlerin molekülleri arasında eğer varsa ilişki nedir? Bu çiftler aynı moleküller, yapı izomerleri, stereoizomerler olabilir ya da aralarında hiç bir ilişki olmayabilir.



11. C_7H_{16} nın bütün izomerlerini yazınız.

12. Aşağıda verilen bileşiklerin bütün izomerlerini yazınız ve adlandırınız? **(a)** C_6H_{14} ; **(b)** C_4H_8 ; **(c)** C_4H_6. (*İpucu:* İkili bağları, halkaları ve bunların birleşimlerini unutmayınız.)

İşlevsel Gruplar

17. Aşağıdaki bileşiklerin işlevsel gruplarını belirleyiniz (alkol, amin gibi).

(a) $CH_3CHBrCH_2CH_3$

(b) $C_6H_5CH_2CHO$

(c) $CH_3COCH_2CH_3$

(d) $C_6H_4(OH)_2$

18. Aşağıdaki bileşiklerin işlevsel gruplarını belirleyiniz (alkol, amin gibi).

(a) CH_3CH_2COOH

(b) $(CH_3)_2CHCH_2OCH_3$

(c) $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_3$

(d) CH_3COOCH_3

19. Aşağıdaki çiftlerde işlevsel grupların bazı ortak özellikleri vardır. Aralarındaki başlıca fark nedir?

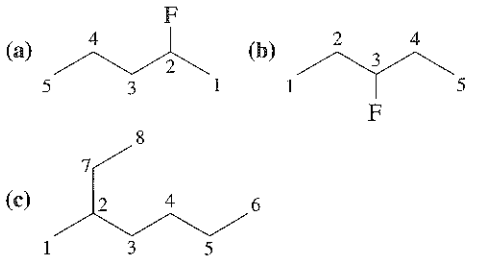
(a) karbonil ve karboksil grupları

(b) aldehit ve keton

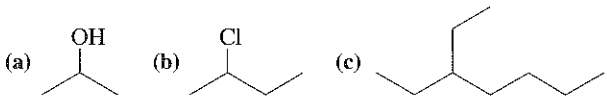
(c) asetik asit ve asetil grubu

20. Aşağıdaki bileşiklere birer örnek veriniz. **(a)** aromatik nitro bileşiği; **(b)** alifatik amin; **(c)** klorfenol; **(d)** alifatik diol; **(e)** doymamış alifatik alkol; **(f)** alisiklik keton; **(g)** halojenlenmiş alkan; **(h)** aromatik dikarboksilli asit.

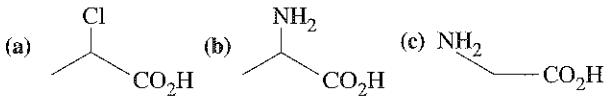
13. Aşağıdaki bileşiklerde, eğer varsa kiral karbon atomlarını belirleyiniz.



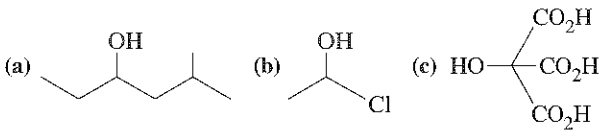
14. Aşağıdaki bileşiklerde, eğer varsa kiral karbon atomlarını belirleyiniz.



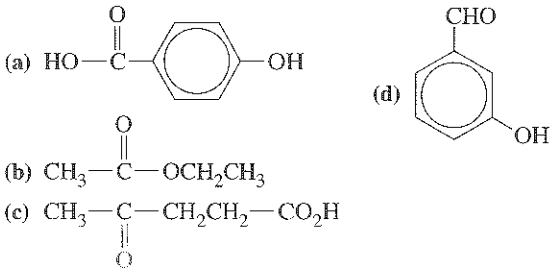
15. Aşağıdaki bileşiklerde, eğer varsa kiral karbon atomlarını belirleyiniz.



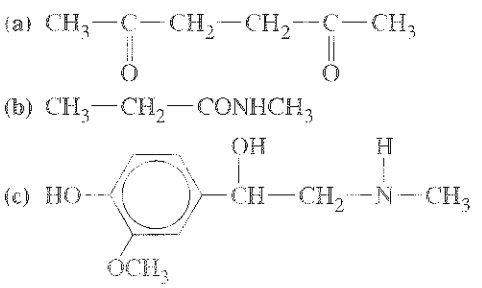
16 Aşağıdaki bileşiklerde, eğer varsa kiral karbon atomlarını belirleyiniz.

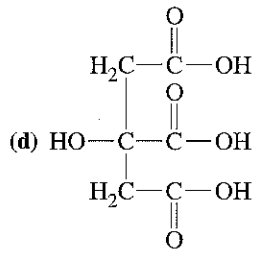


21. Aşağıdaki bileşiklerin işlevsel gruplarını belirleyiniz ve adlandırınız.



22. Aşağıdaki bileşiklerin işlevsel gruplarını belirleyiniz ve adlandırınız.

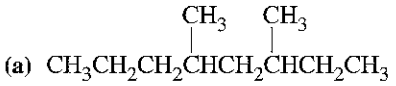


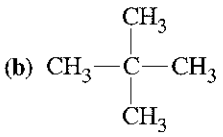
(d) 

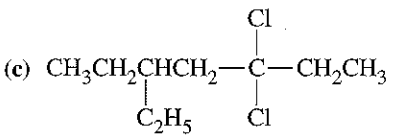
23. Bir eter olan $C_4H_{10}O$ nun izomerlerini yazınız.
24. Bir eter olan $C_5H_{12}O$ nun izomerlerini yazınız.

Adlandırma ve Formüller

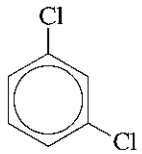
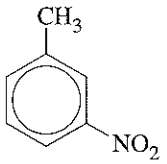
31. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız.

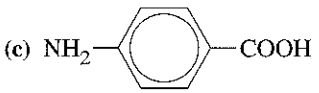
(a) 

(b) 

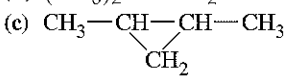
(c) 

32. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız.

(a)  (b) 

(c) 

33. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız.

(a) $CH_3CH_2C(CH_3)_3$
(b) $(CH_3)_2C{=}CH_2$
(c) 
(d) $CH_3C{\equiv}CCH(CH_3)_2$
(e) $CH_3CH(C_2H_5)CH(CH_3)CH_2CH_3$
(f) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CCH_2CH_2CH_3{=}CH_2$

34. Aşağıdaki bileşiklerin formüllerini yazınız.
(a) metilbütan
(b) sikloheksen
(c) 2-metil-3-heksin
(d) 2-butanol
(e) izopropil etil eter
(f) propanal

35. Aşağıdaki adlar bileşiğin yapısını tam olarak belirtmekte midir? Açıklayınız.
(a) penten; **(b)** bütanon; **(c)** bütil alkol;
(d) metilanilin; **(e)** metilsiklopentan;
(f) dibrombenzen

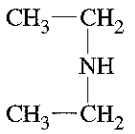
25. Molekül formülü $C_5H_{10}O_2$ olan karboksilli asidin izomerlerini yazınız.
26. Molekül formülü $C_4H_8O_2$ olan karboksilli asidin izomerlerini yazınız.
27. Molekül formülleri $C_5H_{10}O_2$ olan esterlerin izomerlerini yazınız.
28. Molekül formülleri $C_4H_8O_2$ olan esterlerin izomerlerini yazınız.
29. Birden fazla işlevsel grup içeren $C_4H_8O_2$ molekülünün halkalı olmayan izomerlerini yazınız.
30. Birden fazla işlevsel grup içeren $C_5H_{10}O_2$ molekülünün izomerlerini yazınız.

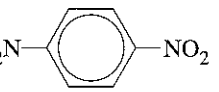
36. Aşağıdaki adların neden yanlış olduklarını belirtiniz ve doğrularını yazınız.
(a) 3-penten; **(b)** pentadien; **(c)** 1-propanon
(d) brompropan; **(e)** 2,6-diklorbenzen
(f) 2-metil-3-pentin

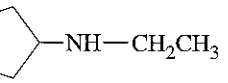
37. Aşağıdaki bileşiklerin yapısal formüllerini yazınız.
(a) 2,4,6-trinitrotoluen (TNT, bir patlayıcı)
(b) metil salisilat (pirola yağı) [*İpucu*: Salisilik asit *o*-hidroksibenzoik asittir.]
(c) 2-hidroksi-1,2,3-propantrikarboksilli asit (sitrik asit, $C_6H_8O_7$)

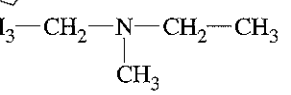
38. Aşağıdaki bileşiklerin yapısal formüllerini yazınız.
(a) *o*-*t*-bütilfenol (uçak benzini için antioksidan)
(b) 1-fenil-2-aminopropan (benzedrin, amfitamin, ateş düşürücü haplarda katkı maddesi)
(c) 2-metilheptadekan (kaplan güvesinin cinsel feromonu, bireyler arasında iletişim kurmakta kullanılırlar) [*İpucu:* "Heptadeka" 17 demektir.]

39. Aşağıdaki aminleri adlandırınız.

(a) 

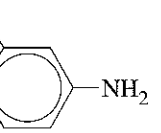
(b) 

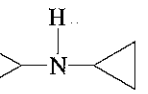
(c) 

(d) 

40. Aşağıdaki aminleri adlandırınız.

(a) $CH_3{-}CH_2{-}NH_2$

(b) 

(c) 

(d) $Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$

Alkanlar ve Sikloalkanlar

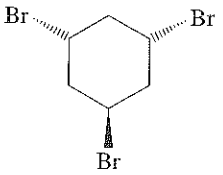
41. Aşağıdaki bileşiklerdeki karbon atomlarını metil (CH_3), birincil (1°), ikincil (2°), üçüncül (3°) ve kuaterner (4°) olarak sınıflandırınız. **(a)** metilbütan; **(b)** 2,2-dimetilpropan.

42. Aşağıdaki bileşiklerdeki karbon atomlarını metil (CH_3), birincil (1°), ikincil (2°), üçüncül (3°) ve kuaterner (4°) olarak sınıflandırınız. **(a)** 2,4-dimetilpentan; **(b)** etilsiklobütan

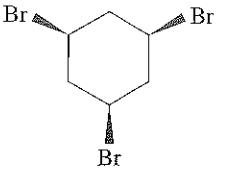
43. Pentanı C2—C3 bağı etrafında döndürürek çapraz ve çakışık konformasyonlarını Newman izdüşümü ile gösteriniz. Hangi konformasyonun enerjisi en düşüktür?

44. 2-metilpentanı C2—C3 bağı etrafında döndürerek çapraz ve çakışık konformasyonlarını Newman izdüşümü ile gösteriniz. Hangi konformasyonun enerjisi en düşüktür?

45. Aşağıdaki molekülün en kararlı konformasyonunu yazınız.



46. Aşağıdaki molekülün en kararlı konformasyonunu yazınız.



47. Aşağıdaki sübstitüe sikloheksanların olası iki koltuk konformasyonunu çiziniz. Her sübstitüenti aksiyal veya ekvatoral olarak belirtip en kararlı konformeri belirleyiniz.
(a) sikloheksanol;
(b) *trans*-3-metilsikloheksanol

48. Aşağıdaki sübstitüe sikloheksanların olası iki koltuk konformasyonlarını çiziniz. Her sübstitüenti aksiyal veya ekvatoral olarak belirtip en kararlı konformeri belirleyiniz.
(a) *cis*-1-izopropil-3-metilsikloheksan
(b) *cis*-4-*t*-bütilsikloheksanol

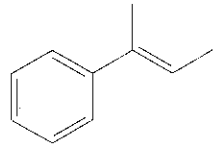
Alkenler

49. Eten ve propene 1-eten ve 1-propen demek niçin gereksizdir? Büten için de aynı şey söylenebilir mi?

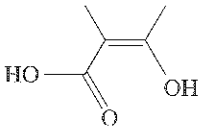
50. Alkenler (olefinler) ve halkalı alkanlar (alisiklik bileşikler) aynı C_nH_{2n} genel formülüne sahiptirler. Bu iki bileşik türü arasındaki yapısal fark nedir?

51. Aşağıdaki moleküllerin konfigürasyonlarını (*E* veya *Z*).belirleyiniz.

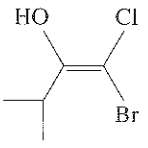
(a)



(b)

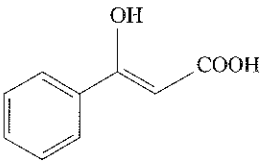


(c)

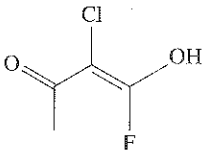


52. Aşağıdaki moleküllerin konfigürasyonlarını (*E* veya *Z*).belirleyiniz.

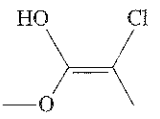
(a)



(b)



(c)



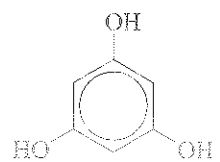
53. Aşağıdaki moleküllerin *E* ve *Z* izomerlerini çiziniz.
(a) 2-klor-2-büten; **(b)** 3-metil-2-penten

54. Aşağıdaki moleküllerin *E* ve *Z* izomerlerini çiziniz. **(a)** 3-metil-3-heksen; **(b)** 3-flor-2-metil-3-heksen

Aromatik Bileşikler

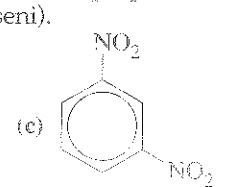
55. Aşağıdaki bileşiklerin adlarını ya da yapı formüllerini yazınız.
(a) fenilasetilen
(b) *m*-diklorbenzen

(c)



56. Aşağıdaki bileşiklerin adlarını ya da yapı formüllerini yazınız.
(a) *p*-fenilfenol
(b) 2-hidroksi-4-izopropiltoluen (timol, kekiğin kokulu bileşeni).

(c)

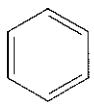


Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

75. Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.
(a) 1,5-siklooktadien (yapay reçine üretiminde bir ara madde)
(b) 3,7,11-trimetil-2,6,10-dodekatrien-1-ol (farnesol; vadi zambağının kokusu) [*İpucu:* "Dodeka" 12 demektir.]
(c) 2,6-dimetil-5-heptan-1-al (parfüm üretiminde kullanılır)

76. Çizelge 26.3 de sıralanan bütün izomerlerin yapı formüllerini yazınız ve daha sıkı istiflenmiş yapıdakilerin kaynama noktalarının daha düşük olduğunu gösteriniz.

77. Uygun yapısal formüllerini yazarak, $C_6H_{13}Cl$ ün 17 tane izomeri olduğunu gösteriniz. [*İpucu*: Örnek 26.1 den faydalanınız.]



78. **Aşağıdaki** simge benzeni ve aynı zamanda sikloheksatrieni belirtmek için kullanılır. Benzen ve sikloheksatrien aynı bileşik midir? Açıklayınız

79. Aşağıdaki redoks tepkimelerini, yarı-tepkime yöntemi ile denkleştiriniz.

(a) $C_6H_5NO_2 + Fe + H^+ \longrightarrow C_6H_5NH_3^+ + Fe^{3+} + H_2O$

(b) $C_6H_5CH_2OH + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \longrightarrow C_6H_5CO_2H + Cr^{3+} + H_2O$

(c) $CH_3CH{=}CH_2 + MnO_4^- + H_2O \longrightarrow CH_3CHOHCH_2OH + MnO_2 + OH^-$

80. 10,6 g benzaldehit, aşırı KOH(suda) varlığında 5,9 g $KMnO_4$ ile tepkimeye sokuluyor. Çözelti süzülerek MnO_2(k) den ayrılıyor ve asitlendiriliyor, 6,1 g benzoik asidin kristallendiği bulunuyor. Tepkimenin yüzde verimi nedir? (*İpucu:* İndirgenme ve yükseltgenme yarı tepkimelerinin yarı-eşitliklerini yazınız.)

81. Bir bileşiğin 0,1908 g ı yakıldığında 0,2895 g CO_2 ve 0,1192 g H_2O meydana geliyor. Aynı bileşiğin 0,1825 gramlık başka bir örneği yakıldığı zaman, % 50 KOH (suda) üzerinde, 25 °C ve 735 mmHg atmosfer basıncında 40,2 mL N_2(g) toplanıyor. % 50 KOH(suda) in bu koşullardaki buhar basıncı 9 mmHg dır. Bileşiğin 1,082 gramı 26,00 g benzen (erime noktası: 5,50 °C, K_d = 5,12 °C/m) içinde çözülürse, çözelti 3,66 °C de donuyor. Bu bileşiğin molekül formülü nedir?

82. Aşağıdaki formüllere sahip olan benzenin tüm türevlerini yazınız ve adlandırınız. **(a)** C_8H_{10}; **(b)** C_9H_{12}.

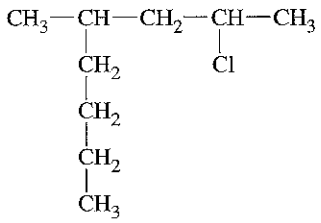
83. Hidrokarbonların monoklorlanmasında, bir hidrojen atomu bir klor atomu ile yer değiştirir. 2-Metilbütanın kaç farklı monoklor türevi olasıdır?

84. Renksiz bir organik sıvının şu bileşiklerden biri olduğu sanılmaktadır: 1-butanol, dietil eter, metil propil eter, bütiraldehit ya da propiyonik asit. Bu bileşiğin bunlardan hangisi olduğunu aşağıdaki deneylerden yararlanarak belirleyebilir misiniz? Eğer kesin bir sonuç elde edemezseniz, ek bir deney önerir misiniz? (1) Bileşiğin 2,50 gramı 100,0 g suda çözüldüğünde, çözelti –0,7 °C de donar. (2) Sıvının sulu çözeltisi mavi turnusolun rengini değiştirmez. (3) Sıvıya bazik $KMnO_4$(suda) çözeltisi eklenir ve ısıtılırsa, MnO_4^- iyonunun menekşe rengi kaybolur.

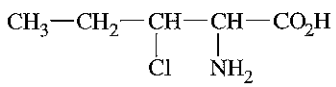
85. Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.
(a) 2,4-dimetil-1,4-pentadien
(b) 2,3-dimetilpentan
(c) 1,2,4-tiribrombenzen
(d) metil etanoat
(e) 2-bütanon

86. Aşağıdaki bileşiklerin IUPAC adlarını, varsa stereokimyasını da belirterek yazınız.

(a)

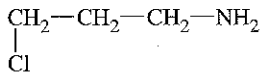


(b)

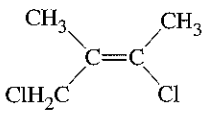


(c) $CH_3OCH_2CH_3$

(d)



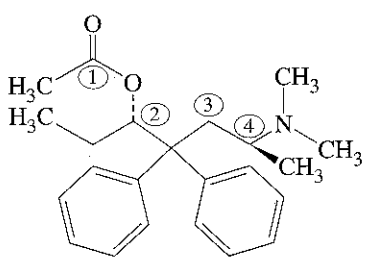
(e)



87. C_4H_7Cl ün bütün izomerlerinin yapı formüllerini, varsa geometrik veya optik izomerlerini belirterek yazınız.

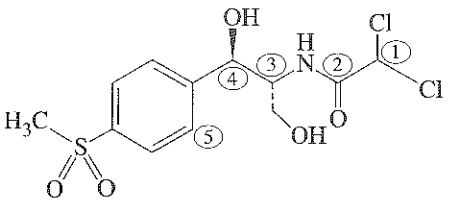
88. A bileşiği $C_5H_{12}O$ formülüne sahip olup, optik izomerlerine ayrılabilen bir alkoldür.
(a) A nın mümkün olabilen *üç* yapısını yazınız.
(b) A bileşiği CrO_3/piridin ile muamele edildiğinde, yine optikçe aktiflik gösteren B bileşiği oluşur. A ve B nın yapı formülleri nelerdir? A ve B nın enantiyomerlerini çiziniz ve adlandırınız.

89. Aşağıda gösterilen Levometadil asetat narkotik bağımlılığının tedavisinde kullanılır.



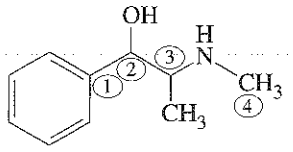
(a) Levometadil asetattaki işlevsel grupları adlandırınız. **(b)** Numaralanan karbon ve azot atomlarının melezleşme türleri nelerdir? **(c)** Eğer varsa, numaralanan karbon atomlarının hangileri kiraldir?

90. Aşağıda verilen tiyamfenikol antibakteriyel bir bileşiktir.



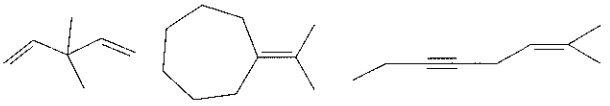
(a) Tiyamfenikolün işlevsel gruplarını adlandırınız. **(b)** Numaralanan karbon ve azot atomlarının melezleşme türleri nelerdir? **(c)** Eğer varsa, numaralanan karbon atomlarının hangileri kiraldir?

91. Aşağıda gösterilen efedrin soğuk algınlığına karşı kullanılmaktadır.



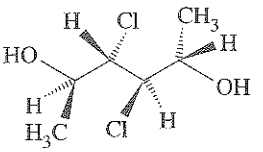
(a) Efedrinin işlevsel gruplarını adlandırınız. **(b)** Numaralanan karbon ve azot atomlarının melezleşme türleri nelerdir? **(c)** Eğer varsa, numaralanan karbon atomlarının hangileri kiraldir? **(d)** 1 g efedrinin 200 g su içerisindeki pH sı 10,8 olduğuna göre, pK_b si nedir?

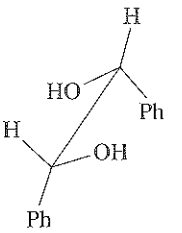
92. Aşağıdaki moleküllerin her biri için, karbon atomlarının melezleşmesini, toplam σ bağlarının sayısını ve toplam π bağlarının sayısını belirleyiniz. Ayrıca sp^3-melezleşmiş karbon atomlarından hangilerinin birincil (1°), ikincil (2°), üçüncül (3°) ya da kuaterner (4°) olduğunu gösteriniz?



(a) (b) (c)

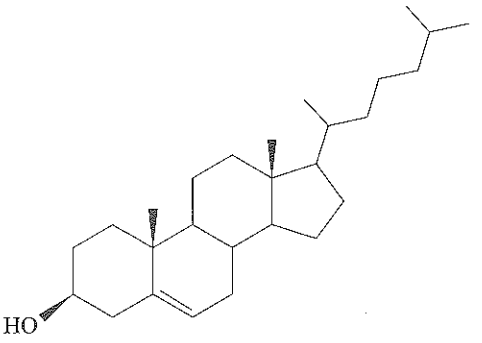
93. Aşağıdaki moleküllerin kiral karbon atomlarının konfigürasyonunu, R ve S, belirleyiniz (Ph, fenil grubunu gösterir).





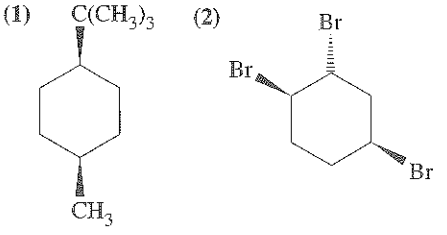
94. C_4H_6O formülüne sahip olan eterler arasından aşağıdaki durumlara uygun yapıları çiziniz:
(a) iki sp^2 ve iki sp^3 karbon atomu olan iki eterin yapısını
(b) dört sp^2 karbon atomlu eterin yapısını
(c) iki sp ve iki sp^3 karbon atomlu eterin yapısını çiziniz.

95. Kolesterolün yapı formülü aşağıda verilmiştir. Kolesterol molekülünde kaç kiral karbon atomu vardır? –OH grubuna bağlı karbon atomunun konfigürasyonu (*R* veya *S*) nedir? İkili bağın konfigürasyonu (*E* veya *Z*) nedir?



Kolesterol

96. Aşağıdaki moleküller için **(a)** iki koltuk konformasyonu çiziniz ve daha kararlı olan konformasyonu belirleyiniz, **(b)** kiral karbon atomlarının sayısını ve kiral karbon atomlarının konfigürasyonlarını (*R* veya *S*) belirleyiniz.



Özellikli Soru

97. Organik kimyacılar, bir moleküldeki işlevsel grupları belirlemek için çeşitli yöntemler kullanırlar. Bu bölümde, alkenleri, alkolleri, karboksilli asitleri vb. test etmek için basit birkaç kimyasal yöntemden bahsedilmiştir. Bu testler, hızlı ve kolaydır, ancak günümüz organik kimyası büyük oranda enstrümantal teknikler temeline dayanmaktadır. *İnfrared (IR) spektroskopisi bir* moleküldeki işlevsel grupların belirlenmesi için kullanılan enstrümantal bir tekniktir. Moleküllerin infrared ışığı soğurmaları, atomların artan genlikleri ile ileri ve geri titreşimine neden olmaktadır. Atomların elektron enerjilerinin kuantize olduğunu ve bu yüzden de moleküllerdeki atomların titreştiklerini Bölüm 8 de açıklamıştık. Her işlevsel grup belirli atom gruplarından oluştuğu için, her işlevsel grubun kendine özgü belirli infrared soğurması vardır. Bazı karakteristik infrared soğurmaları, aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir. Moleküllerin infrared soğurumu, soğurulan ışığın dalgasayı-

sı ile tanımlanır. Dalgasayısı, dalgaboyunun tersidir: Dalgasayısı $=1/\lambda = \upsilon/c$ (λ, υ *ve c'nin* tanımları Bölüm 8 de verilmiştir). Dalga sayısının SI birimi m^{-1} dir, ancak genellikle cm^{-1} birimi kullanılmaktadır. Dalga sayısı, ışık demeti boyunca her metre veya santimetredeki dalganın devir sayısını göstermektedir.

Çizelgedeki veriler, karbonil grubu (C =O) içeren moleküllerin 1680 ve 1750 cm^{-1} arasındaki dalga sayılarında ışığı soğurduklarını göstermektedir. Karbon-karbon üçlü bağı içeren (C≡C) moleküller 2100 ve 2200 cm^{-1} arasında ışığı soğururlar. Bir molekülün işlevsel gruplarını belirlemek için, molekülün *infrared spektrumu, infrared spektrofotometresi* denen bir cihaz kullanılarak elde edilir. Bir infrared spektrofotometresinin şematik diyagramı aşağıda gösterilmiştir.

İnfrared ışık kaynağından gelen ışın, belirli bir dalga boyundaki ışığı ayırmak için ayarlanabilir bir monokromatöre yönlendirilir. Işık, daha sonra bir demet yarıcıdan geçer ve iki demete ayrılır: referans demeti ve örnek demeti. Örnek demetin dalga sayısı molekülün karakteristik soğurumlarından biri ile eşleşiyorsa örnek, daha fazla enerji ile titreşerek moleküllerin oluşturduğu ışığı soğurur. Işık örnek tarafından soğurulduğundan, çıkan ışın yoğunluğu referans ışından daha azdır. Geçirgenlikteki azalma detektör tarafından tespit edilir. Örneğe gelen ışığın dalga sayısı değiştirilerek ve çıkan ışığın yüzdesi izlenerek, infrared spektrumu elde edilir (grafiklere bakınız). İnfrared spektrumu yüzde geçirgenliğe karşı dalga sayısının grafiğidir. Yüzde yüz geçirgenlik, örnek ışığın hiçbir şekilde soğurulmadığını göstermektedir. % 0 geçirgenlik ise örnek ışığın tümünün soğurulduğu anlamına gelir.

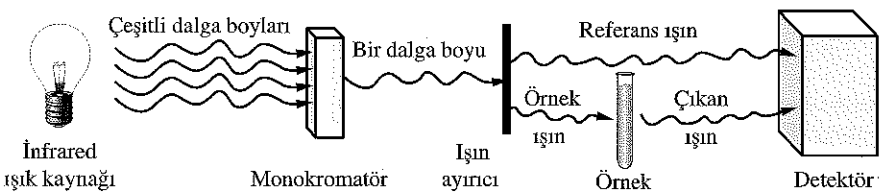
Bağ türü	Dalga sayısı cm^{-1}
Tekli bağlar	
—C—H	2850–3300
=C—H	3000–3100
≡C—H	≈3300
N—H	3300–3500
O—H	3200–3600
İkili bağlar	
C=C	1620–1680
C=N	1500–1650
C=O	1680–1750
Üçlü bağlar	
C≡C	2100–2200
C≡N	2200–2300

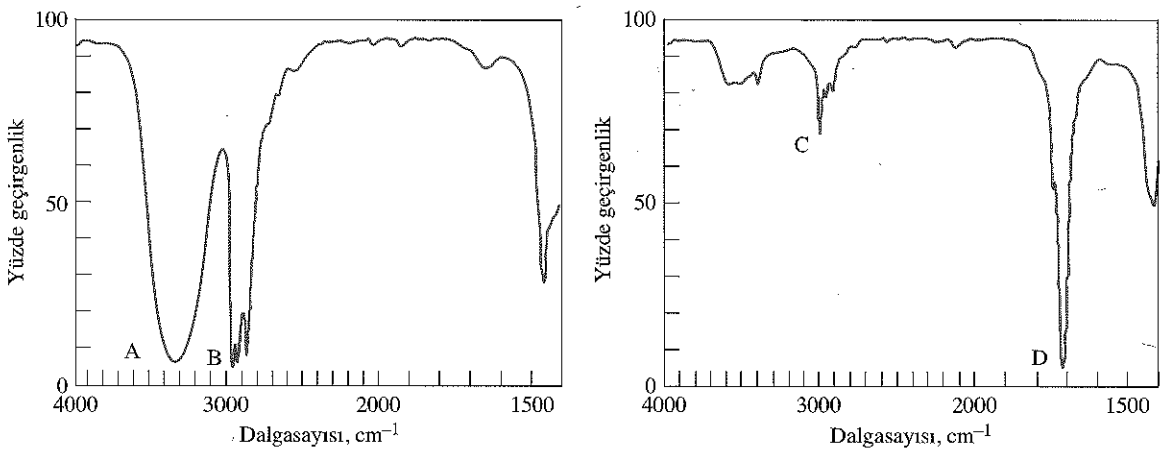
(a) Yukarıdaki çizelgede verilen infrared soğurumları 1500 ila 3600 cm^{-1} arasındadır. Bu soğurumların elektromanyetik spektrumun infrared bölgesine karşılık geldiğini doğrulamak için ilgili dalga boyu ve frekans aralıklarını hesaplayınız (Şekil 8-3 e bakınız.).

(b) Burada gösterilen iki infrared spektrumunda A, B, C ve D olarak etiketlenmiş soğurumlardan sorumlu bağları belirleyiniz. Spektrumlardan biri asetonun diğeri 1-propanolün olup her iki bileşik de renksiz sıvılardır. İki spektrumdan hangisi asetona aittir?

(c) Asetonun bir izomeri, 1645 cm^{-1} de güçlü bir IR soğurumu vermektedir ve ayrıca 2860 ile 3600 cm^{-1} arasında da güçlü bir soğurum bulunmaktadır. Bileşik, bromlu suyun rengini giderir ve sodyum metali eklendiğinde gaz kabarcıkları oluşur. Bu bileşiğin yapısı nedir?

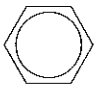
Kızılötesi spektrofotometresi





Kendi Kendini Deneme Soruları

98. Aşağıdaki terim ve simgeleri kendi sözcüklerinizle tanımlayınız.

(a) *t*–
(b) R—
(c) 
(d) karbonil grubu
(e) birincil amin

99. Terimler arasındaki önemli farkları belirtiniz. **(a)** alkan ve alken; **(b)** alifatik ve aromatik bileşik; **(c)** alkol ve fenol; **(d)** eter ve ester; **(e)** amin ve amonyak.

100. Aşağıdaki izomer çeşitlerini tanımlayınız. **(a)** yapısal; **(b)** konum; **(c)** *cis*; **(d)** orto.

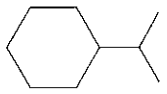
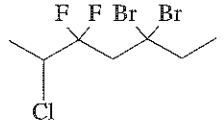
101. İzoheptan aşağıdaki formüllerden hangisi ile en iyi şekilde gösterilir **(a)** C_7H_{14}; **(b)** $CH_3(CH_2)_5CH_3$; **(c)** $(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH_3$; **(d)** $C_6H_{11}CH_3$.

102. Aşağıdaki bileşiklerinden hangisi siklobütanın karbon-hidrojen oranına sahiptir? **(a)** C_4H_{10}; **(b)** $CH_3CH{=}CHCH_3$; **(c)** $CH_3C{\equiv}CCH_3$; **(d)** C_6H_6

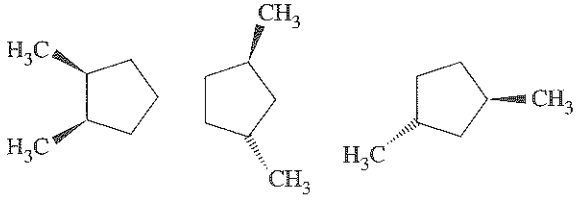
103. Hangi hidrokarbonun üç izomeri vardır? **(a)** C_3H_8; **(b)** C_4H_8; **(c)** C_4H_{10}; **(d)** C_6H_6; **(e)** C_5H_{12}.

104. Aşağıdaki bileşikleri uygun biçimde adlandırınız.

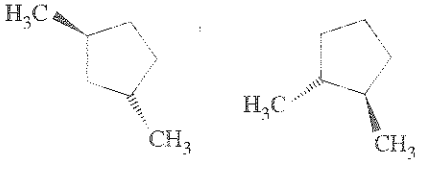
(a) $(CH_3)_2CBrCH_2CHClCH_2CH(CH_3)_2$

(b) 
(c) 

105. Aşağıdaki moleküllerin kiral karbon atomlarının konfigürasyonlarını, R veya S, belirleyiniz. Sonra, hangilerinin **(a)** özdeş iki yapı; **(b)** iki yapı izomeri; **(c)** iki diastereomer; **(d)** enantiyomer çifti olduğunu belirleyiniz.

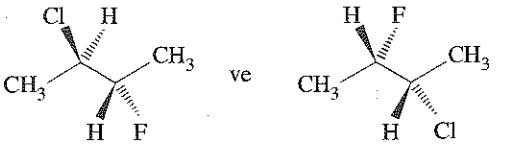


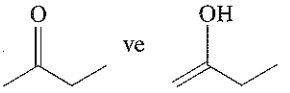
(1) (2) (3)

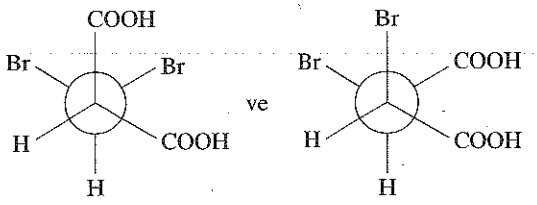


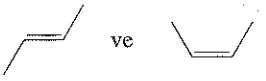
(4) (5)

106. Aşağıdaki yapı çiftlerinde yapıların farklı konformerler veya izomerler mi olduğunu gösteriniz. İzomer iseler, bunların yapısal izomerler, diastereomerler veya enantiyomerler mi olduklarını belirleyiniz.

(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

107. 2-Metilheksanın C2—C3 boyunca en düşük enerjili konformasyonunun Newman izdüşümünü çiziniz.

108. Metil etil keton elde etmek için şu bileşiklerden hangisi yükseltgenmelidir? **(a)** 2-propanol; **(b)** 1-bütanol; **(c)** 2-bütanol; **(d)** *t*-bütil alkol.

109. C_4H_8 ve C_4H_{10} hidrokarbonlarından hangisinin izomerleri daha fazladır? Seçiminizi açıklayınız.

110. Aşağıdaki bileşik çiftlerinden,

(a) hangisinin kaynama noktası daha yüksektir: C_6H_{12} ve C_6H_6?

(b) hangisi suda daha çok çözünür: C_3H_7OH ve $C_7H_{15}OH$?

(c) hangisi suda daha güçlü asittir: C_6H_5CHO ve C_6H_5COOH?

111. Aşağıdaki bileşiklerin yapılarını çiziniz.

(a) (*E*)-3-benzil-2,5-diklor-4-metil-3-heksen

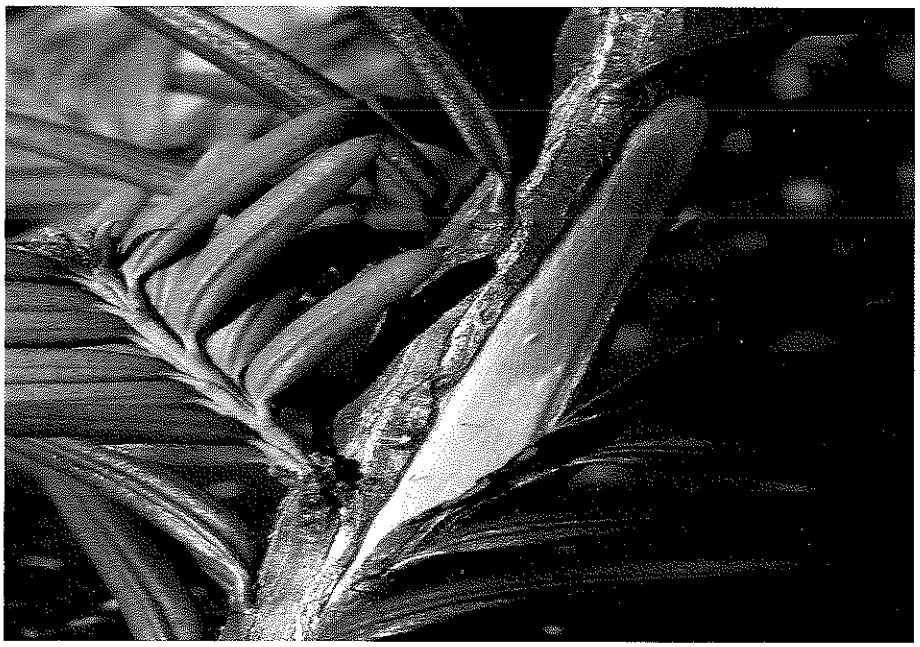
(b) 1-etenil-4-nitrobenzen

(c) *trans*-1-(4-bromfenil)-2-metilsikloheksan

27 Organik Bileşiklerin Tepkimeleri

İÇİNDEKİLER

27-1 Organik Tepkimeler: Giriş
27-2 Nükleofilik Yerdeğiştirme Tepkimelerine Giriş
27-3 Ayrılma Tepkimelerine Giriş
27-4 Alkollerin Tepkimeleri
27-5 Katılma Tepkimelerine Giriş: Alkenlerin Tepkimeleri
27-6 Elektrofilik Aromatik Yerdeğiştirme
27-7 Alkanların Tepkimeleri
27-8 Polimerler ve Polimerleşme Tepkimeleri
27-9 Organik Bileşiklerin Sentezi



British Columbia'nın ve Washington'un Pasifik kıyısındaki ormanlarda yetişen Pasifik porsuk ağacının (Taxus brevifolia) bir dalı. Pasifik porsuğun iğneleri ve tohumları zehirlidir, ancak kabuğu paklitaksel denilen bir bileşik (eskiden taksol olarak da bilinirdi) içermektedir. Paklitaksel etkin bir kemoterapi ilacıdır. Ne yazık ki, 100 yıllık Pasifik porsuk ağacından yaklaşık 3 kilogram kabuk ve ancak tek doza yeterli, yalnızca 300 mg paklitaksel elde edilmektedir. Paklitakselin yapısı 1971 yılında belirlenmiş olup, karmaşık organik bir moleküldür. 1994 yılında, iki farklı grup organik kimyacı, Florida Eyalet Üniversinden Profesör Robert A. Holton ve diğeri California (San Diego) Üniversitesi'nden Profesör Kyriacos C. Nicolau'un başında bulunduğu gruplar, birbirlerinden bağımsız olarak basit başlangıç maddelerinden paklitaksel sentezlemişlerdir.

Bölüm 26 da daha çok organik bileşiklerin yapılarını inceledik ve organik bileşiklerin alkanlar, haloalkanlar, alkoller, alkenler, vb. alt gruplara ayrılabileceğini öğrendik. Bu bölümde, bu bileşiklerden bazılarının önemli tepkimeleri ve bu tepkimelerin nasıl oluştuğunu açıklayan mekanizmaları ele alacağız. Milyonlarca organik bileşiğin bilindiği ve bunları içeren sayısız tepkimenin mümkün olduğu göz önüne alındığında, organik bileşiklerin tepkimelerinin nispeten az sayıdaki tepkime mekanizması ile açıklanabilmesi şaşırtıcıdır. Bu bölümde, bu mekanizmaların bazılarını inceleyeceğiz.

Tek bir bölümde organik tepkimeleri ve mekanizmalarını tam olarak incelememiz mümkün değildir. Dolayısıyla, sadece tepkimeleri anlamanıza yarayacak değil, aynı zamanda daha ileri organik kimya derslerinde de sizlere yardımcı olacak temel kavramlar üzerinde durulacaktır. Bu bölümde, elektronca zengin bölgelerin elektronca fakir bölgelere doğru çekilmesiyle moleküllerin bir araya gelmesi, eski bağların kırılması ve yeni bağların oluşması şeklinde belirteceğimiz kimyasal tepkimeleri molekül düzeyinde

inceleyeceğiz. Bir önceki bölümde moleküllerin yapıları ile ilgili öğrendiğimiz kavramlar, organik bileşiklerin tepkimelerine ait bazı önemli hususları anlamanıza yardımcı olacaktır.

Bu bölüme, organik tepkimelerin farklı türlerini kısaca inceleyerek başlayalım ve daha sonra bu tepkime türlerini, tepkimeye giren bileşiklerin asidik veya bazik karakterleri, tepkenlerin, ürünlerin ve tepkime ara ürünlerinin göreceli kararlılıkları ve ilgili moleküllerin yapılarına göre inceleyelim. Bu bölümdeki tepkimeleri daha önceki bölümlerde ele aldığımız kavramlar temelinde inceleyeceğiz; ancak farklı şekillerde uygulayacağız. Ayrıca, işlevse grupları ve organik tepkimelerde oynadıkları rolü vurgulamak için bu bölümde çizgisel gösterimi kullanacağız.

27-1 Organik Tepkimeler: Giriş

Organik bileşikler yerdeğiştirme, katılma, ayrılma ve çevrilme tepkimeleri gibi çeşitli tepkimeler verirler. **Yerdeğiştirme tepkimesinde**, moleküldeki bir atom, bir iyon veya bir grup başka bir atom, bir iyon veya bir grup ile yerdeğiştirilir. Yerdeğiştirme tepkimelerine bazı örnekler aşağıda verilmiştir:

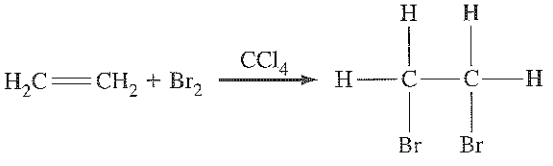
$$CH_3Cl + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3OH + NaCl$$

$$(CH_3)_3CBr + H_2O \xrightarrow[\Delta]{(CH_3)_2CO} (CH_3)_3COH + HBr$$

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

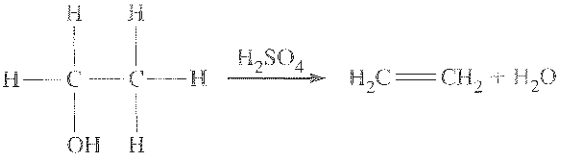
Eşitliklerde, tepkimede kullanılan çözücü okun üzerine yazılır. Birinci tepkimede CH_3Cl molekülündeki Cl atomu -OH grubu ile yerdeğiştirir. İkinci tepkimede $(CH_3)_3CBr$ molekülündeki Br atomu, -OH grubu ile ve üçüncü tepkimede, C_6H_6 molekülünün H atomu $-NO_2$ grubu ile yerdeğiştirir. Her tepkime bir yerdeğiştirme tepkimesi olmakla birlikte, tepkimeler farklı mekanizma izlerler.

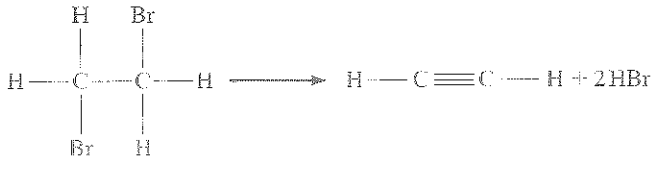
Katılma tepkimesinde, bir molekül başka bir molekülün ikili ya da üçlü bağına katılır. Aşağıda iki örnek verilmiştir:



$$HC{\equiv}CH + HBr \longrightarrow H_2C{=}CHBr$$

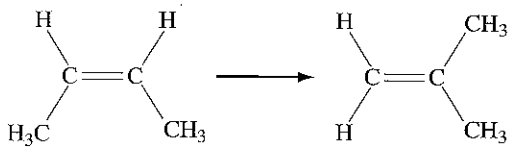
Ayrılma tepkimesinde, komşu karbon atomlarına bağlı atomlar veya gruplar, küçük bir molekül olarak ayrılırlar. Genel olarak, aşağıdaki örneklerde gösterildiği gibi, iki komşu atom arasındaki bağ derecesi, ayrılmaya bağlı olarak artmaktadır:

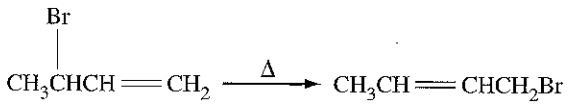




Yukarıdaki ilk tepkime, alkenlerin alkollerden (ROH) elde edilebileceğini göstermektedir. İkinci tepkime, çift ayrılma tepkimelerinin bir örneğidir ve iki mol HBr ayrılarak bir alkin verir.

Organik bir bileşik, **çevrilme** (ya da izomerleşme tepkimesi) verdiğinde molekülün karbon iskeleti yeniden düzenlenir.

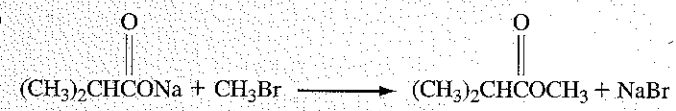




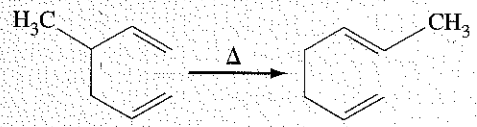
ÖRNEK 27-1 Organik Tepkime Türlerinin Belirlenmesi

Aşağıdaki tepkimeleri yerdeğiştirme, katılma, ayrılma ya da çevrilme tepkimesi olarak sınıflandırınız. (Aşağıdaki denklemlerde H^+ ve Pb katalizördür.)

(a)



(b)



(c) $2\,CH_3OH \xrightarrow[\Delta]{H^+} CH_3OCH_3 + H_2O$

(d) sikloheksanol $\xrightarrow[\Delta]{H^+}$ sikloheksen + su

(e) 2-bütin + $2\,H_2 \xrightarrow{Pb}$ bütan

Analiz

Yerdeğiştirme tepkimesinde, bir atom veya atom grubu başka bir atom veya atom grubu ile yerdeğiştirir. Katılma tepkimesinde atomlar, ikili ya da üçlü bağa katılarak, iki atom arasındaki bağ derecesinde azalmaya neden olurlar. Ayrılma tepkimesinde, komşu atomlara bağlı atomlar veya atom grupları, iki atom arasında bağ derecesinde artmaya neden olarak ayrılırlar. Genel olarak, çevrilme tepkimesinde yapı ya da stereokimyasal konfigürasyonda değişiklik meydana gelir.

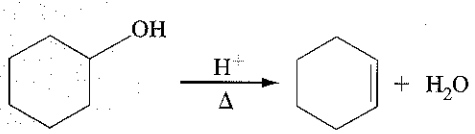
Çözüm

(a) CH_3Br bileşiğindeki Br atomu $(CH_3)_2CHCOO$ grubu ile yerdeğiştirir, dolayısıyla tepkime, yerdeğiştirme tepkimesidir.

(b) Tepkime, yalnızca iskelet yapısında bir değişiklik içermektedir ve bu nedenle tepkime, çevrilme tepkimesidir.

(c) Tepkimeyi $CH_3OH + CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$ olarak yazdığımızda, bir moleküldeki —OH grubunun $-CH_3O$ grubu ile yerdeğiştirdiğini görürüz. Tepkime, yerdeğiştirme tepkimesidir.

(d) Burada, bileşiklerin isimlerini yapısal formüllere dönüştürmek gerekmektedir.



Tepkime sikloheksanoldeki komşu karbon atomlarından -OH ve -H uzaklaştırılmasını içermektedir. Böylece, tepkime bir ayrılma tepkimesidir.

(e) Bu tepkimede, bir alkin bir alkana dönüşmektedir. Bağ derecesinde bir azalma olduğu için, tepkimenin üçlü bağa H atomlarının katılmasını içeren bir katılma tepkimesi olduğunu anlarız. Bu öngörümüzü, tepkimeyi yapısal formüllere göre yazarak doğrularız.

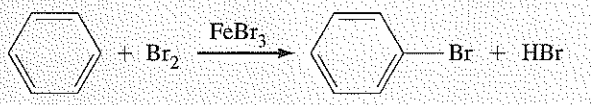
$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

Değerlendirme

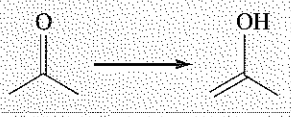
Tepkimenin türünü doğru olarak belirlemek için ilgili tüm moleküllerin yapısal formüllerini yazmak yararlı olur.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki tepkimeleri yerdeğiştirme, katılma, ayrılma ya da çevrilme tepkimesi olarak sınıflandırınız.

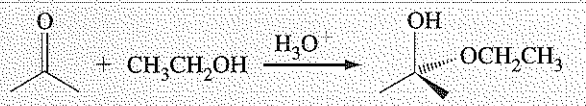
(a)



(b)



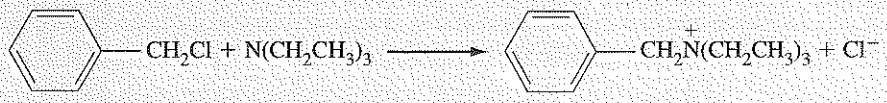
(c)



ALIŞTIRMA B: Aşağıdaki tepkimeleri yerdeğiştirme, katılma, ayrılma ve çevrilme tepkimesi olarak sınıflandırınız

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br + (CH_3)_3O^-K^+ \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + KBr + (CH_3)_3OH$

(b)



(c) $CH_3CH_2C{\equiv}C^-Na^+ + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3 + NaBr$

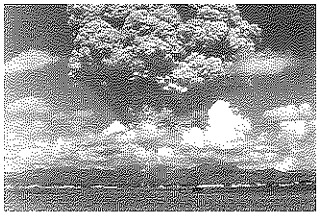
27-2 Nükleofilik Yerdeğiştirme Tepkimelerine Giriş

Bu bölümde, işlevsel grubun sp^3 melezleşmiş karbon atomuna bağlı olduğu bileşiklerin yerdeğiştirme tepkimelerinin temel özellikleri incelenecektir. Haloalkanların yerdeğiştirme tepkimeleri öncelikle ele alınacaktır. Bir haloalkanın halojene bağlı karbon atomu sp^3 melezleşmesi yapmıştır. Bu bölümde öğrenilen kavramlar uygun değişiklikler yapılarak diğer bileşiklerin yerdeğiştirme tepkimelerini anlamak için de kullanılabilir.

sp^3 melezleşmesi yapmış karbon atomunun yerdeğiştirme tepkimesine örnek olarak, klormetandaki Cl atomunun bir hidroksit grubu ile yerdeğiştirerek metanolü oluşturması gösterilebilir:

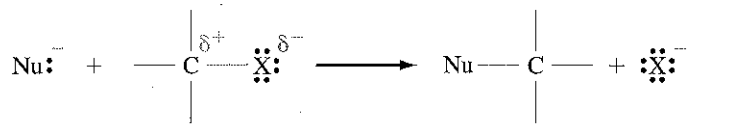
$$CH_3Cl + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Cl^- \qquad (27.1)$$

Bu çeşit bir kimyasal tepkimeye **nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi** denir. Çünkü hidroksit iyonu bir **nükleofildir**. Nükleofil, bir molekülde pozitif yüklü merkezleri arayan bir tepkendir. **Nükleofil** elektronca zengindir ve başka bir moleküle elektron çifti verir. Bölüm 11 de tartıştığımız gibi, CH_3Cl deki C atomu elektron yoksunu olarak kabul edilir, çünkü Cl atomu, C atomunun elektron yoğunluğunu çeker; C atomu biraz daha pozitif yüklü bir bölge olduğundan, **elektrofil** (elektron çekici) olarak adlandırılır. **Tepken** olarak da bilinen elektrofil, nükleofil tarafından saldırıya uğrayan ve elektron çiftini kabul eden gruptur. Elektrofiller elektron eksikliği olan atomlardır. Yukarıdaki yerdeğiştirme tepkimesinde (27.1), hidroksit iyonu, biraz pozitif yük taşıyan C atomuna hücum ederek, klor iyonunu çıkarır. Ayrılan klor iyonuna ise ayrılan grup adı verilir.



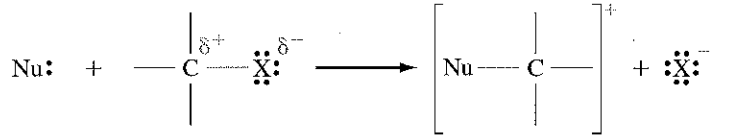
▲ Volkanik patlamalarda önemli miktarda klormetan, CH_3Cl açığa çıkar.

Nükleofiller genellikle Nu kısaltmasıyla gösterilirler. Nükleofiller negatif yüklü veya nötür olabilirler. Fakat her nükleofil en azından bir ortaklanmamış elektron çifti içerir. Nükleofiller gerçekte Lewis bazlarıdır. Bir alkil halojenürün nükleofilik yerdeğiştirmesi aşağıdaki iki genel eşitlikten biriyle gösterilebilir:



(27.2a)

Nükleofil — Elektrofil (tepken) — Ayrılan grup



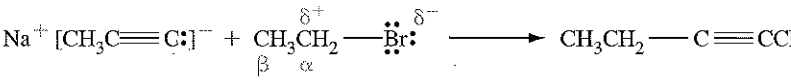
(27.2b)

Nükleofil — Elektrofil (tepken)

Bir nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesinde, karbon ve ayrılan grup arasındaki bağ (mavi ile gösterilen) kırılır ve nükleofilden gelen bir elektron çifti kullanılarak yeni bir bağ (kırmızı ile gösterilen) oluşur. Kırılan bağın elektron çifti ayrılan grubun elektron çifti olur. www.masteringchemistry.com sitesi Bölüm 27A da asit-baz kimyası ile ilgili tartışmalar ışığında, ayrılan grup nükleofilden daha zayıf baz ise denge yerdeğiştirme ürününün oluşumu yönündedir.

Daha sonra göreceğimiz gibi, haloalkanların nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri iki mekanizma ile meydana gelir. Mekanizmaları incelemeden önce, nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleriyle ilgili birkaç örneği ele alalım.

Aşağıdaki tepkimede, $CH_3C{\equiv}C^-$ iyonu, bir nükleofil ve CH_3CH_2Br ise elektrofildir:



▶ Bir haloalkanda, halojen atomuna bağlı karbon atomuna alfa (α)-karbonu denir. α-karbonuna bağlı karbon atomuna ise beta (β) karbonu adı verilir. β-karbona bağlı karbona da gama (γ) karbonu denir ve bu şekilde devam eder. Karbon atomlarının bu şekilde işaretlenmesi tepkimeleri incelerken önemlidir.

α-Karbonu, elektron yoksunudur ($\delta+$); nükleofil tarafından saldırılan elektrofil atomudur. Hem nükleofil hem de ayrılan grup Lewis bazı olduğundan, yukarıdaki tepkimenin yazıldığı yönde oluşacağını göstermek için asit-baz kavramlarını kullanabiliriz. $CH_3C{\equiv}C^-$ iyonu, Br^-'a göre daha küçük olan C atomu üzerinde lokalize negatif yüke sahiptir. Bu yüzden, $CH_3C{\equiv}C^-$ iyonu, Br^- dan çok daha güçlü bir bazdır. Tepkimede zayıf bir baz meydana geldiği için tepkime yazıldığı yönde ilerleyecektir.

Yukarıdaki örneğin aksine, aşağıdaki yerdeğiştirme tepkimeleri yazıldığı yönde meydana gelmezler, çünkü ikisi de nükleofilden daha güçlü baz oluştururlar:

$$HO^- + H_3C{-}H \rightleftharpoons H_3C{-}OH + H^- \quad (H^-(H^-,\ OH^- \text{ dan daha güçlü bir bazdır})$$

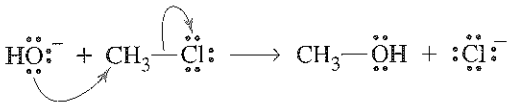
$$Br^- + CH_3CH_2{-}OH \rightleftharpoons CH_3CH_2{-}Br + OH^- \quad (OH^-,\ Br^- \text{ dan daha güçlü bir bazdır})$$

Nükleofilik Yerdeğiştirme Tepkimelerinin S_N1 ve S_N2 Mekanizmaları

1890'lı yıllarda başlayan kimyasal araştırmalar, nükleofilik yerdeğiştirme tepkimelerinin iki tip mekanizma izlediğini göstermiştir. Klormetan ve hidroksit iyonu arasındaki tepkime (27.2) hem nükleofil hem elektrofil (polar bağ içeren molekül) için birinci dereceden hız yasasına sahiptir. Yani,

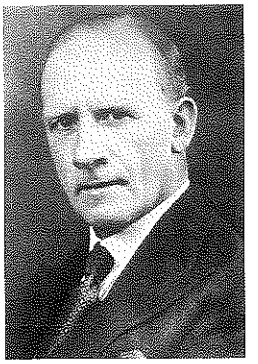
$$\text{hız} = k[OH^-][CH_3Cl]$$

Bu tepkimenin mekanizması, nükleofilik grubun elektrofilik karbon atomuna saldırdığı, iki moleküllü hız belirleyen basamağı içermektedir ve aynı anda terkeden grup ayrılmaktadır. Giren ve ayrılan gruplar aynı zamanda hareket etmekte olup, aşağıdaki şematik gösterimde olduğu gibi bu basamak *eşzamanlı basamak* olarak da bilinmektedir:



Asit-baz kavramları kimyanın en önemli kavramları arasındadır, çünkü bütün kimyasal tepkimeler (organik moleküllerle ilgili olanlar dahil) asit-baz tepkimesi şeklinde karakterize edilebilirler. Organik tepkimelerle ilgili asit-baz kavramlarıyla ilgili daha fazla açıklama, MasteringChemistry sitesi (www.masteringchemistry.com), Bölüm 27A'da *Organik Asitler ve Bazlar* kısmında verilmiştir.

MasteringCHEMISTRY



▲ Sir Robert Robinson (1886-1975) doğal ürünlerin sentezlerine yaptığı katkılardan dolayı 1947 Kimya Nobel Ödülü'ne layık görülmüştür. Ayrıca, kimyasal tepkimelerde elektron çiftlerinin hareketini göstermek için eğri ok kullanımını kimyaya kazandırdığı için de saygınlık kazanmıştır.

27-1 MERAK EDİYORSANIZ...

Baz ile nükleofil arasında ne fark vardır?

Ortaklanmamış elektron çifti taşıyan iyon ve moleküller, bir proton ya da bir elektrofilik karbon atomu ile tepkimeye girdiğinde, elektron çifti vericisi olarak davranır. Sonuçta yeni bir bağ oluşur. Bağ bir protonla olduğu zaman, elektron çifti veren grup, bir baz olarak tepkimeye girer. Bağ bir karbon atomu ile olduğunda ise elektron çifti vereren grup, bir nükleofil olarak tepkime verir. Kimyacılar, tepkimelerde bir nükleofil veya bir baz olarak hareket edecek şekilde elektron çifti verme eğilimine *bazlık* ve *nükleofillik* derler. **Bazlık,** protona elektron çifti verme eğiliminin bir ölçüsüdür. **Nükleofillik** ise, nükleofilin bir elektrofilik karbon atomuna ne kadar kolaylıkla (ne kadar hızlı) saldırdığının bir ölçüsüdür. Moleküller veya iyonların bazlıkları karşılaştırılırken denge sabiti (K_b) kullanılır ve böylece bazlık bir denge (termodinamik) özelliğidir. Moleküller veya iyonlar nükleofilliklerine göre karşılaştırıldıklarında, elektrofilik karbona saldırdıkları hızlar temel alınır. Böylece nükleofillik, bir kinetik özelliktir.

Kavramı karmaşık yapan ise, ortaklanmamış elektron çifti olan bir iyon veya bir molekülün hem nükleofil hem de baz olarak hareket edebilmesidir. Örneğin, metoksit iyonu, CH_3O^- hem güçlü bir baz, hem de iyi bir nükleofildir.



Nükleofil Elektrofil



Baz Asit

Böylece, sadece bazlığı etkileyen değil, aynı zamanda nükleofilliği etkileyen faktörleri de anlamak önemlidir. Bazlığı etkileyen faktörler, www.masteringchemistry.com sitesi Bölüm 27A da tartışılmıştır. Nükleofilliği etkileyen faktörler ise sayfa 1221 de verilmiştir.

Brommetan



Brometan



1-Metilbrometan



1,1-Dimetilbrometan



▲ ŞEKİL 27-6
Brommetan, brometan, 1-metilbrometan ve 1,1-dimetilbrometanın uzay-dolgu modelleri
Modeller, nükleofilin α-karbonuna arkadan saldırdığı noktadan görüntülenmiştir. α-Karbonuna bağlı metil gruplarının sayısı arttıkça, karbon üzerindeki kısmi pozitif yüke erişim engellenir.

karbona bağlı kalabalık sübstitüentler nükleofilin bu arkadan saldırmasını zorlaştıracak, böylece tepkime hızı yavaşlayacaktır (Şekil 27-6). Bu nedenle, S_N2 mekanizması, elektrofilik C atomuna, hidrojen atomları yerine, kalabalık gruplar bağlı olduğunda, tepkime hızında gözlenen azalma için bir açıklama sağlayabilir. Nükleofilin, kısmi pozitif yüke sahip merkezle etkileşime girmesini önleyen engellemeye *sterik engel* denir. Nükleofilin brommetana arkadan saldırısı, sterik engelin çok küçük olması nedeniyle, çok hızlıdır. Oysa 1,1-dimetilbrometan arkadan nükleofilik saldırıya neredeyse tamamen kapatılmıştır ve bu nedenle bu bileşik S_N2 ile tepkime vermez; nükleofilik yerdeğiştirme S_N1 mekanizması ile meydana gelir.

Dallanmanın yerdeğiştirme hızına etkisi nedir? Bromalkanların su ile tepkimesini incelediğimizde, çok farklı bir etkinlik sıralaması görürüz:

$$R{-}Br + H_2O \longrightarrow R{-}OH + HBr$$

S_N1 etkinliği:	CH_3Br <	CH_3CH_2Br <	$(CH_3)_2CHBr$ <	$(CH_3)_3CBr$
α karbonu:	metil	birincil	ikincil	üçüncül

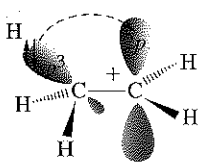
Etkinlik sıralaması, S_N2 tepkimesi için gözlemlenenin tam tersidir ve karbokatyonun kararlılık sıralamasını izler. Etkinlik, karbokatyonun kararlılığı ile ilgilidir; çünkü S_N1 tepkimesinde hız belirleyen basamak karbokatyonun oluştuğu basamaktır (Şekil 27-4). Karbokatyonların kararlılık sırası şöyledir:

$$\text{Göreceli kararlılık: } CH_3^+ < CH_3CH_2^+ < (CH_3)_2CH^+ < (CH_3)_3C^+$$

En az kararlı — En çok kararlı

Böylece, karbokatyon oluşumu lehine olan reaktifler veya tepkime koşulları tepkime hızını artıracaktır.

Karbokatyonların genel anlamda kararlı olmadıklarını vurgulamalıyız. Karbokatyonlar oldukça kısa ömürlü etkin ara ürünlerdir. $(CH_3)_3C^+$ gibi bir üçüncül karbokatyonun sudaki ömrü yaklaşık 10^{-10} s, $(CH_3)_2CH^+$ gibi bir ikincil karbokatyonun sudaki ömrü ise yaklaşık 10^{-12} s olmaktadır. Metil, birincil, ikincil ve üçüncül karbokatyonların göreceli kararlılıklarının açıklaması nedir? Alkil grupları, elektron vererek karbokatyonları kararlı hale getirirler. Ancak, alkil gruplarının karbokatyonları nasıl kararlı yaptığının açıklaması tartışma konusudur. Bir açıklama, *hiperkonjugasyon* kavramı temelindedir ve birincil karbokatyon, $CH_3CH_2^+$ için Şekil 27-7 de gösterilmiştir. Pozitif karbon, sp^2 melezleşmiştir. Pozitif yüklü karbon atomu etrafındaki atomlar üçgen düzlemseldir ve boş $2p$ orbitali melezleşme düzlemine diktir. Komşu karbon atomu sp^3 melezleşmiştir ve hidrojen atomu ile bir σ-bağı yapar. C-H bağı, Şekil 27-7 de kesikli okla gösterildiği gibi, elektron yoğunluğunu boş $2p$ orbitaline verebilir. Karbokatyonda daha fazla alkil grubu varsa, bu çeşit etkileşim daha fazla meydana gelir ve daha kararlı karbokatyon oluşur. Böylece, üçüncül karbokatyonlar ikincil karbokatyonlardan daha kararlıdır ve ikincil karbokatyonlar da birincil karbokatyonlardan daha kararlıdır. Metil karbokatyonlarda hiçbir alkil grubu bulunmadığından, metil karbokatyonlar en az kararlıdır; gerçekte asla oluşmadıkları kabul edilir.



▲ ŞEKİL 27-7
Karbokatyonun hiperkonjugasyonla kararlı olması
C-H bağından bir elektronun pozitif yüklü karbon atomunun boş $2p$ orbitaline aktarılması ile karbokatyon daha kararlı hale gelir.

Karbokatyonların alkil grupları ile kararlılıkları için başka açıklamalar da kullanılmaktadır. Ancak, bütün açıklamaların ortak bir teması vardır: karbokatyonun pozitif yüklü karbon atomu üzerindeki boş $2p$ orbitaline, komşu dolu orbitallerden bir miktar elektron sağlanır. Açıklama ne olursa olsun, alkil grupları karbokatyonun kararlı olmasına yardımcı olur; bu nedenle α-karbonuna bağlı alkil gruplarının sayısı arttıkça, hem karbokatyonun kararlılığı artar, hem de S_N1 tepkimesinin hızı artar.

ÖRNEK 27-3 S_N1 ve S_N2 Tepkimelerinin Anlaşılması ve Ürünlerin Öngörülmesi

Aşağıdaki tepkenleri gözönüne alınız. Yerdeğiştirme tepkimesinin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini öngörünüz. Eğer gerçekleşiyorsa, ürünleri tanımlayınız ve olası mekanizmayı öneriniz.

(a) $CN^- + CH_3CH_2CH_2Cl \longrightarrow$

(b) $Br^- + CH_3CH_2OH \longrightarrow$

(c) $CH_3OH + (CH_3)_3CCl$ (metanol içerisinde) $\longrightarrow$

Analiz

Bu tür bir tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğine karar vermek için, önce elektrofil, nükleofil ve ayrılan grupları belirlemek gerekir. S_N2 için etkinlik sıralamasının metil > birincil > ikincil > üçüncül olduğunu ve S_N1 için bunun tam tersi olduğunu unutmayınız.

Çözüm

(a) Burada CN^- iyonu nükleofil, klorpropan elektrofil ve Cl^- iyonu ayrılan gruptur. CN^- iyonu Cl^- iyonundan çok daha kuvvetli bir baz olduğu için, tepkimenin denge sabiti çok büyük olmalıdır. Klorpropan bir birincil haloalkandır, öyleyse olası mekanizma S_N2 ve ürün 1-siyanopropan, $CH_3CH_2CH_2CN$, olacaktır.

(b) Burada Br^- iyonu nükleofil, etanol elektrofil ve ayrılan grup OH^- iyonudur. OH^- iyonu Br^- iyonundan çok daha kuvvetli bir baz olduğu için, tepkimenin denge sabiti birden çok küçüktür. Bu durumda tepkime olması beklenmez.

(c) Burada CH_3OH molekülü nükleofil, *t*-bütil klorür elektrofil ve Cl^- iyonu ayrılan gruptur. Bu durumda, tepkimenin hangi yönde ilerleyeceğine karar vermek için CH_3OH ve Cl^- ün bağıl bazlıklarını bilmek zorundayız. Eğer metanol ve klorürün bazlıklarının yaklaşık aynı olduğunu (her ikisi de proton almak istemez) kabul edersek, bir denge kurulmasını bekleriz. Buna karşın, bu tepkimenin çok fazla metanol bulunan (metanol çözücü) ortamda gerçekleştiği bilindiğinden, metanol dengeyi ürünler yönüne kaydırır (La Châtelier ilkesi). Elektrofil bir üçüncül halo alkan olduğundan, ürün *t*-bütil metil eter, olası mekanizma S_N1 dir.

Değerlendirme

Kesim 27-3 de, bu tür tepkimelerde sadece yerdeğiştirme ürünlerinin değil, başka ürünlerin de oluşabileceğini göreceğiz.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki tepkimelerin gerçekleşip gerçekleşemeyeceğini öngörünüz ve bu tepkimelere uygun mekanizmalar öneriniz.

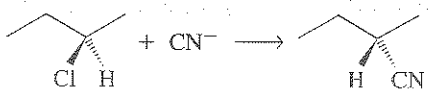
(a) $CH_3CC^- + CH_3Br \longrightarrow$

(b) $Cl^- + CH_3CH_2CN \longrightarrow$

(c) $CH_3NH_2 + (CH_3)_3CCl \longrightarrow$

ALIŞTIRMA B: Aşağıda verilen bilgilerden, tepkime mekanizmasını belirleyiniz ve kimyasal eşitliklerini yazınız.

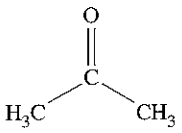
(a) Aşağıdaki tepkime aseton (propanon) içerisinde gerçekleştirilir.



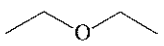
(b) Optikçe aktif bileşiğin yalnızca bir enantiyomer (ya *R* ya da *S*) içeren örneğinin *optikçe saf* olduğu bilinmektedir. 2-İyotbütanın optikçe saf bir örneği metanolde çözülmüştür. Oluşan *s*-bütil metil eter çözeltisi optikçe aktif değildir.

S_N1 ve S_N2 Tepkimelerine Çözücü Etkileri

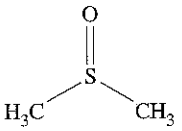
Yerdeğiştirme tepkimelerinde, nükleofil genellikle negatif yüklü iyon ya da polar bir moleküldür. Böylece, başlangıç maddelerini çözmek için, genellikle polar çözücüler kullanmak gerekir. (Bölüm 13 ten "benzer benzeri çözer" ilkesini hatırlayınız.) Ancak, çözücünün yapısı (özellikle, çözücü



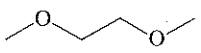
Propanon
(aseton)



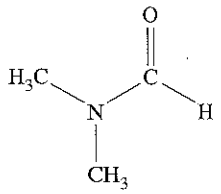
Dietileter



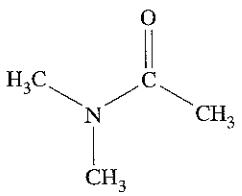
Dimetilsülfoksit
(DMSO)



Dimetoksietan
(DME)



Dimetilformamit
(DMF)

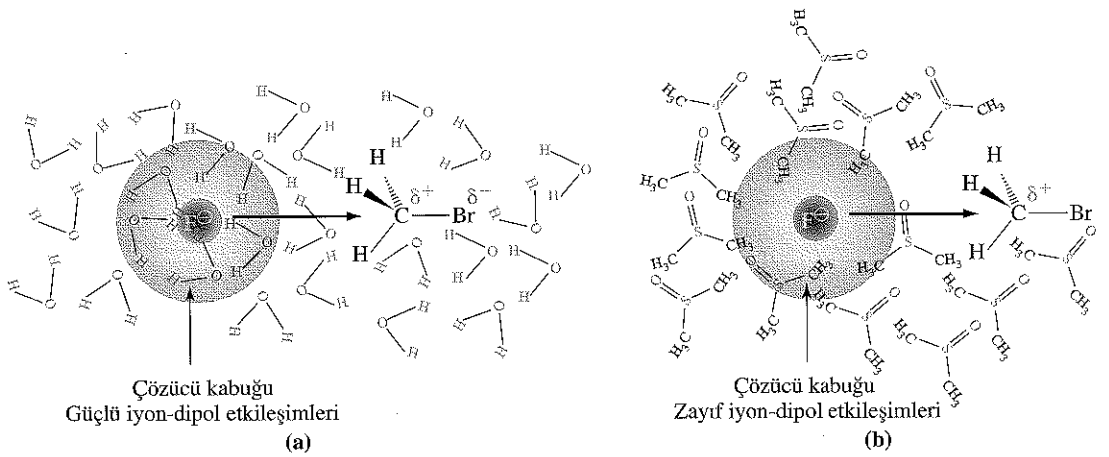


Dimetilasetamit
(DMA)

moleküllerinin nükleofil ile etkileşim şekilleri) tepkimenin S_N1 ya da S_N2 mekanizması ile gerçekleşmesinde önemli bir rol oynar. Çözücü etkilerini anlamak için, protik ve aprotik çözücüler arasındaki farkı da anlamak önemlidir. **Protik çözücüler,** moleküllerinde oksijen ve azot gibi elektronegatif atomlara bağlı hidrojen atomları bulunan çözücülerdir. Su, metanol, etanol, etanoik asit (asetik asit) ve metilamin *polar* protik çözücülere örneklerdir. (Bu moleküllerin yalnızca O ya da N bağlı H atomu yoktur, bu moleküller aynı zamanda polardır.) **Aprotik çözücüler**, moleküllerinde elektronegatif elementlere bağlı hidrojen atomları olmayan çözücülerdir. Aprotik çözücüler, çözücü moleküllerinin polar veya apolar olmasına bağlı olarak, polar veya apolar olabilirler. Polar aprotik çözücülere örnekler, sayfanın kenarında gösterilmiştir. Diğer bir örnek heksametilfosfortriamit'tir (HMPT), $[(CH_3)_2N]_3P{=}O$. Polar olmayan aprotik çözücülere örnekler ise, heksan ve benzendir.

Ne tür çözücülerde S_N1 mekanizması tercih edilir? S_N1 tepkimesinde hız belirleyen basamak karbokatyon ve anyon oluşumudur. Çözücü bu adımda oluşan iyonları kararlı yapamazsa, tepkime gerçekleşemez. Su ve metanol gibi oldukça polar protik çözücüler bu tepkimeleri hızlandırırlar, çünkü böyle çözücülerin molekülleri hem karbokatyonu, hem de anyonu kararlı kılarlar. Bu, bir tuz suda çözündüğü zaman su moleküllerinin tuz iyonlarını kararlı kılması gibidir (Şekil 13-6 ya bakınız.). Polar protik çözücü molekülleri, oksijen veya azot atomu tarafından verilen ortaklanmamış elektron çiftleri yardımıyla karbokatyonları, hidrojen bağları yardımıyla da anyonları kararlı kılarlar.

Ne tür çözücüler, S_N2 tepkimelerini hızlandırırlar? Polar aprotik çözücüler, S_N2 tepkimeleri için çok uygundur. Tepkime mekanizması, nükleofilin elektrofile saldırdığı uyumlu bir tepkimedir. Çözücü molekülleri, nükleofil ile hidrojen bağları oluştururlarsa, nükleofilin etkinliği azalır. Çözücü molekülleri, nükleofil ile hidrojen bağları yaptıklarında, her bir nükleofil, çözücü molekülleri ile sarılır. Böylece, çözücü molekülleri nükleofil ve elektrofilin tepkimesini engeller (Şekil 27-8). Hidrojen bağlarının oluşumu, ancak aprotik çözücüler kullanılarak engellenir ve böylece aprotik çözücüler S_N2 tepkimelerini hızlandırırlar.



▲ ŞEKİL 27-8

Nükleofil-çözücü etkileşimleri ve nükleofillik üzerine etkileri

(a) İyon-dipol etkileşimleri güçlü olduğunda, nükleofillik azalır. Nükleofil çözücü molekülleri tarafından güçlü bir şekilde sarılır ve elektrofilik karbona saldırısı engellenir. **(b)** İyon-dipol etkileşimleri zayıf olduğunda, nükleofil çözücü molekülleri tarafından güçlü bir şekilde sarılmaz ve daha az engellenir.

27-1 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki çözücüleri protik ve aprotik diye sınıflandırınız. Asetonitril, CH_3CN; amonyak, NH_3; trimetilamin, $(CH_3)_3N$; formamit, $HCONH_2$; aseton, CH_3COCH_3.

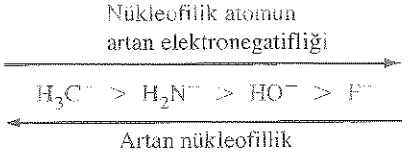
Nükleofilliği Etkileyen Faktörler

Nükleofillik, bir nükleofilin ayrılan grup taşıyan bir elektrofilik karbon atomuna ne kadar kolay (ne kadar hızlı) saldırdığının bir ölçüsüdür. İyi bir nükleofil nasıl olmalıdır? Nükleofil ve bazın her ikisi de elektrofile bir elektron çifti verdiği için nükleofillik ve bazlık arasında basit bir ilişki olduğu düşünülür. Bölüm 27-1 de *Merak Ediyorsanız...* kısmında açıklandığı gibi, aralarında basit bir ilişki yoktur ve nükleofillik ve bazlık temelde farklı özelliklerdir. Nükleofillik (tepkime hızı ile ilgili) kinetik bir özelliktir, bazlık ise termodinamik özelliktir (bazın termodinamik kararlılığı ile ilgilidir). Birçok kitapta bazlık eğilimleri ile nükleofillik eğilimleri arasında ilişki kurulur. Aralarında böyle bir ilişkinin olduğu doğrudur, ancak bu ilişkinin altında yatan nedenleri anlamadan, böyle bir ilişki kurmak pek anlamlı değildir. Böyle bir ilişkinin nedeni, nükleofillik eğilimlerinin açıklanmasının, kısmen de olsa, bazlık eğilimlerinin açıklanması için kullanılan faktörlere dayanmasıdır. Örneğin, nükleofillik ve bazlığın her ikisi de elektronegatiflik, boyut ve ortaklanmamış elektron çifti taşıyan atomun melezleşmesi; yük delokalizasyonu ve elektron çeken ya da elektron veren grupların etkilerine bağlıdır. Ancak nükleofillik eğilimleri, nükleofil ve çözücü molekülleri arasındaki etkileşimler, sterik etkiler ve elektrofilin yapısı gibi diğer faktörlere de bağlıdır. Bu nedenle, nükleofillik eğilimleri her zaman bazlık eğilimlerini izlemez.

Nükleofillik eğilimlerini anlamak için kullanabileceğimiz bazı kuralları inceleyelim. Bu kuralları uygularken, temel noktamız elektrofil ile bağ yapmakta kullanılan ortaklanmamış elektron çiftine sahip nükleofilik atomdur. Bu ilkeler üzerinde çalıştıkça daha önce verilen açıklamalarla benzerlikler göreceğiz (www.masteringchemistry.com sitesi, Bölüm 27A.), ama farklılıklara da dikkat etmemiz gerekir.

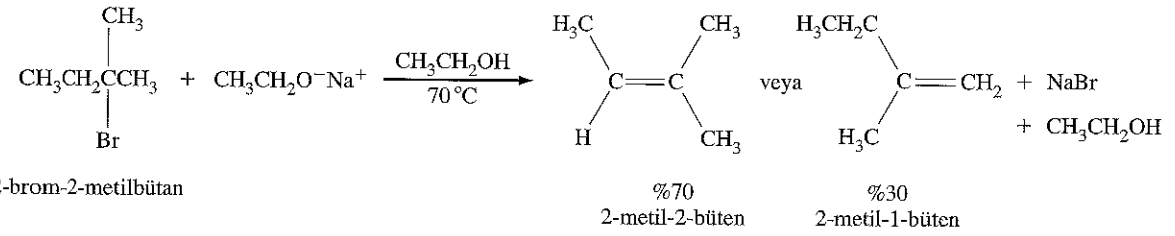
1. Her şeyin eşit olması durumunda, negatif yüklü bir nükleofil yüksüz bir nükleofilden çok daha hızlı tepkime verir. Örneğin, HO^-, H_2O dan daha güçlü bir nükleofil ve CH_3O^-, CH_3OH'dan daha kuvvetli bir nükleofildir. Negatif yüklü bir atom, elektrofilik merkeze, kısmı negatif yüklü veya hiç yükü olmayan bir atomdan daha güçlü çekilir.

2. *Periyodik çizelgenin aynı periyodundaki* nükleofilik atomların moleküllerinin ya da iyonlarının karşılaştırılmasında, atomun elektronegetifliği önemli bir faktördür. Çünkü elektrofilik atomun bağ yapmak için elektron çifti verme eğilimini etkilemektedir. Aşağıdaki nükleofilik anyonların atomları ikinci periyottadır.



F^-, H_3C^- kadar iyi bir nükleofil değildir, çünkü F, C dan daha elektronegatiftir ve böylece F^- nin ortaklanmamış elektron çifti bağ yapmaya H_3C^- den daha az yatkındır.

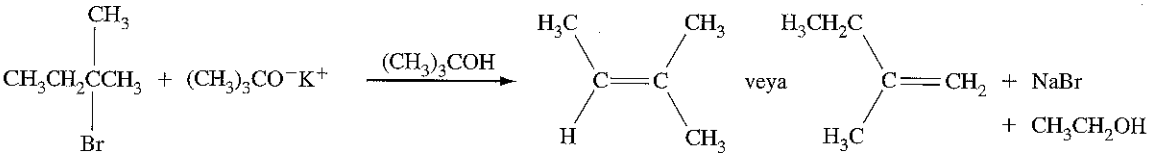
Bazen yük delokalizasyonu, ve elektron çeken ya da elektron veren grupların varlığı gibi diğer faktörlerin etkilerini tahmin etmek de mümkündür. Örneğin, aşağıda azalan nükleofillik sırasına göre



2-brom-2-metilbütan

%70
2-metil-2-büten

%30
2-metil-1-büten



2-brom-2-metilbütan

%27
2-metil-2-büten

%73
2-metil-1-büten

Bir E2 tepkimesinde, β karbon üzerindeki H atomu, ayrılan gruba "anti" olmalıdır. Bu koşul, 2° haloalkandan oluşan ayrılma ürünlerini sınırlamış olur. Ayrılma tepkimeleriyle ilgili daha ayrıntılı tartışma ve çalışılmış örnekler için, MasteringChemistry sitesi (www.masteringchemistry.com), Bölüm 27B de *E2 Mekanizmasının Ayrıntılı İncelenmesi* konusuna bakınız.

MasteringCHEMISTRY

Yerdeğiştirme ve Ayrılma Tepkimeleri: Özet

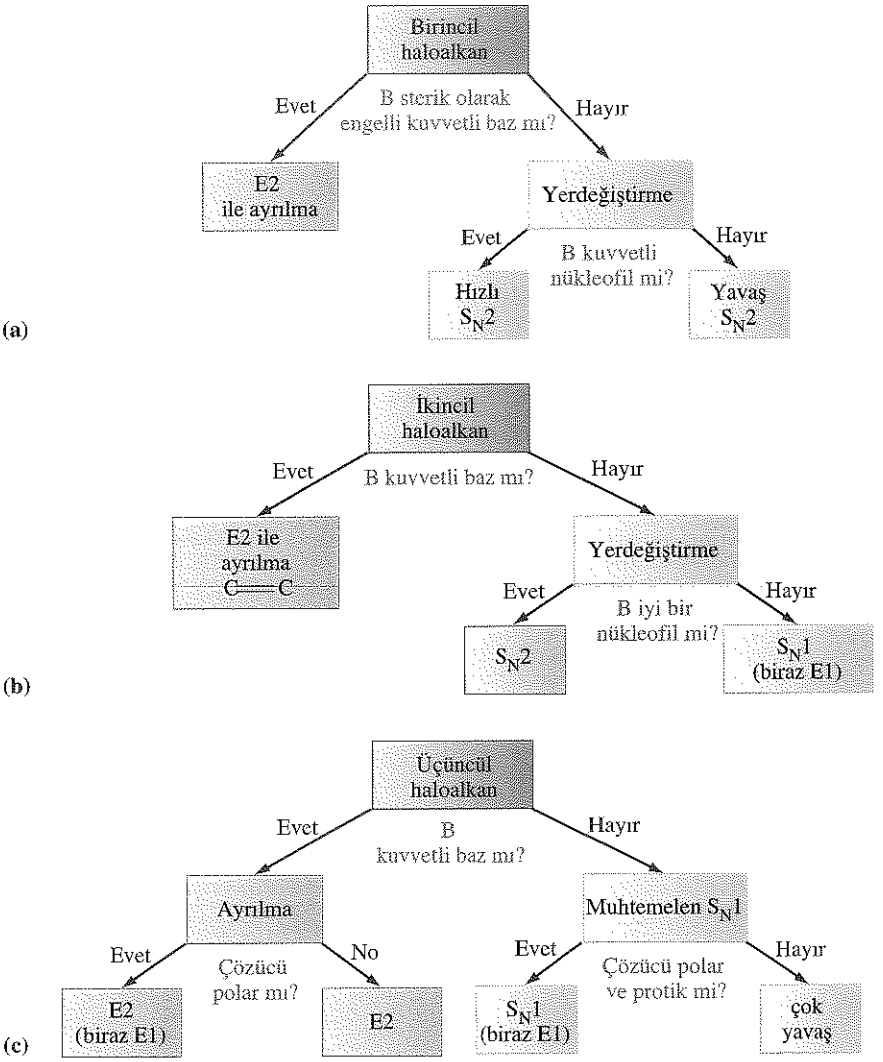
Haloalkanların S_N2, S_N1, E2 ve E1tepkimeleri verdiğini gördük. Gerçekte, tüm bu tepkimeler birbirleri ile yarışırlar ve çeşitli ürünler verirler. Bir tepkimenin S_N2, S_N1, E2 ya da E1 mekanizmasını izlediğini belirlemek için birçok faktör göz önüne alınmalıdır. Elektron çifti vericinin yapısı nedir? İyi bir nükleofil midir? Güçlü bir baz mıdır? Sterik engelli midir? Elektrofilin yapısı nedir? Sterik engelli midir? Çözücü hakkında ne biliyorsunuz? Karbokatyon oluşumunu (tepkimeleri) hızlandırır mı? Elektron çifti vericinin nükleofilliğinde artmaya ya da azalmaya neden olur mu?

Tüm bu faktörler göz önüne alırsak, tepkimenin sonucunu ve ilgili mekanizmayı doğru olarak öngörebilir miyiz? Bu sorunun yanıtı, geçici olarak evettir. Şekil 27-13 te bazı yol gösterici kurallar verilmiştir. Ancak bu kuralların istisnaları olduğunu hatırlayınız. Bu kuralları en iyi şekilde uygulamak için, aşağıdaki yaklaşımlar önerilmektedir:

1. Atomlar üzerindeki tüm formal yükleri ve kısmi yükleri gösteriniz.
2. Elektron çifti verici ve elektron çifti alıcıları (elektrofil) belirleyiniz.
3. Elektrofili inceleyiniz. Birincil, ikincil veya üçüncül müdür?
4. Elektron çifti vericiyi inceleyiniz. Güçlü veya zayıf nükleofil mi? Güçlü veya zayıf baz mı? Sterik olarak engelli mi?
5. Çözücü protik mi, yoksa aprotik mi?
6. Baskın tepkimenin S_N2, E2 veya S_N1 ve E1 mi olduğunu belirleyiniz (S_N1 ve E1 mekanizmalarının her zaman aynı anda meydana geldiğini unutmayınız).

Belirli durumlarda bu yaklaşımı uygulamaya başlamadan önce Şekil 27-13 te özetlenmiş olan kurallara bir göz atalım. Bu yol gösterici şemada öncelik elektron çifti vericisine, :B, verilmiştir. Diğer etkenler, sterik etki, nükleofillik ve çözücü etkisidir.

Birincil haloalkanlar (Şekil 27-13a) için, olası tepkimeler, S_N2 ve E2 dir. Birincil karbokatyonlar kararlı olmadığı için S_N1 tepkimesi olasılığı yok-



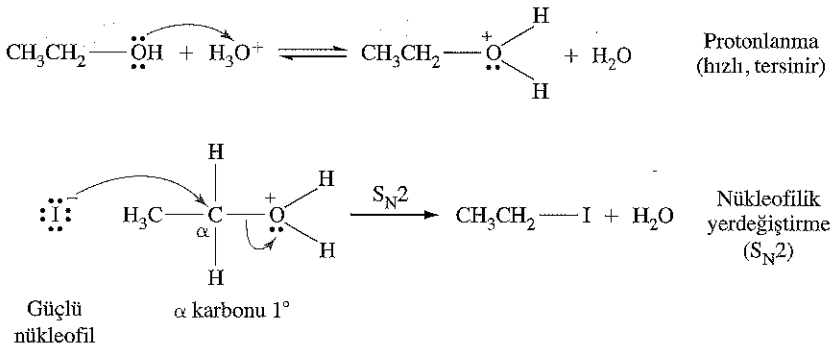
▲ ŞEKİL 27-13

Birincil, ikincil ve üçüncül haloalkanların S_N2, E2, S_N1 ve E1 tepkimelerinin özeti

(a) Birincil haloalkanlar S_N2 veya E2 tepkimeleri verirler. **(b)** İkincil haloalkanlar S_N2, E2, S_N1 ve E1 tepkimeleri verirler. Kırmızı kutular, ilave durumların olduğunu göstermektedir. İkili bağlı, C = C, alkenlerde, (*E*) ve (*Z*) stereoizomerliği olasılığı vardır. İkincil haloalkan S_N2 tepkimesi veriyorsa konfigürasyon devrilmesi gözlenir, (*R*) ↔ (*S*). Polar protik çözücülerde, ikincil haloalkanlar zayıf nükleofillerle S_N1 ve E1 ürünleri verebilirler. **(c)** Üçüncül haloalkanlar S_N1, E1 ve E2 tepkimeleri verirler. Metil halojenürler (CH_3X) sadece S_N2 tepkimesi verir.

tur. Elektron verici, :B, R_3CO^- gibi sterik engelli güçlü bir baz ise, elektron vericinin elektrofilik karbon atomuna arkadan saldırısı mümkün olamayacağı için E2 tepkimesi baskın olacaktır. Dolayısıyla, β karbonundan bir proton uzaklaştırılacaktır. :B, sterik engelli değilse, o zaman bir nükleofil olarak davranacak ve S_N2 tepkimesinde elektrofilik karbon atomuna arkadan saldıracaktır. :B, I^-, ^-CN, RS^- veya RO^- gibi güçlü bir nükleofil ise S_N2 tepkimesi oldukça hızlı meydana gelecektir. :B, zayıf nükleofil ise, S_N2 tepkimesi oldukça yavaş gerçekleşecektir.

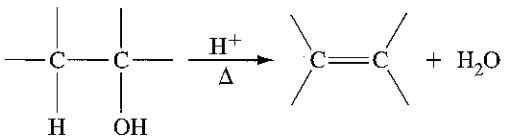
En fazla tepkime olasılığı, ikincil haloalkanlar içindir (Şekil 27-13b). Elektron verici güçlü bir baz ise E2 ile ayrılma tepkimesi, ana tepkimedir ve ana ürün iç C = C bağı olan bir alkendir. :B, zayıf baz, fakat I^-, ^-CN,



▲ ŞEKİL 27-14
CH_3CH_2OH ve HI arasındaki tepkimenin mekanizması
İlk basamak, alkol işlevsel grubu oksijeninin protonlandığı tersinir bir basamaktır. İkinci basamak, α-karbonuna nükleofilik saldırıdır. α-Karbonunun birincil olması ve I^- nun güçlü bir nükleofil olması nedeniyle, yerdeğiştirme S_N2 mekanizma ile meydana gelir.

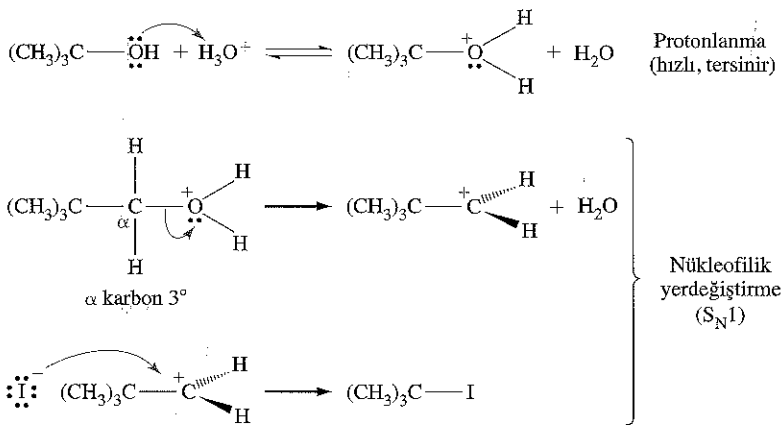
saldırı sterik engellidir ve nükleofilin bu karbona yaklaşması engellendiğinden, tepkime S_N1 mekanizmasını izler. Şekil 27-15 de gösterildiği gibi, yerdeğiştirme tepkimesi karbokatyon oluşumu ve ardından I^- iyonunun nükleofilik saldırısını içermektedir. Karbokatyon, alkil gruplarının elektron verici etkisi nedeniyle kararlı kılınır.

Daha önceki kesimlerde gördüğümüz gibi, ayrılma tepkimeleri yerdeğiştirme tepkimeleri ile yarışırlar. Yani, alkollerin de ayrılma tepkimeleri verebilmeleri hiç sürpriz olmamalıdır. Alkollerden su çıkarılması, alkenlerin sentezinde önemli bir yöntemdir. Bir alkolden suyun çıkarılmasına **su çıkarma (dehidrasyon) tepkimesi** denir. Alkollerden su çıkarılması tepkimesinin genel gösterimi şöyledir:



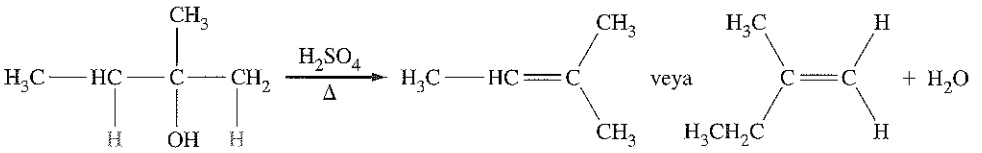
(27.6)

Alkolden su çıkarılması asit katalizör ister. Asit katalizör, alkolü protonlar ve böylece ayrılan grup -OH (kötü ayrılan grup) yerine H_2O (iyi bir ayrılan grup) olur. Ayrılma tepkimesini (dehidrasyon) yerdeğiştirme tepkimesin-



▶ ŞEKİL 27-15
$(CH_3)_3COH$ ve HI arasındaki tepkimenin mekanizması
İlk basamak, alkol işlevsel grubu oksijeninin protonlandığı tersinir bir basamaktır. α-Karbonu üçüncül olduğu için karbona arka yüzden saldırıya uygun değildir ve bu nedenle S_N2 ile yerdeğiştirme tepkimesi meydana gelmez. Bunun yerine S_N1 ile yerdeğiştirme meydana gelir.

den daha baskın yapmak için HI veya HBr yerine, daha çok, derişik H_2SO_4 ya da H_3PO_4 kullanılır. (I^- ve Br^- güçlü nükleofillerdir ve H_2SO_4 veya H_3PO_4 yerine HI veya HBr kullanılırsa, yerdeğiştirme tepkimesinin ayrılma tepkimesinden daha baskın olacağını hatırlayınız). Üçüncül alkollerden su çıkarılması E1 tepkimesi ile meydana gelir. Örneğin, bir üçüncül alkol olan 2-metil-2-bütanolden su çıkarılması:



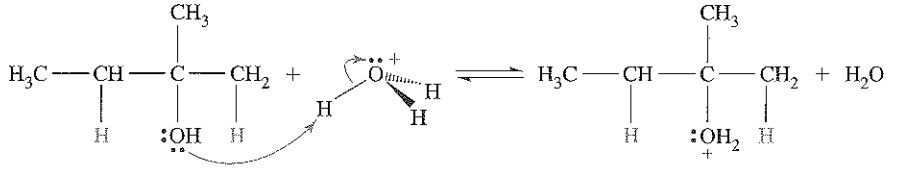
2-metil-2-bütanol — 2-metil-2-bütonal (ana ürün) — veya — 2-methyl-1-butene (yan ürün)

Bu tepkimenin mekanizması Şekil 27-16 da gösterilmiştir. İlk basamak (Şekil 27-16a) alkolün protonlanmasıdır. Sonra. protonlanan alkolden E1 mekanizmasına göre su çıkar (Şekil 27-16b). H—OH ayrılması 2-metil-2-büten ve HO—H ayrılması 2-metil-1-büten verir. Kesim 27-3 de anlatıldığı gibi, ayrılma tepkimesinin ana ürünü genellikle en çok sübstitüe alkendir.

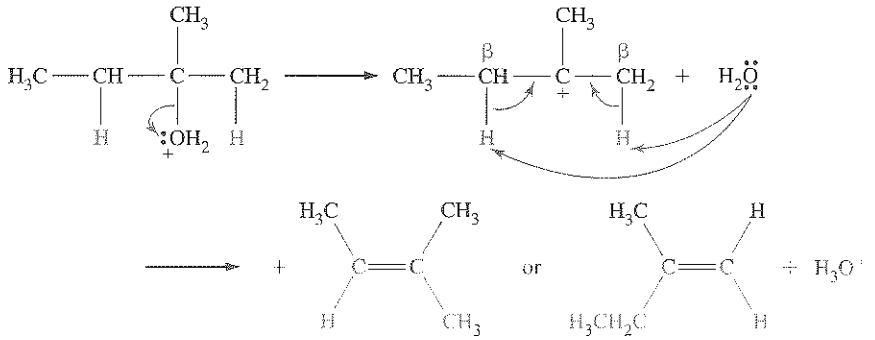
UNUTMAYINIZ

β karbon atomuna bağlı üç metil grubu bulunan $(CH_3)_3CCH_2OH$ gibi hacimli birincil alkoller, E1 mekanizması ile ayrılma tepkimesi verebilir. Çünkü β karbonu üzerindeki elektron veren metil grupları karbokatyonun kararlı olmasına katkıda bulunur.

(a) Alkollerin protonlanması



(b) E1 Ayrılması



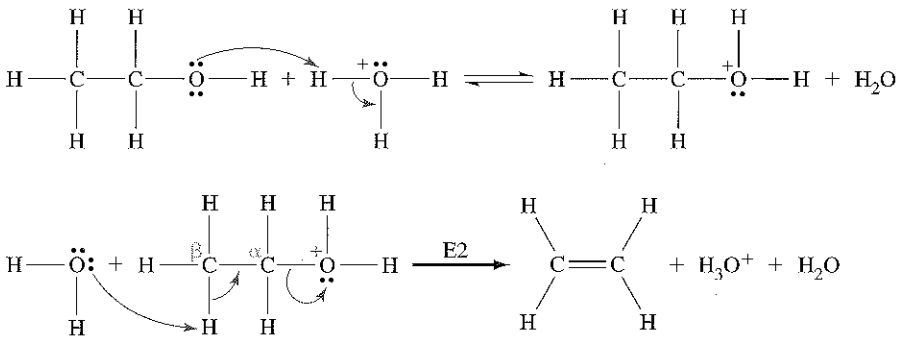
Başlıca ayrılma ürünü (çok sübstitüe alken) — İkincil ayrılma ürünü

▲ ŞEKİL 27-16

2-Metil-2-bütanolden asit katalizörlü su çıkarılması tepkimesinin mekanizması

(a) Kuvvetli asit varlığında, alkol protonlanır. **(b)** Ayrılmada, önce karbokatyon oluşur ve bunu karbonların birinden bir protonun ayrılması izler. Mavi oklar, H'a saldırı olduğunda elektronların hareketini göstermektedir. Kırmızı oklar, H'a saldırı olduğunda elektronların hareketini göstermektedir. Ana ürün, daha çok sübstitüe olmuş alkendir. Protonlanma basamağında tüketilen H_3O^+ iyonunun son basamakta yeniden oluştuğuna dikkat ediniz.

İkincil alkollerden su çıkarılması genellikle E1 mekanizması ile meydana gelir, ancak E2 mekanizması ile de gerçekleşebilir. Birincil alkol olan etanol, aşağıda gösterildiği gibi uyumlu E2 tepkimesi ile su yitirir:



ÖRNEK 27-6 Alkol İçeren Bir Tepkimenin Ürünlerinin Öngörülmesi

Aşağıdaki tepkimenin ürünlerini öngörünüz. Eğer uygunsa, elektronların hareketini göstermek için eğri oklar kullanarak oluşan tepkimenin mekanizmasını öneririz.

(a) 1-propanol + sodyum hidroksit $\xrightarrow{H_2O}$

(b) (R)-2-brom-3-metilbütan + etanol $\xrightarrow{\text{etanol}}$

Analiz

Öncelikle, tepkimeye giren maddelerin yapı formüllerini yazarız ve daha sonra her iki durumda da alkolün rolünü düşünürüz. Alkoller yükseltgenebilirler veya proton kaybedebilirler (proton ayrılması). Alkoller, yerdeğiştirme tepkimelerinde nükleofil veya elektrofil olarak davranabilirler ya da su ayrılması tepkimesi verebilirler. Hangi tepkimenin olacağına karar vermek için, tepkenlerdeki karbon atomlarını düşünmek ve bunları birincil, ikincil ve üçüncül diye sınıflandırmak gerekir. Ayrıca, diğer tepkenleri, çözücüyü ve tepkime koşullarını da göz önünde bulundurmalıyız.

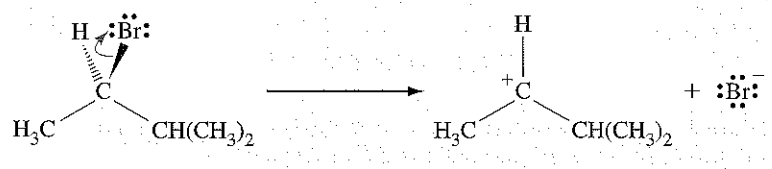
Çözüm

(a) 1-propanolün yapı formülü, $CH_3CH_2CH_2OH$ dür ve birincil alkoldür. Belirtilen koşullar altında ne yerdeğiştirme ne de ayrılma (su çıkarılması) mümkündür. Sodyum hidroksitin oldukça kuvvetli bir baz olduğunu biliyoruz ve bu yüzden aşağıdaki asit-baz tepkimesinin olabilirliğini düşünmeliyiz:

$$CH_3CH_2CH_2OH + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2O^-Na^+ + H_2O$$

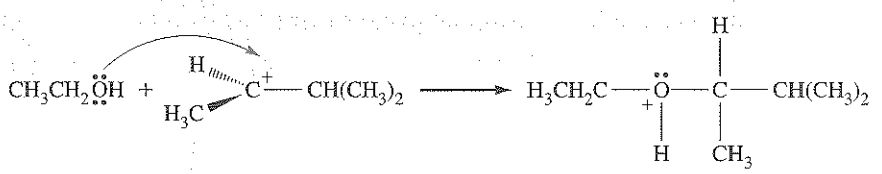
Denklemin iki tarafındaki asitlerin (veya bazların) güçlerini karşılaştırmak gerekir. Her ikisinin de kuvvetli bazlar olduğunu biliyoruz; ancak hangisi daha güçlüdür? Her iki bazın oksijeninde lokalize negatif yük bulunduğundan, oldukça benzer güçte olmalarını bekleriz. Böylece, tepkimenin tamamlanmayacağını öngörebiliriz. Dengede, tüm bileşenlerden önemli miktarda bulunacaktır.

(b) 2-Brom-3-metilbütan ve etanolün yapı formülleri, sırasıyla $CH_3CHBrCH(CH_3)_2$ ve CH_3CH_2OH olup haloalkanda broma bağlı karbon, 2° karbon atomudur. Br^-, çok zayıf baz ve iyi bir ayrılan gruptur. CH_3CH_2OH, zayıf baz ve aynı zamanda zayıf nükleofildir. Çözücü, polar protiktir. Bu bilgiler ışığında, S_N1 ve E1 tepkimelerinin oluşacağı sonucuna varabiliriz (Bakınız 27-13). S_N1 ve E1 mekanizmalarının ilk basamakları karbokatyon oluşumudur:

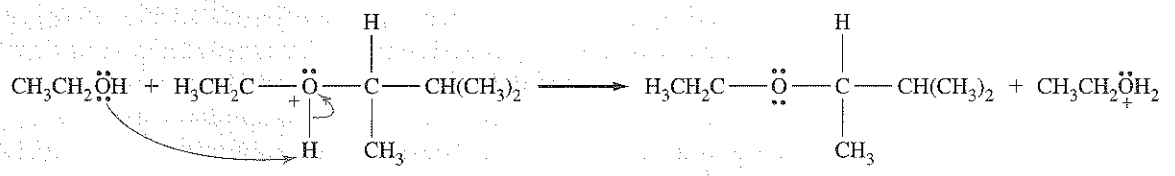


(*R*)-2-brom-3-metilbütan

Karbokatyon oluşturtuktan sonra, ya yerdeğiştirme ya da ayrılma tepkimesi meydana gelebilir. Yerdeğiştirmede yer alan basamaklar aşağıdaki gibidir:



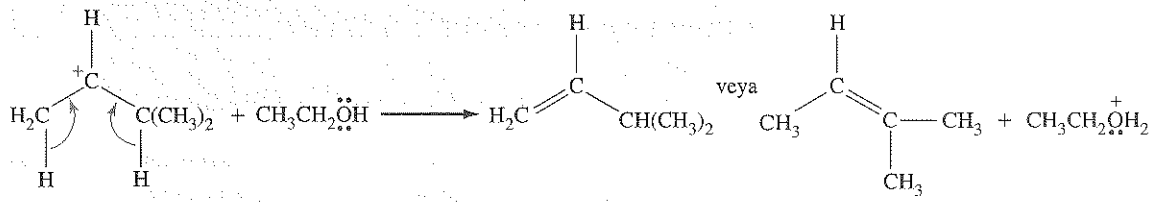
(*R*) ve (*S*)



(*R*) ve (*S*)

Yukarıdaki şemada, nükleofilin karbokatyona yukarıdan saldırısı gösterilmiştir, ancak saldırı, üstten veya alttan olabilir. Sonuçta, *(R)* ve *(S)* stereoizomerlerin her ikisi de meydana gelebilir.

Ayrılma tepkimesinde yer alan adımlar aşağıda gösterilmiştir. Ayrılma tepkimesi iki alken verir. Ana ürün en çok sübstitüe alkendir.



3-betil-1-büten (yan ayrılma ürün)

2-betil-2-büten (ana ayrılma ürün)

Değerlendirme

(a) Şıkkında gösterildiği gibi, CH_3CH_2OH den bir proton ayrılması NaOH kullanılarak etkin bir şekilde yapılamaz. Proton ayrılması ancak $NaNH_2$ gibi daha güçlü bir baz kullanılarak yapılabilir. NH_3 ın pK_a değeri yaklaşık 34 ve dolayısıyla NH_2^- nin pK_b değeri 14-34= –20 olur. **(b)** şıkkında, karbokatyonun çevrilme tepkimesi verebileceğini de unutmayınız (Bölüm 27-2 deki *Merak Ediyorsanız....* kısmına bakınız). Sonuç olarak, ikincil ve üçüncül alkollerin yerdeğiştirme ve ayrılma tepkimelerinden çeşitli ürünler elde edilir. Bu ürün karışımlarını veren tepkimeleri incelemeyeceğiz.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki tepkimenin ürünlerini öngörünüz. Eğer uygunsa, elektronların hareketini eğri oklarla göstererek bir tepkime mekanizması öneririz.

(a) (*R*)-2-bütanol $\xrightarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7}$ **(b)** 1-propanol $\xrightarrow[\Delta]{\text{der. } H_2SO_4}$

ALIŞTIRMA B: Aşağıdaki tepkimenin ürünlerini öngörünüz. Eğer uygunsa, elektronların hareketini eğri oklarala göstererek bir tepkime mekanizması öneririz.

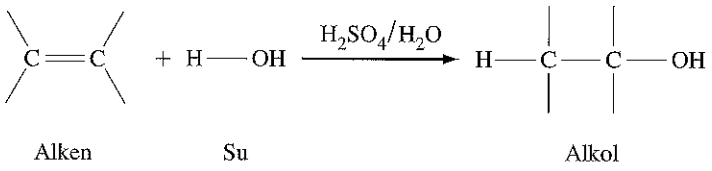
(a) 3-metil-1-bütanol + hidrojen iyodür ⟶ **(b)** 2-metil-2-propanol + sodyum ⟶

27-5 Katılma Tepkimelerine Giriş: Alkenlerin Tepkimeleri

Önceki bölümlerde, nükleofillerin ya da Lewis bazlarının ortaklanmamış elektron çiftleri verdiği tepkimelere odaklanmıştık. Bu bölümde, $(CH_3)_2C=CH_2$ gibi alkenlerin bazı tepkimelerini inceleyeceğiz ve bu tepkimelerde π bağının Lewis bazı ya da nükleofil olarak davrandığı tepkimeleri açıklayacağız.

Su Katılması: Hidrasyon

Alkenlere su katılması, aşağıdaki genel eşitlik ile gösterilir. Ürün, bir alkoldür.

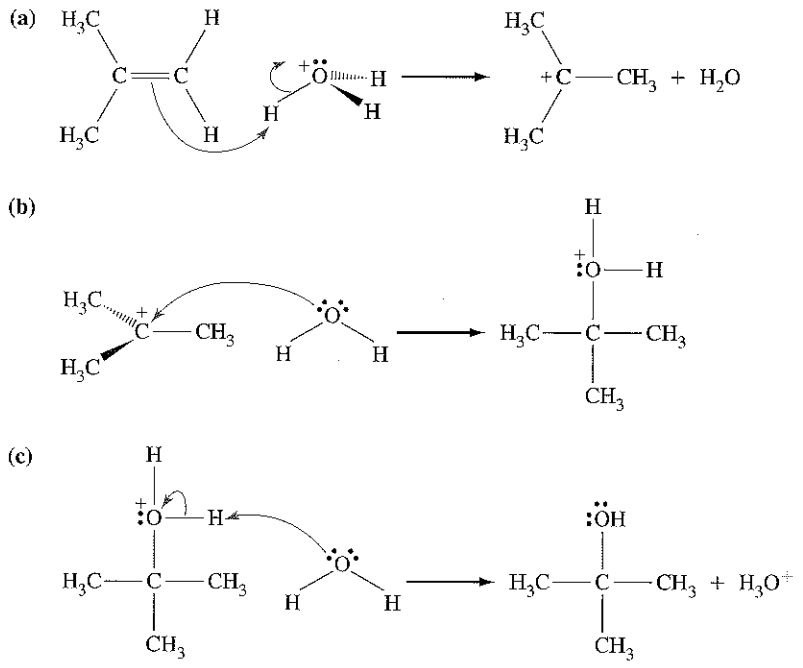


(27.9)

Tepkime, yalnızca bir asit çözeltisinde meydana gelir ve pratikte bu amaçla H_2SO_4 ve H_2O karışımı (genellikle hacimce % 50) kullanılır. Tepkimenin mekanizması, daha önce alkenlere HX katılması için verilmiş olan mekanizmaya benzer: önce bir karbokatyon oluşur ve bunu nükleofilin saldırısı izler. $(CH_3)_2C=CH_2$ ve H_2O tepkimesinin mekanizması Şekil 27-19 da verilmiştir. Asidik çözeltide, H_3O^+ iyonlarının aşırısı bulunur ve bu iyonlar elektrofilin, H^+ kaynağıdır. İlk basamakta, H_3O^+ nun bir H atomu, H atomları sayısının en fazla olduğu ikili bağ karbonuna katılır ve bir karbokatyon oluşur (Şekil 27-19a). İkinci adımda, su molekülü bir nükleofil olarak davranır ve karbokatyonun pozitif yüklü karbonuna saldırır (Şekil 27-19b). Üçüncü adımda, bir proton ayrılır ve alkol oluşur (Şekil 27-19c).

27-5 KAVRAM DEĞERLENDİRME

(*E*)-2-Bütene su katılması yalnızca (*R*)-2-bütanol mü, (*S*)-2-bütanol mü yoksa (*R*) ve (*S*) enantiyomerlerin bir karışımını mı verir? Açıklayınız.

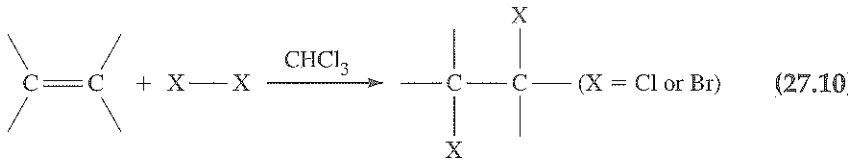


▶ ŞEKİL 27-19
2-Metil-1-propene asit katalizörlü H_2O katılmasının mekanizması
(a) Asidik bir çözeltide, H_3O^+ iyonunun bir H atomu alkenlerin ikili bağındaki karbon atomlarından birine katılabilir. Metin içinde belirtildiği gibi, H atomunun en az sübstitüe ikili bağ karbonuna katılması yeğlenir. Bu basamakta oluşabilen diğer karbokatyon daha az kararlıdır ve burada gösterilmemiştir. **(b)** Su molekülü, karbokatyona saldırır ve protonlanmış alkol meydana gelir. **(c)** Protonlanmış alkol, su molekülüne bir proton verir.

Halojen Katılması: Halojenleme

X_2 ile gösterilen bir halojen, bir alkenin ikili bağına katıldığında, ürün dihalojenürdür. Halojen atomları komşu karbon atomlarına bağlanır. Böyle dihalojenürlere, **komşulu dihalojenürler** (vicinal) denir (iki halojen atomu aynı

karbona bağlandığında ise, oluşan bileşiğe **ikiz (geminal) dihalojenür** denir). Alkenlere X_2 katılmasının genel denklemi, aşağıdaki gibidir:



(27.10)

Alken Halojen Komşulu dihalojenür

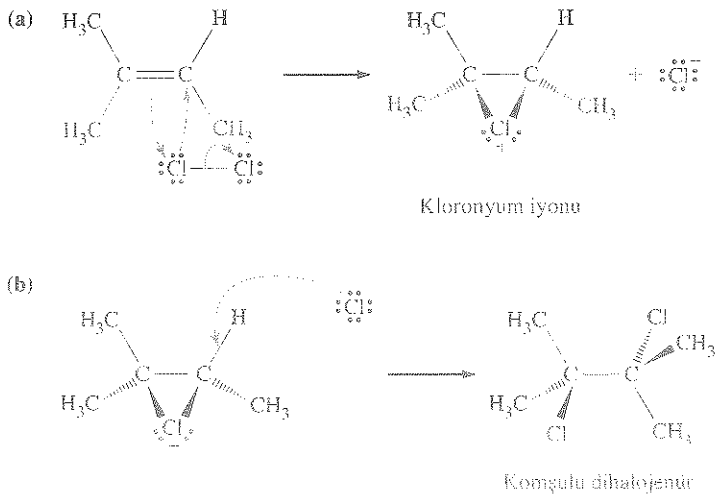
Burada halojen Cl_2 ve Br_2 olduğunda tepkime oda sıcaklığında kolayca gerçekleşir. Alkoller dahil diğer ürünlerin oluşumunu önlemek için $CHCl_3$ ya da CCl_4 gibi susuz çözücüler kullanılmalıdır. Alkenlere X_2 katılmasının mekanizması, daha önce incelediğimiz HX ve H_2O katılma tepkimelerinin mekanizmasından çok farklıdır. Mekanizmanın ilk basamağında, karbokatyon değil, **köprülü bir halonyum iyonu** oluşur (Şekil 27-20a). Halonyum iyonunda, halojen atomu iki karbon atomuna bağlanır ve pozitif yüklüdür. Halonyum iyonundaki karbon atomları ve halojen atomunun tümü oktetlerini tamamlamışlardır. Halonyum iyonu oluşumunda elektronların hareketine dikkat ediniz. Alkenin π bağının elektron çifti, klor atomuna doğru yaklaşır. Bu sırada klor atomunun bir elektron çifti, karbon atomlarından birine doğru yönlenir ve Cl-Cl bağı kopar. Bir sonraki basamakta (Şekil 27-20b), Cl^- iyonu köprüdeki bir karbon atomuna arkadan saldırır, çünkü köprü önden saldırılara karşı karbon atomlarını bloke etmektedir.

27-6 KAVRAM DEĞERLENDİRME

Yukarıda tartışılanları siklopentenin bromlanması tepkimesine uygulayınız. Bu tepkimede elde edilen ürün nedir? Uygunsa, stereokimyasını belirtiniz.

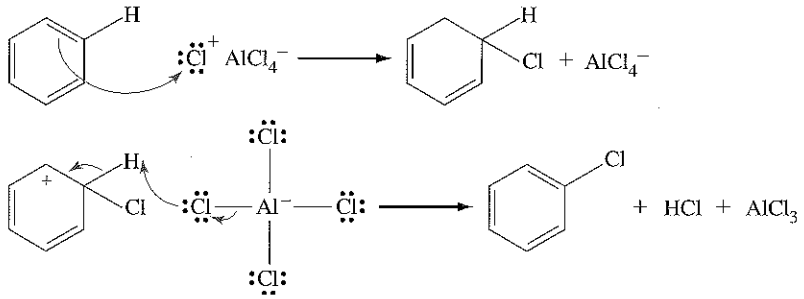
Karboksilli asitler ve türevleri önemli organik bileşiklerdir. Biyolojik sistemlerde ve doğada yaygın olarak bulunurlar ve organik sentezlerde çok fazla kullanılırlar. Bu bileşiklerin tepkimeleri ve mekanizmaları, MasteringChemistry sitesi (www.masteringchemistry.com), Bölüm 27C de Karboksilli Asitler ve Türevleri: Katılma-Ayrılma Mekanizması konusunda tartışılmıştır.

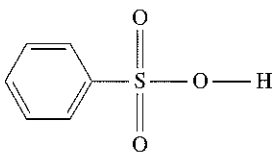
MasteringCHEMISTRY



◀ ŞEKİL 27-20
2-Metil-1-propene klor katılmasının mekanizması
(a) Klor atomu, ikili bağın her iki karbon atomuna aynı anda bağlanarak alkene katılır. Bu basamakta oluşan yapıya kloronyum iyonu denir. Klor atomunun iki karbon atomu ile köprü kurduğuna ve pozitif yük taşıdığına dikkat ediniz. (b) İkinci basamakta, Cl^- köprüdeki karbon atomlarından birine arkadan saldırır. Komşulu dihalojenür oluşur

Cl^+AlCl^- oluşumu ardından, benzenin klorlanması aşağıdaki gibi meydana gelir.



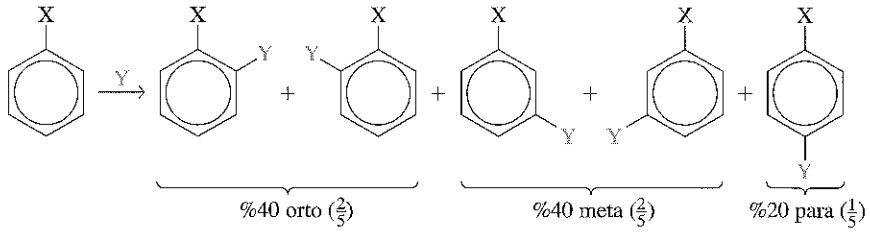


Benzensülfonik asit

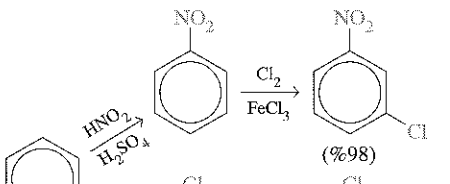
Daha pek çok yerdeğiştirme tepkimesi de mümkündür. Örneğin, benzenin derişik sülfürik asit ya da *dumanlı sülfürik asit* (derişik H_2SO_4 deki SO_3) ile tepkimesinde hidrojen atomu ile $-SO_3H$ grubu yer değiştirir (Alıştırma 37 ye bakınız) ve benzensülfonik asit meydana gelir. H atomunun yerine bir alkil grubu, R, ya da bir açil grubu, RC = O, geçirmek için de yöntemler vardır (Alıştırma 38'e bakınız).

Orto, Para ve Meta Yönlendirici Sübstitüentler

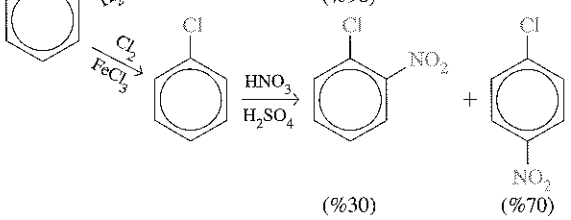
Bir atom ya da grup (X), C_6H_6 daki herhangi bir H atomu ile yerdeğiştirme tepkimesi verdiğinde, bu atom ya da grup, eşdeğer olan 6 hidrojenden herhangi birinin yerine geçer. Bu C_6H_5X halkasına bir Y grubu daha bağlanacaksa, şu soru sorulabilir: Y grubu, kalan beş konumdaki hidrojenden hangisiyle yerdeğiştirir? Eğer bu konumlar eşdeğer olsaydı, oluşan ürünlerin dağılımı tamamen istatistiksel olacaktı ve her bir ürün % 20 oranında meydana gelecekti. Bununla birlikte, iki *orto*, iki *meta* ve bir *para* konumu bulunacağından, üç farklı ürün elde edilecek ve bunların oranları % 40 orto, % 40 meta ve % 20 para ürün olacağını umabiliriz:



Aşağıdaki şema, gerçeğin tam *böyle olmadığını* açıkça göstermektedir. Bu şemada benzen önce nitrolanmakta ve sonra klorlanmaktadır (tepkime 27.10). Diğer bir tepkimede ise önce klorlanmakta ve sonra nitrolanmaktadır (tepkime 27.11). Bu iki örnek, yerdeğiştirmenin *gelişi güzel olmadığını* ve ürünlerin yukarıda belirtildiği oranlarda meydana gelmediğini göstermektedir. Gerçekte, $—NO_2$ grubu Cl atomunu meta konumuna yönlendirmektedir. (27.12) tepkimesinde hemen hemen hiç *orto* ve *para* izomerler oluşmamıştır. Diğer taraftan, Cl grubu, *orto, para* yönlendiricidir ve NO_2 grubunu orta ve para konumlarına yönlendirmektedir. (27.13) tepkimesinde *meta* ürünü oluşmamıştır.



(27.12)



(27.13)



▲ Çin gülünün siyah çay kokusu, başlıca, bir benzen türevi olan 1,3-dimetoksi-5-metilbenzen'den ileri gelir.

Bir grubun orto, para ya da meta yönlendirici olması, bu grubun benzen halkasındaki elektron dağılımına nasıl etki ettiğine bağlıdır. Sonuç olarak, gelen ikinci grubun bağlanacağı konum, önceki grubun yönlendirmesine bağlıdır. Birçok tepkimenin incelenmesi, aşağıdaki sıralamayı vermiştir:

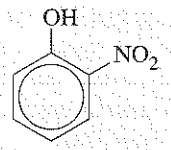
Orto, para yönlendiriciler: $-NH_2$, $-OR$, $-OH$, $-OCOR$, $-R$, $-X$ (X= halojen)
(güçlüden zayıfa doğru)

Meta yönlendiriciler: $-NO_2$, $-CN$, $-SO_3H$, $-CHO$, $-COR$, $-COOH$, $-COOR$
(güçlüden zayıfa doğru)

Aromatik halka üzerinde aynı tip iki yönlendirici grup bulunduğunda (her ikisi *o*-, *p*- ya da her ikisi *m*-yönlendiricisi), daha güçlü olan yönlendirici baskınlık sağlar. Farklı tip iki yönlendirici grup bulunduğunda ise (bir *o*-, *p*- ve bir *m*- yönlendiricisi) tepkimede *o*-, *p*- yönlendiricisi baskın olur.

ÖRNEK 27-7 Aromatik Yerdeğiştirme Tepkimesinde Ürünlerin Öngörülmesi

Aşağıdaki bileşik mononitrolanırsa hangi ürünler oluşur?

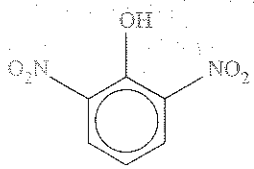


Analiz

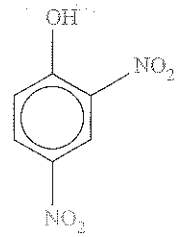
Gruplar farklı, bu nedenle *o*-, *p*- yönlendirici grup (-OH) tepkimeyi yönlendirir.

Çözüm

—OH *orto, para* yönlendirici olduğu ve tepkimeyi yönlendirdiği için şu ürünler beklenmelidir:



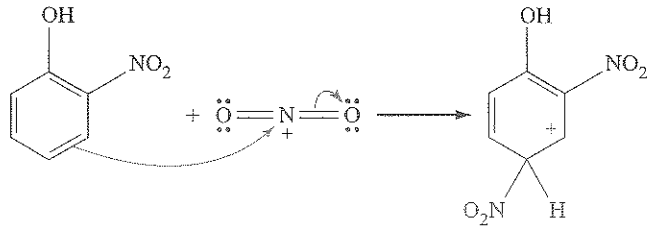
2,6-dinitrofenol

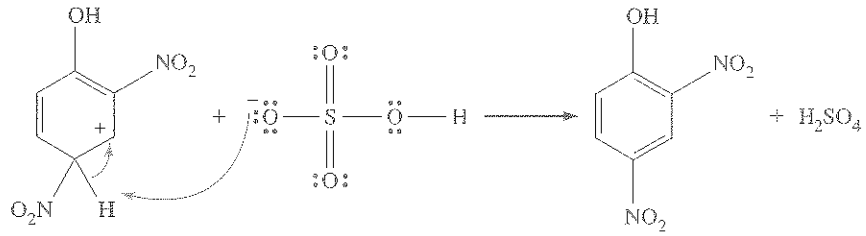


2,4-dinitrofenol

Değerlendirme

Aşağıdaki diyagramlarda, 2,4-dinitrofenol oluşumu sırasında meydana gelen elektron akışı gösterilmiştir:





ALIŞTIRMA A: Benzaldehitin, C_6H_5CHO, mononitrolanmasında başlıca ürün ya da ürünler nelerdir?

ALIŞTIRMA B: 1,3-Diklorbenzenin mononitrolanmasında başlıca ürün ya da ürünler nelerdir?



▲ Polietilen filminin üretimi.

ler halinde yeni ara radikaller meydana getirirler (27.17). Sonunda zincirler (27.18) ve (27.19) tepkimelerine benzeyen tepkimelerle sonlanırlar.

Başlama:

$$\underset{\text{organik peroksit}}{R{-}O{:}O{-}R} \longrightarrow 2\,R{-}O\cdot \qquad (27.16)$$

sonra

Büyüme:

$$CH_2{=}CH_2 + RO\cdot \longrightarrow R{-}O{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

$$ROCH_2CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow ROCH_2CH_2CH_2CH_2\cdot \qquad (27.17)$$

$$RO(CH_2)_3CH_2\cdot + CH_2{=}H_2 \longrightarrow RO(CH_2)_5CH_2\cdot$$

Sonlanma:

$$RO(CH_2)_xCH_2\cdot + RO\cdot \longrightarrow RO(CH_2)_xCH_2OR \qquad (27.18)$$

ya da

$$RO(CH_2)_xCH_2\cdot + RO(CH_2)_yCH_2\cdot \longrightarrow RO(CH_2)_xCH_2CH_2(CH_2)_yOR \qquad (27.19)$$

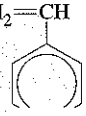
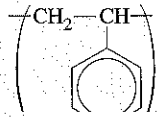
Zincir-büyütme tepkimesiyle oluşan bazı polimerler Çizelge 27.5 de görülmektedir.

Sonlanma basamakları, (27.18) ve (27.19) tepkimeleri, zincirin her iki ucunda -OR grupları olan bir polimer vermektedir. Polimerin yüzlerce, belki de binlerce monomer biriminden oluşması ve -OR gruplarının her bir polimer zincirinin yalnızca uç kısımlarında bulunması nedeniyle, -OR gruplarının polimerin özellikleri üzerine etkisi yoktur. Uzun monomer zinciri, polimere kendine özgü özelliklerini kazandırır; -OR gruplarının görevi ise yalnızca tepkimeyi başlatmak ve polimer zincirlerini sonlandırmaktır.

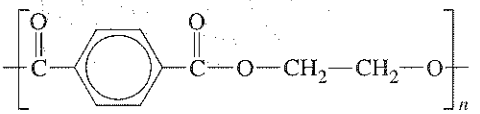
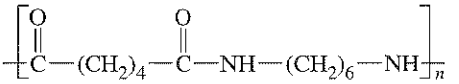
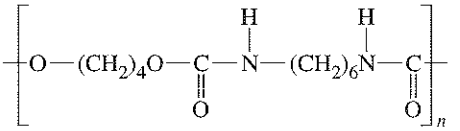
Basamaklı-Büyüme Polimerleşmesi

Basamaklı-Büyüme Polimerleşme Tepkimesine *kondensasyon polimerleşmesi* de denir. **Kondensasyon polimerleşmesinde** monomerler iki ya da daha fazla işlevsel grup taşırlar. Bu gruplar H_2O gibi küçük bir grubun ayrılmasıyla birleşirler. Zincir-büyütme polimerleşmesinde monomer bir zincirin bir ucuyla tepkimeye girdiği halde, kondensasyon polimerleşmesinde herhangi iki monomer tepkimeye girerek bir *dimer* oluşturur ve bu dimer başka bir monomerle etkileşip bir *trimer* meydana getirir. İki dimerin birleşmesiyle de bir *tetramer* oluşturabilir. İşlem böylece devam eder. Kondensasyon polimerleşmesi yavaş yürür ve orta molekül ağırlığında (10^5 akb den küçük) polimerler verir. Bu tür bir tepkimeyle polietilen glikol tereftalat (Dacron) olu-

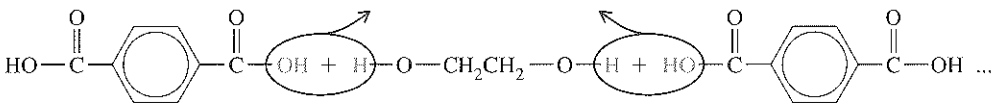
ÇİZELGE 27.5 Zincir Polimerleşme Tepkimesiyle Elde Edilen Bazı Polimerler

Adı	Monomer	Polimer	Kullanımı
Polietilen	$CH_2{=}CH_2$	$-(CH_2{-}CH_2)_n-$	Çanta, şişe, boru, ambalaj filmi
Polipropilen	$CH_2{=}CHCH_3$	$-\left(CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}\right)_n-$	Laboratuar ve ev malzemeleri, yapay çim, oyuncak
Poli(vinil klorür) PVC	$CH_2{=}CHCl$	$-\left(CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}\right)_n-$	Şişe, yer muşambası, gıda ambalaj, boru, hortum
Poli(tetrafloretilen) Teflon	$CF_2{=}CF_2$	$-(CF_2{-}CF_2)_n-$	Yalıtkan, yapışmayan yüzey, conta, sanayi malzemeleri
Polistiren			Ambalaj, soğutucu kapısı, kupa, buz kovası, soğutucu

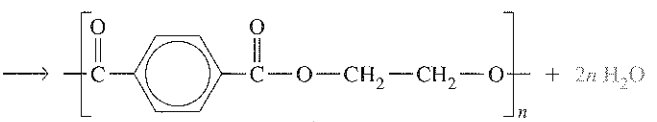
ÇİZELGE 27.6 Bazı Kondensasyon Polimerleri

Adı	Monomer	Polimer	Kullanımı
Poli (etilen glikol tereftalat) (Dacron)	$HOCH_2CH_2OH$ ve 		Tekstil ipliği, sicim ve ip, yangın hortumu
Poli(heksametilenadipamit), Naylon 66	$H_2N(CH_2)_6NH_2$ ve $HOOC(CH_2)_4COOH$		Plastik kaplar
Poliüretan	$HO(CH_2)_4OH$ ve $OCN(CH_2)_6NCO$		Çorap, ip, paraşüt, yapay kan damarı

şumu aşağıda gösterilmiş ve böyle oluşan bazı polimerler Çizelge 27-6 da verilmiştir.



tereftalik asit — etilen glikol — tereftalik asit

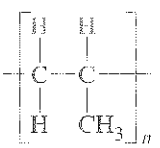


poli (etilen glikol tereftalat)
(Dacron)

Stereospesifik Polimerler

Bir polimerin fiziksel özelliği, ortalama zincir uzunluğu (ortalama molekül kütlesi) ve zincirler arasındaki moleküller arası kuvvetlerin büyüklüğü gibi çeşitli değişkenlere bağlıdır. Diğer önemli bir etmen ise, polimer zincirlerinin kristal oluşturup oluşturmadığı, yani, polimer zincirleri arasındaki atomların düzgün bir geometri ve mesafede olup olmadığıdır. Amorf polimerler genellikle camımsı ya da lastik görünümündedir. Diğer taraftan, dayanıklı bir elyafın biraz kristal yapısında olması gerekir. Birçok polimer hem amorf hem de kristal bölgelere sahiptir. Her bölgenin bağıl miktarı polimerlerin fiziksel özelliklerini etkiler.

Bir polimerin genel formülü, örneğin, polipropilenin formülü, polimerin yapısını tam olarak açıklamaz:



Bu formül, $-CH_3$ gruplarının polimer zincirleri üzerindeki yönlenmelerini belirtmez. Propilen sayfa 1252 de etilen için gösterilen yöntemle polimerleştirilirse, $-CH_3$ grupları gelişigüzel yönlenirler (Şekil 27-23). Bu tip polimerlere *ataktik* denir. Ataktik polimerler, yapılarında hiç bir düzen olmadığından, amorfturlar. *İzotaktik* polimerde bütün CH_3 grupları aynı yönlenmeye sahip-

Devam edersek, bu kez eten molekülü elde etmek zorundayız. Eten, hidrojenlenme tepkimesiyle etinden elde edilir.

$$H-C\equiv C-H + H_2H_2C=CH_2 \quad \text{(ısı ve basınç)}$$

Bizim karbon kaynağımız karbon elementi olduğuna göre, bize iki karbonlu bir molekül eldesi için bir yol gereklidir. Kalsiyum karbür (CaC_2) eldesi ve bunun hidrolizinin eteni verdiği daha önce sayfa 1177 de açıklanmıştır. Şimdi istenilen sentezin planlamasını tamamlamış olduk. Burada altı çizilmesi gereken strateji, sentezlenmesi istenilen molekülü, kendisini oluşturacak olan bileşenlerine ayırmak ve mevcut kimyasal değişimleri kullanarak geriye doğru gitmektir. Bu yaklaşım *geriye doğru sentez* (*retrosentez*) olarak bilinir ve modern sentetik organik kimyada seçilebilecek bir yöntemdir.

Genellikle, sentetik bir yolun tasarımında, bir veya daha fazla yol mümkündür. Örneğin, yukarıda anlatılan sentezde, basamakların birinde etanol sentezi gerekliydi. Bunu yapabilmek için etenin ikili bağlarına H_2O katmayı seçtik. Ancak, başka bir yöntem de seçebilirdik. Örneğin, aşağıdaki yerdeğiştirme tepkimesini de kullanabilirdik:

$$CH_3CH_2Cl + OH^- \longrightarrow CH_3CH_2OH + Cl^-$$

Bu tepkime için gereken kloretanı elde etmek için CH_3CH_3 bileşiğinin bir H atomu Cl atomuyla yerdeğiştirilir. Etan ise etinin hidrojenlenmesi ile elde edilir.

En iyi sentez yolunun hangisi olduğuna nasıl karar verilir? Çoğunlukla, seçilecek yol istenen ürünü en yüksek verimle veren yoldur. Ancak, diğer faktörlerin de göz önüne alınması gerekebilir. İlgilenilen tepkimelerin verimleri nedir? Gerekli reaktifler kolaylıkla bulunabilir mi ve bunların maliyeti nedir? Gerekli reaktifler veya ara bileşikler toksik veya tehlikeli mi, eğer öyleyse, bu bileşikler ile çalışabilmek için uygun yöntem veya ekipman var mıdır? Açıkçası, organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile bilgi, sentetik yolların tasarımında önemli bir rol oynar.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

İyonik sıvılar, oda sıcaklığında erime noktası olan organik tuzlardır. Bunlar, çevre dostudur ve çoğu organik moleküllerde çözünebilir, yüksek ısısal kararlılıkları vardır ve yanmazlar. Bu özellikleri, organik sentezlerde çözücü olarak kullanımlarını önemli hale getirir. İyonik sıvılarla ilgili açıklamalar için, MasteringChemistry sitesi, Bölüm 27'de, Yeşil Kimya ve İyonik Sıvılar konusunu inceleyiniz.

Özet

27-1 Organik Tepkimeler: Giriş—Organik bileşikler, çeşitli tepkimeler verirler. **Yerdeğiştirme tepkimesinde,** bir moleküldeki bir atom, bir iyon veya bir grup başka biri ile yer değiştirir. **Ayrılma tepkimesi,** komşu atomlara bağlı atom veya grupların küçük bir molekül olarak uzaklaştırılmasıdır. **Katılma tepkimeleri,** bir molekülün başka bir moleküldeki ikili ya da üçlü bağlara katılmasıdır. **Çevrilme tepkimesi,** bir molekülün karbon iskeleti (ya da yapısının) yeniden düzenlenmesidir.

27-2 Nükleofilik Yerdeğiştirme Tepkimelerine Giriş—sp^3 melezleşmiş karbon atomları içeren yaygın bir tepkime, **nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesidir.** Bu tepkimede **nükleofil,** tepkenin elektrofilik karbonuna saldırır; bir ürün ve bir **ayrılan grup** verir. Ayrılan grup, tepkime sırasında elektrofilik karbon atomundan ayrılan sübstitüenttir. Nükleofil, elektron çiftine sahiptir ve diğer bileşiğin pozitif karbon atomuna bağlanmaktadır. **Bazlık,** bir proton ile tepkime verecek bir elektron çiftini verme eğiliminin bir ölçüsüdür. **Nükleofillik,** nükleofilin nötür veya negatif yüklü olup olmadığı da dahil olmak üzere, bir dizi faktöre bağlıdır: Bu faktörlerden bazıları nükleofilik atomun elektronegatifliği ve boyutu, nükleofilik atomun sterik engelli olup olmadığı ve çözücüdür. Nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri iki mekanizmayla yürür, **S_N1 ve S_N2.** S_N1 mekanizması iki basamakta meydana gelir: (1) bir moleküllü hız belirleyen basamakla karbokatyon oluşumu ve daha sonra (2) karbokatyona nükleofilik saldırının olduğu basamak (Şekil 27-3 ve 27-4). S_N1 tepkimeleri, polar **protik çözücülerde,** üçüncül tepkenler ve zayıf nükleofillerle çok hızlı gerçekleşir. Metil ve birincil tepkenler S_N1 tepkimeleri vermezler (Çizelge 27.2). S_N2 mekanizması, bir nük-

leofilin elektrofilik karbon atomuna arkadan saldırdığı uyumlu, iki moleküllü bir tepkimedir (Şekil 27-1 ve 27-2). S_N2 tepkimeleri, polar **aprotik çözücülerde,** orta ve güçlü nükleofiller ve metil ve birincil tepkenlerle çok hızlı gerçekleşir. Elektrofilik karbon atomu kiral ise ve nükleofil ve ayrılan grubun her ikisi de büyük *R/S* öncelik sırasına sahip ise, o zaman arka yüzden saldırı (S_N2) kiral karbonda konfigürasyon devrilmesine ($R \leftrightarrow S$) yol açar.

27-3 Ayrılma Tepkimelerine Giriş—Uygun koşullarda, haloalkanlar, ayrılma tepkimeleri üzerinden alkenleri verirler. Başlıca ayrılma ürünü, genellikle en çok sübstitüe olandır. **E1 tepkimesi,** hız belirleyen basamağında bir moleküllü bir ayrılma tepkimesidir ve önce bir karbokatyon oluşur ve bunu β karbon atomundan bir protonun uzaklaştırılması izler (Şekil 27-10 ve 27-11). **E2** tepkimesi, uyumlu, iki moleküllü bir tepkimedir (Şekil 27-12). Ayrılma tepkimeleri, nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri ile yarışır. S_N1 ve E1 tepkimeleri her zaman birlikte yürümektedir. Güçlü bazlar E2 ile ayrılma tepkimesinin meydana gelmesine neden olur. Zayıf bazlar ise S_N1 veya S_N2 ile yerdeğiştirme tepkimesine neden olurlar (Şekil 27-13).

27-4 Alkollerin Tepkimeleri—Alkoller çeşitli tepkimeler verirler (Çizelge 27.3). Haloalkanlar gibi alkoller de yerdeğiştirme veya ayrılma tepkimeleri verebilirler. Bu tepkimelerde bir asit katalizörün kullanılması gerekir (Şekil 27-14 ve 27-15). Alkol bir yerdeğiştirme tepkimesinde tepken olarak davrandığında, -OH grubu başka bir grup ile yerdeğiştirir. Bir ayrılma tepkimesinde alkol tepken olarak davrandığında ise bir alken ve bir su molekülü (tepkime 27.6) meydana gelir. Alkolden suyun çıkarılmasına da **dehidrasyon** tepkimesi denir.

27-5 Katılma Tepkimelerine Giriş: Alkenlerin Tepkimeleri—Alkenlerin en önemli tepkimeleri, ikili bağın her iki karbon atomuna sübstitüentlerin katılmasıdır (tepkime 27.7). Çeşitli katılma tepkimeleri mümkündür: hidrojenleme, hidrojen halojenürlerin katılması (tepkime 27.8), su katılması (tepkime 27.9), komşulu ya da ikiz dihalojenür eldesi ve halojenleme (tepkime 27.10) birer katılma tepkimesidir. Bu tepkimeler, alkenin π bağındaki elektron yoğunluğunun bir elektrofilik atoma aktarılması ile gerçekleşirler. Halojenlenme hariç, bütün bu tepkimelerde, elektrofilik atom ikili bağın en az sübstitüe karbon atomuna katılmak eğilimindedir; çünkü bu durumda oluşan karbokatyonda pozitif yük en dallanmış ikili bağ karbonu üzerinde bulunur. Halojenlenme tepkimesinde, halojen atomunun her iki karbon atomuna bağlandığı köprülü halonyum iyonu oluşur (Şekil 27-20). Daha sonra halojenür iyonu, halonyum iyonuna arkadan saldırır.

27-6 Elektrofilik Aromatik Yerdeğiştirme—Benzen, bir elektrofil ile tepkimeye girer ve altı H atomundan herhangi birinin yerine başka bir atom ya da grup geçer. Nitrolama tepkimesinde, −H ile $-NO_2$ grubu yerdeğiştirir; halojenlenme tepkimesinde, -H, bir halojen atomu (−X) ile yerdeğiştirir. Benzenin nitrolama ve halojenlenmesi, **elektrofilik yerdeğiştirme tepkimelerinin** örnekleridir (tepkime 27.11). Elektrofilik yerdeğiştirme tepkimesi iki basamaktan oluşmaktadır: (1) benzen halkasındaki bir karbon atomuna elektrofilik saldırı, arenyum iyonu adı verilen karbokatyon oluşumuna neden olur ve (2) bir baza proton verilmesi (Şekil 27-21). Benzen türevleri de yerdeğiştirme tepkimeleri verebilirler. Benzen halkasındaki karbon atomuna bağlı bir sübstitüent *orto, para* yönlendirme, ya da *meta* yönlendirme yapabilir.

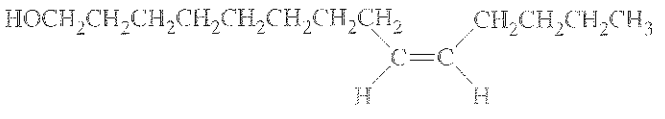
27-7 Alkanların Tepkimeleri—Alkanlar ve diğer hidrokarbonlar oksijen ile tepkimeye girdiklerinde yanma ürünleri, karbon dioksit ve su oluşur (tepkime 27.14). Alkanlar, halojenler dışında etkin değildirler. Halojenlerle tepkimelerinde, halojenler, hidrojen atomları ile yerdeğiştirebilirler (tepkime 27.15). Alkanların halojenlenmesi başlama, gelişme ve sonlanma basamaklarından oluşan zincir tepkimeleri ile meydana gelir. Alkanlardaki hidrojen atomu ile halojenlerin yerdeğiştirme tepkimelerinde, brom büyük seçicilik gösterir: 3° > 2°> 1°> metil.

27-8 Polimerler ve Polimerleşme Tepkimeleri—Polimerler, modern yaşamdaki maddelerin çok önemli bir sınıfıdır. Bir polimerleşme tepkimesinde, monomerler birleşerek polimer oluşturmaktadır. Bu tepkimeye, **basamaklı-büyüme polimerleşmesi** veya kondensasyon polimerleşmesi denir. Bu yöntemle orta molekül ağırlıklı polimerler üretilmektedir. Bir başka tür polimerleşme mekanizması, **zincir- büyütme polimerleşmesidir**. Başlama (tepkime 27.16), gelişme (tepkime 27.17) ve sonlanma (tepkime 27.18) içeren üç aşamalı bir süreçtir ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler verir.

27-9 Organik Bileşiklerin Sentezi—Basit çıkış maddelerinden daha büyük ve daha karmaşık organik bileşiklerin sentezi farklı tür tepkimeler ve çeşitli mekanizmalar ile gerçekleştirilir. Şekil 27-24, sentez stratejilerinin tasarımında kullanılabilecek işlevsel grup dönüşümlerini özetlemektedir. Güçlü bir strateji, istenen üründen başlangıç maddeleri için geriye doğru çalışmaktır. Bu yöntem, retrosentez olarak da bilinmektedir.

Pekiştirici Örnek

Bir dişi güve türü aşağıda yapısı görülen, cinsel çekici *spodoptol* molekülünü üretir.



Spodoptol

Bir feromon olan spodoptol, erkek güveleri cezbettiğinden, oluşturulan tuzaklara sentetik spodoptol konularak, güve nüfusunu kontrol altında tutmak amacıyla kullanılır. Aşağıda verilen alkolden başlayarak spodoptol sentezini nasıl gerçekleştirirsiniz?

$$HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$$

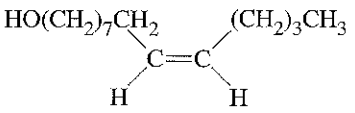
Analiz

Sentezi planlarken, molekülü ikili bağın bulunduğu yerden ikiye böleriz. Bölümlerden biri *n*-bütil grubudur. Alken grubunu oluşturmak için, bir üçlü bağı *cis* stereokimya yapısında bir ikili bağa çevirmek zorundayız.

Çözüm

Geriye doğru giderek, bu *cis* izomeri Lindlar katalizörü kullanarak elde edebiliriz.

$$HOCH_2(CH_2)_6CH_2C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow[\text{katalizörü}]{H_2,\ \text{Lindlar}}$$



Şimdi, yukarıdaki hidrojenlemeyi yapabilmek için, alkini elde etmemiz gerekir. Sağlanan başlangıç maddesi üçlü bağında bütil grubu içermemektedir. Alkil grubunu bağlamak için, sağlanan başlangıç maddesinden elde edilmiş asetilenür iyonu ile 1-brombütan arasında, sodyum amit kullanarak, bir nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi yazabiliriz.

$$^{-}O(CH_2)_8C{\equiv}C{:}^{-} + CH_3(CH_2)_3Br \longrightarrow {}^{-}O(CH_2)_8C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 + Br^{-}$$

Asetilenürün alkol protonu da asidik olduğundan, aynı molekül üzerinde hem alkoksit hem asetilenür oluşması için sodyum amitin *aşırısını* ilave etmemiz gerekir (tepkimede amonyak da oluşur).

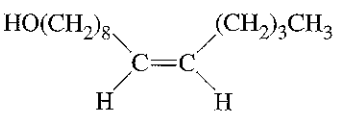
$$HO(CH_2)_8C{\equiv}CH \xrightarrow[NaNH_2]{\text{aşırı}} {}^{-}O(CH_2)_8C{\equiv}C{:}^{-}$$

Şimdi bu basamakları birleştirerek, son adımda etanol ekleyip alkoksitin alkole çevrilmesini sağlayalım. Etanol sentezlenen alkoksite bir proton verir (etoksit iyonu daha zayıf bir bazdır).

$$HO(CH_2)_8C{\equiv}CH \xrightarrow[NaNH_2]{\text{aşırı}} {}^{-}O(CH_2)_8C{\equiv}C{:}^{-} \xrightarrow{CH_3(CH_2)_3Br}$$

$$^{-}O(CH_2)_8C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow{C_2H_5OH} HO(CH_2)_8C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3$$

$$HO(CH_2)_8C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow[\text{katalizörü}]{H_2,\ \text{Lindlar}}$$

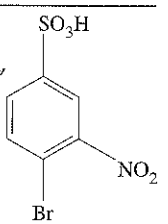


Değerlendirme

Geriye doğru sentez yaklaşımını -retrosentez- kullanarak, başlangıç maddelerinden spodoptolun sentezi için olası bir sentetik yol tasarladık. Bu yöntem, hedef bileşik için sentez yolunun geliştirilmesinde genel bir yaklaşımdır. Önerilen sentez, yan tepkimelerin mümkün olup olmadığını değerlendirmek için her zaman dikkatli bir şekilde incelenmelidir. Çünkü yan ürünler istenen ürünün verimini azaltabilir. Bu durumda yukarıdaki ikinci adımda bir yan tepkime olasıdır. $-O(CH_2)_8CC-$ iyonu da $CH_3(CH_2)_3Br$ ile tepkimeye girip eter verebilir.

ALIŞTIRMA A: Sikloheksandan 1,3-sikloheksadien nasıl sentezlenebilir?

ALIŞTIRMA B: Bu bölümde anlatılan elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimelerini kullanarak, benzenden sağ taraftaki bileşiği nasıl sentezlersiniz?



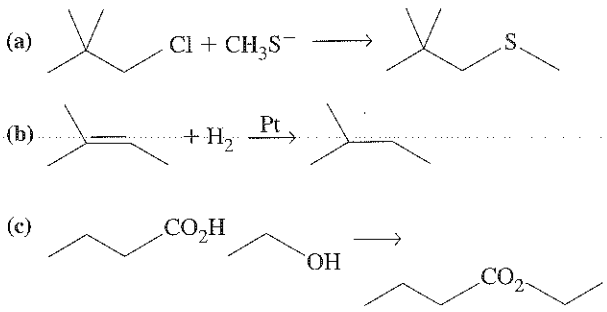
MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com adresinden, konuyla ilgili ilave çalışma sorularına ulaşabilirsiniz

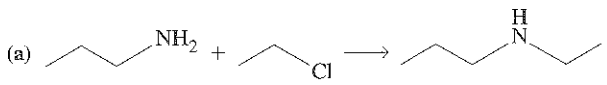
Alıştırmalar

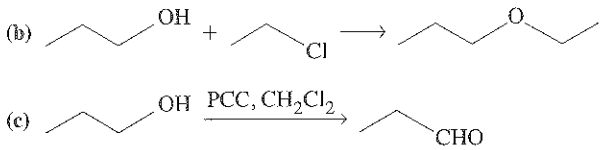
Organik Tepkime Çeşitleri

1. Aşağıdaki tepkime çeşitlerini tanımlayınız ve birer örnek veriniz. **(a)** nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi; **(b)** elektrofilik yerdeğiştirme tepkimesi; **(c)** katılma tepkimesi; **(d)** ayrılma tepkimesi; **(e) çevrilme** tepkimesi.
2. Aşağıdaki tepkime çeşitlerini tanımlayınız ve birer örnek veriniz. **(a)** su ayrılması (dehidrasyon); **(b)** hidroliz; **(c)** solvoliz; **(d) alkene su katılması.**
3. Aşağıdaki tepkimelerin türlerini belirleyiniz.



4. Aşağıdaki tepkimelerin türlerini belirleyiniz.





Not: PCC, piridinyum klorkromattır (sayfa 1185 e bakınız).

5. Aşağıda tanımlanan tepkimelerin denkleştirilmiş kimyasal eşitliklerini yazınız ve daha sonra yerdeğiştirme, ayrılma, katılma ya da çevrilme tepkimeleri olarak sınıflandırınız:
(a) Etilen ve Br_2 bileşiklerinin 1,2-dibrometan vermek üzere karbon tetraklorürdeki tepkimeleri.
(b) İyotetanın KOH(suda) ile tepkimeye girerek etilen, su ve potasyum bromür vermesi.
(c) Klormetanın NaOH(suda) ile tepkimeye girerek metanol ve sodyum klorür vermesi.
6. Aşağıda tanımlanan tepkimelerin denkleştirilmiş kimyasal eşitliklerini yazınız ve daha sonra yerdeğiştirme, ayrılma, katılma ya da çevrilme tepkimeleri olarak sınıflandırınız:
(a) 3,3-Dimetil-1-bütenin asidik çözeltide 2,3-dimetil-2-büten vermesi.
(b) 1-İyot-2,2-dimetilpropanın su ile tepkimeye girip, 2,2-dimetil-1-propanol ve HI(suda) vermesi.
(c) 2-Klor-2-metilpropanın NaOH(suda) ile tepkiyerek 2-metil-1-propen, sodyum klorür ve su vermesi.

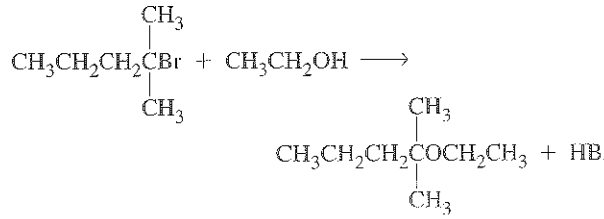
Yerdeğiştirme ve Ayrılma Tepkimeleri

7. Tipik bir birincil haloalkan olan *n*-brombütanın, aşağıdaki tepkenlerle verdiği yerdeğiştirme tepkimelerini yazınız.
(a) NaOH; **(b)** NH_3; **(c)** NaCN; **(d)** CH_3CH_2ONa.
8. Tipik bir birincil haloalkan olan *n*-brompentanın, aşağıdaki tepkenlerle verdiği yerdeğiştirme tepkimelerini yazınız.
(a) NaN_3; **(b)** $N(CH_3)_3$; **(c)** $CH_3CH_2C{\equiv}CNa$; **(d)** CH_3CH_2SNa.
9. Aşağıdaki soruları S_N2 tepkimesine göre yanıtlayınız.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH + NaBr$$

(a) Bu tepkimenin hız ifadesi nedir?
(b) Bu tepkimenin tepkime grafiğini çiziniz. Bütün öğeleri işaretleyiniz. Ürünlerin tepkenlerden daha düşük enerjide olduklarını varsayınız.
(c) *n*-bütil bromür derişimi iki katına çıkarıldığında, tepkime hızı nasıl değişir?
(d) Sodyum hidroksit derişimi yarıya düşürüldüğünde, tepkime hızı nasıl değişir?

10. Aşağıda verilen S_N1 tepkimesine göre şu soruları yanıtlayınız.



(a) Bu tepkimenin hız ifadesi nedir?
(b) Bu tepkimenin, tepkime grafiğini çiziniz. Bütün öğeleri işaretleyiniz. Ürünlerin tepkenlerden daha düşük enerjide olduklarını varsayınız.
(c) 2-brom-2-metilpentan derişimi iki katına çıkarıldığında, tepkime hızı nasıl değişir?
(d) Tepkimede çözücü etanoldür. Daha fazla etanol ilave etmenin tepkime hızı üzerindeki *etkisi* ne olur?

11. Aşağıdaki soruları E2 tepkimesine göre yanıtlayınız.

$$CH_3CH_2CH_2Br + NaOH \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + NaBr + H_2O$$

(a) Bu tepkimenin hız ifadesi nedir?
(b) Bu tepkimenin tepkime grafiğini çiziniz. Bütün öğeleri işaretleyiniz. Ürünlerin tepkenlerden daha düşük enerjili olduklarını varsayınız.
(c) *n*-bütil bromür derişimi iki katına çıkarıldığında, tepkime hızı nasıl değişir?
(d) Sodyum hidroksit derişimi yarıya düşürüldüğünde, tepkime hızı nasıl değişir?

12. Aşağıda verilen E1 tepkimesine göre şu soruları yanıtlayınız.

$$CH_3CH_2C(CH_3)_2Br + CH_3OH \longrightarrow CH_3CH{=}C(CH_3)_2 + Br^- + CH_3OH_2^+$$

(a) Bu tepkimenin hız ifadesi nedir?
(b) Bu tepkimenin, tepkime grafiğini çiziniz. Bütün öğeleri işaretleyiniz. Ürünlerin tepkenlerden daha düşük enerjili olduklarını varsayınız.
(c) $CH_3CH_2C(CH_3)_2Br$ derişimi iki katına çıkarıldığında, tepkime hızı nasıl değişir?
(d) CH_3OH derişimi iki katına çıkarıldığında, tepkime hızı üzerine etkisi ne olur?

13. Aşağıdaki yerdeğiştirme tepkimelerinde elektrofil, nükleofil ve ayrılan grupları belirleyiniz. Dengenin tepkenler yönünde mi, yoksa ürünler yönünde mi olduğunu söyleyiniz.

(a) $CH_3CH_2ONa + CH_3CH_2CH_2I \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_3 + NaI$

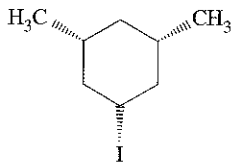
(b) $CH_3CH_2NH_3^+ + KI \rightleftharpoons NH_3 + CH_3CH_2I + K^+$

14. Aşağıdaki yerdeğiştirme tepkimelerinde elektrofil, nükleofil ve ayrılan grupları belirleyiniz. Dengenin tepkenler yönünde mi, yoksa ürünler yönünde mi olduğunu söyleyiniz.

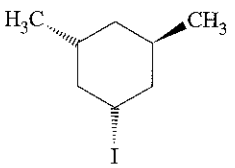
(a) $CH_3OH + I^- \rightleftharpoons CH_3OH + NaOH$

(b) $(CH_3)_2CHCl + KCN \rightleftharpoons (CH_3)_2CHCN + KCl$

15. Aşağıdaki S_N2 tepkimesinde (a) molekülü, (b) molekülüne göre daha hızlı tepkime vermektedir. Bu gözlemi açıklayanız. [*İpucu*: iki molekülün en kararlı koltuk konformasyonunu çiziniz.]

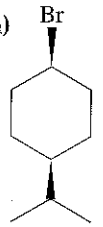


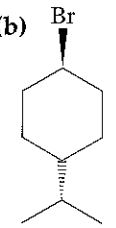
(a)



(b)

16. Aşağıdaki S_N1 tepkimesinde (a) molekülü, (b) molekülüne göre daha hızlı tepkime vermektedir. Bu gözlemi açıklayınız. [*İpucu*: iki molekülün koltuk konformasyonunu çiziniz.]

(a) 

(b) 

17. (*S*)-$CH_3CH_2CH(CH_3)Cl$ bileşiği su ile hidroliz edildiğinde, optikçe aktif olmayan bir çözelti elde ediliyor. **(a)** Ürünün formülünü yazınız. **(b)** Bu tepkime hangi nükleofilik yerdeğiştirme mekanizmasıyla olmuştur?

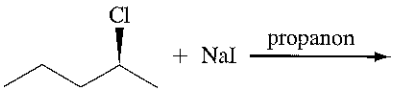
18. (*R*)-$CH_3CH_2CH(CH_3)Cl$ bileşiği, dimetil sülfoksit içerisinde [$(CH_3)_2SO$, organik tepkimeler için uygun bir çözücü] CH_3O^- ile tepkimeye giriyor ve optikçe aktif bir çözelti elde ediliyor. **(a)** Ürünün formülünü yazınız. **(b)** Bu tepkime hangi nükleofilik yerdeğiştirme mekanizmasıyla olmuştur?

19. (*S*)-$CH_3CH(Cl)CH_2CH_3$ bileşiği, etanol içerisinde çözülüyor ve çözeltinin optikçe aktif olmadığı görülüyor. **(a)** Ürünün formülünü yazınız. **(b)** Bu tepkime hangi nükleofilik yerdeğiştirme mekanizmasıyla oluşmuştur?

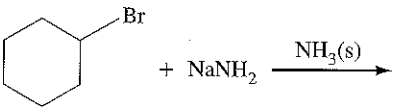
20. (*R*)-$CH_3CH(Cl)CH_2CH_3$ bileşiği, dimetil sülfoksit içerisinde CH_3S^- ile tepkimeye giriyor ve optikçe aktif bir çözelti elde ediliyor. **(a)** Ürünün formülünü yazınız. **(b)** Bu tepkime hangi nükleofilik yerdeğiştirme mekanizmasıyla oluşmuştur?

21. Aşağıdaki tepkimelerin ana ürünleri yazınız ve tepkimelerin mekanizmalarını gösteriniz.

(a) 

(b) 

22. Aşağıdaki tepkimelerin ana ürünleri yazınız ve tepkimelerin mekanizmalarını gösteriniz.

(a) 

(b) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2Br + NaOCH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2OH}$

(c) (*R*)-2-İyotbütan $+ NaHS \xrightarrow{DMSO}$

Alkoller ve Alkenler

23. Aşağıdaki tepkimelerden oluşacak ana organik ürünleri yazınız. [O] simgesinin H_2SO_4 içinde $Na_2Cr_2O_7$ bileşiğini gösterdiğini varsayınız:

(a) $(CH_3)_2CHCH_2OH + HBr \longrightarrow$

(b) $(CH_3)_3COH + K \longrightarrow$

(c) $(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{[O]}$

(d) $CH_3CH_2CH_2OH + CH_3CH_2I \longrightarrow$

24. Aşağıdaki tepkimelerin ürünleri yazınız. [O] simgesinin H_2SO_4 içindeki $Na_2Cr_2O_7$ olduğunu varsayınız:

(a) $(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow{[O]}$

(b) $CH_3CH_2OH + (CH_3)_2CHCOOH \xrightarrow[\Delta]{H^+}$

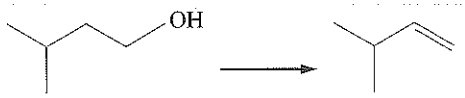
(c) 3-metil-2-bütanol + $NaCl \xrightarrow{H_2SO_4}$

(d) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4}$

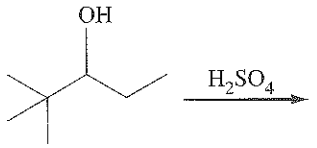
25. Aşağıdaki dönüşümün nasıl gerçekleştirileceğini açıklayınız. Tepkime için bir mekanizma öneriniz:



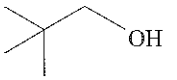
26. Aşağıdaki dönüşümün nasıl gerçekleştirileceğini açıklayınız. Tepkime için bir mekanizma öneriniz:



27. Kesim 27-2 de Merak Ediyorsanız kısmında açıklandığı gibi, bazı yerdeğiştirme ve ayrılma tepkimelerinde, karbokatyonlar çevrilmeye uğrarlar. Karbokatyon çevrilmesi olmasaydı aşağıdaki tepkimeden hangi ayrılma ürününü beklerdiniz? Deneyler ana ürünün 2,3-dimetil-2-penten olduğunu ortaya koymaktadır. 2,3-Dimetil-2-pentenin nasıl oluştuğunu gösteren bir mekanizma öneriniz. [*İpucu*: Karbokatyon oluşumu ve çevrilmesini düşününüz.]



28. Aşağıdaki 2,2-dimetil-1-propanol molekülü, birincil alkoldür. Bu molekülde β karbonuna hiç H bağlı olmadığından, su çıkarılması olası görünmemektedir. Ancak, 2,2-dimetil-1-propanol, bir asit katalizör ile ısıtıldığında, 2-metil-2-büten elde edilmektedir. 2-Metil-2-bütenin nasıl oluştuğunu gösteren bir mekanizma öneriniz. [*İpucu*: Karbokatyon oluşumu ve çevrilmesini düşününüz. Merak Ediyorsanız 27-2 kısmına bakınız.]



29. Aşağıdaki tepkimelerden oluşacak ürünleri yazınız:

(a) propen + hidrogen (Pt, ısı)

(b) 2-bütanol + ısı (sülfürik asit varlığında)

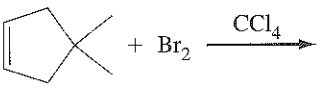
30. Aşağıdaki tepkimelerin ürünlerini yazınız:

(a) HCl ile 2-klor-1-propen

(b) HCN ile $CH_3CH=CH_2$

(c) HCl ile $CH_3CH=C(CH_3)_2$

31. Aşağıdaki tepkimelerin ana organik ürünlerini yazınız.

(a)  + $Br_2 \xrightarrow{CCl_4}$

(b) (*Z*)-2-büten + HI $\longrightarrow$

(c) 2-metil-1-büten + $H_2O \xrightarrow{H_2SO_4}$

32. Aşağıdaki tepkimelerin ana organik ürünlerini yazınız.

(a) (*E*)-2-büten + HBr $\longrightarrow$

(b) 2-metil-2-penten + $H_2O \xrightarrow{H_2SO_4}$

(c)  + $Br_2 \xrightarrow{CHCl_3}$

33. (*Z*)-3-metil-2-penten aşağıdaki bileşiklerle tepkimeye girdiğinde oluşacak ana ürünleri yazınız:
(a) HI; **(b)** platin katalizör varlığında H_2; **(c)** H_2SO_4 de H_2O; **(d)** CCl_4 deki Br_2.

34. 1-Etilsikloheksen aşağıdaki bileşiklerle tepkimeye girdiğinde oluşan ana ürünleri yazınız:
(a) HI; **(b)** platin katalizör varlığında H_2; **(c)** H_2SO_4 de H_2O; **(d)** CCl_4 deki Br_2.

Elektrofilik Aromatik Yerdeğiştirme

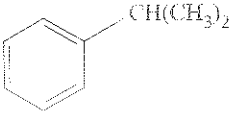
35. Şekil 27-21 de verilen mekanizmanın tepkime grafiğini çiziniz. Net tepkimenin ekzotermik olduğunu varsayınız. Ayrıca, deneysel kanıtlar, ilk basamak için gereken eşik enerjisinin ikinci basamaktaki eşik enerjisinden daha büyük olduğunu göstermektedir. Ara ürün ve geçiş durumunun yapılarını çiziniz.

36. Benzenin klorlanması, benzenin $AlCl_3$ varlığında Cl_2 ile tepkimesi ile gerçekleştirilir. Sayfa 1245 de açıklandığı gibi, Cl_2 ve $AlCl_3$, $Cl^-AlCl_4^+$ oluşturmak üzere tepkime verirler. Benzen ve $Cl^+AlCl_4^-$ tepkimesi için tepkime grafiğini çiziniz. Alıştırma 35 deki varsayımları kullanınız.

37. Benzenin alkillenmesi, $AlCl_3$ varlığında benzenin haloalkan (RX) ile tepkimesiyle gerçekleştirilir. Tepkime, Friedel-Crafts alkilleme tepkimesi olarak bilinir. (Tepkime adını 1877 yılında alkilbenzenleri elde etmek için bu yöntemi bulan Fransız kimyacı Charles Friedel ve Amerikalı kimyacı James M. Crafts'dan almıştır.) Friedel-Crafts alkilleme tepkimesinin bir örneği aşağıda gösterilmiştir:

 + $(CH_3)_2CHCl \xrightarrow{AlCl_3}$

1-klor-1-metiletan

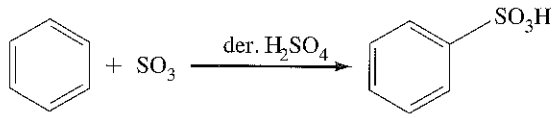


+ HCl

1-metil-1-feniletan

Bu tepkimenin mekanizması aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır. İlk olarak, $(CH_3)_2CHCl$ ve $AlCl_3$ Lewis asit-baz tepkimesiyle bir klor atomunun hem karbona ve hem de aluminyuma bağlandığı bir katılma ürünü, $(CH_3)_2CH\text{-}Cl\text{-}AlCl_3$ verirler. Katılma ürünü, daha sonra bir karbokatyona $(CH_3)_2CH^+$ ve $AlCl_4^-$ ayrılır. Karbokatyon, benzene elektrofilik olarak etkir ve bir arenyum iyonu oluşturur. En sonunda, $AlCl_4^-$ tarafından arenyum iyonundan bir proton, uzaklaştırılır ve alkilbenzen, HCl ve $AlCl_3$ meydana gelir. $(CH_3)_2CHCl$ ve benzenden 1-metil-1-feniletan ve HCl oluşumunda gereken temel işlemler için kimyasal denklemleri yazınız. Elektronların hareketini eğri oklarla gösteriniz.

38. Benzenin dumanlı sülfürik asitle tepkimesi, aşağıdaki denkleme göre, benzensülfonik asit verir:



Benzensülfonik asit

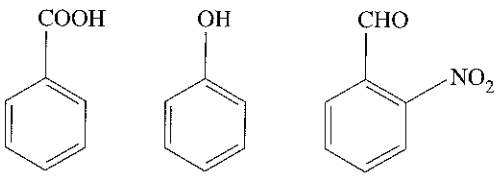
Yukarıdaki tepkimedeki SO_3 sülfürik asit moleküllerinin tepkimesi ile oluşur:

$$2\,H_2SO_4 \longrightarrow SO_3 + HSO_4^- + H_3O^+$$

Benzensülfonik asit elde etmek için benzen ve SO_3 nün tepkimesi, aşağıdaki süreçleri içermektedir. SO_3 benzene elektrofil olarak etkir ve bir arenyum iyonu oluşturur. Sonra, arenyum iyonundan HSO_4^- iyonuna bir proton aktarılır ve benzensülfonat iyonu, $C_6H_5SO_3^-$ ve H_2SO_4 meydana gelir. Nihayet, $C_6H_5SO_3^-$ iyonu H_3O^+ ile protonlanır ve benzensülfonik asit ve su molekülü oluşur. Elektronların hareketini göstermek için eğri oklar kullanarak, bu temel süreçlerin kimyasal eşitliklerini yazınız.

39. Aşağıdaki bileşiklerin ana ürün ya da ürünlerini yazınız.
(a) klorbenzenin mononitrolanması; **(b)** nitrobenzenin monosülfolanması; **(c)** 1-metil-2-nitrobenzenin monoklorlanması

40. Aşağıdaki bileşiklerin ana ürün ya da ürünlerini yazınız. **(a)** benzoik asidin mononitrolanması; **(b)** fenolün monosülfolanması; **(c)** 2-nitrobenzaldehitin monobromlanması



Benzoik asit Fenol 2-Nitrobenzaldehit

Alkanların Tepkimeleri

41. 2,2,3-Trimetilpentanın monobromlanmasından beklenen ana ürün nedir?

42. Metilsikloheksanın monobromlanmasından beklenen ana ürün nedir?

43. **(a)** 2,3-Dimetilbütanın 1-flor-2,3-dimetilbütan vermek üzere monoflorlanmasında oluşan başlama, gelişme ve sonlanma basamaklarını yazınız.
(b) 2,3-Dimetilbütanın monoflorlanmasında ana ürünün neden 2-flor-2,3-dimetilbütan değil de 1-flor-2,3-dimetilbütan olduğunu açıklayınız.

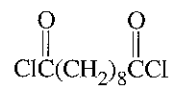
44. 2,3-Dimetilbütanın 2-brom-2,3-dimetilbütan vermek üzere monobromlanma tepkimesindeki başlama, gelişme ve sonlanma basamaklarını yazınız.

Polimerleşme Tepkimeleri

45. Polimerlerin ancak "ortalama molekül kütlelerinden" söz ederiz. Bir polimerin, tıpkı benzen gibi, neden tek bir molekül kütlesi olmadığını açıklayınız.

46. Dacron'a niçin poliester denir? Açıklayınız. Dacronda oksijenin kütlece yüzdesi nedir?

47. Nylon 66, 1,6-heksandiamin ile adipik asitin tepkimesinden elde edilir. Eğer adipik asit yerine sebasil klorür kullanılırsa başka naylon polimeri oluşur. Bu naylon polimerinde yinelenen birim nedir?



48. Teraftalik asit ile (etilen glikol yerine) etil alkol tepkimeye sokulursa bir polimer oluşur mu? Etilen glikol yerine gliserin kullanılsaydı polimer oluşur muydu? Açıklayınız.

Organik Bileşiklerin Sentezi

49. Karbon kaynağı olarak yalnızca asetileni alarak ve gerekli inorganik maddeleri kullanarak, asetaldehit sentez ediniz.

50. Karbon kaynağı olarak yalnızca asetileni alarak ve gerekli inorganik maddeleri kullanarak, 1,1,2,2-tetrabrometan sentez ediniz.

51. Asetilen ve diğer kimyasalları kullanarak *(E)*- ve *(Z)*-3-hepteni nasıl sentezlersiniz?

52. *(S)*-2-bütanolden *(R)*-2-bütanamini nasıl sentezlersiniz?

53. Bir nükleofil olan azid anyonu karbon atomuna bağlanıyor ve amino grubuna ve serbest azota indirgeniyor. Birincil amin olan propanamini elde etmek için bir yöntem öneriniz.

54. Bir nükleofil olan siyanür anyonu, karbon atomuna bağlanıyor ve birincil amine indirgeniyor. Buna göre, propanaminin kloretandan eldesi için bir yöntem öneriniz.

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

55. Aşağıdaki tepkimelerin ana ürünlerini yazınız.
(a) 1-pentanol + aşırı dikromat iyonu (asit çözeltisi)
(b) bütirik asit + etanol (asit çözeltisi)

56. Aşağıdaki bileşiklerin monobromlama ürünleri nelerdir? **(a)** *m*−dinitrobenzen, **(b)** anilin, **(c)** *p*-bromanisol.

57. Aşağıda verilen maddelerle propenin tepkimesi sonucu oluşan ürünlerin formüllerini yazınız.
(a) H_2; **(b)** Cl_2; **(c)** HCl; **(d)** H_2O (asitli ortam)

58. Aşağıda verilen maddelerle 2-bütenin tepkimesi sonucu oluşan ürünlerin formüllerini yazınız.
(a) H_2; **(b)** Cl_2; **(c)** HCl; **(d)** H_2O (asitli ortam)

59. Aşağıdaki bileşiklerin hangisi belirtilen tepkimeyi verir? Tepkime ürünlerinin yapısını yazınız.

(1) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$ **(2)** $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ **(3)** $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-$

(a) seyreltik HCl ile tepkime
(b) hidroliz
(c) Seyreltik NaOH ile nötürleşme

60. Aşağıdaki bileşiklerin hangisi belirtilen tepkimeyi verir? Tepkime ürünlerinin yapısını yazınız.

(1) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$

(2) $CH_3CH_2NH_2$ **(3)** $CH_3CH_2CH_2NH_3^+Cl^-$

(a) seyreltik HCl ile nötürleşme
(b) hidroliz
(c) seyreltik NaOH ile nötürleşme

61. Aşağıdaki durumlarda, oluşması beklenen ürünlerin formüllerini yazınız. Tepkime yoksa T.Y yazınız.
(a) $CH_3CH_2NH_2(suda) + HCl(suda) \longrightarrow$
(b) $(CH_3)_3N(aq) + HBr(suda) \longrightarrow$
(c) $CH_3CH_2NH_3^+(suda) + H_3O^+(suda) \longrightarrow$
(d) $CH_3CH_2NH_3^+(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow$

62. Aşağıdaki durumlardan oluşması beklenen ürünlerin formüllerini yazınız. Tepkime yoksa T.Y. yazınız.
(b) $(CH_3)_4N^+(suda) + HCl(suda) \longrightarrow$

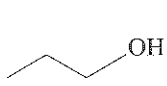
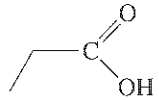
(a)  $NH(suda) + HCl(suda) \longrightarrow$

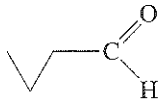
(c) $CH_3CH_2NH_2(suda) + OH^-(suda) \longrightarrow$
(d) $(CH_3)_3NH^+ + OH^- \longrightarrow$

63. Metil etil keton elde etmek için şu bileşiklerden hangisi yükseltgenmelidir? 2-Propanol, 1-bütanol, 2-bütanol ve *t*-bütil alkol. Açıklayınız.

64. Aşağıdaki tepkimelerden oluşacak ana ürünleri yazınız. **(a)** $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ ile *seyreltik* $H_2SO_4(suda)$ in tepkimesi **(b)** klor ve propan gazları karışımının morötesi ışıkta tepkimesi
(c) izopropil alkol ve benzoik asit karışımının ısıtılması
(d) *s*-bütil alkolün asitli ortamda $Cr_2O_7^{2-}$ ile yükseltgenmesi

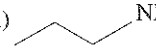
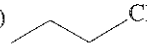
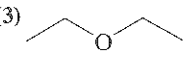
65. Aşağıda verilen bileşikleri, belirtilen kimyasal özellikler ile eşleştiriniz. (a)-(e) de verilen tepkimelerin ürünlerinin yapılarını yazınız.

(1)  **(2)** 

(3) 

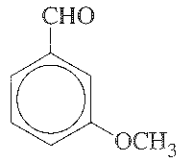
(a) kolayca yükseltgenir.
(b) NaOH'i nötürleştirir.
(c) etanol ile bir ester oluşturur.
(d) bir karboksilli asite yükseltgenebilir.
(e) su kaybederek bir alkol verebilir.

66. Aşağıda verilen bileşikleri, belirtilen kimyasal özellikler ile eşleştiriniz. Tepkime ürünlerinin yapısını yazınız.

(1)  **(2)**  **(3)** 

(a) HCl i nötürleştirir.
(b) NaOH i nötürleştirir.
(c) Etanoik asit ile bir amit oluşturur.
(d) Amonyak ile tepkime verir.
(e) CN^-(suda) ile tepkime verir.

67. *m*-Metoksibenzaldehidin mononitrolanmasıyla elde edilen izomerlerin yapılarını yazınız.



68. CH_4 nın klorlanmasında ürün olarak bir miktar da CH_3CH_2Cl elde edilmiştir. Bunun nedenini açıklayınız.

69. I, II ve III ile gösterilen üç tribrombenzen izomeri nitrolandığında, sıra ile, üç, iki ve bir mononitrotribrombenzen verir. I, II ve III ün yapılarını belirleyiniz.

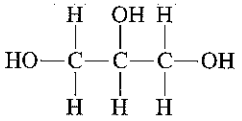
70. Aşağıdaki benzen türevlerinin ad ve yapılarını yazınız.
(a) Formülü: C_8H_{10}; Cl_2 ve $FeCl_3$ ile tepkimesiden üç monoklorlanma ürünü elde edilir.
(b) Formülü: C_9H_{12}; Cl_2 ve $FeCl_3$ ile tepkimesinden bir monoklorlanma ürünü elde edilir.
(c) Formülü: C_9H_{12}; Cl_2 ve $FeCl_3$ ile tepkimesinden dört monoklorlanma ürünü elde edilir.

71. Hidrokarbonların monoklorlanmasında hidrojenlerin etkinlikleri 3°>2°>1°, 4.3:3:1 dir. 2-Metilbüta-

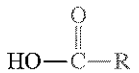
28-2 Lipitler

Lipitler yapılarına göre değil, fiziksel özelliklerine göre daha iyi tanımlanırlar. Bitki ve hayvan dokularının bileşenleri olan **lipitler** kloroform, karbon tekraklorür, dietil eter ve benzen gibi az polar çözücülerde çözünürler. Pek çok bileşik bu tanıma uyarsa da, biz burada yalnızca birkaç tane lipit örneğini inceleyeceğiz.

Trigliseritler, gliserin (1,2,3-propantriol) ile uzun zincirli karboksilli asitlerin (yağ asitlerinin) verdiği esterlerdir. Bazı yaygın yağ asitleri Çizelge 28-1 de verilmiştir. *Trigliserit* genel bir addır; trigliseritlerin sistematik adı triaçilgliserinlerdir. *Gliserin* üçlü-karbon iskeletini, yağ asitleri de *açil* gruplarını (aşağıda mavi) içerir.



Gliserin



Yağ asidi

UNUTMAYINIZ

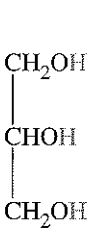
Ester oluşumunda, bir karboksilli asit —OH grubunu kaybeder. Kalan grup *açil* grubudur.



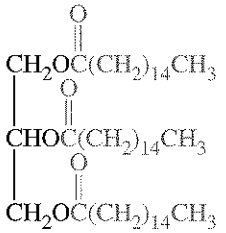
ÇİZELGE 28.1 Bazı Yaygın Yağ Asitleri

Yaygın Adı	IUPAC Adı	Formülü
Doymuş asitler		
Laurik asit	Dodekanoik asit	$C_{11}H_{23}CO_2H$
Miristik asit	Tetradekanoik asit	$C_{13}H_{27}CO_2H$
Palmitik asit	Heksadekanoik asit	$C_{15}H_{31}CO_2H$
Stearik asit	Oktadekanoik asit	$C_{17}H_{35}CO_2H$
Doymamış asitler		
Oleik asit	9-Oktadokenoik asit	$C_{17}H_{33}CO_2H$
Linoleik asit	9,12-Oktadekadienoik asit	$C_{17}H_{31}CO_2H$
Linolenik asit	9,12,15-Oktadekatrienoik asit	$C_{17}H_{29}CO_2H$
Eleostearik asit	9,11,13-Oktadekatrienoik asit	$C_{17}H_{29}CO_2H$

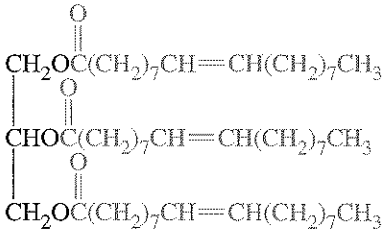
Eğer bütün açil grupları aynı ise, trigliserit, *basit* trigliserit; aksi halde *karışık* trigliserittir. Bir trigliseridin adlandırılmasında, önce *gliseril* adı, takiben üç açil grubu için bileşiğin adı yazılır. Açil grupları, gliseril iskeletine bağlandıkları sıraya göre adlandırılır. İlk iki isim *o* ile biterken, üçüncü ad *at* ile biter. Bütün açil grupları aynı ise, *tri* ön eki ile birlikte sadece *at* son eki kullanılır.



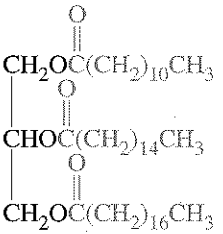
Gliserin



Gliseril tripalmitat
Tripalmitin
(basit trigliserit; katı yağ)



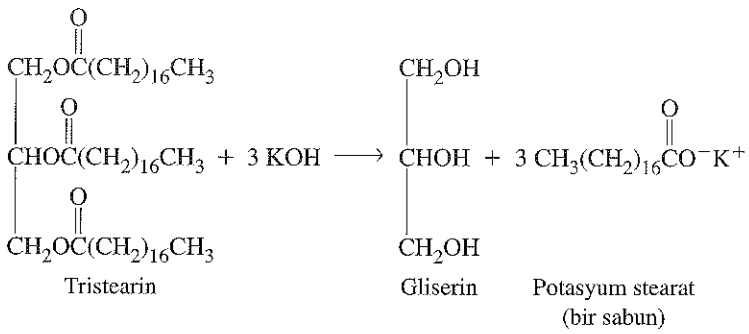
Gliseril trioleat
Triolein
(basit trigliserit; sıvı yağ)



Gliseril lauropalmitostearat
(karışık gliserit)

Trigliseritler bazik çözelti içerisinde gliserine ve yağ asidi tuzlarına *hidroliz* olurlar. Bu hidroliz işlemine **sabunlaşma,** oluşan yağ asidi tuzla-

rına ise **sabun** adı verilir. Örneğin tristearinin sulu KOH çözeltisiyle hidrolizi, gliserin ve potasyum stearat sabununu verir.



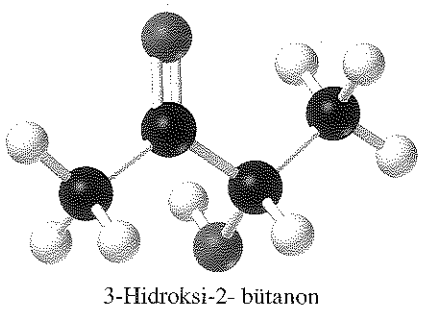
(28.1)

Tristearin — Gliserin — Potasyum stearat (bir sabun)

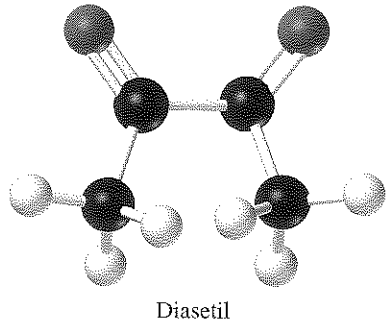
Sabunun temizleme etkisi Kesim 22-1 (sayfa 932) de verilmiştir.

Katı ve sıvı yağların her ikisi de trigliserittir (*gliseril esterleri*), fakat bunlar trigliseritlerdeki asit bileşeninin niteliği bakımından farklıdırlar. **Katı yağlar**, *doymuş* yağ asidi bileşenlerinin fazla olduğu gliseril esterleri olup, oda sıcaklığında katıdırlar. **Sıvı yağlar** ise fazlaca *doymamış* yağ asitlerine sahiptirler ve oda sıcaklığında sıvıdırlar. Yağların bileşimleri değişkendir ve yalnızca belirli bitki ya da hayvan türlerine göre değil, beslenme ve iklim koşullarına da bağlıdır. Bazı yaygın katı ve sıvı yağlar Çizelge 28-2 de verilmiştir.

Yağlar saf halde iken renksiz, kokusuz ve tatsızdırlar. Karakteristik koku, renk ve tatları içlerinde safsızlık olarak bulunan organik maddelerden ileri gelir. Örneğin tereyağına sarı rengini veren α-karotendir (bu sarı pigment havuçta ve kadife çiçeğinde de bulunur). Tereyağının tadı ise 3-hidroksi-2-butanon ve diasetilden ileri gelir.



3-Hidroksi-2- bütanon



Diasetil

ÇİZELGE 28.2 Bazı Yaygın Katı ve Sıvı Yağlar

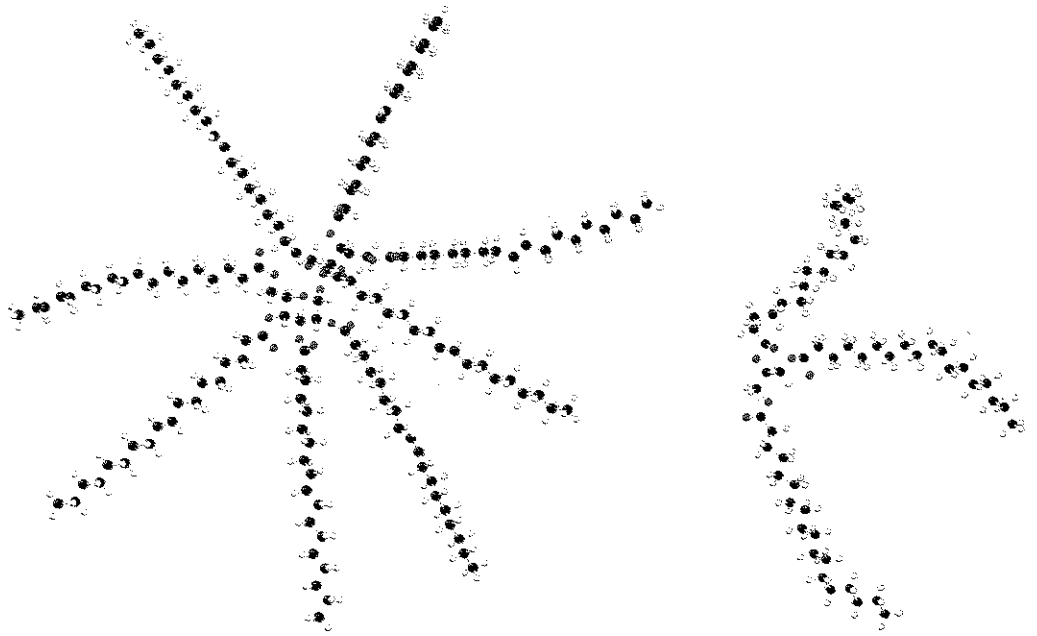
	Asit Bileşeni, [a]Kütlece %					
	Doymuş			Doymamış		
Lipitler	Miristik	Palmitik	Stearik	Oleik	Linolik	Linolenik
Yağlar (katı)						
Tereyağı	7–10	24–26	10–13	28–31	1–3	0,2–0,5
Domuz yağı	1–2	28–30	12–18	40–50	7–13	0–1
Yenebilen yağlar (sıvı)						
Mısırözü	1–2	8–12	2–5	19–49	34–62	—
Safran	—	6–7	2–3	12–14	75–80	0,5–1,5

[a] Asitlerin formülleri Çizelge 28.1 de verilmiştir.

28-1 MERAK EDİYORSANIZ...

"Kalorisiz" yağ ne demektir?

Yağ asitleri ve sakkarozun bir esteri olan olestra'da, gliserin yerine sakkaroz geçmiştir. Olestra, bir kalorimetre bombasında yakıldığında, açığa çıkan ısı, diğer sıvı ve katı yağların yanmasıyla elde edilen ısıya yakındır. Bu nedenle, olestra *kalorisiz* değildir. Bununla birlikte, olestra molekülünün sakkaroz iskeleti, trigliseritteki üç açil grubu yerine altı, yedi ya da sekiz açil grubu ile, aşağıda görüldüğü gibi, bağ yapabilir. İnsan enzimleri bu büyük molekülü parçalayamaz ve dolayısıyla sindirilemez. Bu nedenle olestra kalorisizdir denir.



Olestra Trigliserit



▲ Mısırözü yağının yaklaşık bileşimi Çizelge 28-2 de görülmektedir. Mısırözü yağının bileşiminde bulunan doymamış yağ asitlerine hidrojen katılarak (hidrojenlenerek) doymuş yağ asitlerine çevrilebilir, bu şekilde bitkisel yağdan margarin elde edilir.

Doymamış yağlar katalitik hidrojenlemeyle doymuş yağlara dönüştürülebilirler. Böylece, sıvı yağlar ve düşük sıcaklıkta eriyen katı yağlar, daha yüksek sıcaklıkta eriyen katı yağlara çevrilebilirler. Yüksek erime noktasına sahip bu katı yağlar krema ile karıştırılır, A vitamini ile güçlendirilir ve yapay olarak renklendirilirse *margarinler* elde edilir. Katı veya sıvı yağlardaki doymamışlık, yağ bozunduğunda da kaybolur. Yenebilen yağlar hidroliz olurlar ve ısı, hava ve ışık etkisinde ikili bağların yükseltgenmesi sonucu parçalanırlar. Bu durumda yağ kokuşur. Bu parçalanmadan ileri gelen düşük molekül kütleli yağ asitleri (bütirik asit) nedeniyle kötü bir koku oluşur. Yüksek sıcaklıkta pişen patates kızartması ve diğer gıdalarda kullanılan yağlara, oksitlenme ile oluşan bozulmanın önlenmesi amacıyla yaygın olarak antioksidanlar ilave edilir.

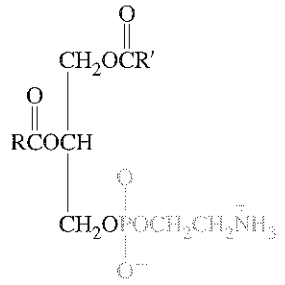
Tıbbi bulgular doymuş yağ asitleri tüketimi ile kalp damar hastalıkları arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, birçok diyette doymamış yağ asitlerinin kullanılması yeğlenmektedir. Genel olarak, hayvansal yağlar doymuş; bitkisel yağlar ve deniz ürünleri yağları doymamıştır.

28-1 KAVRAM DEĞERLENDİRME

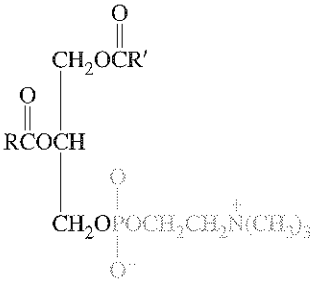
Bir mol gliseril palmitooleolinolenatın üç mol sodyum hidroksitle sabunlaşma tepkimesi sonucu hangi ürünler oluşur ?

Fosfolipitler

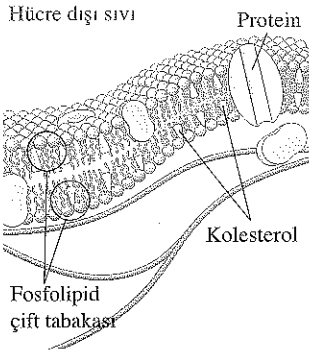
Fosfolipitler (fosfatitler) bütün hayvan hücrelerinde bulunur ve sinir dokularında özellikle yaygındırlar. Bunlar, gliserin, yağ asitleri, fosforik asit ve azot içeren bir bazdan (fosfolipitlerin bir sınıfı olan *sefalinler*de etanolamin ve *lesitinler*de ise kolin) türetilirler. Aşağıdaki yapılarda, R ve R' uzun zincirli alkil gruplarıdır.



Fosfatidiletanolamin
(sefalin)



Fosfatidilkolin
(lesitin)



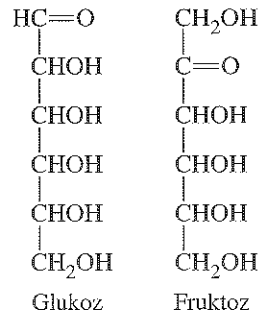
▲ Hücre zarı, polar kısmı sulu faza yönlenmiş fosfolipit moleküllerinin bir çift tabakasıdır. Kolestrol gibi diğer lipit molekülleri çift tabaka içine gömülebilir. Bazı proteinler de çift tabaka yapısı içinde bulunabilir. Zara bağlı proteinler genellikle iyonların geçişi için kanal oluşturarak iyon pompası ödevi görürler.

Sabun molekülleri gibi, fosfolipitlerin bir hidrofilik başı (fosfatetanolamin veya fosfat-kolin kısmı- yukarıda mavi) ve hidrofobik kuyrukları (iki alkil zinciri) vardır. Bu yapı, fosfolipitlerin çözünmesini ve katı ve sıvı yağların sulu ortamda taşınmasını sağlar. Bu durum, lipitlerin kan akımında taşınmasında veya salatada yağların emülsifiye olmasında da görülür.

Hücre zarları (bütün canlı hücrelerin dış çevresi) çift tabakalı fosfolipit yapısından oluşmuştur. Bu yapıda fosfolipit tabakasının hidrofilik başları sulu ortama ve hidrofobik kısımları iç tarafa dönüktür; yapı içinde yer yer kolesterol ve proteinler bulunmaktadır.

28-3 Karbonhidratlar

"Karbonhidrat" adı bu bileşiklerin karbonun hidratı $[C_x(H_2O)_y]$ olmasından ileri gelir. Buna göre, şeker kamışı şekeri olan sakkaroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$), $C_{12}(H_2O)_{11}$'e eşdeğerdir. Daha anlamlı bir tanım şöyledir: **Karbonhidratlar**, polihidroksi aldehitler, polihidroksi ketonlar ve onların türevleri ya da hidroliz sonucu bunları veren bileşiklerdir. Keton yapısında olan karbonhidratlara ketozlar, aldehit yapısında olanlara aldozlar denir. Beş karbonlu karbonhidratlar pentoz, altı karbonlular heksoz, vb. adını alırlar. Sayfanın kenarındaki yapılar iki bilinen hekzos (glukoz ve fruktoz) olup, sırasıyla bir aldoz ve bir ketozdur.

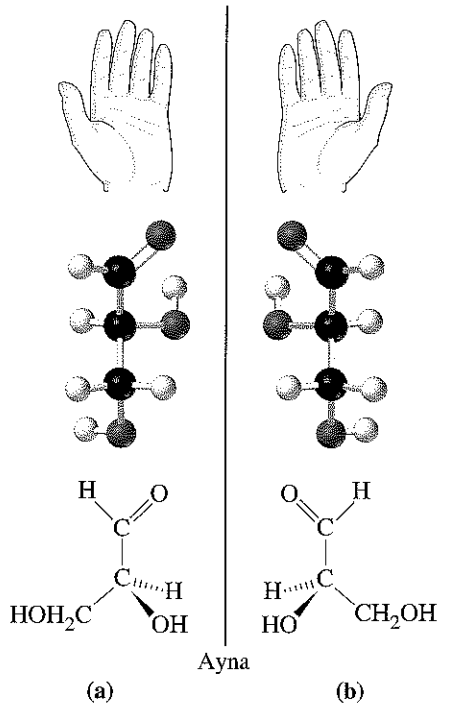


Glukoz Fruktoz

Karbonhidratlara genel olarak *glikozitler* denir. En basit karbonhidratlar $C_x(H_2O)_y$ formülüne sahip, tekli birimlerden oluşan küçük moleküllerdir ve **monosakkaritler** olarak adlandırılırlar. İkiden ona kadar monosakkaridin birbirine bağlanmasıyla oluşan karbonhidratlara **oligosakkaritler** denir. Bunlar, taşıdıkları monosakkarit birimlerinin sayısına göre disakkarit, trisakkarit gibi adlar alırlar. Mono- ve oligosakkaritlere *şekerler* de denir. Temel molekül yapılarında ondan fazla monosakkarit birimi içeren karbonhidratlara **polisakkaritler** adı verilir ve çoğu da *makromolekül* sınıfındadır. Özetlersek,

Glikozitler

- *Monosakkaritler*
  - aldoz (aldotrioz, aldotetroz, . . .)
  - ketoz (ketotrioz, ketotetroz, . . .)
- *Oligosakkaritler* (2-10 monosakkarit birimi)
  - disakkaritler (örn. sakkaroz)
  - trisakkaritler (örn. rafinoz)
  - ve benzeri
- *Polisakkaritler* (10 dan fazla monosakkarit birimi)
  - (örn. nişasta ve selüloz)



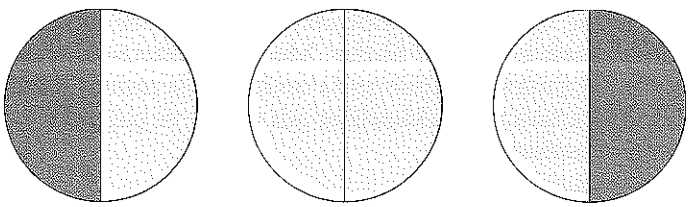
▶ ŞEKİL 28-3
Gliseraldehidin optik izomerleri
(a) daki yapı, tıpkı sağ ve sol el gibi, **(b)** deki yapı ile üst üste çakışamaz.

En basit glikoz olan 2,3-dihidroksipropanal (gliseraldehit) bir *aldotrioz*dur. Şekil 28-3'den görüldüğü gibi, gliseraldehitdeki merkezi C atomu, kendine bağlı dört farklı grup içerir ve bu yüzden kiraldir. Bölüm 24 ve 27 de gördüğümüz gibi böyle moleküller ilginç bir *stereoizomeri (optik izomeri)* gösterirler. Gliseraldehidin üst üste çakışmayan *iki* yapısı vardır. Böyle yapıların ilişkisi tıpkı sağ el ile sol elin ilişkisi gibidir. Yani bir nesne ile onun üst üste çakışmayan ayna görüntüsü gibidirler; bunlara *enantiyomerler* (Kesim 24-4 ve 27-3 e bakınız) denir.

Daha önce gördüğümüz gibi, optikçe aktif moleküller polarize ışık düzlemine etki ederler (Şekil 28-4). Bir polarize ışık demeti ile bir enantiyomerin elektronları arasındaki etkileşim, polarize ışığın yayılma düzleminin çevrilmesine neden olur. Bir enantiyomer polarize ışık düzlemini sağa (saat yönünde) çevirirse, buna **sağa çeviren** (+ ile gösterilir) denir. Diğer enantiyomer polarize ışık düzlemini aynı miktarda fakat sola (saat yönünün tersine) çevirir. Buna da **sola çeviren** (– ile gösterilir) denir. Bu tür bileşiklere, polarize ışık düzlemini çevirebildikleri için *optikçe aktif* denir ve bunlar *optik izomerlere* sahiptirler. Optik izomeri gösteren hemen hemen bütün moleküller, en azından bir kiral (asimetrik) C atomu içerirler.

▶ Dekstro ve levo ön ekleri, Latince sağa anlamındaki *dexter* ve sola anlamındaki *laevus*' dan gelmektedir.

Asimetrik bir karbona bağlı grupların düzenine **mutlak konfigürasyon** denir. Kiral merkez etrafındaki grupların düzenini (mutlak kon-



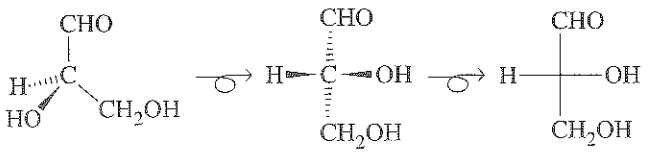
▲ ŞEKİL 28-4
Bir polarimetrenin analizör prizmasından görünüşü (ayrıca Şekil 24-9 da bakınız)
Bir sodyum buharı lambasından gelen polarize ışığın görünüş alanı ikiye bölünmüştür. Bakış kısmındaki analizör prizması, her iki yarının geçirdiği ışık şiddeti eşit olacak şekilde doğru yönde—saat yönünde (sağa) veya ters saat yönünde (sola)—uygun bir α açısı kadar (Şekil 24-9 da gösterilen) döndürülmüştür. Yanlış çevirme açısında bir yarım daire diğerinden daha koyudur.

figürasyonunu) belirtmek için *R*, *S* adlandırma yöntemini daha önce gördük. Buna göre, Şekil 28-3(a) daki gliseraldehit (*S*)- gliseraldehittir. Şekil 28-3(b) deki ise (*R*)-gliseraldehittir. Acaba bunlardan hangisi polarize ışık düzlemini sağa çevirir? Enantiyomerlerin konfigürasyonları ile çevirme yönleri arasında hiç bir ilişki yoktur. Polarize ışık düzlemini çevirme yönü mutlaka deneysel olarak bulunmalıdır. Gliseraldehit örneğinde, sağa çeviren (+) gliseraldehidin *R*-gliseraldehit olduğu X-ışını çalışmalarıyla bulunmuş ve bu aldehide (*R*)-(+)-gliresaldehit denmiştir (Şekil 28-3b). Sola çeviren izomere de (*S*)-(–)-gliseraldehit adı verilmiştir (Şekil 28-3a). Burada (*R*) konfigürasyonunun sağa çevirmesi tamamen bir rastlantıdır.

Alman kimyacı Emin Fischer, 19. yüzyıl sonlarında, henüz konfigürasyon belirleme teknikleri bilinmezken, karbonhidratların yapıları üzerinde çalışmalar yapmıştır. Fischer, hiç bir kanıta dayanmaksızın, Şekil 28-3b de görülen gliseraldehit izomerinin sağa çevirdiğini varsaymış, bu konfigürasyonu D yapısı adını vermiş ve D-(+)-gliseraldehit demiştir. Artık günümüzde D-(+)-gliseraldehidin (*R*)-(+)-gliseraldehit, L-(–)-gliseraldehidin (*S*)-(–)-gliseraldehit olduğunu biliyoruz. Bu D, L adlandırma sistemi diğer kiral yapılara da uygulanmıştır.

Gliseraldehit gibi bir molekülün üç boyutlu yapısını görmek için kesikli çizgiler ve dolu kamalı gösterimden nasıl yararlandığımızı daha önce görmüştük. Bir ya da iki kiral merkezli bileşikleri bu yöntemle göstermek nisbeten kolaydır. Ama kiral merkez sayısı artıkça bu yöntemin kullanılması zorlaşır. Örneğin, karbonhidratlarda zorluklarla karşılaşılır. İşte Alman kimyacı Emil Fischer, üç boyutlu yapıları iki boyutlu yapılar halinde çizmenin bir yolunu bulmuştur. Bu yeni formüle **Fischer izdüşüm formülü** denir.

Fischer izdüşümleri iki bakımdan önemlidir: Birincisi, kiral bir karbon atomunun stereokimyasının nasıl iki boyutlu gösterilebileceğini belirtir, ikincisi, karbon-zincirinin kalan kısmının sayfa üzerinde nasıl çizileceğini kurallara bağlar. İlk önce, her karbon atomu ve onun dört sübstitüenti arasındaki bağlar artı (+) şeklinde çizilir. Merkez karbonu (kiral karbon) iki çizginin kesişme noktasındadır. Yatay çizgiler, izleyiciye yönelmiş öndeki bağları; dikey çizgiler arkadaki bağları belirtir. Kesikli ve dolu kama çizimle verilen yapılar, böylece Fischer izdüşümlerine çevrilebilir. Şimdi, (*R*)-(+)-gliseraldehidi ele alalım:



Baştaki formülde, –H ve –OH grubunu ön tarafta olacak şekilde kendimize doğru çevirirsek–CHO ve $-CH_2OH$ grupları doğal olarak arka tarafa gider. Şimdi –H ve –OH grupları merkez atoma yatay çizgilerle, –CHO ve CH_2OH grupları düşey çizgilerle bağlanırsa Fischer izdüşüm formülü çizilmiş olur. Bu yazılışta merkez atomu gösterilmez, artının kesişme noktasında varsayılır. Karbon atomu gösterilseydi, Fischer izdüşüm formülü, stereokimyasal hiçbir bilgi içermeyen Lewis yapısından farksız olacaktı.

Fischer gösteriminde molekülün iskeleti, en çok yükseltgenmiş kısmı (—CHO) en üstte, en az yükseltgenmiş kısmı ($—CH_2OH$) en altta gelecek şekilde dikey yazılır. İskelete bağlı gruplar (—H ve —OH) yatay yazılır.

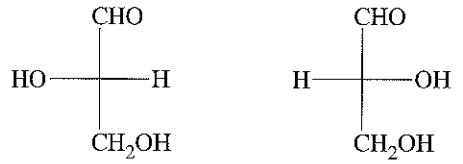


▲ **Emil Fischer (1852–1919)** Fischer, şekerler üzerindeki çalışmaları nedeniyle, 1902 de Nobel Ödülü kazanmıştır. Daha sonra, amino asit moleküllerinin birleşerek nasıl protein oluşturduğunu da aydınlatmıştır.

UNUTMAYINIZ

D ve L tıpkı *R* ve *S* gibi, kiral karbon atomunun konfigürasyonunu gösterir. Fakat bileşiğin polarize ışığı sağa (+) ya da sola (–) çevirdiğini belirtmez.

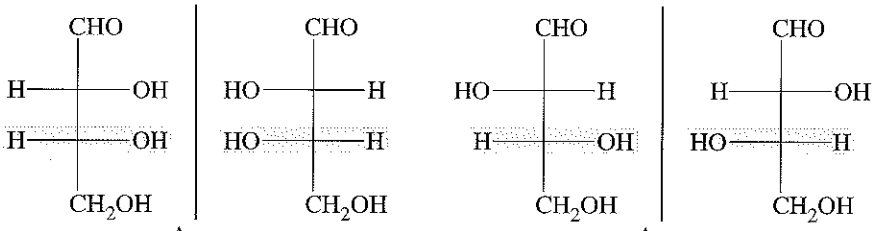
İskeletin uç grupları sayfa düzleminin *arkasında* ve bakan kişiden *uzakta* varsayılır. Buna göre, gliseraldehit aşağıdaki gibi yazılır ve diğer şekerler de benzer şekilde D ve L diye adlandırılır.



(*S*)-(−) Gliseraldehit
(L)-(−) Gliseraldehit

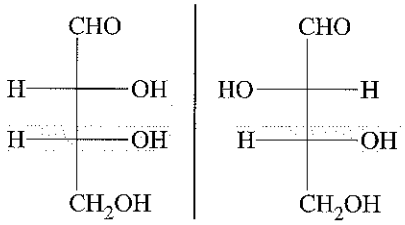
(*R*)-(+)-Gliseraldehit
(D)-(+)-Gliseraldehit

Şekerlerin D ve L yapıları sondan bir önceki karbona bağlı —OH grubuna göre yapılır: Bu —OH grubu *sağda* ise, şeker D- yapısında *solda* ise L-yapısındadır. Bu kural aşağıdaki dört karbonlu aldozlara uygulanmıştır. Bütün D-şekerlerde sondan ikinci karbonun —OH grubu sağdadır. Şekil 28-5 üç boyutlu yapı ile iki boyutlu yapı arasındaki ilişkiyi anlamanıza yardımcı olabilir.



D-(−)-Eritroz L-(+)-Eritroz D-(−)-Treoz L-(+)-Treoz

D-Eritroz ve L-eritroz, D-treoz ve L-treoz gibi, birbirlerinin enantiyomerleridir. D-eritroz ve D-treozun düzenini karşılaştırırsak, bunların birbirlerinin ayna görüntüsü *olmadıklarını* görürüz (aşağıya bakınız). Diğer taraftan, bunlar birbirlerinin izomerleridir ve her ikisi de optikçe aktiftir. Birbirinin ayna görüntüsü *olmayan* optik izomerlere **diastereomerler** denir.

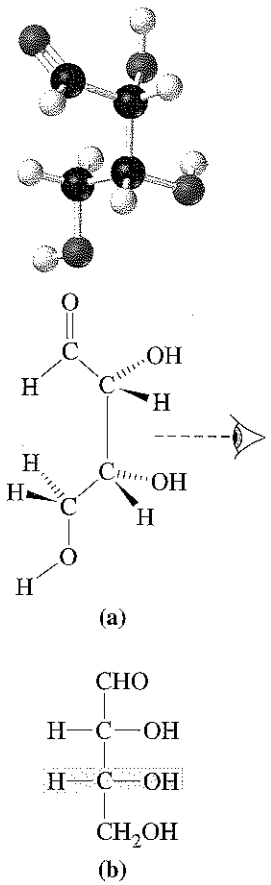


D-Eritroz D-Treoz

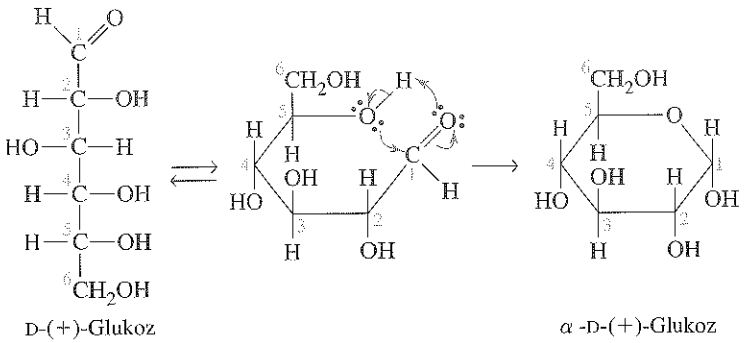
Ayan görüntüsü değiller

Enantiyomerler, polarize ışık düzlemini aynı açıyla çevirirler, sadece çevirme *yönü* bakımından birbirlerinden ayrılırlar. Diastereomerler ise polarize ışık düzlemini farklı açılarla çevirirler. Bunların fiziksel ve kimyasal özellikleri de farklıdır; örneğin, belirli bir çözücüdeki çözünürlükleri farklıdır ve kimyasal maddelerle farklı hızlarda tepkime verirler.

D ve L konfigürasyonlarının eşit miktardaki karışımlarına **rasemik karışım** adı verilir ve bu karışım polarize ışık düzlemini sağa ya da sola çevirmez. Örneğin DL-eritroz rasemik karışımı ifade eder. Kiral merkezler oluşturan sentezler yapıldığında, ürün genellikle rasemik karışımdır. Çünkü, bu kiral merkezlerin meydana gelmesi, tıpkı bir para havaya atıl-

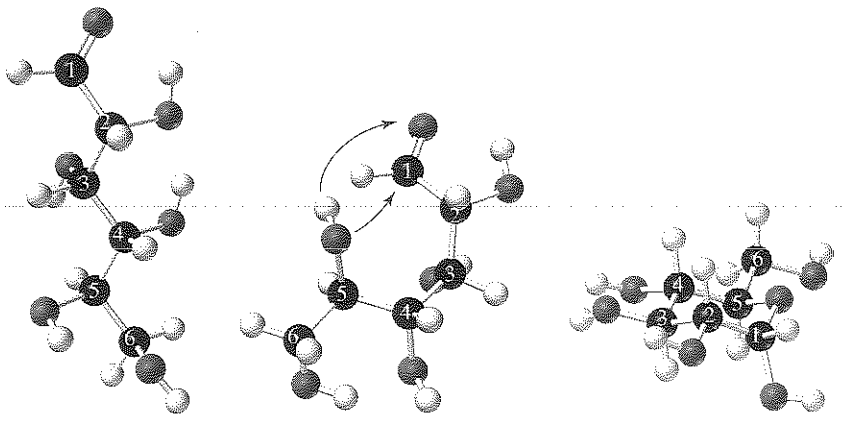


▲ ŞEKİL 28-5
D-(–)-Eritrozun yapısı
(a) Üç boyutlu yapı **(b)** İki boyutlu yapı.



D-(+)-Glukoz

α -D-(+)-Glukoz



Zincir Katlanmış Halkalı

◀ ŞEKİL 28-6
Glukoz molekülündeki halka kapanması
Açık zincirli D-(+)-glukoz molekülü, C-5 karbonu üzerindeki —OH grubu C-1 atomundaki aldehit grubuna yaklaşacak şekilde katlanır. Bir proton aktarılır ve sonra C-1 ve C-5 atomları arasında bir O köprüsüyle altı üyeli bir halka oluşur.

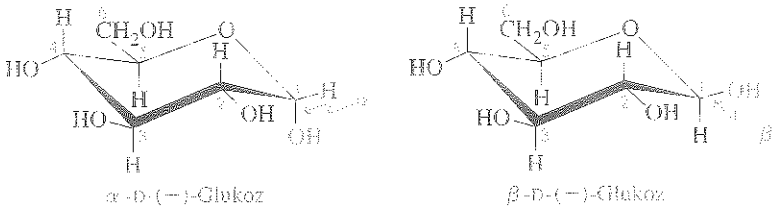
dığında "yazı" ya da "tura" gelmesi gibi (yazı ve tura gelme olasılığı eşittir) rastgele bir olaydır. Eğer optikçe saf izomerler isteniyorsa, rasemik karışım *yarılma* denen bir işlemle enantiyomerlerine ayrılabilir. Bu işlem bazen enzim kullanılarak gerçekleştirilir. Çünkü enzim, enantiyomerlerden yalnızca biri ile tepkimeye girer, diğeri ile girmez.

Monosakkaritler

Olası 16 aldoheksozdan, doğada daha çok üçü (D-glukoz, D-galaktoz ve D-mannoz) yaygın olarak bulunur. Bu üç şeker molekülünün de açık zincir şekillerinin yüzdesi çok azdır (glukoz için %0,5 den daha az). Her birinin en çok bulunan hali *halkalı* yapılardır. Halka oluşumunda, beşinci karbonun (C-5) —OH grubu C-1 atomunun karboniline katılır ve Şekil 28-6 da belirtildiği üzere, beş C ve bir O atomu içeren altılı bir halka verir. Bu altılı halka koltuk konformasyonundadır (Şekil 26-12'yi anımsayınız).

Bir şekerin zincir yapısı halka yapısına dönüştüğünde, C-1 atomunda yeni bir kiral (asimetrik) merkez oluşur. Bu merkezde iki yönlenme olasıdır. Eğer C-1 deki —OH grubu aksiyal (aşağı doğru) ise yapıya α şekli, *ekvatoral* ise yapıya α şekli adı verilir. Glukozun α ve β şekilleri Şekil 28-7 de görülmektedir.

Halka şeklindeki monosakkaritlerin adlandırılması karmaşıktır, fakat adlardaki her terim kesin bir anlam içerir. Buna göre, D-(+)-glukoz adı açık zincirli, D konfigürasyonunda ve sağa çeviren (+) glukozu belirtir.

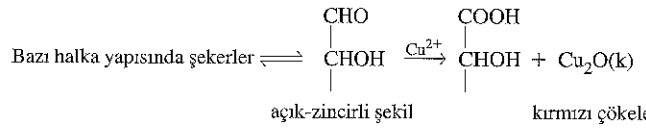


α -D-(−)-Glukoz β -D-(−)-Glukoz

◀ ŞEKİL 28-7
D-Glukozun α ve β yapıları
α yapısında C-1 deki —OH grubu (kırmızı) koltuk tipi halkanın altında aksiyaldir. β yapısında ise —OH grubu ekvatoryal'dir ve halkanın dışına uzanır.

α-D-(+)-glukoz adı ise, D-glukozun halkalı şeklini ve C-1 atomunun α konfigürasyonunda olduğunu gösterir.

İndirgen şekerler denilen, örneğin glukoz gibi bazı şekerlerde, Cu^{2+}(suda) ile indirgenme-yükseltgenme tepkimesi verebilen kısım, şekerin kapalı hali ile dengede yer alan açık zincirli halidir. Açık zincirli şekil ile halkalı şekil arasında denge vardır. Dengede halkalı şekil önemli bir büyüklük oluşturur. Bu redoks tepkimesinde Cu^{2+}(suda) kırmızı Cu_2O çökeleğine indirgenirken, şekerin aldehit grubu asit grubuna yükseltgenir. Bir şekerin indirgen olup olmadığı Fehling çözeltisi (bazik bakır tartarat çözeltisi) ya da Benedict çözeltisi (bazik bakır sitrat çözeltisi) ile denenebilir.



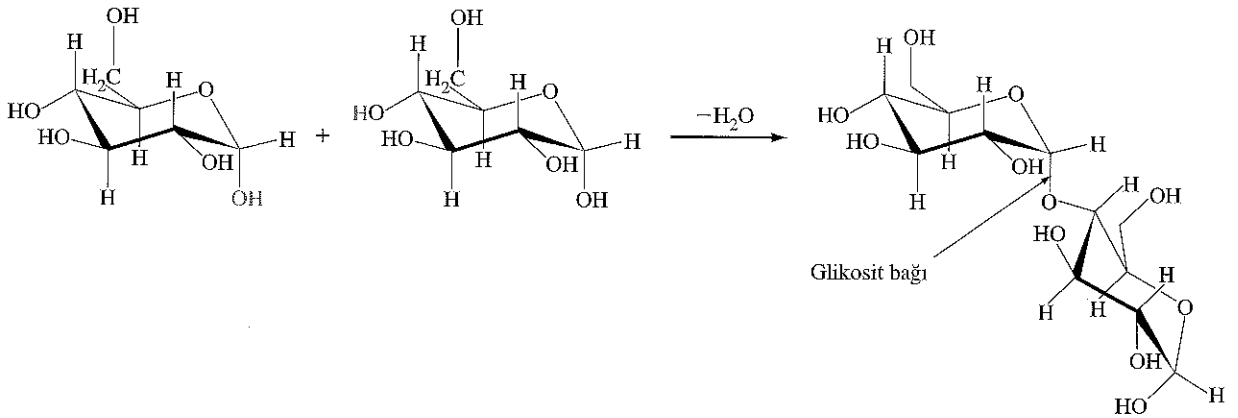
(28.2)

28-2 KAVRAM DEĞERLENDİRME

D-(-)-glukoz için Fischer izdüşüm formülü kullanılabilir mi? Açıklayınız.

Disakkaritler

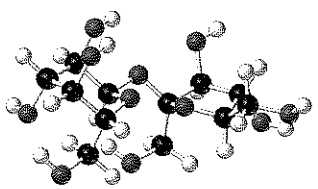
İki monosakkarit molekülünden bir H_2O molekülü ayrılarak kondensasyon tepkimesi sonucu bir *disakkarit* molekülü oluşur.



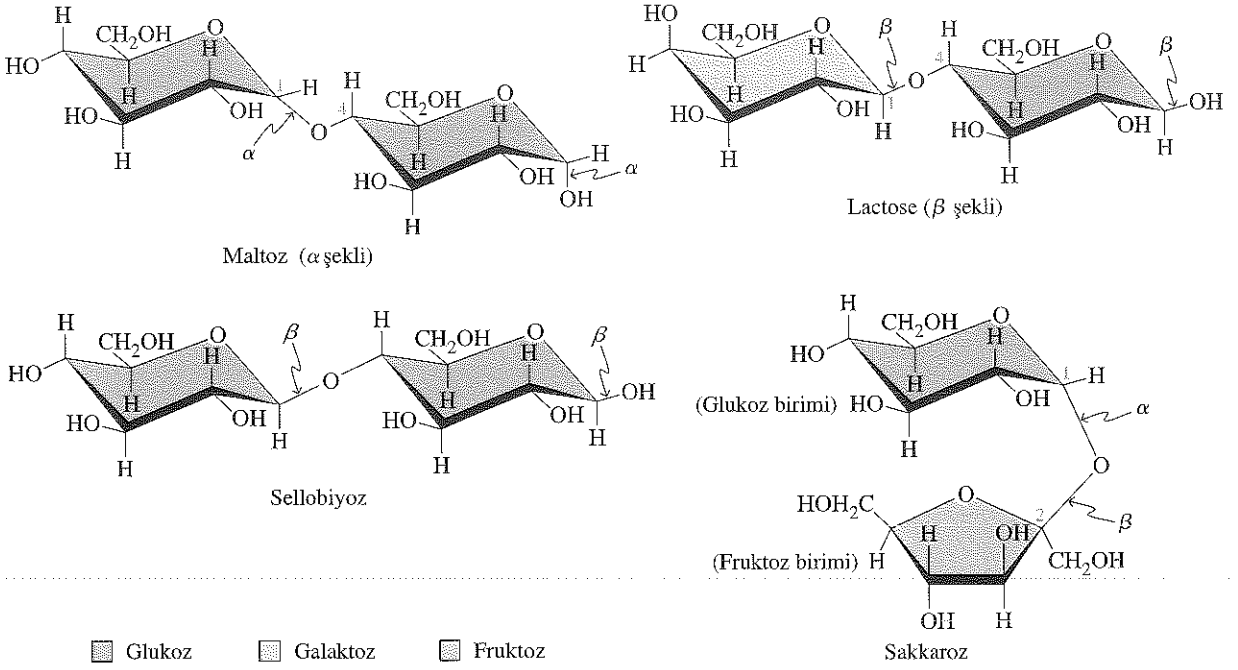
İki *monosakkarit* birimi arasında oluşan bu yeni bağa glikosit bağı denir ve bir *disakkarit* oluşur. Bir disakkariti tanımlarken iki önemli noktayı gözönüne almalıyız: Birincisi, monosakkarit birimleri nelerdir? İkincisi, bu birimlerin bağlanması α mı, yoksa β mıdır? Doğal olarak meydana gelen önemli disakkaritlerin (maltoz, sellobiyoz, laktoz ve sakkaroz) formülleri aşağıda verildiği gibidir (Şekil 28-8).

Maltozda, bir glukoz biriminin C-1 hidroksil grubundaki bir H atomu ikinci bir glukoz biriminin C-4 atomu üzerindeki hidroksil grubu ile tepkimeye girer. İki birim α halinde bağlanırlar. Maltozun halkalı yapısı ve açık zincir yapısı arasında denge olasıdır, bu yüzden maltoz bir indirgen şekerdir. Maltoz malt enziminin nişasta üzerine etkisiyle elde edilir. Maya varlığında, maltoz fermentasyona uğrar, önce glukoza ve sonra da etanol ve CO_2(g) e dönüşür.

Sellobiyoz, selülozun dikkatlice hidrolizinden elde edilebilir. İki glukoz biriminin β şeklinde bağlanmasından oluşmuştur. Sellobiyoz da bir indirgen şekerdir. *Laktoz* veya süt şekeri, memelilerin sütlerinde 0 ile %7 aralığında değişen derişimlerde bulunur. Bir galaktoz birimi ile bir glukoz biriminin β bağlanmasından oluşmuştur. *Sakkaroz* bildiğimiz çay şekeridir (şeker kamışı ve şeker pancarında bulunan şeker). Bir glukoz birimi ile bir fruktoz biriminin $1\alpha, 2\beta$ bağlanmasıyla oluşmuştur. Buradaki halkalı şeker birimlerinin hiçbiri açılarak zincir şekline dönüşemez, bu nedenle sakkaroz indirgen şeker *değildir.*



▲ Sakkaroz



▲ ŞEKİL 28-8
Bazı yaygın disakkaritler

Polisakkaritler

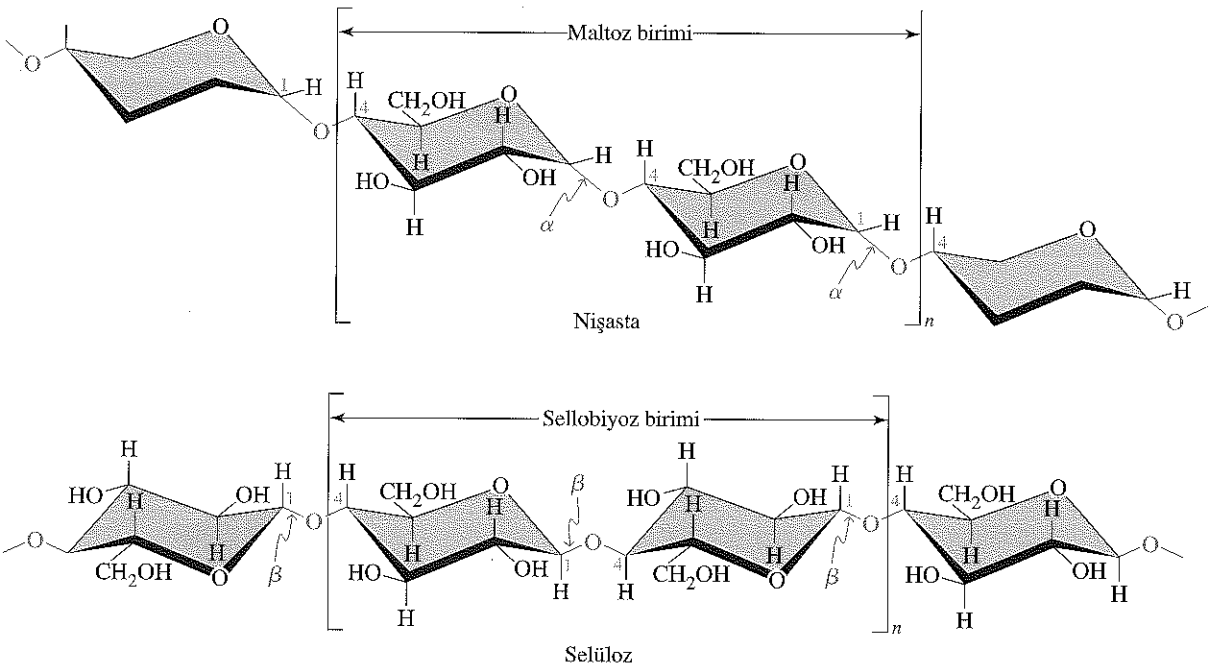
Polisakkaritler, monosakkaritlerin oksijen köprüsü ile birbirine bağlandığı uzun zincirlerdir. Hububat, pirinç, mısır ve patateste bol miktarda bulunan *nişasta*, 20 000 ile 1 000 000 akb molekül kütlesine sahip bir polisakkarittir. Bir çok bitkinin karbonhidrat deposudur. Nişastanın yapısal özellikleri Şekil 28-9 da gösterilmektedir. *Glikojen*, hayvanların karbonhidrat deposu olup, karaciğer ve kas dokularında birikir. Molekül kütlesi nişastadan daha büyüktür ve polisakkarit zinciri daha çok dallanmıştır. *Selüloz* bitkilerin temel yapı taşıdır. Odun hamuru, pamuk ve samanın başlıca bileşenidir. Tamamen hidroliz edilirse, glukoz verir. Selülozun molekül kütlesi 300 000 - 500 000 akb arasında olup, bu da 1800 - 3000 glukoz birimine karşılık gelir. İnsan dahil, pek çok hayvan β bağını koparacak enzime sahip değildir. Bu nedenle, selülozu sindiremez. Geviş getiren hayvanlarda (inek, koyun gibi) ve termitlerde (ağaç kurtları gibi) bulunan bazı bakteriler selülozu hidroliz edebilirler ve yiyecek olarak kullanılmasını sağlarlar. Bildiğiniz gibi, termitler odun ile beslenirler.

Fotosentez

Daha önce anlatıldığı üzere (Kesim 7-9 ve 24-11), fotosentez olayı, karbon dioksit ve suyun bitkiler tarafından karbonhidratlara dönüştürülmesidir. Fotosentezde klorofil katalizörü (Şekil 24-25) ve güneş ışığı gereklidir.

$$n\,CO_2 + n\,H_2O \xrightarrow[\text{klorofil}]{\text{güneş ışığı}} C_n(H_2O)_n + n\,O_2 \qquad (28.3)$$

Eşitlik (28.3) büyük oranda basitleştirilmiştir. Melvin Calvin (Nobel ödülü, 1961) tarafından önerilen ve günümüzde halen kabul gören mekanizmaya göre 6 mol karbon dioksidin 1 mol glukoza dönüşmesi 100 kadar basamak üzerinden yürür. Bu mekanizma karbon-14 radyoaktif iz elementi kullanılarak büyük oranda açıklanmıştır. Fotosentez olayı, kolaylık olsun diye iki basamağa indirgenmiştir: (1) güneş enerjisinin kimyasal enerjiye



▲ ŞEKİL 28-9
Yaygın iki polisakkarit
Bir halkadaki 1 nolu karbon ile diğer halkadaki 4 nolu karbon arasındaki bağlanma 1 → 4 olarak gösterilir. Monosakkaritler arasındaki bu 1 → 4 bağlanmaları nişastada (α) ve selülozda (β) farklıdır. Bu farklılık sonucu nişastaya göre selüloz daha doğrusal polimer zincirleri oluştur. Bu uzun selüloz polimer zincirleri arasında çok sayıda hidrojen bağları meydana gelir, bu da bitki yapısının dayanıklı olmasını sağlar.

dönüşmesi (ışık tepkimeleri) ve (2) enzimler tarafından karbonhidratların sentezi. Bu son tepkime ışık olmadan yürüyebilir ve karanlık evre tepkimeleri adını alır.

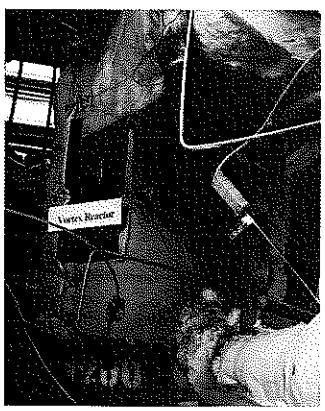
Biyokütle

Biyokütle, canlıdan üretilen herhangi bir maddedir. Fotosentezle meydana gelen selüloz, nişasta ve şekerler biyokütlenin önemli bir bileşenidir. Bitki biyokütlesi doğrudan bir yakıt olarak kullanılabilir ya da yakıt veya kimyasal ham madde olarak kullanılabilen diğer gaz, sıvı ve katı maddelere dönüştürülebilir.

Belki de en çok bilinen en yaygın uygulanan dönüşüm yöntemi şekerlerin etanole fermentasyonudur. Fermentasyon, havasız ortamda ve bir mikroorganizma etkisi ile organik maddenin parçalanmasını içerir.

$$\text{heksoz şeker} \xrightarrow{\text{maya}} 2\,CH_3CH_2OH + 2\,CO_2$$

Kuzey Amerika'da, fermentasyon ile etanol üretiminin ana ham maddesi mısırdır.



▲ Biyokütlenin pirolizi için dönüştürücü.

Bitkiyi fosil yakıtlara dönüştürmek, jeolojik işlemler ve jeolojik zaman ölçeği gerektirir. Bu nedenle, bu yakıtların enerji kaynağı ve ham madde olarak gelecekteki bulunabilirlikleri sınırlıdır. İlke olarak, günümüzde fosil yakıtlardan elde edilen bileşiklerin çoğu, selülozdan doğrudan yapılabilir. Metanol (odun alkolü), odunun damıtılması (pirolizi) ile oluşur. Selüloz glukoza hidrolizlenir ve sonra fermentasyon ile etanole dönüşür. Fermentasyon işlemi, hidrokarbonlara dönüştürülebilen bir seri oksijenli bileşiğin —alkoller ve ketonlar— üretiminde de kullanılabilir. Böylece, organik kimyasal maddelerin tamamı, basit moleküller olan CO_2 ve H_2O dan üretilebilir. Gerekli enerji büyük oranda güneş enerjisi olacaktır.

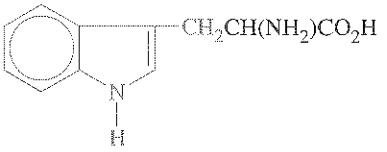
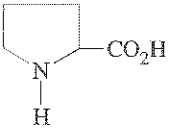
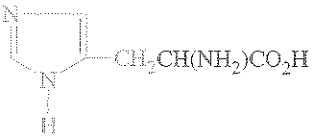
28-4 Proteinler

Bir protein seyreltik asit, baz ya da hidrolitik enzimlerle hidroliz olursa α-amino asitlerin bir karışımını verir. *Amino asit* denen bileşikler yapılarında amino grubu, $—NH_2$, taşıyan karboksilli asitlerdir. **α-mino asit** ise, α karbonunda (karboksil karbonuna komşu karbonda) bir amino grubu taşıyan asittir. Öyleyse, **proteinler** α-amino asitlerden oluşmuş, büyük molekül kütlesine sahip polimerlerdir. Bilinen α-amino asitlerin yaklaşık 20 kadarı bitki ve hayvan proteininin ana bileşenidir. Bu asitlerden bazıları Çizelge 28-3 de verilmiştir.

Proteinler protoplazmanın temelini oluştururlar ve tüm canlı organizmalarda bulunurlar. Proteinler kas, deri, saç ve diğer dokular biçiminde, vücudun iskelet dışındaki kısmını oluştururlar. Enzim olarak biyokimya-

◀ *Protein* sözcüğü Yunanca *proteios* sözcüğünden türetilmiş olup, "birinci derecede önemli" anlamına gelir ("proton" sözcüğünde olduğu gibi).

ÇİZELGE 28-3 Bazı Yaygın Amino Asitler

Adı	Simgesi	Formülü	pI[a]
Nötür Amino Asitler			
Glisin	Gly	$HCH(NH_2)CO_2H$	6,03
Alanin	Ala	$CH_3CH(NH_2)CO_2H$	6,10
Valin[b]	Val	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)CO_2H$	6,04
Lösin[b]	Leu	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)CO_2H$	6,04
İzolösin[b]	Ileu ya da Ile	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)CO_2H$	6,04
Serin	Ser	$HOCH_2CH(NH_2)CO_2H$	5,70
Treonin[b]	Thr	$CH_3CH(OH)CH(NH_2)CO_2H$	5,6
Fenilalanin[b]	Phe	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO_2H$	5,74
Metionin[b] [b]	Met	$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$	5,71
Sistin	Cys	$HSCH_2CH(NH_2)CO_2H$	5,05
Sistin	$(Cys)_2$	$[SCH_2CH(NH_2)CO_2H]_2$	5,1
Tirozin	Tyr	$4\text{-}HOC_6H_4CH_2CH(NH_2)CO_2H$	5,70
Triptofan[b]	Trp		5,89
Prolin[c]	Pro		6,21
Asidik Amino Asitler			
Aspartik asit	Asp	$HO_2CCH_2CH(NH_2)CO_2H$	2,96
Glutamik asit	Glu	$HO_2CCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$	3,22
Bazik Amino Asitler			
Lisin[b]	Lys	$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)CO_2H$	9,74
Arginin	Arg	$H_2NC(=NH)NH(CH_2)_3CH(NH_2)CO_2H$	10,73
Histidin	His		7,58

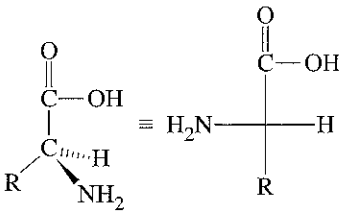
[a] *İzoelektrik noktanın* pH değeri

[b] Temel amino asitler. Ek olarak, arginin ve glisin civcivlerde, arginin farelerde ve histidin bebeklerde temel amino asittir.

[c] İkincil amino grubu nedeniyle prolin bir *α-imino* asitdir. Buna karşın, amino asit sayılır.

sal tepkimeleri katalizlerler, hormon olarak metabolik olayları düzenlerler ve yabancı organizma ve yabancı maddelerle savaşırlar.

Amino Asitler Glisin (H_2NCH_2COOH) dışındaki bütün doğal amino asitler optikçe aktiftirler ve genellikle L konfigürasyonunda bulunurlar.

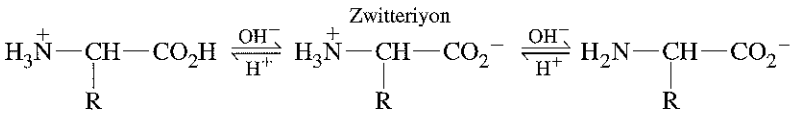


L-Amino asit

Amino asitlerin mutlak konfigürasyonlarının saptanmasında referans bileşik yine gliseraldehittir. Bu bileşiklerde gliseraldehidin —OH grubu yerine —NH_2, —CHO grubu yerine —COOH grubu geçmiş gibi düşünebiliriz. Yukarıdaki molekülde —NH_2 grubu *solda* olduğundan konfigürasyonu *L* dir.

Bazı amino asitler insanoğlunun sağlıklı yaşaması ve büyümesi için mutlaka bulunması gereken amino asitlerdir ve bunlar vücutta sentez edilemezler. Böyle amino asitlere *temel amino asitler* denir ve yiyeceklerle dışarıdan alınmaları gerekir. Temel amino asitlerin sekizi kesinlikle bütün canlılar için, 3 tanesi ise bazı canlı türleri için temel amino asittir (bakınız Çizelge 28-3).

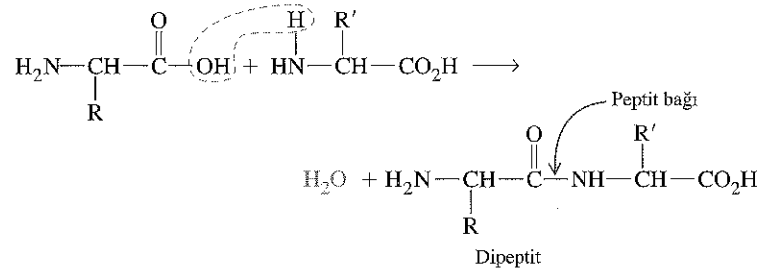
Amino asitler renksiz ve yüksek sıcaklıklarda eriyen katı kristallerdir. Suda orta derecede çözünürler. Kuvvetli asidik çözeltilerde (düşük pH) katyon şeklindedirler. Çünkü —NH_2 grubundaki azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftine çözeltiden bir proton bağlanır. Kuvvetli bazik çözeltide (yüksek pH), —CO_2H ve —NH_3^+ gruplarından bir proton ayrılarak bir anyon oluşur. Bir izoelektrik noktada, —CO_2H den bir proton ayrılır fakat, —NH_3^+ grubundan ayrılmaz ve bir dipolar iyon (***zwitteriyon***) oluşur.



Asidik çözelti İzoelektrik nokta Basic solution

Amino asitler amfoterdir. Birçok amino asitte —NH_3^+ grubunun asitliği, —CO_2^- grubunun bazlığından biraz daha fazladır. Amino asitlerin çoğunda pH 7 ye yakındır. Dipolar yapının baskın olduğu pH değerine **izoelektrik nokta** ya da p*I* denir (bakınız Çizelge 28.3). Bu pH da, molekül bir elektrik alanında göç etmez. pH, p*I* den büyük olduğu zaman moleküller anoda (pozitif elektroda) göçerler. Eğer pH, p*I* den düşükse katoda (negatif elektroda) giderler. Bazik amino asitlerin p*I* değeri 7 den oldukça büyük, asidik olanların 7 den oldukça küçük ve nötür amino asitlerin 7 den biraz azdır (5,7–6,1).

Peptitler İki amino asit molekülü bir su molekülü kaybederek birbirlerine bağlanabilir. Bu biçimde bağlanan amino asitler bir dipeptit oluşturur. İki amino asit birimi arasındaki bağa da **peptit bağı** adı verilir.



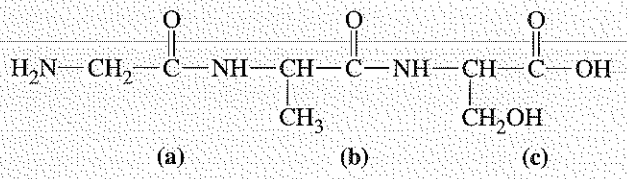
Dipeptit

Tripeptitler üç amino asit birimi ve iki peptit bağı içerirler. Çok sayıda amino asit birimi birbirine bağlanarak **polipeptitleri** verirler.

Polipetit zincirinin bir ucunda bulunan amino asit birimi serbest —NH_2 grubu taşır, bu N-ucudur. Zincirin diğer ucunda bulunan amino asit birimi serbest —CO_2H grubu taşır, bu kısım C-ucudur. Polipeptit zinciri, N-ucu sola, C-ucu sağa gelecek biçimde yazılır. Polipeptidin temel adı C-ucundaki amino aside göre yapılır. Zincirdeki diğer amino asit birimleri birer sübstitüent gibi düşünülür. Bu asit birimlerinin adları sonundaki *in* yerine *il* gelir. Ayrıca, polipeptit adlarının yazılmasında Örnek 28-1 de gösterildiği gibi kısaltmalar da yaygın olarak kullanılır.

ÖRNEK 28-1 Bir Polipeptidin Adlandırılması

Aşağıda yapısı gösterilen polipeptidin adı nedir?



Analiz

Çizelge 28.3 e bakarak, bu polipeptitte üç amino asit bulunduğunu belirleyebiliriz. (a) = glisin; (b) = alanin; (c) = serin. C-uç amino asidi serindir.

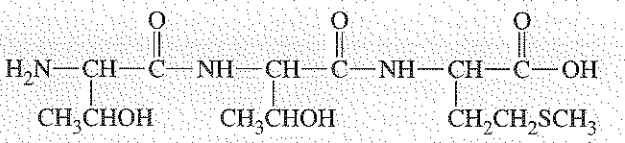
Çözüm

Bileşiğin adı glisilalanilserin (Gly-Ala-Ser).

Değerlendirme

Polipeptitleri adlandırırken, daima N-ucundan başlar ve C-ucunda bitiririz. Bu amino asit birimlerinin adları sonundaki *-in* yerine *-il* gelir, ancak en sondaki *-in* eki korunur.

ALIŞTIRMA A: Aşağıdaki polipeptidin adı nedir?



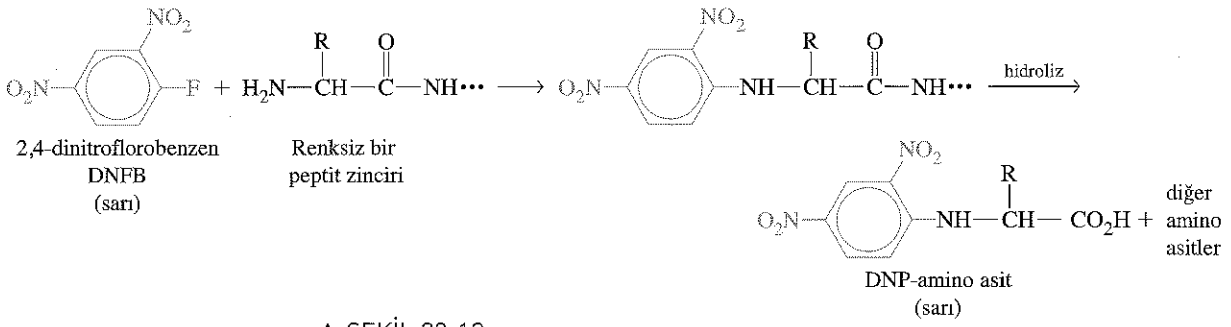
ALIŞTIRMA B: Serilglisilvalin adlı polipeptidin yapı formülünü yazınız.

28-3 KAVRAM DEĞERLENDİRME

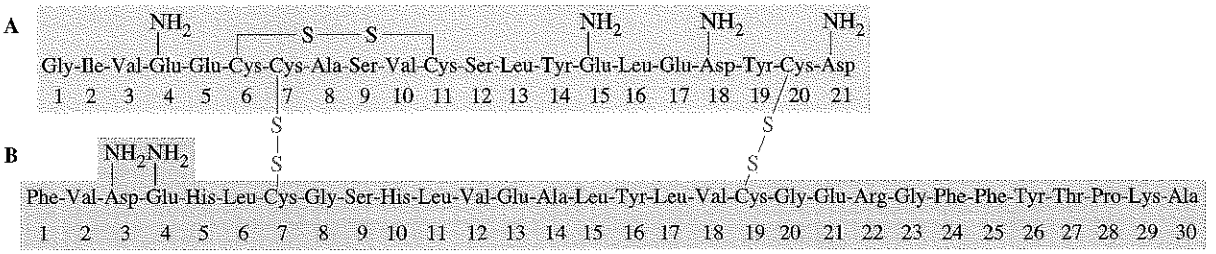
Örnek 28-1'de tanımlanan Gly-Ala-Ser tripeptidinin pH = 7'deki en olasılıklı yükü nedir?

Amino Asit Sıralaması Bir tripeptidin A, B ve C ile gösterilen üç amino asit içerdiğini varsayalım. Acaba bu asitlerin peptit zincirindeki sırası nasıldır ABC, BAC,...? Tam 6 tane sıralanma olasılığını farkedebiliyor musunuz? Daha uzun zincirlerde sıralanma olasılığı kuşkusuz çok daha fazla olacaktır. Bir polipeptit zincirinde amino asitlerin sırasını belirleme işlemi biyokimyanın en önemli sorunlarından biridir. Sırayı belirlemede uygulanılan bir yöntem Şekil 28-10 da özetlenmiş ve tipik bir polpeptit olan sığır insülininin yapısı Şekil 28-11 de gösterilmiştir.

Büyük moleküllü polipeptitlerle proteinler arasındaki ayırım keyfidir. Molekül kütlesi 10 000 akb den büyükse (kabaca 50-75 amino asit birimi), bileşik bir proteindir. Proteinlerin karakteristik izoelektrik noktaları var-



▲ ŞEKİL 28-10
Amino asit dizisinin deneysel tayini
DNFB ile bir polipeptidin tepkimesinde, polipeptidin N-ucundaki amino aside sarı işaretleyici (bir dinitrofenil grubu DNP) bağlanır. Oluşan ürünün dikkatlice hidroliz edilmesi ve işaretleyicinin tekrar tekrar kullanılmasıyla bu polipeptit zincirindeki amino asit birimleri sırayla kırılarak, sıra analizi yapılır.



▲ ŞEKİL 28-11
Sığır insülininin amino asit dizisi (bir proteinin birincil yapısı)
İki polipeptit zinciri disülfür (—S—S—) köprüsü ile bağlanmıştır. Zincirlerden biri 21, diğeri 30 amino asit içerir. A zincirinde N-uçlu kısım Gly ile başlar, C-uçlu kısım ise Asp'dir. B zincirinde ise N-ucu Phe, C-ucu Ala'dır.

dır ve onların asitlik ve bazlıkları, bileşimlerindeki amino asitlere bağlıdır. Proteinler ısıtılırsa, tuzlarla muamele edilirse ya da morötesi ışık etkisinde bırakılırsa **denatürasyon** denen büyük ve karmaşık değişikliklere uğrarlar. Denatüre olmuş proteinin genellikle suda çözünürlüğü azalır ve biyolojik etkinliği kaybolur. Örneğin, yumurtanın kızartılması ya da kaynatılması, bir protein olan yumurta albüminin denatüre olmasına (koagülasyon) neden olur. Güzellik salonlarında saçların "perma" yapılması tersinir denatürasyona dayanır. Saçta bulunan proteinler (keratin) disülfür (—S—S—) bağları içerirler. Saç bir indirgenle muamele edildiğinde bu bağlar kırılır ve denatürasyon meydana gelir. Saç bundan sonra istenen şekle getirilir ve daha sonra saç orta kuvvette bir yükseltgenle muamele edilerek, disülfür bağlarının yeniden oluşması sağlanır. Böylece saç istenen biçimde kalır.

Protein Yapıları

Proteinler; birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül yapı olmak üzere başlıca dört farklı yapıda bulunurlar.Bir proteini oluşturan polipeptit zincirindeki amino asitlerin gerçek sıralanmasını gösteren yapıya **birincil yapı** adı verilir. Ancak bu uzun polimer zincirin şekli nasıl olabilir? Zincirler bir tabakdaki pişmiş çubuk makarna gibi gevşek ve düzensiz mi, yoksa zincirler içinde ve zincirler arasında bir düzen var mı? Bir protein zincirinin şekline **ikincil yapı** adı verilir. 1951 de Linus Pauling ve R. B. Corey, sentetik bir polipeptit olan polilizini X-ışınları ile incelediler ve bu polipeptidin *sarmal* yapıda olduğunu, dolayısı ile diğer protein zincirlerinin de sarmal olacağını ileri sürdüler. Sarmal yapı sağa doğru veya sola doğru olabilir, ancak proteinler L-amino asitlerden meydana geldiğinden, sarmal yapının sağa doğru (Şekil 28-12) olması gerekir.

ÖRNEK 28-2 Bir Polipeptitte Amino Asit Dizisinin Belirlenmesi

Tamamen hidroliz edilen bir polipeptit A, B, C, D ve E amino asitlerini veriyor. Kısmi hidroliz ise tek amino asitleri ve daha büyük olan AD, CD, DCB, BE ve BC peptitlerini veriyor. Hidroliz edilen bu polipeptitte amino asit dizisi nasıldır?

Analiz

Parçalanma sonunda elde edilen grupları aşağıdaki gibi sıralayınız.

AD
DC
DCB
BE
CB

Çözüm

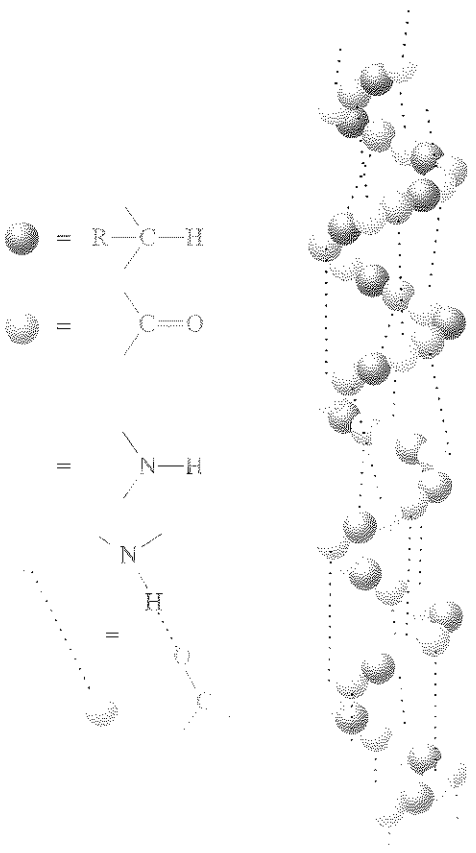
Polipeptitteki sıralanmanın ADCBE biçiminde olduğunu görürüz.

Değerlendirme

Genellikle sıralamayı, N-ucundaki amino asitten başlayarak ve C-ucundaki amino asitle bitirerek yazarız. Polipeptidin N-ucundaki amino asidi A veya E olarak bilemediğimiz için EBCDA yapısındaki polipeptid diğer bir olasılık olarak yazılabilir.

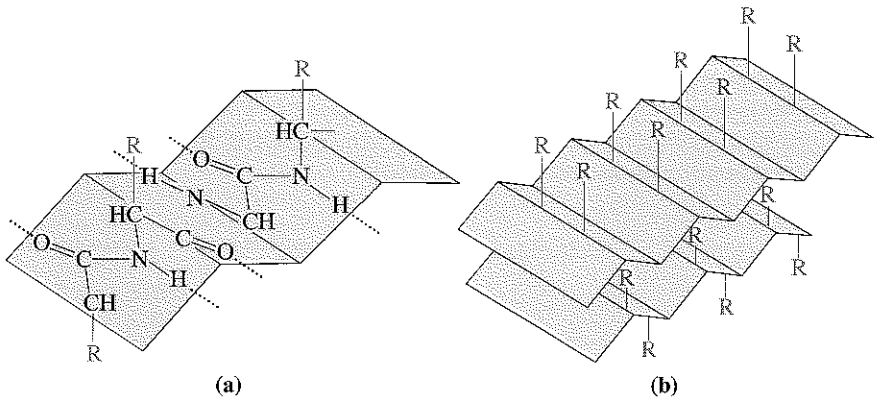
ALIŞTIRMA A: Bir pentapeptidin tam hidrolizi Val, Phe, Gly, Cys ve Tyr amino asitlerini vermektedir. Kısmi hidrolizinden ise Val-Phe, Gly-Cys, Cys-Val-Phe ve Phe-Tyr elde edilmektedir. Glisin (Gly) N-uçlu asittir. Bu polipeptitte amino asit dizisi nedir?

ALIŞTIRMA B: Bir heksapeptitin tam hidrolizi Ala, Gly, Ser, Trp ve Val amino asitlerini vermektedir. Kısmi hidrolizinden ise, Val-Trp, Gly-Gly-Ala, Ser-Gly-Gly ve Ala-Val-Trp elde edilmektedir. Serin (Ser) N-uçlu asittir. Bu polipeptitte amino asit dizisi nedir?



◀ ŞEKİL 28-12
Bir proteinin ikincil yapısı- α sarmal

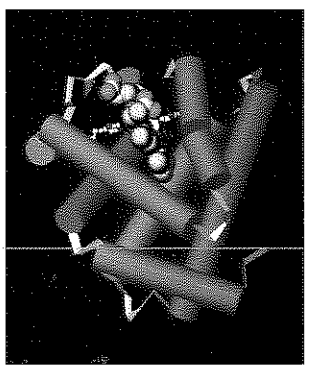
Sarmal yapı, —C(=O)— ve —N(H)— grupları arasındaki hidrojen bağları ile kararlı kılınır. Hacimli R grupları sarmalın dışına doğru yönlenirler.



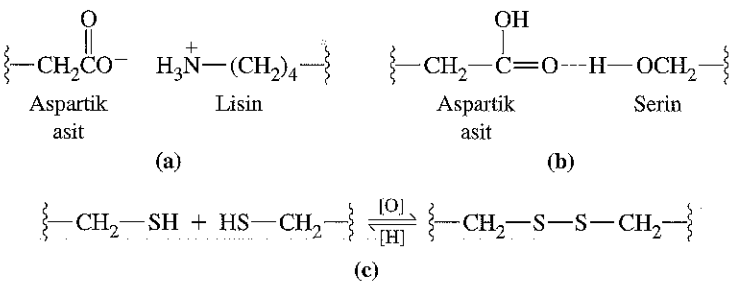
▶ ŞEKİL 28-13
β-keratinin pileli- tabaka modeli
(a) Polipeptitler arası hidrojen bağlarının yönünü gösteren bir polipeptit zincri (diğer polipeptit zincirleri, gösterilen zincirin sağında ve solunda uzanmaktadır). Hacimli R grupları pileli tabakanın altına ve üstüne doğru yönlenmiştir. **(b)** Pileli tabakaların istiflenmesi.

Diğer yönlenme tipleri de olasıdır. Örneğin, β-keratin ve ipek lifleri pileli tabakalar biçiminde düzenlenmiştir. Bu proteinlerde yan zincirler pileli tabakanın altına ve üstüne doğru yönlenmişlerdir ve *farklı* moleküller arasındaki hidrojen bağları (peptitlerarası bağlar) aynı tabaka içinde, birbirinden yaklaşık 0,47 nm uzaklıkta bulunurlar. Bu tabakalar birbiri üzerine kırmalı çatı tabakaları gibi 0,1 nm uzaklıkta istiflenmişlerdir (Şekil 28-13). Bazı proteinler, örneğin gama globülin şekilsizdir ve belirli bir ikincil yapıya sahip değildir.

Bir çok protein ek yapısal özelliklere sahiptir. Örneğin uzun olan sarmal yapı, daha çok katlanmış, bükülmüş, düğüm halinde veya başka şekillerde olabilir, o zaman bu protein molekülü şekli **üçüncül yapı olarak** açıklanır. Proteinin sarmal yapısını sağlayan iç hidrojen bağları zayıf olduğundan, kolayca kopabilir. Özellikle, protein su ile muamele edildiğinde, bunların su ile hidrojen bağları yapacağını beklemeliyiz. Yani, protein suya konduğunda α sarmal yapı açılabilir ve gelişigüzel bir yapıya dönüşebilir. Fakat deneysel sonuçlar bunun böyle olmadığını göstermiştir. O halde üçüncül yapıda diğer kuvvetlerin (kimyasal bağların) olması gerektiği sonucunu çıkarabiliriz. Miyoglobinin üçüncül yapısı Şekil 28-14' de verilmiştir. Üçüncül yapıda bulunan üç kimyasal bağ türü Şekil 28-15 de gösterilmiştir.

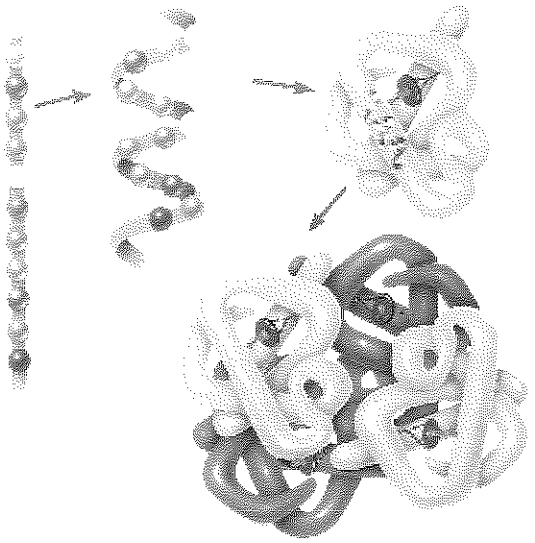


▲ ŞEKİL 28-14
Miyoglobinin üçüncül yapısı
Tek bir zincirde 153 amino asit birimi içeren peptidin birincil yapısı. İkincil yapıda zincirin %70 i α- sarmal hale gelmiştir.



▲ ŞEKİL 28-15
Proteinin üçüncül yapısına katkıda bulunan bağlanmalar
(a) *İyonik bağ.* Farklı zincirler arasında asit-baz etkileşmesi. Burada bir zincirin aspartik asit biriminin karboksil grubu, diğer zincirin lisin biriminin serbest amino grubuna bir proton vermiştir. **(b)** *Hidrojen bağı.* Bazı amino asitlerin (örneğin aspartik asit ve serinin yan zincirleri) arasındaki etkileşmeler. **(c)** *Disülfür bağı.* Sisteinin oldukça etkin tiyoalkol (–SH) grubu disülfüre (—S—S—) yükseltgenir (sığır insülininde olduğu gibi).

Polipeptit zincirinin üçüncül yapıyı oluşturmasında başka etkileşmeler de vardır. Zincirde bulunan hidrofobik hidrokarbon kısımları (R grupları), sulu ortamdan uzaklaşacak şekilde iyonik grupları dışarıda bırakarak zincirin katlanmasını sağlar.



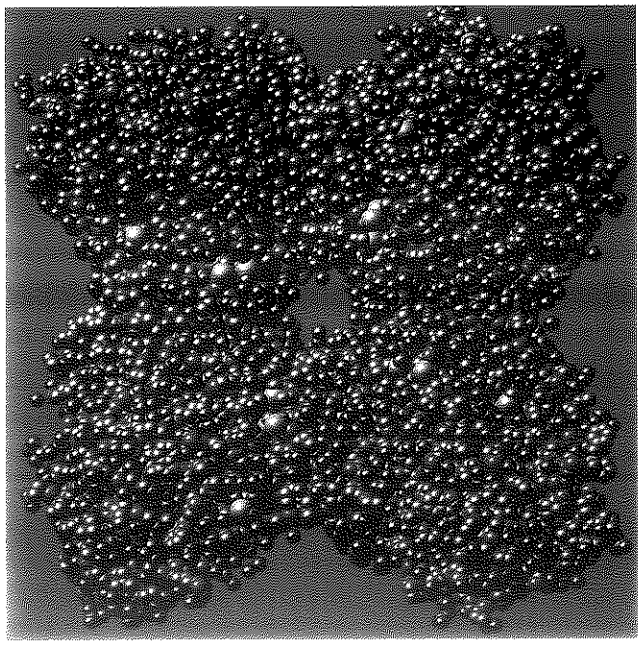
◀ ŞEKİL 28-16
Protein yapısının dört basamağı
Hemoglobin kırmızı kan hücrelerinde bulunan, oksijen taşıyan bir proteindir. Demir içeren *hem* birimleri kırmızı diskler halinde gösterilmiştir. Bu proteinin birincil yapısı onun amino asit sırası ile belirlenir. İkincil yapı (α-sarmal), Şekil 28-12 de gösterildiği gibi hidrojen bağları oluşumu ile kararlı kılınır. Üçüncül yapı, R grupları ile çevresindekiler arasındaki etkileşimlerle polipeptit zincirlerin katlanmasından ileri gelir. Son olarak, dördüncül yapı, iki ya da daha fazla sayıda katlanmış zincirin—hemoglobin için dört zincir— bir toplamıdır. Proteinlerin tümü dördüncül yapıda değildir.

Hemoglobin molekülü dört ayrı polipeptit zinciri veya alt birim taşır. Bu dört alt birimin düzenlenmesi ile ortaya çıkan daha yüksek dereceli yapıya **dördüncül yapı** adı verilir. Hemoglobindeki protein yapısının düzeyleri, birincil yapıdan dördüncül yapıya kadar Şekil 28-16 da verilmiştir.

Bir proteinin yapısında meydana gelecek olan çok küçük değişmeler bile önemli sonuçlar doğurur. Sözgelimi, hemoglobin, 141 amino asit birimi içeren α ile işaretlenmiş iki ve 146 amino asit birimi içeren β ile işaretlenmiş iki olmak üzere dört polipeptit zincirinden oluşmuştur. Dört zincirden ikisinde, bir uçtaki glutamik asit yerine valin geçerse, hücre anemisi adı verilen ve bazen öldürücü olan bir kan hastalığı ortaya çıkar. Değiştirilmiş hemoglobin malarya (sıtma) hastalığına karşı savunma sağlar gibi görünüyorsa da, kanda daha düşük oksijen taşıma gücüne sahiptir.

28-4 KAVRAM DEĞERLENDİRME

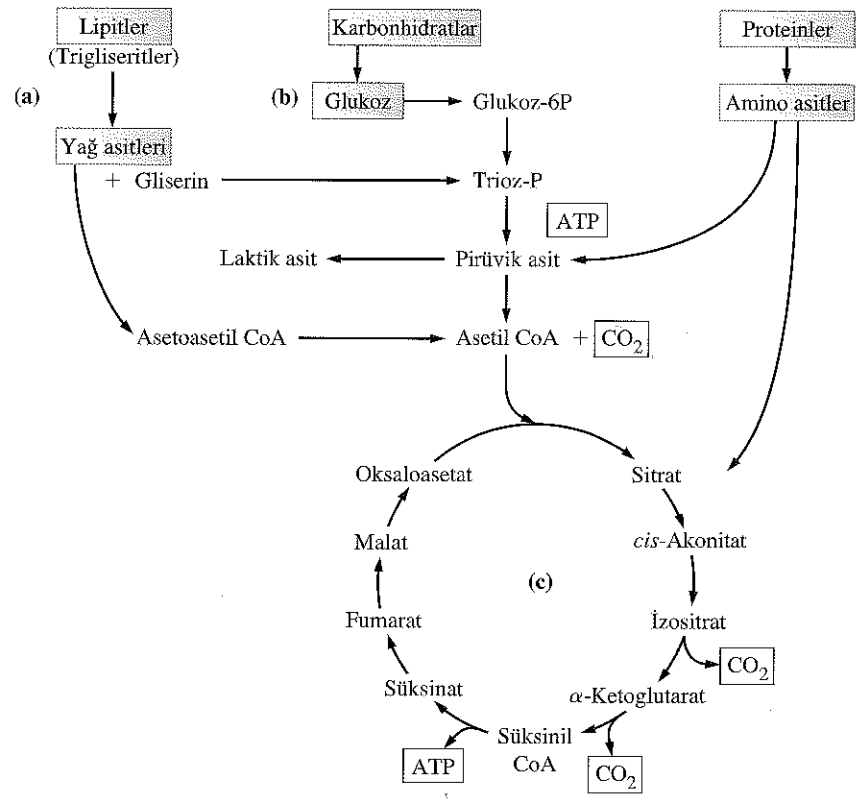
Polipeptitlerde sarmal (helis) katlanmalar olabilir. Polisakkaritlerde de sarmal katlanmalar oluşabilir mi? Açıklayınız.



◀ 37 792 atom içeren ribüloz-1,5-bifosfat karboksilaz oksijenazın (RuBisCo) üç boyutlu yapısının bilgisayar görüntüsü. Bu yapı, 18 yıl çalışmadan sonra 1988'de belirlenmiştir. RuBisCo yeryüzünde en bol bulunan proteindir. Bu protein bitkiler tarafından sentezlenmektedir ve dünyada bitkilerce yıllık üretiminin tahminen 4×10^{13} g (40 milyon ton) olduğu sanılmaktadır. RuBisCo, fotosentez olayını başlatan enzimdir.

28-5 Metabolizma Olayları

Canlı organizmaların dış görünüşleri farklı olmalarına karşın, yaşamlarını sürdürmelerini sağlayan kimyasal olayların çok benzer olması şaşırtıcıdır. Canlılarda görülen kimyasal tepkimelerin hepsine birden **metabolizma** denir. Maddenin parçalandığı metabolik tepkimeler *yıkım (katabolizm)* adını alır. Basit maddelerden daha karmaşık olanların sentezlendiği metabolik tepkimeler de *sentez (anabolizm)* olarak bilinir. $\Delta G > 0$ olan tepkimeler *endergonik* (enerji alan), $\Delta G < 0$ olanlar *ekzergonik* (enerji veren) tepkimelerdir. Metabolizmada yer alan maddelere *metabolitler* denir. Metabolizma karmaşık bir konu olup, burada yalnızca kısa bir özet vereceğiz. Bunu yaparken Şekil 28-17 deki şemayı izleyeceğiz.



▲ ŞEKİL 28-17

Metabolizmanın Akış Şeması

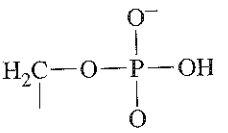
(a) *Yağ asidi kısmı.* Yağ asitleri iki C atomlu gruplar vererek bozunurlar. Asetil grupları, asetil CoA şeklinde sitrik asit çevrimine (c) girerler. **(b)** *Glikoliz kısmı (Embden–Meyerhof yolu):* Bu tepkimeler anaerobiktir (oksijen gerektirmez). Karbonhidratlar altı karbonlu şeker olan glukoza ve sonra üç karbonlu trioz-P ye (gliseraldehit-3-fosfat) parçalanırlar. Daha sonra trioz-P den üç karbonlu piruvik asit oluşur. Piruvik asit bir molekül CO_2 kaybeder ve oluşan iki karbonlu asetil birimi koenzim A (CoA) ya bağlanarak asetil CoA verir. **(c)** *Sitrik asit çevrimi (Krebs çevrimi):* Asetil CoA nın asetil grubu dört karbonlu okzalasetat ile birleşir ve altı karbonlu trikarboksilli asit, sitrik asidi (burada sitrat diye belirtilmiştir) oluşturur. Bu da iki basamak sonra izositrata ve sonra bir molekül CO_2 kaybederek beş karbonlu α-ketoglutarata dönüşür. Buradan süksinil CoA oluşurken bir molekül CO_2 daha kaybedilir. Çevrimin geri kalan kısmı dört karbonlu asitlerin ard arda okzaloasetata dönüşmesini içerir. Oluşan okzaloasetat başka bir asetil grubuyla birleşir ve çevrim yinelenir. Çevrimdeki toplam değişme, çevrime iki karbonlu asetil biriminin girmesi ve iki CO_2 molekülünün çevrimden uzaklaşmasıdır.

Karbonhidrat Metabolizması

Nişasta, insanlar ve diğer hayvanlar için başlıca enerji kaynağıdır. Nişastanın parçalanması tükrük enzimlerinin (amilazların) etkisi ile ağızda başlar. Nişasta dekstrinler olarak bilinen maltoz ve polisakkaritlere dönüşür. Bu işlem midede kısa süreli devam eder (enzimler var olan asit tarafından etkisiz kılınıncaya kadar), maltoz ve polisakkaritler ince bağırsağa geçer. Burada, pankreastan gelen amilaz polisakkaritlerin maltoza dönüşmesini tamamlar ve *maltaz* enzimi maltozu glukoza çevirir. Glukoz ince barsak çeperlerinden emilerek kana geçer ve diğer organlara dağılır.

Glukoz, karbon dioksit ve suya yükseltgenerek enerji açığa çıkarır. Bu işlemdeki başlıca ara ürün glukoz-6-fosfattır (glukoz-6P). Glukoz-6P bir kere oluştuktan sonra glikojene (karaciğerde depolanan bir polisakkarit) çevrilebilir ya da geriye tekrar glukoza dönüşerek metabolize olabilir. Glukozun metabolize olmasının başlıca yolu (Şekil 28-17), oksijensiz glikoliz yolu üzerinden geçerek, oksijenli ortamda sitrik asit çevrimine girmesidir.

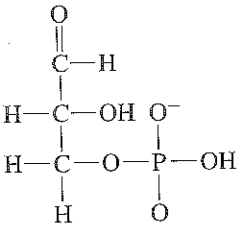
◀ Glikoz-6-fosfatta, bir fosfat grubu halkalı glukoz molekülünün C-6 atomundaki —OH grubu ile yer değiştirir (bakınız Şekil 28-7).



Lipit Metabolizması

Yağlar ince barsakta lipaz enzimleri yardımıyla sindirilir. Bu enzim hidrolizinin ürünleri gliserin, mono ve digliseritlerin karışımları ve yağ asitleridir. Bunlar bağırsak çeperinden kana geçerler. Gliserin, gliseraldehit-3-fosfata (trioz fosfat) dönüşür ve önceden açıklanan glukoz metabolik yoluna katılır. Yağ asitleri, β oksidasyonu olarak bilinen bir seri tepkime ile, enerji açığa çıkararak karbon dioksite ve suya yükseltgenirler. Bu olayda, yükseltgenme bir yağ asidinin β karbonunda olur. Sonra kopma meydana gelir. Böylece, iki karbonlu parçalar (asetik asit) ayrılır. Bu olay aynı zamanda koenzim A (CoA) gerektirir. Örneğin, palmitik asit, $C_{15}H_{31}COOH$ molekülünde bu olay yedi kez tekrarlanır ve Krebs çevrimine (Şekil 28-17) giren sekiz asetil CoA molekülü oluşur.

◀ Gliseraldehit-3-fosfat yapısı



Protein Metabolizması

Midede, HCl(suda) ve *pepsin* enzimi, proteinlerdeki amit bağlarının yaklaşık %10 unu hidrolize uğratır ve mol kütleleri 500 ila birkaç bin akb aralığında olan polipeptitler oluşturur. İnce bağırsakta, tripsin ve kimotripsin (pankreastan salgılanırlar) gibi peptidazlar, polipeptitleri çok küçük parçalanma ürünlerine dönüştürürler. Bu ürünlere daha sonra, aminopeptidaz ve karboksipeptidaz etkir. Oluşan serbest amino asitler bağırsak çeperlerinden kana ve buradan vücudun bütün hücrelerine geçer. Bunlar hücrelerdeki proteinlerin yapı taşlarıdır. Protein sentezi DNA ve RNA nükleik asitleri (sayfa 1292) tarafından yönlendirilir.

Metabolizmada Enerji İlişkileri

Ekzergonik ve endergonik tepkimeler arasında enerji taşımınında yer alan temel maddeler **adenozin *di*fosfat, ADP** ve **adenozin *tri*fosfat, ATP** dir. Bir mol ATP nin bir mol ADP ye dönüşmesi aşağıdaki eşitlikle ile gösterilmiştir.

$$ATP^{4-} + H_2O \longrightarrow ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+ \qquad \Delta G^{\circ\prime} = -32{,}4\ kJ \qquad (28.6)$$

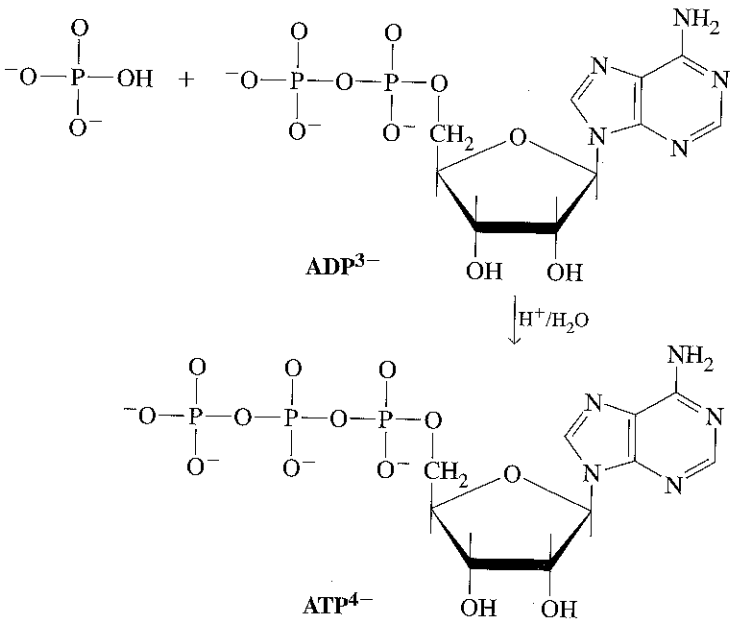
Tepkimenin (28.6) nın tersi Şekil 28-18 de gösterilmektedir.

Gıdaların yükseltgenmesi ile açığa çıkan enerji ATP ye dönüşecek olan ADP tarafından alınır. Enzimler, toplam dönüşümdeki her basamağı katalizlerler. Bir mol glukozun CO_2 ve H_2O ya yükseltgenmesi sırasında 38 mol ADP, 38 mol ATP ye dönüşür.

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O \qquad \Delta G^{\circ} = -2880\ kJ$$

$$38 \times \{ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow ATP^{4-} + H_2O\} \qquad \Delta G^{\circ\prime} = 38 \times 32{,}4\ kJ = 1230\ kJ$$

◀ ADP / ATP dönüşümü için ilave termodinamik bilgi Bölüm 19'da Focus On feature'de verilmiştir, *Biyolojik Sistemlerde Eşlenik Tepkimeler* www.masteringchemistry.com sitesindedir.



▲ ŞEKİL 28-18
ADP nin ATP ye dönüşümü
Tepkimeye giren H^+ iyonu ve oluşan H_2O molekülü, ana tepkime eşitliği okunun üstünde gösterilmiştir.

▶ Genişletilmiş değerlik kabuğu (sayfa 419) tartışmasına göre, Şekil 28-18 deki, bütün P—O bağlarını tekli bağ olarak gösterebiliriz. Bazen bu yapılar her fosfat biriminde,bir tane P=O ikili bağı olacak şekilde yazılabilir.

Böylece, bir mol glukozun yükseltgenmesiyle açığa çıkan 2880 kJ enerjinin 1230 kJ lük kısmı ATP'nin yüksek enerjili bağlarında depolanır. Bu enerji depolanmasının verimi (1230/2880) × 100 = %43 tür. Yani, karbonhidrat metabolizmasından açığa çıkan enerjinin hemen hemen yarısı, sonra kullanılmak üzere canlı vücudunda depolanmaktadır. Bu, içten yanmalı motorda daha verimli enerji kullanımı gibidir. Eğer glukozun metabolizması sadece bir mol ADP'nin bir mol ATP ye dönüştüğü tek bir basamaktan ibaret olsaydı, verim (32,4/2880) × %100 = %1,1 e düşecekti. Bu yüzden, sakkarozun metabolizmasının neden bu kadar karmaşık, çok basamaklı bir işlem olduğunu anlarız.

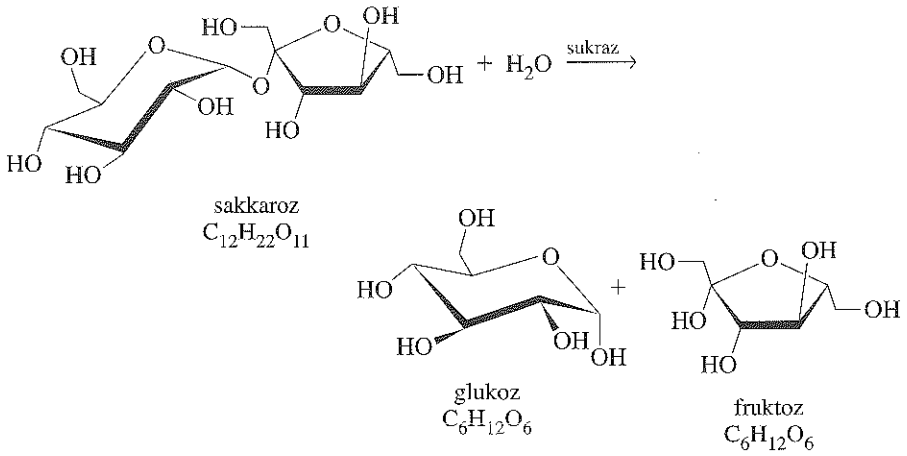
Enzimler

Enzim, protein içeren biyolojik bir katalizördür. Her biyolojik dönüşümün kendine özgü bir enzimi vardır ve her enzim, sıcaklık ya da pH değişimine gerek duymadan kendi tepkimesini katalizler. İlk önceleri enzimler pepsin ve katalaz gibi adlar almışlarsa da, günümüzde katalizledikleri işlemin adı sonuna *-az* eki getirilerek adlandırılırlar.

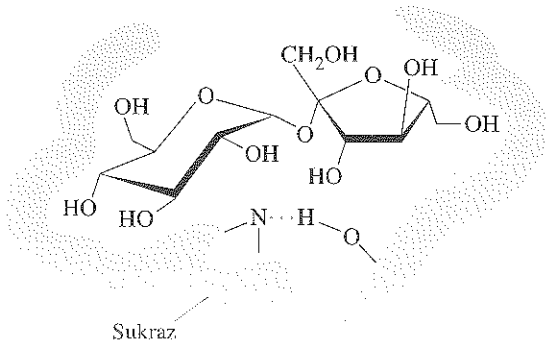
Kesim 14-11 de enzim kinetiğini incelerken, bir enzim davranış modeli sunduk. Bu modele göre, bir enzim, bir kompleks oluşturmak üzere, bir madde (*substrat*) ile birleştikten sonra katalizör etkisi gösterebilir. Enzim üzerinde substratın etkiyeceği belli bir bölge vardır, buna *aktif merkez* denir. Bazı enzimlerde birden fazla aktif merkez bulunur. Substratın (S) enzimle (E) bir kompleks (ES) oluşturması, tepkimenin eşik enerjisini düşürür. Tepkime tamamlandıktan sonra kompleks bozunur ve ürün (P) yanında enzim yeniden ortaya çıkar.

$$E + S \rightleftharpoons ES \longrightarrow E + P$$

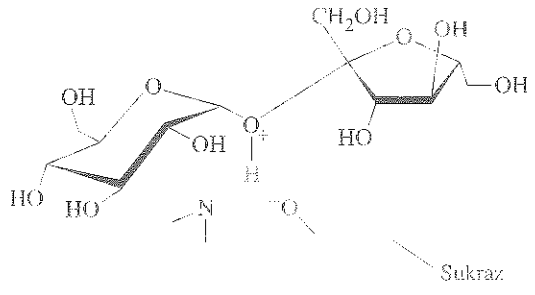
Buna bir örnek, sakkarozun hidrolizidir. Şekil 28-8 den sakkarozun, glukoz ve fruktozun bir disakkariti olduğunu hatırlayalım.



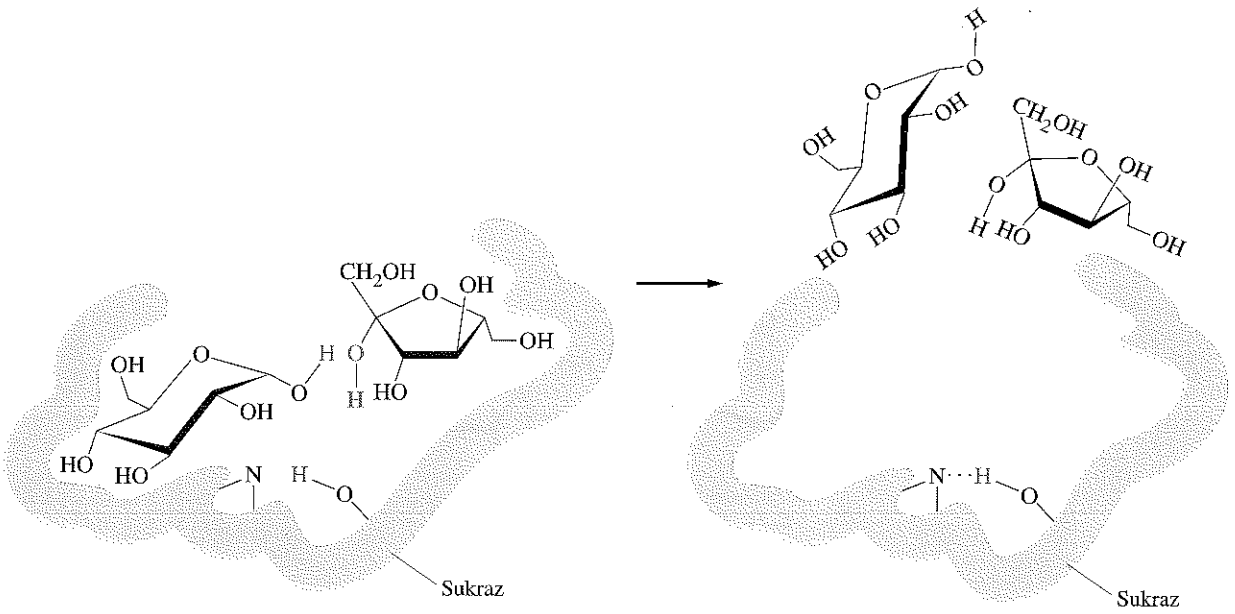
İlk basamak, Şekil 28-19 da gösterildiği gibi, sakkarozun sukraz enziminin aktif merkezine bağlanmasıdır. Sakkaroz, enzimin aktif merkezinde iken çok sayıda kimyasal tepkime oluşur. Örneğin, sukrazdan bir proton glukoza aktarılabilir. Bu fruktoz ve glukoza bağlı C—O bağının zayıflamasına sebep olarak, sukrazın aktif merkezinin açılmasını sağlar. Sukraz molekülünün bir amino asit yan zincirinden bir protonun aktarılması enzim içindeki hidrojen bağını bozar ; bu olay Şekil 28-20 de gösterildiği gibi, her iki ucundan molekülü çekerek sakkaroz molekülünü gerer. Bu bozulmuş yapıda, disakkaritin C—O grubu bir su molekülü tarafından etkilenmeye çok yatkındır. Şekil 28-21 de görüldüğü gibi bu tepkimeden sonra, glukoz ve fruktoz oluşur ve proton tersine, sukraza aktarılır. Bu, aktif merkezin



◀ ŞEKİL 28-19
Sukraza bağlı sakkaroz molekülü
Şekil, sakkarozun içine yerleştiği sukraz enzimindeki "cebi" göstermektedir. Küresel sukraz proteini (mavi) sakkarozdan çok daha büyüktür.



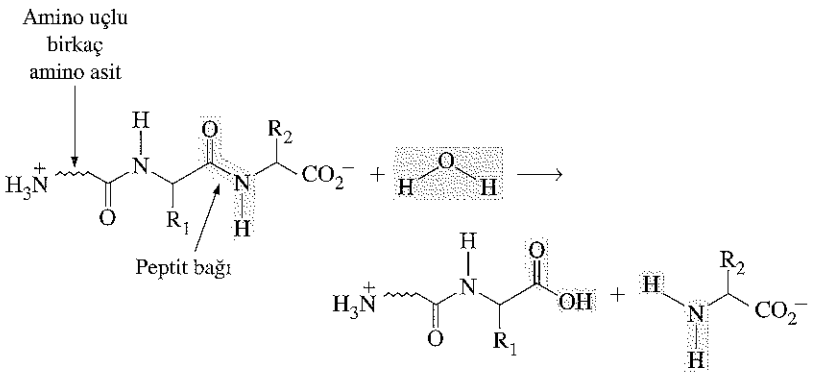
◀ ŞEKİL 28-20
Substrata bağlandıktan sonra enzimin konformasyonundaki değişme
Bir protonun (kırmızı) sukrazdan sakkaroza aktarılmasının, sakkarozdaki C—O bağını zayıflatarak enzim yapısını açtığı sanılmaktadır.



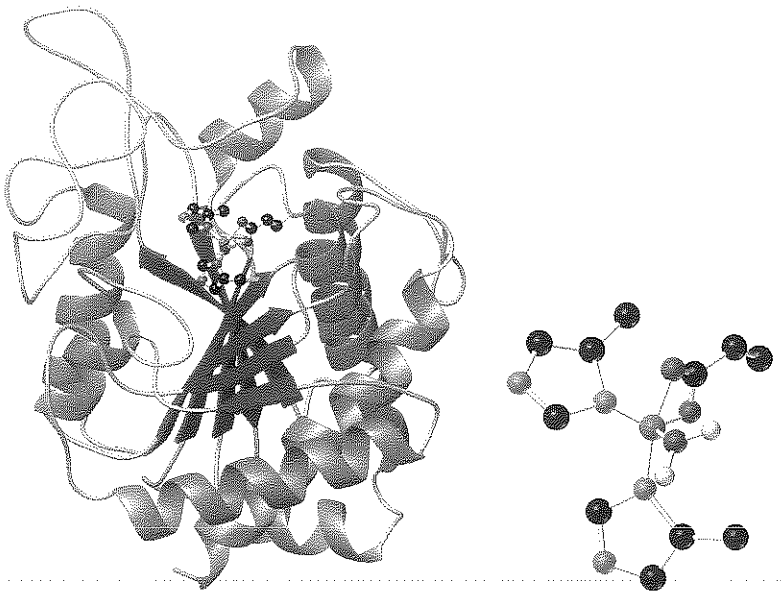
▲ ŞEKİL 28-21
Enzim katalizli tepkimenin tamamlanması
Glukoz ve fruktoz oluşturmak üzere, sakkarozdaki zayıflamış C—O bağı, bir su molekülünün (kırmızı) nükleofilik hücumuna yatkındır. Daha küçük olan bu moleküller, sakkaroz için tasarlanmış olan cepten kaçarlar. Sonra, protonun (kırmızı) hidroksil grubuna geri bağlanması ile sukraz başlangıç durumuna geri döner.

kendi başlangıç durumuna dönmesini sağlar. Daha küçük olan fruktoz ve glukoz molekülleri aktif merkezi terkeder ve enzim, olayı tekrarlamak üzere hazır hale gelir.

Sukraz gibi enzimler metal iyonları içermez, fakat bilinen enzimlerin hemen hemen üçte biri metal iyonlar içerir. Aktif merkezinde metal iyonu bulunan bir enzim örneği karboksipeptidazdır. Bu metaloenzim, proteinlerin amino asitlere parçalanmasında etkindir. Bu işlem sırasında amino asitler arasındaki her bir peptit bağı kopar. Su molekülü yardımıyla, polipeptit zincirinin uçlarına H ve OH eklenir ve bir amino asit açığa çıkar. Bu tip hidroliz tepkimeleri kondensasyon tepkimelerinin tersidir.



Karboksipeptidaz, tepken olan proteinin karboksil ucundan başlayarak amino asitleri teker teker ayırır. Enzim, 307 amino asit içeren bir tek polipeptit zinciri ve bir tek Zn(II) iyonundan ibarettir. Şekil 28-22 de görüldüğü gibi, metal iyonu moleküldeki aktif merkeze yerleşmiştir. Üç amino asidin (iki histidin ve bir glutamik asit) koordinasyonu ile orada tutulur. Zn(II) iyonunun, dördüncü koordinasyonu bir su molekülü ile doldurulmuştur, yaklaşık dörtyüzlü geometrisine uyar.



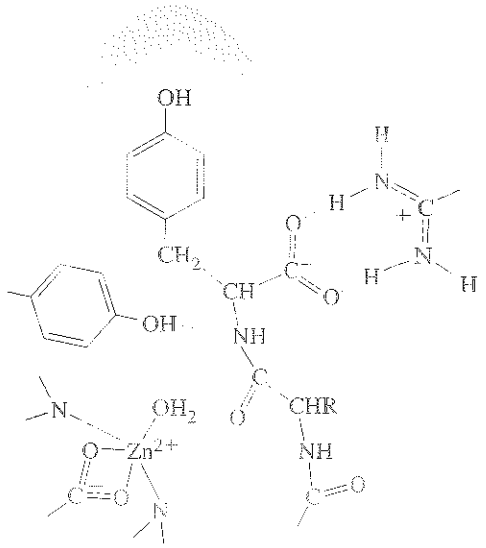
(a) (b)

◀ ŞEKİL 28-22
Karboksipeptidazın yapısı
(a) Bu gösterimde, sarmalın ikincil yapısı (mavi), pileli tabaka yapısı (mor) ve özgün olmayan ikincil yapısı (sarı), karboksipeptidazın üçüncül yapısını oluşturmak üzere birleşmişlerdir. **(b)** Aktif merkezdeki Zn(II) iyonunun (koyu yeşil küre) koordinasyonu.

Bir proteinin karboksipeptidaz ile hidrolizi sırasında, protein tepken olarak Şekil 28-23'de önerildiği gibi, enzimin aktif merkezine bağlanır. Tepken aktif merkezdeki amino asitlerle hidrojen bağı yaparak çinko merkezi yakınında tutulur. Mekanizmanın ayrıntıları, peptit bağının koparılmasında kullanılan Zn(II) iyonuna koordine olmuş suyun kullanılması dışında, tam olarak tayin edilmemiştir. Zn(II) iyonu ile kompleks yapmış ve bu nedenle kutuplanmış olan su molekülünün peptit bağına yakınlığı, peptit bağından amino asidin ayrılmasına yol açar.

Enzimin etkinliği için en uygun sıcaklık, sıcakkanlı hayvanlarda bulunan enzimler için yaklaşık 37 °C (98 °F) dur. Bu sıcaklığın üzerinde, ikincil ve üçüncül yapılar ile aktif merkez bozulur ve böylece enzimin etkinliği azalır.

Burada açıklanan iki enzim, günümüzde çok etkin bir araştırma alanı olan enzim yapılarının incelendiği büyüleyici kimyanın sadece çok küçük bir kısmıdır.



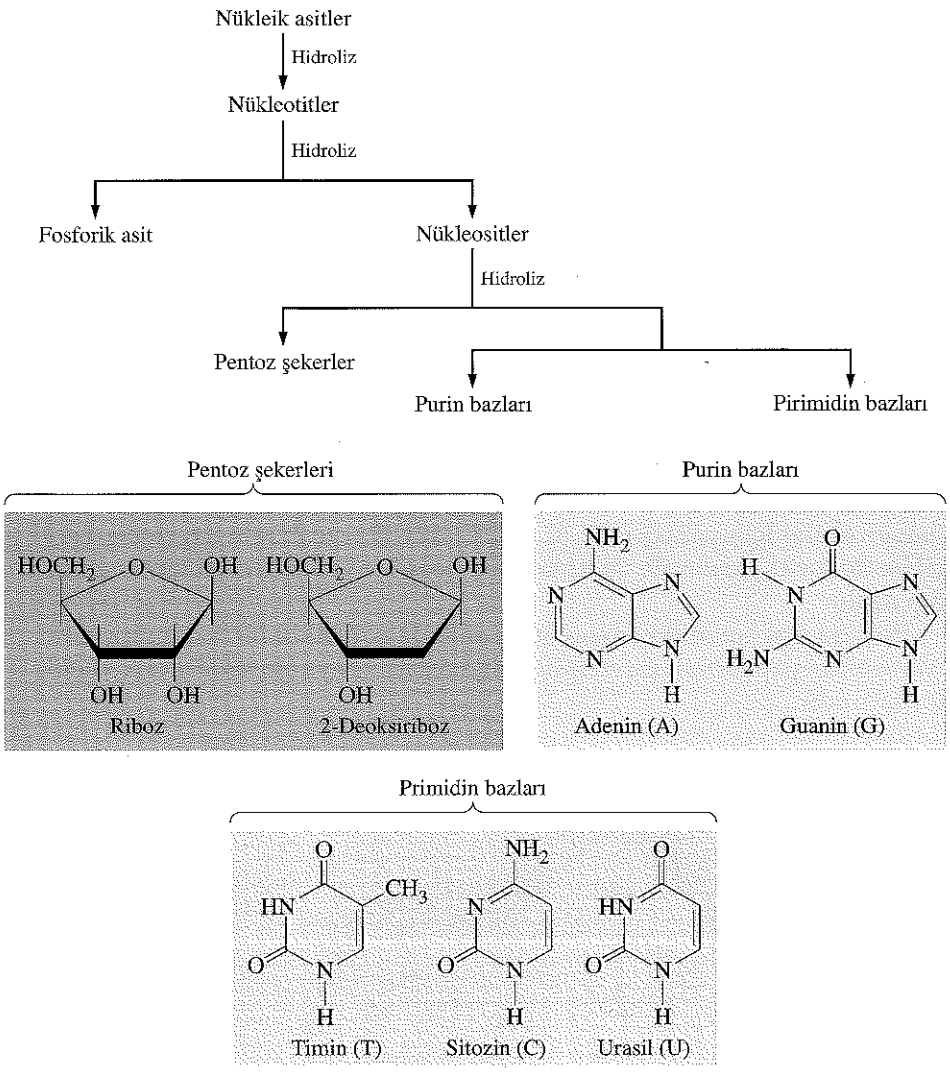
◀ ŞEKİL 28-23
Proteinin karboksipeptidazın aktif merkezine bağlanması
Karboksipeptidazın aktif merkezine bağlı bir proteinin C ucunun şeması. Enzim yan zincirleriyle oluşan hidrojen bağı, proteini, su moleküllerinin nükleofilik hücumlarını kolaylaştıracak yerde tutar.

28-6 Nükleik Asitler

Pek çok canlı organizmanın yaklaşık %99 u lipitler, karbonhidratlar, proteinler ve sudan ibarettir. Geriye kalan %1 lik kısım ise yaşam için temel maddelerdir. Bunlardan **nükleik asitler**, hücrelerin metabolik etkinliklerini yönlendiren bilgi taşıyıcılarıdır. İki nükleik asit, **DNA** veya **deoksiribonükleik asit** ve **RNA** veya **ribonükleik asit**tir.

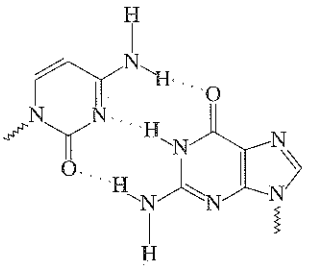
DNA, hücre çekirdeği içinde, protein de içeren ve kromozom adı verilen yapılar halinde bulunur. DNA, kuşaktan kuşağa geçen kalıtsal bilgileri içerir. Kromozomlar boyunca belirli bölgeler protein zincirinin üretimini kontrol eden DNA parçaları yani genlerdir.

Şekil 28-24 DNA ve RNA nın kimyasal bileşenlerini göstermektedir. DNA, pentoz şekeri 2-deoksiriboz, purin bazları adenin, guanin ve pirimidin bazları sitosin ve timinden oluşur. RNA, deoksiriboz yerine riboz



▲ ŞEKİL 28-24
Nükleik asitlerin bileşenleri
Hidroliz tepkimelerinin ters yönde izlenmesi; pentoz şekerinin, purin ya da pirimidin bazı ile birleşmesinden nükleosit meydana gelir. Nükleositin, fosforik asitle birleşmesi nükleotiti oluşturur. Nükleik asit, nükleotitlerin polimeridir. Eğer şeker 2-deoksiriboz ve bazlar A, G, T ve C ise, nükleik asit DNA dır. Eğer şeker riboz ve bazlar A, G, U ve C ise, nükleik asit RNA dır. ("2-deoksi" terimi ikinci C atomunda O atomunun olmadığını belirtir.)

ve timin yerine urasil bazı içermesiyle farklıdır. Hem DNA hem de RNA fosfat grupları içerir. Bir pentoz şekeri ile bir purin veya pirimidin bazının birleşimi bir *nükleosit*tir. Bir nükleosit ile bir fosfat grubunun birleşimi bir *nükleotit*tir. Bir DNA molekülü, hidrojen bağları ile bir arada tutulan ve sarmal şeklinde sarılmış iki nükleotit şeridinden oluşur. RNA, genellikle tek şerittir fakat zincirin kendi üzerine katlanmasıyla hidrojen bağları içeren sarmal yapı oluşabilir. Şekil 28-25 bir nükleik asit zincirinin bir kısmını temsil etmekte ve bileşenlerin fosfat grupları üzerinden nasıl bağlandıklarını göstermektedir. Eğer şeker 2-deoksiriboz ve bazlar da adenin (A), guanin (G), timin (T) ve sitosin (C) ise, nükleik asit DNA dır. Eğer şeker riboz ve bazlar da adenin (A), guanin (G), urasil (U) ve sitosin (C) ise, nükleik asit RNA'dır.

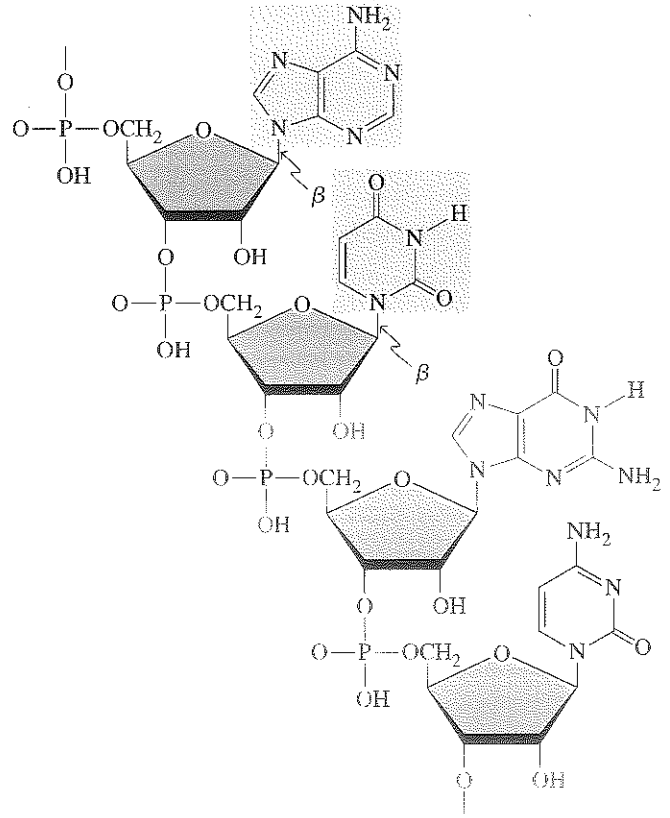


▲ **Pürin ve pirimidin bazı arasındaki hidrojen bağları**

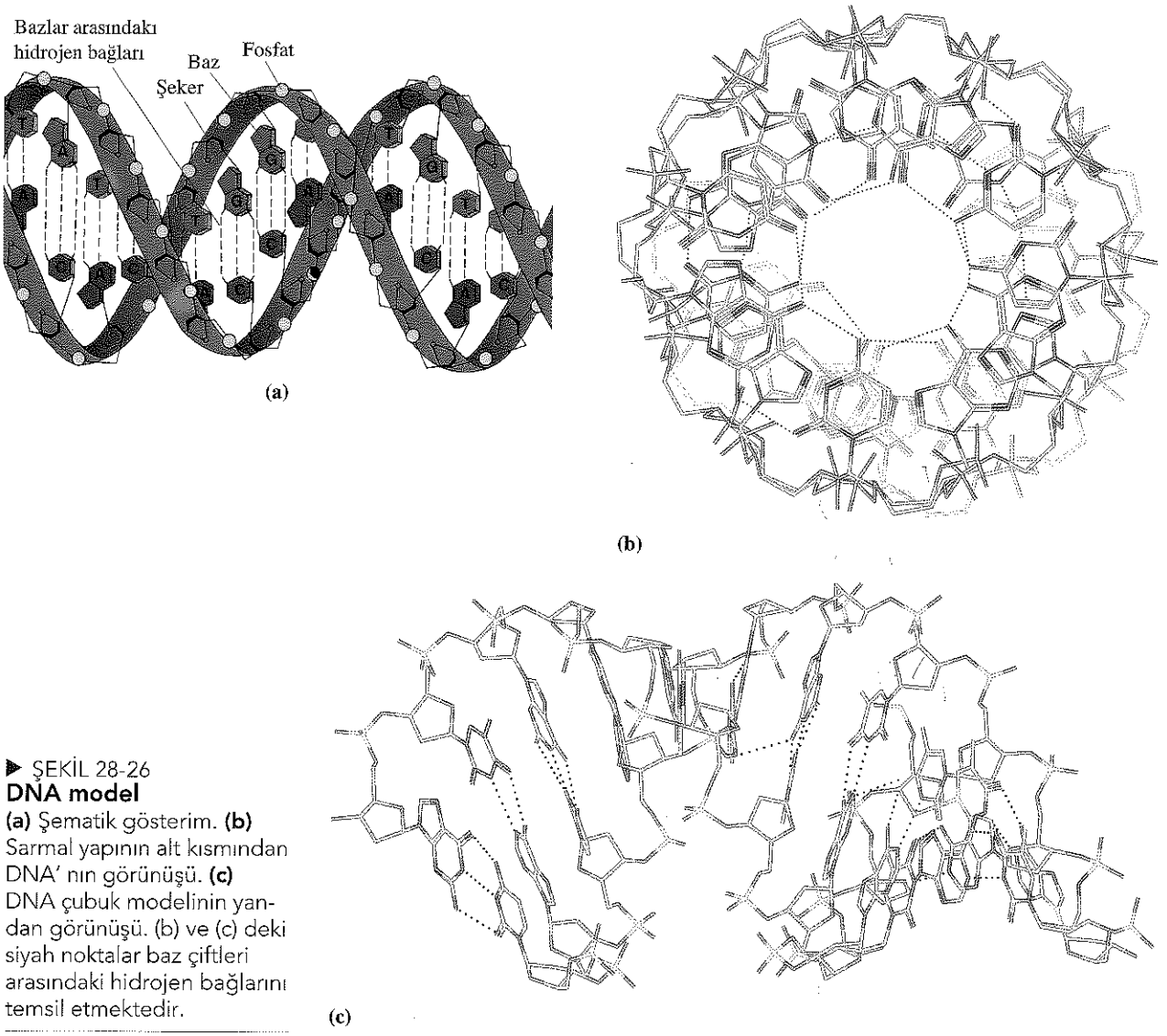
DNA nin kabul edilen biçimi, Şekil 28-26 de görüldüğü üzere *ikili sarmal*dır. Bu yapının 1953 de Francis Crick ve James Watson tarafından önerilmesi modern çağların en önemli olaylarından biri kabul edilmektedir. Bu araştırmacıların çalışmaları Maurice Wilkins ve Rosalind Franklin'in duyarlı X-ışını çalışmalarına ve Erwin Chargaff'ın nükleik asitlerde purin ve pirimidin bazlarının düzeni ile ilgili buluşlarına dayanmaktadır. Bazların düzenine *baz-eşleşme kuralı* adı verilir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

1. Adenin miktarı timin miktarına eşittir (A = T).
2. Guanin miktarı sitozin miktarına eşittir (G = C).
3. Purin bazları toplamı pirimidin bazları toplamına eşittir (G + A = C + T).

İkili bir sarmal yapının korunması, iki şerit arasında hidrojen bağı olmasıyla mümkündür. Hidrojen bağı için gerekli koşul; şeritlerden birindeki A ya diğer şeritteki T nin, ya da G ye C nin karşılık geldiği durumlarda olasıdır. C ile T karşılıklı gelemez, çünkü göreceli olarak küçük



◀ ŞEKİL 28-25
Bir nükleik asit zincirinin bir kısmı

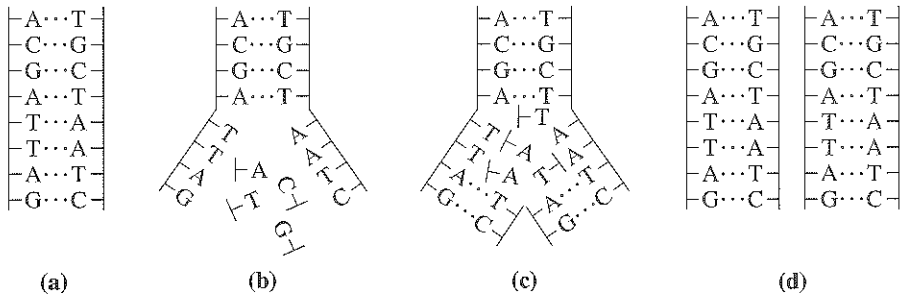


▶ ŞEKİL 28-26
DNA model
(a) Şematik gösterim. **(b)** Sarmal yapının alt kısmından DNA' nın görünüşü. **(c)** DNA çubuk modelinin yandan görünüşü. (b) ve (c) deki siyah noktalar baz çiftleri arasındaki hidrojen bağlarını temsil etmektedir.

moleküller (küçük halkalı) birbirlerine yeteri kadar yaklaşamayacaklardır. G ve A nın da karşılıklı bulunmaları olası değildir. Çünkü moleküller fazla büyüktür (ikili halkalar).

DNA moleküllerinin kopyalanabilme yeteneği vardır. Yani kendilerinin tam kopyalarını yapabilirler. Bir DNA molekülünün kopyalanmasında kritik basamak, moleküldeki sarmal yapının açılmasıdır. Açılma olurken, hücre çekirdeğindeki serbest nükleotitler, iki şeridin herbirinin eşleniğini oluşturacak şekilde açılmış kısımlarına bağlanır. Her biri, bir eski, bir yeni şerit içeren iki adet yeni bir DNA ikili sarmalı oluşur (Şekil 28-27).

Yukarıda özetlenen işlemin, belirtildiği gibi olduğuna dair iki kanıt vardır: Birincisi, DNA nın kopyalanması sırasında alınmış elektron mikrografikleridir. İkincisi ise ^{15}N atomları içeren ortamda bakteri büyümesinin incelenmesine dayanır. ^{15}N atomları içeren ortamda büyüyen bakteri DNA'sındaki bazların N atomlarının tümü ^{15}N 'dir. Daha sonra bakteriler normal ^{14}N nükleotitlerinin olduğu bir besi yerine taşınmışlardır. Burada bakterilerin çoğalmasına ve kopyalanmasına izin verilmiştir. Sonra döl hücrelerin DNA ları analiz edilmiştir. İlk kuşağın DNA moleküllerinin bir şeritlerinde ^{15}N, diğer şeritlerinde ^{14}N içerdikleri bulunmuştur. Bu, Şekil 28-27 de açıklanan ikili şeridin fermuar gibi açılması ve kopyalamanın olması işlemiyle uyumlu bir sonuçtur. DNA daki baz



▲ ŞEKİL 28-27
Bir DNA molekülünün kopyalanması
(a) Bir DNA ikili sarmalı. **(b)** İki şerit fermuar gibi açılmaya başlar. **(c)** Hücre çekirdeği sıvısında bulunan nükleotitler iki şerit arasındaki bölgeye yığılırlar ve hidrojen bağları yardımıyla ana şeritlere bağlanırlar. **(d)** Ana DNA'nın aynısı olan iki DNA ikili sarmalı oluşur.

sırasının önemi, bir canlı proteininin oluşması için bir kimyasal şablon yani gen olarak davranmasıdır. RNA ile birlikte bu konunun tartışılması Mastering Chemistry websitesinde yapılmıştır.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

DNA da bulunan genetik kod protein sentezinde nasıl kullanılır? Bu işlem başlatıcı, taşıyıcı, uyarıcı, ve sonlandırıcı moleküller yardımıyla olur. Bu işlem ve çeşitli moleküllerin oynadıkları rol Mastering Chemistry Bölüm 28'de, Protein sentezi ve Genetik kod başlığı altında yer almıştır.

Özet

28-1 Canlı Sistemlerin Kimyasal Yapısı: Genel bir Bakış—Yaşayan organizmalarda bulunan bileşikler lipitler, karbonhidratlar, proteinler ve nükleik asitler diye dört sınıfta incelenmektedirler. Canlıların temel yapısal birimi olan **hücreler** bu dört sınıfın herbirinden oluşan makromolekülleri içerirler (Şekil 28-2).

28-2 Lipitler—Apolar veya polarlığı az olan çözücülerde çözünebilen biyolojik kökenli madde sınıfı **lipitler** olarak tanımlanır. Lipitlerin en bilinen gruplarından biri **trigliseritler** olup, bunlar monokarboksilli asitlerin (yağ asitleri) gliserin esterleridir. Trigliseritteki doymuş yağ asitleri baskınsa, bileşiğe **katı yağ** denir. Doymamış yağ asitleri fazla ise **yağ sıvıdır**. Bir trigliseritin kuvvetli bir bazla hidroliziyle, gliserol ve yağ asiti tuzlarının meydana gelmesine **sabunlaşma** denir (eşitlik 28.1). Yağ asidinin sodyum tuzu **sabun** olarak adlandırılır.

28-3 Karbohidratlar—En yaygın **karbonhidrat** molekülleri beş ve altı karbonlu, açık zincirli polihidroksi aldehit ve ketonlardır. Bu moleküllerin üç-boyutlu yapıları **Fischer izdüşüm formülleriyle**, iki boyutlu olarak gösterilir (Şekil 28-5). Bu moleküllerde optik izomeriye yol açan kiral karbon atomları bulunur. Bir izomer, *d* veya (+) olarak gösteriliyorsa polarize ışık düzlemini sağa (saat yönünde) çevirir ve **sağa çeviren (dekstrorototori)** olarak tanımlanır. Enantiyomeri ise *l* veya (–), polarize ışık düzlemini sola (saat yönünün tersine) çevirir ve **sola çeviren** (levorotatori) olarak adlandırılır (Şekil 28-4). Birden fazla sayıda kiral merkez içeren karbonhidratlarda yaygın olarak **diastereomerlere** rastlanır, bunlar enantiyomer olmayan yani birbirinin ayna görüntüsü *olmayan* optik izomerlerdir. Asimetrik bir karbona bağlı grupların düzeni **mutlak konfigürasyon** ve R, S sistemi olarak adlandırılır. Karbonhidratların sentezi sonunda genellikle enantiyomerler karışımda eşit miktarlarda bulunurlar, bunlara **rasemik karışım** adı verilir.

Monosakkaritler en basit karbonhidrat yapılarıdır (Şekil 28-7). İkiden ona kadar monosakkarit birimleri birbirlerine bağlanarak **oligosakkaritleri** oluştururlar. Örneğin, iki monosakkarit birbirlerine bağlanarak disakkarit oluşturur (Şekil 28-8). Monosakkaritler gibi oligosakkaritler de **şekerler** olarak bilinir. **Polisakkaritler** bir kaç taneden bir kaç bin taneye kadar monosakkarit birimi içerir. Bunların en bilinenleri, nişasta, glikojen ve selülozdur (Şekil 28-9). Bir **indirgen şeker** Cu^{+2} 'yi Bakır (I) okside indirgeyebilir.

28-4 Proteinler—20 farklı **α-amino asit** (Çizelge 28.3) **proteinlerin** yapı taşlarıdırlar. Proteinler uzun amino asit zincirlerinden oluşur. Bir α-amino asit, bir amino ve bir karboksil grubu taşır. Bir amino asidin ağırlıklı olarak dipolar iyon, **zwitteriyon** şeklinde bulunduğu pH değerine **izoelektrik nokta** denir. İki amino asit molekülü bir molekül H_2O kaybederek

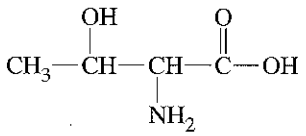
birbirine bağlanabilir. Böyle oluşan bağa **peptit bağı** (eşitlik 28.5)denir. Bu olay tekrarlanarak uzun **polipeptit zincirleri**—protein molekülleri—meydana getirir. Bir proteinin amino asitlerinin doğrusal sırası **birincil yapıdır** (Şekil 28-11). Bir proteindeki tüm amino asit zincirinin şekli veya yapısı onun **ikincil yapısı** olarak adlandırılır. Bu yapı sarmal (Şekil 28-12) ve pileli tabakalar (28-13) şekillerinde olabilir. Üçüncül yapı amino asit zincirlerinin üç-boyutlu düzenidir (Şekil 28-14), **dördüncül yapı** ise farklı polipeptit zincirlerinin daha büyük biyomolekül (örneğin hemoglobin) oluşturmak üzere düzenlenmesidir (Şekil 28-16). **Denatürasyon** ise tersiyer yapının bozulması nedeniyle proteinin biyolojik aktifliğini kaybetmesidir

28-5 Metabolizma Olayları—Lipitler, karbonhidratlar ve proteinler karmaşık moleküllerdir. Bunlar **metabolizma** işlemleriyle daha basit birimlerine parçalanırlar (Şekil 28-17). Karbonhidratlar monosakkaritlere, proteinler amino asitlere ve lipitler gliserol ve yağ asitlerine parçalanırlar. Sonuçta, bu parçalanma ürünleri, CO_2, H_2O, NH_3 ve üre gibi daha küçük moleküllere bozunurlar. **Enzimler** metabolik tepkimeleri katalizleyen proteinlerdir. Katabolik işlemlerden açığa çıkan enerji **adenozin difosfatı (ADP), adenosin trifosfata (ATP)** dönüştürmek için kullanılır. ATP diğer işlemlerde kullanılacak bir depo enerjidir.

28-5 Nükleik Asitler—**Nükleik asitler** pentoz şekerleri, purin ve primidin bazları ve fosfat gruplarından oluşur. (Şekil 28-24). Nükleik asitlerin iki sınıfı **ribonükleik asit (RNA)** ve **deoksiribonükleik asit (DNA)'dır** (Şekil 28-25 ve 28-26). Eğer şeker riboz ise, nükleik asit RNA, şeker 2-deoksiriboz ise nükleik asit DNA dır. Nükleik asitler, hücrelerdeki metabolik etkinliği yönlendiren ve genetik bilginin kuşaktan kuşağa aktarılmasını sağlayan bilgileri taşırlar.

Pekiştirici Örnek

L-Treonin temel amino asitlerden biridir. Hayvansal proteinlerde (örneğin, yumurta ve sütte) bulunur, fakat pirinç gibi bazı tahıllarda eksiktir. Günümüzde yaygın bir uygulama olarak, tahıllar normal olarak eksik olabilecek gerekli amino asitler bakımından zenginleştirilmektedir. L-treoninin yapısı aşağıda gösterilmiştir.



$pK_{a_1} = 2{,}15 \quad pK_{a_2} = 9{,}12$

Yukarıdaki verileri kullanarak, 0,25 M NaH_2PO_4 ve 0,50 M Na_2HPO_4 içeren bir jel içinde L-treoninin başlıca formunu ve elektrik akımı uygulandığında, hareket yönünü bulunuz.

Analiz

Bu problemin çözmünde kilit nokta, NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4 karışımının jelin pH değerini kontrol eden bir tampon olduğunu anlamaktır. Jelin pH değerinde, L-treoninin ağırlıklı olarak bulunduğu iyonlaşma basamağını ve böylece haraket yönünü saptayabiliriz.

Çözüm

Jelin pH'sını Henderson-Hasselbalch eşitliği ve Çizelge 16.4'deki pK_{a_2} değerinden hesaplayabiliriz.

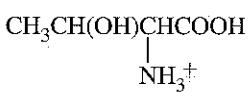
$$pH = pK_{a_2} + \log([HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-])$$

ve

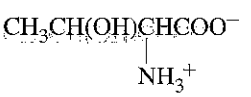
$$pH = 7{,}20 + \log(0{,}50/0{,}25) = 7{,}50$$

L-treoninin üç iyonik yapısı şöyledir:

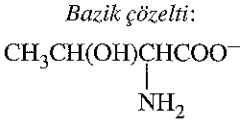
Asidik çözelti:



İzoelektrik nokta:



Bazik çözelti:



Zayıf bir diprotik asidin titrasyonunda, birinci eşdeğerlik noktasındaki pH değeri 17.5 eşitliğiyle verilmiştir. Bu eşitliği L-treonine uyguladığımızda sonuç:

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{2{,}15 + 9{,}12}{2} = 5{,}64$$

Birinci dönüm noktası olan pH= 5,64 de, L-treonin baskın türü elektriksel alanda haraketsiz olan dipolar zwitteriyon türüdür. Ancak, pH= 7,50 olan jel ortamında hidroksit iyon derişimi 100 kat fazladır ve neticede L-treonin ağırlıklı olarak –1 yüklü anyon yapısında bulunur ve artı elektroda, anoda doğru hareket eder.

Değerlendirme

Bu problem bir amino asidin izoelektrik noktasının iki şekilde bulunulabileceğini gösterir. Birincisi, pI değerini burada yaptığımız gibi poliprotik amino asidin pK_a değerlerinden bulmaktır. Diğer yol ise uygulanan elektriksel alanda amino asidin hiçbir elektroda göç etmeyeceği jel pH'sını deneysel olarak saptamaktır. Bu durumda pH = pI'dır. Ayrıca, jele uygulanan elektriksel alan (elektroforez) amino asit karışımlarının ayrılmasında kullanılır.

ALIŞTIRMA A: Osmotik basınç deneyleri proteinin mol kütlesini tayin etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Sığır kalp kasından elde edilen miyoglobinin mol kütlesi 16,9 kg/mol'dür. T=298K de, 0,500 g miyoglobin 25,0 mL suda çözüldüğünde, osmotik basınç deneyinde oluşan çözeltinin yüksekliği, *h* nedir ? [*İpucu*: Osmotik basınç, eşitlik (6.2)' de verilen hidrostatik basınca eşdeğerdir.]

ALIŞTIRMA B: Karbonik anhidraz bir metaloenzimdir ve aşağıdaki tepkimeyi tersinir olarak katalizler:

$$CO_2(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons HCO_3^-(suda) + H^+(suda)$$

Bu olay, hücreden akciğerlere giden karbon dioksidin, bikarbonat iyonun karbon dioksıde dönüşme ve sonra solunumla dışarı verilme mekanizmasıdır. **(a)** Karbon dioksidin su ile bikarbonat iyonunu oluşturması için olası mekanizmayı elektronların hareketini göstererek çiziniz. **(b)** Bölüm 14'deki eşitlik (14.36) substrat derişimine karşı kataliz tepkimesinin hızını vermektedir. $V_{mak} = k_2 [E]_0$ 'dır ve eşitlik (14.36) doğrusal şekle dönüştürülürülerek Lineweaver-Burk eşitliği adını alır.

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{mak}} + \frac{K_M}{V_{mak}} \times \frac{1}{[S]}$$

2,3 nM başlangıç enzim derişimi ile 0,5 °C da alınan aşağıdaki verilerden K_M ve k_2 değerlerini hesaplayınız.

Hız[a], $M\ s^{-1}$	$[CO_2]$, mM
$9{,}02 \times 10^{-5}$	1,25
$1{,}67 \times 10^{-4}$	2,5
$2{,}90 \times 10^{-4}$	5,0
$6{,}47 \times 10^{-4}$	20,0

[a]H, DeVoe and G, B, Kistiakowsky, *J, Amer, Chem, Soc,*, **83**, 274 (1961),

---

MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com adresinden, konu ile ilgili ilave çalışma sorularına ulaşabilirsiniz

Alıştırmalar

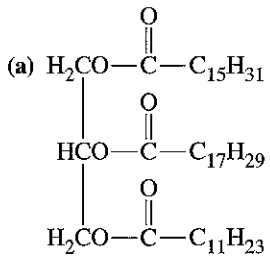
Hücrenin Yapısı ve Bileşimi

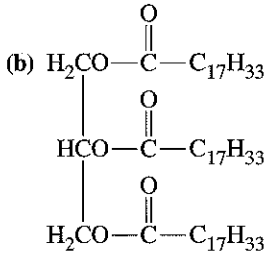
1 den 4'e kadar olan alıştırmalar Escherichia coli bakterisi ile ilgilidir. Bu, yaklaşık 2 μm uzunluğunda, 1 μm çapında, 2×10^{-12} g ağırlığında ve hacimce %80 su içeren silindirik bir hücredir.

1. Hücre içinde pH = 6,4 ve $[K^+] = 1{,}5 \times 10^{-4}$ M dır. Tipik bir hücrede (a) H_3O^+ iyonu sayısı; (b) K^+ iyonları sayısı nedir?
2. Lipitlerin ortalama molekül kütlesini 700 akb ve lipit içeriğini kütlece %2 kabul ederek, lipit molekülü sayısını hesaplayınız.
3. Hücrenin kütlece yaklaşık %15 i proteindir. Bu proteinin %90'ı sitoplazmadadır. Proteinin ortalama molekül kütlesini 3×10^4 akb varsayarak, sitoplazmada kaç tane protein molekülü buluduğunu hesaplayınız.
4. Tek kromozom DNA molekülü yaklaşık 4,5 milyon mononükleotit birimi taşır. Eğer bu molekül, mononükleotit birimlerinin arası 450 pm olacak şekilde uzatılsaydı, molekülün uzunluğu ne olurdu? Bu uzunluk molekülün kendi boyuna göre nasıldır? Bu sonuç DNA molekülünün şekli ile ilgili neyi belirtir?

Lipitler

5. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız.



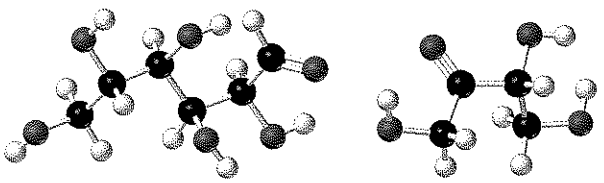


6. Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.
   (a) gliseril palmitolauroeleostearat
   (b) tripalmitin
   (c) potasyum miristat
   (d) butil oleat

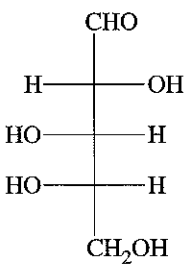
7. **(a)** Trilaurin ve trilinolein **(b)** sabun ve fosfolipit (lesitin gibi) arasındaki benzerlikleri ve farklılıkları açıklayınız.
8. Genel bir fosfatidik asidin yapı formülünü yazınız. Bu asit, etanolamin ile esterleştiğinde bir sefalin, kolin ile esterleştiğinde bir lesitin verir. Mono ve digliseritler birçok işlenmiş gıdada bulunur. Genel bir monogliserit ve digliseridin yapı formülünü yazınız.
9. Oleik asit orta derecede doymamış bir yağ asididir. Linoleik asit *polidoymamıştır.* Polidoymamış yağ asitlerinin yapı özelliklerini belirleyen nedir? Stearik asit polidoymamış mıdır? Ya eleostearik asit? Diyetlerde safran yağı niçin önerilir?
10. Mısır özü yağı ve safran yağı, genellikle doymamış yağ asitleri içeren, gözde yemeklik yağlardır. Bunlar, hidrojenleme ile katı yağlara dönüştürülebilir. 1 kg mısır özü yağı ve 1 kg safran yağını, hidrojenlenmiş katı yağına dönüştürmek için hangisi daha fazla $H_2(g)$ tüketir? Açıklayınız.
11. Tripalmitinin NaOH(aq) ile sabunlaşma ürünlerinin yapı formüllerini yazınız.
12. 105 g gliseril trimiristattan elde edilebilecek sodyum sabunu kütlesi en fazla ne kadardır?

Karbonhidratlar

13. Sayfa 1273 deki terminolojiyi kullanarak aşağıda gösterilen şekerleri sınıflandırınız. Ayrıca şekerin D veya L düzeninde olup olmadığını gösteriniz.



14. L-glukozun açık zincir yapısını yazınız. Bu yapı bu izomerin levorotatori olmasını belirler mi? Açıklayınız.
15. Aşağıda verilen L- (+)-arabinoz yapısını kullanarak **(a)** D-(-)-arabinoz **(b)** L-(+)-arabinozun diastereomerini yazınız.



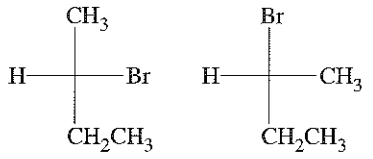
L-(+)-Arabinoz

16. Adları verilen üç yapının birbirine benzerlikleri ve farklılıkları nasıldır? **(a)** β-D-(+)-glukoz; **(b)** D-(–)-arabinoz; **(c)** D-(+)- glukoz.
17. Aşağıda stereoizomerler ve onların optikçe aktiflikleri ile ilgili terimleri açıklayınız. **(a)** dekstrorotatori; **(b)** levorotatori; **(c)** rasemik karışım; **(d)** (*R*).
18. Aşağıdaki terimlerin tamamı optik izomerlerle ilgilidir. Her birinin anlamını açıklayınız: **(a)** diastereomerler; **(b)** enantiyomerler; **(c)** (–); **(d)** D düzeni (konfigürasyonu).
19. *İndirgen şeker* teriminin anlamını açıklayınız. Bir indirgen şekeri hangi yapısal özellik belirler ve indirgen şeker denemesi nedir? Bu denemede 0,500 g glukoz kullanıldığında elde edilen $Cu_2O(k)$ kütlesi ne kadardır?
20. Sekiz tane aldopentoz mevcuttur. Bunların yapılarını çizerek hangilerinin enantiyomer olduğunu gösteriniz.
21. D-glukozun saf α ve β şekilleri polarize ışığın düzlemini sıra ile 112° ve 18,7° sağa çevirir (yani, +112 ve +18,7). Bu glukozlar birbirinin enantiyomeri mi, yoksa diastereomeri midir?
22. Glukozun saf α ve β şekillerinin bir karışımı çözeltide dengeye gelirse, çevirme açısı +52,7 olur (bu olaya mutarotasyon denir). α ve β şekillerinin denge karışımındaki yüzdeleri nedir? (*İpucu:* Alıştırma 21'i gözönüne alınız.)

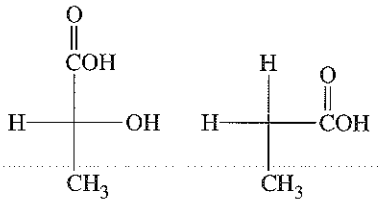
Fischer İzdüşümü ve R, S Adlandırması

23. Aşağıdaki her çift Fischer izdüşümü formüllerinden hangileri aynı bileşiği, hangileri enantiyomerleri veya diastereomerleri gösterir? Karar veriniz. Her stereomerkezdeki konfigürasyonu *R* veya *S* ile göstererek yorumunuzu kontrol ediniz.

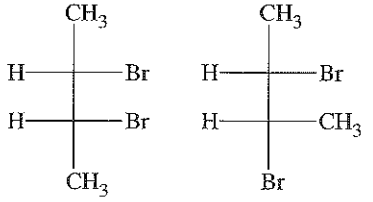
(a)



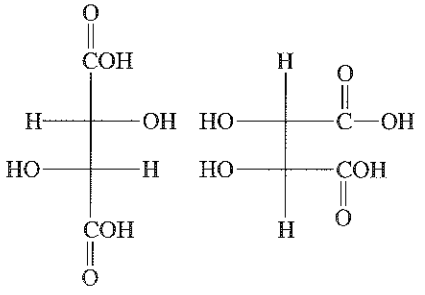
(b)



(c)

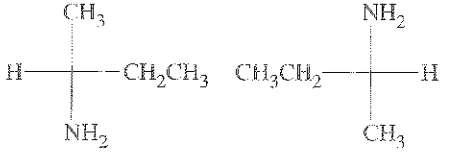


(d)

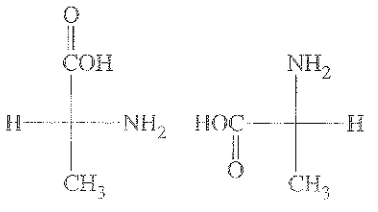


24. Aşağıdaki her çift Fischer izdüşümü formüllerinden hangileri aynı bileşiği hangileri enantiyomerleri veya diastereomerleri gösterir? Karar veriniz. Her stereomerkezdeki konfigürasyonu *R* veya *S* ile göstererek yorumunuzu kontrol ediniz.

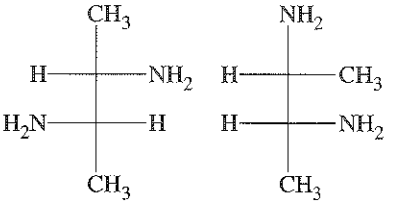
(a)



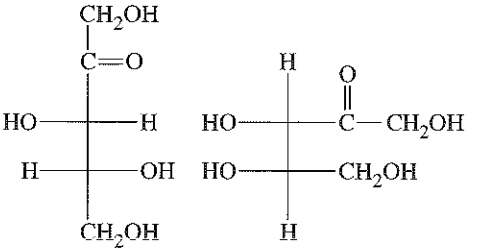
(b)



(c)

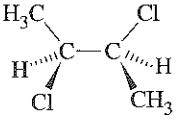


(d)

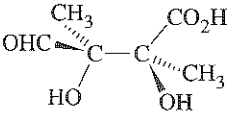


25. Aşağıdaki moleküllerin her biri için Fischer izdüşümü formüllerini çiziniz ve her bir stereomerkezi *R* veya *S* olarak gösteriniz.

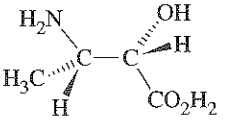
(a)



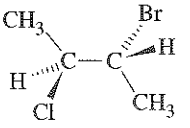
(b)



(c)

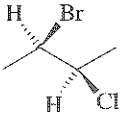


(d)

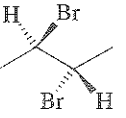


26. Aşağıdaki moleküllerin her biri için Fischer izdüşümü formüllerini çiziniz ve her bir stereomerkezi *R* veya *S* olarak gösteriniz.

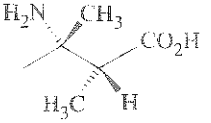
(a)



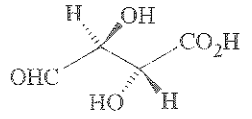
(b)



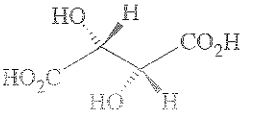
(c)



(d)



(e)



Amino Asitler, Polipeptitler ve Proteinler

27. Aşağıdaki terimleri, uygun örnekler vererek tanımlayınız: **(a)** α-amino asit; **(b)** zwitteriyon; **(c)** izoelektrik nokta; **(d)** peptit bağı; **(e)** üçüncül yapı.
28. Aşağıdaki terimleri uygun örnekler vererek tanımlayınız: **(a)** polipeptit; **(b)** protein; **(c)** N-uçlu amino asit; **(d)** α- sarmal; **(e)** denaturasyon.
29. Bir amino asit olan fenilalanin için aşağıdaki ortamlardaki türlerinin formüllerini yazınız? **(a)** 1,0 M HCl; **(b)** 1,0 M NaOH; **(c)** pH = 5,7 olan tampon çözelti.
30. Bir amino asit olan histidinin aşağıdaki pH larda en uygun yapılarını çiziniz. **(a)** pH = 3,0; **(b)** pH = 7,6; **(c)** pH = 12,0.
31. **(a)** Alanilsistein; **(b)** treonilvalilglisinin yapılarını yazınız.
32. Met-Val-Tre-Sis polipeptidinin **(a)** yapı formülünü ve **(b)** adını yazınız. [*İpucu:* Hangisi N-uçlu, hangisi C-uçlu amino asittir?]
33. Lisin, prolin ve aspartik asit amino asitlerinin bir karışımı, pH'sı 6,3 olan bir jel içine konuluyor. Jele daldırılan anot ve katot arasına bir elektrik akımı uygulanıyor. Hangi amino asitler hangi elektroda doğru hareket eder?
34. Histidin, glutamik asit ve fenilalanin amino asitlerinin bir karışımı, pH'sı 5,7 olan bir jel içine konuluyor. Jele daldırılan anot ve katot arasına bir elektrik akımı uygulanıyor. Hangi amino asitler hangi elektroda doğru hareket eder?
35. Temel amino asit treoninin aşağıdaki koşullardaki yapısını yazınız. **(a)** kuvvetli asidik çözeltide; **(b)** izoelektrik noktada; **(c)** kuvvetli bazik çözeltide.
36. pH'sı 6,0 ya tamponlanmış aşağıdaki amino asitlerin yapı formüllerini çiziniz: **(a)** aspartik asit; **(b)** lisin; **(c)** alanin.
37. **(a)** Alanin, serin ve lisinden elde edilebilecek farklı tripeptitlerin ve **(b)** iki serin ve iki alanin amino asit birimi içeren tetrapeptitlerin yapılarını yazınız.
38. Alanin, lisin, serin ve fenilalaninden elde edilebilecek farklı tetrapeptitlerin yapılarını yazınız. N-uçlu'dan başlayarak herbirinin (Ala-Lis-Ser-Phe gibi) kısa formüllerini veriniz.
39. Bir polipeptidin tam hidrolizi Gly, Leu, Ala, Val, Ser ve Thr amino asitlerini vermektedir. Kısmi hidrolizi ise, Sr-Gly-Val, Thr-Val, Ala-Ser, Leu-Thr-Val ve Gly-Val-Thr ürünlerini oluşturmaktadır. Ala'nın N-uçlu amino asit olduğu saptanmıştır.

    (a) Bu polipeptitteki amino asit dizisini belirtiniz.

    (b) Bu polipeptidin adı nedir?
40. Bir polipeptidin tam hidrolizi, Ala, Gly, Lys, Ser, Phe, amino asitlerini vermektedir. Kısmi hidrolizi ise, Ala-Lys-Ser, Gly-Phe-Gly, Ser-Gly, Gly-Phe, Lys-Ser-Gly ürünlerini oluşturmaktadır. Bir belirteç kullanılarak yapılan deney sonucunda Ala'nın N-uçlu amino asit olduğu saptanmıştır.

    (a) Bu polipeptitteki amino asit dizisini belirtiniz.

    (b) Bu polipeptidin adı nedir?
41. .Bir proteinin birincil, ikincil ve üçüncül yapısı ne demektir? Dördüncül yapı nedir? Bütün proteinler dördüncül yapıya sahip midirler? Açıklayınız.
42. Orak-hücre anemisi bazen "molekül" hastalığı olarak bilinir. Bu terimin uygun olup olmadığını yorumlayınız.
43. (*R*)-alanin amino asidi, böcek larvasında bulunur. Bu amino asidin Fischer izdüşümünü çiziniz.
44. (*R*)-serin amino asidi solucanlarda bulunur. Bu amino asidin Fischer izdüşümünü çiziniz.
45. (*S*)-alanin ve (*S*)-fenilalaninin kesikli çizgi-kamalı yapısını çiziniz.
46. (*R*)-prolin ve (*S*)-valinin kesikli çizgi-kamalı yapısını çiziniz.

Nükleik Asitler

47. İki ana nükleik asit tipini belirtiniz. Başlıca bileşenlerini yazınız.
48. DNA ya "yaşam sicimi" de denir. Bu ifadenin uygunluğunu tartışınız.
49. DNA molekülünün bir şeridi AGC baz sırasına sahipse, diğer şeritteki sıra ne olmalıdır? İkili sarmalın bu kısmının yapısını yazınız ve bütün hidrojen bağlarını gösteriniz.
50. DNA molekülünün bir şeridi TCT baz sırasına sahipse, diğer şeritteki sıra ne olmalıdır? İkili sarmalın bu kısmının yapısını yazınız ve bütün hidrojen bağlarını gösteriniz.

Pekiştirici ve İleri Alıştırmalar

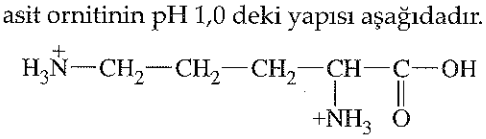
51. Bir protein molekülü olan hemoglobinde dört demir atomu vardır. Hemoglobinde demirin kütlece yüzdesi %0,34 dür. Hemoglobinin mol kütlesini hesaplayınız.
52. 1,00 mL lik bir çözeltide bulunan 1,00 mg lık bir enzimin aktifliği 0,346 μmol $AgNO_3$ ile giderilmiştir. Enzimin mol kütlesi için *en küçük değer* nedir? Bu hesaplama niçin yalnızca en küçük değeri verir?
53. 15,5 kg gliseril trioleat (triolin) sıvı yağını, katı gliseril tristearata (tristearin) dönüştürmek için tüketilen hidrojeni elde etmek üzere kulanılan doğal gazın en az hacmi kaç litredir? Doğal gaz 25,5 °C ve 756 mmHg basınçta hacimce %92,0 CH_4 ve

%8,0 C_2H_6 içermektedir. Hidrojen, doğal gazın buharla etkileştirilmesiyle elde edilir. Sadece doğal gaz ve buharın tepkimeye girenler, karbon monoksit ve hidrojenin ürün olduğunu varsayınız.

54. Kitap olası 16 aldoheksoz bulunduğunu belirtir. Bunların yapılarını çiziniz ve hangilerinin enantiyomerler olduğunu gösteriniz.

55. *Tek* bir karbon atomu etrafında konfigürasyon farkı olan diastereomerlere "epimer" denir. Sekiz muhtemel aldopentozun hangi çiftleri epimerdir?

56. Normal olarak proteinlerde bulunmayan amino asit ornitinin pH 1,0 deki yapısı aşağıdadır.



$$pK_{a_1} = 1{,}94;\ pK_{a_2} = 8{,}65;\ pK_{a_3} = 10{,}76$$

Bu amino asidin p*I* değeri nedir?

57. Sayfa 1294 de tanımlanan deneyde birinci kuşağın DNA molekülleri bir şeritlerinde ^{15}N atomları diğerinde ^{14}N taşımaktadır. Eğer deney ikinci, üçüncü ve dördüncü kuşaklara genişletilseydi, DNA moleküllerinin ne kadarlık kesri ^{15}N atomları taşıyacaktı?

58. Bradikinin bir nonapeptit olup, kan serumu proteininin kısmi hidrolizinden elde edilir. Kan basıncını düşürür ve kapilerlerin geçirgenliğini arttırır. Bradikininin tam hidrolizi üç prolin (Pro), iki arginin (Arg), iki fenilalanin (Phe), bir glisin (Gly) ve bir serin (Ser) amino asit birimini verir. Hem N- ucundaki hem de C- ucundaki birim arginin (Arg) dir. Hayali bir deneyde kısmi hidroliz ürünlerinde amino asit sırası şöyledir. Gly-Phe-Ser-Pro; Pro-Phe-Arg; Ser-Pro-Phe; Pro-Pro-Gly; Pro-Gly-Phe; Arg-Pro-Pro; Phe-Arg. Bradikinin-de amino asit birimlerinin sırasını bulunuz.

59. Mastering Chemistry Focus On 28 'de bulunan çizelge yardımıyla, Ser-Gly-Val-Ala polipeptit sentezi için kabul edilebilir bir DNA şeridi şifresi öneriniz. DNA şeridi için, niçin birden fazla mümkün şifre vardır?

60. Bütünleyici örneğe bakınız. 1,00 g tireonin örneği 10,0 mL 1,00 M HCl'de çözülüyor ve çözelti 1,00 M NaOH ile titre ediliyor. Titrasyon eğrisini çiziniz. Eğri üzerinde önemli noktaların (başlangıç pH'sı, yarı nötralleşme noktası / noktaları ve eşdeğerlik noktası / noktaları gibi) yaklaşık pH'larını gösteriniz.

61. İzdüşüm formülleri bazı sınırlamalar getirir ve onların çizilmesinde ve kullanılmasında dikkat gösterilmelidir. Örnek olarak (*R*)-(+)-gliseraldehiti kullanarak,

(a) Fischer izdüşümünü kağıt düzleminde 90° döndürmek, karşı (zıt) mutlak konfigürasyonu oluşturur. Kağıt düzleminde 180° ve 270° döndürmenin etkisi nasıldır?

(b) İki sübstitüentin yer değiştirmesi, bir enantiyomeri diğerine dönüştürür. Böyle iki substitutentin yerdeğiştirmesinin etkisi nasıldır?

62. Hücre özütünden bir pentapeptit elde edilmiştir. Bileşiğin bir kısmı 2,4-dinitroflorbenzen (DNFB) ile muamele edilmiş ve oluşan madde hidrolizlenmiştir (Şekil 28-10). Hidroliz ürünlerinin analizi 1 mol DNP-metiyonin, 2 mol metiyonin ve 1 er mol serin ve glisindir. Pentapeptidin diğer bir kısmı kısmen hidroliz edilmiş ve dört ürün elde edilmiştir. Sonra bu dört ürün ayrı ayrı hidroliz edilmiş ve aşağıdaki dört bileşik dizisi elde edilmiştir. (1) 1 mol DNP-metiyonin, 1 mol metiyonin ve 1 mol glisin; (2) 1 mol DNP-metiyonin ve 1 mol metiyonin; (3) 1 mol DNP-serin ve 1 mol metiyonin; (4) 1 mol DNP-metiyonin, 1 mol metiyonin ve 1 mol serin. Bu pentapeptitteki amino asit sırası nedir?

63. Ondokuz 1-amino asidin onsekizi α karbonunda (karboksil karbonundan sonraki ilk karbon) *S* konfigürasyonuna sahiptir. Sistein ise *R* konfigürasyonuna sahip tek 1-amino asittir. Açıklayınız.

64. Treonin amino asidinin sistematik (IUPAC) adı (2*S*,3*R*)-2-amino-3-hidroksibütanoik asittir. Treoninin sistematik adı 2 ve 3 pozisyonlarında, S ve R konfigürasyonlarında iki stereomerkeze sahip olduğunu göstermektedir . Treoninin Fischer izdüşümünü çiziniz. Treoninin başka kaç tane mümkün streoizomeri vardır?

65. Termodinamik olarak istemsiz bir tepkimeyle ATP hidrolizinin eşleşmesi, bir tepkimenin dengesini kaydırabilir (Bölüm 19'a bakınız).

(a) Hayali bir A ⟶ B tepkimesi için 25 °C'de, $\Delta G^{\circ\prime} = 23$ kJ mol^{-1} ise *K* yı hesaplayınız.

(b) Aynı tepkime için *K* yı, ATP nin hidrolizi ile eşleşmesi durumunda hesaplayınız ($\Delta G^{\circ\prime} = -30$ kJ mol^{-1}). Sonucu (a) şıkkında elde edilen değerle karşılaştırınız.

(c) Birçok hücrede [ATP] nin [ADP] ye oranı 400 veya daha fazladır. [ATP] / [ADP] = 400 ve $[P_i]$ = 5 mM olduğunda, [B] nin [A] ya oranını hesaplayınız. Bu oranı, eşleşmemiş tepkimeden elde edilenle karşılaştırınız.

Özellikli Sorular

66. Trigliseritlerin yapıları hakkında yararlı bilgiler, sabunlaşma tepkimelerinden elde edilebilir. *Bu trigliseridin sabunlaşma değeri, 1,00 g trigliseridi sabunlaştırmak için gerekli olan KOH'ın miligramıdır.* Eğer trigliseritlerdeki yağ asitlerinde doymamışlık varsa, çift bağlara I_2 ilavesinin yer aldığı tepkimeler incelenerek bu durum belirlenebilir. *İyot sayısı, 100 g trigliserit ile tepkimeye giren iyodun gram miktarıdır.*

(a) Gliserin tristearatın sabunlaşma değeri ile gliseril trioleatın iyot sayısını hesaplayınız.

(b) Hint yağı, yağ asidi içeriğinin yaklaşık %90'nı risinoleik asit, $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH = CH(CH_2)_7COOH$, olan trigliseritlerin bir karışımıdır. Hint yağının sabunlaşma değerini ve iyot sayısını bulunuz.

(c) Çizelge 28.2 de verilen bileşimi esas alarak, safran yağının sabunlaşma değeri ve iyot sayısı aralığını bulunuz.

67. Ruff bozunması olarak bilinen tepkime, aldoz zincirinin bir C atomu kısaltılmasının yer aldığı bir zincir kısaltma tepkimesidir. Örneğin, heksozlar pentozlara dönüştürülür. Ruff bozunmasında, bir aldonik asidin (bir aldoza karşılık gelen karboksilik asit) kalsiyum tuzu, hidrojen peroksit ile yükseltgenir. Ferrik iyonu tepkimeyi katalizler. Ruff bozunması için gerekli olan aldonik asidin kalsiyum tuzu, bir aldozun sulu brom çözeltisiyle yükseltgenmesi ve sonra kalsiyum hidroksit ilave edilmesiyle elde edilir. Tepkime aşağıdaki gibidir.

$$\mathrm{RCH(OH)CHO} \xrightarrow[2.\ \mathrm{Ca(OH)_2}]{1.\ \mathrm{Br_2,\ H_2O}} \mathrm{RCH(OH)CO_2^-(Ca^{2+})_{1/2}} \xrightarrow[\mathrm{Fe^{3+}(suda)}]{\mathrm{H_2O_2}} \mathrm{RCHO + CO_2}$$

Burada, *R*, aldoz zincirinin geri kalanını gösterir.

(a) D-glukozun, D-arabinoza bozunabileceğini gösteriniz. D-arabinoza başka hangi aldoz bozunabilir?

(b) Ruff bozunmasını bir kez uygulayarak, hangi iki monosakkarit D-gliseraldehite bozunabilir?

68. Eğer D-(+) gliseraldehit, bazik şartlar altında, oda sıcaklığında üç gün boyunca sulu HCN ile muamele edilirse, siyanohidrinler oluşur (bakınız Bölüm 27). Siyanohidrinler ayrılamazlar fakat, seyreltik sülfürik asit kullanılarak, aynı tepkime karışımında hidroksiasitlerine hidroliz olurlar. Bu işlemde, molekülde yeni bir stereomerkez oluşur. Ürünler diastereomerler olup, eşit olmayan miktarlarda oluşurlar ve çözünürlükleri de dahil farklı fiziksel özelliklerinden dolayı yeniden kristallendirilerek birbirlerinden ayrılabilirler. Trihidroksibütanoik asitler ayrılmış ve sonra sadece birincil alkol grubunu yükseltgeyen seyreltik nitrik asitle tartarik aside yükseltgenmiştir.

(a) Stereokimyayı göz ardı ederek, yukarıda açıklanan dönüşüm için tepkime sırasını yazınız ve böylece tartarik asidin yapısını ortaya çıkarınız.

(b) D-(+)- gliseraldehitin Fischer izdüşümünden başlayarak ve (a) şıkkındaki tepkimeleri kullanarak, oluşan iki trihidroksibütanoik asidin Fischer izdüşümünü çiziniz ve kiral merkezleri *R* veya *S* olarak gösteriniz.

(c) D-(+)- gliseraldehitin Fischer izdüşümünden başlayarak ve (a) şıkkındaki tepkimeleri kullanarak, oluşan iki tartarik asit yapısının Fischer izdüşümünü çiziniz ve kiral merkezleri *R* veya *S* olarak gösteriniz.

(d) Elde edilen tartarik asidin bir izomeri optikçe aktiftir ve polarize ışık düzlemini negatif yönde (–) çevirir. Oluşan diğer izomer *mezo*-tartarik asit olarak bilinir ve optikçe aktif değildir. Diğer izomerin niçin optikçe aktif olmadığını açıklayınız. *Mezo*-tartarik asidin Fischer izdüşümüne karşılık gelen noktalı-kamalı yapıyı çiziniz. Molekülün iki yarısı arasında nasıl bir ilişki olduğunu açıklayabilir misiniz? Fischer izdüşümünü kullanarak. L-(–)-gliseraldehitin tartarik aside dönüşmesi için tepkime eşitliklerini yazınız. Oluşan tartarik asitlerin stereokimyalarını açıkça gösteriniz ve onların optikçe aktif olmalarını bekler misiniz? Açıklayınız.

Kendi Kendini Deneme Soruları

69. Aşağıdaki terim ya da simgeleri kendi sözcüklerinizle tanımlayınız. **(a)** (+); **(b)** L; **(c)** şeker; **(d)** α-amino asit; **(e)** izoelektrik nokta.

70. Aşağıdaki kavram, olay ve yöntemleri kısaca açıklayınız. **(a)** sabunlaşma; **(b)** kiral karbon atomu; **(c)** rasemik karışım; **(d)** proteinin denatüre olması.

71. Aşağıdaki terimler arasındaki önemli farkları belirtiniz. **(a)** katı yağ ve sıvı yağ; **(b)** enantiyomer ve diastereomer; **(c)** proteinin birincil ve ikincil yapısı; **(d)** DNA ve RNA **(e)** ADP ve ATP.

72. *Gliseril trilinoleatı* (linoleik asit: $C_{17}H_{31}COOH$) en iyi tanımlayan ifade hangisidir? (a) katı yağ; (b) sıvı yağ ; (c) mum; (d) yağ asidi; (e) fosfolipit

73. DL-eritrosit olarak etiketlenmiş bir şeker örneğini, etki eden polarize ışık düzlemine göre tanımlayan en iyi ifade hangisidir? (a) sola çevirir; (b) sağa çevirir; (c) önce sağa sonra sola çevirir; (d) ne sağa ne de sola çevirir; (e) saat yönüne çevirir.

74. Aşağıdaki isimlerden hangisi halkalı şeker yapısını belirtir? **(a)** β-galaktoz; **(b)** L-(-)-gliseraldehit; **(c)** D-(+)- glukoz; (e) DL-eritroz; **(e)** *R*-(+)-gliseraldehit.

75. Yumurta beyazının kaynar suda katılaşması hangisine örnektir? **(a)** sabunlaşma; **(b)** şekerin inversiyonu; **(c)** proteinin hidrolizi; **(d)** proteinin denatüre olması; (e) amino asitlerin kondensasyonu.

76. Metabolizma enerjisi hangi molekülde depolanır? **(a)** glukoz; **(b)** DNA; **(c)** RNA; **(d)** gliserin; (e) ATP.

77. Aşağıdakilerden hangisi nükleik asit zincirinin bir bileşeni değildir? (a) purin bazı; (b) fosfat grubu; (c) gliserin; (d) pentoz şekeri ; (e) pirimidin bazı.

78. DNA molekülünün yapısını en iyi hangisi tanımlar? (a) rastgele sarmal; (b) ikili sarmal; (c) tabakalı yapı; (d) kısmi sarmal; (e) dallanmış zincir.

79. 125 g gliseril tripalmitat kullanılarak hazırlanan sodyum sabununun maksimum kütlesi nedir?

80. Şekil 28-25 de purin bazlarını, pirimidin bazlarını, pentoz şekerlerini ve fosfat gruplarını belirleyiniz. Bu bir DNA mı, yoksa RNA zinciri midir? Açıklayınız.

81. R grubu, $—H_2CH_2NH_2$ hangi amino aside aittir? (a) alanin; (b) serin; (c) treonin; (d) arginin; (e) hiçbirisi

82. Hangi molekül optikçe aktif değildir?

(a) 1,2-diklorobütan; (b) 1,4 -diklorobütan;

(c) 1,3-diklorobütan; (d) 1,2-dikloropropan; (e) hiçbirisi.

83. Hangi amino asit kiral karbon taşımaz? (a) glisin; (b) alanin; (c) treonin; (d) lisin; (e) hiçbirisi.

84. Enantiyomerler daima (a) asimetrik karbon taşırlar; (b) farklı fiziksel özelliktedirler; (c) ışığın rengini değiştirirler ; (d) polarize ışığın yönünü değiştirirler; (e) hiçbirisi.

85. Valindeki R grubu hangisidir?

(a) $—CH_2OH$; (b) $—CH_2COOH$; (c) $—CH(CH_3)_2$; (d) $—CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$; (e) hiçbirisi.

86. Proteinlerdeki amino asitler birbirlerine nasıl bağlanır? (a) 3′-5′ bağıyla; (b) glikosit bağıyla; (c) $\beta(1\longrightarrow 4)$ bağıyla; (d) kondensasyon tepkimesiyle; (e) hiçbirisi.

87. Hangi yağ asidi doymamıştır? (a) palmitik asit; (b) oleik asit; (c) laurik asit; (d) stearik asit; (e) hiçbiri

88. Bir pentapeptidin tam hidroliziyle: valin, fenilalanin, glisin, sistein ve tirosin; kısmi hidroliziyle: Val-Phe; Cys-Gly; Cys-Val-Phe; Tyr-Phe birimleri elde edilmiştir. Pentapeptidin N-ucunda glisin olduğunda amino asit sırası nedir?

89. Ek E de verilen yöntemle Kesim 28-4 deki kavramları gösteren bir kavram haritası düzenleyiniz.

A

Ek

Matematiksel İşlemler

A-1 Üstel Aritmetik

Bu kitaptaki sayısal değerler çok küçükten çok büyüğe değişen geniş bir aralığı kapsamaktadır. Örneğin bir hidrojen atomunun kütlesi 0,000000000000000000000000167 g; 18,106 g sudaki molekül sayısı 602,214,000,000,000,000,000,000 dır. Bu rakamların alışılmış şekilde yazılması ve hesap makinalarına alınması zordur. Bunları *üstel* şekilde yazarak önemli ölçüde yalınlaştırabiliriz. Üstel sayı 1 ile 10 arasında değişen bir katsayı ve 10 un kuvvetiyle çarpımından oluşur.

10^n sayısı 10 un *n nci kuvvetidir. n pozitifse* 10^n *1 den büyüktür. n negatifse* 10^n *1 den küçüktür* (0 ile 1 arasındadır).

Pozitif kuvvetler	*Negatif kuvvetler*
$10^0 = 1$	$10^0 = 1$
$10^1 = 10$	$10^{-1} = \frac{1}{10} = 0{,}1$
$10^2 = 10 \times 10 = 100$	$10^{-2} = \frac{1}{10 \times 10} = \frac{1}{10^2} = 0{,}01$
$10^3 = 10 \times 10 \times 10 = 1000$	$10^{-3} = \frac{1}{10 \times 10 \times 10} = \frac{1}{10^3} = 0{,}001$

3170 sayısını üstel şekilde ifade etmek için

$$3170 = 3{,}17 \times 1000 = 3{,}17 \times 10^3 \text{ yazılır.}$$

0,00046 sayısı için

$$0{,}00046 = 4{,}6 \times 0{,}0001 = 4{,}6 \times 10^{-4} \text{ yazılır.}$$

Bir sayının üstel şekle dönüştürülmesinde en kolay yöntem, aşağıdaki gibi, ara basamakları atlamaktır.

$$3\underbrace{170}_{321} = 3{,}17 \times 10^3$$

$$0{,}\underbrace{00046}_{1234} = 4{,}6 \times 10^{-4}$$

Bir sayının üstel şekle dönüştürülmesi için,

- 1-10 arasında değer alan bir katsayı bulmak amacı ile virgülü kaydırınız.
- 10 un kuvveti (üssü) virgülün kayma sayısına eşittir.
- Virgül *sola* kaydırılmışsa 10 un üssü *pozitiftir.*
- Virgül *sağa* kaydırılmışsa 10 un üssü *negatiftir.*

Bir sayıyı üstel şekilden, alışılmış şekle dönüştürmek için virgülü 10 un üstündeki rakamlar kadar kaydırınız. Örneğin,

$$6{,}1 \times 10^{6} = 6{,}\underbrace{1\,0\,0\,0\,0\,0}_{1\,2\,3\,4\,5\,6} = 6{,}100{,}000$$

$$8{,}2 \times 10^{-5} = 0\underbrace{0\,0\,0\,0\,8{,}2}_{5\,4\,3\,2\,1} = 0{,}000082$$

▶ Buradaki açıklamalar tipik bir elektronik hesap makinası için verilmiştir. Sizin hesap makinenizin anahtar vuruşları farklı olabilir. Bu nedenle hesap makinanızla birlikte verilen kullanım kılavuzunun özel bölümlerine bakınız.

Bilimsel ve teknik işlemler için hazırlanan elektronik hesap makinaları üstel sayıları kolayca yerleştirir. Tipik bir işlemde önce sayı, sonra "EXP" veya "EE" yazılır. Örneğin, $6{,}57 \times 10^{3}$ sayısı için

[6] [,] [5] [7] [EXP] [3]

tuşlarına basıldığında sonuç [6,57 03] olarak görülür.

$6{,}25 \times 10^{-4}$ sayısı için

[6] [,] [2] [5] [EXP] [4] [±]

vuruşları ile ekranda [6,25 −04] görülür.

Kimi hesap makinaları, sayıları ne şekilde girerseniz girin, sonuçları üstel şekilde verme özelliğindedir. Bunlarda anlamlı rakamları ayarlama olanağı da vardır.

Toplama ve Çıkarma

Üstel şekilde verilen sayıları toplarken veya çıkarırken önce 10 un üssünü aynı duruma getiriniz. Sonra katsayıları toplayınız veya çıkarınız. Başka bir deyişle, *10 un üssünü* alışılmış bir birim gibi ele alınız. Aşağıdaki örnekte $3{,}8 \times 10^{-3}$ ü $0{,}38 \times 10^{-2}$ ye dönüştürünüz ve 10^{-2} yi ortak çarpan olarak kullanınız.

$$\begin{aligned}(5{,}60 \times 10^{-2}) + (3{,}8 \times 10^{-3}) - (1{,}52 \times 10^{-2}) &= (5{,}60 + 0{,}38 - 1{,}52) \times 10^{-2} \\ &= 4{,}46 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

Çarpma

$a \times 10^{y}$ ve $b \times 10^{z}$ sayılarını düşününüz. Bunların çarpımı $a \times b\, 10^{(y+z)}$ dir. *Katsayılar çarpılmış, üsler toplanmıştır.*

$$\begin{aligned}0{,}0220 \times 0{,}0040 \times 750 &= (2{,}20 \times 10^{-2})(4{,}0 \times 10^{-3})(7{,}5 \times 10^{2}) \\ &= (2{,}20 \times 4{,}0 \times 7{,}5) \times 10^{(-2-3+2)} = 66 \times 10^{-3} \\ &= 6{,}6 \times 10^{1} \times 10^{-3} = 6{,}6 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

Bölme

$a \times 10^{y}$ ve $b \times 10^{z}$ sayılarını düşününüz. Bölüm

$$\frac{a \times 10^{y}}{b \times 10^{z}} = (a/b) \times 10^{(y-z)}$$

Katsayılar bölünmüş, payın üstelinden paydanın üsteli çıkarılmıştır.

$$\begin{aligned}\frac{20{,}0 \times 636 \times 0{,}150}{0{,}0400 \times 1{,}80} &= \frac{(2{,}00 \times 10^{1})(6{,}36 \times 10^{2})(1{,}50 \times 10^{-1})}{(4{,}00 \times 10^{-2}) \times 1{,}80} \\ &= \frac{2{,}00 \times 6{,}36 \times 1{,}50 \times 10^{(1+2-1)}}{(4{,}00 \times 1{,}80) \times 10^{-2}} = \frac{19{,}1 \times 10^{2}}{7{,}20 \times 10^{-2}} \\ &= 2{,}65 \times 10^{(2-(-2))} = 2{,}65 \times 10^{4}\end{aligned}$$

Bir Sayının Kuvveti

$a \times 10^y$ sayısının karesi demek $(a \times 10^y)^2$ nin değerini ya da $(a \times 10^y)(a \times 10^y)$ çarpımını bulmak demektir. Çarpma kuralına göre çarpım $(a \times a) \times 10^{y+y} = a^2 \times 10^{2y}$ dir. Üstel bir sayının kuvveti alındığında, *katsayı kuvveti alır, üstel de kuvvetle çarpılır.* Örneğin,

$$(0{,}0034)^3 = (3{,}4 \times 10^{-3})^3 = (3{,}4)^3 \times 10^{(3)(-3)} = 39 \times 10^{-9} = 3{,}9 \times 10^{-8}$$

Üstel Bir Sayının Kökü

Bir sayının kökünü bulmak için yapılan işlem, kuvvetini almak için uygulanan işleme benzer. Bir sayının kare kökü onun yarı kuvveti; küp kökü 1/3 cü kuvveti vs. demektir. Örneğin,

$$\sqrt{a \times 10^y} = (a \times 10^y)^{1/2} = a^{1/2} \times 10^{y/2}$$

$$\sqrt{156} = \sqrt{1{,}56 \times 10^2} = (1{,}56)^{1/2} \times 10^{2/2} = 1{,}25 \times 10^1 = 12{,}5$$

Küp kökü araştırılan aşağıdaki örnekte üst (–5) dir ve 3'e bölünememektedir. Ancak, sayı (–6) üssüyle yeniden yazılırsa, bu kez 3'e bölünebilmektedir.

$$(3{,}52 \times 10^{-5})^{1/3} = (35{,}2 \times 10^{-6})^{1/3} = (35{,}2)^{1/3} \times 10^{-6/3} = 3{,}28 \times 10^{-2}$$

A-2 Logaritmalar

Bir (N) sayısının on tabanına göre *yaygın* logaritması 10 üzerine gelmesi gereken üstür. Başka bir deyişle $\log N = x$, $N = 10^x = 10^{\log N}$ demektir. 10 un basit kuvvetleri için

$$\log 1 = \log 10^0 = 0$$

$$\log 10 = \log 10^1 = 1 \qquad \log 0{,}10 = \log 10^{-1} = -1$$

$$\log 100 = \log 10^2 = 2 \qquad \log 0{,}01 = \log 10^{-2} = -2$$

Ölçümlerden ve hesaplamalardan çıkan sonuçların çoğu 10 un basit kuvvetleri değildir. Fakat bu sayıların elektronik makinalarla logaritmalarını bulmak oldukça kolaydır. Bir sayının logaritmasını bulmak için sayıyı yazdıktan sonra "LOG" tuşuna basınız.

$$\log 734 = 2{,}866$$

$$\log 0{,}0150 = -1{,}824$$

Logaritması verilen bir sayıyı bulma işlemiyle sık sık karşılaşılır. Bu sayıya *antilogaritma* ya da *ters logaritma* denir. Örneğin $\log N = 4{,}350$ ise, N nedir? Antilogaritma N, $10^{4{,}350}$ dir ve değeri bulunurken 4,350 ile girilir sonra "10^x" tuşuna basılır. Kullanılan makinaya bağlı olarak 10^x tuşundan önce "INV" ya da "2nd F" tuşuna basılır.

$$\log N = 4{,}350$$

$$N = 10^{4{,}350}$$

$$N = 2{,}24 \times 10^4$$

–4,350 nin antilogaritmasını bulmak gerekiyorsa, $N = 10^{-4{,}350}$ ve $N = 4{,}47 \times 10^{-5}$ dir. Tipik bir elektronik makinada basılması gereken tuşlar:

[4] [,] [3] [5] [0] [±] [INV] [log]

ve ekranda

4,47 $^{-05}$

görünür.

Bazı Kullanışlı Bağıntılar

Logaritma tanımından hareketle $M = 10^{\log M}$, $N = 10^{\log N}$ ve $M \times N = 10^{\log(M \times N)}$ yazabiliriz. Bu, $\log (M \times N) = \log M + \log N$ demektir.

$$\log(M \times N) = \log M + \log N$$

Aynı şekilde

$$\log\frac{M}{N} = \log M - \log N$$

yazılabilir.

Son olarak, $N^2 = N \times N$, $10^{\log N^2} = 10^{\log N} \times 10^{\log N}$, ve

$$\log N^2 = \log N + \log N = 2 \log N$$

ya da daha genel bir ifade ile

$$\log N^a = a \log N$$

yazılabilir. Bu ifade özellikle kök alımında kullanışlıdır. Örneğin, $(2{,}5 \times 10^{-8})^{(1/5)}$ in değeri hesaplanacaksa,

$$\log(2{,}5 \times 10^{-8})^{1/5} = \tfrac{1}{5}\log(2{,}5 \times 10^{-8}) = \tfrac{1}{5}(-7{,}60) = -1{,}52$$
$$(2{,}5 \times 10^{-8})^{1/5} = 10^{-1{,}52} = 0{,}030$$

bulunur.

Logaritmalarda Anlamlı Rakamlar

Bir logaritmada ya da antilogaritmada anlamlı rakamı saptayabilmek için şu kural kullanılır: Bir logaritmada virgülün *sağında* kalan bütün rakamlar anlamlıdır. Virgülün *solundaki* rakamlar 10 un kuvvetini bulmaya yarar. Örneğin, –2,08 *iki* anlamlı rakamla verilmiştir. –2,08 in antilogaritması *iki* anlamlı rakamla ifade edilmelidir; $8{,}3 \times 10^{-3}$. Bu noktayı pekiştirebilmek için –2,07, –2,08 ve –2,09 un antilogaritmalarını alınız. Sayıların antilogaritmaları sırasıyla $8{,}5 \times 10^{-3}$, $8{,}3 \times 10^{-3}$ ve $8{,}1 \times 10^{-3}$ bulunur. Yalnız *iki* anlamlı rakam yeterlidir.

Doğal Logaritmalar

Logaritmalar 10 dan farklı tabanla ifade edilebilir. Çünkü, örneğin, $2^3 = 8$, $\log_2 8 = 3$ ("8 in 2 tabanına göre logaritması 3 e eşittir" diye okunur). Benzer şekilde $\log_2 10 = 3{,}322$ dir. Bu kitaptaki eşitliklerin birçoğu logaritma içerir ve eşitlikler "doğal" logaritma gerektirir. *Doğal* logaritma $e = 2{,}71828\ldots$ tabanlıdır: e tabanlı logaritma genellikle *ln* ile gösterilir.

"Doğal" ve "yaygın" logaritma arasındaki ilişki $\log_e 10 = 2{,}303$ farktörünü içerir. Başka bir deyişle N sayısı için $\ln N = 2{,}303 \log N$ dir. 10 tabanlı logaritma ve antilogaritmalar için tanımlanan bağıntılar ve yöntemler e tabanına da uygulanır. Fakat elektronik hesap makinasındaki "LOG" ve "10^x" tuşları yerine "ln" ve "e^x" geçecektir.

A-3 Cebirsel İşlemler

Bir cebirsel eşitlikteki bilinmeyen, eşitlikteki diğer niceliklerle ifade edilmişse, çözülür. Çözümün gerçekleşebilmesi için bilinmeyen, eşitliğin bir tarafına, kalan nicelikler de diğer tarafına toplanmalıdır. Eşitliği çözebilmek için terimlerin yeniden düzenlenmesi gerekebilir. Yeniden düzenlemelerle ilgili temel ilkeler çok basittir. *Eşitliğin bir tarafına ne yapılmışsa diğer tarafına da aynısı yapılmalıdır:*

$$3x^2 + 6 = 33 \qquad \textit{denkleminde } x \textit{ i bulunuz.}$$
$$3x^2 + 6 - 6 = 33 - 6 \qquad \text{(1) iki taraftan 6 çıkarınız.}$$
$$3x^2 = 27$$
$$\frac{3x^2}{3} = \frac{27}{3} \qquad \text{(2) iki tarafı 3 e bölünüz.}$$
$$x^2 = 9$$
$$\sqrt{x^2} = \sqrt{9} \qquad \text{(3) iki tarafın karekökünü alınız.}$$
$$x = 3 \qquad \text{(4) basitleştiriz. 9 un karekökü 3 tür.}$$

İkinci Derece Denklemler

İkinci derece bir denklem $ax^2 + bx + c = 0$ şeklinde ifade edilir. Burada a, b ve c birer sabittir (a sıfır olamaz). Kitaptaki hesaplamaların çoğu ikinci derece denklem çözümünü gerektirir. Bazen ikinci derece denklemler

$$(x + n)^2 = m^2$$

şekline uymaktadır. Böylesi eşitlikler iki tarafın karekökünü almakla çözülebilir.

$$x + n = \pm m \quad \text{ve} \quad x = m - n \quad \text{veya} \quad x = -m - n$$

Bununla birlikte daha genel bir formüle gerek duyulur.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Sayfa 685 deki 15-13 örneğinde aşağıdaki eşitliği çözmek gerekir:

$$\frac{(0{,}300 - x)}{(0{,}200 + x)(0{,}100 + x)} = 2{,}98$$

Bu, ikinci derece bir denklemdir. Çözüme geçilmeden önce standart şekle ($ax^2 + bx + c = 0$) dönüştürülmelidir. Aşağıdaki basamaklarla amaca ulaşılır.

$$(0{,}300 - x) = 2{,}98(0{,}200 + x)(0{,}100 + x)$$
$$0{,}300 - x = 2{,}98(0{,}0200 + 0{,}300x + x^2)$$
$$0{,}300 - x = 0{,}0596 + 0{,}894x + 2{,}98x^2$$
$$2{,}98x^2 + 1{,}894x - 0{,}240 = 0 \qquad \textbf{(A.1)}$$

Bilinmeyen için yukarıda verilen formül şimdi uygulanabilir,

$$x = \frac{-1{,}894 \pm \sqrt{(1{,}894)^2 + (4 \times 2{,}98 \times 0{,}240)}}{2 \times 2{,}98}$$
$$= \frac{-1{,}894 \pm \sqrt{3{,}587 + 2{,}86}}{2 \times 2{,}98}$$
$$= \frac{-1{,}894 \pm \sqrt{6{,}45}}{2 \times 2{,}98} = \frac{-1{,}894 \pm 2{,}54}{2 \times 2{,}98}$$
$$= \frac{-1{,}894 + 2{,}54}{2 \times 2{,}98} = \frac{0{,}65}{5{,}96} = 0{,}11$$

Çözümde (±) işaretli değerlerden yalnız (+) olanı kullanılmıştır. Eğer (–) işaretli değer kullanılsaydı x için negatif sonuç bulunurdu. Verilen örnekte negatif değerli x anlam ifade etmemektedir.

Ardıl yaklaştırmalar yöntemi

İkinci derece formülü kullanarak biraz önce çözülen ikinci derece denklem başka bir yöntemle çözülebilir ve bu yöntem kimyasal denge problemlerini çözerken sıklıkla karşılaşılan üçüncü, dördüncü ve beşinci derece denklemlere de uygulanabilir. Bu yöntemi anlatabilmek için, ikinci

dereceden bir çözüme başvurmaksızın (A.1) ifadesini çözmeye çalışalım. Eşitliği aşağıdaki şekilde yeniden yazabilir ve eşitliğin sağ tarafındaki x'e tahmini bir değer vererek yeni bir değer elde edebiliriz.

$$x = \frac{2{,}98x^2 - 0{,}240}{-1{,}894}$$

Örnek alıştırma 15-13 ü kapsayan başlangıç derişimleri için 0,15 tahmini değer ise;

$$x = \frac{2{,}98 \times (0{,}15)^2 - 0{,}240}{-1{,}894} = 0{,}091$$

buluruz. Şimdi yeni x değerini bulmak için bunu yerine koyarak

$$x = \frac{2{,}98 \times (0{,}091)^2 - 0{,}240}{-1{,}894} = 0{,}114$$

bulunur. Yöntemi bir kez daha yinelersek;

$$x = \frac{2{,}98 \times (0{,}114)^2 - 0{,}240}{-1{,}894} = 0{,}106$$

son bir sınama 0,11 değerini verir ki, bu da daha önce elde edilen yanıtla uyum içerisindedir. Yukarıda kullandığımız yönteme *ardıl yaklaştırmalar yöntemi* denir.

Bu ardıl yaklaştırma yöntemini şimdi de 15. Bölümün pekiştirici örneğinde verilen eşitliğe uygulayalım.

$$256x^5 - 0{,}74[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2] = 0 \qquad \textbf{(A.2)}$$

Buradaki yaklaşım x'e bir değer öngörmekle başlar; öngörülen değeri ifadede yerine koyarsak sıfıra ne denli yakın olduğuna bakarız ve x'in değerini buna göre ayarlarız. 0,40 tahminle başladığımızda sonuç

$$256(0{,}40)^5 - 0{,}74[(1{,}00 - 0{,}40)(1{,}00 - 2 \times 0{,}40)^2] = 2{,}60$$

Açıkçası 0,40 değeri çok büyük. Şimdi 0,10 u denersek –0,42 değerini elde ediriz. x in değerini kaçırdık. Şimdi 0,25 değerini (ilk iki değerin ortalaması) sınayabiliriz ve 0,11 elde edilir. Anlıyoruz iki sıfıra yaklaşabilmek için x in tahmini değerini biraz daha küçültmeliyiz. 0,20 yi sınarsak –0,13 elde edilmektedir. x = 0,225 değerini sınadığımızda –0,03 elde ederiz. Demek ki eşitliği sağlayabilecek x değerine çok yakınız. En son olan 0,23 tahminimiz –0,001 değerini verir ki bu tatmin edici bir sonuçtur.

Diğer bir yaklaşım (A.2) ifadesini aşağıdaki gibi yeniden yazmak ve x'i yeni ifadenin beşinci kökü olarak hesaplamaktır.

$$x^5 = \frac{0{,}74[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2]}{256}$$

Eşitliğin sağ tarafına x = 0,40 yazarsak sol taraf için x = 0,15 buluruz. Sağ taraf için bu değeri kullanarak sol için x = 0,26 buluruz. Bu değeri kullanarak sol taraf için x = 0,22 buluruz ve en son bu değerle x = 0,23 elde ederiz ki yukarıdaki yöntemle uyum içerisindedir. Bu iki yöntemden hangisini seçeceğimizi kolaylık belirleyecektir. Fakat, ikinci yöntem x için yeni bir değer verir. Oysa, birinci yöntem daha çok sınama yanılma gerektirebilir. Ardıl yaklaştırma yöntemini kullanırken iki değerin ortalamasını kullanmak genellikle istenen sonuca yaklaşmayı hızlandırır. Ardıl yaklaştırma yöntemi çok kullanışlı olabilir. Fakat bazen, seçilen eşitliğe bağlı olarak, doğru sonuca ulaşmak yavaş, hatta uzaklaşıcı özellik gösterebilir. Böylesi durumlarda çözümün nerede olduğunu anlamak için x in fonksiyonu olarak ifadeyi grafiğe geçirebiliriz. her koşulda elde ettiğimiz yanıtın kimyasal ya da fiziksel açıdan mantıklı olduğuna dikkat etmeliyiz.

A-4 Grafikler

Laboratuardaki ölçümlerle x ve y nicelikleri için aşağıdaki sayılar grubu elde edilsin.

$$x = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$$

$$y = 2, 4, 6, 8, 10, \ldots$$

Bu sayılar grubu arasında bir ilişki kurmak zor değildir.

$$y = 2x + 2$$

İdeal olanı, deneysel ölçümlerin sonuçlarını matematiksel bir denklemle ifade edebilmektir. Fakat bazen böylesine kesinlik kazanmış bir denklem yazılamaz ya da deneysel verilerle elde edilen şekil açık değildir. Böylesi durumlarda verilerin grafiğe geçirilmesi çok yararlıdır. Yukarıda verilen değerler grubu Şekil A-1 deki koordinat eksenleri; x yatay eksen (absis), y düşey eksen (ordinat) üzerine yerleştirilmiştir. Her nokta için x ve y nin değerleri parantez içinde gösterilmiştir.

Veri noktalarının bir doğruya karşılık geldiği görülmektedir. Böyle bir doğrunun matematiksel denklemi

$$y = mx + b$$

şeklindedir. Doğru grafiğinden *eğim (m)* ve *kesim noktası (b)* değerleri elde edilebilir. $x = 0$ ise $y = b$ dir.

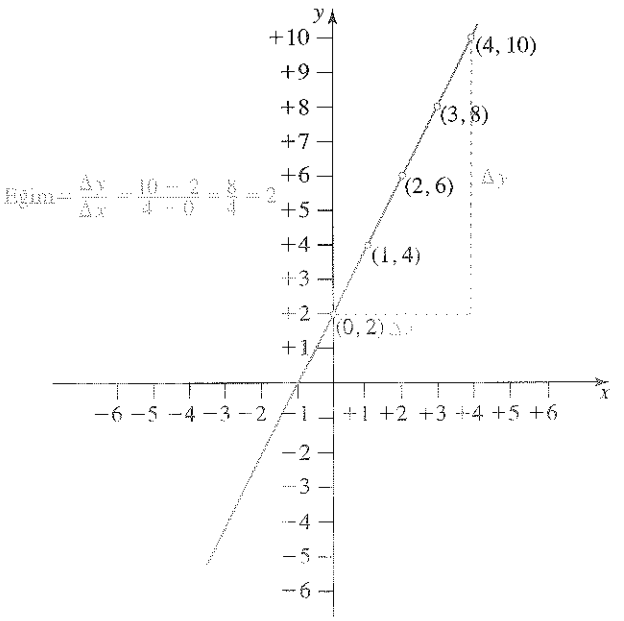
Doğrunun y-eksenini kestiği nokta başlangıç değerine karşılıktır. Grafik üzerindeki iki noktadan yararlanarak eğim bulunur.

$$y_2 = mx_2 + b \quad \text{and} \quad y_1 = mx_1 + b$$

$$y_2 - y_1 = m(x_2 - x_1) + b - b$$

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Şekil A-1 deki doğrudan yararlanarak $m = b = 2$ olduğunu gösterebilir misiniz?



▲ ŞEKİL A-1
Bir doğrunun grafiği: $y = mx + b$

Yukarıda b sabitini uzaklaştırmak amacı ile kullanılan yöntem bu kitabın değişik yerlerinde logaritmik fonksiyonlara da uygulanmıştır. Örneğin aşağıdaki bağıntıda P basıncı, T Kelvin sıcaklığını, A ve B birer sabiti göstermektedir. Bu eşitlik bir doğruya karşılık gelmektedir.

$$\underbrace{\ln P}_{y} = \underbrace{-A}_{m}\underbrace{\left(\frac{1}{T}\right)}_{x} + \underbrace{B}_{b}$$

doğrunun denklemi: $y = m \times x + b$

Bu bağıntıyı P_1, T_1 ve P_2, T_2 noktaları için iki kez yazabiliriz.

$$\ln P_1 = -A\left(\frac{1}{T_1}\right) + B \quad \text{ve} \quad \ln P_2 = -A\left(\frac{1}{T_2}\right) + B$$

İki eşitlik arasındaki fark,

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -A\left(\frac{1}{T_2}\right) + B + A\left(\frac{1}{T_1}\right) - B$$

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = A\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

A-5 Dönüşüm Faktörlerinin Kullanımı (Boyut Analizi)

Genel kimyadaki kimi hesaplamalar bir birimde ölçülen niceliği başka birimler grubuna dönüştürülmesini gerektirir. Şu gerçek göz önüne alınsın.

$$1\text{ m} = 100\text{ cm}$$

Eşitliğin her iki tarafını 1m ye bölünüz.

$$\frac{1\text{ m}}{1\text{ m}} = \frac{100\text{ cm}}{1\text{ m}}$$

Eşitliğin sol tarafındaki pay ve payda birbiriyle özdeştir; birbirini götürür.

$$1 = \frac{100\text{ cm}}{1\text{ m}} \tag{A.3}$$

Sağ taraftakiler özdeş değildir, fakat eşittirler. Çünkü her ikiside *aynı uzunluğu* temsil eder. 100 cm/1m oranı metre ile verilen bir uzunluk ile çarpıldığında cm birimli uzunluğa dönüşür. Söz konusu orana *dönüşüm faktörü* denir.

"6,22 m de kaç cm vardır?" sorusunu dikkate alınız. Ölçülen nicelik 6,22 m dir ve bu niceliğin 1 ile çarpılması onun değerini değiştirmez.

$$6{,}22\text{ m} \times 1 = 6{,}22\text{ m}$$

Şimdi "1" faktörünü onun eşdeğeriyle-dönüştürme faktörüyle (A.3) değiştiriniz. Birim m yi sadeleştiriniz ve çarpımı sürdürünüz.

$$6{,}22\text{ m} \times \underbrace{\frac{100\text{ cm}}{1\text{ m}}}_{\substack{\text{bu faktör}\\ \text{m yi cm ye}\\ \text{dönüştürür}}} = 622\text{ cm}$$

İkinci olarak "576 cm de kaç metre vardır?" sorusunu gözönüne alınız. Önce yaptığımız gibi aynı faktörü (A.3) kullanırsak sonuç saçma sapandır.

$$576\text{ cm} \times \frac{100\text{ cm}}{1\text{ m}} = 5{,}76 \times 10^4\text{ cm}^2/\text{m}$$

O halde, (A.3) faktörü 1 m/100 cm ye dönüştürülmelidir.

$$576\ \text{cm} \times \underbrace{\frac{1\ \text{m}}{100\ \text{cm}}}_{\text{bu faktör cm yi m ye dönüştürür}} = 5{,}76\ \text{m}$$

Bu ikinci örnek iki noktayı vurgular.

1. Bir dönüşüm faktörü iki şekilde yazılır; birinci şekil veya onun tersi. Dönüşüm faktörü 1 e eşit olduğu için, ters yazmakla onun değeri değişmez
2. Dönüşüm faktörü gerekli birim sadeleştirmelerini verecek şekilde kullanılmalıdır.

◀ Birimlerin sadeleştirilmesi önemli olduğu için, bu problem çözme yöntemin genellikle *birim analizi* ya da *boyut analizi* denir.

Dönüşüm faktörlerine bağlı hesaplamalar her zaman aşağıdaki şekle uymalıdır.

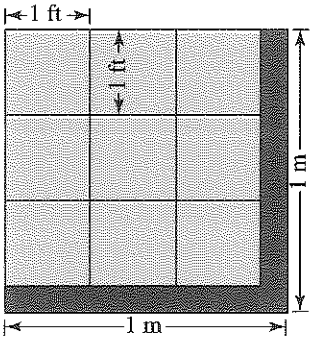
$$\textit{aranan bilgi} = \textit{verilen bilgi} + \textit{dönüşüm faktör(leri)} \qquad \textbf{(A.4)}$$

İstenen sonuca ulaşabilmek için genellikle arka arkaya bir kaç dönüşüm yapmak gerekir. Örneğin, 576 cm de kaç yard (yd) olduğunu bilmek istiyorsak doğrudan cm → yol dönüşüm faktörünü bulamayız. Fakat bu kitabın arka kapağındaki verilerden, dolaylı olarak bu çevirmeyi yapabiliriz. Önce cm → inç dönüşüm faktörünü buluruz. Böylece, *bir dönüşüm yolu,* başka bir deyişle bizi santimetreden yarda götürebilecek bir seri dönüşüm faktörü geliştirebiliriz:

cm → inç → ft → yd

$$\begin{aligned} ?\ \text{yard} &= 576\ \text{cm} \times \frac{1\ \text{in}}{2{,}54\ \text{cm}} \times \frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in}} \times \frac{1\ \text{yd}}{3\ \text{ft}} \\ &= 6{,}30\ \text{yd} \end{aligned}$$

Aynı dönüşüm yolu düşüncesini, daha karmaşık durumlarda, örneğin, birimlerin karesi ya da küpüyle karşılaştığımızda da kullanabiliriz. Örneğin, "1 m = 39,37 inç ve 12 inç = 1 ft verilmişse, 1 metre kare (m^2) alan kaç ft^2 ye karşılıktır?" sorusunu çözelim. Burada durumu özetleyen bir çizimle başlamak yardımcı olabilir. Şekil A-2 1,00-m^2 alanı göstermektedir. Bunu kenarları 1 m olan bir kare olarak düşününüz. Şekil A-2 1 ft uzunluğu ve 1,00 ft^2 alanı da göstermektedir. 1m^2 nin 9 ft^2 den biraz daha büyük olduğunu görebiliyor musunuz?



▲ ŞEKİL A-2
Bir ft^2 ve bir m^2 nin karşılaştırılması
1 m 3 ft den biraz daha uzundur; 1 m^2 alan 9ft^2 den daha geniştir

(A-4) ifadesini aşağıda görüldüğü şekliyle yeniden yazabiliriz:

$$?\ \text{ft}^2 = 1{,}00\ \text{m}^2 \times \underbrace{\left(\frac{39{,}37\ \text{inç}}{1\ \text{m}}\right)\left(\frac{39{,}37\ \text{inç}}{1\ \text{m}}\right)}_{m^2\ \text{yi}\ in^2\ \text{ye dönüştürür}} \times \underbrace{\left(\frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{inç}}\right)\left(\frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{inç}}\right)}_{in^2\ \text{yi}\ ft^2\ \text{ye dönüştürür}}$$

Bunu aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$?\ \text{ft}^2 = 1{,}00\ \text{m}^2 \times \frac{(39{,}37)^2\ \text{inç}^2}{1\ \text{m}^2} \times \frac{1\ \text{ft}^2}{(12)^2\ \text{inç}^2} = 10{,}8\ \text{ft}^2$$

1,00 m uzunluğu ft'e dönüştürerek de problem çözülebilir,

$$?\ \text{ft} = 1{,}00\ \text{m} \times \frac{39{,}37\ \text{inç}}{1\ \text{m}} \times \frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{inç}} = 3{,}28\ \text{ft}$$

Bulunan değer kareye uygulandığında,

$$?\ \text{ft}^2 = 3{,}28\ \text{ft} \times 3{,}28\ \text{ft} = 10{,}8\ \text{ft}^2$$

Son örneğimiz yukarıda tartışılan bir kaç örneği kapsar. Hem payda hem de paydada dönüştürülmesi gereken birimler içeren durumu gözden geçireceğiz. "1 mil = 5280 ft ise 63 mil/saatlik bir hız kaç m/s ye ye karşılıktır" sorusunu yanıtlayalım.

Paydadaki mili metreye ve paydadaki saati saniyeye dönüştürmemiz gerekir. Verilen değerden başka Ek A-5 den dönüşüm faktörlerine gereksinim duyacağız. Ayrıca, dönüşüm faktörlerimizin doğru birimleri sadeleştirmesine dikkat edeceğiz.

$$?\frac{\text{m}}{\text{s}} = \frac{63\ \text{mi}}{1\ \text{sa}} \times \frac{1\ \text{sa}}{60\ \text{dak}} \times \frac{1\ \text{dak}}{60\ \text{s}} \times \frac{5280\ \text{ft}}{1\ \text{mi}} \times \frac{12\ \text{inç}}{1\ \text{ft}} \times \frac{1\ \text{m}}{39{,}37\ \text{inç}}$$

$$= 28\frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Bir başka yaklaşımda problem üç basamağa bölünmektedir: (1) 63 mil metreye dönüştürülür; (2) 1 saati saniyelere dönüştür ve (3) hızı uzunluk/zaman oranı olarak ifade edilir.

Basamak 1.

$$\text{uzunluk} = 63\ \text{mi} \times \frac{5280\ \text{ft}}{1\ \text{mi}} \times \frac{12\ \text{in.}}{1\ \text{ft}} \times \frac{1\ \text{m}}{39.37\ \text{inç}} = 1{,}0 \times 10^5\ \text{m}$$

Basamak 2.

$$\text{zaman} = 1\ \text{h} \times \frac{60\ \text{dak}}{1\ \text{sa}} \times \frac{60\ \text{s}}{1\ \text{dak}} = 3{,}6 \times 10^3\ \text{s}$$

Basamak 3.

$$\text{hız} = \frac{\text{uzunluk}}{\text{zaman}} = \frac{1{,}0 \times 10^5\ \text{m}}{3{,}6 \times 10^3\ \text{s}} = 28\frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Sonuç olarak, (1) dönüşüm faktörünün nasıl yazıldığını; (2) dönüşüm faktörünün ters çevrilebileceğini; (3) dönüşüm yolu oluşturmak için bir seri dönüşüm faktörü kullanılabileceğini; (4) gerektiğinde dönüşüm faktörünün karesi ve küpünün alınabileceğini; (5) paydaki ve paydadaki dönüşüm faktörlerinin (mil/saat veya pound/inç^2 gibi) bir yada birkaç basamakta gerçekleştirilebileceğini görmüş olduk.

B

Ek

Bazı Fiziksel Kavramlar

B-1 Hız ve İvme

Bir cismin bir noktadan başka bir noktaya hareketi zaman alır. Cismin birim zamanda aldığı yola *hız* denir. Tam bir saatte 60,0 km yol alan bir otomobilin hızı 60,0 km/saat (ya da 16,7 m/s) dir.

Çizelge B-1, serbest düşen bir cismin hız verilerini içerir. Bu hareket için hız sabit değildir-zamanla artar. Düşen cisim sürekli hızlanır. Hızın zamanla değişimine *ivme* denir. İvme birim zamanın birim zamanındaki uzunluk birimini içerir. Matematiksel yöntemle, sabit *(a)* ivmesine sahip bir cismin *(t)* zamanında aldığı yol *(d)* ve hız *(u)* için denklemler türetilebilir.

$$u = at \tag{B.1}$$

$$d = \tfrac{1}{2}at^2 \tag{B.2}$$

Serbest düşen bir cisme ilişkin sabit ivmeye *yerçekimi ivmesi* denir, $a = g = 9{,}8\ \text{m/s}^2$. (B.1) ve (B.2) eşitlikleri serbest düşen bir cismin hızını ve aldığı yolu bulmak için kullanılır.

ÇİZELGE B.1 Serbest Düşen Bir Cismin Hızı ve İvmesi

Geçen Zaman, s	Toplam Mesafe, m	Hız, m/s	İvme, m/s^2
0	0	4,9	
1	4,9	14,7	9,8
2	19,6	24,5	9,8
3	44,1	34,3	9,8
4	78,4		

B-2 Kuvvet ve İş

Newton'un *birinci yasası*, duran bir cismin hareketsiz olduğunu, dış kuvvet etkisinde bulunmayan hareketli bir cismin de sabit hızla hareket ettiğini ortaya koyar. Bir cismin hareketsiz olma ya da sabit hızlı olma eğilimine *eylemsizlik (süredurum)* denir. Bu, eylemsizliği yenmek için gerekli olan bir *kuvvet*tir. Kuvvet uygulanması bir cisme hareket verdiğinden

ya da hareketini değiştirdiğinden, sonuçta cismin hızı değişmektedir. Hız değişikliği *ivme*dir. Öyleyse kuvvet ivme kazandırır.

Newton'un *ikinci yasası*, m kütleli bir cismin a ivmesini kazanabilmesi için gerekli F kuvvetini tanımlar.

$$F = ma \tag{B.3}$$

SI sistemindeki kuvvet birimi *newton (N)* dur ve tanımı şöyledir: Bir kg'lık kütleye saniyede metre (saniyelik)^2 bir ivme kazandıran kuvvettir.

$$1\,\text{N} = 1\,\text{kg} \times 1\,\text{m}\,\text{s}^{-2} \tag{B.4}$$

Bir cismin üzerine etki eden yerçekimi kuvveti (onun ağırlığı) cismin kütlesiyle yerçekimi ivmesinin, g, çarpımına eşittir.

$$F = mg \tag{B.5}$$

Bir kuvvet yol boyunca etki ediyorsa *iş* yapılır.

$$\text{iş}\,(w) = \text{kuvvet}\,(F) \times \text{yol}\,(d) \tag{B.6}$$

Bir newtonluk (N) kuvvet 1 m lik yol boyunca etkimişse, yapılan iş miktarı joule *(J)* dür.

$$1\,\text{J} = 1\,\text{N} \times 1\,\text{m} \tag{B.7}$$

(B.4) ile verilen newton tanımından (B.8) eşitliğini de yazabiliriz.

$$1\,\text{J} = 1\,\text{kg} \times 1\,\text{m}\,\text{s}^{-2} \times 1\,\text{m} = 1\,\text{kg}\,\text{m}^2\,\text{s}^{-2} \tag{B.8}$$

B-3 Enerji

Enerji, iş yapma kapasitesi olarak tanımlanır, fakat kullanışlı başka enerji tanımları da vardır. Örneğin hareketli bir cismin enerjisi *kinetik enerji* olarak bilinir. Bu ekteki basit eşitlikleri birleştirerek kinetik enerji için kullanışlı bir bağıntı elde edebiliriz. (B.6) eşitliğine göre enerji, bir kuvvetle yolun çarpımıdır. Kuvvet ise bir kütle ile ivmenin çarpımıdır (B.3). Dolayısıyla

$$w\,(\text{iş}) = m \times a \times d \tag{B.9}$$

Şimdi ivme *(a)* ile ilişkili (B.2) eşitliğini, yolu *(d)*, zamanı (t) (B.9) eşitliğinde yerine koyarsak;

$$w\,(\text{iş}) = m \times a \times \frac{1}{2}at^2 \tag{B.10}$$

elde ederiz. Son olarak *ivme* ve *hızla* ilişkili (B.1) ifadesi (B.10) da yerine koyulduğunda, $a = u/t$ olduğundan,

$$w\,(\text{iş}) = \frac{1}{2}m\left(\frac{u}{t}\right)^2 t^2 \tag{B.11}$$

bulunur. (B.11) deki iş, m kütleli bir cismin u hızını kazanabilmesi için yapılması gereken iştir. Bu işin miktarı cismin kinetik enerji (e_k) olarak görünen enerjidir.

$$e_k\,(\text{kinetik enerji}) = \frac{1}{2}mu^2 \tag{B.12}$$

Duran bir cisim de konumunu değiştirerek iş yapma kapasitesine ulaşır. Gerçek işe dönüşebilen bu tür enerjiye *potansiyel enerji* denir. Potansiyel enerjiyi bir cisim içinde "depolanan" enerji olarak düşününüz. Potansiyel enerjiyle ilişkili bağıntılar yazılabilir. Fakat bu bağıntılar enerjinin "depolanma" şekline bağlıdır.

B-4 Manyetizma

Bir mıknatısla ilişkili çekici ve itici kuvvetler *kutup (pol)* adı verilen bölgelerde toplanmıştır. Bir mıknatısın kuzey ve güney kutbu vardır. Birisinin kuzey kutbu diğerinin güney kutbu aynı doğrultuda yaklaştırıldığında iki mıknatıs arasında bir çekim kuvveti oluşur. Benzer kutuplar, her ikisi de kuzey veya güney kutup, yaklaştığında itme kuvvetleri oluşur. *Zıt kutuplar çeker; benzer kutuplar birbirini iter.*

Mıknatıs çevresinde etkisini hissettiren bir *manyetik alan* vardır. Bir manyetik alan tarafından demir cisim içerisinde oluşturulan değişiklikler bu cismin çekim kuvvetinin nedenidir. Manyetik alan yoksa böyle bir değişiklik gözlenmez.

B-5 Durgun Elektrik

Kimi cisimlerin sergilediği bir diğer özellik, *elektrik yükü*yle ilgilidir. Manyetizmada olduğu gibi, *zıt yükler birbirlerini çekerler ve aynı yükler birbirlerini iterler* (Şekil 2-4). Yük birimi *kulon*,C olarak adlandırılır. Aşağıda ifade edilen Coulomb yasasında, elektrikle yüklü cisimler arasındaki *pozitif* kuvvet *itici; negatif* kuvvet *çekici*'dir.

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon r^2} \qquad \textbf{(B.13)}$$

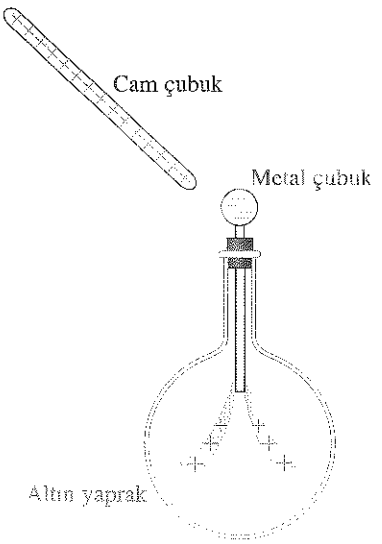
Burada Q_1 1. cisim üzerindeki yükü,

Q_2 2. cisim üzerindeki yükü,

r iki cisim arasındaki uzaklığı,

ε *dielektrik sabiti* adı verilen orantı katsayısını gösterir. Dielektrik sabitinin sayısal değeri iki yüklü cisim arasındaki kuvvet üzerine ortamın etkisini yansıtır. Vakum için $\varepsilon = \varepsilon_0 = 8{,}85419 \times 10^{-12}\ C^2\ N^{-1}\ m^{-2} = 8{,}85419 \times 10^{-12}\ C^2\ J^{-1}\ m^{-1}$, diğer ortamlar için ε değeri 1 den büyüktür (Örneğin, su için $\varepsilon = 78{,}5\varepsilon_0$).

Elektrikle yüklü bir cisim, çevresinde hissedilen bir *elektrik alanı* oluşturur. Yüklü cismin oluşturduğu alana yüksüz bir cisim getirilirse ikincinin içerisinde alansız bölgede gözlenmeyen değişiklikler olabilir. Bu değişiklikler sonradan getirilen cisim içinde elektrik yükü ile sonuçlanıyorsa, olaya *indükleme* denir (Şekil B-1).



◀ ŞEKİL B-1
Altın yapraklı elektroskopta indükleme ile elektrik yüklerinin oluşturulması.
İpek elbise üzerine sürülen cam çubuk pozitif elektrikle yüklenir. Çubuk, elektroskopa yalaştırıldığında yüklenme olur ve pozitif yüklü yapraklar birbirini iter. Metal çubuğun ucu negatif elektriği çeker. Cam çubuk uzaklaştırılınca yükler iki yaprak arasında yeniden dağılır ve yapraklar ilk haline döner. Cam çubuk uzaklaştırılmadan önce metal yuvarlağa bir iletkenle dokunulursa, yuvarlaktaki negatif yük uzaklaşır, elektroskop net pozitif yükle yüklenir ve yapraklar birbirinden uzak kalır.

İki yüklü cisim arasındaki etkileşim sonucu oluşan potansiyel enerji (PE) şöyle ifade edilir:

$$PE = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon r} \tag{B.14}$$

İki yüklü cisim arasındaki uzaklık sonsuzdan r ye düşerse, PE işe eşit olur.

B-6 Elektrik Akımı

Elektrik akımı, elektrik yüklü parçacıkların hareketidir. Metalik iletkenlerdeki elektrik akımında rol alan yüklü parçacıklar elektronlardır; erimiş tuzlarda ya da sulu çözeltilerde ise, parçacıklar pozitif ve negatif yüklü iyonlardır.

Kesim B-5 de belirtildiği gibi elektrik yükü birimine *kulon (C)* denir. Elektrik akımı birimi *amper* (A), bu iletkenden geçen 1 C/s lik akımdır. Bir iletkenden geçen elektrik akımı *(I)* miktarını iki değişken belirler. Bunlar iletkendeki potansiyel farkı ya da voltaj azalması *(E)* ve iletkenin elektriksel direnci *(R)* dir. Voltaj birimi *volt (V)*, direnç birimi *ohm*'dur. Elektrik akımı, voltaj ve direnç arasındaki bağıntı Ohm yasası ile verilir.

$$I = \frac{E}{R} \tag{B.15}$$

Bir kulon elektrik yükü bir voltluk potansiyel farkını geçtiğinde bir joule enerji verir. Başka bir deyişle bir joule, bir volt-kulondur. Elektrik *gücü* elektrik enerjisinin üretim (ya da kullanım) hızını belirtir, birimi *Watt (W)* tır.

$$1\,\mathrm{W} = 1\,\mathrm{J\,s^{-1}} = 1\,\mathrm{V\,C\,s^{-1}}$$

Bir $\mathrm{Cs^{-1}}$ bir amper olduğu için,

$$1\,\mathrm{W} = 1\,\mathrm{V} \times 1\,\mathrm{A} \tag{B.16}$$

Örneğin, 110 V da çalışan 100 W lık bir ampul 100 W / 110 V = 0,91 A akım çeker.

B-7 Elektromanyetizma

Elektrik ve manyetizma arasındaki ilişki içiçe girmiştir. Elektrik ve manyetik alanların etkileşimi (1) elektrik akımlı manyetik alanla (eletromıknatıslar gibi) sonuçlanır, (2) akım geçen iletkenler manyetik alana yerleştirildiğinde (elektrik motorlarındaki gibi) kuvvetler oluşur, (3) bir iletken manyetik alanda hareket ettiğinde (elektrik jenarotörlerindeki gibi) indüklenmiş akım elde edilir. Bu kitapta anlatılan birçok gözlem elektromanyetik olayla açıklanmaktadır.

C

Ek

SI Birimleri

Ölçülen nicelikleri evrensel düzeyde ifade edebilen birimler sistemi, uluslararası birimler sistemi (Le Systéme Internationale d'Unités yani kısaca SI) 1960 yılında yapılan Ağırlıklar ve Ölçüler Konferansında kabul edilmiştir. SI konferansında alınan bazı kararların özeti aşağıda verilmiştir.

C-1 SI Temel Birimleri

Ölçülebilen her temel nicelik için bir tek birim belirlenmiştir. Bunlar aşağıda verilmiştir:

Fiziksel Nicelik	Birimi	Simgesi
Uzunluk	Metre	m
Kütle	Kilogram	kg
Zaman	Saniye	s
Elektrik akımı	Amper	A
Sıcaklık	Kelvin	K
Işık şideti	Kandela	cd
Madde miktarı	Mol	mol
Düzlem açısı	Radyan	rad
Katı açısı	Steradyan	sr

C-2 SI Ön Ekleri

Temel birimlerin *katlarını* ve *askatlarını* ifade edebilmek için bu birimlerin önüne bağımsız önekler getirilir. Katlar ve askatlar 10 un kuvvetleriyle çarpılarak elde edilir.

Kat	Ön Ek	Simgesi	Ast Kat	Ön Ek	Simgesi
10^{12}	tera	T	10^{-1}	desi	d
10^{9}	giga	G	10^{-2}	santi	c
10^{6}	mega	M	10^{-3}	mili	m
10^{3}	kilo	k	10^{-6}	mikro	μ
10^{2}	hekto	h	10^{-9}	nano	n
10^{1}	deka	da	10^{-12}	piko	p
			10^{-15}	femto	f
			10^{-18}	atto	a

C-3 Türetilmiş SI Birimleri

Ölçülen SI temel birimlerinden birçok nicelik türetilebilir [örneğin hacim, (uzunluk)^3 birimine sahiptir]. İki grup türetilmiş birim verilmektedir: Bunlar doğrudan temel birimlerden türetilerek adlandırılanlar ve özel

adları olan birimlerdir. Kitapta kullanılan birimlerin çizelgede verilenlerden bazı yönleriyle ayrıldığına dikkat ediniz. Örneğin, kitapta yoğunluk g/cm^3 ile, molar kütle g/mol ile, molar hacim mL/mol ya da L/mol ile, molar derişim (molarite) mol/L ya da M ile ifade edilmektedir.

▶ Bu çizelgede iki farklı SI kullanımı görülmektedir: (a) Birimler tekildir; (b) birim kısaltmalarında / işareti yerine negatif üst yeğlenir, yani m/s ve m/s/s yerine ms^{-1} ve ms^{-2} kullanılır. Bazı bölümlerde, amaca bağlı olarak, birimlerin her iki gösterimi de kullanılmıştır.

Fiziksel Nicelik	Birim	Simgesi
Alan	Metre kare	m^2
Hacim	Metre küp	m^3
Hız	Saniyede metre	ms^{-1}
İvme	Saniyekarede metre	ms^{-2}
Yoğunluk	Metreküpte kilogram	$kg\ m^{-3}$
Molar kütle	Mol başına kilogram	$kg\ mol^{-1}$
Molar hacım	Mol başına metreküp	$m^3\ mol^{-1}$
Molar derişim	Metreküpte mol	$mol\ m^{-3}$

Fiziksel Nicelik	Birim	Simge	SI Birimleriyle
Frekans	hertz	Hz	s^{-1}
Kuvvet	newton	N	$kgms^{-2}$
Basınç	paskal	Pa	$N\ m^{-2}$
Enerji	Joule	J	$kg\ m^2\ s^{-2}$
Güç	wat	W	$J\ s^{-1}$
Elektrik yükü	kulon	C	A s
Potansiyel farkı	volt	V	$J\ A^{-1}\ s^{-1}$
Elektrik direnci	ohm	Ω	$V\ A^{-1}$

C-4 Vazgeçilmesi ya da Terkedilmesi İstenen Birimler

Sık kullanıldığı halde vazgeçilmesi ve zamanla terkedilmesi istenen birçok birim vardır. Bu kitapta da kullanılan bu birimlerin yavaş yavaş terkedilmesi beklenmektedir. Bu tür birimlerin bazıları aşağıda verilmektedir.

▶ Burada, dolaylı şekilde, başka bir SI kuralı verilmektedir: Büyük sayıları (binlikleri) yazarken nokta kullanılmaz, onun yerine boşluk bırakılır. Örneğin, 101.325 yerine 101 325 yazılır. Ondalık sayılar virgülle ayrılır.

Fiziksel Nicelik	Birim	Simgesi	SI Birimleriyle Tanımı
Uzunluk	angstrom	Å	1×10^{-10} m
Kuvvet	din	dyn	1×10^{-5} N
Enerji	erg	erg	1×10^{-7} J
Enerji	kalori	kal	4,184 J
Basınç	atmosfer	atm	101 325 Pa
Basınç	milimetre cıva	mmHg	133,322 Pa
Basınç	torr	Torr	133,322 Pa

D Ek

Veriler Çizelgesi

ÇİZELGE D.1 Temel Hal Elektron Dizilimleri

Z	Element	Dizilim	Z	Element	Dizilim	Z	Element	Dizilim
1	H	$1s^1$	37	Rb	[Kr] $5s^1$	72	Hf	[Xe] $4f^{14}5d^26s^2$
2	He	$1s^2$	38	Sr	[Kr] $5s^2$	73	Ta	[Xe] $4f^{14}5d^36s^2$
3	Li	[He] $2s^1$	39	Y	[Kr] $4d^15s^2$	74	W	[Xe] $4f^{14}5d^46s^2$
4	Be	[He] $2s^2$	40	Zr	[Kr] $4d^25s^2$	75	Re	[Xe] $4f^{14}5d^56s^2$
5	B	[He] $2s^22p^1$	41	Nb	[Kr] $4d^45s^1$	76	Os	[Xe] $4f^{14}5d^66s^2$
6	C	[He] $2s^22p^2$	42	Mo	[Kr] $4d^55s^1$	77	Ir	[Xe] $4f^{14}5d^76s^2$
7	N	[He] $2s^22p^3$	43	Tc	[Kr] $4d^55s^2$	78	Pt	[Xe] $4f^{14}5d^96s^1$
8	O	[He] $2s^22p^4$	44	Ru	[Kr] $4d^75s^1$	79	Au	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$
9	F	[He] $2s^22p^5$	45	Rh	[Kr] $4d^85s^1$	80	Hg	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$
10	Ne	[He] $2s^22p^6$	46	Pd	[Kr] $4d^{10}$	81	Tl	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
11	Na	[Ne] $3s^1$	47	Ag	[Kr] $4d^{10}5s^1$	82	Pb	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
12	Mg	[Ne] $3s^2$	48	Cd	[Kr] $4d^{10}5s^2$	83	Bi	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
13	Al	[Ne] $3s^23p^1$	49	In	[Kr] $4d^{10}5s^25p^1$	84	Po	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
14	Si	[Ne] $3s^23p^2$	50	Sn	[Kr] $4d^{10}5s^25p^2$	85	At	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
15	P	[Ne] $3s^23p^3$	51	Sb	[Kr] $4d^{10}5s^25p^3$	86	Rn	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
16	S	[Ne] $3s^23p^4$	52	Te	[Kr] $4d^{10}5s^25p^4$	87	Fr	[Rn] $7s^1$
17	Cl	[Ne] $3s^23p^5$	53	I	[Kr] $4d^{10}5s^25p^5$	88	Ra	[Rn] $7s^2$
18	Ar	[Ne] $3s^23p^6$	54	Xe	[Kr] $4d^{10}5s^25p^6$	89	Ac	[Rn] $6d^17s^2$
19	K	[Ar] $4s^1$	55	Cs	[Xe] $6s^1$	90	Th	[Rn] $6d^27s^2$
20	Ca	[Ar] $4s^2$	56	Ba	[Xe] $6s^2$	91	Pa	[Rn] $5f^26d^17s^2$
21	Sc	[Ar] $3d^14s^2$	57	La	[Xe] $5d^16s^2$	92	U	[Rn] $5f^36d^17s^2$
22	Ti	[Ar] $3d^24s^2$	58	Ce	[Xe] $4f^26s^2$	93	Np	[Rn] $5f^46d^17s^2$
23	V	[Ar] $3d^34s^2$	59	Pr	[Xe] $4f^36s^2$	94	Pu	[Rn] $5f^67s^2$
24	Cr	[Ar] $3d^54s^1$	60	Nd	[Xe] $4f^46s^2$	95	Am	[Rn] $5f^77s^2$
25	Mn	[Ar] $3d^54s^2$	61	Pm	[Xe] $4f^56s^2$	96	Cm	[Rn] $5f^76d^17s^2$
26	Fe	[Ar] $3d^64s^2$	62	Sm	[Xe] $4f^66s^2$	97	Bk	[Rn] $5f^97s^2$
27	Co	[Ar] $3d^74s^2$	63	Eu	[Xe] $4f^76s^2$	98	Cf	[Rn] $5f^{10}7s^2$
28	Ni	[Ar] $3d^84s^2$	64	Gd	[Xe] $4f^75d^16s^2$	99	Es	[Rn] $5f^{11}7s^2$
29	Cu	[Ar] $3d^{10}4s^1$	65	Tb	[Xe] $4f^96s^2$	100	Fm	[Rn] $5f^{12}7s^2$
30	Zn	[Ar] $3d^{10}4s^2$	66	Dy	[Xe] $4f^{10}6s^2$	101	Md	[Rn] $5f^{13}7s^2$
31	Ga	[Ar] $3d^{10}4s^24p^1$	67	Ho	[Xe] $4f^{11}6s^2$	102	No	[Rn] $5f^{14}7s^2$
32	Ge	[Ar] $3d^{10}4s^24p^2$	68	Er	[Xe] $4f^{12}6s^2$	103	Lr	[Rn] $5f^{14}6d^17s^2$
33	As	[Ar] $3d^{10}4s^24p^3$	69	Tm	[Xe] $4f^{13}6s^2$	104	Rf	[Rn] $5f^{14}6d^27s^2$
34	Se	[Ar] $3d^{10}4s^24p^4$	70	Yb	[Xe] $4f^{14}6s^2$	105	Db	[Rn] $5f^{14}6d^37s^2$
35	Br	[Ar] $3d^{10}4s^24p^5$	71	Lu	[Xe] $4f^{14}5d^16s^2$	106	Sg	[Rn] $5f^{14}6d^47s^2$
36	Kr	[Ar] $3d^{10}4s^24p^6$						

Soy gazların elektron dizilimleri kırmızı renkte gösterilmiştir. Bir asal gazın yapısı, kendisinden sonra gelen elementlerin içteki elektronlarına karşılıktır. Örneğin [He], 2. periyot; [Ne], 3. periyot; [Ar], 4. periyot; [Kr], 5. periyot; [Xe], 6. periyot ; [Rn], 7. periyot elementlerini gösterir.

ÇİZELGE D.2 Maddelerin 298,15 K deki Termodinamik Özellikleri.* Maddeler 1 bar basınçtadır. Sulu çözeltilerinde çözünen türler birim etkinlikte (~1M) dir. H^+ için ΔH°_{ol}, ΔG°_{ol} ve S° değerleri sıfır alınarak sulu çözeltideki iyonların verileri buna göre verilmiştir.

İnorganik Maddeler

	ΔH°_{ol}, kJ mol^{-1}	ΔG°_{ol}, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}	C_p, J mol^{-1} K^{-1}
Aluminyum				
Al(k)	0	0	28,33	24,2
Al^{3+}(suda)	−531	−485	−321,7	—
$AlCl_3$(k)	−704,2	−628,8	110,7	91,1
Al_2Cl_6(g)	−1291	−1220,	490,	157,72
AlF_3(k)	−1504	−1425	66,44	75,1
Al_2O_3(α katı)	−1676	−1582	50,92	79,0
$Al(OH)_3$(k)	−1276	—	—	93,1
$Al_2(SO_4)_3$(k)	−3441	−3100,	239	259,4
Baryum				
Ba(k)	0	0	62,8	28,1
Ba^{2+}(suda)	−537,6	−560,8	9,6	—
$BaCO_3$(k)	−1216	−1138	112,1	85,35
$BaCl_2$(k)	−858,6	−810,4	123,7	75,1
BaF_2(k)	−1207	−1157	96,36	71,2
BaO(k)	−553,5	−525,1	70,42	47,3
$Ba(OH)_2$(k)	−944,7	—	—	101,6
$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$(k)	−3342	−2793	427	—
$BaSO_4$(k)	−1473	−1362	132,2	101,8
Berilyum				
Be(k)	0	0	9,50	16,4
$BeCl_2$(α katı)	−490,4	−445,6	82,68	62,4
BeF_2(α katı)	−1027	−979,4	53,35	51,8
BeO(k)	−609,6	−580,3	14,14	25,6
Bizmut				
Bi(k)	0	0	56,74	25,5
$BiCl_3$(k)	−379,1	−315,0	177,0	105,0
Bi_2O_3(k)	−573,9	−493,7	151,5	113,5
Bor				
B(k)	0	0	5,86	11,1
BCl_3(s)	−427,2	−387,4	206,3	106,7
BF_3(g)	−1137	−1120,	254,1	50,45
B_2H_6(g)	35,6	86,7	232,1	56,7
B_2O_3(k)	−1273	−1194	53,97	62,8
Brom				
Br(g)	111,9	82,40	175,0	20,8
Br^-(suda)	−121,6	−104,0	82,4	−141,8
Br_2(g)	30,91	3,11	245,5	36,0
Br_2(s)	0	0	152,2	75,7
BrCl(g)	14,64	−0,98	240,1	35,0
BrF_3(g)	−255,6	−229,4	292,5	66,6
BrF_3(s)	−300,8	−240,5	178,2	124,6

*İnorganik bileşikler ve molekül başına iki karbona kadar karbon içeren organik bileşiklere ilişkin veriler şu kaynaktan alınmıştır: D.D. Wagman ve arkadaşları, *"The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for İnorganic and C_1 and C_2 Organic Substances in SI Units," Journal of Physical and Chemical Reference Data,* 11(1982) Supplement 2. Diğer organik bileşiklere ilişkin veriler ise şu kaynaktan alınmıştır: J.A. Dean *Lange's Handbook of Chemistry,* 15 th ed., McGraw-Hill, 1999 ve diğer kaynaklar.

	ΔH°_{ol}, kJ mol^{-1}	ΔG°_{ol}, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}	C_p, J mol^{-1} K^{-1}
Kadmiyum				
Cd(k)	0	0	51,76	26,0
Cd^{2+}(suda)	−75,90	−77,61	−73,2	—
$CdCl_2$(k)	−391,5	−343,9	115,3	74,7
CdO(k)	−258,2	−228,4	54,8	43,4
Kalsiyum				
Ca(k)	0	0	41,42	25,9
Ca^{2+}(suda)	−542,8	−553,6	−53,1	—
$CaCO_3$(k)	−1207	−1129	92,9	80,6
$CaCl_2$(k)	−795,8	−748,1	104,6	72,9
CaF_2(k)	−1220,	−1167	68,87	67,0
CaH_2(k)	−186,2	−147,2	42	41,0
$Ca(NO_3)_2$(k)	−938,4	−743,1	193,3	149,4
CaO(k)	−635,1	−604,0	39,75	42,0
$Ca(OH)_2$(k)	−986,1	−898,5	83,39	87,5
$Ca_3(PO_4)_2$(k)	−4121	−3885	236,0	227,8
$CaSO_4$(k)	−1434	−1322	106,7	99,7
Karbon (Organik maddeler çizelgesine de bakınız)				
C(g)	716,7	671,3	158,0	20,8
C(elmas)	1,90	2,90	2,38	6,1
C(grafit)	0	0	5,74	8,5
CCl_4(g)	−102,9	−60,59	309,9	83,3
CCl_4(s)	−135,4	−65,21	216,4	130,7
C_2N_2(g)	309,0	297,4	241,9	56,8
CO(g)	−110,5	−137,2	197,7	29,1
CO_2(g)	−393,5	−394,4	213,7	37,1
CO_3^{2-}(suda)	−677,1	−527,8	−56,9	—
C_3O_2(g)	−93,72	−109,8	276,5	67,0
C_3O_2(s)	−117,3	−105,0	181,1	—
$COCl_2$(g)	−218,8	−204,6	283,5	57,7
COS(g)	−142,1	−169,3	231,6	41,5
CS_2(s)	89,70	65,27	151,3	76,4
Klor				
Cl(g)	121,7	105,7	165,2	21,8
Cl^-(suda)	−167,2	−131,2	56,5	−136,4
Cl_2(g)	0	0	223,1	33,9
ClF_3(g)	−163,2	−123,0	281,6	63,9
ClO_2(g)	102,5	120,5	256,8	42,0
Cl_2O(g)	80,3	97,9	266,2	45,4
Krom				
Cr(k)	0	0	23,77	23,4
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$(suda)	−1999	—	—	—
Cr_2O_3(k)	−1140,	−1058	81,2	118,7
CrO_4^{2-}(suda)	−881,2	−727,8	50,21	—
$Cr_2O_7^{2-}$(suda)	−1490,	−1301	261,9	—
Kobalt				
Co(k)	0	0	30,04	24,8
CoO(k)	−237,9	−214,2	52,97	55,2
$Co(OH)_2$(pembe katı)	−539,7	−454,3	79	68,8

(devam ediyor)

İnorganik Maddeler

	ΔH°_{of}, kJ mol^{-1}	ΔG°_{of}, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}	C_p, J mol^{-1} K^{-1}
Bakır				
Cu(k)	0	0	33,15	24,4
Cu^{2+}(suda)	64,77	65,49	−99,6	—
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$(k)	−1051	−893,6	186,2	—
CuO(k)	−157,3	−129,7	42,63	42,3
$Cu(OH)_2$(k)	−449,8	—	—	95,19
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$(k)	−2280,	−1880,	300,4	—
Flor				
F(g)	78,99	61,91	158,8	22,7
F^-(suda)	−332,6	−278,8	−13,8	−106,7
F_2(g)	0	0	202,8	31,3
Helyum				
He(g)	0	0	126,2	20,8
Hidrojen				
H(g)	218,0	203,2	114,7	20,8
H^+(suda)	0	0	0	0
H_2(g)	0	0	130,7	28,8
HBr(g)	−36,40	−53,45	198,7	29,1
HCl(g)	−92,31	−95,30	186,9	29,1
HCl(suda)	−167,2	−131,2	56,5	−136,4
$HClO_2$(suda)	−51,9	5,9	188,3	—
HCN(g)	135,1	124,7	201,8	35,9
HF(g)	−271,1	−273,2	173,8	—
HI(g)	26,48	1,70	206,6	29,2
HNO_3(s)	−174,1	−80,71	155,6	109,9
HNO_3(suda)	−207,4	−111,3	146,4	−86,6
H_2O(g)	−241,8	−228,6	188,8	33,6
H_2O(s)	−285,8	−237,1	69,91	75,3
H_2O_2(g)	−136,3	−105,6	232,7	43,1
H_2O_2(s)	−187,8	−120,4	109,6	89,1
H_2S(g)	−20,63	−33,56	205,8	34,2
H_2SO_4(s)	−814,0	−690,0	156,9	138,9
H_2SO_4(suda)	−909,3	−744,5	20,1	−293,0
İyot				
I(g)	106,8	70,25	180,8	20,8
I^-(suda)	−55,19	−51,57	111,3	−142,3
I_2(g)	62,44	19,33	260,7	36,9
I_2(k)	0	0	116,1	54,4
IBr(g)	40,84	3,69	258,8	36,4
ICl(g)	17,78	−5,46	247,6	35,6
ICl(s)	−23,89	−13,58	135,1	135,1
Demir				
Fe(k)	0	0	27,28	25,1
Fe^{2+}(suda)	−89,1	−78,90	−137,7	—
Fe^{3+}(suda)	−48,5	−4,7	−315,9	—
$FeCO_3$(k)	−740,6	−666,7	92,9	82,1
$FeCl_3$(k)	−399,5	−334,0	−142,3	96,7
FeO(k)	−272,0	—	—	49,91
Fe_2O_3(k)	−824,2	−742,2	87,40	103,9
Fe_3O_4(k)	−1118	−1015	146,4	143,4
$Fe(OH)_3$(k)	−823,0	−696,5	106,7	101,7

İnorganik Maddeler				
	ΔH°_{ol}, kJ mol^{-1}	ΔG°_{ol}, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}	C_p, J mol^{-1} K^{-1}
Kurşun				
Pb(k)	0	0	64,81	26,4
Pb^{2+}(suda)	−1,7	−24,43	10,5	—
PbI_2(k)	−175,5	−173,6	174,9	77,4
PbO_2(k)	−277,4	−217,3	68,6	64,6
$PbSO_4$(k)	−919,9	−813,1	148,6	103,2
Lityum				
Li(g)	159,4	126,7	138,8	20,8
Li(k)	0	0	29,12	24,8
Li^+(suda)	−278,5	−293,3	13,4	68,6
LiCl(k)	−408,6	−384,4	59,33	48,0
LiOH(k)	−484,9	−439,0	42,80	49,6
$LiNO_3$(k)	−483,1	−381,1	90,0	—
Magnezyum				
Mg(k)	0	0	32,68	24,9
Mg^{2+}(suda)	−466,9	−454,8	−138,1	—
$MgCl_2$(k)	−641,3	−591,8	89,62	71,4
$MgCO_3$(k)	−1096	−1012	65,7	75,5
MgF_2(k)	−1123	−1070	57,24	61,6
MgO(k)	−601,7	−569,4	26,94	37,2
$Mg(OH)_2$(k)	−924,5	−833,5	63,18	77,0
MgS(k)	−346,0	−341,8	50,33	45,6
$MgSO_4$(k)	−1285	−1171	91,6	96,5
Mangan				
Mn(k)	0	0	32,01	26,3
Mn^{2+}(suda)	−220,8	−228,1	−73,6	50,0
MnO_2(k)	−520,0	−465,1	53,05	54,1
MnO_4^-(suda)	−541,4	−447,2	191,2	−82,0
Civa				
Hg(g)	61,32	31,82	175,0	20,8
Hg(s)	0	0	76,02	28,0
HgO(k)	−90,83	−58,54	70,29	44,1
Azot				
N(g)	472,7	455,6	153,3	20,8
N_2(g)	0	0	191,6	29,1
NF_3(g)	−124,7	−83,2	260,7	53,4
NH_3(g)	−46,11	−16,45	192,5	35,1
NH_3(suda)	−80,29	−26,50	111,3	—
NH_4^+(suda)	−132,5	−79,31	113,4	79,9
NH_4Br(k)	−270,8	−175,2	113	96,0
NH_4Cl(k)	−314,4	−202,9	94,6	84,1
NH_4F(k)	−464,0	−348,7	71,96	65,3
NH_4HCO_3(k)	−849,4	−665,9	120,9	—
NH_4I(k)	−201,4	−112,5	117	—
NH_4NO_3(k)	−365,6	−183,9	151,1	139,3
NH_4NO_3(suda)	−339,9	−190,6	259,8	−6,7
$(NH_4)_2SO_4$(k)	−1181	−901,7	220,1	187,5
N_2H_4(g)	95,40	159,4	238,5	48,4
N_2H_4(s)	50,63	149,3	121,2	98,9
NO(g)	90,25	86,55	210,8	29,9
N_2O(g)	82,05	104,2	219,9	38,6

(devam ediyor)

İnorganik Maddeler

	ΔH_{ol}°, kJ mol^{-1}	ΔG_{ol}°, kJ mol^{-1}	k°, J mol^{-1} K^{-1}	C_p, J mol^{-1} K^{-1}
NO_2(g)	33,18	51,31	240,1	37,2
N_2O_4(g)	9,16	97,89	304,3	79,2
N_2O_4(s)	−19,50	97,54	209,2	142,7
N_2O_5(g)	11,3	115,1	355,7	95,3
NO_3^-(suda)	−205,0	−108,7	146,4	−86,6
NOBr(g)	82,17	82,42	273,7	45,5
NOCl(g)	51,71	66,08	261,7	44,7
Oksijen				
O(g)	249,2	231,7	161,1	21,9
O_2(g)	0	0	205,1	29,4
O_3(g)	142,7	163,2	238,9	39,2
OH^-(suda)	−230,0	−157,2	−10,75	−148,5
OF_2(g)	24,7	41,9	247,4	43,3
Fosfor				
P(α beyaz)	0	0	41,09	23,8
P(kırmızı)	−17,6	−12,1	22,80	21,2
P_4(g)	58,91	24,44	280,0	67,2
PCl_3(g)	−287,0	−267,8	311,8	71,8
PCl_5(g)	−374,9	−305,0	364,6	112,8
PH_3(g)	5,4	13,4	210,2	37,1
P_4O_{10}(k)	−2984	−2698	228,9	211,71
PO_4^{3-}(suda)	−1277	−1019	−222	—
Potasyum				
K(g)	89,24	60,59	160,3	20,8
K(k)	0	0	64,18	29,6
K^+(suda)	−252,4	−283,3	102,5	21,8
KBr(k)	−393,8	−380,7	95,90	52,4
KCN(k)	−113,0	−101,9	128,5	66,3
KCl(k)	−436,7	−409,1	82,59	51,3
$KClO_3$(k)	−397,7	−296,3	143,1	100,3
$KClO_4$(k)	−432,8	−303,1	151,0	112,4
KF(k)	−567,3	−537,8	66,57	49,0
KI(k)	−327,9	−324,9	106,3	52,9
KNO_3(k)	−494,6	−394,9	133,1	96,4
KOH(k)	−424,8	−379,1	78,9	68,9
KOH(suda)	−482,4	−440,5	91,6	−126,8
K_2SO_4(k)	−1438	−1321	175,6	131,5
Silisyum				
Si(k)	0	0	18,83	20,0
SiH_4(g)	34,3	56,9	204,6	42,8
Si_2H_6(g)	80,3	127,3	272,7	80,8
SiO_2(kuartz)	−910,9	−856,6	41,84	44,4
Gümüş				
Ag(k)	0	0	42,55	25,4
Ag^+(suda)	105,6	77,11	72,68	21,8
AgBr(k)	−100,4	−96,90	107,1	52,4
AgCl(k)	−127,1	−109,8	96,2	50,8
AgI(k)	−61,84	−66,19	115,5	56,8
$AgNO_3$(k)	−124,4	−33,41	140,9	93,1
Ag_2O(k)	−31,05	−11,20	121,3	65,9
Ag_2SO_4(k)	−715,9	−618,4	200,4	131,4

İnorganik Maddeler				
	ΔH°_{ol}, kJ mol^{-1}	ΔG°_{ol}, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}	C_p, J mol^{-1} K^{-1}
Sodyum				
Na(g)	107,3	76,76	153,7	20,8
Na(k)	0	0	51,21	28,2
Na^+(suda)	−240,1	−261,9	59,0	46,4
Na_2(g)	142,1	103,9	230,2	37,6
NaBr(k)	−361,1	−349,0	86,82	51,4
Na_2CO_3(k)	−1131	−1044	135,0	112,3
$NaHCO_3$(k)	−950,8	−851,0	101,7	87,6
NaCl(k)	−411,2	−384,1	72,13	50,5
NaCl(suda)	−407,3	−393,1	115,5	−90,0
$NaClO_3$(k)	−365,8	−262,3	123,4	—
$NaClO_4$(k)	−383,3	−254,9	142,3	111,3
NaF(k)	−573,6	−543,5	51,46	46,9
NaH(k)	−56,28	−33,46	40,02	36,4
NaI(k)	−287,8	−286,1	98,53	52,1
$NaNO_3$(k)	−467,9	−367,0	116,5	92,9
$NaNO_3$(suda)	−447,5	−373,2	205,4	−40,2
Na_2O_2(k)	−510,9	−447,7	95,0	89,2
NaOH(k)	−425,6	−379,5	64,46	59,5
NaOH(suda)	−470,1	−419,2	48,1	−102,1
NaH_2PO_4(k)	−1537	−1386	127,5	−116,86
Na_2HPO_4(k)	−1748	−1608	150,5	135,3
Na_3PO_4(k)	−1917	−1789	173,8	153,47
$NaHSO_4$(k)	−1126	−992,8	113,0	—
Na_2SO_4(k)	−1387	−1270	149,6	128,2
Na_2SO_4(suda)	−1390,	−1268	138,1	−201,0
$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$(k)	−4327	−3647	592,0	—
$Na_2S_2O_3$(k)	−1123	−1028	155	—
Sülfür				
S(g)	278,8	238,3	167,8	23,7
S(rombik)	0	0	31,80	22,6
S_8(g)	102,3	49,63	431,0	156,06
S_2Cl_2(g)	−18,4	−31,8	331,5	124,3
SF_6(g)	−1209	−1105	291,8	97,0
SO_2(g)	−296,8	−300,2	248,2	39,9
SO_3(g)	−395,7	−371,1	256,8	50,7
SO_4^{2-}(suda)	−909,3	−744,5	20,1	−293,0
$S_2O_3^{2-}$(suda)	−648,5	−522,5	67	—
SO_2Cl_2(g)	−364,0	−320,0	311,9	77,0
SO_2Cl_2(s)	−394,1	—	—	−134,0
Kalay				
Sn(kırmızı)	0	0	51,55	27,0
Sn(gri)	−2,09	0,13	44,14	25,8
$SnCl_4$(k)	−511,3	−440,1	258,6	165,3
SnO(k)	−285,8	−256,9	56,5	44,3
SnO_2(k)	−580,7	−519,6	52,3	52,6
Titanyum				
Ti(k)	0	0	30,63	25,0
$TiCl_4$(g)	−763,2	−726,7	354,9	95,4
$TiCl_4$(s)	−804,2	−737,2	252,3	145,2
TiO_2(k)	−944,7	−889,5	50,33	55,0

(devam ediyor)

İnorganik Maddeler

	ΔH°_{ol}, kJ mol^{-1}	ΔG°_{ol}, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}	C_p, J mol^{-1} K^{-1}
Uranyum				
U(k)	0	0	50,21	27,7
UF_6(g)	−2147	−2064	377,9	129,6
UF_6(k)	−2197	−2069	227,6	166,8
UO_2(k)	−1085	−1032	77,03	63,6
Çinko				
Zn(k)	0	0	41,63	25,4
Zn^{2+}(suda)	−153,9	−147,1	112,1	46,0
ZnO(k)	−138,3	−318,3	43,64	40,3

Organik Maddeler

	Adı	ΔH°_{ol}, kJ mol^{-1}	ΔG°_{ol}, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}	C_p, J mol^{-1} K^{-1}
CH_4(g)	Metan(g)	−74,81	−50,72	186,3	35,7
C_2H_2(g)	Asetilen(g)	226,7	209,2	200,9	44,0
C_2H_4(g)	Etilen(g)	52,26	68,15	219,6	42,9
C_2H_6(g)	Etan(g)	−84,68	−32,82	229,6	52,5
C_3H_8(g)	Propan(g)	−103,8	−23,3	270,3	73,6
C_4H_{10}(g)	Butan(g)	−125,6	−17,1	310,2	97,5
C_6H_6(g)	Benzen(g)	82,6	129,8	269,3	82,4
C_6H_6(s)	Benzen(s)	49,0	124,5	173,4	136,0
C_6H_{12}(g)	Sikloheksan(g)	−123,4	32,0	298,4	106,3
C_6H_{12}(s)	Sikloheksan(s)	−156,4	26,9	204,4	154,9
$C_{10}H_8$(g)	Naftalin(g)	150,6	224,2	333,2	131,9
$C_{10}H_8$(k)	Naftalin(k)	77,9	201,7	167,5	165,7
CH_2O(g)	Formaldehit(g)	−108,6	−102,5	218,8	35,4
CH_3CHO(g)	Asetaldehit(g)	−166,2	−128,9	250,3	55,3
CH_3CHO(s)	Asetaldehit(s)	−192,3	−128,1	160,2	89,0
CH_3OH(g)	Metanol(g)	−200,7	−162,0	239,8	44,1
CH_3OH(s)	Metanol(s)	−238,7	−166,3	126,8	81,1
CH_3CH_2OH(g)	Etanol(g)	−235,1	−168,5	282,7	65,6
CH_3CH_2OH(s)	Etanol(s)	−277,7	−174,8	160,7	112,3
C_6H_5OH(k)	Fenol(k)	−165,1	−50,4	144,0	127,4
$(CH_3)_2CO$(g)	Aseton(g)	−216,6	−153,0	295,0	74,5
$(CH_3)_2CO$(s)	Aseton(s)	−247,6	−155,6	200,5	126,3
CH_3COOH(g)	Asetik asit(g)	−432,3	−374,0	282,5	63,4
CH_3COOH(s)	Asetik asit(s)	−484,5	−389,9	159,8	123,3
CH_3COOH(suda)	Asetik asit(suda)	−485,8	−396,5	178,7	−6,3
C_6H_5COOH(k)	Benzoik asit(k)	−385,2	−245,3	167,6	146,8
CH_3NH_2(g)	Metilamin(g)	−22,97	32,16	243,4	50,1
$C_6H_5NH_2$(g)	Anilin(g)	86,86	166,8	319,3	107,9
$C_6H_5NH_2$(s)	Anilin(s)	31,6	149,2	191,3	191,9

ÇİZELGE D.3 Denge Sabitleri

A. Zayıf Asitlerin 25°C deki İyonlaşma Sabitleri

Asidin Adı	Formülü	K_a	Asidin Adı	Formülü	K_a
Asetik	$HC_2H_3O_2$	$1,8 \times 10^{-5}$	Hiponitröz	$HON{=}NOH$	$8,9 \times 10^{-8}$
Akrilik	$HC_3H_3O_2$	$5,5 \times 10^{-5}$		$HON{=}NO^-$	4×10^{-12}
Arsenik	H_3AsO_4	$6,0 \times 10^{-3}$	İyodik	HIO_3	$1,6 \times 10^{-1}$
	$H_2AsO_4^-$	$1,0 \times 10^{-7}$	İyotasetik	$HC_2H_2IO_2$	$6,7 \times 10^{-4}$
	$HAsO_4^{2-}$	$3,2 \times 10^{-12}$	Malonik	$H_2C_3H_2O_4$	$1,5 \times 10^{-3}$
Arsenöz	H_3AsO_3	$6,6 \times 10^{-10}$		$HC_3H_2O_4^-$	$2,0 \times 10^{-6}$
Benzoik	$HC_7H_5O_2$	$6,3 \times 10^{-5}$	Nitröz	HNO_2	$7,2 \times 10^{-4}$
Bromasetik	$HC_2H_2BrO_2$	$1,3 \times 10^{-3}$	Oksalik	$H_2C_2O_4$	$5,4 \times 10^{-2}$
Bütirik	$HC_4H_7O_2$	$1,5 \times 10^{-5}$		$HC_2O_4^-$	$5,3 \times 10^{-5}$
Karbonik	H_2CO_3	$4,4 \times 10^{-7}$	Fenol	HOC_6H_5	$1,0 \times 10^{-10}$
	HCO_3^-	$4,7 \times 10^{-11}$	Fenilasetik	$HC_8H_7O_2$	$4,9 \times 10^{-5}$
Klorasetik	$HC_2H_2ClO_2$	$1,4 \times 10^{-3}$	Fosforik	H_3PO_4	$7,1 \times 10^{-3}$
Kloröz	$HClO_2$	$1,1 \times 10^{-2}$		$H_2PO_4^-$	$6,3 \times 10^{-8}$
Sitrik	$H_3C_6H_5O_7$	$7,4 \times 10^{-4}$		HPO_4^{2-}	$4,2 \times 10^{-13}$
	$H_2C_6H_5O_7^-$	$1,7 \times 10^{-5}$	Fosforöz	H_3PO_3	$3,7 \times 10^{-2}$
	$HC_6H_5O_7^{2-}$	$4,0 \times 10^{-7}$		$H_2PO_3^-$	$2,1 \times 10^{-7}$
Siyanik	$HOCN$	$3,5 \times 10^{-4}$	Propiyonik	$HC_3H_5O_2$	$1,3 \times 10^{-5}$
Diklorasetik	$HC_2HCl_2O_2$	$5,5 \times 10^{-2}$	Pirofosforik	$H_4P_2O_7$	$3,0 \times 10^{-2}$
Florasetik	$HC_2H_2FO_2$	$2,6 \times 10^{-3}$		$H_3P_2O_7^-$	$4,4 \times 10^{-3}$
Formik	$HCHO_2$	$1,8 \times 10^{-4}$		$H_2P_2O_7^{2-}$	$2,5 \times 10^{-7}$
Hidrazoik	HN_3	$1,9 \times 10^{-5}$		$HP_2O_7^{3-}$	$5,6 \times 10^{-10}$
Hidrosiyanik	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$	Selenik	H_2SeO_4	kuvvetli asit
Hidroflorik	HF	$6,6 \times 10^{-4}$		$HSeO_4^-$	$2,2 \times 10^{-2}$
Hidrojen peroksit	H_2O_2	$2,2 \times 10^{-12}$	Selenöz	H_2SeO_3	$2,3 \times 10^{-3}$
Hidroselenik	H_2Se	$1,3 \times 10^{-4}$		$HSeO_3^-$	$5,4 \times 10^{-9}$
	HSe^-	1×10^{-11}	Süksinik	$H_2C_4H_4O_4$	$6,2 \times 10^{-5}$
Hidrosülfürik	H_2S	$1,0 \times 10^{-7}$		$HC_4H_4O_4^-$	$2,3 \times 10^{-6}$
	HS^-	1×10^{-19}	Sülfürik	H_2SO_4	kuvvetli asit
Hidrotellürik	H_2Te	$2,3 \times 10^{-3}$		HSO_4^-	$1,1 \times 10^{-2}$
	HTe^-	$1,6 \times 10^{-11}$	Sülfüröz	H_2SO_3	$1,3 \times 10^{-2}$
Hipobromöz	$HOBr$	$2,5 \times 10^{-9}$		HSO_3^-	$6,2 \times 10^{-8}$
Hipokloröz	$HOCl$	$2,9 \times 10^{-8}$	Tiyofenol	HSC_6H_5	$3,2 \times 10^{-7}$
Hipoiyodöz	HOI	$2,3 \times 10^{-11}$	Triklorasetik	$HC_2Cl_3O_2$	$3,0 \times 10^{-1}$

B. Zayıf Bazların 25°C de İyonlaşma Sabitleri

Bazın Adı	Formülü	K_b	Bazın Adı	Formülü	K_b
Amonyak	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	İzokinolin	C_9H_7N	$2,5 \times 10^{-9}$
Anilin	$C_6H_5NH_2$	$7,4 \times 10^{-10}$	Metiamin	CH_3NH_2	$4,2 \times 10^{-4}$
Codein	$C_{18}H_{21}O_3N$	$8,9 \times 10^{-7}$	Morfin	$C_{17}H_{19}O_3N$	$7,4 \times 10^{-7}$
Dietilamin	$(C_2H_5)_2NH$	$6,9 \times 10^{-4}$	Piperdin	$C_5H_{11}N$	$1,3 \times 10^{-3}$
Dimetilamin	$(CH_3)_2NH$	$5,9 \times 10^{-4}$	Piridin	C_5H_5N	$1,5 \times 10^{-9}$
Etilamin	$C_2H_5NH_2$	$4,3 \times 10^{-4}$	Kinolin	C_9H_7N	$6,3 \times 10^{-10}$
Hidrazin	NH_2NH_2	$8,5 \times 10^{-7}$	Trietanolamin	$C_6H_{15}O_3N$	$5,8 \times 10^{-7}$
	$NH_2NH_3^+$	$8,9 \times 10^{-16}$	Trietilamin	$(C_2H_5)_3N$	$5,2 \times 10^{-4}$
Hidroksilamin	NH_2OH	$9,1 \times 10^{-9}$	Trimetilamin	$(CH_3)_3N$	$6,3 \times 10^{-5}$

(devam ediyor)

C. Çözünürlük Çarpımları[a]

Katının adı	Formülü	$K_{çç}$	Katının adı	Formülü	$K_{çç}$
Aluminyum hidroksit	$Al(OH)_3$	$1,3 \times 10^{-33}$	Kalsiyum karbonat	$CaCO_3$	$2,8 \times 10^{-9}$
Aluminyum fosfat	$AlPO_4$	$6,3 \times 10^{-19}$	Kalsiyum kromat	$CaCrO_4$	$7,1 \times 10^{-4}$
Bakır(I) klorür	$CuCl$	$1,2 \times 10^{-6}$	Kalsiyum florür	CaF_2	$5,3 \times 10^{-9}$
Bakır(I) siyanür	$CuCN$	$3,2 \times 10^{-20}$	Kalsiyum hidroksit	$Ca(OH)_2$	$5,5 \times 10^{-6}$
Bakır(I) iyodür	CuI	$1,1 \times 10^{-12}$	Kalsiyum hidrojen fosfat	$CaHPO_4$	1×10^{-7}
Bakır(II) arsenat	$Cu_3(AsO_4)_2$	$7,6 \times 10^{-36}$			
Bakır(II) karbonat	$CuCO_3$	$1,4 \times 10^{-10}$	Kalsiyum fosfat	$Ca_3(PO_4)_2$	$2,0 \times 10^{-29}$
Bakır(II) kromat	$CuCrO_4$	$3,6 \times 10^{-6}$	Kalsiyum okzalat	CaC_2O_4	4×10^{-9}
Bakır(II) ferrosiyanür	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	$1,3 \times 10^{-16}$	Kalsiyum sülfat	$CaSO_4$	$9,1 \times 10^{-6}$
Bakır(II) hidroksit	$Cu(OH)_2$	$2,2 \times 10^{-20}$	Kalsiyum sülfit	$CaSO_3$	$6,8 \times 10^{-8}$
Bakır(II) sülfür[b]	CuS	6×10^{-37}	Kobalt(II) karbonat	$CoCO_3$	$1,4 \times 10^{-13}$
Baryum karbonat	$BaCO_3$	$5,1 \times 10^{-9}$	Kobalt(II) hidroksit	$Co(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-15}$
Baryum kromat	$BaCrO_4$	$1,2 \times 10^{-10}$	Kobalt(III) hidroksit	$Co(OH)_3$	$1,6 \times 10^{-44}$
Baryum florür	BaF_2	$1,0 \times 10^{-6}$	Krom(II) hidroksit	$Cr(OH)_2$	2×10^{-16}
Baryum hidroksit	$Ba(OH)_2$	5×10^{-3}	Krom(III) hidroksit	$Cr(OH)_3$	$6,3 \times 10^{-31}$
Baryum sülfat	$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$	Kalay(II) hidroksit	$Sn(OH)_2$	$1,4 \times 10^{-28}$
Baryum sülfit	$BaSO_3$	8×10^{-7}	Kalay(II) sülfür[b]	SnS	1×10^{-26}
Baryum tiyosulfat	BaS_2O_3	$1,6 \times 10^{-5}$	Kurşun(II) arsenat	$Pb_3(AsO_4)_2$	$4,0 \times 10^{-36}$
Bizmutil klorür	$BiOCl$	$1,8 \times 10^{-31}$	Kurşun(II) azotür	$Pb(N_3)_2$	$2,5 \times 10^{-9}$
Bizmutil hidroksit	$BiOOH$	4×10^{-10}	Kurşun(II) bromür	$PbBr_2$	4×10^{-5}
Cıva(I) bromür	Hg_2Br_2	$5,6 \times 10^{-23}$	Kurşun(II) karbonat	$PbCO_3$	$7,4 \times 10^{-14}$
Cıva(I) klorür	Hg_2Cl_2	$1,3 \times 10^{-18}$	Kurşun(II)klorür	$PbCl_2$	$1,6 \times 10^{-5}$
Cıva(I) iyodür	Hg_2I_2	$4,5 \times 10^{-29}$	Kurşun(II) kromat	$PbCrO_4$	$2,8 \times 10^{-13}$
Cıva(II) sülfür[b]	HgS	2×10^{-53}	Kurşun(II) florür	PbF_2	$2,7 \times 10^{-8}$
Çinko karbonat	$ZnCO_3$	$1,4 \times 10^{-11}$	Kurşun(II) hidroksit	$Pb(OH)_2$	$1,2 \times 10^{-15}$
Çinko hidroksit	$Zn(OH)_2$	$1,2 \times 10^{-17}$	Kurşun(II) iyodür	PbI_2	$7,1 \times 10^{-9}$
Çinko okzalat	ZnC_2O_4	$2,7 \times 10^{-8}$	Kurşun(II) sülfat	$PbSO_4$	$1,6 \times 10^{-8}$
Çinko fosfat	$Zn_3(PO_4)_2$	$9,0 \times 10^{-33}$	Kurun(II) sülfür[b]	PbS	3×10^{-28}
Çinko sülfür[b]	ZnS	2×10^{-25}	Lityum karbonat	Li_2CO_3	$2,5 \times 10^{-2}$
Demir(II) karbonat	$FeCO_3$	$3,2 \times 10^{-11}$	Lityum florür	LiF	$3,8 \times 10^{-3}$
Demir(II) hidroksit	$Fe(OH)_2$	8×10^{-16}	Lityum fosfat	Li_3PO_4	$3,2 \times 10^{-9}$
Demir(II) sülfür	FeS	6×10^{-19}	Mağnezyum amonyum fosfat	$MgNH_4PO_4$	$2,5 \times 10^{-13}$
Demir(III) arsenat	$FeAsO_4$	$5,7 \times 10^{-21}$			
Demir(III) ferrosiyanür	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$3,3 \times 10^{-41}$	Mağnezyum karbonat	$MgCO_3$	$3,5 \times 10^{-8}$
Demir(III) hidroksit	$Fe(OH)_3$	4×10^{-38}	Mağnezyum florür	MgF_2	$3,7 \times 10^{-8}$
Demir(III) fosfat	$FePO_4$	$1,3 \times 10^{-22}$	Mağnezyum hidroksit	$Mg(OH)_2$	$1,8 \times 10^{-11}$
Gümüş arsenat	Ag_3AsO_4	$1,0 \times 10^{-22}$	Mağnezyum fosfat	$Mg_3(PO_4)_2$	1×10^{-25}
Gümüş azotür	AgN_3	$2,8 \times 10^{-9}$	Mangan(II) hidroksit	$Mn(OH)_2$	$1,9 \times 10^{-13}$
Gümüş bromür	$AgBr$	5×10^{-13}	Mangan(II) karbonat	$MnCO_3$	$1,8 \times 10^{-11}$
Gümüş karbonat	Ag_2CO_3	$8,5 \times 10^{-12}$	Mangan(II) sülfür	MnS	3×10^{-14}
Gümüş klorür	$AgCl$	$1,8 \times 10^{-10}$	Nikel(II) karbonat	$NiCO_3$	$6,6 \times 10^{-9}$
Gümüş kromat	Ag_2CrO_4	$2,4 \times 10^{-12}$	Nikel(II) hidroksit	$Ni(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-15}$
Gümüş siyanür	$AgCN$	$1,2 \times 10^{-16}$	Skandiyum florür	ScF_3	$4,2 \times 10^{-18}$
Gümüş iyodat	$AgIO_3$	$3,0 \times 10^{-8}$	Skandiyum hidroksit	$Sc(OH)_3$	$8,0 \times 10^{-31}$
Gümüş iyodür	AgI	$8,5 \times 10^{-17}$	Stronsiyum florür	SrF_2	$2,5 \times 10^{-9}$
Gümüş nitrit	$AgNO_2$	$6,0 \times 10^{-4}$	Stronsiyum karbonat	$SrCO_3$	$1,1 \times 10^{-10}$
Gümüş sulfat	Ag_2SO_4	$1,4 \times 10^{-5}$	Stronsiyum kromat	$SrCrO_4$	$2,2 \times 10^{-5}$
Gümüş sülfür[b]	Ag_2S	6×10^{-51}	Stronsiyum sülfat	$SrSO_4$	$3,2 \times 10^{-7}$
Gümüş sülfit	Ag_2SO_3	$1,5 \times 10^{-14}$	Talyum(I) bromür	$TlBr$	$3,4 \times 10^{-6}$
Gümüş tiyosiyanat	$AgSCN$	$1,0 \times 10^{-12}$	Talyum(I) klorür	$TlCl$	$1,7 \times 10^{-4}$
Kadmiyum karbonat	$CdCO_3$	$5,2 \times 10^{-12}$	Talyum(I) iyodür	TlI	$6,5 \times 10^{-8}$
Kadmiyum hidroksit	$Cd(OH)_2$	$2,5 \times 10^{-14}$	Talyum(III) hidrorksit	$Tl(OH)_3$	$6,3 \times 10^{-46}$
Kadmiyum sülfür[b]	CdS	8×10^{-28}			

D. Kompleks İyonların Oluşum Sabitleri[c,d]

Formül	K_{ol}	Formül	K_{ol}	Formül	K_{ol}
$[Ag(CN)_2]^-$	$5{,}6 \times 10^{18}$	$[Co(ox)_3]^{3-}$	10^{20}	$[HgI_4]^{2-}$	$6{,}8 \times 10^{29}$
$[Ag(EDTA)]^{3-}$	$2{,}1 \times 10^{7}$	$[Cr(EDTA)]^-$	10^{23}	$[Hg(ox)_2]^{2-}$	$9{,}5 \times 10^{6}$
$[Ag(en)_2]^+$	$5{,}0 \times 10^{7}$	$[Cr(OH)_4]^-$	8×10^{29}	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	2×10^{31}
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$1{,}6 \times 10^{7}$	$[CuCl_3]^{2-}$	5×10^{5}	$[Ni(EDTA)]^{2-}$	$3{,}6 \times 10^{18}$
$[Ag(SCN)_4]^{3-}$	$1{,}2 \times 10^{10}$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$2{,}0 \times 10^{30}$	$[Ni(en)_3]^{2+}$	$2{,}1 \times 10^{18}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1{,}7 \times 10^{13}$	$[Cu(EDTA)]^{2-}$	5×10^{18}	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$5{,}5 \times 10^{8}$
$[Al(EDTA)]^-$	$1{,}3 \times 10^{16}$	$[Cu(en)_2]^{2+}$	1×10^{20}	$[Ni(ox)_3]^{4-}$	3×10^{8}
$[Al(OH)_4]^-$	$1{,}1 \times 10^{33}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}1 \times 10^{13}$	$[PbCl_3]^-$	$2{,}4 \times 10^{1}$
$[Al(ox)_3]^{3-}$	2×10^{16}	$[Cu(ox)_2]^{2-}$	3×10^{8}	$[Pb(EDTA)]^{2-}$	2×10^{18}
$[CdCl_4]^{2-}$	$6{,}3 \times 10^{2}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	10^{37}	$[PbI_4]^{2-}$	$3{,}0 \times 10^{4}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$6{,}0 \times 10^{18}$	$[Fe(EDTA)]^{2-}$	$2{,}1 \times 10^{14}$	$[Pb(OH)_3]^-$	$3{,}8 \times 10^{14}$
$[Cd(en)_3]^{2+}$	$1{,}2 \times 10^{12}$	$[Fe(en)_3]^{2+}$	$5{,}0 \times 10^{9}$	$[Pb(ox)_2]^{2-}$	$3{,}5 \times 10^{6}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}3 \times 10^{7}$	$[Fe(ox)_3]^{4-}$	$1{,}7 \times 10^{5}$	$[Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$	$2{,}2 \times 10^{6}$
$[Co(EDTA)]^{2-}$	$2{,}0 \times 10^{16}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	10^{42}	$[PtCl_4]^{2-}$	1×10^{16}
$[Co(en)_3]^{2+}$	$8{,}7 \times 10^{13}$	$[Fe(EDTA)]^-$	$1{,}7 \times 10^{24}$	$[Pt(NH_3)_6]^{2+}$	2×10^{35}
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}3 \times 10^{5}$	$[Fe(ox)_3]^{3-}$	2×10^{20}	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	1×10^{18}
$[Co(ox)_3]^{4-}$	5×10^{9}	$[Fe(SCN)]^{2+}$	$8{,}9 \times 10^{2}$	$[Zn(EDTA)]^{2-}$	3×10^{16}
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	$1{,}0 \times 10^{3}$	$[HgCl_4]^{2-}$	$1{,}2 \times 10^{15}$	$[Zn(en)_3]^{2+}$	$1{,}3 \times 10^{14}$
$[Co(EDTA)]^-$	10^{36}	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	3×10^{41}	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$4{,}1 \times 10^{8}$
$[Co(en)_3]^{3+}$	$4{,}9 \times 10^{48}$	$[Hg(EDTA)]^{2-}$	$6{,}3 \times 10^{21}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$4{,}6 \times 10^{17}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$4{,}5 \times 10^{33}$	$[Hg(en)_2]^{2+}$	2×10^{23}	$[Zn(ox)_3]^{4-}$	$1{,}4 \times 10^{8}$

[a] Veriler yaklaşık oda sıcaklığında, 18-25°C de alınmıştır.

[b] $MS(k) + H_2O \rightleftharpoons M^{2+}(suda) + HS^-(suda) + OH^-(suda)$ tipi dengeye ilişkindir.

[c] Bu çizelgede verilen ligantlardan: Cl^-, CN^-, I^-, NH_3, OH^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$ tek dişli; etilendiamin (en) ve okzalat, $ox(C_2O_4^{2-})$ iki dişli; etilendiamintetraasetat iyonu, $EDTA^{4-}$ dört dişlidir.

[d] K_{ol} değerleri toplanan (kümülatif) oluşum sabitleridir (bakınız s. 1094).

ÇİZELGE D.4 Standart Elektrot (İndirgenme) Potansiyelleri 25°C

İndirgenme yarı-tepkimesi	$E°$, V
$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(suda)$	+2,866
$OF_2(g) + 2\,H^+(suda) + 4\,e^- \longrightarrow H_2O(s) + 2\,F^-(suda)$	+2,1
$O_3(g) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(s)$	+2,075
$S_2O_8^{2-}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(suda)$	+2,01
$Ag^{2+}(suda) + e^- \longrightarrow Ag^+(suda)$	+1,98
$H_2O_2(suda) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(s)$	+1,763
$MnO_4^-(suda) + 4\,H^+(suda) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(k) + 2\,H_2O(s)$	+1,70
$PbO_2(k) + SO_4^{2-}(suda) + 4\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(k) + 2\,H_2O(s)$	+1,69
$Au^{3+}(suda) + 3\,e^- \longrightarrow Au(k)$	+1,52
$MnO_4^-(suda) + 8\,H^+(suda) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(suda) + 4\,H_2O(s)$	+1,51
$2\,BrO_3^-(suda) + 12\,H^+(suda) + 10\,e^- \longrightarrow Br_2(s) + 6\,H_2O(s)$	+1,478
$PbO_2(k) + 4\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}(suda) + 2\,H_2O(s)$	+1,455
$ClO_3^-(suda) + 6\,H^+(suda) + 6\,e^- \longrightarrow Cl^-(suda) + 3\,H_2O(s)$	+1,450
$Au^{3+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Au^+(suda)$	+1,36
$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(suda)$	+1,358
$Cr_2O_7^{2-}(suda) + 14\,H^+(suda) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(suda) + 7\,H_2O(s)$	+1,33
$MnO_2(k) + 4\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(suda) + 2\,H_2O(s)$	+1,23
$O_2(g) + 4\,H^+(suda) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(s)$	+1,229

(devam ediyor)

İndirgenme Yarı Tepkimesi	$E°$, V
$2\,IO_3^-(suda) + 12\,H^+(suda) + 10\,e^- \longrightarrow I_2(k) + 6\,H_2O(s)$	+1,20
$ClO_4^-(suda) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow ClO_3^-(suda) + H_2O(s)$	+1,189
$ClO_3^-(suda) + 2\,H^+(suda) + e^- \longrightarrow ClO_2(g) + H_2O(s)$	+1,175
$NO_2(g) + H^+(suda) + e^- \longrightarrow HNO_2(suda)$	+1,07
$Br_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(suda)$	+1,065
$NO_2(g) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow NO(g) + H_2O(s)$	+1,03
$[AuCl_4]^-(suda) + 3\,e^- \longrightarrow Au(k) + 4\,Cl^-(suda)$	+1,002
$VO_2^+(suda) + 2\,H^+(suda) + e^- \longrightarrow VO^{2+}(suda) + H_2O(s)$	+1,000
$NO_3^-(suda) + 4\,H^+(suda) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(s)$	+0,956
$Cu^{2+}(suda) + I^-(suda) + e^- \longrightarrow CuI(k)$	+0,86
$Hg^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Hg(s)$	+0,854
$Ag^+(suda) + e^- \longrightarrow Ag(k)$	+0,800
$Fe^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(suda)$	+0,771
$O_2(g) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(suda)$	+0,695
$2\,HgCl_2(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Hg_2Cl_2(k) + 2\,Cl^-(suda)$	+0,63
$MnO_4^-(suda) + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}(suda)$	+0,56
$I_2(k) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(suda)$	+0,535
$Cu^+(suda) + e^- \longrightarrow Cu(k)$	+0,520
$H_2SO_3(suda) + 4\,H^+(suda) + 4\,e^- \longrightarrow S(k) + 3\,H_2O(s)$	+0,449
$C_2N_2(g) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,HCN(suda)$	+0,37
$[Fe(CN)_6]^{3-}(suda) + e^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(suda)$	+0,361
$VO^{2+}(suda) + 2\,H^+(suda) + e^- \longrightarrow V^{3+}(suda) + H_2O(s)$	+0,337
$Cu^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(k)$	+0,340
$PbO_2(k) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow PbO(k) + H_2O(s)$	+0,28
$Hg_2Cl_2(k) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(s) + 2\,Cl^-(suda)$	+0,2676
$HAsO_2(suda) + 3\,H^+(suda) + 3\,e^- \longrightarrow As(k) + 2\,H_2O(s)$	+0,240
$AgCl(k) + e^- \longrightarrow Ag(k) + Cl^-(suda)$	+0,2223
$SO_4^{2-}(suda) + 4\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(s) + SO_2(g)$	+0,17
$Cu^{2+}(suda) + e^- \longrightarrow Cu^+(suda)$	+0,159
$Sn^{4+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+}(suda)$	+0,154
$S(k) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0,144
$AgBr(k) + e^- \longrightarrow Ag(k) + Br^-(suda)$	+0,071
$2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(k)$	−0,125
$Sn^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(k)$	−0,137
$AgI(k) + e^- \longrightarrow Ag(k) + I^-(suda)$	−0,152
$V^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow V^{2+}(suda)$	−0,255
$Ni^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(k)$	−0,257
$H_3PO_4(suda) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow H_3PO_3(suda) + H_2O(s)$	−0,276
$Co^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Co(k)$	−0,277
$In^{3+}(suda) + 3\,e^- \longrightarrow In(k)$	−0,338
$PbSO_4(k) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(k) + SO_4^{2-}(suda)$	−0,356
$Cd^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Cd(k)$	−0,403
$Cr^{3+}(suda) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(suda)$	−0,424
$Fe^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(k)$	−0,440
$2\,CO_2(g) + 2\,H^+(suda) + 2\,e^- \longrightarrow H_2C_2O_4(suda)$	−0,49
$Zn^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(k)$	−0,763

İndirgenme Yarı Tepkimesi	$E°$, V
$Cr^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Cr(k)$	−0,90
$Mn^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Mn(k)$	−1,18
$Ti^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Ti(k)$	−1,63
$U^{3+}(suda) + 3\,e^- \longrightarrow U(k)$	−1,66
$Al^{3+}(suda) + 3\,e^- \longrightarrow Al(k)$	−1,676
$Mg^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(k)$	−2,356
$La^{3+}(suda) + 3\,e^- \longrightarrow La(k)$	−2,38
$Na^{+}(suda) + e^- \longrightarrow Na(k)$	−2,713
$Ca^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Ca(k)$	−2,84
$Sr^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Sr(k)$	−2,89
$Ba^{2+}(suda) + 2\,e^- \longrightarrow Ba(k)$	−2,92
$Cs^{+}(suda) + e^- \longrightarrow Cs(k)$	−2,923
$K^{+}(suda) + e^- \longrightarrow K(k)$	−2,924
$Rb^{+}(suda) + e^- \longrightarrow Rb(k)$	−2,924
$Li^{+}(suda) + e^- \longrightarrow Li(k)$	−3,040
Bazik Çözeltiler	
$O_3(g) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + 2\,OH^-(suda)$	+1,246
$ClO^-(suda) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow Cl^-(suda) + 2\,OH^-(suda)$	+0,890
$H_2O_2(suda) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,OH^-(suda)$	+0,88
$BrO^-(suda) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow Br^-(suda) + 2\,OH^-(suda)$	+0,766
$ClO_3^-(suda) + 3\,H_2O(s) + 6\,e^- \longrightarrow Cl^-(suda) + 6\,OH^-(suda)$	+0,622
$2\,AgO(k) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow Ag_2O(k) + 2\,OH^-(suda)$	+0,604
$MnO_4^-(suda) + 2\,H_2O(s) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(k) + 4\,OH^-(suda)$	+0,60
$BrO_3^-(suda) + 3\,H_2O(s) + 6\,e^- \longrightarrow Br^-(suda) + 6\,OH^-(suda)$	+0,584
$2\,BrO^-(suda) + 2\,H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow Br_2(s) + 4\,OH^-(suda)$	+0,455
$2\,IO^-(suda) + 2\,H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow I_2(k) + 4\,OH^-(suda)$	+0,42
$O_2(g) + 2\,H_2O(s) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(suda)$	+0,401
$Ag_2O(k) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag(k) + 2\,OH^-(suda)$	+0,342
$Co(OH)_3(k) + e^- \longrightarrow Co(OH)_2(k) + OH^-(suda)$	+0,17
$2\,MnO_2(k) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow Mn_2O_3(k) + 2\,OH^-(suda)$	+0,118
$NO_3^-(suda) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow NO_2^-(suda) + 2\,OH^-(suda)$	+0,01
$CrO_4^{2-}(suda) + 4\,H_2O(s) + 3\,e^- \longrightarrow Cr(OH)_3(k) + 5\,OH^-(suda)$	−0,11
$S(k) + 2\,e^- \longrightarrow S^{2-}(suda)$	−0,48
$HPbO_2^-(suda) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(k) + 3\,OH^-(suda)$	−0,54
$HCHO(suda) + 2\,H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow CH_3OH(suda) + 2\,OH^-(suda)$	−0,59
$SO_3^{2-}(suda) + 3\,H_2O(s) + 4\,e^- \longrightarrow S(k) + 6\,OH^-(suda)$	−0,66
$AsO_4^{3-}(suda) + 2\,H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow AsO_2^-(suda) + 4\,OH^-(suda)$	−0,67
$AsO_2^-(suda) + 2\,H_2O(s) + 3\,e^- \longrightarrow As(k) + 4\,OH^-(suda)$	−0,68
$Cd(OH)_2(k) + 2\,e^- \longrightarrow Cd(k) + 2\,OH^-(suda)$	−0,824
$2\,H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(suda)$	−0,828
$OCN^-(suda) + H_2O(s) + 2\,e^- \longrightarrow CN^-(suda) + 2\,OH^-(suda)$	−0,97
$As(k) + 3\,H_2O(s) + 3\,e^- \longrightarrow AsH_3(g) + 3\,OH^-(suda)$	−1,21
$Zn(OH)_2(k) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(k) + 2\,OH^-(suda)$	−1,246
$Sb(k) + 3\,H_2O(s) + 3\,e^- \longrightarrow SbH_3(g) + 3\,OH^-(suda)$	−1,338
$Al(OH)_4^-(suda) + 3\,e^- \longrightarrow Al(k) + 4\,OH^-(suda)$	−2,310
$Mg(OH)_2(k) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(k) + 2\,OH^-(suda)$	−2,687

ÇİZELGE D.5 İzotopların Kütleleri ve Bollukları*

Z	İsim	Simge	Atom kütlesi, u	% Bolluk
1	Hidrojen	^{1}H	1,007825	99,9885
	Döteryum	^{2}H	2,014102	0,0115
	Trityum	^{3}H	3,016049	—
2	Helyum	^{3}He	3,016029	0,000137
		^{4}He	4,002603	99,999863
3	Lityum	^{6}Li	6,015122	7,59
		^{7}Li	7,016004	92,41
4	Berilyum	^{9}Be	9,012182	100
5	Bor	^{10}B	10,012937	19,9
		^{11}B	11,009305	80,1
6	Karbon	^{12}C	12,000000	98,93
		^{13}C	13,003355	1,07
		^{14}C	14,003242	—
7	Azot	^{14}N	14,003074	99,632
		^{15}N	15,000109	0,368
8	Oksijen	^{16}O	15,994915	99,757
		^{17}O	16,999132	0,038
		^{18}O	17,999160	0,205
9	Flor	^{19}F	18,998403	100
10	Neon	^{20}Ne	19,992440	90,48
		^{21}Ne	20,993847	0,27
		^{22}Ne	21,991386	9,25
11	Sodyum	^{23}Na	22,989770	100
12	Magnezyum	^{24}Mg	23,985042	78,99
		^{25}Mg	24,985837	10,00
		^{26}Mg	25,982593	11,01
13	Aluminyum	^{27}Al	26,981538	100
14	Silisyum	^{28}Si	27,976927	92,2297
		^{29}Si	28,976495	4,6832
		^{30}Si	29,973770	3,0872
15	Fosfor	^{31}P	30,973762	100
16	Kükürt	^{32}S	31,972071	94,93
		^{33}S	32,971458	0,76
		^{34}S	33,967867	4,29
		^{36}S	35,967081	0,02
17	Klor	^{35}Cl	34,968853	75,78
		^{37}Cl	36,965903	24,22
18	Argon	^{36}Ar	35,967546	0,3365
		^{38}Ar	37,962732	0,0632
		^{40}Ar	39,962383	99,6003
19	Potasyum	^{39}K	38,963707	93,2581
		^{40}K	39,963999	0,0117
		^{41}K	40,961826	6,7302
20	Kalsiyum	^{40}Ca	39,962591	96,941
		^{42}Ca	41,958618	0,647
		^{43}Ca	42,958767	0,135
		^{44}Ca	43,955481	2,086
		^{46}Ca	45,953693	0,004
		^{48}Ca	47,952534	0,187

*İzotopik kütle değerleri şu kaynaklardan elde edilmiştir: G.Audi ve A.H.Wapstra, ve M. Dedieu, *Nuclear Physics A*, volume 565, sayfa 1-65 (1993) ve G.Audi ve A.H.Wapstra, ve M. Dedieu, *Nuclear Physics A*,volume 595, sayfa 409-480 (1995). Yüzde doğal bolluk değerleri şu kaynaktan elde edilmiştir: K.J.R. Rosman ve P.D.P. Taylor, *Pure and Applied Chemistry*, volume 70, sayfa 217-235 (1998).

Z	İsim	Simge	Atom kütlesi, u	% Bolluk
21	Skandiyum	^{45}Sc	44,955910	100
22	Titanyum	^{46}Ti	45,952629	8,25
		^{47}Ti	46,951764	7,44
		^{48}Ti	47,947947	73,72
		^{49}Ti	48,947871	5,41
		^{50}Ti	49,944792	5,18
23	Vanadyum	^{50}V	49,947163	0,250
		^{51}V	50,943964	99,750
24	Krom	^{50}Cr	49,946050	4,345
		^{52}Cr	51,940512	83,789
		^{53}Cr	52,940654	9,501
		^{54}Cr	53,938885	2,365
25	Mangan	^{55}Mn	54,938050	100
26	Demir	^{54}Fe	53,939615	5,845
		^{56}Fe	55,934942	91,754
		^{57}Fe	56,935399	2,119
		^{58}Fe	57,933280	0,282
27	Kobalt	^{59}Co	58,933200	100
28	Nikel	^{58}Ni	57,935348	68,0769
		^{60}Ni	59,930791	26,2231
		^{61}Ni	60,931060	1,1399
		^{62}Ni	61,928349	3,6345
		^{64}Ni	63,927970	0,9256
29	Bakır	^{63}Cu	62,929601	69,17
		^{65}Cu	64,927794	30,83
30	Çinko	^{64}Zn	63,929147	48,63
		^{66}Zn	65,926037	27,90
		^{67}Zn	66,927131	4,10
		^{68}Zn	67,924848	18,75
		^{70}Zn	69,925325	0,62
31	Galyum	^{69}Ga	68,925581	60,108
		^{71}Ga	70,924705	39,892
32	Germanyum	^{70}Ge	69,924250	20,84
		^{72}Ge	71,922076	27,54
		^{73}Ge	72,923459	7,73
		^{74}Ge	73,921178	36,28
		^{76}Ge	75,921403	7,61
33	Arsenik	^{75}As	74,921596	100
34	Selen	^{74}Se	73,922477	0,89
		^{76}Se	75,919214	9,37
		^{77}Se	76,919915	7,63
		^{78}Se	77,917310	23,77
		^{80}Se	79,916522	49,61
		^{82}Se	81,916700	8,73
35	Brom	^{79}Br	78,918338	50,69
		^{81}Br	80,916291	49,31
36	Kripton	^{78}Kr	77,920386	0,35
		^{80}Kr	79,916378	2,28
		^{82}Kr	81,913485	11,58
		^{83}Kr	82,914136	11,49
		^{84}Kr	83,911507	57,00
		^{86}Kr	85,910610	17,30

(devam ediyor)

Z	İsim	Simge	Atom kütlesi, u	% Bolluk
37	Rubidyum	^{85}Rb	84,911789	72,17
		^{87}Rb	86,909183	27,83
38	Stronsiyum	^{84}Sr	83,913425	0,56
		^{86}Sr	85,909262	9,86
		^{87}Sr	86,908879	7,00
		^{88}Sr	87,905614	82,58
39	İtriyum	^{89}Y	88,905848	100
40	Zirkonyum	^{90}Zr	89,904704	51,45
		^{91}Zr	90,905645	11,22
		^{92}Zr	91,905040	17,15
		^{94}Zr	93,906316	17,38
		^{96}Zr	95,908276	2,80
41	Niyobium	^{93}Nb	92,906378	100
42	Molibden	^{92}Mo	91,906810	14,84
		^{94}Mo	93,905088	9,25
		^{95}Mo	94,905841	15,92
		^{96}Mo	95,904679	16,68
		^{97}Mo	96,906021	9,55
		^{98}Mo	97,905408	24,13
		^{100}Mo	99,907477	9,63
43	Teknetyum	^{98}Tc	97,907216	—
44	Rutenyum	^{96}Ru	95,907598	5,54
		^{98}Ru	97,905287	1,87
		^{99}Ru	98,905939	12,76
		^{100}Ru	99,904220	12,60
		^{101}Ru	100,905582	17,06
		^{102}Ru	101,904350	31,55
		^{104}Ru	103,905430	18,62
45	Rodyum	^{103}Rh	102,905504	100
46	Palladyum	^{102}Pd	101,905608	1,02
		^{104}Pd	103,904035	11,14
		^{105}Pd	104,905084	22,33
		^{106}Pd	105,903483	27,33
		^{108}Pd	107,903894	26,46
		^{110}Pd	109,905152	11,72
47	Gümüş	^{107}Ag	106,905093	51,839
		^{109}Ag	108,904756	48,161
48	Kadmiyum	^{106}Cd	105,906458	1,25
		^{108}Cd	107,904183	0,89
		^{110}Cd	109,903006	12,49
		^{111}Cd	110,904182	12,80
		^{112}Cd	111,902757	24,13
		^{113}Cd	112,904401	12,22
		^{114}Cd	113,903358	28,73
		^{116}Cd	115,904755	7,49
49	İndiyum	^{113}In	112,904061	4,29
		^{115}In	114,903878	95,71
50	Kalay	^{112}Sn	111,904821	0,97
		^{114}Sn	113,902782	0,66
		^{115}Sn	114,903346	0,34

(devam ediyor)

Z	İsim	Simge	Atom Kütlesi, u	% Bolluk
50	Kalay	^{116}Sn	115,901744	14,54
		^{117}Sn	116,902954	7,68
		^{118}Sn	117,901606	24,22
		^{119}Sn	118,903309	8,59
		^{120}Sn	119,902197	32,58
		^{122}Sn	121,903440	4,63
		^{124}Sn	123,905275	5,79
51	Antimon	^{121}Sb	120,903818	57,21
		^{123}Sb	122,904216	42,79
52	Tellür	^{120}Te	119,904020	0,09
		^{122}Te	121,903047	2,55
		^{123}Te	122,904273	0,89
		^{124}Te	123,902819	4,74
		^{125}Te	124,904425	7,07
		^{126}Te	125,903306	18,84
		^{128}Te	127,904461	31,74
		^{130}Te	129,906223	34,08
53	İyot	^{127}I	126,904468	100
54	Ksenon	^{124}Xe	123,905896	0,09
		^{126}Xe	125,904269	0,09
		^{128}Xe	127,903530	1,92
		^{129}Xe	128,904779	26,44
		^{130}Xe	129,903508	4,08
		^{131}Xe	130,905082	21,18
		^{132}Xe	131,904154	26,89
		^{134}Xe	133,905395	10,44
		^{136}Xe	135,907220	8,87
55	Sezyum	^{133}Cs	132,905447	100
56	Baryum	^{130}Ba	129,906310	0,106
		^{132}Ba	131,905056	0,101
		^{134}Ba	133,904503	2,417
		^{135}Ba	134,905683	6,592
		^{136}Ba	135,904570	7,854
		^{137}Ba	136,905821	11,232
		^{138}Ba	137,905241	71,698
57	Lantan	^{138}La	137,907107	0,090
		^{139}La	138,906348	99,910
58	Seryum	^{136}Ce	135,907144	0,185
		^{138}Ce	137,905986	0,251
		^{140}Ce	139,905434	88,450
		^{142}Ce	141,909240	11,114
59	Praseodinyum	^{141}Pr	140,907648	100
60	Neodimyum	^{142}Nd	141,907719	27,2
		^{143}Nd	142,909810	12,2
		^{144}Nd	143,910083	23,8
		^{145}Nd	144,912569	8,3
		^{146}Nd	145,913112	17,2
		^{148}Nd	147,916889	5,7
		^{150}Nd	149,920887	5,6
61	Prometiyum	^{145}Pm	144,912744	—

(devam ediyor)

Z	İsim	Simge	Atomun Kütlesi, u	% Bolluk
62	Samaryum	^{144}Sm	143 911995	3,07
		^{147}Sm	146,914893	14,99
		^{148}Sm	147,914818	11,24
		^{149}Sm	148,917180	13,82
		^{150}Sm	149,917271	7,38
		^{152}Sm	151,919728	26,75
		^{154}Sm	153,922205	22,75
63	Öropyum	^{151}Eu	150,919846	47,81
		^{153}Eu	152,921226	52,19
64	Gadolinyum	^{152}Gd	151,919788	0,20
		^{154}Gd	153,920862	2,18
		^{155}Gd	154,922619	14,80
		^{156}Gd	155,922120	20,47
		^{157}Gd	156,923957	15,65
		^{158}Gd	157,924101	24,84
		^{160}Gd	159,927051	21,86
65	Terbiyum	^{159}Tb	158,925343	100
66	Disprosyum	^{156}Dy	155,924278	0,06
		^{158}Dy	157,924405	0,10
		^{160}Dy	159,925194	2,34
		^{161}Dy	160,926930	18,91
		^{162}Dy	161,926795	25,51
		^{163}Dy	162,928728	24,90
		^{164}Dy	163,929171	28,18
67	Holmiyum	^{165}Ho	164,930319	100
68	Erbiyum	^{162}Er	161,928775	0,14
		^{164}Er	163,929197	1,61
		^{166}Er	165,930290	33,61
		^{167}Er	166,932045	22,93
		^{168}Er	167,932368	26,78
		^{170}Er	169,935460	14,93
69	Tulyum	^{169}Tm	168,934211	100
70	İterbiyum	^{168}Yb	167,933894	0,13
		^{170}Yb	169,934759	3,04
		^{171}Yb	170,936322	14,28
		^{172}Yb	171,936378	21,83
		^{173}Yb	172,938207	16,13
		^{174}Yb	173,938858	31,83
		^{176}Yb	175,942568	12,76
71	Lütesyum	^{175}Lu	174,940768	97,41
		^{176}Lu	175,942682	2,59
72	Hafniyum	^{174}Hf	173,940040	0,16
		^{176}Hf	175,941402	5,26
		^{177}Hf	176,943220	18,60
		^{178}Hf	177,943698	27,28
		^{179}Hf	178,945815	13,62
		^{180}Hf	179,946549	35,08
73	Tantal	^{180}Ta	179,947466	0,012
		^{181}Ta	180,947996	99,988

Z	İsim	Simge	Atomun kütlesi, u	% Bolluk
74	Tungsten	^{180}W	179,946706	0,12
		^{182}W	181,948206	26,50
		^{183}W	182,950224	14,31
		^{184}W	183,950933	30,64
		^{186}W	185,954362	28,43
75	Renyum	^{185}Re	184,952956	37,40
		^{187}Re	186,955751	62,60
76	Osmiyum	^{184}Os	183,952491	0,02
		^{186}Os	185,953838	1,59
		^{187}Os	186,955748	1,96
		^{188}Os	187,955836	13,24
		^{189}Os	188,958145	16,15
		^{190}Os	189,958445	26,26
		^{192}Os	191,961479	40,78
77	İridyum	^{191}Ir	190,960591	37,3
		^{193}Ir	192,962924	62,7
78	Platin	^{190}Pt	189,959930	0,014
		^{192}Pt	191,961035	0,782
		^{194}Pt	193,962664	32,967
		^{195}Pt	194,964774	33,832
		^{196}Pt	195,964935	25,242
		^{198}Pt	197,967876	7,163
79	Altın	^{197}Au	196,966552	100
80	Civa	^{196}Hg	195,965815	0,15
		^{198}Hg	197,966752	9,97
		^{199}Hg	198,968262	16,87
		^{200}Hg	199,968309	23,10
		^{201}Hg	200,970285	13,18
		^{202}Hg	201,970626	29,86
		^{204}Hg	203,973476	6,87
81	Talyum	^{203}Tl	202,972329	29,524
		^{205}Tl	204,974412	70,476
82	Kurşun	^{204}Pb	203,973029	1,4
		^{206}Pb	205,974449	24,1
		^{207}Pb	206,975881	22,1
		^{208}Pb	207,976636	52,4
83	Bizmut	^{209}Bi	208,980383	100
84	Polonyum	^{209}Po	208,982416	—
85	Astatin	^{210}At	209,987131	—
86	Radon	^{222}Rn	222,017570	—
87	Fransiyum	^{223}Fr	223,019731	—
88	Radyum	^{226}Ra	226,025403	—
89	Aktinyum	^{227}Ac	227,027747	—
90	Toryum	^{232}Th	232,038050	100
91	Protaktinyum	^{231}Pa	231,035879	100
92	Uranyum	^{234}U	234,040946	0,0055
		^{235}U	235,043923	0,7200
		^{238}U	238,050783	99,2745
93	Neptünyum	^{237}Np	237,048167	—
94	Plutonyum	^{244}Pu	244,064198	—
95	Amerikiyum	^{243}Am	243,061373	—

(devam ediyor)

Z	İsim	Simge	Atomun kütlesi, u	% Bolluk
96	Küriyum	^{247}Cm	247,070347	—
97	Berkelyum	^{247}Bk	247,070299	—
98	Kaliforniyum	^{251}Cf	251,079580	—
99	Einsteinyum	^{252}Es	252,082972	—
100	Fermiyum	^{257}Fm	257,095099	—
101	Mendelevyum	^{258}Md	258,098425	—
102	Nobelyum	^{259}No	259,101024	—
103	Lavrensiyum	^{262}Lr	262,109692	—
104	Rutherfordiyum	^{263}Rf	263,118313	—
105	Dubniyum	^{262}Db	262,011437	—
106	Seaborgiyum	^{266}Sg	266,012238	—
107	Bohriyum	^{264}Bh	264,012496	—
108	Hassiyum	^{269}Hs	269,001341	—
109	Meitneryum	^{268}Mt	268,001388	—
110	Ununnilyum	^{272}Uun	272,001463	—
111	Unununiyum	^{272}Uuu	272,001535	—
112	Ununbiyum	^{277}Uub	(277)	—
114	Ununkuadyum	^{289}Uuq	(289)	—
116	Ununheksiyum	^{289}Uuh	(289)	—
118	Ununoktiyum	^{293}Uuo	(293)	—

E

Ek

Kavram Haritaları

Bu kitabı okuyup sınıfta derslere katılarak kimya çalıştığınızda bir çok fikir ve kavramla karşılaşırsınız. Bu fikirleri ve kavramları birbirine bağlamak oldukça zor olabilir. Bu görevi gerçekleştirmenin en etkili yolu "kavram haritası" ile olur. Bu kavram haritası, birbiriyle ilgili bir dizi kavram ve fikirler arasındaki ilişkileri gösteren bir görsel haritadır. Bu harita zihnin belirli konuları nasıl algıladığını göstermek için somut bir yoldur. Bir kavram haritası oluşturarak neyi anlayıp neyi anlamadığınızı ifade edebilirsiniz. Bir kavram haritasında her kavram, bir kutu içindeki bir veya iki kelimeyle temsil edilmekte ve diğer kavram kutularına çizgi veya oklarla bağlanmaktadır. Çizgi veya ok, bitişik bir kelime ya da kısa ifade kavramları arasındaki ilişkiyi tanımlar. Her bir genel kavram kutusundan diğer bir çok kavram kutusuna ve bir çok kavram kutusundan her bir genel kavram kutusuna çizgiler vardır, böylece bir ağ veya "harita" oluşur.

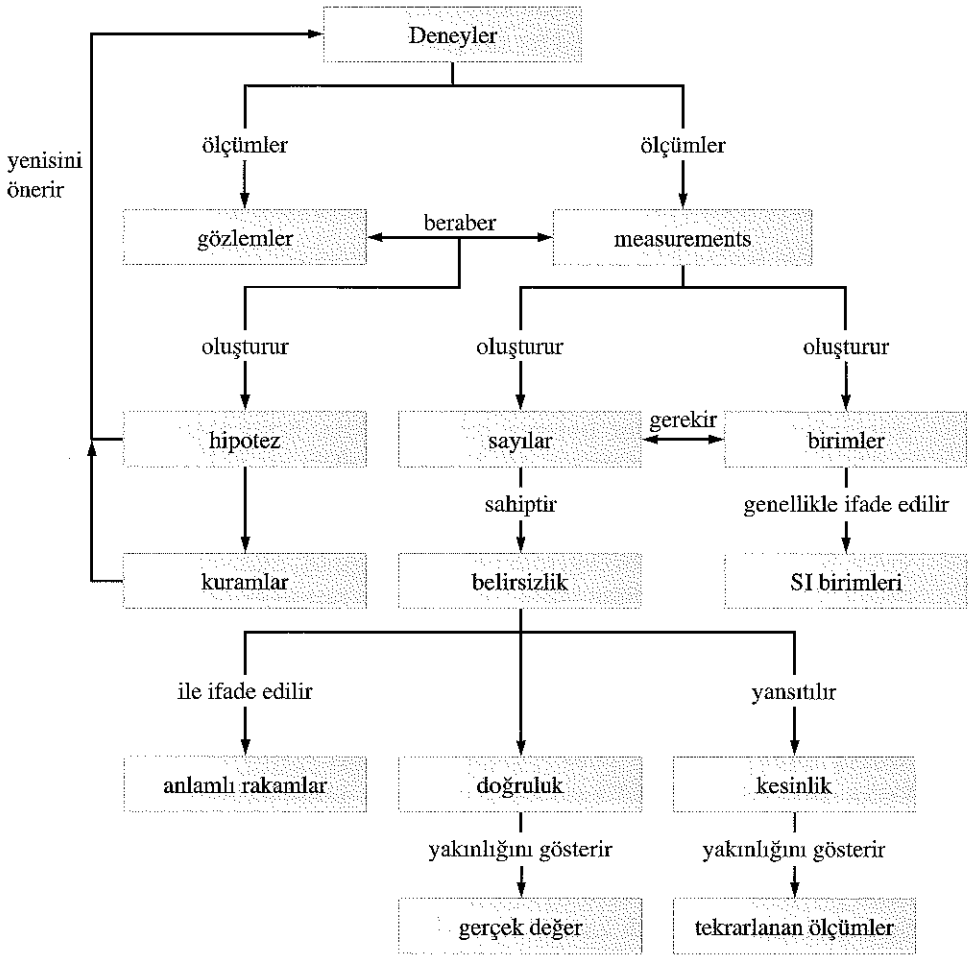
E-1 Bir Kavram Haritası Nasıl Hazırlanır

1. Bir kavram haritası oluşturmak için okuduklarınıza ve derste öğrendiklerinize dayanan bir konu başlığıyla ilgili olayların, terimlerin ve fikirlerin bir listesini hazırlayınız. Kendinize sınıf veya okuma ödevlerinin ne hakkında olduğunu sorarak başlayınız. Bu sorunun cevabı ilk önce (en genel) kavramları verecektir. Bu soru hakkında daha çok düşündükçe kavramlar listeniz büyüyecektir. Bölümlerin önemli noktalarını ve bunun yanısıra anahtar kelimeleri vurgulayan bölüm özetlerini inceleyebilirsiniz.
2. En genel ve en özelden başlayarak kavramları kendi listenizde inceleyiniz. Bu kavramların bir kaçının benzer yaygınlık düzeyinde olabileceğini unutmayınız. Diğer türlü, ilgili iki kavramın göreceli önemini belirlemek zor olabilir; bu ikilemin üstesinden gelmek için aşağıdaki soruyu sormayı deneyiniz: Hangi kavramlar diğerine başvurmadan anlaşılabilir? Cevap büyük ihtimalle daha genel bir kavramdır .
3. Kategorilere karar verdikten sonra en genel kavramı sayfanın üst kısmında merkeze koyunuz ve çevresine bir kutu çiziniz.
4. Daha sonra gelen genel kavram dizisini, en genel kavramın altında olacak şekilde düzenleyiniz. Bu kavramların çevresine kutular çiziniz ve en genel kavrama oklarla bağlayınız. Çizgilerin ok başı okunması gereken yöne yönlenmiş olmalıdır.
5. Sonraki adım bağlantılı kavramların doğru ilişkilendirildiği kısa ifadelerle veya tek bir kelimeyle nitelendirilmesidir. Eğer kavram 1 bağlantı ifadesi kavram 2 sırasına bağlarsanız, mantıklı bir ifade ortaya çıkmalıdır. Örneğin, ölçümler (kavram 1) kesinliği belli olmayan (bağlam ifadesi) sayıları (kavram 2) üretir. Bağlantı etiketlerinin hesaba katılması önemlidir. Uygun bağlantı ifadeleri, kavramlar arasındaki ilişkiyi anlamamızı sağlar .

6. Özel kavramları satırlara ekleyerek sayfanın aşağısına doğru ilerleyiniz. En özel kavramlar haritanızın altında olmalıdır.
7. Harita boyunca ilerlerken, aynı hat üzerinde görünen yakından ilgili kavramlar arasındaki çapraz bağlantıları araştırınız. Çift uçlu oklarla kesik çizgiler kullanarak çapraz hatları bağlayınız.
8. Son adım olarak harita değerlendirilir ve eğer daha mantıklı ve düzgün bir harita üretmek gerekli görülürse yeniden çizilir.

Haritayı oluşturduktan sonra bir kavramın sadece bir kez yazıldığını ve bütün bağlantıları işaretlediğinizi kontrol ediniz. Son olarak unutmayınız ki kavram haritası için bir tek *doğru* harita yoktur. Ancak bazı kavram haritaları, kavramların verilen bir seti arasındaki ilişkileri gösteren diğer haritalardan daha etkilidir.

Ekteki diyagram bilimsel yöntem ve ölçümlerin bir kavram haritasını gösterir. SI birimlerinin temel birimler ve türetilmiş birimlere bağlanabileceğine dikkat ediniz.



Ek

Sözlük

α-Amino asit: karboksil grubuna (–COOH) komşu olan karbona bir amin (NH_2) grubu bağlanan bir karboksilli asit.

Açık sistem: çevresi ile hem madde, hem de enerji alışverişi yapabilen sistem.

Açısal dalga fonksiyonu, $\gamma(\theta,\phi)$: Schrödinger dalga denklemi küresel polar koordinatlarda ifade edildiğinde θ ve ϕ açılarına bağlı olan dalga fonksiyonunun bir kısmı (Ayrıca bakınız **radyal dalga fonksiyonu**.)

Açil grubu: $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$. Eğer R=H ise **formil** grubu; R = CH_3 ise **asetil** ve R = C_6H_5 ise **benzoil**.

Adenozin difosfat (ADP) ve adenozin trifosfat (ATP): metabolizmada enerji aktarımını sağlayan bileşikler. ATP nin hidrolizi ADP, $[HPO_4]^{2-}$ iyonu ve enerji verir.

Adezyon kuvvetleri: farklı moleküller arasındaki kuvvetlerdir. Bir sıvının molekülleri ile içinde bulunduğu kabın yüzeyi arasındaki kuvvetler gibi.

Ağ örgülü kovalent katı: kovalent bağların kristal boyunca yayıldığı madde. Kovalent bağ hem molekül*içi* hem de moleküller*arası* kuvvet oluşturur.

Akış pili: malzemelerin (tepkenler, ürünler, elektrolitler) içinden sürekli geçtiği pil. Basitçe kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren pildir.

Akiral: ayna görüntüsü ile üst üste çakışabilen yapıya sahip molekül. (ayrıca bakınız **kiral**.)

Aktif merkez: heterojen bir katalizör ya da enzim yüzeyinde, katalizin meydana geldiği bölge.

Aktifleşmiş kompleks: enerjili moleküllerin çarpışmasıyla meydana gelen ve çıkış maddeleri ile ürün arasında bir geçiş durumunu oluşturan tanecikler. Oluşan aktifleşmiş kompleksler ya ürüne ya da geri çıkış maddesine ayrışır.

Aktinitler: atomlarında kısmen dolmuş 5f orbitalleri içeren elementler (Z = 90 – 103). Bütün aktinitler radyoaktiftir.

Aktivasyon (eşik) enerjisi: bir kimyasal tepkimede, moleküllerin çarpışarak biraraya gelebilmesi için gerekli minimum kinetik enerji.

Alaşım: iki ya da daha fazla metalin bir karışımı. Bazı alaşımlar katı çözelti, bazıları heterojen karışımlar ve bazıları da metallerarası bileşiklerdir.

Alçak-spin kompleksi: kuvvetli kristal alan yarılmasıyla merkez metal atomu veya iyonunun *d* altkabuğunda minimum eşleşmemiş elektron sayısının olduğu kompleks.

Alçı: $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, kalsiyum sülfat yarıhidratıdır, alçı taşının, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ısıtılmasıyla elde edilir, İnşaat endüstrisinde çok kullanılan bir malzemedir.

Aldehitler: genel formülleri $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ olan bileşikler.

Alfa (α) parçacığı: iki proton ve iki nötronun birleşmesiyle oluşan ve helyum iyonu ($^4He^{2+}$) ile aynı olan tanecik. Alfa parçacıkları bazı radyoaktif bozunma süreçlerinde yayınlanırlar.

Alifatik: karbon atomları düz veya dallanmış zincir şeklinde olan hidrokarbon bileşikleri.

Alisiklik: hidrokarbon moleküllerinde karbon iskeletleri halkalı olarak düzenlenmiştir (aromatik değil) ve alifatik hidrokarbonlara benzer.

Alkali metaller: periyotik çizelgede grup 1 elementlerine verilen ad.

Alkan: karbon atomları arasında tek bir kovalent bağ bulunan hidrokarbonlar. Açık zincirlerinin genel formülü C_nH_{2n+2} dir.

Alken: molekülünde bir ya da daha çok karbon-karbon çift bağı taşıyan hidrokarbonlar. Basit alkenlerin genel formülü C_nH_{2n} dir.

Alkil grubu: bir alkandan bir hidrojen çıkarılmasıyla oluşan grup. Örneğin CH_3- metil, CH_3CH_2- etil grubudur.

Alkin: moleküllerinde bir ya da daha fazla karbon-karbon üçlü bağı içeren hidrokarbonlar. Basit alkinlerin genel formülü C_nH_{2n-2} dir.

Alkoller: OH grubu taşıyan, ROH genel formülünde bileşikler.

Altkabuk: aynı tip orbitallerin tabakasıdır. Örneğin üç *2p* orbitali *2p* altkabuğunu oluşturur.

Amalgam: civa içeren alaşım. Bileşimine bağlı olarak, bazıları sıvı, bazıları katıdır.

Ametal: atomları elektron alarak negatif iyonlar (anyonlar) oluşturan elementler. Ametal atomları, elektron ortaklaşması ile elektron dağılımlarını değiştirebilirler. Bunlar çoğunlukla gaz, sıvı (brom) ve düşük erime noktalı katılardır. Isıyı ve elektriği iletmezler.

Amfiprotik: hem asit hem de baz olarak davranan maddeler.

Amfoterik: bazı oksit ve hidroksi bileşiklerinin hem asit, hem de baz gibi davaranabilme özelliğini ifade eden bir terim.

Amin: RNH_2 (birincil), R_2NH (ikincil) ya da R_3N (üçüncül) amin formülünde olan organik baz.

Amit: karboksilli asitin amonyum tuzundan türemiştir ve genel formülü $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$ dir.

Ana kuant tabakası: aynı başkuant sayısına (n) sahip orbitallerin tümü. Ör. 3*s*, 3*p*, 3*d* orbitalleri aynı ana kuant tabakasındadır (n = 3).

Anhidrit: terimin anlamı "susuz"dur. Asit anhidriti su ile tepkimeye girdiğinde asit, baz anhidriti ise baz oluşturur.

Anlamlı sayılar: deneysel olarak ölçülen bir değerin hassasiyetini belirten rakamlardır.

Anlık tepkime hızı: tepkimenin belli bir anındaki gerçek tepkime hızıdır. Derişim-zaman grafiğinin eğiminden elde edilir.

Anot: elektrokimyasal hücrede, yükseltgenme yarı tepkimesinin gerçekleştiği elektrot.

Anti konformasyon: metil gruplarının çapraz karşılıklı yönlerde olduğu konformasyon.

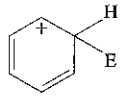
Anyon: negatif yüklü iyon. Elektrokimyasal hücrede anyon anoda doğru göçer.

Aprotik çözücü: molekülleri elektronegatif bir elemente bağlı hidrojen atomu içermeyen çözücü.

Araürün: çok basamaklı bir tepkimede basamaklardan birinde oluşan ve sonraki basamağın çıkış maddesi olan ürün.

Ardışık tepkimeler: ardarda oluşan iki ya da daha fazla tepkime. Bir tepkimenin ürünü diğer tepkimenin çıkış maddesi olur. Bu durum son ürüne kadar devam eder.

Arenyum iyonu: yapı formülü aşağıda verilen katyonik türlerdir.



Bir arenyum iyonu, bir elektrofil (E^+) benzen halkasının π sisteminden bir elektron çifti kabul ettiğinde oluşur.

Arıtma: metalden safsızlıkları uzaklaştırma.

Aromatik hidrokarbonlar: karbon atomu iskeleti benzendeki, C_6H_6, gibi altıgen halka şeklinde düzenlenmiş organik bileşikler.

Ard arda tepkimeler: iki ya da daha çok tepkimenin birbiri ardından oluşması. Bir önceki tepkimenin ürünü, bir sonrakinin çıkış maddesidir, ta ki tepkime sona erinceye kadar.

Asimetrik: dört farklı substituent grubun bağlı olduğu C atomunu ifade eder ve bu C atomunu içeren molekül kiraldir.

Asit iyonlaşma sabiti, K_a: zayıf bir asitin iyonlaşma denge sabiti.

Asit tuz: anyonu asit gibi davranan (proton veren) tuz. Örneğin, Na_2HSO_4 ve NaH_2PO_4.

Asit-Baz İndikatörü: bir çözeltinin pH değerini ölçmede ya da bir asit-baz titrasyonunda eşdeğerlik noktasının belirlenmesinde kullanılan madde. İyonlaşmamış asit yapısı ayrı bir renkte ve iyonlaşmış anyon hali farklı bir renktedir.

Asit: (1) uygun koşullarda hidrojen iyonu, H^+, verebilen hidrojenli bileşikler (Arrhenius kuramı); (2) proton verici (Lowry-Bronsted kuramı); (3) kovalent bağ yapmak için elektron çifti alabilen atom, iyon ya da molekül (Lewis kuramı).

Aşırı doymuş çözelti: doymuş bir çözeltiden daha fazla çözünen içeren çözelti. Belli sıcaklıkta doymuş çözelti daha fazla ısıtılarak (içinde daha fazla madde çözünür) aşırı doymuş hale getirilir. Soğutulduğu halde, içinde aşı kristali olmamasından dolayı kristallenme olmayan doygun çözelti.

Aşırı gerilim: elektrolizde, belli bir elektrot tepkimesini verecek olan kuramsal değerden daha fazla olan gerilim.

Atmosfer (atm): yerçekimi ivmesinin $g = 9{,}80665\ m/s^2$ olduğu bir yerde yoğunluğu $13{,}5951\ g/cm^3$ olan 760 mm cıva sütununun uyguladığı basınç bir atmosferdir.

Atom çizgi spektrumu: gaz halindeki uyarılmış atomların yaydığı ışının verdiği spektrum. Çizgi spektrumunda yalnızca tek dalga boylu ışın çizgileri (renkli olarak görülür) vardır.

Atom kütlesi (ağırlığı): bir elementin izotop kütlelerinin doğadaki bolluk oranına göre ortalaması. Atom kütlesi, karbon-12 nin kütlesi tam 12 alınarak bulunur.

Atom numarası (Z): bir atomun çekirdeğindeki proton sayısı. Aynı zamanda, nötral atomun çekirdek çevresindeki elektron sayısıdır.

Atom: maddenin temel taşı. Bilinen atom sayısı 114 dür. Bir element tek tip atom, bileşik birden fazla çeşit atom taşır.

Atomik kütle birimi (akb): tek bir atomun kütlesini belirtmekte kullanılır. 1 akb, karbon-12 kütlesinin 1/12 si dir.

ATP : (bakınız adenozin trifosfat.)

Aufbau yöntemi: elementlerin olası elektron dağılımlarını yazma yöntemi. Her bir element bir önceki elementten bir elektron fazla taşır.

Avogadro sayısı, N_A: $6{,}02214 \times 10^{23}$ sayısı. Bir mol taneciğin sayısı.

Avogadro yasası (hipotezi): bir gazın belli sıcaklık ve basınçtaki miktarı hacmi ile orantılıdır. Aynı sıcaklık ve basınçtaki gazların aynı hacimlerinde aynı sayıda molekül bulunur.

Ayrılan grup: bir nükleofilin saldırısıyla elektrofilik molekülden çıkarılan kısım.

Ayrılma tepkimesi: bir hidrokarbon zincirinin komşu iki konumundan, basit bir molekül (örneğin H_2O) oluşturmak üzere atomların ayrılarak bir çift bağ oluşturması tepkimesi.

Ayrımsal çöktürme: bir çözeltide bulunan ve her biri aynı madde ile çökelek verebilen iki ya da daha fazla iyonun, o çöktürücü ile ayrılması.

Ayrımsal kristallendirme (tekrar kristallendirme): bir bileşiği saflaştırma yöntemi. Doygun çözeltiden saf katı kristallenir, safsızlıklar çözeltide kalır.

Azeotrop: sabit bir kaynama noktası bulunan, sıvı ve buhar fazlarındaki bileşimi aynı olan çözelti. Azeotrop kaynama noktası, bazı durumlarda, çözelti bileşenlerinin kaynama noktasından daha düşük (minimum kaynama noktası), bazı durumlarda daha büyük (maksimum kaynama noktası) olur.

Bağ açısı: iki kovalent bağ arasındaki açı. Merkez atoma bağlı iki atomun merkez atomla aralarındaki açıdır.

Bağ ayrışma enerjisi, D: gaz halindeki bir türün bir mol kovalent bağını ayrıştırmak için gereken enerji. Çoğu kez kJ/mol birimiyle verilir.

Bağ çifti: kovalent bağ oluşumunda yer alan elektron çifti.

Bağ derecesi: bir kovalent bağda, bağlayıcı orbital ve karşıt bağlayıcı orbitallerin taşıdıkları elektronların farkının yarısı. Tek bağın bağ derecesi 1, ikili bağın 2 ve üçlü bağın 3 tür.

Bağ uzunluğu: kovalent bağla bağlı iki atomun merkezleri arasındaki uzaklık.

Bağlayıcı molekül orbitali: bağlı iki atomun arasında elektron bulunma olasılığı ya da yük yoğunluğu yüksek olan bölge.

Bağlayıcı olmayan molekül orbitali: bağ yapmada kullanılmayan molekül orbitali.

Band kuramı: metal ve yarı iletkenlerdeki bağlanmayı açıklamak için geliştirilmiş, bir çeşit molekül orbital kuramı.

Bar: bir bar 100 kilopaskaldır (1 bar = 100 kPa).

Barometre basıncı: barometrenin gösterdiği atmosfer basıncı.

Barometre: atmosfer basıncını ölçmekte kullanılan düzenek.

Basamaklı polimerleşme tepkimesi: monomerlerden küçük moleküllerin ayrılmasıyla meydana gelen polimerleşme tepkimesidir. Örneğin, bir monomerdeki H atomunun bir başka monomerin –OH grubuyla tepkimeye girmesiyle bir H_2O molekülü ayrılabilir.

Basınç-hacım işi: gazların genleşmesi ya da sıkışmasının yaptığı iş.

Basınç: birim alana düşen kuvvet.

Basit basamak: tepkime mekanizmasındaki her bir basamağı gösterir. bir molekülün enerjisini ya da geometrisini değiştiren veya yeni moleküller oluşturan durumdur.

Baş grup elementleri: *s* ve *p* orbitallerini dolduran elementler. Bunlara *s*-bloku ve *p*-bloku elementleri de denir. Periyodik çizelgenin 1., 2. ve 13., 18. gruplarında bulunurlar (A grupları).

Batarya: kimyasal değişimden elektrik üretmekte kullanılan volta hücreleri (ya da +, – ye seri bağlı volta hücreleri).

Baz iyonlaşma sabiti, K_b: zayıf bir bazın iyonlaşma tepkimesinin denge sabiti.

Baz: (1) sulu çözeltide OH^- iyonu veren bileşik (Arrhenius kuramı); (2) proton alan bileşik (Lowry-Bronsted kuramı); (3) kovalent bağ oluşturmak üzere element çifti sağlayabilen atom, iyon ya da molekül (Lewis kuramı).

Bazlık: bir elektron çifti vericisinin bir protonla tepkime verme eğiliminin ölçüsü.

Benzil grubu: bir metil grubunda bir hidrojen atomu yerine bir fenil grubunun geçmesiyle oluşan grup.

Beta (β) parçacığı: radyoaktif çekirdekte nötronun protona dönüşmesiyle yayılan elektron. Beta ışını da denir.

Bileşik: iki ya da daha çok elementin oluşturduğu madde. Fiziksel değişmeler özelliğini değiştirmez. Kimyasal değişmeyle elementlerine parçalanabilir.

Bileşim: bir madde örneğinde bulunan bileşenler ve onların göreceli miktarları.

Bilimsel yöntem: bilimin gelişmesini sağlayan gözlem, deney ve yasaların ve kuramların formüle edilmesi etkinliklerinin tümü.

Birim hücre: atom, iyon ya da moleküllerin kristalde tekrarlanan küçük bir topluluğu.

Birinci dereceden tepkime: hız eşitliğinde derişim terimlerinin toplam üssü 1 olan tepkime.

Birinci iyonlaşma enerjisi, $\dot{I}_1$: *gaz* halindeki bir atomdan, en gevşek tutulan elektronun uzaklaştırılması için gerekli enerji. İkinci iyonlaşma enerjisi, gaz halindeki +1 yüklü bir iyondan ikinci bir elektronu uzaklaştırmak için gereken enerjidir ($\dot{I}_2$). Diğer iyonlaşma enerjileri de benzer şekilde tanımlanabilir.

Birincil karbon: başka bir karbon atomuna bağlı karbondur.

Birincil pil: kimyasal bir tepkimede elektrik üretir, tepkimenin tersi olamaz. Sonuç olarak pil şarj edilemez.

Birincil renk: birbirlerine ışık olarak eklendiklerinde beyaz ışık oluşturan renkler seti. Dışlayıcı karışım rengin yokluğuna (siyah) neden olur. Kırmızı, sarı ve mavi birincil renklerin bir setidir.

Birincil yapı: proteinleri oluşturan polipeptit zincirindeki amino asit sırası.

Birleşik hacimler yasası: aynı sıcaklık ve basınçta bir tepkimede *gazların* hacimleri arasında küçük tamsayılarla ifade edilen bir oran vardır.

Boyle yasası: belli miktarda bir gazın, sabit sıcaklıktaki hacmi basıncıyla ters orantılıdır.

Bozunma sabiti: radyoaktif bozunmada birinci dereceden hız sabiti.

Bölgesel arıtma: bir materyal çubuğunun ard arda eritme dondurma işlemlerine tabi tutulduğu bir saflaştırma yöntemi. Safsızlıklar erimiş bölgede ilerleyerek çubuğun ucunda toplanır. Sonra bu uç kesilerek atılır.

Buhar basıncı eğrisi: buhar basıncının sıcaklığa karşı grafiği.

Buhar basıncı: sıvısı ile dinamik dengede olan buhar basıncı.

Buharlaşma: moleküllerin sıvı halden gaz haline geçişleri.

Cam: $[SiO_4]^{2-}$ iyon ağı içinde Na^+ve Ca^{2+} iyonları içeren saydam ve amorf bir katı. Sodyum ve kalsiyum karbonatlarla kumun karışımının eritişiyle elde edilir.

Celcius sıcaklık eşeli: buzun erime noktasını O °C, suyun kaynama noktasını 100 °C kabul eden sıcaklık eşeli.

Charles yasası: sabit miktarda bir gazın sabit basınçtaki hacmı ile kelvin sıcaklığı doğru orantılıdır.

***cis-trans* izomerlik:** stereoizomerliğin bir çeşidi.

Cis: bir organik molekülde iki grubun, çift bağın aynı tarafında, kare düzlem yapının aynı köşesine doğru ve oktahedral kompleks iyonda komşu iki köşede bulunması.(Ayrıca bakınız geometrik izomerlik.)

Çapraz konformasyon: metil grupları birbirlerine göre solda ve sağda bulunurlar.

Çekirdek (Nüklit): kendine özgü atom numarası ve kütle numarası vardır. $^A_Z E$ simgesiyle gösterilir.

Çekirdek birleşmesi (füsyon): küçük atom çekirdeklerinin daha büyük atom çekirdekleri vermesi. Bunların bir kısım kütleleri enerjiye dönüşür.

Çekirdek bozunması (fisyon): ağır bir çekirdeğin daha küçük çekirdeklere ve birkaç nötrona dönüştüğü ve önemli miktarda enerjinin açığa çıktığı radyoaktif bozunma.

Çekirdek eşitliği: çekirdek tepkimesi sırasındaki değişmeyi gösteren eşitlik. Hedef çekirdek ve üzerine gönderilen parçacıklar eşitliğin sol tarafında, ürün çekirdek ve fırlayan parçacıklar sağ tarafında gösterilir.

Çelik: %0-1,5 C ve V, Cr, Mn, Ni, W, Mo gibi anahtar elementler içeren demir alaşımı.

Çevre: bir sistemin temasta olduğu uzay bölümü.

Çevrilme tepkimesi: bir molekülün diğer izomerik formlarına dönüştüğü tepkime.

Çift bağ: bağlı iki atomun arasında iki elektron çifti ortaklanmıştır. Bu bağ (=) ile gösterilir.

Çiftlenimli tepkimeler: birlikte meydana gelen kimyasal tepkimeler dizisi. Tepkimelerin biri ya da daha çoğu tek başına *istemsiz*, diğerleri *istemlidir*, bu durumda net tepkime *istemli* olur.

Çizgi spektrumu: uyarılmış atom veya iyonların yayınladığı ışık tarafından oluşur. Bu spektrum, bir elektronun bir enerji seviyesinden diğerine geçişinde ortaya çıkan belirli dalgaboylarındaki çizgileri içerir.

Çizgi-açı formülleri: organik moleküllerin kısa gösterimidir, bağlar için çizgi çizilir, fakat kimyasal simgeler sadece karbon ve hidrojen dışındaki elementler için yazılır.

Çok atomlu iyon: kovalent bağlı iki ya da daha fazla atomun oluşturduğu iyon.

Çok değerli asit: asit-baz tepkimesinde, molekül başına, birden fazla proton verebilen asit. Protonlar sıra ile verilir ve ilk proton en kolay verilir.

Çok dişli ligand: bir komplekste bir ligandın farklı atomlarından ve geometrik yapısının farklı taraflarından merkez atomuna birden fazla elektron çifti sağlayabilen ligand.

Çökelek: kimyasal tepkime sonucu çözeltiden çöken, çözünmeyen katı.

Çözelti: (bakınız **homojen** karışım.)

Çözeltinin ayarlanması: bir çözeltinin gerçek derişiminin bulunması. Genellikle titrasyon ile yapılır.

Çözücü: içinde bir ya da daha çok çözünen türün çözünmüş olduğu madde. Çözücü genellikle çözünenlerden miktarca daha fazladır ve çözeltinin oluşturğu madde halini (katı, sıvı, gaz) belirler.

Çözünen: bir çözücüde çözünen bileşik. Bir çözücüde birden çok çözünen olabilir. Çözünenlerin miktarları genellikle çözücü miktarından azdır.

Çözünürlük çarpımı sabiti, $K_{çç}$: az çözünen iyonik bileşiklerin doygun çözeltilerindeki denge sabiti, $K_{çç}$ iyon derişimlerinin, (uygun üsleriyle birlikte), çarpımına eşittir.

Çözünürlük: bir bileşiğin doygun çözeltilerindeki çözünmüş olan derişimi.

***d*-bloku:** periyodik çözelgenin d-orbitallerinin dolmakta olduğu elementleri içeren bölümü.

Dalga mekaniği: kuantum kuramının bir şekli. Dalga-tanecik ikiliği, Heisenberg belirsizlik ilkesi ve elektronun bir dalga hareketi olduğu temeline dayanır. Dalga mekaniği denklemlerinin matematiksel çözümlerine dalga fonksiyonları (ψ) denir.

Dalga-tanecik ikiliği: de Broglie tarafından ileri sürülmüştür ve madde parçacıklarının aynı zamanda dalga benzeri özellikler gösterdiğini ve tam tersinin de geçerli olduğunu ifade eder. Bu durum elektronların bir nikel kristaline yönlendirilmesinden elde edilen kırınım desenleriyle gösterilmiştir.

Dalga: bir ortamda enerji taşıyan dağılım.

Dalgaboyu: bir dalga hareketinin birbirlerini izleyen tepeleri ya da çukurları arasındaki uzaklık.

Dalton'un kısmi basınçlar yasası: bir gaz karışımının toplam basıncı, karışımdaki her bir gazın basınçları toplamına eşittir (bakınız kısmi basınçlar).

Değerlik (valans) bağ yöntemi: kovalent bağları atomik ya da melez atomik orbitallerin örtüşmesiyle açıklama yöntemi. Elektronun bulunma olasılığı (ya da elektron yük yoğunluğu) örtüşme bölgesinde yoğunlaşmıştır.

Değerlik elektronları: en büyük baş kuant numaralı elektron tabakasında bulunan elektronlar.

Değerlik kabuğu elektron çifti itmesi (VSEPR) kuramı: molekül ve çok atomlu iyonların uzaydaki olası biçimini (geometrisini) öngörmeye yarayan kuram. Merkez atomunun değerlik kabuğunda bulunan elektron çiftlerinin birbirlerini karşılıklı itmesine dayanır.

Değişim çizelgesi: denge hesaplamalarında işlem kolaylığı için verilerin düzenlemesinde kullanılan bir format. Denge veya denge derişimlerine eşirmek için tepkenlerin ve ürünlerin başlangıç derişimlerine dayalı bir çizelge.

Dejenere orbitler: aynı enerji seviyesinde olan orbitaller.

Delokalize molekül orbitali: yüksek elektron bulunma olasılığı veya yük yoğunluğu olan, üç ya da daha çok atomu içine alan bölge.

Denaturasyon: bir proteinin ikincil ve üçüncül yapılarını değiştirerek biyolojik etkinliğini yitirmesi.

Denge sabiti ifadesi: denge halindeki bir sistemdeki maddelerin derişimleri (kısmi basınçları) arasındaki ilişkiyi belirten ifade.

Denge sabiti: denge sabiti ifadesinin sayısal değeri.

Denge: ileriye doğru tepkimenin hızı ile geriye doğru tepkimenin hızının eşit olduğu ve hiç bir net değişmenin meydana gelmediği durum. Örneğin, tersinir bir tepkimede çıkış maddelerinin ve ürünlerin derişimleri zamanla değişmez.

Denkleştirilmiş eşitlik: aynı tip atomların, denklemin her iki tarafında da aynı sayıda bulunduğu eşitlik. (Ayrıca bakınız kimyasal tepkime.)

Deoksiribonükleik asit (DNA): hücre çekirdeğindeki kromozomların genlerini oluşturan madde.

Derişim pili: farklı derişimdeki çözeltilere aynı iki elektrodun yerleştirilmesiyle oluşan pil. Potansiyel farkı (emk) iki çözeltinin derişimlerine bağlıdır.

Derişim: (1) bir çözeltinin bileşimini ifade eder. (2) Bakınız üretim metalurjisi.

Deterjan: yağları çözerek temizleyen madde. Sentetik deterjanların çoğu organik sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır, $RSO_3^-Na^+$.

Diagonal (çapraz) ilişkiler: Li ve Mg, Be ve Al, B ve Si gibi, periyodik çözelgenin farklı grup ve periyotlarındaki bazı element çiftlerinde gözlenen benzerlik.

Diastereomerler: bir maddenin, birbirinin ayna görüntüsü olmayan optik izomerleri.

Difüzyon: bir maddenin (gaz ya da sıvı), daha önceden mevcut olmadığı bir bölgeye, gelişigüzel molekül hareketi ile yayılması.

Dimer: basit iki molekül biriminin bir araya gelmesi ile oluşan bir molekül. $AlCl_3$ ün dimeri olan Al_2Cl_6 gibi.

Dipol moment, μ: bir molekülde pozitif ve negatif yük merkezleri arasındaki ayrılıktan oluşan büyüklü-

ğün bir ölçüsü. Birimi debye, $3,34 \times 10^{-30}$ cm dir.

Dispersiyon (London) kuvvetleri: anlık ve indüklenmiş dipollerle oluşan moleküllerarası kuvvetler.

Diyamagnetik: bütün elektronları eşleşmiş ve magnetik alandan çok az etkilenen madde.

Doğa yasası: gözlenen doğa olaylarını nitelemek için söylenen söz.

Doğal bolluk yüzdesi: bir elementin izotoplarının doğada bulunma yüzdesi.

Doğruluk: ölçülen değerin gerçek değere "yakınlığı".

Donma: bir sıvının katıya dönüşmesi.

Donma: bir sıvının katıya dönüşmesi. Donma noktası denen sabit sıcaklıkta meydana gelir.

Doygun çözelti: verilen bir sıcaklıkta normal olarak çözünmesi gerekenden daha fazla çözünen içeren çözelti.

Doymamış çözelti: verilen koşullarda çözebileceğinden daha az çözünen bulunduran çözelti.

Doymamış hidrokarbon: molekülünde iki ya da daha fazla karbon-karbon katlı bağları içeren hidrokarbon.

Doymamışlık derecesi: bir molekülde bulunan π bağları ve halka yapılarının toplamı.

Doymuş hidrokarbon: karbon atomları arasında yalnızca tek bağlar içeren hidrokarbonlar.

Dönüm noktası: bir titrasyonda indikatörün renk değiştirdiği an. Titrasyon tepkimelerinde indikatör öyle seçilir ki, dönüm noktası (indikatörün renk değiştirdiği an) tepkimenin eşdeğerlik noktasına olabildiğince yakın olsun.

Dördüncül karbon: dört karbon atomuna bağlı olan karbondur.

Dördüncül yapı: bazı proteinlerde görülen yapı. Polipeptit zincirlerinin daha büyük ve daha kompleks yapıları nasıl oluşturduğunu gösterir.

Duran dalga: uzunluğu sabit olan bir ortamda sürekli olarak titreşen ve enerjisine göre belli sayıda düğüm içeren dalga. Gerilmiş bir gitar telinin titreşimi ve elektronların madde dalgası davranışı örneklerdir.

E, Z sistemi: karbon-karbon çift bağına bağlı olan grupların durumunu açıklamak için kullanılan bir isimlendirme sistemi.

E1 tepkimesi: hız belirleyen basamağı tek moleküllü olan ayrılma tepkimesi.

E2 tepkimesi: hız belirleyen basamağı iki moleküllü olan ayrılma tepkimesi.

Efüzyon: bir gazın, içinde bulunduğu kaptaki küçük bir delikten kaçması ya da sızması.

Ekzotermik tepkime: kapalı sistemlerde sıcaklığı arttıran, açık sistemlerde ısı açığa çıkaran tepkime.

Elektrofil: elektron çeken pozitif yük (elektrofilik merkez) bölgesi içerir ve bağ elektronlarını nükleofilden alarak bağ oluşturur.

Elektrofilik merkez: bir molekülde elektron çeken pozitif yüklü kısım.

Elektrofilik yerdeğiştirme tepkimesi: elektrofil, bir molekülde diğer atom veya gruplarla yerdeğiştirir. Benzendeki bir H atomunun bir nitro (NO_2) grubu ile yerdeğiştirmesi elektrofilik yerdeğiştirme tepkimesine örnektir.

Elektrokimyasal hücre: yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde elektron aktarımının bir elektrik devresi üzerinde olduğu düzenek. (bakınız **volta pili**.)

Elektrolit olmayan: saf halinde ve çözeltilerinde iyon halinde bulunmayan bileşik.

Elektroliz hücresi: elektrolizle tepkime oluşturulan elektrokimyasal hücre.

Elektroliz: bir maddenin, sıvılaştırılmış halinde ya da elektrolit çözeltisinde, elektrik akımı yardımı ile ayrışması.

Elektromanyetik ışınım: birbirine dik elektrik ve manyetik alanlarda yayılan enerji şekli. Görünür ışık, kızıl ötesi, mor ötesi, X-ışını ve radyo dalgaları gibi.

Elektromotor kuvveti, emk: volta pilinin iki elektrodu arasındaki potansiyel farkı. Volt ile ifade edilir.

Elektron çeken gruplar: elektron yoğunluğunu kendilerine doğru çeken atom veya atom grupları. Örneğin F, O, N ve Cl gibi oldukça elektronegatif atomlar.

Elektron dağılımı: atomda elektronların orbitallere dağılışı.

Elektron grubu geometrisi: merkez atomunun değerlik kabuğundaki elektron çiftlerinin geometrik dağılımı.

Elektron ilgisi: nötral bir gaz atomunun elektron alması sırasındaki enerji değişimi.

Elektron spini: elektronların dönüşü. +1/2 ve –1/2 olabilir. Zıt spinli elektronlara eşleşmemiş, aynı spinli elektrona paralel spinli denir.

Elektron yakalama: içteki bir elektron tabakasından bir elektronun çekirdek tarafından yakalanmasıyla ortaya çıkan bir radyoaktif bozunma şekli. Elektron, çekirdekte bir protonu bir nötrona dönüştürmekte kullanılır.

Elektronegatiflik farkı: birbirine bağlı iki atom arasında, bağı polarlayabilme gücünü ifade etme şekli.

Elektronegatiflik: bağlı bir atomun elektron çekme gücünün ölçüsü. Metallerin elektronegatiflikleri düşük, ametallerin büyüktür.

Elektronlar: negatif elektrik yük birimini taşıyan ve bütün atomların çekirdeklerinin çevresinde bulunan tanecikler.

Elektrostatik potansiyel haritası: bir moleküldeki elektron dağılımını gösterir. En negatif bölge için kırmızı, en pozitif bölge için mavi renk kullanılır.

Elektrot: yüzeyindeki madde ile çözeltideki madde arakında indirgenme-yükseltgenme dengesinin kurulduğu bir metal yüzey.

Element: tek tip atomdan oluşmuş madde. Kimyasal tepkime yardımı ile daha basit maddelere ayrılamaz.

Empirik (kaba) formül: bir bileşik için yazılabilen en basit formül. Moleküldeki atomların türlerini ve en basit oranlarını belirtir.

Enantiyomerler (optik izomerler): birbirinin ayna görüntüsü olan ve bu görüntüleri üst üste çakışamayan moleküller. Bunlar birbirlerinin optik izomerleridirler ve düzlem polarize ışığı çevirirler.

Endotermik tepkime: kapalı bir sistemde sıcaklığın azaldığı tepkime. Açık sistemlerde ise ısı alan tepkime.

Endüstriyel sis: başlıca kirleticilerin $SO_2(g)$, $SO_3(g)$, H_2SO_4 sisi ve duman olduğu hava kirliliği.

Enerji seviyesi diyagramı: atomlarda elektronların bulunabilecekleri enerji düzeylerini gösteren diyag-

ram. En basit enerji seviyesi diyagramı hidrojen atomununkidir.

Enerji: iş yapabilme kapasitesi.(Ayrıca bakınız **iş.**)

Enerjinin korunumu yasası: enerji yoktan varolamaz, varolan enerji yokolamaz.

Entalpi değişimi, ΔH: bir sistemin iki hali arasındaki entalpi farkı. Sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleşen bir kimyasal tepkimede, iş yalnızca basınç hacım işi ile sınırlıysa, entalpi değişimi *sabit basınçta tepkime ısısı* adını alır.

Entalpi diyagramı: bir süreçteki entalpi değişimlerinin şematik gösterimi

Entalpi, H: sabit basınçtaki olayları ifade eden termodinamik fonksiyon. $H = E + PV$, ve sabit basınçta, $H = \Delta E + P\Delta V$.

Entropi değişimi ΔS: bir sistemin iki hali arasındaki entropi farkı, ΔS pozitif ise düzensizlik artmıştır.

Entropi, S: bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsü. Bir sistemde düzensizlik fazla ise entropiside büyüktür.

Enzim: biyolojik tepkimeleri katalizleyen büyük molekül kütleli bileşikler.

Erime: bir katının, **erime noktası** denen bir sıcaklıkta sıvı hale geçmesi. Bir maddenin erime noktası ile donma noktası aynı sıcaklıktır.

Ester: bir asit ile bir alkolden bir H_2O ayrılmasıyla oluşan bileşik.

Genel formülü $R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—R'$.

Eşdeğerlik noktası: bir titrasyonda çıkış maddelerinin stokiyometrik bakımdan eşit olduğu durum. Bunlar birbirlerine yetecek kadardır ve hiçbiri artmaz.

Eşlenik asit-baz çifti: kimyasal formüllerinde tek bir proton, H^+, farkı bulunan molekül veya iyon çifti (Örneğin, H_3O^+ ve H_2O; H_2O ve OH^-; NH_4^+ ve NH_3; H_3PO_4 ve $H_2PO_4^-$).

Eşlenik asit: Bronsted-Lowry bazının proton bağlamış hali. Her bazın bir eşlenik asidi vardır.

Eşlenik baz: Bronsted-Lowry asidinin proton vermiş hali. Her asidin bir eşlenik bazı vardır.

Eşleşme enerjisi: bir elektron tarafından işgal edilen orbitale diğer elektronu sokabilmek için gereken enerji.

Eter: genel formülü R—O—R' olan bileşikler.

Etkin çekirdek yükü, Z_{et}: bir atomda belli bir elektrona etkiyen pozitif yük miktarı. Çekirdek yükü diğer elektronlarca perdelendiğinden, o belli elektronun "duyacağı" pozitif yük bir miktar azalacaktır.

Etkinlik: bir türün etkin derişimidir. Etkinlik katsayısı ile stokiyometrik derişimin ya da en kararlı haldeki basıncın çarpımından elde edilir.

***f*-bloku:** periyodik çizelgede f orbitallerinin dolmakta olduğu elementlerin oluşturduğu küme. Bunlar, lantanit ve aktinit elementleridir.

Fahrenheit: buzun 32 °F de eridiğini ve suyun 212 °F da kaynadığını kabul eden sıcaklık eşeli.

Faraday sabiti, F : bir mol elektronun taşıdığı yük, 96485 C/mol e^-.

Faz diyagramı: katı, sıvı ve gazların tek ya da ikisi veya daha çoğunun dengede olduğu fazlar şeklinde bulunduğu sıcaklık ve basınç koşullarının grafikle gösterimi.

Fenil grubu: benzen halkasından bir H atomunun çıkarılması ile oluşan C_6H_5—grubu.

Fenol: –OH işlevsel grubunun aromatik halkaya bağlı olduğu bileşikler.

Ferromanyetizma: bazı maddelerin (özellikle Fe, Co ve Ni) sürekli mıknatıs oluşturabilme özelliği. Atomların magnetik momentleri bölgecikleri şeklinde yönlenmiş olup, manyetik alan içinde bu bölgecikler sürekli mıknatıs vermek üzere yönlenirler.

Fischer izdüşüm formülü: üç boyutlu yapı formülünün iki boyutlu gösterimi. Kiral bir karbon atomunun stereokimyasını iki boyutta ve karbon- karbon ana zincirinin bir sayfada nasıl düzenlendiğini gösterir.

Fiziksel değişme: fiziksel değişmede bir maddenin fiziksel özellikleri değişir ancak bileşimi değişmeden kalır.

Fiziksel özellik: bir bileşiğin, bileşimini değiştirmeksizin gösterdiği özellikler.

Formal yük: nötral bir atomun değerlik elektronlarından, aynı atomun bileşiğindeki elektronların (Lewis yapısında) çıkarılmasıyla elde edilen sayı.

Formül birimi: formülü oluşturan atomların en küçük oranlarını gösteren atom grubu.

Formül kütlesi: bir bileşiğin formül biriminin karbon-12 ye göre ağırlığı (kütlesi).

Fotoelektrik olayı: bazı maddelerin yüzeyine, uygun frekansta elektromanyetik ışın düştüğünde elektron yayması.

Foton: ışık "taneciği". Işık ışınının enerjisi bu fotonlar içinde yoğunlaşmıştır.

Frasch yöntemi: sualtı yataklarındaki kükürdün eldesine yarayan bir yöntem. Kükürdü sıvılaştırmak için aşırı ısıtılmış su kullanılır.

Frekans (dalga hareketi için): verilen bir noktadan, birim zamanda geçen dalga sayısı. Frekans birimi zaman^{-1} ile ifade edilir, (örneğin, s^{-1} yani Hz olarak da adlandırılır).

Füsyon (bakınız **çekirdek birleşmesi**)

Galvanik pil: (bakınız **volta pili**).

Gama (γ) ışını: bazı radyoaktif çekirdeklerin yaydığı, yüksek delicilikteki elektromanyetik ışıma.

Gaz sabiti, R: ideal gaz denkleminde, ($PV = nRT$) ve bazı başka denklemlerde karşılaşılan sayısal sabit.

Gaz: maddenin bir hali olup, içinde bulunduğu kabın şekil ve hacmini alır. Atom ya da moleküller sıvı ve katılara göre çok daha dağılmışlardır.

Gazların kinetik kuramı: gaz davranışlarını açıklayan model. Gazların çeşitli özelliklerinden çıkarılan verilere ve bazı ön kabullere dayanır.

Geçici sertlik: (bakınız **sert su.**)

Geçiş durumu: bir kimyasal tepkimede tepkenler ve ürünler arasındaki ara hal (ayrıca bakınız **etkinleşmiş kompleks** ve **tepkime grafiği**)

Geçiş elementleri veya geçiş metalleri: en dış elektron tabakasından daha *içte* bulunan *d* ya da *f* orbitallerinin dolmakta olduğu atomları içeren elementler. Eğer *f* orbitalleri doluyorsa elementlere içgeçiş elementleri de denir.

Genel gaz denklemi: ideal gaz denklemine dayanan ve $P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$ şeklinde yazılan ifade.

Genişlemiş değerlik kabuğu: Lewis yapılarını açıklamak için üçüncü veya daha büyük periyotlarda bulunan bazı atomların değerlik kabuklarında 10 veya 12 elektron bulunması.

Genlik: dalganın orta çizgisinin üstünden tepesine kadarki uzaklık.

Geometrik izomerlik: organik bileşiklerde sübstitüentlerin çift bağa göre konumlarından dolayı ortaya çıkar ve eşdeğer olmayan yapıların (*cis, trans*) varlığını ifade eder. Ligandların merkez atomuna bağlanma konumlarından ileri gelir.

Gerçek gaz: davranışı ideal gazlardan beklenenden farklı olan gaz. Bu gazlar van der Waals denklemi gibi eşitliklere uyar.

Gerçek verim: bir kimyasal tepkimeden elde edilen ürünün ölçülen miktarı. (**Ayrıca** bakınız **kuramsal verim** ve **yüzde verim.**)

Gibbs enerji değişimi, ΔG: bir işlemde meydana gelen, Gibbs enerjisi değişimi. İstemli değişimin yönünü belirtmekte kullanılabilir. Sabit sıcaklık ve basınçta istemli bir işlem için $\Delta G < 0$ dır. (Ayrıca bakınız standart Gibbs enerji değişimi.)

Gibbs enerji, *G*: kendiliğinden olan değişmeleri belirlemek için geliştirilmiş termodinamik eşitlik: $G = H - TS$.

Gözlemci iyonlar: tepkime karışımında bulunan fakat tepkimeye katılmayan iyonik türler. Çoğunlukla kimyasal eşitlikte yokedilirler.

Graham yasası: iki farklı gazın efüzyon ve difüzyon hızlarının, mol kütlelerinin karekökleri ile ters orantılı olması.

Grup: periyodik çizelgede düşey elementler grubu. Grubun üyeleri benzer özelliklere sahiptir.

Hal denklemi: bir maddenin miktar, hacım, sıcaklık ve basıncına bağlı matematiksel eşitlik. (genellikle gazlara uygulanır).

Hal fonksiyonu: bir sistemin tanımlanan bir durumunda tek bir değer aldığı varsayılan özellik. Bu değer bu hale nasıl erişildiğinden bağımsızdır.

Halojenler arası bileşikler: iki halojen bileşiğinin verdiği, ICl, BrF_3 gibi bileşikler.

Halojenler: (17. grup) En etkin ameteller olup, değerlik kabuğu elektron dizilişi ns^2np^5'tir.

Heisenberg belirsizlik ilkesi: maddenin temel taneciklerinin konum ve momentumları ölçüldüğünde, ölçümlerdeki belirsizlik önlenemez.

Heksagonal sıkı istiflenme: kürelerin, aralarındaki boşluğu en aza indirdiği istiflenme şekillerinden biri.

Henderson-Hasselbach eşitliği: $pH = pK_a + \log$ [eşlenik baz]/[asit] eşitliği. Burada denge derişimleri yerine zayıf asit ve eşlenik bazının stokiyometrik derişimleri kullanılır. Geçerliliğinde sınırlamalar vardır.

Henry yasası: belli miktarda sıvıda, sabit sıcaklıkta, çözünmüş gaz miktarı gazın çözelti üzerindeki kısmi basıncı ile doğru orantılıdır:

$C = k \cdot P_{gaz}$.

Hertz (Hz): SI biriminde frekans, s^{-1} değerine eşit.

Hess yasası: bir tepkimedeki entalpi değişimi, tepkime basamaklarının entalpi değişimleri toplamlarına eşittir.

Heterojen karışım: karışımı oluşturan bileşenlerin fiziksel olarak ayrı ayrı bulunduğu durum.

Heterojen kataliz: iki faz arasındaki yüzeyde gerçekleşen katalitik etki.

Heterosiklik bileşikler: hidrokarbon halkasındaki C atomlarından bir ya da daha çoğunun N,O ve S gibi başka atomlarla yer değiştirmesinden oluşan bileşikler.

Hız belirleyen basamak: çok basamaklı bir tepkimede bütün tepkimenin hızını belirleyen (en yavaş) basamak.

Hız kareleri ortalamasının karekökü: bir gaz örneğindeki bütün gaz moleküllerinin hız kareleri ortalamasının karekökü.

Hız sabiti, *k*: tepkime hızını çıkış maddelerinin derişimlerine bağlayan katsayı.

Hız yasası (hız ifadesi): tepkime hızını çıkış maddelerinin hızı cinsinden ifade eden eşitlik: hız $= k[A]^m[B]^n \ldots$

Hidrat: her bir formül biriminde belli sayıda su molekülü bulunan bileşik. Ör. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Hidrojen bağı: bir atoma kovalent bağlı bir hidrojen atomunun, aynı molekülde ya da komşu molekülde oldukça ametal olan bir atoma (O, N ve F gibi) bağlanması ile oluşan çekim kuvveti.

Hidrojenleme tepkimesi: H-atomlarının karbon-karbon katlı bağlarına katıldığı tepkime. Bu katılma ile karbonlar arasındaki ikili bağ tek bağa, üçlü bağ önce ikili, sonra tekli bağa dönüşür. Örneğin, doymamış yağ asitlerini doymuş yağ asitlerine çeviren tepkime.

Hidrokarbon: karbon ve hidrojenden oluşmuş bileşik. Karbon atomları uzun zincir, dallanmış zincir ya da halka yapısında olabilir.

Hidroksil grubu: OH grubu olup, düz zincirli ya da dallanmış zincirli hidrokarbonlara bağlı olabilir (alkol gibi) veya aromatik hidrokarbonlar gibi halkalı hidrokarbonlara bağlı olabilir (fenol gibi).

Hidroliz: iyonların asit ya da baz gibi davrandığı asit-baz tepkimelerinin özel adı.Çoğu tuz çözeltilerinde, hidroliz nedeniyle, $pH \neq 7$ dir.

Hidrometalurji: metalleri cevherlerinden ayırmak için su ve sulu çözeltilerin kullanıldığı metalurji yöntemi. Birinci basamak **ıslatma** olup, burada metal sulu çözeltide çözünür duruma getirilir. Diğer basamaklar ıslama çözeltisini saflaştırmak ve sonra metali çözeltiden çöktürmektir.

Hidronyum iyonu, H_3O^+: sulu çözeltide protonların bulunuş şekli. "Hidrojen iyonu" terimi ile "hidronyum iyonu" terimi birbirinin yerine sıksık kullanılır.

Hidrürler: hidrojen bileşikleri olup üç sınıfa ayrılabilirler; kovalent (H_2O, HCl gibi), iyonik (LiH, CaH_2 gibi) ve metalik (geçiş metallerinin verdiği stokiometrik olmayan bileşikler).

Hipotez: bir dizi gözlem ya da doğa yasasının geçici açıklaması, varsayım.

Homojen karışım (çözelti): bileşimi ve özellikleri her noktasında aynı olan, element ve bileşik karışımları. Bileşim ve özellikler örnekten örneğe değişebilir

Homojen kataliz: tek fazda gerçekleşen katalitik tepkime.

Homolog seri: bileşimi sabit bir birim kadar değişen bileşik grubu. (Alkanlarda CH_2).

Hund kuralı: ayrı enerji düzeyindeki orbitallere elektron önce teker teker girerler. Bütün orbitaller birer elektron almadıkça elektron eşleşmesi olmaz.

Hücre diyagramı: elektrokimyasal hücrenin simgesel gösterimidir. Hücre tepkimesinde yer alan maddeleri, elektrot materyallerini, çözelti derişimlerini, vb. içerir.

Hücre gerilimi (potansiyeli) $E_{hücre}$: bir elektrokimyasal hücrede iki elektrot arasındaki potansiyel farkı (gerilim).

Hücre: canlı organizmaların temel birimi

İç enerji, E: bir sistemin, maddedeki parçacıklarından ve bunların birbiri üzerine etkilerinden ileri gelen toplam enerjisi.

İç merkezli kübik (imk) : kübik birim hücrenin sekiz köşesinde birer atom ve kübün merkezindede bir atomun bulunduğu kristal yapı.

İdeal çözelti: $\Delta H_{çöz} = 0$ olan ve bazı özellikleri (özellikle buhar basıncı) çözelti bileşenlerinin özelliklerinden çıkarılabilen çözelti.

İdeal gaz denklemi: basınç, hacım, sıcaklık ve mol sayısı arasındaki PV = nRT ilişkisi.

İdeal gaz sabiti: (bakınız **gaz sabiti**.)

İdeal gaz: davranışları ideal gaz denklemine uyan gaz.

İki dişli ligand: bir kompleksin merkez atomunun koordinasyon küresine iki ucuyla bağlanan ligand.

İki moleküllü işlem: iki molekülün çarpışmasıyla yürüyen işlem.

İkili bileşik: iki elementten oluşan bileşik

İkili kovalent bağ: bağlanan iki atom arasında *iki elektron çiftinin* ortaklaşması. İki çizgi (═) ile gösterilir.

İkinci dereceden tepkime: tepkime hız ifadesindeki derişim terimlerinin üsleri toplamı 2 olan kimyasal tepkime.

İkincil karbon: başka iki karbon atomuna bağlı karbondur.

İkincil pil: tersinir bir kimyasal tepkimeden elektrik üretir. Ters yönde elektrik geçerse pil şarj olur.

İkincil renk: birincil rengin tamamlayıcısıdır. Birincil bir renkle onun tamamlayıcı (ikincil) renginin ışığı toplanırsa sonuç beyaz ışıktır. Birbirlerinden çıkarılırlarsa sonuç rengin yokluğudur (siyah).

İkincil yapı: polipeptit zincirinin yapısı ya da şekli (ör. sarmal yapı).

İkiz (geminal) dihalojenür: halojen, alkenin ikili bağına katılır ve iki halojen atomu da aynı karbona bağlanır.

imk (bakınız **iç merkezli kübik**.)

İndikatör: titrasyon karışımına az miktar eklendiğinde, eşdeğerlik noktasında renk değiştiren bileşik.

İndirgen şeker: Cu^{2+}(suda) iyonunu kırmızı renkli ve suda çözünmeyen Cu_2O bileşiğine indirgeyen şeker. İndirgen şekerde karboksil grubuna yükseltgenebilen bir aldehit grubu vardır.

İndirgen: kendisi *yükseltgenerek*, karşısındakini indirgeyen bileşik ya da iyon.

İndirgenme-yükseltgenme tepkimesi: bazı atomların yükseltgenme basamaklarının değiştiği tepkime. Yükseltgenme basamağı büyüyen atomu içeren bileşik yükseltgenir, yükseltgenme basamağı küçülen atomu içeren bileşik indirgenir. (Ayrıca bakınız **üretim metalurjisi**.)

İndirgenme: bir atomun elektron "kazanması" ve yükseltgenme basamağını küçültmesidir. (İndirgenme, yükseltgenme ile birlikte yürür).

İndüktif etki : elektron yoğunluğunun bir atomdan diğer atoma, onları bağlayan σ bağı boyunca kayması.

İnert kompleks: ligand değişiminin çok yavaş olduğu kompleks iyon.

İnorganik bileşik: organik bileşik sınıflandırmasına uymayan elementlerin oluşturduğu bileşik. (Ayrıca bakınız **organik bileşik**.)

İntegrali alınmış tepkime hızı: hız ifadesinin integralinin alınmasıyla bulunan hız. Tepkimenin başlangıcından itibaren geçen zamanda çıkış maddesinin (ya da ürünün) derişimindeki değişimle ifade edilir. Eşitlik, tepkimenin mertebesine göre çeşitli şekiller alır.

Isı kapasitesi: bir maddenin sıcaklığını bir derece değiştirmek için gerekli ısı miktarı olup, genellikle J/°C ya da cal/°C birimiyle ifade edilir.

Isı: sıcaklık farkından dolayı alınan ya da verilen enerji.

Isıl (termal) enerji: moleküllerin gelişi güzel hareketlerinden ileri gelen enerji.

İskelet yapısı: Lewis yapısında atomların düzenlenmesi olup, deneysel olarak bulunan gerçek düzenlenmeye karşılık gelir.

İstemli (doğal) süreç: kendi haline bırakılan bir sistemde gerçekleşebilen süreçtir. Sürecin gerçekleşmesi için dış etkiye gerek yoktur, bazı durumlarda süreç çok uzun zaman alabilir.

İstemsiz tepkime: doğal olarak meydana gelmeyen tepkime. Böyle tepkimeler, dışardan enerji verilerek gerçekleştirilebilirler.

İş: bir sistem ile çevresi arasında alınıp verilen bir enerji şekli. Yol ile etkiyen kuvvetin çarpımı şeklinde ifade edilebilir.

Işık hızı: c, $2{,}99792458 \times 10^8\ m\ s^{-1}$.

İşlevsel grup: R hidrokarbon kökünе bağlı atom ya da atom grubu. Organik moleküle özel davranış kazandırır.

IUPAC (veya IUC): uluslararası kimyacılar ve kimya mühendisleri birliğinin İngilizce yazılışının kısaltılmışı. Görevlerinden biri, kimya terimleri ve adlandırma konusunda öneride bulunmaktır.

İyon çarpımı, $Q_{çç}$: çözünürlük çarpımı $K_{çç}$ gibi ifade edilir. Fakat derişimler *denge derişimleri değildir*. $Q_{çç}$ ile $K_{çç}$ nin karşılaştırılması, çözeltiden çökelek oluşumunun örgörülmesinin bir ölçütüdür.

İyon çifti: çözeltide bir katyon ile bir anyonun birbirine yakın olarak bulunması. Bu ikilik çözelti dengelerine önemli etkilerde bulunur.

İyon değiştirme: bir çözeltideki iyonların, bir iyon değiştiricinin yüzeyinde tutulmuş başka iyonlarla değiştirilmesi. Örneğin, Ca^{2+} ve Mg^{2+} yerine Na^+; SO_4^{2-} yerine OH^- geçirilmesi.

İyon yarıçapı: küresel bir iyonun yarıçapı. Bir elementin iyonik bileşiklerindeki atom yarıçapı.

İyon: yüklü atom ya da atom grupları. Atom ya da atom gruplarının elektron alması ya da elektron vermesiyle oluşurlar.

İyonik bağ: metal ve ametal atomları arasındaki elektron aktarımından ileri gelen bağ. Oluşan pozitif ve negatif yüklü iyonlar, elektrostatik çekimler yardımıyla bir arada tutulurlar.

İyonik bileşik: negatif ve pozitif iyonları elektrostatik çekim kuvvetleri ile bir arada tutulduğu bileşik.

İyonlaşma derecesi: zayıf asit ve bazların iyonlaşma çokluğu. Zayıf elektrolitlerin çözeltileri seyreldikçe iyonlaşma dereceleri artar (bakınız iyonlaşma yüzdesi.)

İyonlaşma yüzdesi: zayıf asit ve zayıf bazların, sulu çözeltide iyonlaşan moleküllerinin yüzdesi.

İzoelektrik nokta, pI: bir amino asidin, dipolar iyonunun ya da **zwitter iyonunun** baskın olduğu pH değeri.

İzoelektronik: aynı sayıda elektron içeren (genellikle aynı dağılımda). Na^+ ve Ne, CO ve N_2 izoelektroniktir.

İzole sistem: çevresi ile madde ve enerji alışverişi olmayan sistem.

İzomerler: aynı molekül formülüne sahip ancak farklı yapısal formüle ve dolayısı ile farklı özelliklere sahip iki ya da daha fazla bileşik.

İzotoplar: bir elementin, çekirdeğinde farklı sayıda nötron taşıyan atomları. Yani, bir elementin izotopları aynı atom numarasına ancak farklı kütle numarasına sahiptirler.

Kalıcı sertlik: (bakınız, sert su).

Kalori (cal): 1 g suyun sıcaklığını 1 °C arttırmak için gerekli ısı miktarı.

Kalorimetre bombası: yanma tepkilemelerinde ısı miktarını ölçmeye yarayan düzenek. Sabit hacimde tepkime ısısı ölçülür, $q_v = \Delta E$.

Kalorimetre: ısı miktarını ölçmekte kullanılan düzenek.

Kalsinasyon: bir katının, erime noktasının altında ısı etkisiyle bozunması. Örneğin, kalsiyum karbonatın kalsiyum oksit ve $CO_{2(g)}$ şeklinde ayrışması.

Kapalı sistem: çevresi ile enerji alış verişi olan, madde alışverişi olmayan sistem.

Kapasite özelliği: maddenin miktarına bağlı, kütle ve hacim gibi, özellikler.

Kararlı iyon çifti etkisi: bazı geçiş metali sonrası element atomlarının değerlik kabuklarının s orbitalinde bulunan bir elektron çiftinin özelliklerine etkisini gösterir.

Kararsız kompleks: hızlı ligand değişimi verebilen kompleks iyon.

Karboksil grubu: $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$

Karboksilli asit: hidrokarbon zincirine ya da halkasına bir ya da daha fazla karboksil grubunun bağlı olduğu bileşik.

Karbon siyahı: tam yanmamış hidrokarbonlardan elde edilen toz halindeki amorf karbon şekli

Karbonhidrat: polihidroksi aldehit, polihidroksi keton ve hidroliz olduğunda bunları veren bileşikler. Karbohidratların genel formülleri $C_x(H_2O)_y$ olup, görünüş olarak, "su içeren karbon gibidir".

Karbonil grubu: $>C=O$.

Aldehit, keton ve karboksilli asitlerde bulunur.

Karışım: saf olmayan, yani bir tek element ya da bileşik olmayan madde örneği. Karışımın derişimi değişebilir. Karışım homojen ya da heterojen olabilir.

Karşıt-bağlayıcı molekül orbitali: bir molekülde bağlı iki atom arasında, elektronun bulunma olasılığının ya da yük yoğunluğunun düşük olduğu bölge.

Katalizör: kimyasal tepkimenin daha düşük aktivasyon enerjili mekanizmayı izlemesini sağlayan madde. Tepkimenin hızı artar. Katalizör değişmeden çıkar.

Katı yağlar: doymuş yağ asidi bileşenlerinin baskın olduğu trigliseritler.

Katı: atom ve moleküllerin en uygun biçimde ve yakın istiflenmesi, maddelerin belli bir şekil ve hacme sahip olduğu hali (Ayrıca bakınız **kristal.**).

Katılma tepkimesi: bir molekülün diğer bir molekülün ikili ya da üçlü bağına katılması.

Katılma ürünü: iki basit molekülün bir koordine kovalent bağla birbirlerine katılarak oluşturduğu bileşik, örneğin sayfa 948 de gösterilen $AlCl_3$ ve $(C_2H_5)_2O$ nin katılma ürünü.

Katılma-ayrılma tepkimesi: bileşiklerin birbirlerine dönüşmesiyle olan net tepkimedir. (1) karbonil karbonuna nükleofilik bir katılmayla dörtyüzlü ara ürün oluşumunu, sonra (2) karbonil grubunun düzenlendiği bir ayrılma tepkimesini içerir.

Katlı kovalent bağ: bağlı atomlar arasında ikiden fazla elektronun ortaklanması ile oluşmuş bağ.

Katlı oranlar yasası: iki element birden fazla bileşik veriyorsa, elementlerden birinin sabit kütlesi ile diğerinin kütleleri arasında basit sayılarla ifade edilebilen sabit bir oran vardır.

Katodik koruma: bir korozyon kontrol yöntemi. Korunacak metale daha etkin bir metal eklenerek, asıl metal yerine eklenenin korozyona uğraması sağlanır. Korunan metal volta hücresinin katodu ödevini görür.

Katot ışınları: basıncı çok düşük gazlara eletrik akımı uygulandığında negatif elektrottan yayılan negatif yüklü parçacıklar (elektronlar).

Katot: üzerinde indirgenme yarı tepkimesinin meydana geldiği, elektrokimyasal hücre elektrodu.

Katyon: pozitif yüklü iyon. Elektrokimyasal hücrede katoda göçer.

Kavurma (bakınız üretim metalurjisi.)

Kaynama: bir sıvının her noktasında buhar oluşma işlemi. Buhar basıncı atmosfer basıncına eşit olduğunda kaynama olur.

K_c: dengedeki bir tersinir tepkimenin çıkış maddeleri ve ürünlerinin *derişimleri* arasındaki ilişki. Derişimler molarite cinsindendir.

Kelat yapıcı: çok dişli ligandlar. Bunlar, bir kompleks iyonun iki ya da daha çok konumuna eşzamanlı olarak bağlanırlar.

Kelat: kelatlar, çok dişli ligandların, kompleks iyonun merkez atomuna bağlanmasıyla oluşurlar. Kelat merkez atomuna ligant atomlarının bağlı olduğu beşli ya da altılı halka yapısındadırlar.

Kelatlaşma etkisi: bir kompleks iyonun, çok dişli ligandlar varlığında fazladan kararlılığı.

Kelatlaşma: kelat oluşumu işlemi.

Kelvin sıcaklığı: mutlak sıcaklıktır. Ulaşılabilen en düşük sıcaklık 0 K = –273,15 °C dir. (moleküler hareketin durduğu sıcaklık). Kelvin sıcaklığı ile Celcius sıcaklığı birbirine $T(K) = t(°C) + 273{,}15$ eşitliği ile bağıntılıdır.

Kendiliğinden yürüyen: hiç bir dış etki olmaksızın yürüyen tepkime ya da olgu.

Kesinlik: ölçülen niceliğin tekrarlanabilirlik derecesi. Tekrarlanan ölçümler arasındaki yakınlık.

Keton: genel formülü $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$ olan bileşikler.

Kırağılaşma: moleküllerin gaz halinden katı hale geçmesi.

Kırınım: Yivli bir yüzeyden yansıyan ışığın girişimi sonucu ışığın kendi farklı bileşenlerine yayılması

Kısmi basınç: bir gaz karışımında, gazlardan birinin, diğerlerinden bağımsız olan basıncı. Karışımdaki her bir gaz kabı doldurur ve kendi kısmi basıncına sahiptir.

Kilopaskal (kPa): 1000 paskal (pa) veya 1000 N/m^2 ye eşit olan basınç birimi. Standart atmosfer basıncı 101325 kPa.

Kimyasal enerji: kimyasal bağlardan ve moleküllerarası itmelerden ileri gelen enerji.

Kimyasal eşitlik: kimyasal tepkimenin simgesel gösterimi. Tepkimeye giren ve tepkimeden çıkan maddeler simge ve formüllerle gösterilir ve eşitliği denkleştirmek için sayılar kullanılır.

Kimyasal formül: bir kimyasal bileşikte atom türlerini ve bu atomların göreceli sayılarını veren gösterim.

Kimyasal özellik: bir madde örneğinin, belli bir kimyasal tepkimede sahip olduğu (ya da olmadığı) nitelik.

Kimyasal simge: bir elementin adının bir ya da iki harflik kısaltılması. (N = azot, Ne = neon gibi).

Kimyasal tepkime: bir grup maddenin (çıkış maddeleri) yeni bir grup maddeye (ürünler) dönüşmesi.

Kinetik enerji: hareket enerjisi. Kütlesi m, hızı u olan bir cismin kinetik enerjisi K.E. $= \frac{1}{2} mu^2$ dir.

Kiral olmayan (akiral): kendi ayna görüntüsü ile üstüste çakışan molekül (ayrıca bakınız **kiral**)

Kiral: kendi ayna görüntüsü ile üstüste çakışmayan molekül (ayrıca bakınız **enantiyomerler**).

Kohezyon kuvvetleri: birbirinin aynı olan moleküller arasındaki kuvvetler. (ör. bir sıvı damlasında).

Kok: taş kömürünün havasız yerde ısıtılmasıyla oluşan, göreceli saf karbon.

Koligatif (sayısal) özellikler: buhar basıncı düşmesi, donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi ve osmotik basınç gibi çözeltideki parçacığın niteliğine değil niceliğine bağlı olan özellikler.

Kolloit: iyon ve moleküllerden büyük, fakat hala mikroskopiktir.

Kompleks iyon: net elektrik yükü taşıyan kompleks.

Kompleks: çok atomlu katyon, anyon ya da nötral molekül. Bunlarda (molekül ve iyon) merkez metal atomu ya da iyonuna ligand denen gruplar bağlıdır.

Komşu (visinal) dihalojenür: halojen atomları alkenin ikili bağına çapraz bağlanır.

Kondensasyon tepkimesi: iki molekül arasından küçük bir molekülün (H_2O) gibi) ayrılmasıyla meydana gelen tepkime.

Konformasyon: bir moleküldeki atom ya da grupların farklı yönlenmeleri. Örneğin sikloheksanın kayık ve koltuk şekilleri.

Kontak yöntemi: katalizörle temas eden $SO_{2(g)}$ nin $SO_{3(g)}$ e yükseltgenmesi temeline dayanan H_2SO_4 eldesi.

Kontrol çubukları: nötron soğuran metal çubuklar (Cd gibi). Nükleer reaktörlerde nötron miktarını kontrol eder ve fisyon tepkimesini yavaşlatır.

Konum izomerleri: işlevsel grupların bir hidrokarbon zincirinde ya da halkada bağlandıkları konumların farklılığından ortaya çıkan izomerler.

Koordinasyon bileşikleri: (1) iki ya da daha fazla basit bileşiğin bir araya gelerek oluşturdukları düşünülen bileşik. (2) kompleks iyon içeren bileşik.

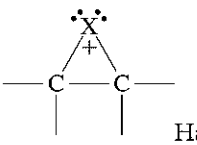
Koordinasyon sayısı: bir merkez atomunun koordinasyon küresinde, ligandların bağlanarak kompleks oluşturabilecekleri konumların sayısı.

Koordine kovalent bağ: atomlar arasındaki bağı oluşturan elektronların ikisinin de aynı atomdan geldiği kovalent bağ. Böyle bağlanmış atomlar formal yük taşırlar.

Kovalent bağ: atomlar arasında elektron ortaklaşması ile oluşan bağ. Değerlik bağ kuramına göre, kovalent bağ, atomik orbitallerin örtüştüğü bölgede bir elektron çifti ortaklaşmasıdır.

Kovalent yarıçapı: kovalent bağla bağlanmış iki atomun merkezleri arakındaki uzaklığın yarısı. Kovalent bileşikteki ilgili atomun yarıçapıdır.

Köprülü halonyum iyonu: bir halojen atomu birbirine bağlı iki karbon atomuna (köprülü) bağlıdır:



Halojen atomu, iki bağ yapan elektron çifti ve iki bağ yapmayan elektron çifti ile oktetini tamamlar ve formal yükü 1+ dir. Halojen atomu klor veya brom ise oluşan iyon kloronyum veya bromonyum iyonu olarak adlandırılır.

K_p: denge halindeki bir tersinir tepkimenin çıkış maddeleri ve ürünlerinin kısmi basınçları arasındaki ilişki. Kısmi basınçlar atm cinsindendir.

Kristal alan kuramı: bir kompleks iyondaki bağlanmayı, merkez metal iyonun çekirdeği ile ligandlar arasındaki elektrostatik çekmeyle açıklayan kuram. Bu kuram, merkez metal iyonundaki d enerji seviyesinin, elektron itmeleri nedeniyle, yarılmaya uğradığı temeline dayanır.

Kritik nokta: sıvı ile buharının ayırt edilemediği sıcaklık ve basınç. Buhar basıncı eğrisinde en yüksek sıcaklık noktasıdır.

Kuantum sayıları: dalga denkleminin çözümünde değerleri belirtilen tam sayılar. Üç çeşit kuantum sayısı gereklidir: baş kuantum sayısı, n; orbital açısal kuantum sayısı, l; magnetik kuantum sayısı, m_l. İzin verilen kuantum sayıları birbirleri ile ilişkilidir.

Kuram (teori): doğal olaylar ile ilgili açıklama ve daha ileri öngörmeler yapmaya yarayan model ya da kavram.

Kuramsal verim: bir kimyasal tepkimenin hesaplanan verimi. (Bak, gerçek verim ve yüzde verim).

Kuvvetli asit: sulu çözeltisinde tümüyle iyonlaşabilen asit.

Kuvvetli baz: sulu çözeltisinde tümüyle iyonlaşabilen baz.

Kuvvetli elektrolit: çözeltide tamamen iyonlaşan bileşik.

Kübik sıkı istiflenme: kürelerin aralarında minimum boşluk kalacak şekilde istiflenmesinin iki yolundan biri.

Küresel ısınma: Dünya yüzeyinden yayılan kızılötesi ışımayı soğuran CO_2 gibi gazların atmosferde birikmesinden dolayı Dünya'nın ısınması.

Kütle numarası, A: bir atomun çekirdeğindeki proton ve nötronların toplam sayısı:

Kütle spektrometresi: pozitif yüklü gaz iyonlarını ayırarak, her bir iyonun miktarını ve kütlesini ölçmeye yarayan cihaz.

Kütle: madde miktarı.

Kütlenin korunumu yasası: bir kimyasal tepkimeden oluşan ürünün kütlesi, tepkimeye girenlerin kütlesine eşittir.

Lantanit büzülmesi: f-orbitallerinin dolmakta olduğu element dizisindeki atom çapı küçülmesi. f-elektronlarının çekirdek yükünü perdelemesi ilkesine dayanır.

Lantanitler: 4*f*-orbitallerinin kısmen dolduğu elementler (Z = 58 – 71). Lantan (Z = 57) bunlara benzediğinden, bu grupta düşünülür.

Le Chatelier ilkesi: denge halindeki bir sistemde, çıkış maddelerinin sıcaklık, basınç ya da derişimlerini değiştiren bir etki dengeyi bozar ve sistem bu etkiyi azaltıcı yönde bir tepki göstererek yeni bir dengeye ulaşır.

Lehim: telleri ya da metal parçalarını birleştirmekte kullanılan, düşük erime noktalı alaşımlar. Genellikle Sn, Pb, Bi ve Cd gibi metaller içerirler.

Lewis asidi: (bakınız **asit**)

Lewis bazı: (bakınız **baz**).

Lewis kuramı: kimyasal bağın, belli kurallar içinde, Lewis simgeleri ve Lewis yapıları ile tanımlanması.

Lewis simgesi: bir elementin kimyasal simgesi üzerinde, değerlik elektronlarının noktalarla gösterimi.

Lewis yapısı: kimyasal bağda elektron aktarımını ya da ortaklanmasını gösteren lewis simgelerinin bileşimi.

Ligand: bir komplekste merkez atomuna bağlanan gruplar.

Lipid: polarlığı düşük çözücülerde [$CHCl_3$, CCl_4, C_6H_6 ve $(C_2H_5)_2O$ gibi] çözünebilen çeşitli doğal bileşikler (yağlar gibi).

London kuvvetleri: (bakınız **dağılma kuvvetleri.)**

Madde: uzayda yer kaplayan ve bir kütlesi olan herşey.

Manometre: bir gazın basıncını, çoğu kez açık hava basıncıyla karşılaştırarak ölçen düzenek.

Melez (hibrit) orbital: farklı enerji düzeyindeki atomik orbitallerin, bağ yapmadan önce karışarak aynı enerji düzeyine gelmesiyle oluşan orbital.

Melezleşme: farklı enerji düzeyindeki atomik orbitallerin karışarak aynı enerji düzeyindeki atom orbitallerini vermesi.

Merkez atomu: bir yapıda iki ya da daha fazla atoma bağlı atom.

Meta (*m*–) izomeri: benzen halkasında, bir C atomu ile ayrılmış sübstitüent taşıyan bileşik.

Metabolizma: bir organizmada meydana gelen kimyasal tepkimelerin tümü. Bu tepkimelerde büyük moleküller parçalanır (katabolizma) ya da küçük moleküllerden sentezlenir (anabolizma).

Metal karbonilleri: *d*-blok metallerinin merkez atomu ve CO moleküllerinin ligand olduğu kompleks, örneğin, $Ni(CO)_4$.

Metal: atomlarının en dış baş kuant tabakasındaki elektron sayısı az olan element. Metal atomundan elektronun uzaklaştırılması göreceli olarak kolaydır ve pozitif bir iyon (katyon) oluşur. Metaller genellikle dövülebilir, tel haline getirilebilir ve parlak yüzeylere sahiptirler. Isı ve elektriği iyi iletirler.

Metalik yarıçap: katı metallerde komşu iki atomun merkezleri arasındaki uzaklığın yarısı.

Milimetre civa (mmHg): genellikle gazlarda kullanılan basınç birimi. Örneğin, standart atmosfer basıncı, 760 mm Hg, civa kolonunun uyguladığı basınca eşittir.

Milimol: bir molün binde biri (0,001 mol). Titrasyon hesaplamalarında yararlıdır.

Mol kesri: bir çözeltideki herhangi bir bileşenin mol sayısının çözeltideki bütün maddelerin mol sayıları toplamına oranı.

Mol kütlesi: bir mol atom, formül birimi ya da mülekülün kütlesi.

Mol yüzdesi: mol kesrinin yüzde olarak ifadesi. Yani, mol kesri × %100.

Mol: $6{,}02214 \times 10^{23}$ (Avogadro sayısı) atom, formül birimi ya da molekül içeren miktar.

Molalite, M: çözünenin mol cinsinden, çözücünün kg cinsinden ifade edildiği bir çözelti derişim birimi.

Molar ısı kapasitesi: mol başına ısı kapasitesidir (J/°C mol).

Molekül formülü: moleküldeki atom cinslerini ve gerçek sayılarını veren formül. Bazı durumlarda molekül formülü ile empirik formül aynıdır. Bazılarında ise molekül formülünü elde etmek için, empirik formülün bir sayı ile çarpılması gerekir.

Molekül geometrisi: bir molekülün ya da çok atomlu iyonun geometrisi. Bütün elektron çiftleri bağ yapmış olan türlerde molekül geometrisi ile elektron çifti geometrisi aynıdır. Diğer türlerde ise bunlar birbirleri ile bağlantılı ama aynı değildir.

Molekül kütlesi: karbon-12 kütlesi tam 12 birim alındığında, bir molekülün buna bağlı olarak verilen molekül kütlesi.

Molekül orbital kuramı: bir moleküldeki kovalent bağların oluşumunu, atomik orbitallerin örtüşerek molekül orbitallerini oluşturduğu kabulü ile açıklayan kuram. Elektronların bu molekül orbitallerine belli kurallar içinde yerleştiği ve molekülün elektron yapısını oluşturduğu kabul edilir. Yani, molekülde yük ayrılması yoktur.

Molekül: bağımsız bir birim oluşturan, bağlı atomlar grubu.

Monosakkarit: karbonhidratların yapısal özelliğine sahip tek ve basit molekül. Basit şeker adını da alır.

Mutlak konfigürasyon: bir kiral karbon atomuna bağlı grupların düzenlenmiş şekli (D ve L gibi).

Mükemmel gaz: davranışı ideal gaz eşitliğinden öngörülebilen gaz. Moleküllerarası etkileşmeler olmaksızın gaz molekülleri "nokta kütleler"olarak ifade edilir. (ayrıca bakınız ideal gaz.)

Nernst denklemi: bir pil tepkimesinde $E_{hücre}$ ile $E^{o}_{hücre}$ ve tepken ve ürünlerin aktifliklerini içeren bağıntı.

Net iyonik eşitlik: bir çözeltide tepkimeye katılmayan iyonların eşitliğe alınmadığı tepkime denklemi. Denklem, atom ve yük olarak denkleştirilmelidir.

Net tepkime: birden fazla basamakta yürüyen işlemlerde toplam veya net değişiklik.

Nicel analiz: bileşik ve karışımların miktarlarını tayin etmeye yarayan analiz yöntemi.

Nitel katyon analizi: bir örnekte bazı katyonların var olup almadığını tayin etmeye yarayan ve çeşitli denge kavramlarına dayanan bir laboratuar yöntemi.

Noktalı-kamalı çizgili gösterimi: üç boyutlu görüntünün bir düzlemde çizilerek gösterilmesi.

Normal kaynama noktası: sıvı buhar basıncının 1 atm. olduğu sıcaklık. Bu sıcaklık, sıvının açık bir kapta ve bir atm dış basınca karşı kaynadığı sıcaklıktır.

Nötralleşme: bir asit ile bir bazın, bunlardan hiç biri artmayacak şekilde birleşmesi. Son ürün su ve bir tuzdur.

Nötron sayısı: bir atomun çekirdeğindeki nötronların sayısı. Kütle numarasından atom numarasının çıkarılmasıyla elde edilen sayılar.

Nötron: hidrojen atomu (^1H) dışındaki bütün atomlarda bulunan, elektrik yükü bakımından nötral temel madde parçacığı.

Nükleik asit: purin ve pirimidin bazları ile pentoz şekerleri ve fosforik asidin birleşmesiyle meydana gelen, hücre bileşenleri.

Nükleofil: kimyasal tepkimede pozitif yüklü merkeze saldıran bir tepken.

Nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi: nükleofil ile elektrofil arasındaki tepkime. Nükleofil, elektrofilin pozitif merkezine saldırır ve ayrılan grup diğer yönden uzaklaşır.

Nükleofillik: ayrılan bir grup taşıyan elektrofilik bir karbona bir nükleofilin hangi kolaylıkta (hangi hızda) saldırdığının bir ölçüsü.

Oksianyon: Cl, N, P ve S gibi ametallerle oksijenin oluşturduğu çok atomlu anyon. Bir oksiasidin nötralleştirilmesinden elde edilebilir.

Oksiasit: iyonlaşabilen hidrojen atomu ya da atomları, bir merkez atoma bağlı oksijene bağlıdır (E—O—H). Merkez atoma bağlı diğer gruplar — OH grupları ya da O atomları (bazen H atomları) olabilir.

Oktet kuralı: Lewis yapısında her bir Lewis simgelerinin (H hariç) bağ yapan ve bağ yapmayan elektron çiftlerinin toplam elektron sayısının sekiz olacağını ifade eder (oktet).

Oktet kuralı: Lewis yapısında her bir Lewis simgelerinin (H hariç) bağ yapan ve bağ yapmayan elektron çiftlerinin toplam elektron sayısının sekiz olduğunu ifade eder (oktet).

Oktet: bir atomun en dış (değerlik) elektron tabakasında sekiz elektronun bulunması.

Olefinler: bir ya da daha fazla karbon-karbon ikili bağı taşıyan organik bileşikler.

Oligosakkaritler: 2-10 arasında monosakkarit birimi içeren hidrokarbonlar.

Oluşma sabiti, K_{ol}: serbest metal iyonunun koordinasyon küresindeki H_2O moleküllerinin ligandlarla adım adım yer değiştirme denge sabitlerinin bir bileşkesidir.

Oluşum entalpisi (ısısı) (bakınız standart oluşum entalpisi).

Optik izomerler: polarize ışığı farklı yönlere çeviren izomerler.

Optik izomerlik: kiral atom içeren yapılarda ortaya çıkan bir izomerlik çeşididir. Optik izomer çiftleri birbirlerinden yalnızca polarize ışık düzlemini farklı doğrultularda çevirmeleriyle ayrılırlar (ayrıca bakınız **enantiyomerler**).

Orbital diyagramı: orbitallerin ve elektron spinlerinin belirtildiği elektron dağılımı.

Orbital: bir atomda elektron yük yoğunluğunun ya da elektronun bulunabilme olasılığının yüksek olduğu bölge. s, p, d, f, . . . gibi harfler ile simgelenen bu orbitallerin şekilleri farklıdır.

Organik bileşik: karbon ve hidrojen veya karbon, hidrojen ve az sayıda oksijen, azot veya kükürt gibi diğer elementleri içeren bileşik

Ortak iyon etkisi: dengeye katılabilen iyonlar veren bir bileşiğin denge üzerine etkisi.

Ortaklanmamış elektron çifti: bir atomun değerlik elektronları tabakasında bulunan, bağ yapmamış elektron çifti.

Ortalama bağ enerjisi: belirli bir kovalent bağ içeren farklı türlerin bağ ayrışma enerjilerinin ortalaması.

Orto (*o*–) izomeri: benzen halkasının komşu iki karbonuna iki sübstitüentin bağlanması ile oluşan izomer.

Osmotik basınç: yarı geçirgen bir zardan, daha seyreltik çözeltiden ya da saf sudan, çözücü moleküllerinin geçişini durdurmak için çözeltiye uygulanması gereken basınç.

Osmoz: daha seyreltik çözeltiden (ya da saf çözücüden) daha derişik çözeltiye doğru, bir yarı geçirgen zardan çözücü moleküllerinin net geçişi.

Örgü enerjisi: bir mol iyonik katı kristalin, gaz halindeki iyonlarından oluşması sırasında açığa çıkan enerji.

Ötrifikasyon: tatlı suda nitrat ve fosfat gibi besinlerin neden olduğu bozunma. Alglerin büyümesini, oksijenin tükenmesini ve balık ölümlerini teşvik eder.

Özellikler: bir madde örneğini diğerlerinden ayıran nitelikler.

Özgül ısı kapasitesi: bir maddenin gram başına ısı kapasitesidir (J/°C g).

Özgül ısı: bir gram maddenin sıcaklığını bir derece Celcius değiştirmek için gerekli ısı miktarı.

***p*-bloku:** periyodik çizelgede p-orbitallerinin dolmakta olduğu elementler grubu.

Para (*p*–) izomer: benzen halkasındaki karşılıklı bağlanmış iki sübstitüent içeren bileşik.

Paramanyetik: atom ya da moleküllerinde bir ya da daha fazla eşleşmemiş elektron içeren bileşik. Magnetik alandan etkilenirler.

Paskal (Pa): bir N/m^2 lik basınç

Pauli ilkesi: hiçbir elektronun kuantum numaralarının dördü de aynı olamaz. Bu ilkeye göre, aynı orbitaldeki iki elektronun spinleri zıttır.

Peptit bağı: iki amino asit molekülünden bir suyun ayrılması ile oluşan bağ. H atomu bir amino asidin NH_2 grubundan, OH grubu diğerinin COOH grubundan gelir.

Perdeleme etkisi: içteki elektronların engellemesi nedeniyle endıştaki elektronların çekirdeğin etkisini tam olarak "hissetmemesidir". Daha içteki ilektronlar çekirdek yükünün etkisini kısmen azaltırlar. (bakınız etkin çekirdek yükü).

Periyodik çizelge: benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip elementlerin dikey sıralar oluşturacak şekilde sıralanmış hali.

Periyot: periyodik çizelgenin yatay sırası. Bir periyotta bulunan bütün elementlerin atomları en dış elektron tabakalarında aynı baş kuantum numarasına sahiptirler.

Periyotlar yasası: elementler atom numaraları artacak şekilde sıralandığında, bazı fiziksel ve kimyasal özellikler periyodik olarak değişir.

Peroksit iyonu: yapısı $\left[:\ddot{O}—\ddot{O}:\right]^{2-}$ olan iyon.

pH: çözeltideki $[H_3O^+]$ nın kısa gösterimi. $pH = -\log [H_3O^+]$ şeklinde tanımlanır.

Pi (π) bağı: *p*-atomik orbitallerinin "yandan" örtüşmesiyle oluşan bağ.

Pik demiri: yüksek fırında elde edilen ve içinde safsızlıklar içeren demir (yaklaşık %95 Fe, %3 – 4 C).

Pil potansiyeli: elektrokimyasal pilde potansiyel farkı. $E_{hüc.}$ pozitifse, pil tepkimesi kendiliğindendir. $E_{hüc.}$ negatifse, pil tepkimesi kendiliğinden değildir.

Pil şeması: elektrokimyasal pilin simgesel gösterimi. Pilde tepkimeye giren maddeler, elektrotlar, çözelti derişimleri vb. belirtilir.

Pirometalurji: kuru katı materyalin yüksek sıcaklığa ısıtılması işlemini içeren metalurji. (Ayrıca bakınız **üretim metalurjisi**.)

pK: iyonlaşma sabitinin kısa gösterimi.
$pK = -\log K$. Zayıf asit ve bazların kuvvetlerini karşılaştırmada pK oldukça yararlıdır.

Planck sabiti, *h*: bir ışık fotonunun enerjisinin frekasına oranının orantı sabiti. Değeri, 6.626×10^{-34} Js.

pOH: çözeltideki $[OH^-]$ değerinin kısa gösterimi. $pOH = -\log [OH^-]$.

Polar kovalent bağ: pozitif ve negatif yük merkezlerin birbirinden ayrıldığı bağ.

Polar molekül: pozitif ve negatif yük merkezlerinin ayrıldığı molekül. Polar moleküllerin dipol momentleri vardır.

Polarlanabilirlik: bir atom ya da moleküldeki elektron bulutlarının, bir elektrik alanında, normal durumunu değiştirme özelliği, yani dipol oluşturabilmesi.

Polimorfizm: bir katının birden fazla kristal yapıda bulunması.

Polipeptit: çok sayıda amino asit molekülünün peptit bağı ile bağlanarak oluşturduğu bileşik.

Polisakkarit: 10 dan fazla monosakkarit birimi taşıyan karbonhidrat (nişasta ve selüloz gibi).

Potansiyel enerji: konum ve yerleşmeye bağlı enerji. Cisimler arasında itme ve çekme kuvvetlerinden doğan enerji.

Pozitron (β^+): radyoaktif çekirdeklerde protonun nötrona dönüşmesi ile yayılan *pozitif* elektron.

ppb (kısım/milyar): içinde bulunduğu bir ortamın bir milyarındaki kısım.

ppm (kısım/milyon): içinde bulunduğu bir ortamın bir milyonundaki kısım.

ppt (kısım/trilyon): içinde bulunduğu bir ortamın bir triyonundaki kısım.

Protein: molekül ağırlığı 10,000 ya da daha fazla olan polipeptit.

Protik çözücü: molekülleri oksijen veya azot gibi elektronegatif atomlara bağlı hidrojen atomları içerir.

Proton alıcı: Lowry-Bronsted asit-baz kuramında baz.

Proton sayısı (bakınız, atom numarası)

Proton verici: Lowry-Bronsted asit-baz kuramında asit.

Proton: pozitif elektrik yükü birimini taşıyan ve bütün atomların çekirdeğinde bulunan temel parçacıklar.

R, S sistemi: kiral bir merkeze bağlı dört grubun düzenlenmiş biçimini belirtilen ve iki optik izomerin farkının anlaşılmasını sağlayan sistem.

Rad: 1 kg madde başına 1×10^{-2} J enerji depolayabilen ışınım miktarı.

Radikal: (bakınız serbest radikal).

Radyal dalga fonksiyonu: $R(r)$, Schrödinger dalga denklemi küresel polar koordinatlarda ifade edildiğinde sadece r uzaklığına bağlı olan dalga fonksiyonunun bir kısmı (ayrıca bakınız **açısal dalga fonksiyonu**)

Radyoaktif bozunma yasası: radyoaktif bir maddenin bozunma hızı (etkinliği, A) mevcut atomların sayısı ile doğru orantılıdır.

Radyoaktif bozunma zinciri: radyoaktif bir izotopun (ör. ^{238}U) basamak basamak bozunarak, sonunda kararlı bir izotopa (ör.^{206}Pb) dönüşmesi.

Radyoaktiflik: kararsız bir atom çekirdeğinin küçük madde parçacıkları (α, β parçacıkları) ve/veya elektronagnetik ışınım (γ ışınları) vermesi olayı.

Raoult yasası: bir çözelti bileşeninin buhar basıncı, bu bileşenin mol kesri ile saf sıvısının buhar basıncı çarpımına eşittir.

Rasemik karışım: optikçe aktif bir bileşiğin D ve L izomerlerinin eşit miktarlardaki karışımı.

Rem: rad'a benzer bir ışın birimi olup, aynı enerjideki farklı ışınların biyolojik maddeler üzerindeki çeşitli etkileri gözönüne alınarak tanımlanmıştır.

Rezonans: tek bir bileşik için iki ya da daha fazla Lewis yapısının yazılabildiği durumlarda ortaya çıkan olgu. Gerçek yapı bu farklı yapıların bir bileşkesidir (*melezidir*).

Ribonükleik asit (RNA): mRNA ve tRNA diye iki şekilde bulunan ve protein sentezinde işlevi olan bileşik.

***s*-bloku:** periyodik çizelgenin bir bölümü. Elektronlar, en yüksek ana kuant tabakasındaki *s*-orbitallerine girmektedir.

Sabit oranlar yasası: bir bileşiğin bütün örnekleri aynı bileşimdedir. Yani elemenleri aynı kütle oranındadır.

Sabun: yağ asitlerinin tuzları, yani $RCOO^-Na^+$. Burada R grubu 3-21 arası C içeren bir hidrokarbon zinciridir. Sodyum ve potasyum sabunları temizlik işlerinde kullanılan başlıca sabunlardır.

Sabunlaşma: trigliseritlerin kuvvetli bir bazla hidrolizi. Ürünler gliserin ve sabundur.

Saf madde: belirli bir özelliği ve bileşimi vardır. Bütün saf maddeler, element veya bileşiklerdir.

Sağa çeviren: polarize ışığın yayılma düzlemini sağa çevirme yeteneğine sahip demektir. + ile belirtilir.

Sarkıtlar ve dikitler: $Ca(HCO_3)_2$ (suda) un yavaş bozunmasıyla oluşan ve mağaralarda görülen bir çeşit kireç taşı ($CaCO_3$) oluşumu.

Schrödinger eşitliği: hidrojen atomu elektronunun dalgasını açıklar. Schrödinger eşitliğinin çözümlerine dalga fonksiyonları denir.

Sentez gazı: CO(g) ve H_2(g) karışımıdır, genellikle kömür veya doğal gazdan elde edilir. Yakıt olarak veya organik bileşiklerin sentezinde kullanılabilir.

Serbest radikal: yüksek etkinlikte, eşleşmemiş elektron içeren molekül parçacığı.

Sert su: içinde önemli derişimde mineralin çözünmüş olduğu su. Eğer sertlik HCO_3^- ve beraberindeki katyonlardan kaynaklanıyorsa, **geçici sert su**, HCO_3^- den başka (SO_4^{2-} gibi) anyonlardan kaynaklanıyorsa **kalıcı sert su** adını alır.

Sıfır-noktası enerjisi: kuantum mekaniksel sistemde olası en düşük enerji, örneğin "bir kutuda tanecik" için $n = 1$ e karşılık gelen enerji.

Sıfırıncı mertebeden tepkime: hızı tepken derişimlerinden *bağımsız* tepkime. Derişim terimlerinin üsleri toplamı *sıfırdır*.

Sık istiflenmiş kübik kristal: küresel taneciklerin, aralarında en az boluk bırakacak ya da hiç boşluk bırakmayacak şekilde istiflenmeleri.

Sınıf: elementlerin bir sınıfı, bazen karakteristik ismi olan, periyodik çizelgede numaralandırılmış bir gruptur. Örneğin, grup 17 bir halojen sınıfıdır.

Sınırlayıcı tepken: bir tepkimede tamamen tüketilen madde. Ürün ya da ürünlerin miktarı sınırlayıcı tepkenin miktarına bağlıdır.

Sıvı yağlar: doymamış yağ asitlerini baskın olduğu trigliseritler.

Sıvı: sıvıda atom veya moleküller birbirlerine çok yakındırlar (ancak bir katıdaki kadar yakın değillerdir). Bir sıvı, belli bir hacim kaplar, fakat akabilir ve içine konduğu kabın şeklini alır.

Sigma (σ) bağı: atom orbitallerinin ya da melez atom orbitallerinin tepeden örtüşmesiyle oluşan ve bağlanan atomların çekirdeklerini bir doğru boyunca birleştiren bağ.

Sihirli sayılar: bir atomun çekirdeğine olağanüstü kararlılık sağlayan proton ve nötron sayıları.

Silikon: O-Si-O bağları içeren organosilisyum polimerleri.

Sis: kirlenmiş havanın görüş mesafesini azalttığı koşulu anlatan genel terim. Gözlerde batmaya, nefes güçlüklerine, küçük ve büyük sağlık problemlerine yol açar. (ayrıca bakınız **endüstriyel sis.**)

Sistem: termodinamik işlemde seçilen evren parçası. (Ayrıca bakınız **açık, kapalı** ve **izole** sistemler.)

Sistematik hata: ölçme cihaz ve aletlerinden kaynaklanan ve her ölçmede tekrarlanan hata. (Yani, cihazın kalibrasyonundan kaynaklanan hatalar.)

S_N1: hız belirleme basamağı tek moleküllü olan nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi.

S_N2: hız belirleme basamağı iki moleküllü olan nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi.

Sola çeviren: polarize ışığın yayılma düzlemini *sola* çevirebilen. (–) ile gösterilir.

Soy gaz: en dış ana kuant tabakasındaki elektron dağılımı ns^2np^6 olan element. (soygaz olan helyumda $1s^2$ dir).

Sönmemiş kireç: CaO bileşiğinin halk arasındaki adı.

Sönmüş kireç: kalsiyum hidroksitin, $Ca(OH)_2$ yaygın adıdır.

***sp* melez orbitali:** bir *s* ve bir *p* orbitalinin melezleşmesiyle oluşan iki orbitalden biri. İki orbital arasındaki acı 180° dir.

***sp^2* melez orbitali:** bir *s* ve iki *p* orbitalinin melezleşmesiyle oluşan üç orbitalden biri. Herhangi iki orbital arasındaki açı 120° dir.

***sp^3* melez orbitali:** bir *s* ve üç *p* orbitalinin melezleşmesiyle oluşan dört orbitalden biri. Herhangi iki orbital arasındaki açı 109,5° dir (düzgün dörtyüzlü açısı).

***sp^3d* melez orbitali:** bir *s*, üç *p* ve bir *d* orbitalinin melezleşmesiyle oluşan beş orbitalden biri. Bu beş orbital bir üçgen çiftpiramidin köşelerine doğru yönlenir.

***sp^3d^2* melez orbitali:** bir *s*, üç *p* ve iki *d* orbitalinin melezleşmesiyle oluşan altı orbitalden biri. Bu altı orbital bir düzgün sekiz yüzlünün köşelerine doğru yönlenir.

***spdf* gösterimi:** atomlarda elektron dağılımını göstermenin bir yolu. Her bir orbitalin aldığı elektron sayısı üstindis olarak yazılır. Örneğin Cl: $1s^22s^22p^63s^23p^5$.

Spektrokimyasal seri: ligandların kristal alan yarılmasındaki enerjilerine göre sıralanmış hali.

Standart elektrot potansiyeli, E^o: indirgenen ve yükseltgenen bileşiklerin standart halde bulunduğu hücrede bir elektrot üzerinde ortaya çıkan potansiyel. Listelerde verilen değerler indirgenmeye göredir. Yani standart hücre potansiyeli, standart indirgenme potansiyelidir.

Standart Gibbs enerji değişimi, ΔG^o: tepkenlerin ve ürünlerin standart hallerde bulunduğu tepkimelerdeki serbest enerji değişimi. Standart serbest enerji değişimi ile denge sabiti arasında $\Delta G^o = -RT\ln K$ bağıntısı vardır.

Standart Gibbs oluşma entalpisi, ΔG^o_{ol}: 1 mol bileşiğin, en kararlı haldeki elementlerinden, 1bar. da oluşması için gereken standart serbest enerji değişimi.

Standart hal: bir maddenin 1 bar basınç ve seçilen sıcaklıktaki hali. İdeal gaz gibi davranan saf bir gaz için, 1 bar basınç ve seçilen sıcaklıktaki hal

Standart hidrojen elektrot (SHE): Pt gibi soy bir elektrotta, H_3O^+ (a = 1) ile H_2 (g, 1 bar) arasındaki denge ile ilgili potansiyeldir. Standart hidrojen elektrot potansiyeli *keyfi* olarak tam 0 V alınır.

Standart molar entropi: bir maddenin standart halinde ve belli bir sıcaklıkta sahip olduğu mutlak entropisi.

Standart oluşum entalpisi: ΔH^o_{ol}, standart halde bir mol maddenin standart halindeki elementlerinden oluşması sırasında meydana gelen entalpi değişimi. Elementlerin bir bar basınç ve verilen sıcaklıktaki en kararlı hali seçilir.

Standart pil potansiyeli, E^o_{pil}: içindeki bütün türlerin standart halde bulunduğu bir elektrokimyasal hücrenin potansiyeli. (Ayrıca bakınız pil potansiyeli.)

Standart sıcaklık ve basınç koşulları (STP): bir gazın 0°C (273,15 K) sıcaklık ve 760 mmHg (1 atm) basıncında bulunduğu koşul.

Standart tepkime entalpisi: ΔH^o, bütün tepkenlerin ve ürünlerin standart hallerinde bulundukları bir tepkimenin entalpi değişimi.

Stereoizomerler: moleküllerde atom ve bağ tipleri aynı olduğu halde, bazı atomların uzaydaki yönlenişleri farklıdır. *Cis-trans* izomerisi bir steroizomeri şeklidir.

Stereomerkez: asimetrik karbon atomudur.

Stokiyometri: bileşikler ve kimyasal bakımdan önemli karışımlarla ilgili nicel ölçüm ve bağıntılar.

Stokiyometrik faktör: kimyasal bir tepkimede iki türün mol miktarları ile ilgili çevirme faktörü (örneğin bir tepkenin bir ürüne, bir tepkeni diğer bir tepkene, vb.). Faktörün oluşturulmasında kullanılan sayılar stokiyometrik katsayılardır.

Stokiyometrik katsayılar: bir denklemi denkleştirmede kullanılan katsayılar.

Stokiyometrik oran: kimyasal bir tepkimede, denkleştirilmiş eşitlikteki mol oranlarıyla aynı mol oranlarında olan tepkenlerin göreceli miktarlarını ifade eder. Örneğin, $2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$ tepkimesi için 2 mol H_2O ve 1 mol O_2 karışımı stokiyometrik orandadır, 1 mol H_2O ve 1 mol O_2 karışımı stokiyometrik oranda değildir.

Su gazı: su buharının sıcak kok kömürü üzerinden geçirilmesi ile elde edilen, içinde bir miktar yanmayan gaz (CO_2 ve N_2) bulunan, $CO_{2(g)}$ ve $H_{2(g)}$ karışımı.

Substrat: enzim-katalizli bir tepkimede enzimin etkileştiği madde. Substrat ürünlere dönüşür ve enzim tekrar kullanılır.

Suyun iyon çarpımı, K_{su}: saf suda ya da sulu çözeltide $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ çarpımı. Bu çarpımın değeri sıcaklığa bağlı olup, 25 °C de $K_{su} = 1{,}0\ 10^{-14}$ dür.

Süblimleşme: moleküllerin katı halden gaz haline geçmesi.

Süperfosfat: fosfat kayalarının H_2SO_4 ile muamelesinden elde edilen $Ca(H_2PO_4)_2$ ve $CaSO_4$ karışımı.

Süperoksit: $[:\ddot{O}—\ddot{O}:]^-$ yapısındaki iyon.

Süspansiyon: kolloidlerin aksine, çökelme için yeterince büyük katı parçacıklar içeren heterojen akışkan.

Şaplar: genel formülü M(I) M(III) $(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ olan sülfatlar. M(I) ge-

nellikle alkali metal veya amonyum iyonu, ve M(III) ise Al^{3+}, Fe^{3+} veya Cr^{3+}.

Şeker: monosakkarit (basit şeker), disakkarit veya on taneye kadar monosakkarit birimi içeren oligosakkarit.

Şiddet özelliği: madde miktarından bağımsız olan özellik. Yoğunluk ve sıcaklık şiddet özelliğine birer örnektir.

Tamamlayıcı renk: toplanabilir renk karışımında beyaz rengi, çıkarılabilir renk karışımında siyah rengi oluşturmak için renk tekerleği üzerinde zıt birincil renk ile karışan bir ikincil renk

Tampon aralığı: bir tampon çözeltinin pH değerinin hemen hemen sabit kaldığı pH aralığı.

Tampon çözelti: pH değişimine karşı dirençli çözelti. Eklenen az miktarlarda asit ve bazı pH'sı neredeyse değişmeden nötralleştirebilecek bileşenlere sahiptir.

Tampon kapasitesi: bir litre tampon çözeltiye ilave edildiğinde pH değerini bir birim değiştiren kuvvetli asit ya da bazın mol sayısıdır.

Tek dişli ligand: bir komplekte bağ yapmayan bir elektron çiftini kullanarak ve yalnızca bir konumda merkez atomuna bağlanabilen ligand.

Tek moleküllü basamak: bir tepkime mekanizmasında tek bir molekülün ayrıştığı durum.

Tekli bağ: bağlı atomlar arasında bir elektron çiftinin ortaklandığı bağ.

Tekrar kristallendirme (bakınız **ayrımsal kristallendirme.**)

Temel hal: atom ve moleküllerde elektronların en düşük enerji düzeyinde olması hali.

Temel oksijen işlemi: saf olmayan demiri (pik demir) çeliğe çevirmekte kullanılan temel işlem.

Tepken (çıkış maddesi): kimyasal tepkimeye giren bileşik. Bu terim, tersinir tepkimelerdeki bütün bileşikler için de kullanılır. Fakat kimyasal bileşiğin yalnızca sol tarafındaki bileşikler için kullanıldığı da olur. (Sağ taraftaki bileşiklere ürün denir).

Tepkime ara ürünü: bir tepkime mekanizmasında her bir basit tepkime sonucunda oluşan ve bir sonraki basit tepkimede türetilen türler. Bu nedenle net tepkimede yer almazlar.

Tepkime grafiği (profili): bir kimyasal tepkimeye ait, tepkenlerin, aktiflenmiş kompleksin ve ürünlerin enerjileri yönünden grafikle gösterimi.

Tepkime hızı: tepkenlerin hangi hızda tükendiğini ya da ürünlerin hangi hızda oluştuğunu belirtir. Çoğunlukla derişimin birim zamandaki değişimini ifade eder.

Tepkime ısısı: sabit sıcaklık ve basınçtaki bir tepkimede kimyasal enerjiden ısı enerjisine (ya da tersi) çevrilen enerji miktarı. Bu değişme, kapalı sistemlerde sıcaklık değişmesi şeklindedir. Açık sistemlerde ise ısı ya çevreye verilir (ekzotermik tepkime) ya da çevreden alınır (endotermik tepkime).

Tepkime mekanizması: tepkimenin geçtiği varsayılan basamaklar. Mekanizma, net eşitliğin stokiometrisi ve hız yasası ile uyumlu olmalıdır.

Tepkime mertebesi: bir kimyasal tepkimenin hızında derişim terimlerinin üsleri. Mertebe, belli çıkış maddeleri için (A ya göre birinci dereceden, B ye göre ikinci dereceden,....) belirtilebilir. Fakat çoğu kez tepkimenin mertebesinden söz edilir ki, bu da derişim derimlerinin üsleri toplamıdır.

Tepkime oranı, Q : bir denge sabiti ifadesindeki gibi, derişim terimlerinin (veya kısmi basınçların) oranıdır, fakat genellikle *dengede olmayan* durumlarda uygulanır.

Tepkimenin anlık hızı: tepkimenin belirli bir andaki gerçek hızı. Derişim-zaman eğrisine çizilen teğetin eğiminden bulunur.

Tepkimenin ilk hızı: çıkış maddelerinin bir araya getirildiği andaki tepkime hızı.

Termit tepkimesi: bir metal oksidi (Fe_2O_3) serbest metale indirgemek için aluminyum metalinin indirgen olarak kullanıldığı indirgenme-yükseltgenme tepkimesi.

Termodinamiğin birinci yasası: enerjinin korunumu yasası: $\Delta E = q + w$.

Termodinamiğin ikinci yasası: kendiliğinden değişmenin yönünü belirtir ve bütün kendiliğinden olan değişmeler evrenin entropisini artırır.

Termodinamiğin üçüncü yasası: mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) saf kusursuz kristallerin entropileri *sıfırdır*.

Termodinamik denge sabiti, K**:** denge derişimlerinin aktifliklerle ifade edildiği denge sabiti. Aktiflik yerine, seyreltik çözeltilerde molarite, ideal gazlarda atm. cinsinden kısmi basınç alınabilir. Saf katı ve sıvıların aktiflikleri 1 dir.

Ters osmoz: çözücü moleküllerinin, yarı geçirgen zardan, çözeltiden saf çözücüye doğru geçişi. Çözeltiye osmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulandığında meydana gelir.

Tersinir tepkime: çok küçük bir değişiklikle tersine çevrilebilen tepkime.

Tersinmez süreç: çevresiyle dengede olmayan sistemin bir veya daha fazla sayıda sınırlı basamakta gerçekleştiği süreç.

Tesadüfi hata: araştırmacının bir deneysel tekniği veya ölçümü yaparken yaptığı hata, sıcaklığı termometreden yanlış okuması gibi.

Titrant: titrasyon tepkimesinde büret yardımıyla kontrollü bir şekilde ilave edilen çözelti (ayrıca bakınız **titrasyon**).

Titrasyon eğrisi: titrasyonda, eklenen çöelti hacmına karşı çözelti pH'ının grafiği. Bir asit-baz titrasyonunda pH ın nasıl değiştiğini gösterir. Bu eğri, titrasyonun eşdeğerlik noktasını (dönüm noktası) saptamakta kullanılabilir.

Titrasyon: iki çözelti arasında kimyasal bir tepkime meydana getirme yöntemi olup, çözeltilerden biri diğerine kontrollu olarak (bir büret ile) ilave edilir. Titrasyonda eşdeğerlik noktasını saptamak için indikatör kullanılır.

Toprak alkali metaller: periyodik çizelgede grup 2 elementlerine verilen ad.

Torr: bir mmHg ya eşit olan basınç birimi.

***Trans*:** iki grubun, bir organik molekküldeki çift bağın zıt yanlarında, bir kare düzlemin zıt taraflarında ve bir oktahedral kompleksin merkez düzleminin alt ve üstünde olduğunu belirten geometrik izomeri terimi.

Trigliserit: gliserinin (1, 2, 3- propantriol) uzun zincirli yağ asitleriyle verdiği esterler.

Trouton kuralı: pek çok sıvının normal kaynama noktasındaki buharlaşma entropisi aynı olup 88 J $mol^{-1}K^{-1}$ dir.

Tuz etkisi: çözelti dengesinde bulunan iyonlardan farklı iyonların etkisi. Tuz etkisine farklı iyon etkisi de denir.

Tuz köprüsü: bir elektrokimyasal hücrede iki yarı hücreyi birleştirmekte kullanılan bir düzenek (bir tuz çözeltisi ile doldurulmuş

U-tüpü). Tuz köprüsü iki yarı hücre arasında iyon akımını sağlar.

Tuz: asitlerdeki hidrojen atomlarının yerine metal iyonlarının geçmesi ile oluşan iyonik bileşik. Asit ve bazların nötralleşmesi tuz oluşturur.

Uç atom: bir molekül ya da çok atomlu iyonda yalnızca farklı bir atoma bağlı herhangi bir atom.

Uyarılmış hal: bir atomda, bir veya daha fazla elektronun temel halden daha yüksek enerji seviyesine geçtiği hal (Ayrıca bakınız **temel hal**).

Üç moleküllü süreç: bir tepkime mekanizmasında üç atom ya da molekülün aynı anda çarpışması.

Üçlü (tersiyer) yapı: polipeptit zincirlerinin birbirine bağlanarak oluşturduğu üç boyutlu yapı.

Üçlü bileşik: *üç* elementten oluşur.

Üçlü kovalent bağ: bağlanan iki atom arasında *üç elektron çiftinin* ortaklaşması. Üç çizgi (≡) ile gösterilir.

Üçlü nokta: bir bileşiğin üç fazının da (katı, sıvı, gaz) dengede olduğu sıcaklık ve basınç koşulu.

Üçüncül (tersiyer) yapı: polipeptit zincirlerinin birbirine bağlanarak oluşturduğu üç boyutlu yapı.

Üçüncül karbon: başka üç karbon atomuna bağlı karbondur.

Üçüncül yapı: bir proteinin üç boyutlu yapısı.

Üretim metalurjisi: cevherden metalin ekstrakte edilmesi işlemi. Genellikle dört basamakta gerçekleşir. *Deriştirme* cevheri atık kayalardan (gang) ayırır. *Kavurma* cevheri metal oksite dönüştürür. **İndirgeme** (genellikle karbonla) oksiti metale çevirir. *Arıtma* safsızlıkları metalden uzaklaştırır.

Ürün: bir kimyasal tepkimeden oluşan bileşikler.

Van der Waals denklemi: ideal olmayan gazların hal denklemi. Moleküllerarası itme kuvvetlerini ve moleküllerin öz hacımlarını belirten düzeltme terimlerini içerir.

Van der Waals kuvvetleri: moleküller arasında London tipi kuvvetlere ve kalıcı dipollerin etkileşme kuvvetlerine (ikisinin toplamına) denir.

van der Waals yarıçapları: bir tür atom büyüklüğü ölçümü. van der Waals yarıçapları sık istiflenmiş kristallerde atom uzaklıklarını kullanarak ölçülen sert kürelerin yarıçaplarıdır.

Viskozite: sıvının akmaya karşı direnci. Büyüklüğü moleküllerarası çekim kuvvetlerine ve bazı durumlarda molekül boyutu ve şekline bağlıdır.

Volt (V): SI birim sisteminde hücre voltajı. 1 volt = 1 joule/C

Volta (galvanik pil) pili: içinde kendiliğinden yürüyen kimyasal tepkimenin elektrik ürettiği pil.

Yakıt hücresi: pil tepkimesinin bir yakıtın yanmasına dayandığı volta pili. Yakıtın kimyasal enerjisi elektrik enerjisine dönüşür.

Yan tepkime: istenmeyen veya beklenmeyen ürün oluşturan tepkime.

Yan ürünler: bir kimyasal işlemde, ana ürün yanında oluşan ürünler. Bunlar ana ürünü veren tepkimeyle ya da başka yan tepkimelerle oluşabilirler.

Yapı formülü: bir molekülde tekli, ikili veya üçlü bağlarla atomların birbirine bağlanışını gösteren bileşik formülü.

Yapı izomerleri: aynı sayıda ve türde atom içerirler fakat yapı formülleri farklıdır.

Yarı hücreler: bir elektrot ve bir çözeltiden oluşmuştur. Elektrot üzerinde indirgenme-yükseltgenme dengesi kuruludur. Bir elektrokimyasal hücre iki yarı hücreden meydana gelir.

Yarı metal: uygun koşullarda hem metal hem de ametal özelliği gösteren element.

Yarı ömür ($t_{1/2}$): tepkenin yarısı harcanıncaya değin geçen süre. Çekirdek bozunma tepkimelerinde, mevcut atomların yarısının radyoaktif bozunmaya uğrayabilmesi için geçen süre.

Yarı tepkime: net indirgenme-yükseltgenme tepkimesinde, indirgenme ya da yükseltgenme tepkimesinden biri.

Yarılma tepkimesi: aynı maddenin hem indirgenmesi hem de yükseltgenmesi.

Yavaşlatıcı (moderatör) kontrol: fizyon tepkimesinde ortaya çıkan yüksek enerjili nötronları yavaşlatarak, fizyonu azaltan madde.

Yerdeğiştirme tepkimesi: bir molekülde atom, iyon veya grup bir başkasıyla yer değiştirir.

Yoğun yapı formülü: bir yapı formülünün en basit gösterimi.

Yoğunlaşma: moleküllerin gaz halinden sıvı hale geçmesi.

Yoğunluk: bir maddenin kütlesinin hacmına bölünmesiyle elde edilen fiziksel özellik (yani, birim hacimdeki kütle).

Yük yoğunluğu, ρ: bir katyonda birim hacimdeki yük.

Yüksek-spin kompleksi: zayıf kristal alan yarılmasıyla merkez metal atomunda veya iyonda *d* alt kabuğunda eşleşmemiş elektron sayısının maksimum olduğu kompleks.

Yükseltgen: kendisi *indirgenirken* karşısındakini yükseltgeyen bileşik ya da iyon.

Yükseltgenme basamağı: bir atomun, diğer atomlarla birleşerek moleküller ya da çok atomlu iyonlar oluştururken yitirdiği, kazandığı ya da ortaklaştığı elektron sayısı.

Yükseltgenme: elektron verme (kaybetme) olayı. Atomların yükseltgenme basamağı büyür (yükseltgenme, indirgenme ile birlikte yürür).

Yüzde verim: bir kimyasal tepkimeden elde edilen ürünün, aynı tepkimeden kuramsal olarak elde edilebilecek ürün miktarına bölünerek bulunan ve yüzde ile ifade edilen miktarı.(Ayrıca bakınız **gerçek verim** ve **kuramsal verim**.)

Yüzey gerilimi: bir sıvının yüzeyini genişletmek için gerekli enerji ya da yapılması gereken iş.

Yüzey merkezli kübik (ymk): kübik birim hücrenin sekiz köşesinde ve her bir yüzeyinde bir birimin bulunduğu kristal yapı. Kürelerin kübik sık istiflenmesiyle oluşur.

Zayıf asit: sulu çözeltisinde kısmen iyonlaşan asit.

Zayıf baz: sulu çözeltisinde kısmen iyonlaşan baz.

Zayıf elektrolit: çözeltisinde kısmen iyonlaşan bileşik.

Zincir-tepkime polimerleşmesi: başlama basamağı karbon-karbon çift bağlarından birinin açılması olan tepkime. Serbest radikal ara ürününe monomer bağlanarak uzun zincirler meydana gelir. Örneğin, etilenin polietilene polimerleşmesi.

Zwitter iyon: hem asit hem de baz grupları içeren bileşik, örneğin amino asit ve polipeptit gibi. Zwitter iyonlar nötral pH da aynı anda pozitif yüklü gruplara (katyonlar) ve negatif yüklü gruplara (anyonlar) sahiptirler.

G

Ek

Kavram Değerlendirme Sorularının Yanıtları

Not: Sizin yanıtlarınız, problem çözüm basamaklarının sayısına ve ara sonuçlardaki yuvarlamalara bağlı olarak, biraz farklı olabilir.

BÖLÜM 1

Kavram Değerlendirme 1-1. Hayır, bir varsayımın öngördüğü şeye aykırı bir deneysel sonuç hipotezi reddetme nedenidir; onun ispatı değil. **1-2.** İki kefeli terazide *mg* çarpımı, *g* değerine bakmaksızın bilinmeyen ve bilinen kütle "ağırlıkları" için aynıdır. İki kefeli terazide ölçülen kütle Dünyada ve ayda aynıdır. Tek kefeli elektronik terazide ölçülen ağırlık "kütleye" çevrilir. Dünyada kalibre edilmiş böyle bir terazi ile ölçülen "kütle" ayda ölçüldüğü zaman daha az olacaktır. **1-3.** t (°C) = t (°F) alıp, t (°F) = 9/5t (°C) + 32 eşitliğini çözerseniz, t (°F) = -40 °F bulursunuz. Öyleyse; -40°F = -40°C olur. **1-4.** Odunun hacmi 1000 g/(0,68 g cm^{-3}) = 1470 cm^3. Odun kütlesi kadar suyla (1000 g) yer değiştirir bu su 1000 cm^3 hacme sahiptir. Odunun su altındaki kesri 1000/1470 = 0,68 dir. **1-5.** Her iki soruya da evet. Bir ölçüm aleti hassas okuma yapabilir, fakat yanlış kalibre edilmiş olabilir. Ölçümler birbirleriyle uyumlu olabilir, fakat ortalamaları gerçek değere uymayabilir. Doğru olmayan bir aletin ölçümleri gerçek değerden oldukça farklı çıkabilir, ancak ölçüm ortalaması şans eseri gerçek değerle uyumlu olabilir. **1-6.** 1 in = 2,54 cm bağıntısı bir tanımdır (*kesin* bir niceliktir). Metre ile inç arasındaki daha kesin bir bağıntı şöyledir: 1 m = 100 cm × (1 in/2,54 cm) = 39,370079 in.

BÖLÜM 2

Kavram Değerlendirme 2-1. Helmont, yanlış olarak, ağacın çevresiyle sadece toprak, güneş ışığı ve su sayesinde etkileştiğini kabul etmiştir. Ağaç ayrıca atmosferle yani karbon dioksit gazı ile de etkileşmektedir (bakınız fotosentez, sayfa 273). **2-2.** Magnezyum bromür ile tepkimeye girmeyen bromun toplamı olan *son* kütle, *başlangıç* kütlesine eşittir: 4,15 g+82,6 g =86,8 g, fakat tepkimeye girmeyen bromun kütlesini bilmeden magnezyum bromürün kütlesini belirleyemeyiz. **2-3.** Katot ışınlarının (elektronların) keşfi, atomların bölünemez olduğu fikrini çürütmüştür. İzotopların keşfi, bir elementin bütün atomlarının kütlelerinin aynı olduğu fikrini çürütmüştür. Atomların en basit sayısal oranda bir araya geldiği fikri geçerliliğini sürdürmektedir. **2-4.** İstisna, hidrojenin en yüksek bolluktaki izotopu, ^1_1H, protiyum atomudur. Atom çekirdeği tek proton içerir. **2-5.** Ağırlıklı ortalama atom kütlesinin 51,9961 akb, neredeyse tam 52 akb olması, kromun nerdeyse sadece $^{52}_{24}Cr$ atomu olarak bulunabileceğini gösterir. Diğer olasılık (gerçekte olan) kromun, ağırlıklı ortalama atom kütlesinin 51,9961 akb olduğu izotopların bir karışımı olarak bulunduğudur. Çinkonun iki veya daha fazla izotopu olduğu sonucuna varırız. Ağırlıklı ortalama atom kütlesi, 65,409 akb, tek bir izotop kütlesini çağrıştıracak 65 akb ye oldukça uzaktır. **2-6.** Doğal olarak bulunan bütün Au atomlarının kütlesi 196,967 g Au/N_A ise, hepsi $^{197}_{79}Au$, olmalı ve hiç izotopu olmamalıdır. Hiçbir gümüş atomunun kütlesi 107,868 g Ag/N_A değilse iki veya daha fazla doğal izotopu olmak zorundadır. (Gerçekte iki izotopu vardır: $^{107}_{47}Ag$ ve $^{109}_{47}Ag$.)

BÖLÜM 3

Kavram Değerlendirme 3-1. *Molekül* formülü: $C_4H_6O_4$. *Kaba* formülü aynı orana, ama daha küçük tam sayılara sahiptir: $C_2H_3O_2$. Şekil 3-2(a) da verilen bütanın *yapı* formülünü gözünüzde canlandırınız. Bütan yapısının iki ucunda yer alan $-CH_3$ grupları -COOH gruplarıyla yer değiştirir (Şekil 3-1 de verilen asetik asidin yapı formülüne bakınız). En basit *çizgisel* formül için H_2C-CH_2 yi gösteren bir çizgi çiziniz ve çizginin her iki ucuna birer açı çizerek –COOH grubu ekleyiniz. **3-2.** Diğer dört niceliği **(d)** deki 20,000 g pirinç alaşımının ağırlığı ile karşılaştırınız. **(a)** 0,50 mol O_2 = 16,00 g; en küçük kütle olabilir fakat en büyüğü olamaz. **(b)** $2,0 \times 10^{23}$ Cu atomu = 1/3 mol Cu ≈ 21 g; bu şimdilik en büyük kütledir. **(c)** $1,0 \times 10^{24}$ H_2O molekülü, 1,5 mol H_2O > 27 g; bu şimdilik en büyük kütledir. **(e)** 1,0 mol Ne = 20 g kütleye sahiptir. Sonuç: en büyük kütle, **(c)**; en küçük kütle, **(a)**. **3-3.** C atomu katkısı en fazla (13), ve Cl kütlesi katkısı en büyüktür. Cl atomu altı tanedir, bir Cl atomu bir C atomunun yaklaşık üç katı daha fazla kütleye sahiptir. **3-4.** Formüldeki atomların bağıl sayılarını, bileşiğin mol kütlesini elementlerin kütle yüzdeleri ile çarparak elde ediniz. Örneğin, Örnek 3-5 de, mol C = 0,6258 × 230 g × (1 mol C/12,011 g) = 11,98 mol C. Benzer şekilde 21,97 mol H ve 3,995 mol O elde edilir. Molekül formülü $C_{12}H_{22}O_4$ ve kaba formülü $C_6H_{11}O_2$ dir. **3-5.** Her bir yanmada, her mol C için 1 mol CO_2 ve her mol H için 1 mol H_2O oluşur. Her yanma için miktarlar hesaplanır: **(a)** 5 mol CO_2 ve 2 mol H_2O; **(b)** 1,25 mol CO_2 ve 2,5 mol H_2O; **(c)** 1 mol CO_2 ve 1,5 mol H_2O; **(d)** 6 mol CO_2 ve 3 mol H_2O. Dolayısıyla (d) nin cevabı olan C_6H_5OH, en fazla mol ve kütlede CO_2 ve H_2O verir. **3-6.** NH_3 de N un yükseltgenme basamağı -3 tür. N un yükseltgenme basamağın H_2NNH_2 bileşiğinde daha yüksektir ve -2 dir. N_2H_4 ün mol kütlesinin 32 g/mol olduğuna dikkat ediniz. **3-7.** Hayır. Bütün hidrokarbonlar içinde H_2O nun CO_2 ye kütle oranı en fazla CH_4 dedir. CH_4 bütün hidrokarbonlar içinde en yüksek H yüzdesine sahiptir; yandığında 1 mol CO_2 (44 g) bileşiğine karşın sadece 2 mol H_2O (36 g) oluşur.

BÖLÜM 4

Kavram Değerlendirme 4-1. (a) Ürün O_2(g) dir, O(g) değildir. **(b)** Ürün sadece O_2(g) dir, O_2(g) ve O(g) nin karışımı değildir. **(c)** Ürün KCl(k) dir, KClO(k) değildir. **4-2. (a)** yanlış (2 *mol* H_2S başına 3 mol S) **(b)** yanlış (stokiyometrik katsayılar gramı değil molü gösterir) **(c)** doğru (1 mol H_2O/1 mol H_2S ile 2 mol H_2O/2 mol H_2S aynıdır) **(d)** doğru (soldaki 3 mol S ün 2 molü, 2 mol H_2S dedir, sağdaki 3 mol S yi verir) **(e)** yanlış (3 mol tepkenden 5 mol ürün oluşur) **(f)** doğru (tepkimede hiçbir atom oluşamaz veya yok olamaz) **4-3.** Gramı başına en çok O_2(g) üreten tepkime, en düşük mol kütleli tepkene sahip olandır. Tepkimede tepkenin NH_4NO_3(k) olduğu açıktır. **4-4. (a)** Çözelti hacminin üç katına çıkarılması molariteyi başlangıç değerinin 1/3 üne düşürür: 0,050 M NaCl. **(b)** Hacmin 250 mL den 200 mL ye düşürülmesi molariteyi 5/4 oranında artırır, yani 1,000 M $C_{12}H_{22}O_{11}$ olur. **(c)** İlk çözeltinin molaritesi 1/3 oranında azalır, 0,0900 M KCl olur; ikinci çözeltinin molaritesi 2/3 oranında azalır, 0,0900 M KCl olur. Son çözeltinin toplam molaritesi 0,180 M KCl olur. **4-5.** Denkleştirilmiş eşitlik $4NH_3(g)+5O_2(g) \rightarrow 4NO(g)+6H_2O(s)$ dir. Birer mol NH_3 ve O_2 ile başlanırsa sınırlayıcı tepken O_2 dir. Ürün 0,8 mol NO ve 1,2 mol H_2O dur. Tek doğru ifade **(d)**, bütün O_2(g) nin harcandığı ifadesidir. **4-6.** Cevap aşağıdaki gerçeklerle uyumlu olmalıdır. (1) formülde 0,90 faktörü iki kez

yer almalı (0,90 × 0,90 = 0,81 içerebilir); (2) $CHCl_3$ ara üründür ve katılmaz; (3) ihtiyaç duyulan mol kütleleri sadece CH_4 (16 g/mol) ve CH_2Cl_2 ye (85 g/mol) aittir. Doğru yanıt (a) dır.

BÖLÜM 5

Kavram Değerlendirme 5-1. (1). (e) 0,025 M $RbNO_3$ grubun tek kuvvetli elektrolitidir. **(2). (a)** Toplam iyon derişimi 0,024 M olan kuvvetli bir elektrolit. **5-2.** Çizelge 5.1 de verilen kurallara göre, çözünenler **(a), (c)** ve **(g).** Çizelge 5.1'e göre, çözünmeyenler, **(b),** (e), (h) ve (i). Çizelge 5.1'e göre, **(d)** Li_2CO_3 çözünebilir (Li^+ grup 1 katyonudur), fakat Çizelge 5.1 de belirtilen istisnalardan biri olabilir. **(f)** Çizelge 5.1 de permanganatlar hakkında veri yoktur, dolayısıyla $Mg(MnO_4)_2$ ın çözünürlüğü belirsizdir. **5-3.** $H_2O(s)$ bileşiği $K_2CO_3(k)$ ve $ZnSO_4(k)$ için uygundur ve HCl(suda) bileşiği, CaO(k) ve $BaCO_3(k)$ için uygundur. H_2SO_4(suda) bileşiği, CaO(k) ve $BaCO_3(k)$ için uygun değildir, çünkü $CaSO_4(k)$ ve $BaSO_4(k)$ çökebilir. **5-4. (a)** da tepkime olmaz; (a) iki indirgenme yarı tepkimesidir, yükseltgenme yarı tepkimesi yoktur. **(b)** de tepkime uygun koşullarda gerçekleşir, çünkü $Cl_2(g)$ hem yükseltgenir hem de indirgenir. **5-5.** Görüldüğü gibi bu gerçekleşebilir; örneğin, yukarıda verilen değerlik yarılması tepkimesinin tersi böyle bir tepkimedir. **5-6.** Yanlış bir ifadedir. Cl^-(suda) yi $Cl_2(g)$ ye yükseltgemek için bir yükseltgen gerekir ancak ne HCl(suda) ne de NaOH(suda) yükseltgendir. **5-7.** 3,11 × 10^{-3} mol H^+ ve OH^- iyonları birbirini nötralleştirirse, tam olarak nötral NaCl(suda) oluşur.

BÖLÜM 6

Kavram Değerlendirme 6-1. Su sifonu yüksek seviyedeki bir havuzdan bir "tümsek" üzerinden geçerek düşük seviyedeki bir alıcıya su boşaltmaya yarar. Sifon başlangıçta su ile dolduktan sonra atmosfer basıncı suyu tümsek boyunca iter, ardından su serbestçe akar. Bir emme basma pompasında, hava basıncı suyu yukarıya doğru kısmen vakumlamış boru boyunca iter. **6-2. (b). 6-3. (a). 6-4.** V ve T arasındaki doğru orantı, mutlak sıcaklık eşeline dayalı olmalıdır. 100 K den 200 K e değişim V nin iki katına çıkmasına neden olur, 100°C den 200°C e değişim sadece %27 artışa neden olur: [(200+273)/(100+273)] =1,27. **6-5.** Şu gerçekleri düşününüz. **(1)** V doğrudan $O_2(g)$ nin mol sayısı ile doğru orantılıdır ve bu 60,0 g $O_2(g)$/32 g O_2 mol^{-1} olmalıdır. Sadece **(c)** ve **(d)** cevapları bunu sağlar. **(2)** STP hacimde P ve T değişiminin etkisi ürün üzerinden ifade edilmelidir [(760 mmHg/825 mmHg) × (303 K/273 K)]. Tek doğru yanıt **(d)** dir. **6-6. (a)** 0,667 L $SO_2(g)$/1,00 L $O_2(g)$, çünkü iki gaz aynı t ve P de karşılaştırıldığı sürece gerçek P ve T önemli değildir. **(b)** 0,667 L SO_2, T deki artış (298 K/273 K) faktörüne ve P deki azalış (760 mmHg/745 mmHg) faktörüne bağlı olup, V = 0,743 L $SO_2(g)$ gazını verir. **6-7.** Temel fikirlerden yola çıkıldığında doğru cevaplar **(b)** ve **(e)** dir. Dalton'un kısmi basınçlar yasası, P_{He} un mevcut diğer gazlardan etkilenmediğini ifade eder ve 0,50 mol (1,0 g) H_2 ilavesi toplam gaz kütlesini 1,0 g arttırır, olabilecek diğer şeylerden bağımsızdır. Basit değerlendirmelerle diğer üç ifadenin yanlış olduğu gösterilebilir. **6-8.** He(g) un 1000 K deki u_{rms} değeri 250 K deki değerinin iki katıdır (eşitlik 6.20 de T, $4T$ olur). 250 K de $H_2(g)$ in u_{rms} değeri He(g) unkini $\sqrt{2}$ faktör katı kadar fazladır(eşitlik 6.20 de M, ½ M olarak değişir). Birinci durumdaki iki katı artış, ikinci durumdaki $\sqrt{2}$ katı kadarki artıştan fazladır. He(g) un 1000 K deki u_{rms} değeri $H_2(g)$ in 250 K deki u_{rms} değerinden daha büyüktür. **6-9.** Doğru cevaplar **(a)** ve **(c)** dir. Gaz moleküllerinin ortalama kinetik enerjileri sadece T ye bağlıdır ve 0,50 mol He kütlesi ve 1,0 mol H_2 nin anlamlı sayıları aynı ve ikidir. **6-10.** Eşitlik (6.14), $R = MP/dT$ şeklinde düzenlenir. Mol kütleleri, P = 1 atm, T = 293,2 K ve yoğunluk verileri yerine yazılır. R nin üç değeri için çözülür ve bunların ideal gaz sabiti R = 0,08206 L atm mol^{-1} K^{-1} ye ne kadar uydukları görülür. İdeal gaz davranışına uyum artışı şöyledir: OF_2 (R = 0,0724) < NO (R = 0,08194) < O_2 (R = 0,08200).

BÖLÜM 7

Kavram Değerlendirme 7-1. Bir yer altı mağarasında dinamit patlatma işlemi izole sistem ile yaklaşık yakındır. Bir asidin bir bazla titrasyonu açık bir sistemdir. Bir buhar makinesinde tüm vanaları kapalı, buhar dolu bir silindir kapalı bir sistem oluşturur. **7-2.** Temel ilke: enerjinin korunumu yasası. Varsayımlar: Çevreye ısı kaybı olmaz, $H_2O(s)$ nun d ve özgül ısısı, T den bağımsızdır. Sıcak suyun kütlesi soğuk suyunkinin iki katı olduğu için; ilk sıcaklık farkı 60,00 °C nin; 40,00 °C ı soğuk suyun ısınması için ve 20,00°C si sıcak suyun soğuması için ayrılır; son sıcaklık T = 50,00°C. **7-3.** Bir maddenin belirli bir kütlesinin ΔT si özgül ısısı ile ters orantılıdır, dolayısıyla ΔT si küçük olan nesnenin özgül ısısı, büyüktür. İkinci soru, suyun katı ve sıvı halleri arasındaki geçiş entalpisi farkının anlaşılmasını gerektirir. Buzun erime entalpisi sıvının buharlaşma entalpisinden daha azdır, yani suyu buharlaştırmak için gereken ısı miktarı buz için olandan daha fazladır. **7-4.** Bu, tepkime ısısı bilinen bir maddenin ölçülü bir miktarının ilave edilmesiyle gerçekleştirilir. **7-5.** Bu kapalı bir sistemdir. Hacim sabit kalırken basınç düştüğüne göre, sıcaklık azalmalıdır. Sistemin iç enerjisi azalır. Bu nedenle sınır boyunca transfer olan enerji ısı şeklindedir. Enerjinin transfer yönü sistemden çevreye doğrudur. **7-6.** Balon ısınır, çünkü $NH_3(g)$ ün $H_2O(s)$ içinde çözünmesi ekzotermiktir, $q < 0$. Balon büzülür, çünkü atmosfer (çevre) sistem üzerine iş yapar, $w > 0$. **7-7.** Üst sıra boyunca nesnenin kenarları iç kısmından daha sıcakken alt sıra boyunca T aynıdır. Üst sıra boyunca ısınma tersinmezdir; süreç dengeden uzaktır. Alt sıra tersinir ısınma gösterir; ısı miktarının sadece küçük bir kısmının çıkarılması ısıtmayı soğutmaya dönüştürür. **7-8.** Entalpi bir hal fonksiyonudur. Eğer bir süreç, bir sistemi başlangıç durumuna döndürürse, H başlangıç değerine döner, yani ΔH = 0 olur. **7-9.** 1 mol $C_2H_2(g)$ nin elementlerinden oluşum entalpi değişimi üst satırda; 1 mol $C_2H_4(g)$ ünki sonraki alt satırda gösterilmiştir. Kırık çizginin üstündeki bu çizgiler ΔH = 0 olduğunu gösterir. 1 mol C_2H_6 oluşumunda $\Delta H < 0$ dır ve kırık çizginin altındaki ilk çizgidir. Söz konusu tepkime için $\Delta H°$ birinci ve üçüncü çizgi arasındaki mesafeyle simgelenir. **7-10.** Evet, bu olmuş olabilir. Gerekli olan ilave veriler T nin bir fonksiyonu olan ısı kapasiteleridir. Yöntem Şekil 7-16 da özetlenmiştir.

BÖLÜM 8

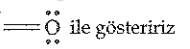
Kavram Değerlendirme 8-1. Kırmızı ışığın dalgaboyu yaklaşık 700 nm dir (bakınız Şekil 8-3). Frekans ve dalga boyu ters orantılı olduğu için ν ın 2 katına çıkarsa, λ yarıya iner. Frekansı ikiye katlanan ışık 350 nm civarında bir dalgaboyuna sahip olacaktır ve yakın ultraviole bölgesindeki bu ışık insan gözü tarafından görünür değildir. **8-2.** Bilim insanları çarpışmanın yayılma spektrumlarını inceleyerek gezegenin, yani Jüpiter'in yüzeyindeki elementleri belirlemeyi ummuşlardır. **8-3.** Eşik dalgaboyu 91,2 nm dir. Kullanılan 70,0 nm lik ışık 80,0 nm ışık ile karşılaştırıldığında daha enerjili elektronlar üretir. Her bir foton bir elektron üretir ve elektronların sayısı ışığın şiddetine (fotonların sayısına) bağlıdır, dalgaboyunun eşik dalga boyundan daha az olmasını sağlar. **8-4.** n = 1 den n = 4 e geçiş en büyük ΔE ye karşılık gelir; fakat burada foton yayınlanmaz, *soğurulur*. Fotonlar diğer iki geçişte yayınlanırlar, n = 4 → n =2 geçişi en büyük ΔE ye, dolayısıyla en kısa dalgaboyuna karşılık gelir. **8-5.** Dalgaboyları aynı ise momentumlar da aynıdır (eşitlik 8.10). Fotonun hızı elektronun hızının 1/2000 i olacaktır (yani, $m_p \times u_p = m_e \times u_e$ ve $u_p = u_e \times m_e/m_p = u_e \times 1/2000$). **8-6.** n = 2 hali, kutunun her iki ucundan ¼ uzaklıkta bulunan bir pike sahiptir; bu noktalar parçacığın en yüksek bulunma olasılığına karşılık gelir. **8-7.** Üç açısal düğümü olan bir orbitalde l = 3 tür, bu f orbitalidir. Bir radyal düğüm dört düğümün toplamı yapar ve düğümlerin toplam sayısı n-1 olduğundan n değeri 5 olmalıdır. 5f orbitalidir. **8-8.** Arsenik atomdur. Temel hal orbital diyagramı, her kutuda birer tane olan aynı yöne yönlenmiş üç okla gösterilen (p'de) $4s^2 3d^{10} 4p^3$ dir. Anyonda $4p$ kutularına ters yönlenen bir tane daha ok eklenir.

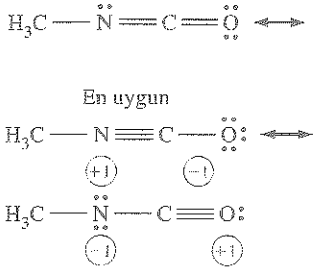
BÖLÜM 9

Kavram Değerlendirme 9-1. (a) Ne, **(b)** N^{3-} ya da P^{3-}, **(c)** Zn^{2+}, Cd^{2+} ya da Hg^{2+} **9-2.** Z_{et} artar ve artan Z ile atom yarıçapı azalır. Mavi eksen Z_{et} i ve mavi çizgi, Z_{et} i Z nin bir fonksiyonu olarak gösterir. Mavi eksen atom yarıçapını ve kırmızı çizgi atom

yarıçapını Z nin bir fonksiyonu olarak gösterir. **9-3. (a)** B (13. grubun en üstünde) **(b)** Cl (üçüncü periyodun sağda en sonunda) **(c)** P^{3-} 3. periyot, 15. grup (yüksek negatif yüklü bir anyonda güçlü elektron itmeleri) **(d)** Tl (13.grubun altında). **9-4. (a)** C (14. grubun en üstünde bulunan en küçük atomu) **(b)** Kr (18.grupta soy gaz elementi) **(c)** Se (beklendiği gibi Br dan daha düşük iyonlaşma enerjisi; aynı sebepten dolayı, sayfa 377 de P/S karşılaştırmasındaki gibi As den daha düşük iyonlaşma enerjisi). **9-5. (a)** 17. grup (periyotlarında en küçük atomlar) **(b)** 2. grup (dolu *ns* alt kabukları var ve ilave bir elektrona ilgileri yok) **(c)** 18. grup (soy gazların bütün kabuk ve alt kabukları doludur). **9-6. (a)** skandiyum (Sc^{3+} soy gaz elektron dizilişine sahiptir) **(b)** tellür (Te^{2-} soy gaz elektron dizilişine sahiptir) **(c)** mangan (Mn^{2+} soy gaz elektron dizilişine sahiptir $[Ar]3d^5$). **9-7. (a)** talyum **(b)** azot **(c)** rubidyum **(d)** iyot **(e)** aluminyum

BÖLÜM 10

Kavram Değerlendirme 10-1. İlk ve son simgeler geçerlidir; her biri, ikisi eşleşmemiş altı noktaya sahiptir. Geçerli olmayan simgeler yedi ve beş noktaya sahiptir. **10-2.** Bir tanesi koordine kovalent olmak üzere bütün bağlar kovalenttir. **10-3.** 14., 15. ve 16. gruplar (örneğin C, N, O, P ve S elementleri). **10-4. (a)** Br **(b)** Be **(c)** P. **10-5.** Eğer atomlar arasındaki bağlar, bütün bağlı atomlardan eşit katkı gerektirirse formal yük olmaz. Koordine kovalent bağın oluştuğu yerde formal yükler olacaktır. Çok atomlu bir iyonda formal yük taşıyan en az bir atom bulunmalıdır. **10-6.** İki olası Lewis yapısı yazılabilir. Bir yapıda hiç formal yük yoktur. Diğer yapıda O atomlarından birisinin (H e bağlı olan) formal yükü +1 ve diğerinin formal yükü -1 dir. Formal yükü olan yapı önemsizdir ve dolayısıyla CH_3CO_2H ın yapısını rezonans melezi şeklinde göstermeyiz. **10-7.** SO_2 molekülünün yapısını en iyi  ile gösteririz ve kükürt-oksijen bağları ikili bağlar olarak düşünmek en iyisidir. **10-8.** ICl_2^- *doğrusal* bir anyondur, I atomu etrafında beş elektron çifti vardır (AX_2E_3). ICl_2^+ *açısal* bir katyondur; I atomu etrafında dört elektron çifti vardır (AX_2E_2). Bir elektron çifti farkı tamamen farklı elektron grubu geometrisine ve geometrik biçime yol açmaktadır.



10-10. NH_3 deki N üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çifti elektron yoğunluğunu H atomlarından çeker, büyük bir dipol moment oluşur. NF_3 deki oldukça elektronegatif F atomları N atomundan elektron çekerler. N üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftine karşın oldukça polar N-F bağları oluşur ve dipol moment N üzerindeki elektronlara zıt yönde olduğundan, net olarak büyük ölçüde azalır. **10-11.** Hem doğrusal NO_2^+ katyonu hem de açısal NO_2^- anyonu N-O bağlarında ikili bağ karakteri gösteren rezonansı gerektirir. Ancak NO_2^+ katyonundaki elektronlar merkezdeki pozitif yük tarafından daha sıkı tutulurlar, dolayısıyla NO_2^+ daki N-O bağı, NO_2^- dekinden daha kısadır.

BÖLÜM 11

Kavram Değerlendirme 11-1. CH_3^+ katyonu BH_3 ile izoelektroniktir ve C atomu etrafında üç elektron çifti vardır; sp^2 melezleşmesi beklenir. CH_3^- anyonunda CH_4 de olduğu gibi sp^3 melezleşmesinden beklenen dört elektron çifti vardır. **11-2.** sp^3d^2 melezleşme şeması, merkez atom etrafında altı elektron çiftine karşılık gelir. PF_5 e benzeyen AsF_5 in oluşmasını bekleriz. Şimdi AsF_5 e F^- eklersek, As atomu etrafında 6 elektron çifti bulunur ve sp^3d^2 melezleşmesine sahip $[AsF_6]^-$ oluşur.**11-3.** sp^3d melezleşmesinde beş bağ elektron grubu vardır; fakat düzenlenme üçgen bipiramit olacaktır. AX_5E türünde sp^3d^2 melezleşmesi vardır. Ortaklanmamış elektron çiftleri sekizyüzlünün bir köşesine yönlenir ve kalan beş konum kare piramit molekül geometrisini oluşturur. **11-4.** N atomlarının oktetlerini tamamlamak için ortaklanmamış bir elektron çifti olmalıdır, birbirleriyle ikili bağ oluşturur ve tekli bağla bir H atomuna bağlanır. N atomlarının melezleşmesi sp^2 dir. **11-5.** H_2^+ iyonu, H_2 den bir elektronun uzaklaştırılması ile oluşur ve H_2 nin bir σ_{1s} elektronunun σ_{1s} MO ya geçişinden daha yüksek enerji ister. Diğer taraftan H_2^+ nın bağ derecesi 0,5 ve H_2 nin uyarılmış halinin bağ derecesi 0 dır. H_2^+ kararlı bir türdür ve H_2 nin uyarılmış hali kararlı değildir. **11-6.** Hayır. Örneğin C_2 deki ikili bağ iki π bağından oluşur, σ bağından oluşmaz (bakınız Şekil 11-26). **11-7.** NeO molekülü F_2 ile izoelekroniktir ve bağ derecesi bir olmalıdır. Kararlı olmasını bekleriz; fakat hiç gözlenmemiştir. **11-8.** HCO^- iyonunda da, tıpkı ozonda olduğu gibi, π bağlanmayı üç atom *p* orbitali sağlar. NO_3^- anyonunda dört atom *p* orbitali sağlar. HCO^- deki delokalize π bağlanma NO_3^- dekinden farklıdır. **11-9.** 13. ve 15. gruplardaki iki elementin bir bileşiği olan GaN bir yarı iletkendir; Bu bileşik Si ve Ge gibi 14. grup yarı iletkenleri ile eşdeğerdir.

BÖLÜM 12

Kavram Değerlendirme 12-1. Moleküller arası etkileşimler hem London kuvvetleri hem de hidrojen bağlarıdır. Küçük moleküllü bileşiklerde genellikle hidrojen bağı baskındır. **12-2.** Bilye 10W yağ içinde daha hızlı düştüğüne göre, 10W yağ, 40W yağdan daha az viskozdur. Viskozite, *T* ile ters orantılıdır ve düşük sıcaklık kullanımları için düşük ağırlıklı yağ (10W) tercih edilir (yüksek ağırlıklı yağlar katılaşabilir). Sıcak çöl bölgelerinde yüksek ağırlıklı yağlar (40W) tercih edilir; çünkü düşük ağırlıklı yağlar yağlama özelliklerini kaybedecek kadar akıcı hale gelebilirler. Moleküller arası kuvvetlerin gücü doğrudan viskoziteyle ilişkilidir ve daha yüksek viskoz 40W yağında daha güçlü moleküller arası kuvvetler vardır. **12-3.** Kara ile çevrili dağlık İsviçre ve deniz seviyesindeki Manhattan adası arasındaki yükseklik farkı (ve barometre basıncı) nedeniyle düşük kaynama sıcaklığı uzun pişirme süresiyle sonuçlanır. **12-4.** NH_3 de hidrojen bağı vardır, N_2 de ise yoktur. Bunun sonucu olarak NH_3 da N_2 den daha kuvvetli moleküller arası çekim vardır, dolayısıyla NH_3, N_2 den daha düşük buhar basıncına, daha yüksek kaynama noktasına ve daha yüksek kritik sıcaklığa sahiptir. **12-5.** CCl_4 deki elektron sayısının fazla olması (daha büyük mol kütlesi) nedeniyle moleküller arası etkileşimler (London dağılma kuvvetleri), $CHCl_3$ deki polar bağların etkisine baskın çıkar. **12-6.** Çiğ, $H_2O(g)$ nun $H_2O(s)$ ya yoğunlaşmasında oluşur ve $H_2O(g)$ nun $H_2O(k)$ olarak kırağılaşmasında donar. Her iki süreç de ekzotermiktir ve çevreye ısı verirler; don oluşumunda daha fazla ısı verilir, çünkü ΔH(kırağılaşma) = ΔH(yoğunlaşma) + ΔH(donma) dır. **12-7.** Islak kitaplar soğuk bir vakum odasına yerleştirilir. Kitaplardaki nem donar ve oluşan buz $H_2O(g)$ ya süblime olur. Bu süreç ısınmayı önler ve hasarlı kitapların korunmasını sağlar. **12-8.** Bragg eşitliğine, $n\lambda = 2d \sin\theta$, göre, kırılan dalganın fazladan aldığı yolun ($2d \sin\theta$), *n* ikiye katlandığında sabit kalması için dalgaboyu yarıya inmelidir, $2n(\lambda/2) = n\lambda$. Gerekli çarpan ½ dir. **12-9.** Yüzey merkezli kübik birim hücre 4 tane C_{60} molekülü içerir. Birim hücre, 12 K atomu tarafından işgal edilen dört tane sekizyüzlü ve sekiz tane dörtyüzlü boşluğa sahiptir. Birim hücreye dayanan formül $K_{12}(C_{60})_4$ ve molekül formülü $K_3(C_{60})$ dır.

BÖLÜM 13

Kavram Değerlendirme 13-1. 3,011 × 10^{23}. **13-2.** Derişimler sadece kütleye dayandırıldıysa sıcaklıktan bağımsızdır veya sıcaklıktan bağımsız özellikle kütle ile ilgilidir, özellikle kütle yüzdesi, molalite, mol kesri ve mol yüzdesi. Hacme dayalı derişimler -hacim yüzdesi ve molarite- sıcaklığa bağlıdır. **13-3.** HCl, $C_6H_6(s)$ içinde iyonlaşmaz ve HCl in $C_6H_6(s)$ içindeki derişimi çözelti üzerindeki $P_{HCl(g)}$ ile doğrudan ilişkilidir. Diğer taraftan HCl(g), $H_2O(s)$ ile tepkimeye girerek H_3O^+(suda) ve Cl^-(suda) oluşturur. $P_{HCl(g)}$ ile iyonların sulu çözeltilerdeki derişimleri arasındaki ilişki çok daha karmaşıktır. **13-4.** $(P_A^\circ - P_A)/P_A^\circ = X_B$ ile başlayınız. $(P_A^\circ - P_A)/P_A^\circ = 1 - (P_A/P_A^\circ)$ dır. Raoult yasasına göre $P_A = x_A P_A^\circ$ yani $P_A/P_A^\circ = x_A$ olur. Böylece $1 - x_A = x_B$ ifadesine ulaşınız.

13-5. İdeal bir çözeltide her iki bileşen de aynı buhar basıncına sahipse böyle bir

durum ortaya çıkacaktır. Çözeltinin buhar basıncı çözelti bileşiminden bağımsızdır ve bu çizgi, bileşim eksenine paralel olacaktır. Bu olayın olasılığı çok büyük değildir, buna rağmen iki sıvının buhar basıncı eğrisinin kesiştiği belli bir sıcaklıkta bu bulunabilir. **13-6.** İki farklı çözeltide su, daha seyreltikten daha derişik çözeltiye doğru taşınır ve iki çözelti aynı derişime sahip olana kadar bu süreç devam eder. Başlıca fark, suyun Şekil 13-16a da buhar fazı ile ve Şekil 13-17 de yarı geçirgen bir zar yoluyla taşınmasıdır. **13-7.** Eğer Şekil 13-19 başka çözücüler yerine suya göre çizilseydi, iki erime eğrisi pozitif değil *negatif* eğime sahip olurdu. Ancak hala bir donma noktası alçalması ve bir kaynama noktası yükselmesi olacaktır. **13-8.** Donma noktasını -21°C a düşürecek kadar NaCl varsa, NaCl(suda) doygundur. Bu noktanın ötesinde çözünen eklendiğinde NaCl(suda) çözünmeden kalır ve çözeltinin donma noktasına herhangi bir etkisi olmaz.

BÖLÜM 14

Kavram Değerlendirme 14-1. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ tepkimesinde N_2 nin harcanma hızı ile karşılaştırılırsa H_2 nin harcanma hızı üç kat daha büyüktür ve NH_3 ün oluşum hızı iki kat daha büyüktür. **14-2.** Tepkimenin başlangıç ve anlık hızları başlangıçta eşitse ve tepkime boyunca korunuyorsa derişim-zaman grafiği Şekil 14-3 de görüldüğü gibi negatif eğimli doğrusal bir çizgi olmalıdır. **14-3.** Eğer tepkime birinci derecedense başlangıç hızı iki katına çıkar ve eğer tepkime ikinci derecedense dört katına çıkar. Buna göre 1 < derece (m) < 2 dir. Daha doğrusu, $2^m = 2{,}83$ ve $m = 1{,}50$ (eşitlik m için çözülür; $m \log 2 = \log 2{,}83$). **14-4.** Dört grafik de aynı kağıda çizilebilir. Örneğin, $[A]_o = 3{,}0$ M ve iki hız sabitinden büyüğü $k = 0{,}20\ s^{-1}$ ve küçüğü $k = 0{,}10\ s^{-1}$ alınır. Her iki derişimin zamana karşı grafiği Şekil 14-5 dekine benzerdir; fakat $[A]_o = 3{,}0$ M olan başlangıç noktasından sonra k sı büyük olanın yarı ömrü daha kısa olacak ve diğerinden daha çabuk azalacaktır. ln$k$ nın t ye karşı iki grafiği de doğrusaldır ve her ikisi de $\ln[A]_o = \ln 3{,}0 = 1{,}10$ dan başlar, negatif eğime sahiptir ve k nın büyük değerleri için daha dik eğime sahiptirler.**14-5. (a)** Grafik doğrusal ise tepkime sıfırıncı dereceden olacaktır. **(b)** Ard arda gelen yarı ömürlere bakınız. $t_{1/2}$ sabitse tepkime birinci derecedendir. **(c)** Ard arda gelen yarı ömürlere bakınız. $t_{1/2}$ her seferinde iki katı oluyorsa tepkime ikinci derecedendir. **14-6. (a)** Bu koşul var olabilir. Tepkime ekzotermiktir (Şekil 14-10 dakine benzer). **(b)** Bu durum var olabilir. Tepkime endotermiktir (Şekil 14-10 daki tepkime profilinin soldan sağa doğru çevrildiğini düşününüz). **(c)** Bu durum var olamaz; ekzotermik bir tepkimenin E_a sı, ΔH dan daha küçük olamaz. **(d)** Bu durum var olabilir. Tek farklılığı tepkime ısısının olmamasıdır. **(e)** Bu durum var olamaz; E_a negatif olamaz. **14-7.** Şekil 14-12 deki eşitliği göz önüne alınız: $E_a = R \times (\ln k \text{ nın } 1/T \text{ ye karşı eksi eğimi})$. E_a ne kadar büyükse, grafiğin eğimi o kadar büyüktür ve tepkime hız değişimi sıcaklıkla o kadar artar. **14-8.** Anlamlar aynı değildir. Tepkime hızının katalizör ile artması büyük bir olasılıkla, tepkime enerji engelini düşürerek farklı bir tepkime mekanizmasına neden olan bir katalizörün varlığından kaynaklanır. Tepkime hızının sıcaklıkla artma nedeni ise sıcaklık arttıkça moleküllerin kinetik enerjisinin eşik enerjisinden büyük olması ve molekül çarpışmalarının birim zamanda artmasıdır.

BÖLÜM 15

Kavram Değerlendirme 15-1. (a) çözünürlük-faz dengesini temsil eder; **(b)** faz dengesi; **(c)** kimyasal denge.

15-2. $$Q = \frac{a_{Cu^+(suda)}{}^2 a_{H_2(g)}}{a_{Cu(s)}{}^2 a_{H^+(suda)}{}^2} = \frac{[Cu^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

15-3. $K = [B]/[A]$ ifadesinde, $[B] = 54 - [A]$ ve verilen K değeri yerine yazılır; [A] ve [B] için çözülür. $K = 0{,}02$ ise [A] (açık daireler) = 53 ve [B] (dolu daireler) = 1 olur. $K = 0{,}5$ ise [A] = 36 ve [B] = 18 olur. $K = 1$ ise [A] = [B] = 27 olur. **15-4.** İkinci tepkime için $K > 1$ ise 1. tepkime için K değeri ikiden büyük olur; fakat 2. tepkime için $K < 1$ ise, 1. tepkimenin K değeri ikiden küçük olur. **15-5.** Verilen eşitlik ters çevrilir (K değeri ters çevrilir). Bu eşitliğe $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$ eklenir; CO(g) götürür ve elde edilen net tepkime aradığımızdır; K değeri diğer iki K değerinin oranıdır. **15-6.** Denkleştirilmiş eşitlik tamamlanmaya giden bir tepkimenin sonucunu belirlemek için yeterlidir. Tepkime tersinirse ve dengeye ulaşıyorsa K değeri de gereklidir. **15-7. (a)** yanlış: $CO_2(g)$ ve $H_2O(g)$ nun tamamen harcanması gerekecektir. $K_p = 10{,}0$ ile bu mümkün değildir. **(b)** yanlış: kütlenin korunumu yasası ihlal edilirdi. **(c)** yanlış: $CO_2(g)$ nin bir kısmının harcanması gerekecektir; fakat net değişim yönü ileri tepkime yönünde olacaktır. **(d)** doğru: ileri yönde net bir değişim olacaktır. **(e)** yanlış: denge karışımının bileşimini hesaplamak için yeterli veri verilmiştir. **15-8.** İnert gaz ilave edildiği için basınç artmakla birlikte, tepkime kabının hacmi azaldığı için tepkime sağa kayar. **15-9. (a)** Doğru; $H_2S(g)$ ve $CH_4(g)$ harcandığında daha fazla $H_2(g)$ oluşur. **(b)** Yanlış; inert bir gazın sabit hacim denge durumuna etkisi yoktur. **(c)** Doğru; K ve denge karışımının bileşimi T ile değişir. **(d)** Belirsiz; $H_2S(g)$ ve $CH_4(g)$ ün kısmi basınçları artar, çünkü net tepkime sola doğru olur, fakat $CS_2(g)$ ve $H_2(g)$ nin kısmi basınçlarındaki artıştan dolayı bu iki gazın küçük bir hacim içine zorlanması en azından dengenin kısmen sola doğru kaymasına neden olacaktır. **15-10.** Denge ileri yöne kayar, endotermik tepkime. Beher tutan B öğrencisi, tepkime karışımına ısı akışını uyarır, muhtemelen ürünün daha yüksek verimle elde edilmesini sağlar.

BÖLÜM 16

Kavram Değerlendirme 16-1. (a) eşlenik asit/baz çiftidir; HCO_3^- baza (örneğin OH^-) bir proton verir, CO_3^{2-} oluşur ve CO_3^{2-} bir asitle (örneğin H_3O^+) HCO_3^- oluşturur. **(b)** eşlenik asit/baz çifti değildir; SO_4^{2-} iyonu HSO_3^- den asit-baz tepkimesi ile değil, sadece yükseltgenmesi ile elde edilir. **(c)** eşlenik asit-baz çifti değildir; ilişkisi olmayan asit çiftidir. **(d)** evet **(e)** hayır. **16-2.** pH = $\log[H_3O^+]$ ile bir çok çözelti negatif pH değerlerine sahip olacaktır. pH tanımına eksi işaretini dahil etmek bu yüzden daha uygundur. pH ile bilimsel gösterimde kullanılan 10 un kuvvetleri arasındaki bağıntı pH = $-\ln[H_3O^+]$ gösterimi kullanılsaydı tamamen kaybolacaktı. (pH kavramının bu şekilde tasarlanma nedeni budur). **16-3.** Zayıf bir asidin derişik çözeltisi çoğu kez kuvvetli bir asidin seyreltik çözeltisinden daha düşük bir pH ya sahip olur. Örneğin, Örnek 16-6 da pH = 2,89 olan 1,10 M $HC_2H_3O_2$ nin pH sı 0,0010 M HCl den daha düşüktür. **16-4.** $K_a = 7{,}2 \times 10^{-4}$ etiketli şişe daha asidik çözeltiyi içerir. $K_a = 1{,}9 \times 10^{-4}$ etiketli şişe pK_a sı daha büyük olan asidi içerir. İlgili eşitlik: $^+NH_3CH_2CH_2NH_3^+(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O(suda) + NH_2CH_2CH_2NH_3^+(suda)$ pK_1 = 6,85 ve $NH_2CH_2CH_2NH_3^+(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O^+(suda) + NH_2CH_2CH_2NH_2$ pK_2 = 9,92. Eşitlik (16.18) den baz iyonlaşma sabitlerinin değerleri pK_{b1} = 14,00-9,92 = 4,08 ve pK_{b_2} = 14,00-6,85 = 7,15 dir. Baz iyonlaşma tepkimeleri $NH_2CH_2CH_2NH_2(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_2CH_2CH_2NH_3^+(suda) + OH^-(suda)$ pK_{b_1} = 4,08 ve $NH_2CH_2CH_2NH_3^+(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons {}^+NH_3CH_2CH_2NH_3^+(suda) + OH^-(suda)$ pK_{b_2} = 7,15 $^+NH_3CH(CH_3)COOH + H_2O \rightleftharpoons {}^+NH_3CH(CH_3)COO^- + H_3O$ pK_a = 2,34 $^+NH_3CH(CH_3)COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_2CH(CH_3)COO^- + H_3O$ pK_a = 9,87 pK_{b_1} = 14,00-2,63 = 11,37 pK_{b_2} = 14,00-9,87 = 4,13 $NH_2CH(CH_3)COO^- + H_2O \rightleftharpoons {}^+NH_2CH(CH_3)COO^- + OH^-$ pK_{b_1} = 4,13 $^+NH_2CH(CH_3)COO^- + H_2O \rightleftharpoons {}^+NH_2CH(CH_3)COOH + OH^-$ pK_{b_1} = 11,37 **16-6.** Asit olarak davranabilen HPO_4^{2-} ü düşününüz: $HPO_4^{2-}(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_3O(suda) + PO_4^{3-}(suda)$, $K_a = 4{,}2 \times 10^{-13}$ veya baz olarak davranan HPO_4^{2-} yi düşününüz: $HPO_4^{2-}(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2PO_4^{3-} + OH^-(suda)$ $K_b = K_{su}/K_a = 1{,}00 \times 10^{-14}/4{,}2 \times 10^{-13} = 2{,}4 \times 10^{-2}$. K_b, K_a dan çok daha büyük olduğu için HPO_4^{2-} baziktir. Aynı yolla $H_2PO_4^-$ ün de asidik olduğu görülür. Dolayısıyla K değerlerine bağlı olarak, sulu çözeltideki iyonlar asidikten nötrale ve baziğe kadar değişen pH değerlerine sahip olabilir. **16-7.** Cl atomunun elektron çekme etkisinden dolayı *orto*-klorfenolün pK_a sının fenolünkinden daha küçük olmasını bekleriz (orto-klorfenolün pK_a sı 8,55 fenolünki 10,00 dur). **16-8.** Üzerinde bir elektron çifti bulunan Fe(III) atomuna tekli bağlarla üç brom atomu bağlayınız: Br_3Fe: Şimdi bir Br_2 molekülünün Br^+ ve Br^- iyonlarına ayrıştığını hayal ediniz.

Elektron eksikliği olan Br^+ (bir Lewis asidi), Fe(III) ün (bir Lewis bazı) ortaklanmamış elektron çiftine bağlanır ve $[FeBr_4]^+$ oluşur. Son ürün $[FeBr_4]^+Br^-$ dir.

BÖLÜM 17

Kavram Değerlendirme 17-1. (a) hayır; NH_4Cl ortak iyon etkisi yoluyla pH yı düşürür. **(b)** evet, ama sadece biraz. Dietilamin NH_3 den biraz daha kuvvetli bir bazdır; fakat sadece oldukça küçük miktarda ilave edilir. **(c)** hayır; HCl asiti NH_3 ün bir kısmını nötralleştirecek kadar kuvvetli bir asittir, NH_3 ve NH_4Cl nin sulu çözeltisini oluştururlar. **(d)** hayır; eklenen NH_3(suda) 0,10 M NH_3(suda) dan çok daha seyreltik olduğu için net çözelti 0,075 M NH_3(suda) olur. **(e)** evet; $Ca(OH)_2$ kuvvetli bir bazdır. **17-2.** 1: 2 oranında benzoik asit / benzoat. **17-3. (a)** Sarı; düşük pH. **(b)** sarı; CH_3COOH/ CH_3COO^- tampon çözeltisi oluşur; fakat pH sı yaklaşık 5 dir. **(c)** sarı; tampon, ilave edilen az miktardaki OH^- ın tamamını nötralleştirir **(d)** kırmızı; tampon kapasitesi aşılır ve çözelti bazik olur. **17-4. (c)** şıkkı doğrudur; 0,60 mol $NaCH_3COO$ bütün HCl asitini CH_3COOH e dönüştürür, pH ≈ 4 olan CH_3COOH/ $NaCH_3COO$ tampon çözelti oluşur. **(a)** ve **(b)** şıklarının pH üzerinde etkisi yoktur, **(d)** şıkkı asidin %80 ini nötralleştirir, ancak kalan kuvvetli asitten dolayı pH ≈ 1 olur. **17-5.** Bu, iki basamakta iyonlaşan bir zayıf bazın titrasyonudur. Titrasyon eğrisi orta derecede yüksek pH dan başlar, titrasyon esnasında pH düşer ve iki eşdeğerlik noktası olur. Genel olarak eğri, Şekil 17-13 dekine benzer; fakat en alttan en üste döner. İki tampon bölgesi ve pH = pK_b değerleri, iki eşdeğerlik noktası arasındaki eğrinin bölümleri olacaktır. **17-6. (a)** altı tür; K^+, H_3O^+, I^-, CH_3COO^-, OH^-, CH_3COOH. **(b)** en bol, K^+ (en yüksek derişimdeki gözlemci iyon); ikinci en bol, CH_3COO^- (CH_3COOH ın ¾ ünün nötralleşmesiyle oluşur) **(c)** en az bollukta, OH^- (son çözelti asidiktir yani $[OH^-] < 10^{-7}$ M); ikinci en az bollukta, H_3O^+ (son çözelti pH ≈ 5 olan tampondur).

BÖLÜM 18

Kavram Değerlendirme 18-1. MgF_2(k) çok aşırı olduğundan, hacmi iki katına çıkarılsa bile çözelti doymuş olarak kalır. $[Mg^{2+}]$ sabit kalır. **18-2.** CaF_2 ve AgCl için sırasıyla $K_{çç} = 3,3 \times 10^{-9}$ ve $K_{çç} = 1,8 \times 10^{-10}$ dur ve ikisi de çözünmez. Çizelgelerde $CaCl_2$ ve AgF için $K_{çç}$ değeri verilmediğine göre, çözünür bileşikler olduklarını kabul edebiliriz. **18-3.** Bu büyük oranda önemsizdir. Gerekli olan tek şey $AgNO_3$(suda) nın çökmeyi sağlayacak kadar derişik olması ve böylece çökmeyi seyrelme ile engellemesidir. **18-4.** CaF_2 nin çözünürlüğünü fazla etkiler. F^- nin oluşumu zayıf asit HF den ileri gelir, dolayısıyla hidroliz olur ve dengesi asit veya baz ilavesiyle değişebilir. **18-5. (a)** pH = 10,00, $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-4}$ M ve $[Mg^{2+}] = 1,8 \times 10^{-3}$ M, tamamen mantıklı bir sonuçtur. **(b)** pH = 5,00 de $[OH^-] = 1 \times 10^{-9}$ M ve $[Mg^{2+}] = 1,8 \times 10^{7}$ M, olanaksız bir sonuçtur. Burada pH =5,00 de çözelti bir $Mg(OH)_2$ olamaz. Bu $MgCl_2$(suda) dir ve çözeltideki $[Mg^{2+}]$, $MgCl_2$ nin çözünürlüğüne bağlıdır. **18-6.** Beklendiği gibi, $[Cl^-] = 0,0039$ M, AgCl(k) nin molar çözünürlüğü ortak iyon etkisinden dolayı saf sudakinden daha azdır. Cl^-(suda) nın yüksek derişimlerinde kompleks iyon oluşumundan dolayı AgCl(k) daha fazla çözünür: AgCl(k) + Cl^-(suda) ⟶ $[AgCl_2]^-$(suda). **18-7.** Pb^{2+} vardır; çünkü sarı renkli $PbCrO_4$(k) oluşur; Hg_2^{2+}(suda) yoktur; çünkü iyon testi negatiftir; Ag^+ iyonunun varlığı belirsizdir; çünkü bunun için test yapılmamıştır. **18-8.** Çözeltide $Pb(OH)_3^-$ oluşumu göz önüne alınmalıdır, $K_{ol} = 3,8 \times 10^{14}$. **18-9.** İşe yaramaz; çünkü iki iyon da çöker: $(NH_4)_2CO_3$, H_2S(suda) ve NaOH(suda); işe yaramaz çünkü hiçbir iyon çökmez: HNO_3(suda) ve NH_3(suda). HCl(suda) işe yarar; çünkü $CuCl_2$ suda çözünür, AgCl çözünmez.

BÖLÜM 19

Kavram Değerlendirme 19-1. Hayır, istemli ve istemsiz sözcükleri termodinamik süreçle ilgilidir, kinetik süreçle ilgili değildir. İstemsiz bir tepkime bir dış etki olmadan gerçekleşmez. İstemli bir tepkime hızlı olmak zorunda değildir, çok yavaş gerçekleşebilir. **19-2.** Şekil 19-1 deki gazın hacminin iki katına çıkması, Şekil 19-3a daki kutunun uzunluğunun L den $2L$ ye, yani iki katına çıkmasına eşdeğerdir. Şekil 19-1 deki gazın genleşmesi bütün hacmi doldurma eğiliminden ileri gelir. Gerçi gaz genleşmesi, sistemin enerjisinin $2L$ kutusunda L kutusuna göre daha fazla enerji seviyesine dağılma olanağına sahip olmasıyla da açıklanabilir. **19-3.** T nin bir fonksiyonu olarak ΔH, negatif enerji bölgesinde sadece hafif bir eğimi (pozitif veya negatif) olan düz bir çizgidir. Aynı enerji bölgesinde $T\Delta S$ çizgisi aşırı negatif eğime sahiptir ve ΔH çizgisi ile kesişir. İki çizgi arasındaki mesafe ($\Delta H - T\Delta S$), ΔG yi gösterir. Kesim noktasında $\Delta G = 0$, kesim noktasının altındaki T de $\Delta G < 0$ ve kesim noktasının üstündeki T de $\Delta G > 0$ dır. **19-4.** $G^o = 326,4$ kJ mol^{-1} demek, 3 mol O_2 nin 2 mol O_3 e dönüştüğünde sistemin Gibbs serbest enerji değişimi 326,4 kJ demektir. 1,75 mol O_2 tepkimeye girerse sistemin Gibbs serbest enerji değişimi (326,4 kJ / 3 mol O_2) × (1,75 mol O_2) = 190,4 kJ olur. **19-5.** Şekil 19-9 da görüldüğü gibi, H_2O(s, 1 atm) ⟺ H_2O(g, 1 atm) süreci için $\Delta H > 0$ ve $\Delta S > 0$ dır. 100°C un altında H_2O(g, 1 atm) nun yoğunlaşması beklenir ve 100°C da (normal kaynama noktası) yoğunlaşma ve buharlaşma dengededir ve $\Delta G = 0$ dır. 120°C da buharlaşma baskındır, $\Delta G < 0$ ve $T\Delta S > \Delta H$ dır.

BÖLÜM 20

Kavram Değerlendirme 20-1. Anotta Zn(k), Zn^{2+} ya yükseltgenir; yük denkliği için NO_3^-(suda) tuz köprüsünden göçer. Katotta, Cu^{2+}(suda), Cu(k) ya indirgenir, yük denkliği için K^+(suda) tuz köprüsünden göçer. **20-2.** İnert Pt(k) elektrotun kütlesi değişmez; Cu(k) elektrodun kütlesi Cu^{2+}(suda) + $2e^-$ ⟶ Cu(k) yarı tepkimesine göre artar; Zn(k) elektrodun kütlesi Zn(k) ⟶ Zn(suda) + $2e^-$ yarı tepkimesine göre azalır. **20-3.** ClO_4^-(suda) ve H^+(suda) için standart hal koşulları $a \approx 1$ M ; Cl_2(g) için $a = 1$ bar ≈ 1 atm; H_2O(s) için $a = 1$ dir. **20-4.** $E^o > 0$ olan hücre daha fazla ürünün oluşacağı yöne doğru ilerler. $E^o < 0$ durumunda da net bir tepkime olur, ama ters yönde gerçekleşir; dengeye ulaşılana kadar eşitliğin sol tarafındaki derişimler artar ve sağ taraftakiler azalır. **20-5.** Bütün tepkenler ve ürünler standart hallerindeyse, ve aynı zamanda eşitlik (20.18) de Q = 1 sağlanırsa, $E_{hücre} = E^o_{hücre}$ dir. **20-6.** Çökelek $Pb(SO_4)$(k) dür, böylece anot bölgesinde $[Pb^{2+}]$ azalır ve $E_{hücre}$ değeri artar; bu nedenle $E_{hücre} > E^o_{hücre}$ dir. **20-7.** Pt(k) | Cl_2(g, 1 atm) | Cl^-(0,50 M) ‖ Cl^-(0,10 M) | Cl_2(g, 1 atm) | Pt(k) hücre diyagramının net hücre tepkimesi: 0,50 M Cl^-(suda) ⟶ 0,10 M Cl^-(suda) ve $E_{hücre} = -0,0592$ V × log(0,10 / 0,50) = 0,041 V. **20-8.** Bir kalomel elektrotta indirgenme potansiyeli klorür potansiyeline bağlıdır. Bu nedenle bir kalomel elektrodun standart indirgenme potansiyeli klorür derişimlerine bağlı olarak, doymuş kalomel elektroddan farklıdır. **20-9.** Kuru piller ve kurşun-asit pilleri tükendiğinde tepkenler ve ürünler denge değerine ulaşır, ΔG ve $E_{hücre}$ nin her ikiside sıfır olur. Yakıt pillerinde bu olmaz çünkü yakıt sürekli eklenir. **20-10.** Hem Al hem de Zn kullanılabilir; çünkü Fe den daha etkindirler; Ni ve Cu, Fe den daha az etkindir ve kullanılamazlar.

BÖLÜM 21

Kavram Değerlendirme 21-1. AlF_3 en yüksek erime noktasına sahiptir. **21-2.** Na^+, K^+, Rb^+ ve Cs^+ iyonları nispeten düşük yük yoğunluğuna sahiptir ve NO_2^- gibi büyük, çok atomlu anyonları daha iyi kararlı hale getirirler. Li^+ iyonu yüksek yük yoğunluğuna ve yüksek polarlama gücüne sahip olduğundan, kinetik olarak N^{3-} ve N^{2-} gibi çok atomlu anyonların O^{2-} gibi küçük anyonlara ayrışmasına yardımcı olabilir. Tepkime için denkleştirilmiş kimyasal eşitlik: $MNO_3(k) \xrightarrow{\Delta} MNO_2(k) + ½\ O_2(g)$ (M = Na, K, Rb, Cs); $2LiNO_3(k) \xrightarrow{\Delta} Li_2O(k) + 2NO_2(g) + ½\ O_2(g)$. **21-3.** $BeCl_2$ den $(BeCl_2)_2$ ye ve $(BeCl_2)_n$ e doğru Be un melezleşmesi sp den sp^2 ye ve sp^3 e değişir, Be atomu etrafında ise geometri, doğrusaldan düzlem üçgene ve dörtyüzlü yapıya doğru değişir. **21-4.** Olası tepkime Mg(k) un MgO(k) e yükseltgendiği ve CO_2(g) nin C(k) ye indirgendiği $2Mg(k) + CO_2(g) \rightarrow 2\ MgO(k) + C(k)$ tepkimesidir. **21-5.** Berilyum dışında bütün grup 2 karbonatlarının (MCO_3) ısıtılması, karşılık gelen oksidi verir (MO); [bakınız eşitlik (21.11)]. BeO hazırlamak için bir yöntem Be(k) yi O_2 ile yakmaktır. **21-6.** Be^{2+} nın küçük boyutu, altı H_2O

Fotoğraflar

BÖLÜM 1 **s. 1,** Science VU/NASA/ESA/ Visuals Unlimited, Inc.; **s.3,** Stamp from the private collection of Professor C. M. Lang. Photography by Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. "1973, France (Scott #B468)"; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **s.4,** Paul Silverman/ Fundamental Photographs, Inc.; **s.5, 1.3,** Diane Schiumo/Fundamental Photographs, Inc.; **s.6,** Eye of Science/Science Photo Library; **s.7, 1-5a/b** Carey B. Van Loon; **1-5c/d,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **1-6,** Carey B. Van Loon; **s.8, 1-7,** Mehau Kulyk/Science Photo Library; **s.10,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s.16, 1-10 (her ikisi de),** Kristen Brochmann/ Fundamental Photographs, NYC; **alt,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s.19 (sol and sağ),** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s.21, 1-12,** Carey B. Van Loon; **s.32 (92),** Sargent-Welch/ VWR International, **s.32 (93),** Tom Leininger/ University of Kansas School of Engineering

BÖLÜM 2 **s.34,** Courtesy of the Oak Ridge National Laboratory, managed by the U.S. Department of Energy by UT-Battelle, LLC; **s.35, 2-1,** Carey B. Van Loon; **2-2a/b,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s.36 (a),** Katrina Brown/Dreamstime.com, **(b),** Photos.com/Jupiterimages Unlimited; **s.38,** Sheila Terry/Science Photo Library; **s.39, 2-4a,** Fundamental Photographs, NYC; **s.55, 2-17,** Carey B. Van Loon; **s.56, 2-18,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC

BÖLÜM 3 **s.68,** Dr. Jeremy Burgess/Science Photo Library; **s.70, 3-1 (sol),** Carey B. Van Loon; **s.86, 3-7,** Carey B. Van Loon; **s.93, 3-8,** Tom Pantages; **s. 109,** Carey B. Van Loon

BÖLÜM 4 **s. 111,** Roger Ressmeyer/Terra/ Corbis; **s. 112, 4-1,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **4-2a,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **4-2b,** Tom Bochsler/Pearson Education/PH College; **s. 125, 4-5a/b/c,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 127, 4-7a/b/c,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s.149 (sol),** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **(sağ),** Robert Mathena/Fundamental Photographs, Inc.

BÖLÜM 5 **s.151,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s.152, 5-1a,** Tom Pantages; **5-1b,** C Squared Studios/ Photodisc/Getty Images; **s.154, 5-4a/b/c,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 157, 5-6,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **5-7a/b/c,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 158, 5-8,** Carey B. Van Loon; **s. 161, 5-9,** Carey B. Van Loon; **s. 164, 5-10,** Nicola Keegan/iStockphoto.com; **s. 166, 5-11,** Tom Pantages; **s.167, 5-12a/b/c,** Joel Gordon; **s. 169, 5-13,** Carey B. Van Loon; **s. 174, 5-14,** Phil Degginger/Color-Pic, Inc.; **s. 176, 5-16,** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, NYC; **s. 178, 5-17a/b/c,** Carey B. Van Loon; **s. 180, 5-18a/b/c,** Carey B. Van Loon; **s. 182,** Carey B. Van Loon; **s. 187 (a&b),** William H. Breazeale/Francis Marion University; **(c),** Tom Pantages

BÖLÜM 6 **s. 192,** Carlos Caetano/Shutterstock; **s. 193, 6-1,** Carey B. Van Loon; **6-2,** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, NYC; **s. 194, 6-3,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 201,** Science Source/Photo Researchers, Inc.; **s. 202,** Stamp from the private collection of Professor C. M. Lang. Photography by Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. "1956, Italy (Scott #714)"; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **s. 203, 6-9,** Carey B. Van Loon; **s. 210, 6-11,** Carey B. Van Loon; **s. 223, 6-18,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 232 (her ikisi de)** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC

BÖLÜM 7 **s. 241,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 242, 7-1,** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, NYC; **s. 243, 7-2,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 244,** Science Photo Library; **s. 249 (a&b),** Carey B. Van Loon; **s. 268,** Tom Pantages; **s. 269,** Carey B. Van Loon; **s. 278,** Simon Fraser/Science Photo Library

BÖLÜM 8 **s. 294,** Dennis Kunkel Microscopy, Inc./Visuals Unlimited, Inc.; **s. 298, 8-4a,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **8-4b,** Douglas Freer/iStockphoto.com; **s. 299, 8-6,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 300, 8-7a,** Theo Gottwald/Dreamstime.com; **8-7b,** Photos.com/Jupiterimages Unlimited; **8-8a,** Carey B. Van Loon; **8-8b/c/d/e,** Tom Pantages; **s. 301, 8-9 (sol),** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **8-9 (sağ),**Wabash Instrument Cors./Fundamental Photographs, NYC; **8-10,** Wabash Instrument Cors./ Fundamental Photographs, NYC; **s. 302,** Oleg Fedorenko/iStockphoto.com; **s. 303,** AIP Emilio Segre Visual Archives, gift of Jost Lemmerich; **s. 305,** Bettmann/Corbis; **s. 307,** Stamp from the private collection of Professor C. M. Lang. Photography by Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. "1963, Denmark (Scott #409)"; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **s. 313,** The Nobel Foundation; **s. 314, 8-16a/b,** Courtesy of The Education Development Center; **s. 315,** Photograph by Paul Ehrenfest, Jr., courtesy AIP Emilio Segre Visual Archives, Weisskopf Collection

BÖLÜM 9 **s. 360,** IBM Research, Almaden Research Center; **s. 362,** Stamp from the private collection of Professor C. M. Lang. Photography by Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. "1957, Russia (Scott #1906) and 1969, Russia (Scott #3607)"; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **s. 363,** Bettmann/ Corbis; **s. 364, 9-2b,** British Department of the Environment, Transport and the Regions; **s. 382, 9-13,** Carey B. Van Loon; **s. 384, 9-15a,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **9-15b,** Carey B. Van Loon; **9-16,** Carey B. Van Loon; **s. 385, 9-17a/b,** Carey B. Van Loon

BÖLÜM 10 **s. 396,** UPI/Bettmann/Corbis; **s. 401, 10-3,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 424, 10-12,** Carey B. Van Loon; **s. 425, Tablo 10.1 (hepsi),** Carey B. Van Loon; **s. 426, Tablo 10.1,** Carey B. Van Loon

BÖLÜM 11 **s. 453, 11-5,** Carey B. Van Loon; **s. 455, 11-9,** Carey B. Van Loon; **s. 456, 11-10,** Carey B. Van Loon; **s. 458, 11-12a/b,** Carey B. Van Loon; **s. 462, 11-15,** Carey B. Van Loon; **s. 474,** UPI/Bettmann/Corbis; **s. 476, 11-31,** Clive Freeman, The Royal Institution/Science Photo Library

BÖLÜM 12 **s. 498,** Brytta/iStockphoto.com; **s. 499, 12-1,** Tom Pantages; **s. 500, 12-3a/b,** Carey B. Van Loon; **s. 504, 12-8,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 505,** Uros Medved/Dreamstime.com; **s. 508, 12-10,** Carey B. Van Loon; **s. 509, 12-12,** Carey B. Van Loon; **12-13,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **12-14;** Carey B. Van Loon; **s. 510, 12-15,** Tom Pantages; **s. 517, 12-21 (her ikisi de),** Carey B. Van Loon; **s. 518,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **12-22 (hepsi),** Benzenin kritik noktası ile ilgili görüntüler: Chemistry Comes Alive! By Jerrold J. Jacobsen, John W. Moore, et al., published by Journal of Chemical Education Software; **s. 521, 12-25,** Carey B. Van Loon; **s. 523,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 527,** Tom Pantages; **s. 528, 12-34d,** Tom Pantages; **12-35b,** Boris I. Yakobson and Richard E. Smhepsiey, Rice University; **s. 531, 12-38 (hepsi),** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **(alt),** Adalberto Rios Szalay/Sexto Sol/Photodisc/ Getty Images; **s. 532, 12-39a (sağ, her ikisi de),** Carey B. Van Loon; **s. 533, 12-40 (her ikisi de),** Carey B. Van Loon

BÖLÜM 13 **s. 557,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 569, 13-9,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 571, 13-10,** Carey B. Van Loon; **(alt),** Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc.; **s. 572,** Kevin Panizza/Dreamstime.com; **s. 576,** winhorse/iStockphoto.com; **s. 577, 13-16b,** Richard Megna/Fundamental Photographs,

NYC; **s. 580 (hepsi),** Dr. David Phillips/ Visuals Unlimited, Inc.; **s. 581,** Katadyn North America. Used by permission; **s. 584 (üst sol),** Wayne Eastep/Stone/Getty Images; **(üst sağ),** Mctde/Dreamstime.com; **(alt),** Mark Joseph/Stone/Getty Images; **s. 585,** Library of Congress; **s. 588 (üst sol),** Mauro Furmariello/ Science Photo Library; **13-21,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 589, 13-23 (her ikisi de),** Carey B. Van Loon

BÖLÜM 14 **s. 602,** Joseph s. Sinnot/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 629,** Cathy Keifer/Dreamstime.com; **s. 630, 14-13,** James Blank/Taxi/Getty Images; **s. 635, 14-15,** Alexandre Fagundes De Fagundes/Dreamstime. com; **s. 639,** Carey B. Van Loon; **s. 640,** Oxford Molecular Biophysics Laboratory/ Science Photo Library; **s. 653 (her ikisi de),** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC

BÖLÜM 15 **s. 655,** BigEye Photography/ iStockphoto.com; **s. 656, 15-1,** Carey B. Van Loon; **s. 663,** Alexandra Winkler/Reuters/ Corbis; **s. 678,** N.S. Alexander/Visuals Unlimited, Inc.; **s. 680, 15-8a/b,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC

BÖLÜM 16 **s. 697,** Monia33/Dreamstime.com; **s. 698,** Carey B. Van Loon; **s. 709, 16-7,** Tom Pantages; **s. 717,** Carey B. Van Loon; **s. 720,** Carey B. Van Loon; **s. 724, 16-9,** Carey B. Van Loon; **s. 734, 16-13,** Tom Pantages

BÖLÜM 17 **s. 745,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 746, 17-1,** Carey B. Van Loon; **s. 748, 17-2,** Carey B. Van Loon; **s. 749, 17-3,** Carey B. Van Loon; **s. 750, 17-4 (hepsi),** Carey B. Van Loon; **s. 759,** Tom Pantages; **s. 761,** ElenaRooraid/PhotoEdit, Inc.

BÖLÜM 18 **s. 784,** Mega5329/Dreamstime. com; **s. 786,** Dennis Kunkel Microscopy, Inc./ Visuals Unlimited, Inc.; **s. 788,** Sovereign, ISM/Science Photo Library; **s. 789, 18-1,** Carey B. Van Loon; **s. 793, 18-3 (her ikisi de),** Carey B. Van Loon; **s. 797,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 800, 18-5a/ b,** Tom Pantages; **s. 801, 18-6,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 806 (a&b),** Carey B. Van Loon; **18-8,** Carey B. Van Loon; **s. 809, 18-9,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC

BÖLÜM 19 **s. 819,** Mason Dixón Historical Society, Inc.; **s. 820 (üst),** Stockbyte/Getty Images; **(alt),** Michael Dalton/Fundamental Photographs, NYC; **s. 822,** Central Library for Physics, Vienna, Austria; **s. 834,** Bettmann/ Corbis

BÖLÜM 20 **s. 863,** Thomas Kienzle/AP Images; **s. 864, 20-1,** Carey B. Van Loon; **s. 874,** Thomas Phillips/Bettmann/Corbis; **s. 877, 20-7,** Diane Schiumo/Fundamental Photographs, NYC; **s. 880,** Stamp from the private collection of Professor C. M. Lang. Photography by Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. "1980, Sweden (Scott #1344)"; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **s. 889 (üst),** Carey B. Van Loon; **20-15,** Marek Pawluczuk/Shutterstock; **s. 890,** David Wood/Dreamstime.com; **s. 893,** Courtesy of Toyota Motor Sales, U.S.A., Inc.; **s. 864, 20-20,** Carey B. Van Loon; **s. 895 (üst),** Gary Woodard/ GW Photographics/iStockphoto.com; **(alt),** Missouri Dry Dock and Repair Company, Inc.; **s. 898,** B. Runk/S. Schoenberger/ Grant Heilman Photography/ Alamy; **s. 901,** Charles E. Rotkin/Corbis; **s. 902,** Sam Ogden/Science Photo Library

BÖLÜM 21 **s. 917,** Kenneth Sponsler/ iStockphoto.com; **s. 920,** Ken Lucas/Visuals Unlimited, Inc.; **s. 921,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **s. 923,** Science Photo Library; **s. 925,** Lya Cattel/iStockphoto.com; **s. 929,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **s. 933,** Jeffrey A. Scovil/Jeffrey A. Scovil Photography; **s. 938,** VK/Shutterstock; **s. 939, 21-15,** Joshua Haviv/ Dreamstime.com; **(alt),** SuperStock/maXximages.com; **s. 946,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 947, 21-23 (hepsi),** Carey B. Van Loon; **s. 949,** Nicola Stratford/ iStockphoto.com; **s. 952,** Bruce H. Frisch/ Photo Researchers, Inc.; **s. 953,** PjrFoto/studio/ Alamy; **s. 962 (üst),** Photo courtesy of Kyocera Industrial Ceramics Cors./Vancouver, WA; **(alt),** Frank La Bua/Pearson Education/PH College; **s. 963,** Robin Holden Sr/Shutterstock; **s. 974,** Lorpic99/Dreamstime.com

BÖLÜM 22 **s. 976,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 979,** The Nobel Foundation; **s. 980 (üst),** Artdirection/ Dreamstime.com; **(alt),** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 981 (üst),** Goodyear Airship Operations; **(alt),** Argonne National Laboratory; **s. 988 (üst),** Yory Frenklakh/Dreamstime.com; **(alt),** Tom Pantages; **s. 989,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 992,** Carey B. Van Loon; **s. 996,** Reza/Webistan/Reportage/ Getty Images; **s. 997,** Clive Streeter © Dorling Kindersley, Courtesy of The Science Museum, London; **s. 1000, 22-12a,** Jeffrey A. Scovil/ Jeffrey A. Scovil Photography; **22-12b,** Tom Bochsler/Pearson Education/PH College; **22-12c,** Carey B. Van Loon; **22-12d,** Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc; **s. 1002 (her ikisi de),** Tom Bochsler/ Pearson Education/ PH College; **s. 1006,** Geoff Tompkinson/ Science Photo Library; **s. 1008 (üst),** Stamp from the private collection of Professor C.M. Lang. Photography by Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. "1978, Sweden (Scott #1271)"; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **(alt),** Grant Heilman/Grant Heilman Photography/ Alamy; **s. 1009,** NASA Headquarters; **s. 1011,** Tom Pantages; **s. 1012 (her ikisi de)** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 1014 (üst),** Ed Degginger/ Color-Pic, Inc.; **(alt),** Tom Bochsler/Pearson Education/PH College; **s. 1017,** Jerome Wexler/ Visuals Unlimited, Inc.; **s. 1019 (her ikisi de),** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 1022,** Carey B. Van Loon; **s. 1026,** Tom Pantages

BÖLÜM 23 **s. 1031,** Michael Dalton/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 1036,** Reprinted with permission from M. Seul, L.R. Monar, L. O'Gorman and R. Wolfe, Morphology and local structure in labyrinthine stripe domain phase, Science 254:1616-1618, Fig. 3 (1991). Copy sağ 1991 American Association for the Advancement of Science (AAAS); **s. 1037, 23-5b,** Photo courtesy of Peter Bourke, Outokumpu, Perth, Australia. Reproduced by permission of Outokumpu Mintec OY, Espoo, Finland; **s. 1039, 23-6,** Sol Mednick Photography&Ghepsiery; **s. 1042 (üst),** Wah Chang; **(alt),** Peter Gurter/ Science Faction/Terra/Corbis; **s. 1045,** Steven Weinberg/Stone/Getty Images; **s. 1046 (üst),** PhotoLink/Photodisc/Getty Images; **(alt),** Luis Carlos Torres/iStockphoto.com; **s. 1047, 23-11,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **s. 1049, 23-12 (hepsi),** Carey B. Van Loon; **s. 1050, 23-13 (her ikisi de),** Carey B. Van Loon; **s. 1052,** Tom Pantages; **s. 1055,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 1056,** Tom Pantages; **s. 1057,** Mary Evans Picture Library/ The Image Works; **s. 1059,** TM Netscape®/ Tom Pantages; **s. 1060, 23-16,** David Parker/ IMI/ University of Birmingham High TC Consortium/Science Photo Library

BÖLÜM 24 **s. 1069,** Albert Copley/Visuals Unlimited, Inc.; **s. 1070 (üst),** Science Photo Library; **24-1,** Carey B. Van Loon; **s. 1091, 24-16a,** Fritz Goro/Time&Life Pictures/Getty Images; **s. 1092, 24-18,** Carey B. Van Loon; **s. 1096, 24-20,** Carey B. Van Loon; **24-21,** Carey B. Van Loon; **s. 1100, 24-22,** Carey B. Van Loon; **s. 1101,** Tom Pantages; **s. 1103, 24-26b,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC

BÖLÜM 25 **s. 1111,** Celestial Image Co./Science Photo Library; **s. 1112,** Science Photo Library; **s. 1113,** Lawrence Berkeley Laboratory/ Science Photo Library; **s. 1116,** Bettmann/Corbis; **s. 1117,** Bettmann/Corbis; **s. 1118,** David Parker/ Science Photo Library; **s. 1123 (üst),** Vienna Report Agency/Sygma/Corbis; **(alt),** Science VU/NASA-JMP/Visuals Unlimited, Inc.; **s. 1131 (sol),** Yann Arthus-Bertrand/Terra/ Corbis; **(a),** Larry Lefever/Grant Heilman Photography/ Alamy; **(b),** Victor Korotayev/ Reuters/Corbis; **(c),** Pegasus/Visuals Unlimited, Inc.; **s. 1132, 25-9b,** Alex Bartel/Science Photo Library; **s. 1134 (üst),** EFDA-JET/Science Photo Library; **(alt),** SIU/Visuals Unlimited, Inc.; **s. 1135,** Stephen Agricola/The Image Works; **s. 1137 (a),** Perrin/ CNRI/Phototake NYC; **(b),** Collection CNRI/ Phototake Inc./ Alamy; **s. 1138,** Gemaldegalerie, Dahlem-Berlin, Germany/A.K.G., Berlin/ SuperStock/ maXximages.com; **s. 1139,** International Atomic Energy Agency (IAEA)

BÖLÜM 26 **s. 1147,** Ericka Norman/ iStockphoto.com; **s. 1151,** Stamp from the private collection of C.M. Lang. Photography by Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. "1992, Switzerland (Scott #913)"; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **s. 1161,** Bram van Broekhoven/ Shutterstock; **s. 1177,** Glen Jones/ Dreamstime.com; **s. 1178,** Tom Bochsler; **s. 1180,** Stamp from the private collection of C.M. Lang. Photography by Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. "1996, Belgium (Scott #624)"; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **s. 1183,** Peter Dean/ Shutterstock; **s. 1184,** Science Photo Library; **s. 1188,** Brandus Dan Lucian/Dreamstime.com; **s. 1190,** Karel Ghepsias/Shutterstock

BÖLÜM 27 **s. 1208,** David Nunuk/Science Photo Library; **s. 1211,** D. Harlow/U.S. Geological Survey, Denver; **s. 1213,** Science Photo Library; **s. 1246,** Maddie Thornhill/Gap Photo/Visuals Unlimited, Inc.; **s. 1252,** James Holmes/Zedcor/Photo Researchers, Inc

BÖLÜM 28 **s. 1266,** Tom Pantages/Phototake Inc./Alamy; **s. 1270,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, NYC; **s. 1273,** Corbis; **s. 1278,** Tom Pantages/National Exposure Research Laboratory, EPA; **s. 1284, 28-14,** Dr. Arthur Lesk/Science Photo Library; **s. 1285,** Tom Pantages Photo Credits PC2

Dizin

A

ABD Ulusal Işın Ölçme Işından Koruma Derneği, 1136
absorbans, 1103-1104
açık fırın, 1044
açık sistem, 242, 242ş
açık uçlu manometre, 195, 196ş
açısal biçim, 428
açısal dalga fonksiyonu, 324,327ç
açısal düğüm, 330
açısal moment, 307
açısal orbital momentum kuantum sayısı, 324
açil grubu, 1188, 1268
adenin, 1016
adenozin difosfat (ADP), 1287, 1288ş
adenozin trifosfat (ATP), 79, 1287, 1288ş
adenozin, 1016
adezyon kuvvetleri, 508
adipik asit, 902
adiponitril, 902
adlandırma, 87
bakınız bileşiklerin adlandırılması
ağ yapılı kovalent bileşikler, 977
ağ yapılı kovalent katılar, 526–527, 978
ağırlık, 9
ağırlıklı ortalama atom kütlesi, 49, 55
ağırlıklı ortalama formül, 73
aileler, 52
akış pilleri, 888, 906
akış, 938
akışkan yataklı yanma, 1004
akiral, 1169
akrilonitril, 902
akseptör (alıcı) atomlar, 483
aktif bölge, 638, 640, 1288
aktif elektrot, 898
aktifleşmiş kompleks, 624
aktinitler, 51, 53, 364
akümülatör, 889–890
-al soneki, 1184
alaşımlar, 558, 558*n*
bakır alaşımları, 1057
civa alaşımları, 1057
katı çözeltiler, 66
kalay ve kurşun, 965
alçı, 939, 1002
alçıpan, 939
alçıtaşı, 785, 939, 1002
aldehitler, 1184-1186
alev testleri, 806, 921
alfa (α) parçacıkları, 1112, 1113-1114
alfa α-amino asit, 1279
alfa parçacığı saçılım deneyleri, 42-43, 43ş
alfa parçacıkları, 41,42,42ş
alifatik alkoller, 1182
alkali hücre, 888-889
alkali metal kompleksleri, 930- 932
alkali metaller, 52, 920-933
alev renkleri, 921
alkali metal hidrürleri, 926
alkali metal kompleksleri, 930-932
atomik yarıçaplar ve birinci iyonlaşma enerjileri, 376ç
bakınız 1. grup elementleri
deterjanlar ve sabunlar, 932, 933ş
elektrot potansiyelleri, 922
erime noktaları, 921
fiziksel özellikler, 921-923, 921ç
grup 1 bileşikleri, 924-933
halojenler, 925-926
hidroksitler, 926-928
karbonatlar, 928-930
kullanımları, 922-923
oksitler, 926-928
sülfatlar, 928-930
üretim, 922-923
ve hidrojen, 344
yoğunluklar, 921
yük yoğunlukları, 924-925
alkali toprak metalleri, 933-941
fiziksel özellikler, 933-934, 934ş
grup 2 bileşikleri, 936-939
halojenler, 937
hidroksitler, 937-938
karbonatlar, 938-939
kullanımları, 935-936
lityum ve magnezyumun çapraz ilişkisi, 940
oksitler, 937-938
örgü enerjisi, 936-937
sülfatlar, 938-939
tuzların hidrasyonu, 938
üretim, 935-936
alkali, 160
bakınız bazlar
alkaloidler, 712
alkan hidrokarbonu, 1152, 1153
alkan zinciri, 96
alkanlar, 94, 1155-1161
en kararlı konformer, seçim, 1159-1160
hazırlanması, 1160
homolog seriler, 1155
kaynama noktaları, 1155ç
konformasyonlar, 1155-1159
petrol, 1160-1161
temel özellikleri, 1155
tepkimeleri, 1248-1250
alkenler, 94, 1175-1179
ayrılma tepkimesi, 1176
E, Z sistemi, 1178-1179
halojen, 1242-1243
halojenleme, 1242-1243
hazırlanması ve kullanımı, 1176-1177
hidrasyon, 1241-1242
hidrojen halojenürler, 1240-1241
katılma tepkimeleri, 1239-1243
konfigürasyonların adlandırılması, 1178-1179
stereoizomerlik, 1176
tepkimeleri, 1239-1243
yüksek sübstitüe alkenler, 1178-1179
alkil grubu sübstitüenti, 1151
alkil grupları, yaygın, 1152ç
alkil halojenürler, 1153
alkil yan zinciri, 1151
alkil yerdeğiştirmesi, 1218, 1229
alkilleme, 1161
alkinler, 1175-1179
hazırlanması ve kullanılması, 1176-1177
hidrojenleme, 1240
alkoksi grup, 1183
alkoller, 96-97, 97ş, 1153, 1181-1183
alifatik alkoller, 1182
ayrılma tepkimeleri, 1235-1239
bakınız özel alkoller
birincil alkol, 1181, 1185
dehidrasyon tepkimesi, 1236-1237
eldesi, 1264
hazırlanması ve kullanımları, 1182-1183
hidrojen bağı, 304
ikincil alkol, 1181, 1185
tepkimeleri, 1234-1239, 1235ç
üçüncül alkol, 1181, 1185
yerdeğiştirme tepkimeleri, 1235-1239
yükseltgenme, 1185
allotropi, 76,416
grup 15 elementlerinde, 1005
kükürdün, 999
oksijenin, 998-999
alt düzey, 325–326
alt indisler, 69, 80, 81, 82, 126
alt kabuk, 325–326, 339ş
alternatif elektrik akımı (AC), 495
alternatif enerji kaynakları, 280
altın bileşikleri, 1056
altın, 75, 1054–1056, 1055ç
fiziksel özellikler, 51
kimyasal özellikler, 5, 5ş
mol kütlesi, avogadro sabitine bölünen, 56
alumina, 949
aluminosilikatlar, 960-962
aluminyum fosfatlar, 1017
aluminyum sülfat, 1002-1017
aluminyum, 45, 54, 216, 385, 918, 945, 946-950
atom numarası, 363
berilyum ile çapraz ilişki, 950, 977
boksit, 946, 947ş
elektroliz hücresi, 948ş
halojenürler, 948-949
hidroksit, 949

katı aluminyum ve hidroklorik asit çözeltisi arasındaki tepkime, 120
korozyon, 895
lehim, 1057
magnezyum-aluminyum alaşımları, 136
oksit, 949
sülfat, 950
termit tepkime, 945-946
üretimi, 946-948
antiseptik, 992
amalgamlar, 1057
American Chemical Society (ACS), 53
amerikan imlası, 12
ametaller, 52
baş grup ametal iyonları, 366
birden fazla ikili bileşik oluşturan, 89
iyonlar, oluşumu, 54
iyonları, 364–367
özellikleri, 52
soy gaz elektron dizilişleri, 366
ve eklenmiş elektronlar, 379
amfiprotik, 700
amfoterik oksit, 385, 385ş
amfoterik, 700, 934, 946, 949,1280
amin,, 1072
aminler, 711, 731-732, 1190-1191
aminlere dayanan tampon çözeltiler, 756
amino asit sıralaması, 1281-1282, 1283
amino asitler, 782,1279,1279t, 1280, 1290
amitler, 1189-1190
amonton yasası, 206
amonyak sentez tepkimesi, 1008, 1008ş
amonyak, 686,1190
bağlanma, 455
elektrostatik potansiyel haritası, 403ş
Haber-Bosch yöntemi, 1008, 1008ş
lityum ve, 930
oksijen, ile tepkimesi, 114
sentez tepkimesi, 839-840
susuz amonyak, 1008
zayıf baz türevleri, 711
amonyum hidrojen sülfür, 682
amonyum hidroksit, 163, 223ş
amonyum iyonu, 400-400ş
kuarterner amonyum iyonu,1191
top ve çubuk modeli, 162ş
amonyum klorür, 1008
amonyum nitrat, 825, 1008
amonyum perklorat, 993
amonyum siyanür, 1147
amonyum sülfür grubu, 805
amonyum şap, 950
amonyum, 806
amorf katılar, 962
amper, 900
analitik kimya, 1138-1139
analitik terazi, 19ş
angstrom, 296, 368
Angström, Anders, 296
anhidritler, 385
anilin, 731,
anlamlı sayılar, 19–23
belirlenmesi, 19, 20ş
bölme, 20, 22
çarpma, 20, 21ş, 22
çıkarma, 22–23
sayısal hesaplamalarda, 20–21
sayısal sonuçların yuvarlanması, 21
toplama, 22–23
anlık dipoller, 499–500, 499ş
anlık tepkime hızı, 606, 607
anodlaştırma, 949
anot çamuru, 901
anot, 39,864, 865, 867, 897
Antartika, 278ş, 498ş
antifriz, 853
antikanser ilaçlar, 1097
antilogaritma, 704
antimon (III)oksit, 1006
antimon, 1005,1006
antinötron, 1113*n*
anyon yarıçapı, 373, 373ş
anyon, 72, 748
büyüklük, 373
göç, 865
iyon çiftleri, 155n
izoelektronik, 372
kompleks anyonlarda metaller, 1075ç
koordinasyon bileşiklerinde, 1075
ligantlar, 1075
polarlanabilme, 919, 919ş
silikat anyonları, 959
apatitler, 1006
apolar bileşikler, 502
apolar moleküller, 431
aprotik çözücüler, 1220
Aqua fortis, 35
bakınız nitrik asit
araürün, 138
ara boşluklar, 555
araya ekleme, 891
araya eklenen bileşik, 891
Archimedes, 31
ardışık tepkimeler, 132–138, 135–136
arenyum iyonu, 1244
argon, 341, 363, 365, 383, 979, 980
arıtma, 1038
Aristotle, 2
arkadan saldırı, 1217–1218
aromatik aminler, 731
aromatik asitler, 1186
aromatik hidrokarbonlar, 1179–1181
aromatik, 474
Arrhenius eşitliği, 627–628
Arrhenius kuramı, 161, 698
Arrhenius, Svante, 160, 584, 585ş, 586,626, 628
arsenik, 1005, 1006
arsenik(III) oksit, 1006
asetat iyonu, 751ş
asetik asit, 98, 153, 463, 504
denge, 748
dimerleri, 504, 504ş
formülleri, farklı yollarla yazılışı, 155
gösterimi, 70ş
iyonlaşabilen hidrojen atomları, 163
iyonlaşması, 748
kaba formülü, 69
magnezya sütü, 164
molekül formülü, 69
molekülü, 71
sirkede, 179
yapı formülü, 69
yoğunlaşmış yapı formülü, 70
asetilen, 462-464, 1177
asetilkolin, 1010
asetilsalisilik asit, 713, 1188
aseton, 302, 512, 564, 566, 566-577
asidik çözeltiler, 162, 171-172
asidik, 97
asimetrik karbon, 1169
asit anhidritleri, 385, 1015
asit iyonlaşma sabiti, 700
asit iyonlaşması, 771
asit oksitler, 385, 385ş
asit tuz, 1002
asit yağmuru, 164ş, 1004
asit-baz davranışı, 727-732
asit-baz dengeleri
asit-baz indikatörleri, 759-762
çok protonlu asitlerin tuz çözeltileri, 770-771
hesaplamaların özeti, 771-772
nötralleşme tepkimeleri, 762-770
ortak iyon etkisi, 746-749
tampon çözeltiler, 750-762
titrasyon eğrileri, 762-770
asit-baz indikatörleri, 160, 161ş, 759-762, 761ş
asit-baz kavramları, 1213
asit-baz kimyası
Arrhenius kuramı, 161, 698
asit ve bazların iyonları, 723-727
asit-baz dengeleri. *bakınız* asit-baz dengeleri
Brønsted-Lowry kuramı, 161, 162, 698-703, 723
çok protonlu asitler, 717-722
kuvvetli asitler ve kuvvetli bazlar, 706-708
Lewis asit ve bazları, 732-735
molekül yapısı ve asit-baz davranışı, 727-732
pH eşeli, 703-706
suyun kendi kendine iyonlaşması, 703
zayıf asitler ve zayıf bazlar, 708-717
asit-baz kuvvetleri, 702, 702ş
asit-baz tepkimeleri, 160-165, 735, 792
asidik çözeltiler, 162
asit-baz indikatörleri, 160
asitler, 160-162, 163
asitlerin Arrhenius kuramı, 161
başka asit-baz tepkimeleri, 164, 165
bazik çözeltiler, 160-162, 163
bazlar, 162, 163
Brønsted-Lowry kuramı, 161, 162
eşitlikler, yazılışı, 165
gaz oluşturan tepkimeler, 164ş
kompleks iyonlar, 1095-1096
nötralleşme tepkimesi, 163
asit-baz titrasyonu, 178, 760
asitler, 91, 160-162, 161ş
aromatik asitler, 1186
Arrhenius kuramı, 161, 698
asidik çözeltiler, 162, 171-172
asit iyonlar, 723-727, 724ş
asit iyonlaşma sabiti, 700
asit-baz indikatörleri, 160
asit-baz kuvvetleri, 702, 702ş
asitlerin tanınması, 163
ayrıca bakınız asit-baz kimyası; özel asitler
Brønsted-Lowry asitleri, 733
Brønsted-Lowry kuramı, 161, 698-703, 723
çok protonlu asitler, 717-722, 718ç, 768-769, 769ş
çok protonlu zayıf asitlerin titrasyonu, 768-769, 769ş
çözeltide denge hesaplamaları, 720-722
derişimler, titrasyon verileri ile tayini, 179
eşlenik asit, 699
hidrolizleri, 724, 725, 726
ikili asitler, 727-729, 979
kelimenin kökü, 160

kuvvetler, etki eden faktörler, 730-731
kuvvetli asidin kuvvetli bazla titrasyonu, 765-768, 765ş, 768ş
kuvvetli asidin nötralleşmesi, 251
kuvvetli asidin suda çözünmeyen tuzu, 798
kuvvetli asitler, 160-161, 161ş, 251, 701ş, 706-708, 708ç
Lewis asitleri, 732-735, 943, 949, 10072, 1095
metallerin asitlere karşı davranışı, 877-878
nükleik asitler, 1292-1295
oksiasitler, 729, 990-993
organik asitler, 729-731
ortofosforik asit, 1016
pH eşeli, 703-706, 705ş
tanım, 160
tanınması, 1214-1215
tek protonlu asitler, 717
tuz çözeltilerinin pH sı, 725
uçucu asit, 930
uçucu olmayan asit, 930, 989
yağ asitleri, 1268, 1268ş
yükseltgen asit, 809
zayıf asidin iyonlaşması, 800
zayıf asidin kuvvetli bazla titrasyonu 762-765, 764ş, 765ş
zayıf asidin suda çözünmeyen tuzu, 798
zayıf asit ve tuzları, 748-749
zayıf asit-kuvvetli asit karışımları, 746-748
zayıf asitler, 161, 700ş, 708-717
aspirin, 713, 1188
aşırı doymuş çözelti, 569
aşırı gerilim, 897
aşırı soğuma, 521
-at soneki, 91
ataktik polimer, 1253, 1254ş
atmosfer (atm), 194, 201
atmosfer basıncı, 194–195, 195ş, 197
atom ağırlıkları, 48*n*
ayrıca bakınız atom kütlesi
atom ekonomisi, 148
atom fiziği, keşifler, 38–42
atom kuramı, 34ş, 37–38
atom kütlesi, 47, 48–51, 76
ağırlıklı ortalama atom kütlesi, 49
bağıl atom kütleleri, 55*n*
çizelgedeki değerler, 55*n*
çizelgesi, 50
izotopların kütleleri ve doğal bollukları, 50
mevcut atomların sayısı, belirlenmesi, 56–58
atom numarası (*Z*), 5, 44, 52, 1172
birinci iyonlaşma enerjisi, 375ş
periyodik çizelgenin temelleri, 363
atom orbital diyagramları, 477–478
atom orbitali örtüşmesi, 451, 451ş, 461
atom özellikleri, 381–385, 381ş, 918
bir grup içinde fiziksel özellikler, değişimi, 381–382
bir periyot boyunca fiziksel özellikler, değişimi, 382–383
element oksitlerin asit-baz doğası, 385
grup 1 ve grup 2 metallerinin indirgeme yetenekleri, 383–384
halojen elementlerinin yükseltgenme eğilimleri, 384–385
ve periyodik çizelge, 381ş
atom parmakizi, 358
atom simgeleri, 44
atom spektrumları, 300–302
helyum, 301*f*
hidrojen atomunun Balmer serisi,301, 301ş
hidrojen spektrumu, 301
ısıtılmış cisim tarafından yayılan ışın, 302ş
atom yapısı
Bohr atom, 307–313
girişim, 298–299
atom yarıçapı, 367–368, 368ş
Bohr yarıçapı, 370
d-blok elementleri, 1033ş
değişim, periyodik çizelgede periyot içinde, 371
değişim,periyodik çizelgede grup içinde, 370–371
etkin atom yarıçapı, 367
geçiş elementleri, 1032
geçiş serisi içinde, 371
iyon yarıçapıyla karşılaştırılması, 374
van der Waals yarıçapı, 368
ve alkali metal elementlerinin birinci iyonlaşma enerjisi, 376ç
ve iyonlaşma enerjisi (*I*), 376
X-ışını verileri, kullanımları, 536–537
atomaltı düzey, 42
atomik kütle birimi, 44, 46, 1125
atomlar
akseptör atomlar, 483
aşırı soğutulmuş atomlar, 222
atom kuramı, 37–38
atom numarası, 44
atom özellikleri, 381–385
atom yarıçapı, 367–368, 368ş
ayrıca bakınız özel atomlar
bağıl kütleleri, 38
birim hücre başına atomların sayısı, 533–534, 534ş
Bohr atomu, 307–313
boş alan, 42
büyüklükleri, 367–373
çekirdek, 42
çekirdekli atom, 34ş, 42–44
çok elektronlu atomlar, 336–338
diyamanyetik, 379
donör atomlar, 483
izotoplar, 45
manyetik özellikler, 379–380
merkez atom, 408
merkez atom, 408, 409
nüklit, 45*n*
paramanyetik, 379
proton, nötron ve elektronların sayısı, 46
tanımı, 5
temel hal, 308, 343
top-çubuk modeli, 70–71
uyarılmış hal, 308, 343
uzaysal düzenlenmeleri, 70
aufbau işlemi, 340–342
Avogadro sabiti (*NA*), 54–56, 56–58, 74ç
Avogadro sayısı, 54, 56, 73, 117, 219
Avogadro yasası, 201–203
Avogadro, Amedeo, 202, 202ş
ayırma, 1082
ayna görüntüsü ile çakışma, 1080ş, 1082
ayna görüntüsü ile çakışmayan, 1080, 1080ş
ayna görüntüsü, 1082
aynı anda meydana gelen tepkimeler, 132–138, 136–137
ayrıca bakınız halojenler
ayrıca bakınız nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri
ayrılan grup, 1211, 1214–1215
ayrılma tepkimesi, 1176, 1209, 1225–1234
alkoller, 1235–1239
ana ayrılma ürünü, tahmini,1228–1229
E1 tepkimesi, 1226–1228, 1226ş
E1, 1225
E2 tepkimesi, 1228
E2, 1225
geçiş hali, 1228
özet, 1230–1232, 1231ş
tahmini, 1232–1233
ayrımsal çöktürme, 795–797, 796ş
ayrımsal damıtma, 575–576, 576ş, 996ş
ayrımsal kolon, 576
ayrımsal kristallendirme, 569–570
ayrışma tepkimesi, 990
azeotrop, 577, 577ş
azot ailesi , 1004–1017
bakınız grup 15 elementleri
azot bileşikleri, 1007–1013
azot dioksit, 113, 831, 1010, 1012
azot monoksit, 90, 831, 1011–1012
azot triflorür, 1012
azot triklorür, 1013
azot, 1005
atomlar, organik bileşiklerde, 1194
azot gazı, 136
bileşikler, 1007–1013
elektrot potansiyel diyagramları, 1005ş
halojentürler, 1012–1013
hidrürler, 1009
keşfi, 35
kullanımları, 1006, 1006*t*
oksidi, 276
oksitler, 1009–1012, 1009*t*, 1010ç
oluşumu, 1006
üretimi, 1006
ve fullarenler, 953
ve hava, 6
yükseltgenme basamakları, 176ş
azür anyonu, 416ş

B

Bacon, Francis, 2
Badenhoop, J.K., 488*n*
Badische Anilin & Soda-Fabrik (BASF) yöntem, 116
bağ ayrışma enerjisi (BAE), 435, 450, 728
bağ çifti, 399, 427
bağ derecesi, 433–434, 467, 468, 472
bağ dipolü, 431, 496, 499–500
bağ enerjileri, 434–437, 468
bağ izleri, 486
bağ izomerliği, 1077, 1078ş
bağ kritik nokta, 487
bağ kuramı, 450–451
bağ polarlığı, 728
bağ uzunlukları, 433–434, 433ç, 450
bağ yapmayan çift, 399, 427
bağ yapmayan molekül orbitali, 473, 477
bağlanma *bakınız* kimyasal bağlanma
bağlantı çizgisi, 575
bağlayıcı molekül orbitali, 465
bağlayıcı molekül orbitalleri, 465ş
bakınız atom spektrumları
bakınız su
bakınız sülfürik asit
bakır arsenat, 786

bakır karbonat, 36ş, 36*n*
bakır sülfat, 901
bakır, 864ş, 1054–1056, 1055ç
  alaşımlar,1057
  blister bakırı, 1043
  çevirme, 1042–1043
  değerlik elektronu, 346
  derişim, 1042
  elektrot durumu, 900
  kural dışı elektron dizilişi, 342
  metalurji, 1042–1043
  nitrik asit, tepkime, 112ş
  patina, 36ş
  renk, fiziksel özellikleri, 4
  süper iletkenler, 1060
bakır(I) oksit, 851
bakır(II) karbonat dihidroksit, 92
bakır(II) oksit, 1060
bakır(II) sülfat, 7, 7ş, 1002
  yükseltgenme indirgenme tepkimesi, 167ş
Balmer eşitliği, 308
Balmer, Johann, 301, 358
Bancroft, Wilder, 588
band aralığı, 1058
band kuramı, 481–482, 481ş, 482ş
bar, 197, 201
barometre basıncı, 194–195, 518, 838
barometre, 194
Bartlett, Neil, 981
baryum karbonat, 1060
baryum klorür, 151–152
baryum lavmanı, 939
baryum nitrat, 151–152
baryum sülfat, 788, 939
baryum sütü, 788, 939
baryum, 364, 935
basamaklı (kondensasyon) polimerleşme, 1252–1253, 1253ç
basamaklı-tepkime polimerleşmesi, 1252–1253,1253ç
BASF (Badische Anilin & Soda-Fabrik) işlemi, 116
basınç birimleri, 197–198, 197ç
basınç faktörü, 227
basınç-hacim işi, 252–254, 253ş
basınç, 193
  atmosfer (atm), 194
  atmosfer basıncı, 194–195, 195ş, 197
  barometre basıncı, 194–195, 838
  basınç birimleri, 197–198, 197ç
  basınç-hacim işi, 252–254, 253ş
  bir katı tarafından uygulanan, 194ş
  buhar basıncı. *bakınız* buhar basıncı
  Dalton'un kısmi basınçlar yasası, 213,214ş
  değişimler(eşitlik için), 199
  denge kısmi ve toplam basınçları, 682, 684ş
  denge ve basınçta değişim, 675–677
  dış basınç, 253
  gaz basıncı, 193–198
  kilopaskal (kPa), 193
  kısmi basınç, 213, 214, 617
  kritik basınçlar, 519*t*
  manometreler, 195–197, 196ş
  milimetre civa (mmHg), 194
  newton (N), 193
  ölçümü, 195–197, 196ş
  osmotik basınç, 577–581
  paskal (Pa), 193
  sabit basınç, 260, 261ş, 676
  sıcaklık ve basıncın standart koşulları (STP), 201
  sıvı basıncı, 194, 194ş, 196
  standart-hal sıcaklığı, 264*n*
  süblimleşme basıncı, 521
  torr (Torr), 194
  ve gazların çözünürlüğü, 571–572, 571ş
basınçlı su reaktörü (PWR), 1131,1132ş
basit birim hücre, 530
basit süreç, 629
basit süreçler, 630
baş elektronik kabuk, 325–326
baş grup ametal iyonları, 366
baş grup elementleri, 53–54, 364, 376, 378ş, 1036–1037
baş grup metal iyonları, 365
baş kuantum sayısı, 324
başlangıç hızları yöntemi, 609–611
başlangıç tepkime hızı, 607–608, 609–611
baz anhidritleri, 385
baz eşleşme kuralları, 1293
baz iyonlaşma sabiti, 699, 723
bazik çözeltiler162, 172–174, 174ç
bazik kuprik karbonat, 92
bazik oksijen süreci,1045
bazik oksitler, 385, 385ş, 946
baziklik, 1213
bazlar, 90, 161ş
  aminler, 731–732
  Arrhenius tanımı, 162
  asit-baz indikatörleri, 160
  asit-baz kuvvetleri, 702, 702ş
  ayrıca bakınız asit-baz kimyası
  baz iyonlaşma sabiti, 699
  baz olarak iyonlar, 723–727, 724ş
  bazların tanınması, 163
  Brønsted–Lowry bazı, 730, 732, 992, 1214
  Brønsted–Lowry kuramı 162, 698–703, 723
  çözeltide denge hesapları, 720–722
  derişimler, titrasyon verileri ile, 179
  eşlenik baz, 699
  hidroliz, 724, 725, 726
  karşılaştırma nükleofil, 1213
  kuvvetli asidin kuvvetli bazla titrasyonu, 762–765, 764ş, 765ş
  kuvvetli bazlar, 161*t*, 162, 706–708, 708ç
  kuvvetli bir bazın sulu çözeltisinin pH sı, 707–708
  Lewis bazları, 732–735, 943, 994, 1072, 1095
  tanı, 162, 1214–1215
  tuz çözeltilerinin pH sı, 725
  zayıf asidin kuvvetli bazla titrasyonu, 765–768, 765ş, 768ş
  zayıf baz ve tuzu, 749
  zayıf bazlar, 162, 699ş, 708–717
Becquerel, Antoine Henri, 41, 1134
beklenmedik şeyleri tesadüfen bulma yeteneği, 3
belirli oranlar yasası, 36–37
belirsiz görüntü, 1099
belirsizlik durumu, 19
belirsizlik ilkesi, 314–317, 316ş
benzen buharı, 1180
benzen, 94, 573, 574, 932, 1191, 1244ş
  benzen molekülünde bağlanma, 474–476, 475ş, 476ş
  halojenleme, 1245–1246
  kritik nokta, 518ş
  nitrolama, 1245
benzendiazonyum klorür, 652
benzer yüklü nesneler, 46
benzil grubu, 1180
benzin, 512, 564, 1161
benzinli otomobil, 863
benzoik asit, 1186
beril, 933, 933ş
berilyum oksit, 979
berilyum, 482, 933–934, 935, 936, 950, 977
Berthelot, P., 820–821
Berzelius, J.J., 1147
Bessemer dönüştürücü, 1044
beta (β) parçacıkları, 1112–1113
beta parçacıkları, 41, 42ş
beton blok, 938
beyaz fosfor, 1013, 1014ş
beyaz ışık, 300ş
beyaz kurşun, 967
beyaz safir, 949
bifenil grubu, 1180
bikarbonat tampon sistemleri,759
bilester bakırı, 1043
bileşikler
  ağ örgülü kovalent bileşikler, 977
  anorganik bileşikler, 86–93
  ara bileşik, 891
  azot bileşikleri, 1007–1013
  bileşiklerin adlandırılması, 86–87
  bileşiklerin adlandırılması, formüller verildiğinde, 89
  bileşimi, 76–84
  bir bileşiğin molü, 73–75
  çeşitleri, 69–72
  çizgi-açı formülü, 70
  formül kütlesi, 73
  fosfor bileşikleri, 1014–1017
  grup 1 bileşikleri, 924–933
  grup 14 bileşikleri, 966–967
  grup 15 bileşikleri, 1007–1013, 1014–1017
  grup 16 bileşikleri, 999–1003
  grup 2 bileşikleri, 936–939
  halojenler arası bileşikler, 993–994, 993ç
  hidrojen bileşikleri, 1018–1020
  ikili bileşikler, 87–90
  iyonik bağlar, 69
  iyonik bileşikler. *bakınız* iyonik bileşikler
  kaba formül, 69
  katılma bileşiği, 732
  kimyasal formüller, 68, 69–72
  kimyasal formüller, adları verildiğinde, 88
  koordinasyon bileşikleri, 800, 1070–1072
  kovalent bağlar, 69
  kovalent bileşikler, 1034–1035
  kükürt bileşikleri, 1000–1003
  kütlece yüzde bileşimi, 78–79
  metaller arası bileşikler, 558*n*
  mol kavramı, 73–76
  molekül bileşikler, 69–71, 153
  molekül formülü, 69
  molekül kovalent bileşikler, 977
  oksijen bileşikleri, 999–1000
  organik bileşikler. *bakınız* organik bileşikler
  ortak özelliği, 68
  su varlığında, 93
  susuz bileşikler, 93
  tanımı, 5
  tanınması, tepkime kimyasının açıklamasından, 940–941
  üçüncül bileşikler, 91
  yanma analizi, 82–84
  yapı formülü, 69–70

yoğun yapı formülü, 70
yükseltgenme basamağı, 84–86
yüzde bileşim, 77–81
bileşiklerin adlandırılması, 86–87
aromatik hidrokarbonlar, 1180–1181
birden fazla işlevsel gruplu, 1191–1192
çeşitli uygulama kuralları, 92
E, Z sistemi, 1178–1179
enantiyomerler, 1171–1175
inorganik bileşikler, 86–93
koordinasyon bileşikleri, 1075–1076
organik bileşikler, 94–100, 1149–1151
polipeptit, 1281
R, S sistemi, 1171–1175
sikloalkanlar, 1162
sübstitüentlerin öncelikleri, 1172–1174
bileşim, 4
bileşimde değişim, 5
bileşimin kütlece yüzde bileşimi, 78–79, 80–81
bilgisayar ekranı, 39
bilimsel ölçümlerdeki belirsizlikler, 18–19
bilimsel yöntem, 2–3, 3ş
bir proteinin üçüncül yapısı, 1284, 1284ş
bira yapımı, 759
birim hücre, 530, 531ş, 540, 541ş
birinci dereceden tepkimeler, 610, 612–619, 1119–1120
gazları içeren tepkimeler, 616–618
integrali alınmış hız yasası, 613–615
kısmi basınç, 617
örnekleri, 618
tipik birinci dereceden tepkimeler, 618ç
tüketilen tepkenin kesri veya yüzdesi, 616
yalancı birinci dereceden tepkimeler, 620
yarı ömür, 615
birinci iyonlaşma enerjisi, 375, 375ş
birinci sıra geçiş metal elementleri, 1046–1052
birincil alkol, 1181, 1185
birincil değerlik, 1071
birincil elektronlar, 1134
birincil hidrojen atomları, 1151
birincil karbon, 1151
birincil piller, 888, 891
birincil renkler, 1090–1091
birleşik gaz yasası, 206
birleşik hacimler yasası, 210–212
bitkisel yağlar, 1019ş
bitümlü kömür, 275
biyodizel, 280
biyokütle, 276, 1278
biyolojik süreçler
kenetlenme tepkimeleri, 851
nitrik oksit, 1010–1011
biyolojik tamponlar, 759
biyoyakıtlar, 280
bizmut (III) oksit, 1006
bizmut, 1005, 1006
Bohem kristali, 964
Bohr modeli, 307–313
hidrojen atomu, 308ş
hidrojenin iyonlaşma enerjisi, 311–312
kullanımı, 312
tahmini, 308
temel hata, 316
ve spektroskopi, 310–311
yetersizlikleri, 312–313
Bohr yarıçapı, 370
Bohr, Niels, 307, 307*f*, 315, 315ş, 344
boksit, 946, 947ş
Boltzmann dağılım yasası, 303
Boltzmann sabiti, 303, 822
Boltzmann, Ludwig, 303, 822
bomba kalorimetresi, 249–250, 249ş, 259
bor bileşikleri, 942–944
bor halojenürler, 943, 944
bor hidrürleri, 942
bor, 49, 455, 918, 941–945, 1000
elektron eksikliği, 941
silisyumla çapraz ilişki, 964
boraks, 942
borat tuzları, 943
borazin, 496
borik asit, 942–943
Born-Fajans-Haber çevrimi, 542, 555
Born, Max, 320, 542
boş yer (atomda), 42
boşluklu bileşikler, 1007
boşluklu karbürler, 957
Boyle yasası, 198–199, 199ş, 204, 217–218, 226–227
Boyle, Robert, 2, 198
boyut analizi, 9
bozunma bileşikleri, 7
bozunma tepkimesi, 116
bölgesel arıtma, 1038–1040, 1040ş
bölme
anlamlı sayılar kuralları, 20, 22
ve yüzdeler, 17–18
brom, 37, 269ş, 348, 382, 735, 988, 989
bromamin, 731
bromasetik asit, 736–738
brombenzen, 1245
bromlu su, 1177
Bromtimol mavisi, 760
Brønsted–Lowry asitleri, 733
Brønsted–Lowry bazı, 730, 732, 992, 1214
Brønsted–Lowry kuramı, 161, 162, 698–703, 723, 1095
Brønsted, Johannes, 160, 161, 698
bronz, 965, 1055
bucky topu, 528
buhar basıncı eğrisi, 512, 513ş
buhar basıncı, 511–516, 512ş, 573–577
ayrımsal damıtma, 575
Clausius-Clapeyron eşitliği, 515–517
çözeltiler, 573–577
denge koşulu, 656
düşmesi, 581ş, 582
eğri, 581
eşitlik, 512
ideal çözeltiler, 573–575
ideal gaz eşitliği, 514
ölçülmesi, 513–514
Raoult yasası, 573
sıvı-buhar dengesi, 573–575, 575ş,576–577, 576ş
suyun, farklı sıcaklıklarda, 513ç
uçucu olmayan çözünen, 581ş
uçucu, 512
veri, kullanımı, 514–515
buhar damıtması, 599
buhar-demir işlemi, 669
buhar, 518
ayrıca bakınız gazlar
buhar, 956
yoğunlaşması, 511
buharlaşma entalpisi, 510–511, 510ç, 554
buharlaşma, 510–511, 925
buharlaşma, 510–511
buharlaşma entropisi, 827
süreci, 825
suyun, 838
Bunsen beki, 301
Bunsen, Robert, 301
buz, 498
açık yapısı, 503, 503ş
buzun erimesi, 825
entropi değişimi, 832–833
erime eğrisi, 525
kuru buz, 521
makroskobik ve mikroskobik bakışlar, 8ş
polimorfizm, 524
süblimleşme basıncı, 521
büret, 177–178
bütan, 71ş, 94, 95, 1149, 1151, 1157–1158,1158ş
bütil alkol, 565
bütil aminler, 1191
bütirik asit, 712

C

Cahn, R.S., 1171
Calvin, Melvin, 956, 1277
cam elektrot, 886ş, 887–888
cam yapımı, 963–964
cam, 962
canlı madde
elementleri, 1267ş
fosfolipidler, 1271
hidrojen bağı, 505
hücre zarları, 1271, 1271ş
hücre, 1267
iyonlaştırıcı ışın, etkisi, 1135
karbonhidratlar, 1271–1278
katı yağlar, 1269, 1269ç
kimyasal yapısı, 1267
lipitler, 1268–1271
metabolizma, 1286–1292
nükleik asitler, 1292–1295
proteinler, 1279–1285
sıvı yağlar, 1269, 1269ç
trigliseritler, 1268
yağ asitleri, 1268, 1268ç
Cannizzaro, Stanislao, 238
Cartledge, G.H., 919
Cavendish, Henry, 979
Celsius, 10–12, 200
Cerenkov ışıması,1131ş
cevher, 165
Chadwick, James, 43
Chargaff, Erwin, 1293
Charles yasası, 199–201, 204, 222
Charles, Jacques, 199
cis isomerler, 1077, 1079ş, 1163–1164, 1167, 1228
cis-1,4-dimetilsikloheksan, 1167
cis-trans isomerliği, 1163–1164
cisplatin, 1097–1098
civa barometresi, 195, 512ş
civa, 215, 509ş, 807, 1056–1058, 1056ç
civa barometresi, 195
civa buharı, 1057
klor alkali işlemleri, 902–903, 903ş
oda sıcaklığında, 52
yoğunluk, 14
zehirlenme, 1058
Claus işlemi, 826
Clausius-Clapeyron eşitliği, 515–517, 627, 850
Compton etkisi, 305
Elektron yoğunluğu çevre eğrisi haritası 486, 486ş
Copernicus, Nicolas, 2

Corey, R.B., 1282
coulomb (C), 40
Coulomb yasası, 375, 529
Cremer, Max, 888
Crick, Francis, 1293
Curie, Marie Sklodowska, 42, 998, 1116
Curie, Pierre, 42, 998
cüruf, 938, 1044–1045, 1050

Ç

çakışık konformasyon, 1156, 1157
çamur banyosu, 584
çapraz ilişki
  berilyum ve aluminyum, 950, 977
  bor ve silisyum, 964
  lityum ve magneyum, 940
çapraz konformasyon, 1156
çapraz konformasyon, 1159
çarpık konformasyonlar, 1156
çarpışma frekansı, 622–623
çarpışma kuramı, 622–624
çarpma
  anlamlı sayı kuralları, 20, 21ş, 22
  yüzde, 17–18
çekirdek bağlanma enerjisi, 1126–1127, 1126ş
çekirdek bombardıman tepkimeleri, 1117–1118
çekirdek elektronları, 375
çekirdek eşitliği, 1112
çekirdek fisyonu, 1130–1133
çekirdek füsyonu, 1133–1134
çekirdek kararlılığı, 1128–1130
çekirdek kimyası
  alfa (α) parçacıkları, 1112
  analitik kimya, 1138–1139
  besleyici nükleer reaktörler, 1133
  beta (β) parçacıkları, 1112–1113
  çekirdek bağlanma enerjisi, 1126–1127, 1126ş
  çekirdek bombardıman tepkimeleri, 1117–1118
  çekirdek eşitliği, 1112, 1115
  çekirdek fisyon, 1130–1133
  çekirdek füzyon, 1133–1134
  çekirdek kararlılığı, 1128–1130
  çekirdek tepkimeleri, 1117–1118, 1125–1128
  çekirdek tepkimelerin enerjileri, 1125–1128
  doğal radyoaktif izotoplar, 1115–1117
  Dünyanın yaşı, 1123–1124
  elektron yakalama (EC), 1113
  füsyon reaktörü, 1134
  gama (γ) ışınları, 1113, 1113ş
  iyonlaştırıcı ışıma, ve canlı, 1135
  ışımanın madde ile etkileşmesi, 1134–1137, 1135ş
  jeokronoloji, 1124–1125
  kabuk kuramı, 1128
  kanser terapisi, 1137
  modern radyoaktif yaş tayini, 1124–1125
  nükleer reaktörler, 1131–1133
  nükleon başına bağlanma enerjisi, 1127–1128, 1128ş
  radyasyon dozu, 1136–1137
  radyasyon işlemi, 1139
  radyoaktif bozunma hızı, 1119–1125
  radyoaktif bozunma serileri, 1116, 1116ş
  radyoaktif bozunma yasası, 1119, 1120–1121
  radyoaktif tarayıcılar, 1137–1138
  radyoaktiflik, 1112–1115
  radyoizotoplar, uygulamaları, 1137–1139
  radyokarbon yaş tayini, 1122–1123
  sihirli sayılar, 1128, 1128ç
  sıvı metal soğutuculu hızlı besleyici reaktör (LMFBR), 1133
  tarif, 1111
  transuranyum elementleri, 1118
  yapay kaynaklı radyoaktiflik, 1117–1118
  yapılar ve kimyasal tepkimelerin mekanizmaları, 1138
çekirdek tepkimeleri, 1117–1118, 1125–1128
çekirdek, 42
  alfa (γ) parçacıkları, 1113–1114
  parçalanma, 1128
çekirdek, 45n, 1115, 1128ç, 1129ş, 1133, 1145
çekirdekler arası uzaklık, 450
çekirdekler, 1130
çelik üretimi, 1045
çelik, 901, 1048
  metalurji, 1044, 1045–1046
Çernobil nükleer reaktörü, 1131, 1132, 1140
çevirme faktörü, 9
  atomik kütle birimleri ve joule, 1125
  Avogadro sabiti, 74ç
  mol kütlesi olarak, 74ç
  mol, kullanımı, 56
  şiddet özelliği, 14
  stokiyometrik hesaplamalarda, 121–122
  yoğunluk olarak, 14, 74ç
  yüzde bileşim, 17–18
çevirme yolu, 9
  bilinen a dan bilinmeyen b ye,117
  özet, 57–58
  sonuç, 14
  yoğunluk, 14–16
çevirme, 1042–1043
  bitki maddelerinden fosil yakıtlarına, 1278
  Celsius ve Kelvin, 200
  Fahrenheit ve Celsius, 11–12
  gram olarak verilen kütlenin mol miktarı, 74
  kesirleri tamsayıya dönüştürme, 81
  stokiyometrik hesaplamalarda, 120
Çevre Koruma Teşkilatı, 1137
çevre sorunları
  asit yağmuru, 164ş, 1004
  duman, 635–636, 1003–1004
  fosfat kirliliği, 811
  hidrojen ekonomisi, 1020–1021
  iklimsel değişim, 278
  kullanılan fosil yakıtları, 276
  küresel ısınma, 276–278
  radon, 1137
  sera gazları, 276, 278
  yakıt hücreleri, 893
  yakma cihazları, yakma 113
çevre, 242, 242ş
çevrilme tepkimeleri, 1210
çevrim, 318
çıkarma
  anlamlı rakam kuralları, 22–23
  mutlak hata, 20
çiftlenimli tepkimeler, 851–852
çiftler, 866
Çin gülü, 1246ş
çinko blend, 212
çinko-klor pili, 872–873
çinko, 864, 864ş, 901, 1050, 1056–1058, 1056ç
  arıtma, 1038
  hidrometalurji, 1043–1044
  kimyasal özellikler, 5, 5ş
  korozyon, 895
  metal, ve sulu hidroklorik asit , 140
  yükseltgenme indirgenme tepkimeleri, 167ş
çizgi kama gösterimi, 422–423
çizgi spektrumları, 300–302
çizgi yapıları, 1149
çizgi yapısı, 70
çizgi-açı formülleri, 1149
çizgi-açı formülü, 70
çok atomlu iyon, 72, 84, 90–91, 91ç, 398, 409, 411–412
çok atomlu moleküller, 421
çok basamaklı işlem, 138
çok dişli ligant, 1073, 1073ç
çok elektronlu atom
  girinim, etkisi, 369–370
  perdeleme, etkisi, 369–370
çok elektronlu atomlar, 336–338
  etkin çekirdek yükü, 338
  girinim, 336–338
  perdeleme, 336–338
çok protonlu asitler, 717–722, 718ç
  çok protonlu asit tuzlarının çözeltileri, 770–771
  çok protonlu zayıf asitlerin titrasyonu, 768–769, 769ş
çoklu bağlar, 1173, 1176
çoklu kovalent bağlar, 401, 428–429, 461–465
  asetilen, 462–464
  deneysel veri, kullanımı, 464
  etilen, 461–462, 462ş
  orbital örtüşmesi, 461
  pi (π) bağı, 461ş, 462, 462ş, 463
  sigma (σ) bağı, 461ş, 462, 462ş, 463
çökelek, 156
  amonyum sülfür grubu çökelekleri, 805
  karbonat grubu çökelekleri, 805
  klorür grubu çökelekleri, 806–807
  sülfür grubu çökelekleri, 805
çökelme tepkimeleri, 156–160
  çökelek, 156
  net iyonik eşitlikler, 157
  öngörü, 157–159
  öngörüler, 158ş
  yaygın iyonik katılar için çözünürlük kılavuzu, 158ç, 159
çökelme, 151–152, 588
  ayrımsal çökelme, 795–797, 796ş
  çökelme testleri, 806
  hidrometalurji, 1043
  iyon derişimleri, kontrolü, 799
  iyonlaşma dengesi, 798
  kısmen çözünen çözünürün, 794
  kompleks iyonların çözeltisi, 802–803
  kompleksleştirme reaktifi, 802–803
  kriteri, 792–795
  tamamlanması, 792–795
çözelti entalpisi, 562–563
çözelti molaritesi, 111
çözelti oluşumu
  aşırı doymuş çözelti, 569
  ayrımsal kristallendirme, 569–570
  çözeltinin entalpisi, 562–563
  çözünürlük, sıcaklığın fonksiyonu olarak, 569
  doymamış çözelti, 569
  doymuş çözelti, 568, 568ş

ekzotermik süreç, 567, 569
endotermik süreç, 567
entalpi diyagramı, 563ş
ideal çözeltiler, 563–564, 564ş
ideal olmayan çözeltiler, 564, 564ş
iyonik çözeltiler, 566–567
moleküllerarası kuvvetler, 562–569
öngörülmesi, 565
ve denge, 567–570
yeniden kristallendirme, 569–570
çözelti stokiyometrisi,111
çözeltiler
alaşımlar, 558, 558*n*
asidik çözeltiler, 171–172
aşırı doymuş çözelti, 569
ayrıca bakınız karışım
bazik çözeltiler, 172–174, 174*t*
buhar basınçları, 573–577
çok protonlu asitlerin tuzları, 770–771
çözelti oluşumu. *bakınız* çözelti oluşumu
çözeltideki tepkimelerin stokiyometrisi, 128
çözeltilerde iyonik tepkimeler, 273–275
çözeltilerin türleri, 558
çözücü, 123, 558
çözünenler. *bakınız* çözünenler
çözünürlük. *bakınız* çözünürlük
derişik çözelti, 126, 558
derişim, 558–562
donma noktası alçalması, 581–584, 582ç,585
doymamış çözelti, 569
doymuş çözelti, 568, 568ş
elektrik, iletilmesi, 152ş
elektriksel iletkenlik, 153
elektrolit çözeltiler, 584–587
elektrolit olmayan çözeltiler, 581–584
gaz, 6
hacim yüzdesi, 558–559
hacim, stokiyometrik hesaplamalarda, 122
hipertonik çözelti, 580
hipotonik çözelti, 580
ideal çözeltiler, 563–564, 564ş, 573–575
ideal olmayan çözeltiler, 564, 564ş
iyonik çözeltiler, 566–567
iyonlar arası çekimler, 586–587, 587ş
izotonik çözelti, 580
katılar, 6
kaynama noktası yükselmesi, 581–584, 582ç
kimyasal tepkimeler, 123–128
kısmen iyonlaşmış çözünen, 152, 153
kolligatif özellikler, 584–586
kütle yüzdesi, 558–559
kütle/hacim yüzdesi, 558–559
milyarda bir, 559
milyonda bir, 559
mol kesri, 559, 561–562
mol yüzdesi, 559
molalite, 560–561
molarite, 123–125, 559, 561–562
moleküller arası kuvvetler, 562–569, 563ş
osmotik basınç, 577–581
osmoz, 578, 578ş
renkli çözeltiler, 1092
seyreltik çözelti, 126, 558, 579, 582
seyreltme, 126–127, 126ş, 127ş
sıvılar, 6
sodyum tiyosülfat çözeltileri, 1022
standart, 178, 180–181, 180ş
stok çözeltiler, 126
sulu çözelti. *bakınız* sulu çözelti
tamamen iyonlaşmış çözelti, 152–153
tanımı, 6
terimler, 558
trilyonda bir, 559
tuz çözeltilerinin pH sı, 725
van't Hoff faktörü, 586, 587*t*
yaygın çözeltiler, 558*t*
yoğunluk, stokiyometrik hesaplamalarda, 122
yüzde bileşim, stokiyometrik hesaplamalarda, 122
zayıf asitler ve tuzları, 748–749
zayıf ve kuvvetli asitlerin, 746–748
zayıf bazlar ve tuzları, 749
çözeltilerde iyonik tepkimeler, 273–275
çözeltilerin oluşumu. *bakınız* çözelti oluşumu
çözücü, 123, 558, 570–571
çözünen iyonik bileşikler, 153
çözünen iyonik hidroksit, 162
çözünenler, 123, 126
az çözünen maddenin çökelmesi, 794
az çözünen maddenin çözünürlük çarpımı sabiti, 787–788
çözünen kütlesi, 559
çözünenin iyonlarına kısmen ayrışması, 791–792
çözünürlük çarpımı sabiti ifadeleri, 786
çözünürlük, 568
elektrolit olmayanlar, 152
elektrolitler, 152
kısmi iyonlaşmış çözünen, 152, 153
molar çözünürlük, 786–788
sınıflandırma şeması, 153ş
tamamen iyonlaşmış çözelti, 152–153
tanımı, 558
çözünme, 564
çözünmeyen iyonik bileşikler, 160
çözünmeyen katılar, 14, 156, 157
çözünürlük çarpımı sabiti (Kçç), 785–788, 785ç, 790–792, 884
çözünürlük çarpımı sabiti (*Kçç*), 785–788, 785ç
aynı anda meydana gelen denge, 792
çözünenin iyonlarına tam olmayan ayrışması,791–792
kısmen çözünen maddenin, 787–788
ölçümü, 884
sınırlayıcılar kavramı, 790–792
ve molar çözünürlük, 786–788
volta pilleri, 885
çözünürlük dengeleri, 788–790, 793, 807
çözünürlük eğrisi, 568
çözünürlük eğrisi, 568
çözünürlük, 568
ayrımsal çöktürme, 795–797, 796ş
çökelme kriterleri, 792–795
çökelmenin tamamlanması, 792–795
çözünürlük dengelerine ortak iyon etkisi, 788–790, 789ş
denge koşulu, 656
gazlar, 570–572
Henry yasası, 571–572
kalitatif katyon analizi, 805–809
kompleks-iyon dengeleri, 799–804
Molar çözünürlük, 786–788
sıcaklığın fonksiyonu olarak, 569
tuz etkisi, 791, 791ş
ve basınç, 571–572, 571ş
ve pH, 797–799
yaygın iyonik katılar için kılavuz, 158ç, 159

D

d orbitalleri, 330–333, 332ş
d-blok elementleri, 344, 346, 1033ş
dağılım sabiti, 656
dağılma kuvveti, 499
dalga fonksiyonlarının Born yorumu, 320, 327
dalga fonksiyonu, 318–324
açısal dalga fonksiyonu, 324, 327ç
analizi, 324
Born yorumu, 320, 327
çok elektronlu atom, 369–370
düğümler, 330
hidrojen atomunun, 323–324
kutuda taneciğin, 321, 321ş
orbital-dalga fonksiyonları, 336
orbitaller, 324
radyal dalga fonksiyonu, 324, 327ç
dalga mekaniği, 317–324
dalga fonksiyonu, 318–324
durağan dalgalar, 317–318, 317ş, 318, 318ş
geçiş enerjisi, 322
kuantum parçacıkları, 318–322
kutuda tanecik modeli, 318–322
olasılıklar, 321, 321ş
Schrödinger eşitliği, 323–324
sıfır noktası enerjisi, 320
dalga paketi, 315
dalga-parçacık ikiliği, 313–314, 1114
dalga
ayrıca bakınız dalga mekaniği
çapraz dalgalar, 296
dalga hareketi, 295ş
durağan dalgalar, 317–318, 317ş,318, 318ş
elektromanyetik dalgalar, 295, 296ş, 298–299
elektronların özellikleri, 314ş
gezen dalgalar, 317
ışığın doğası, 298
kırınım, 299
klasik dalga kuramı, 303
madde dalgaları, 314, 318ş, 320
radyo dalgaları, 295
ses dalgaları, 295, 296
sismik dalgalar, 295
su dalgaları, 295
dalgaboyu, 295, 296, 297
foton dalgaboyları, 322
hidrojen spektrumunda bir çizginin, 310
madde dalgasının, 320
parçacık demeti ile ilişkili, 315
dalgasayısı, 1205–1206
dallanmış zincirli hidrokarbonlar, 1151
Dalton atom kuramı, 34ş, 37–38
Dalton kısmi basınçlar yasası, 213, 214ş, 821
Dalton, John, 37, 38ş, 47, 48*n*, 54, 201, 213
damıtma, 6, 7*f*, 573
artımsal damıtma, 575–576, 576ş, 996ş
buhar damıtması, 599
kok damıtımı, 954
dart tahtası benzetmesi, 337ş
Davisson, C.J., 314
Davy, Humphry, 697
de Broglie, Louis, 313–314, 313ş
debye, 430, 501
Debye, Peter, 587
değerlik bandı, 481
değerlik elektron kabuğu, 365
değerlik elektronları, 341, 346, 375

değerlik kapasitesi, 1071
değerlik-bağ yöntemi, 451–452, 460, 475ş
değerlik-kabuğu elektron-çifti itmesi (VSEPR), 421–423
balon benzetmesi, 422ş
birden fazla merkez atomu olan moleküller, 429–430
çoklu kovalent bağlı molekül biçimi, 428–429
delokalize molekül orbitalleri, 476
dörtyüzlü elektron-grup geometri, 455
elektron grupları, odaklanma, 422
elektron-grup dağılımları, olasılıklar için, 423–428
elektron-grup geometri, 423–424, 424ş,425–426ç
geometrik biçimin öngörülmesi, 427–428
gösterim AXn, 424–427
karşılaştırma değerlik-bağ yöntemi, 460
molekül geometrisi, tahmini, 485
uygulamaları, 428
ve melez orbitalleri, 458–460
ve nicel bilgi, 450–451
değişim çizelgesi, 679, 681
dehidrasyon tepkimesi, 1236–1237
dejenere, 326
deka-öneki, 89
dekstro- öneki, 1272
dekstrorotatori, 1082, 1272
delikler, 531, 538ş
delokalize elektronlar, 731
delokalize elementler, 474–480
atom orbital diyagramları, 477–478
benzen molekülünde bağlanma, 474–476, 475ş, 476ş
delokalize molekül orbitalleri, 476–480
delokalize molekül orbitalleri, 476–480
delta (δ), 116, 245
demir mavisi, 1053
demir oksit, 589ş
demir sülfür, 1042
demir, 166, 536–537, 1052, 1057
çelik yünü ve O_2 ile tutuşması, 112ş
demirin doğrudan indirgenmesi (DRI), 1045
galvanize demir, 1057
kimyasal simgesi, 44
korozyon, 895, 895ş
metalurji, 1044–1045
önerilen günlük miktar, 60
termit tepkime, 166ş
demir(II) iyonu, 87
demir(II) klorür, 87, 894
demir(III) fosfatlar, 1017
demir(III) iyonu, 87
demir(III) klorür, 87, 1017
demirin doğrudan indirgenmesi (DRI), 1045
denatürasyon, 1282
deneyler, 2
denge durumu, 658ç
denge sabiti (K), 656, 658, 849ç
alkali metal iyonlarının tepkimesi, 931–932
asit iyonlaşma sabiti, 700
baz iyonlaşma sabiti, 699
belirlenmesi, standart Gibbs enerji değişiminden, 847–848
birleştirme, 797–798
büyüklüğü, 669–670
denge sabiti ifadesi, 656–663
elektrokimya, 874–880
gazlar, 665–667
genel tepkimeleri, 669ç
sıcaklığın fonksiyonu olarak, 848–851, 850ş
van't Hoff eşitliği, 850–851
ve aktiflikler, 659–660
ve Gibbs enerji değişimi, 841
ve hız sabitleri, 662
ve sıcaklık, 709
ve standart hücre potansiyeli, 878–879
denge sabiti ifadesi, 656–663
birleştirme, 664–665
bölen, 669
denge sabiti ve aktiflikler, 659–660
denge sabiti ve hız sabitleri, 662
denkleştirilmiş kimyasal eşitliğin K ile ilişkisi, 663–664
K için genel ifade, 660–661
K nın referans haline bağlılığı, 667
saf katı ve sıvıları içeren tepkimeler, 668–669
tepken ve ürünlerin denge derişimleri, 661
denge sabitinin büyüklüğü, 669–670
denge
anlamı, 659
asit–baz dengeleri. *bakınız* asit–baz dengeleri
basınç, değişimler, 675–677
başlangıç koşullarından denge derişimi, 683–684
çözeltide denge hesaplamaları, 720–722
çözünürlük dengesi, 788–790, 793, 807
değişim çizelgesi, 679, 681
denge çalışmalarında klasik deneyler, 694–695
denge durumu, 658ç
denge koşullarının değişimi, 673–676
denge sabiti. *bakınız* denge sabiti (K)
dinamik denge, 511, 585, 656, 657
gazlar, 665–667
Gibbs enerji değişimi, 837–848, 842ş
hacim, değişim, 675–677
hesaplamalar, örnekleri, 679–685
heterojen denge, 844
isteklilik, kimyasal işlemlerde, 620
iyonlaşma dengesi, 798
katalizör, etkisi, 678–679
katılar, 667–669
kısmi ve toplam basınçlar, 682, 684ş
kompleks-iyon dengeleri, 799–804
Le Châtelier ilkesi, 569
maddelerin başlangıç ve denge miktarları, 681
maddelerin denge miktarları, 679–680
sabit ifadeleri, 632
sabiti. *bakınız* denge sabiti (K)
sıcaklık, etkisi, 677–678
sıvı buhar dengesi, 512ş, 573–575, 575ş, 576–577, 576ş, 839ş
sıvılar, 667–669
standart koşullar altında önemli bağıntıların özeti, 879ş
tepken türlerinin miktarları, değişiminde, 673–675, 674ş
tepken ve ürünlerin derişimleri, 661
tepkime oranı, 670–672, 684–685
termodinamik denge sabiti, 844–848
üç yaklaşım, 658ç, 659ş
ve çözelti oluşumu, 567–570
deniz bitkileri, 988
deniz suyu, 6, 13, 156
buharlaşma, 925
magnezyum metali, özütlenmesi, 156–157
tuzdan arındırma, 580ş, 581
deniz yosunu, 988
denkleştirilmiş eşitlik, 113
denkleştirilmiş redoks tepkimesi, 868
denkleştirilmiş, 113*n*
2-deoksiriboz, 79
deoksiribonükleik asit. *bakınız* DNA
deri, 1049
derin deniz dalışı, 572, 980
derişik çözelti, 126, 558
derişik sülfürik asit, 1001, 1246
derişik tamponlar, 758
derişim hücreleri, 883–884, 883ş, 885ş
derişim
ayrıca bakınız asit ve bazların molaritesi
bakır, 1042
başlangıç koşullarından denge derişimleri, 683–684, 684ş
çok protonlu asit çözeltisinde iyon derişimleri, 719–720
çözeltiler, 558–562
derişimlerin fonksiyonu olarak standart hücre potansiyeli, 880–888
etkin derişim, 790
hacim yüzdesi, 558–559
hidrometalurji, 1043
kütle yüzdesi, 558–559
kütle/hacim yüzdesi, 558–559
kuvvetli bir asidin sulu çözeltisinde iyon derişimleri, 706–707
milyarda bir, 559
milyonda bir, 559
mol kesri, 559, 561–562
mol yüzdesi, 559
molalite, 560–561
ortak iyon derişimi, 790
stokiyometrik derişimler, 587,752–753, 756, 790
sülfürik asit çözeltilerinde iyon derişimleri, 721
tepken ve ürünlerin denge derişimleri, 661
tepkime hızı, etkisi, 608–611
trilyonda bir, 559
üretim metalurjisi, 1037
ve titrasyon verileri,179
desikatör, 599–600
desimetreküp (dm^3), 12
desorpsiyon, 638
deterjan, 932, 933ş
dış basınç, 253
dışlayıcı karışım, 1090, 1091, 1091ş
dışsal yarı iletkenler, 483
di- öneki, 89
di-*t*-butyl peroksit (DTBP), 616, 617ş
diastereomerler, 1169, 1274
diazot diflorür, 1013
diazot pentoksit, 853
diazot tetraflorür, 1013
diazot tetroksit, 679–680, 683
diboran, 942, 942ş
dielektrik sabiti, 915
dietil eter, 512, 1183–1184
diflorür, 988
difosforik asit, 1016
difüzyon, 223, 223ş
gaz difüzyonu, 224–226
tepkenlerin, 638
uygulamaları, 224–226
dihedral açı, 1157*f*

dihidrojen fosfat, 91
dikarboksilli asit, 101
dikitler, 939
dikromat tuzu, 1049
dikromatlar, 878, 1049
dimerler, 504, 948, 986, 1252
dimetilamin, 1191
dimetilglioksim, 491
dimetilsilanol, 962
dinamik denge, 511, 585, 656, 657
dioksijen, 416, 472
dioller, 504, 1182
dipol momentler, 430–431, 432ş
dipol-dipol çekimleri, 502
dipol-dipol etkileşimleri, 500, 501ş
dipol-indüklenmiş dipol etkileşimleri, 566
diprotik asit, 782, 807
disakkaritler, 1276
Discovery uzay mekiği, 111ş
disübstitüe sikloalkanlar, 1163–1164, 1168
diş amalgamı, 558*n*
dişler, 669
diyafram hücre, 902, 903ş
diyaliz, 589ş
diyamanyetik, 379, 1088
DNA(deoksiribonükleik asit), 79, 1292–1295
  hidrojen bağı, 505, 505ş
  ikili sarmal, 1293
  model, 1294ş
  replikasyon, 1294, 1295ş
dodesilbenzen, 1181
doğa yasaları, 2, 35, 216
doğal bolluk yüzdesi, 45
doğal bolluklar, 50
doğal gaz, 224, 275
Doğal kurşun oksiti, 966
doğal radyoaktif izotopların oluşumu, 1115–1117
doğal yarı iletken, 483
dolomit, 786
domeins,1036
donma noktası alçalması, 581–584,582ç, 585
donma noktası, 520
donma, 520, 832–833
donmuş su. *bakınız* buz
doping, 483
Dow işlemi, 935–936, 935ş, 937
Downs hücresi, 922ş
doygun çözelti, 568, 568ş
doymamış çözelti, 569
doymamış hidrokarbonlar, 1160
doymamış moleküller, 1175
doymamış yağ asitleri, 1269, 1270
doymamışlık derecesi, 1192, 1194–1195
doymuş hidrokarbonlar, 1151
doymuş yağ asitleri, 1269, 1270
dört renk baskı, 1091ş
dörtyüzlü bağ açısı, 423
dörtyüzlü boşluklar, 531
dörtyüzlü elektron-grup geometri, 455
dörtyüzlü geometri, 1148
dörtyüzlü molekül, 422
dörtyüzlü, 526
döteryum, 45
dövülebilir, fiziksel özellikleri, 44, 52
duman, 635–636, 1003–1004
dumanın bileşimleri, 636ş
dumanlı sülfürik asit, 1001, 1246
duran dalgalar, 317–318, 317ş, 318, 318ş
durdurucu voltaj, 304
düğümler, 317
Dünya birincil enerji tüketimi kaynağı, 276ş
Dünya Ticaret Merkezi, 1009
Dünya
  atmosfer, 276–277
  Dünyanın yaşı, 1123–1124
düşük spin, 1085
düşünme dizgesi, 3
düzeltici, 495
düzensiz şekillenmiş katı, 15–16
düzlemsel moleküller, 1180

E

E, Z systemi, 1178–1179
E1 tepkimesi, 1226–1228, 1226ş
  ayrıca bakınız ayrılma tepkimesi E1, 1225
E2 tepkimesi, 1228
  ayrıca bakınız ayrılma tepkimesi E2, 1225
efüzyon, 223, 223ş, 225
efüzyon, hızları, 223
efüzyon, süreleri, 225
Einstein, Albert, 303, 305, 305ş, 313, 316
eka-silikon, 362
ekzergonik tepkimeler, 1286
ekzotermik süreç, 567, 569
ekzotermik tepkime, 248, 249ş, 275, 437, 677, 706
elfeneri pili, 888–889
elastik, 243
elekronötralite koşulu, 722, 771
elektrik alanı
  katot ışınları, saçılması, 40
  polar molekül, 430ş
elektrik yükü, 38, 39ş, 900
elektrik, 38
  amper, 900
  çözeltide iletkenlik, 152ş
  sulu çözeltiler, 152
  ve saf su, 586
elektrikçe nötral formül, 72
elektrikli otomobil, 863
elektriksel kuvvetler, 46
elektriksel nötralleştirme, 87
elektriksel yalıtkan, 482
elektro motor kuvveti (emk), 866
elektro saflaştırma, 901
elektrodiyaliz, 588
elektrofil, 1211, 1214–1215
elektrofilik aromatik yerdeğiştirme, 1244–1247
  halojenleme, 1245–1246
  meta yönlendiren sübstitüentler, 1246–1247
  nitrolama, 1245
  orto, para-yönlendiren sübstitüentler, 1246–1247
  ürünün tahmini, 1247
elektrofilik yerdeğiştirme tepkimesi, 1244–1247
elektrokaplama, 901
elektrokimya
  alternatif standart elektrotlar, 884–887
  anot, 864, 865, 867
  asitlere karşı metallerin davranışı, 877–878
  ayrıca bakınız elektrot potansiyelleri
  cam elektrot, 887–888
  çözünürlük çarpımı sabiti, ölçümü, 884
  denge sabiti, 874–880
  derişim hücreleri, 883–884, 883ş
  elektrokimyasal hücre, 866, 878, 896
  elektrokimyasal hücrede istemli tepkime, 866
  elektrokimyasal hücrenin elektromotor kuvveti, 865ş
  elektrolit hücreler, 867, 896, 896ş
  elektroliz, 896–904
  elektromotor kuvveti (emk), 866
  elektron sayısı, 874
  elektrot potansiyelleri ve ölçümleri, 864–869
  elektrot, 864
  Faraday sabiti (*F*), 874
  farklı fazlar arası sınır, 867
  galvanik hücreler, 867
  Gibbs enerji değişimi, 874–880
  hücre diyagramları, 867–868
  hücre gerilimi , 866, 869
  hücre potansiyeli, 866
  istemsiz tepkimeler, 896–904
  katot, 864, 865, 867, 891
  kenetlenme, 866
  korozyon, 894–895, 894ş
  kuramsal maksimum enerji, 892
  kurban anot, 895
  Nernst eşitliği, 880–881, 884
  pH, ölçümü, 887–888
  piller, 888–894
  pratik uygulamaları, 863–864
  standart elektrot potansiyelleri($E°$), 869–874, 871ş, 876
  standart hidrojen elektrodu (SHE), 869, 869ş
  standart hücre potansiyeli($E°$hücre), 870–888
  standart koşullar altında önemli ilişkilerin özeti, 879ş
  terimler, 867
  tuz köprüsü, 866
  volt (v), 866
  volta hücreleri, 867, 885
  volta hücreleri, istenmeyen, 894–895
  yarı hücre tepkimeleri, 874, 891
  yarı hücre, 864, 865ş
  yarı tepkimeler, 889
  yarı-hücre bölmeleri arasında sınır, 867
  yük sayısı, 874
  yükseltgenme indirgenme tepkimelerinde istemli değişme, 876–877
elektrokimyasal hücre, 866, 896
  istemli tepkime, 866
elektrolit çözeltiler, 584–587
elektrolit hücreler, 867, 896, 896ş
elektrolit olmayan çözeltiler, 581–584
elektrolit olmayanlar, 152, 154ş
elektrolitler, 152
  çözünmeyen iyonik bileşikler, 160
  elektrolit olmayanlar, 152, 154ş
  güçlü elektrolit, 152–153, 154, 154ş, 155,155*n*, 156
  türleri, 154ş
  zayıf elektrolit, 153, 154ş, 155
elektroliz, 896–904
  anot, 897
  aşırı gerilim, 897
  elektro kaplama, 901
  elektroarıtım, 901
  elektrodun yapısı, 898
  elektrolit hücreler, 896, 896ş
  elektroliz tepkimelerinde öngörme, 896–898, 899

elektrosentez, 902
elektrot yarı-tepkimeler, 899
endüstriyel elektroliz işlemleri, 900–904
Faraday sabiti (*F*), 899
klor-alkali işlemi, 902–904
miktarlar, hesaplaması, 900
nicel yönleriyle, 898–900
standart olmayan hal, 898
yarışmalı elektrot tepkimeler, 897–898
elektromanyet, 9
elektromanyetik kuvvetler, 1127
elektromanyetik ışıma, 295–299
angstrom, 296
dalga, 295, 296ş, 298–299
dalgaboyu, 295, 296, 297
frekans, 296, 297
genlik, 295
girişim, 298–299, 298ş
görünür bölge spektrumu, 299, 300ş
ışık hızı, 296
manyetik alan, 295
molekül çarpışmalarının frekansı, 295
şiddetlendirici girişim, 298
tanımı, 295
yokedici girişim, 298
elektromanyetik spektrum, 297ş
elektron denizi modeli, 480–481, 481ş
elektron dizilişleri, 339–343
atom ve iki atomlu molekül, 472
aufbau işlemi, 340–342
elektronların orbitallere dağılma kuralları, 339
elementlerin bazı gruplarının, 344ç
eş çekirdekli olmayan iki atomlu türler, 474
geçiş elementleri, 1033–1034
gösterimi, 339–340, 347
Hund kuralı, 339, 340, 342
katyon, 366
metal iyonları, 366*t*
normal olmayan elektron dağılımı, 342
orbital diyagramı, 339ş, 340
Pauli dışlama ilkesi, 339
soy gaz göbeğine göre elektron dağılımı, 341
soy gazlar, 366, 1092
spdf gösterimi, 339ş, 340, 347
temel hal elektron dizilişi, 453
ve periyodik çizelge, 344–348, 345ş
elektron dizilişleri, 344ç
elektron ilgisi(*Eİ*), 378–379, 378ş, 384, 392–393, 985
elektron mikroskobu, 294ş
elektron sayısı, 874
elektron spini, 333–335, 334ş, 379, 396
elektron yakalama (EC), 1113
elektron yoğunluğu, 486, 486ş, 487–488, 487ş
elektron yük yoğunluğu, 320–321
Elektron yoğunluğu çevre eğrisi haritası 486, 486ş
elektron yük-yoğunluk grafiği, 484–489
elektron- çifti vericisi, 732
elektron-çifti alıcısı, 732
elektron-grup geometrisi, 423–424, 424ş, 425–426ç, 458–459, 459ş
elektron-volt (eV), 316, 375*n*
elektronegatiflik (EN), 404–407, 405ş, 409, 729
elektronegatiflik eşeli, 405
elektronegatiflik farkı (ΔEN), 405–406
elektronik terazi, 9
elektronlar
açısal moment, 307
alt kabuk, 325–326, 339ş
bağ çifti, 399, 427
baş elektronik kabuk, 325–326
bir elektronun yerinin belirsizliği, 316–317
birincil elektronlar, 1134
çok elektronlu atomlar, 336–338
dalga özellikleri, 314ş
değerlik elektronları, 341, 346, 375
delokalize elektronlar, 731
durağan haller, 307
elektron dizilişleri, 339–343
elektronların orbitallere dağılma kuralları, 339
etkin çekirdek yükü, 338
girinim (nüfuz), 368–371
görüntüleme, 336–338, 368–371
katot ışınları, 40
keşfi, 39–41
küresel atom modeli, 41, 41ş
madde dalgası olarak, 318ş
merkez elektronlar, 375
olasılık yoğunlukları, 324, 327, 328, 328ş, 331ş
olasılık, 320–321
orbitaller, 324–326
ortaklanmamış elektron çifti, 399, 427
özellikleri, 44
p-değerlik elektronları, 370
perdeleme, 336–338, 368–371, 369ş
s-değerlik elektronları, 370
sayısı, atomlarda ve iyonlarda, 46
elektrosentez, 902
elektrostatik gerilim, 402, 403
elektrostatik potansiyel haritası, 402–408, 403ş, 416ş, 500ş, 505ş
konformasyonlar, 1156, 1156ş
elektrostatikler, 39
elektrot potansiyel diyagramları, 986, 987, 987ş
elektrot potansiyelleri, 864–869
alkali metaller, 922
ayrıca bakınız elektrokimya
geçiş elementleri, 1034
nitel öngörülerle, 878
ölçümü, 864–869
standart elektrot potansiyelleri($E°$), 869–874, 871ş, 876
standart hücre potansiyeli($E°_{hücre}$), 870–888
standart indirgenme potansiyelleri, 871
standart indirgenme yarı tepkimesi, 870
yükseltgenme indirgenme tepkimesinin öngörülmesi, 1048
elektrot, 864
aktif elektrot, 898
alternatif standart elektrotlar, 884–887
cam elektrot, 886ş, 887–888
doğası, ve elektroliz, 898
gümüş-gümüş klorür elektrodu, 886, 886ş, 887
ikincil standart elektrotlar, 884–886
inert elektrot, 898
iyon-seçici elektrotlar, 888
kalomel elektrot, 886, 886ş
net tepkimeler, 899
pH elektrot, 886ş, 887–888
şematik diyagramlar, 886ş
yarı tepkimeler, 899
element oksitlerinin asit-baz doğası, 385
elementler, 44–48
ayrıca bakınız periyodik Çizelge; özel elementler
baş grup elementleri, 53–54, 364, 376, 378ş
bir elementin molü, 75–76
canlılarda, 1267ş
d-blok elementleri, 344, 346, 1033ş
delokalize elementler, 474–480
en yüksek atom numaraları, 44–45
f-blok elementleri, 344, 346
geçiş elementleri. *bakınız* geçiş elementleri
iç geçiş elementleri, 364
iyonlar, 45–46
izotop kütleleri, 46–48
izotoplar, 45
molekül formülleri, 75–76
p-blok elementleri, 344, 345, 365, 385ş, 918
periyodik özellikler, 381–386
s-blok elementleri, 344, 385ş
süper ağır elementler, 5
tanımı, 5
tanımması, tepkime kimyası tanımından, 940–941
tek numaralı elementler, 45
transuranyum elementleri, 1118
yeni elementlerin keşfi, 362–363
elmas filmler, 953
elmas, 482, 526–527, 526ş, 952–953
emülsiyon, 932
en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO), 479–480
en düşük sıcaklık, 222
en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO), 473, 479–480
enantiyomerler, 1080, 1169, 1171–1175, 1274
enantiyomerlik, 1169
endergonik tepkimeler, 1286
endotermik süreç, 510, 567
istemli, 820–821
endotermik tepkime, 248, 249ş, 437, 626, 677
endüstriyel elektroliz işlemleri, 900–904
enerji bandı, 481, 481ş
enerji dönüştürücü, 893
enerji kaynakları
alternatif enerji kaynakları, 280
biyoyakıtlar, 280
doğal gaz, 275
etanol, 279
fosil yakıtları, 275–278
hidrojen, 280
kaynağa göre dünya birincil enerji tüketimi, 276ş
kömür, 275, 278–279
metanol, 279
petrol, 275
sübstitüe doğal gaz (SNG), 279
enerji seviyeleri, 308
enerji-seviyesi diyagramı, 308, 309ş
enerji
açık sistemde, 242
bağ ayrışma enerjileri (BAE), 435, 450, 728
bağ enerjileri, 434–437, 468
buruşma enerjisi, 1157
çekirdek tepkimelerinin, 1125–1128
düzenlenme enerjisi, 834
elektromanyetik dalganın, girişim, 299
elektron-volt, 316
enerji kaynağı olarak yakıtlar, 275–281

enerji kuantumu, 302
enerjinin birimi, 243
enerjinin korunumu yasası, 246
enerjinin kuantlaşması, 309, 321
eşik enerjisi, 623, 624
eşleşme enerjisi, 1085
fotonun, 305
geçiş enerjisi, 322
Gibbs enerji değişimi, 834, 836–848
Gibbs enerji, 834–836
güneş enerjisi, 280
heterolitik bağ ayrışma enerjisi, 728, 728ş
hidrojenin iyonlaşma enerjisi, 311–312
iç enerji değişimleri, 259–266, 260ş
iç enerji, 244, 255, 255ş, 256, 821
iyonik rezonans enerjisi (IRE), 447
ısıl enerji, 243–244
kapalı sistemde, 242
kesikli, 302
kimyasal enerji, 248
kinetik enerji, 242, 243, 243ş, 623, 623ş
metabolizmada ilişkileri, 1287–1288
molekül kinetik enerjileri, 623, 623ş
örgü enerjisi, 529, 542–544, 927, 936–937
ortalama bağ enerjisi, 435, 435ç
ötelenme kinetik enerji, 255
potansiyel enerji, 243, 243ş, 450
rezonans enerjisi, 495
sistemden ayrılan, 255
sisteme giren, 255
sıfır noktası enerjisi, 830
süreçler, 243
tanımı, 242
titreşim enerjisi, 831, 831ş
transferi, 242
yüzey gerilimi, 508–509
enerjinin korunumu yasası, 246
enerjinin kuantlaşması, 309, 321
enine dalgalar, 296
entalpi *(H)*, 260
bağ enerjilerinden tepkime, 436–437
buharlaşma entalpisi, 510–511, 554
çözelti entalpisi, 562–563
entalpi diyagramları, 265, 265ş, 266ş
erime entalpisi, 263, 520, 520ç
molar buharlaşma entalpisi, 263
mutlak değeri, 268
nötralleşme entalpisi, 273–274
oluşum entalpisi, 544
oluşum enthalpileri, 437
standart oluşum entalpisi, 268–275
standart tepkime entalpisi, 264
süblimleşme entalpisi, 521, 544
ve standart entropi, 832
entalpi değişimleri (ΔH), 259–266
Hess yasası, 266–267, 266ş
istemli değişim, yönü, 835
iyonik tepkimede, 274
iyonlaşma süreci, 727–728
kapasite özelliği, 266
kimyasal tepkimede, 261–263
maddenin haline göre değişime eşlik eden, 263, 264
metanın halojenlenmesi, 1249ç
mol tepkime başına, 262
örgü enerjisi, 927
standart entalpi değişimleri, 264–265, 270
süreç ters çevrildiğinde değişimin işareti, 266
ve sıcaklık, 265
entalpi diyagramları, 265, 265ş, 266ş
çözelti oluşumu, 563ş
entropi değişimi (ΔS), 822, 824–826
artması, 825–826, 825ş
ayrıca bakınız entropi
evrenin, 833
evrimi, 827–832
faz geçişleri, 827–829
istemli değişme, yönü, 835
nitel tahminleri, 826
sonsuz küçük değişimler, 824
standart molar entropiler, hesaplanması, 831
entropi için Boltzman eşitliği, 822–824
entropi, 567, 821–832
buharlaşmanın, 827
denge durumu özelliği, 840
entropi değişimi (ΔS). *bakınız* entropi değişimi (ΔS)
entropi için Boltzman eşitliği, 822–824
istatistiksel entropi, 828
maksimum entropi, 840
mutlak entropi değerleri, 827, 830–831
ölçümü, 827–832
Raoult yasası, 829, 830ş
simge, 821–822
sıcaklığın fonksiyonu olarak molar entropi, 830ş
standart molar entropi ($S°$), 830–832
tanımı, 821–822
termodinamiğin üçüncü yasası, 830
termodinamik entropi, 828
Trouton kuralı, 827–829
ve entalpi, 832
ve mikro haller, 822
ve titreşim enerjisi, 831, 831ş
enzimler, 640–642, 640ş, 1288–1290
erime eğrisi, 525
erime entalpisi, 263, 520, 520ç
erime ısısı, 520–521
erime noktası, 520–521, 827, 921
erime, 244, 263, 520–521
esterler, 1188, 1268
eş çekirdekli iki atomlu molekül, 474
eş çekirdekli olmayan iki atomlu molekül, 473–474, 474
eşdeğerlik noktası, 178, 762
eşel, 9
eşik enerjisi, 623, 624, 1249ş
eşik frekansı, 305
eşitliğin denkleştirilmesi, 113, 114–115
eşitlik, 113*n*
ayrıca bakınız kimyasal eşitlikler
çizgisel, 516
denkleştirilmesi, 113, 114–115
eşitlikten tam formül, 157
eşlenik asit, 699
eşlenik bağ yapısı, 1180
eşlenik baz, 699
eşlenik çift, 699
eşleşme enerjisi, 1085
etan hidrokarbon zinciri, 96
etan, 94, 832ç, 1148, 1148ç, 1151, 1156ç, 1157ç
etanoik asit, 98
ayrıca bakınız asetik asit
etanol, 82ç, 96, 279, 577, 1182, 1255, 1278
eten, 94, 1176, 1256
eterler, 1183–1184
etil alkol, 96, 569
etilen diklorür, 989
etilen glikol, 853, 1182–1183
etilen, 461–462, 462ç, 1251
etilendiamin tetraasetik asit, 1100, 1100ç
etilendiamin, 1073
etin, 1177
etkin atom yarıçapı, 367
etkin çekirdek yükü, 338, 369, 369ş, 376
etkin derişim, 790
etkinlik katsayısı, 587, 844
etkinlik
açıklama, 587
çözünürlük çarpımı, 790
denge sabiti, 659-660
gazlar, 845
hidronyum iyonu, 704*n*
ideal olmayan koşullarda, 844
saf katılar ve sıvılar, 845
sulu çözeltilerde çözünenler, 845
tanım, 659, 844
termodinamik denge sabiti, 844-848
tuz etkisi, 791
etoksit iyonu, 730
Everest Tepesi, 518
Eyring, Henry, 624

F

f-blok elementleri, 344, 346
fac izomer, 1079
Fahrenheit, 10–12
Fajans, Kasimir, 542
False, 1184
Faraday sabiti*(F)*, 874, 899
Faraday, Michael, 39, 874ş
faz diyagramı, 522
faz diyagramları, 522–526
faz ve faz geçişleri, 524–525
iyot, 522
karbon dioksit, 522, 523ş
polimorfizm, 524
su, 524, 524ş
süperkritik sıvılar, 523–524
tanımı, 522
yorumu, 525–526
faz geçişleri,, 524–525, 827–829
fazlar, 524–525
fenil grubu, 1180
fenilhidrazin, 1180
fenol kırmızısı, 761–762
fenol, 176, 1181–1183
fenolftalein indikatör, 1019ş
fenolftalein, 769
Fermi, Enrico, 1130
ferrisiyanür, 1053, 1076
ferrokrom, 1041
ferromangan, 1041, 1050
ferromanyetizma, 1036, 1036ş
ferrosiyanür, 1053, 1076
ferrovanadyum, 1041, 1047
ferröz klorür, 87
fiber-optik kablolar, 964
Fischer izdüşüm formülleri, 1273
Fischer,Emil, 1273, 1273ş
fisyon, 1130–1133
fizikde Nobel Ödülü, 314
fiziksel değişim, 4
fiziksel özellik, 4
ayrıca bakınız özellikler
flaş kağıt, 1012
flor, 382, 985, 986, 989ç
atom kütlesi, 50
elektronegatifliği, 419
izotoplar, 55ş
oksiasitler, 990, 992
floresan, 39–40
florür, 978, 1003
fluorit, 541

formal yük, 412–414
formaldehit gazı, 463
formaldehit, 133, 1186
  kaba formül, 69
  molekül formülü, 69
  molekül geometrisi, 428–429
formaldoksim, 440
formalin, 463
formamit, 440
formik asit, 97, 464, 1149–1150
formül ağırlığı, 73
formül birimi, 72, 73, 74
formül kütlesi, 73
fosfat gübreleri, 958, 1017
fosfat kirlenmesi, 811
fosfat tampon sistemleri, 759
fosfatidler, 1271
fosfin, 1014
fosfogliserat kinaz, 640
fosfolipitler, 1271
fosfor bileşikleri, 1014–1017
fosfor pentaklorür, 440, 656
fosfor triklorür, 1014–1015
fosfor, 419, 1005
  bileşikleri, 1014–1017
  bulunuşu, 1006
  erime noktası, 383
  fosforun allotropları, 1013–1014
  halleri, 1014*ş*
  kullanımları, 1006
  molekül halleri, 76*ş*
  oksitleri, 1015
  üretimi, 1006
  ve çevre1017
fosforik asit, 134, 717–719, 1016–1017
fosforlar, 39
fosforun allotropları, 1013-1014
fosil yakıtları, 275–278, 956, 1278
foto iletkenlik, 997
fotoelektrik etki, 303–306, 304*ş*, 313
fotoelektron spektroskopisi, 473
fotoğraf filmi gelişimi, 1099
fotoğraf filmi sabitleme, 1099
fotoğrafçılık, 1099
fotoiletim, 946
fotokimyasal duman, 635
fotokimyasal tepkimeler, 635
fotonlar, 303
  dalga boyları, 322
  enerji, açığa çıkması, 305
  enerjisi, 308
fotoplankton, 956
fotosentez, 176, 273, 275, 956, 1101, 1277–1278
fotovoltaik (güneş) pili, 483*ş*
Fraenkel, J., 555
Franklin, Rosalind, 1293
fransiyum, 388, 920
Frasch işlemi, 996, 997*ş*
frekans
  angstrom, 296
  çarpışma frekansı, 622–623
  elektromanyetik ışıma, 296, 297
  eşik frekansı, 305
  hertz (Hz), 296
  molekül çarpışmalarının, 217, 295
Friedel-Crafts tepkimesi, 948
Fuller, R. Buckminster, 528
fullerenler, 528, 528*ş*, 953
furan, 495
füsyon reaktörü, 1134
füsyon süreci, 1128
füsyon, 1133–1134

G

galen, 965
Galileo termometresi, 32
Galileo, 2
galvanik hücreler, 867
galvanize demir, 1057
galyum, 346, 362, 918, 946
gama (γ) ışınları, 41–42, 42*f*, 1113, 1113*ç*
Gay-Lussac, Joseph Louis, 199, 201, 211
gaz basıncı, 193–198
  atmosfer basıncı, 194–195, 195*ş*, 197
  ayrıca bakınız basınç
  barometre basıncı, 194–195
  basınç birimleri, 197–198, 197*ç*
  basınç kavramı, 193
  Dalton'un kısmi basınçlar yasası, 213, 214*ş*
  hesaplaması, 205–206
  kısmi basınç, 213, 214
  manometreler, 195–197, 196*ş*
  ölçümü, 195–197, 196*ş*
  sıvı basıncı, 194, 194*ş*, 196
  van der Waals eşitliği, 227–229
gaz çözeltileri, 6
gaz difüzyonu, 224–226
gaz fazı iyonlaşma tepkimesi, 727
gaz fazı tepkimesi, 437
gaz oluşum tepkimeleri, 164*ç*
gaz sabiti, 204
gaz yasaları
  Avogadro yasası, 201–203, 204
  basit gaz yasaları, 198–203
  birleşik gaz yasası, 206
  Boyle yasası, 198–199, 199*ş*, 204, 226–227
  Charles yasası, 199–201, 204
  gaz yasalarının birleştirilmesi, 204–207
  gaz yasalarının kullanımı, 206
gaz yoğunlukları, 14
gaz. *bakınız* gazlar
gazlar
  aktiflik, 845
  Amonton yasası, 206
  Avogadro yasası, 201–203, 204
  ayrıca bakınız özel gazlar
  birinci dereceden tepkimeler, 616–618
  birleşik gaz yasası, 206
  birleşmiş hacimler yasası, 210–212
  Boyle yasası, 198–199, 199*ş*, 204
  buhar, 518
  Charles yasası, 199–201, 204
  çözünürlük, 570–572
  denge, 665–667
  doğal gaz, 224
  efüzyon, 223, 223*ş*, 225
  etkin olmayan gazlar, 212
  faz diyagramları, 522–526
  gaz basıncı. *bakınız* gaz basıncı
  gaz çözeltileri, 6
  gaz hacmi, 200*m*
  gaz karışımları, 212–216
  gaz sabiti, 204
  gaz yasaları, 198–207, 206
  gaz yasalarının birleştirilmesi, 204–207
  gazların özellikleri, 193–198
  gazlı su, 8*ş*
  genel gaz eşitliği, 204–206, 207
  genleşme, 257*ş*, 258*ş*
  hacim, hasaplanması, 205
  hacim, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, 200, 200*ş*
  hal eşitliği, 193
  halojenler, 193*ş*
  ideal davranış, 227
  ideal gaz eşitliği. *bakınız* ideal gaz eşitliği
  ideal gaz, 204, 292, 821
  ideal olmayan (gerçek) gaz, 226–229, 226*ş*
  ideal olmayan davranışlar, 227
  iyonlaşma enerjisi (*I*), 374–378
  ıslak, 215
  kelvin sıcaklığı, 222
  kimyasal tepkimelerde, 210–212
  kinetik moleküler gaz kuramı, 216–226
  kısmi basınç, 617
  mol kütlesi, belirlenmesi, 208–209
  molar hacim, 202, 203*ş*, 203*ç*
  moleküller arası kuvvetler, 227, 227*ş*
  mükemmel gaz, 204
  sentez gazı, 282, 956
  sera gazları, 276, 278
  sıcaklık ve basıncın standart koşulları (STP), 201
  sıkıştırılabilirlik faktörü, 226, 226*ç*
  sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), 224
  soy gazlar. *bakınız* soy gazlar
  su üzerinde toplanan, 215–216, 215*ş*
  tanımı, 7
  van der Waals eşitliği, 227–229
  van der Waals sabitleri, 226*ç*
  yayılma, 112*ş*
  yoğunluk, 203*t*, 209–210
gazların kinetik-molekül kuramı, 216–226
  ana hattı, 216–217
  Boyle yasasının türetilmesi, 217–218
  difüzyon, 223, 223*ş*, 224–226
  gaz özellikleri, 223–226
  Graham yasası, 224
  hız kareleri ortalamasının karekökü, 219–220, 223
  molekül hızlarının dağılımları, 218–221, 218*ş*, 219*ş*, 221, 221*ş*
  sıcaklık, anlamı, 222–223
gazohol, 279
geçiş elementleri, 54, 364, 371, 376
  altın, 1054–1056
  atom yarıçapları, 1032
  bakır, 1054–1056
  birinci sıra geçiş metal elementleri, 1046–1052
  çinko, 1056–1058, 1056*ç*
  civa, 1056–1058, 1056*ç*
  değerlik veya bağlanma kapasitesi, 1071
  demir üçlüsü, 1052–1054
  demir ve çelik metalurjisi, 1044–1045
  demir, 1052
  elektron dizilişi, 1033–1034
  elektrot potansiyelleri, 1034
  geçiş metali bileşikleri,1034–1035
  genel özellikleri 1032–1037, 1032*ç*
  grup 11 elementleri, 1054–1056
  grup 12 elementleri, 1056–1058
  gümüş, 1054–1056
  iyonik bileşikler, 1034–1035
  iyonlaşma enerjisi, 1034
  kadmiyum, 1056–1058, 1056*ç*
  karşılaştırma baş grup elementleri, 1036–1037
  katalitik etkinlik, 1035
  kobalt, 1052
  kovalent bileşikler, 1034–1035
  krom, 1047–1050
  lantanitler, 1059
  mangan, 1050–1051

manyetizma, 1036
nikel, 1052, 1054
renk, 1036
skandiyum, 1046
titanyum, 1046–1047
üretim metalurjisi, 1037-1044
vanadyum, 1047
yüksek sıcaklık süper iletkenleri, 1059–1061
yükseltgenme basamakları, 1033–1034, 1034ş
geçiş enerjisi, 322
geçiş hali kuramı, 624–626
geçiş hali, 624, 631
geçiş metali iyonları, 366
geçiş metalleri, 54
Geiger sayacı, 42
Geiger-Müller (G-M) sayacı, 1135, 1135ş
Geiger, Hans, 42
Geim, Andre, 954
gelgit gücü, 280
genel gaz eşitliği, 204–206, 207
genel tepkime hızı, 603
genişlemiş değerlik kabuğu, 419–421
genişlemiş *spdf* notasyonu, 339ş, 340
genlik, 295
geometrik izomerlik, 1077–1080, 1077ş, 1078ş
gerçek gaz, 226–229, 226ş
gerçek verim, 132, 133
gerekli amino asitler, 1280, 1296
Gerlach, Walter, 334, 379
germanyum, 362*t*, 482–483, 918, 951
Germer, L.H., 314
Gibbs enerji değişimi (ΔG), 834, 836–848
belirlenmesi, bir hücre potansiyelinden, 875
büyüklüğü, 843*t*
cam elektrot, ve pH nın ölçümü, 887–888
denge sabiti, 841
dengede, 842ş
elektrokimya, 874–880
hal fonksiyonları, 876
istemli değime, yönü, 842ş
kuramsal maksimum enerji, 892
listelenmiş verilerden tepkimenin denge sabiti, 847–848
sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, 837ş, 848–851
standard Gibbs enerji değişimi (ΔG°),836–837
standart olmayan koşullar, 839–841
termodinamik denge sabiti, 844–848
ve denge, 837–848
ve üretim metalurjisi tepkimeleri, 1041ş
Gibbs enerji fonksiyonu, 836
Gibbs enerjisi, 833–834
anlamı, 836
ayrışma tepkimesi, 990
azot bileşikleri, 1007
Gibbs enerji fonksiyonu, 836
kriterlerinin uygulanması, 834–836
monosübstitüe sikloheksanların aksiyal ve ekvatoral konformerleri, 1167ç
standart koşullar, 836
standart olmayan koşullar, 836, 839–841
standart oluşum Gibbs enerjisi, 836
tanımı, 834
Gibbs serbest enerji. *Bakınız Gibbs* enerjisi
Gibbs, J. Willard, 834ş
Gillespie, R.J., 488
Gillespie, Ronald, 458
girinim (nüfuz), delme, 336–338, 368–371
girişim, 298–299, 298ş
şiddetlendirici girişim, 298, 465
yokedici girişim, 298, 465
Glauber işlemi, 930
Glauber tuzu, 35
ayrıca bakınız sodyum sülfat
Glauber, Rudolf, 930
Glendenning, E.D., 488*n*
glikojen, 1277
glisen, 430
gliseraldehit, 1272ş
gliseril esterler, 1269
gliseril, 1268
gliserin, 1182ş, 1183, 1268
glisin, 710ş, 1280
globulin, 5
glukoz, 69, 1275–1276, 1275ş, 1287
glukozlar, 1271
Goodyear, Charles, 3
Goudsmit, Samuel, 333–334
göreceli atom kütleleri, 55*n*
göreceli biyolojik etkinlikler (Q), 1136
görecelilik etkisi, 1057
görüntüleme, 336–338, 368–371
görünür bölge spektrumu, 299, 300ş
gözlemci iyonlar, 157, 789, 867
grafen, 953, 953ş
grafit, 527, 527ş, 527*n*, 952
ayrıca bakınız karbon
Graham yasası, 224
gram (g), 9
Grignard bileşiği, 1264
grup 1 elementleri, 52, 344, 920–933
ayrıca bakınız alkali metaller
elektron dizilişi, 344*t*
fiziksel özellikler, 921–922, 921ç
grup 1 bileşikleri, 924–933
grup 1 metallerinin indirgen etkileri, 383–384
grup 11 elementleri, 1054–1056
grup 12 elementleri, 1056–1058
grup 13 elementleri, 346, 941–950
aluminyum, 946–950
bor, 941–945
kullanımları, 945–946
özellikler, 945–946, 945ç
yükseltgenme basamağı, 946
grup 14 elementleri, 951–967
grup 14 bileşikleri, 966–967
halojenürler, 966–967
kalay ve kurşun, 964–966
karbon, 951–957
kurşun zehirlenmesi, 967
oksitler, 966
silisyum, 957–960
grup 15 elementleri, 1004–1017
allotropi, 1005
azot bileşikleri, 1007–1013
azot. *bakınız* azot
bileşikler, 1007–1013, 1014–1017
bulunuşu, 1006
fosfor bileşikleri, 1014–1017
fosfor. *bakınız* fosfor
fosforun allotropları, 1013–1014
kullanımları, 1006
metal-ametal karakteri, 1005–1006
özellikler, 1005–1006, 1005ç
üretimi, 1006
grup 16 elementleri, 994–1004
bileşikler, 999–1003
bulunuşu, 995–998
halojenürler, 1003
kükürt bileşikleri, 1000–1003
kükürt. *bakınız kükürt*
kullanımları, 995–998
oksijen bileşikleri, 999–1000
oksijen. *bakınız* oksijen
özellikler, 994–995
polonyum, 998
selen, 997
tellür, 997
üretimi, 995–998
grup 17 elementleri, 52, 985–994
grup 18 elementleri, 979–984
ayrıca bakınız soy gazlar
elektron dizilişleri, 344ç
grup 2 elementleri, 345, 933–941
ayrıca bakınız alkali toprak metalleri
fiziksel özellikler, 933–934, 934ç
grup 2 bileşikleri, 936–939
grup 2 metallerinin indirgen etkileri, 383–384
gruplar, 52
guanin, 505ş
gübreler, 108–109, 958, 1017, 1101
güçlü bir asidin çözeltisinde, 706–707
çok protonlu asit çözeltisinde, 719–720
kontrolü, 799
sülfürik asit çözeltilerinde, 721
güldürücü gaz, 1010
gümüş buharı, 514
gümüş halojenür, 1056
gümüş iyodür, 157, 157ş, 792–793
gümüş klorür, 156, 160, 784, 799, 800ş
gümüş kromat, 35, 112ş
gümüş nitrat, 35, 35ş, 112ş, 151–152, 157
gümüş-çinko hücresi, 890, 890ş
gümüş-gümüş klorür elektrodu, 886, 886ş, 887
gümüş-kalay bileşiği, 558*n*
gümüş-kaplama yemek takımı, 901
gümüş, 348, 684, 864, 864ş, 878, 1054–1056, 1055ç
gümüş(I) nitrat, 1056
güneş enerjisi, 280

H

Haber–Bosch işlemleri, 1008, 1008ş
Haber, Fritz, 65, 542, 695, 1008
hacim faktörü, 227
hacim yüzdesi, 213
hacim yüzdesi, 558–559
hacim
basınç-hacim işi, 252–254, 253ş
bir gazın, 200*n*
birleşen hacimler yasası, 210–212
değişimler (eşitlik için), 199
denge, ve hacimde değişim, 675–677
düzensiz şekillenmiş katı, 15–16, 16ş
gaz hacmi, sıcaklığın fonksiyonu olarak, 200, 200ş
hacim yüzdesi, 213
kapasite özellikler, 13
kristal yapıda boşlukların, 534
mol başına bastırılamayan hacim, 227
molar hacim, 202, 203ç
molaritede kullanımı, 124
ölçümü, 12
sabit hacim, 259, 261ş
SI temelli birimler, 13
stokiyometrik hesaplamalarda, 121, 122
tanımı, 12
tepken çözeltisinin molar derişimi ve ürün hacminin kütlesi, 128
ve kütle ve yoğunluk, 15

Hahn, Otto, 1130
hal eşitliği, 193
hal fonksiyonu, 256–257
hal fonksiyonu, 256–257
halka gerginliği, 1162–1163, 1162ş, 1162ç
halkalı moleküller, 1180
Hall, Charles Martin, 946
Halley kuyruklu yıldızı, 10
haloalkanlar, 1153
  göreceli etkinlikleri, 1224*t*
  nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri,1211–1212
halojenleme, 1242–1243, 1245–1246, 1249ç
halojenlenmiş hidrokarbonlar, 1160
halojenler arası bileşikler, 993–994, 993ç
halojenler, 52, 98, 985–994
  bakınız grup 17 elementleri
  çok halojenürlü iyonlar, 994
  elektron ilgileri, 985
  elektrot potensiyel diyagramları, 986
  gaz hali, 193ş
  halojen iyonları, 88
  hidrojen halojenürler, 989–990, 990ç
  iç halojen bileşikleri, 993–994, 993ç
  iki atomlu moleküller, 985
  katılma tepkimesi, 1242–1243
  kullanımları, 986–989
  oksianyonlar, 990–993
  oksiasitler, 990–993, 991ç
  özellikleri, 381*t*, 985–986, 985ç
  perhalo asitler, 985
  üretim, 986–989
halojenürler
  alkali metaller, 925–926
  alkali toprak metalleri, 937
  alkil halojenürler, 1153
  aluminyum, 948–949
  azot, 1012–1013
  bor, 943, 944
  grup 14 metalleri, 966–967
  gümüş halojenürler, 1056
  hidrojen halojenürler, 989–990, 990ç
  kükürt, 1003
  oksijen, 1003
  silisyum, 963
halotan, 76–77, 76ş
ham petrol, 1161
hareketli dalgalar, 317
hardal gazı, 1003
Harrizon, John, 1057ş
Hartree, Douglas, 370
Harwood, W., 3*n*
hatalar, 18
hava gemileri, 210,980
hava pilleri, 893, 893ş, 906
hava yastıkları, 136, 210, 489
hava, 6, 214,980
  bakınız, oksijen
havai fişek, 917ş, 921
Heisenberg belirsizlik ilkesi, 314–317, 316ş
Heisenberg, Werner, 315, 315ş
heksa -metilfosforik triamit (HMPT), 1220
heksa metilendiamin, 140, 902
heksa- öneki, 89, 93
*heksa*gonal sık istiflenme (hsi), 531, 533ş
helyum, 210, 301, 365, 980, 1017
  atom spektrumu, 301ş
  atom, 43ş
  gaz, 514, 1003
hemodiyaliz, 588ş
hemoglobin, 954, 954ş
Henderson-Hasselbalch eşitliği, 753–754
Henry yasası, 571–572
Henry, William, 571
hepta- öneki, 89
heptan, 1161
Héroult, Paul, 946
hertz (Hz), 296
Hertz, Heinrich, 303
Hess yasası, 266–267, 266ş, 270–271, 542, 664
heteroatom, 1183
heterojen denge, 844
heterojen karışımlar, 6, 558*n*, 564
heterojen kataliz, 638, 638ş
heterolitik bağ kırılma enerjileri, 728, 728ş
heterosiklik bileşik, 1183
heterosiklik bileşikler, 1191–1192
hız –belirleyici basamak, 630, 632
hız birimi, 12
hız eşitliği, 608–611
Hız kareleri ortalaması, 218
hız kareleri ortalaması, 218
hız karelerinin ortalamasının karekökü, 219–220, 223
hız sabiti, 608, 609, 612, 662
hız yasası
  başlangıç hızları yöntemi, 609–611
  birinci dereceden tepkimeler, 612–619
  hız sabiti, 609
  hız yasasını kullanarak, 611
  ikinci dereceden tepkimeler, 619–620
  integrali alınmış hız yasası, 611–612, 613–615, 620
  kararlı hal yaklaşımı, 634–635
  sıfırıncı dereceden tepkimeler, 611–612, 612ş
  tepkime derecesi, 609–610
  tepkime mekanizmaları. *bakınız* tepkime mekanizmaları
hız, 603
hız, 603
hız
  hızın birimi, 12
  tanımı, 12
hızlı ön denge mekanizması, 632
hidrat, 93, 1098
hidratlaşma, 155, 1241–1242
hidratlaşmış metal iyonları, 733, 734ş
hidratlaşmış silikat polimerleri, 961–962
hidrazin, 176, 546, 1009
hidrazoik asit, 1009
hidro- öneki, 90
hidroelektrik enerji, 280
hidrohalojenür asitleri, 989
hidrojen atomu, 161
  aksiyal, 1165
  birincil hidrojen atomları, 1151
  dalga fonksiyonu, 323–324
  ekvatoryal, 1165
  elektronik yapısı, 335
  enerji seviyeleri, 308
  enerji seviyesi diyagramı, 309ş
  hidrojen atom orbitalleri, 326, 327–333
  hidrojen atomunun Bohr modeli, 308ş
  iki hidrojen atomu arasındaki etkileşim türleri, 450
  iyonlaşabilen hidrojen atomları, 163
  iyonlaşma enerjisi, 311–312
  iyonlaşma potansiyeli, 728
  molekül kuramı, 466ş
  organik bileşiklerde, 94
  Schrödinger eşitliği, 326, 327
  sınıflandırması, 1152ş
  temel hal, 335
  uç atomlar, 408
  ve organik bileşikler, 1148
hidrojen atomunun Balmer serisi, 301, 301ş
hidrojen azür, 489–491
hidrojen bağı, 503
hidrojen bağlanması, 501–505, 503ş
  canlılarda, 505
  etkilediği diğer özellikler, 504
  hidrojen florür gazında, 503ş
  molekül içi hidrojen bağı, 504–505
  moleküller arası hidrojen bağı, 504–505
  suda, 503–504, 503ş
hidrojen benzeri orbitaller, 336
hidrojen bombası, 1133
hidrojen ekonomisi, 1020–1021
hidrojen florür, 503ş, 989
hidrojen fosfat, 91
hidrojen gazı, 216, 218ş, 686, 1020
  toplanması, 120,120ş
hidrojen halojenürler, 382, 989–990, 990ç,1240–1241
hidrojen klorür, 154, 160
  elektrostatik potansiyel haritası, 403ş, 404
hidrojen peroksit, 4, 605, 605ş, 605ç, 606ç,615, 928, 942, 1000
  antiseptik etki, 174ş
  bozunma, 1028
  katalitik bozunma, 638–640
hidrojen siyanür gazı, 726
hidrojen sülfür, 807–808
hidrojen-oksijen yakıt hücresi, 892ş
hidrojen, 918, 1017–1021
  atom kütlesi, 76
  bakınız hidrojen atomu
  benzersizliği, 976
  bileşikler, 1018–1020
  enerji kaynağı olarak, 280
  gaz. *bakınız* hidrojen gazı
  grup 1, 344
  hazırlanması, 1018
  hidrojen katılması, 1240
  hidrojen katyonu H^+, 154–155
  iyon, 161
  izotop, 45
  kullanımı, 1019–1020, 1020*t*
  metallere bağlanmış, 85
  molekül kütlesi, 76
  molekülü, 5
  normal suda, 4
  oluşumu, 1018
  Schrödinger eşitliği, 323–324
  spektrum, 301
  standart hidrojen elektrot (SHE), 869, 869ş
  temel hal elektron dizilişi, 1018
  ve çevre, 1020–1021
  ve periyodik çizelge, 367
  yayılma spektrumu, 309, 310
  yayınlanan ışık , iş
hidrojenleme tepkimeleri, 1019
hidrojenleme, 669, 1240
hidrokarbon zincirleri, 731
hidrokarbonlar, 94–96, 95ş, 1148
  alkan hidrokarbon, 1152, 1153
  dallanmış-zincir hidrokarbonlar, 1151
  doymamış hidrokarbonlar, 1160
  doymuş hidrokarbonlar, 1151
  halojenlenmiş hidrokarbonlar, 1160
  hidrokarbonlar, 1179–1181
  indirgen olarak, 1018
  iş, 953
  sıvı hidrokarbonlar, 564
  yükseltgenme, 1248

hidroklorik asit, 216, 700, 726
ile tepkimeler, 5, 5ş, 140
katı aluminyum ve hidroklorik asit çözeltisi arasındaki tepkime, 120
hidroklorofloroкarbonlar (HCFCs), 988
hidroksi grubu, 409
hidroksiapetit, 669, 1017
hidroksil grubu, 97, 1181
hidroksil radikali, 418
hidroksilamin, 1009
hidroksitler, 901
alkali metaller, 926–928
aluminyum, 949
çözünür iyonik hidroksitler, 162
iyonlar, 90, 1007
toprak alkali metaller, 937–938
hidrolik çimento, 938
hidrolikler, 193
hidroliz, 724, 725, 726, 733ş, 771
hidrometalurji, 1043
hidronyum iyonu, 90*n*, 154–155, 155ş, 400, 699,700ş, 704*n*, 705–706, 705ş, 708
hidrosiyanik asit, 957
hidrürler, 501
alkali metal hidrürleri, 926
azot, 1009
hidrojen, 1018–1019
Hindenburg, 210
hiperkonjugasyon, 484–485, 1218, 1218ş, 1229
hipertonik çözelti, 580
hipervalent moleküller, 485
hipoklorit iyonu, 992
hipoklorit tuzları, 992
hipokloröz asit, 712
hiponitröz asit, 1010
hipotez, 3ş
hipotonik çözelti, 580
Hiroshima felaketi, 1136
Holton, Robert a., 1208ş
homojen karışım, 6, 558, *bakınız çözeltiler*
homojen kataliz, 637, 637ş
homolog seriler, 1155
Hughes, Edward, 1217
Hund kuralı, 339, 340, 342, 471
Hückel, Erich, 587
hücre diyagramları, 867–868
hücre gerilimi, 866
ayrıca bakınız standart hücre potansiyeli ($E°$hücre)
hücre voltajı, 866, 869
hücre zarları, 1271, 1271ş
hücre, 1267

I

ısı , 244–248
açığa çıkması, 112ş
aktarımı, maddeler arasında, 241ş
bakınız termokimya
buharın yoğunlaşması, 511
erime ısısı, 520–521
ısı birimi, 243
ısı kapasitesi, 244–245
ısı miktarı içeren stokiyometrik hesaplamalar, 263
ısı miktarının hesaplanması, 245
ısıl enerji aktarımı, 244
ısının SI birimi, 244
joule, 244
kalori (cal), 244
molar ısı kapasitesi, 244
özgül ısı değerleri, önemi, 247
özgül ısı kapasitesi, 245
özgül ısı, 245, 245*n*, 246–247, 247ç
tanımı, 244
tepkime ısısı. *bakınız* tepkime ısısı
yanma ısısı, 248, 276*t*
ısı aktarım ortamı, 923
ısı kapasitesi, 244–245
kalorimetre bombası, 249
kalorimetre, 249
ısı makinası, 861
ısıl enerji aktarımı, 244
ısıl enerji, 243–244
ısıl şok, 1045
ısınma eğrisi, 521, 521ş
ıslak gaz, 215
ıslak kimya, 805
ıslanma, 578
ışık
beyaz ışık, 300, 300ş
dalga sayısı, 1205–1206
erimiş demirin emisyonu, 302ş
fotokimyasal tepkimeler, 306–307
fotonları, 306–307
ikili doğası, 313
ışığın dalga karakteri, 298
ışık hızı, 296
ışık madde etkileşimi, 303
ışık yayılma kaynakları, 300ş
kırılma, 299ş
önemi, kimyada, 300
soğurma ve geçirgenlik, 1092ş
ışık hızı, 296
ışık madde etkileşimleri, 303
ışık yayan diyotlar(leds), 297, 946
ışıksız tepkimeler, 1278
ışınlama, 1139
ışıma
alfa parçacıkları, 41, 42, 42ş
beta parçacıkları, 41, 42ş
birimler, 1136, 1136ç
dedektörler, 1134–1135
doz, 1136–1137
elektromanyetik ışıma, 295–299
gama ışınları, 41–42, 42ş
Geiger sayacı, 42
iyonlaştırıcı ışıma, ve yaşayan canlılar, 1135
ışıma, 1139
kanser terapisi, 1137
katot ışınları, 39
kırınım, 299, 358
kızıl ötesi ışıma, 277
madde, etkisi, 1134–1137, 1135ş
rad, 1136
radon, 1137, 1145
rem, 1136
siyah cisim ışıması, 302, 303, 306
sıcak cisimden yayılan, 302ş
türleri, radyoaktif materyallerden, 41, 42ş
üretim 1139

İ

iç enerji değişimleri, 259–266, 260ş, 261–263
iç enerji, 244, 255, 255ş, 256, 821
iç geçiş elementleri, 364
içsel yarı iletkenler, 482
ideal çözeltiler, 563–564, 564ş, 573–575
ideal gaz eşitliği, 204
bir gaz hacminin hesaplanması, 205
buhar basıncı, 514
gaz basıncı, hesaplama, 205–206
gaz karışımları, 213
gaz yoğunlukları, 209–210
mol kütlesi, saptanması, 208–209
tepkime stokiyometrisi hesaplamaları, 210, 211
uygulaması, 204, 207–212
ideal gaz, 204, 292, 821
ideal gazların karışması, 821, 822ş
vakum içine genlemeşme, 821ş
ideal olmayan (gerçek) gaz, 226–229, 226ş
ideal olmayan çözeltiler, 564, 564ş
-il soneki, 1188
-ik soneki, 91
iki atomlu moleküller, 421, 467, 467ş, 470ş, 471, 471ş, 831, 985
eş çekirdekli iki atomlu molekül, 474
eş çekirdekli olmayan iki atomlu molekül, 473–474
iki basamaklı mekanizma, 630–631
iki dişli ligant, 1073
iki moleküllü süreç, 630
ikili asitler, 728
ikili asitler, 90, 727–729, 979
ikili bağlar, 1173, 1175, 1241
ikili bileşikler
adlandırma, 89ç
birden fazla ikili bileşik oluşturan ametaller, 89
iki ametali, 88–90
metal ve ametalleri, 87–88
tanımı, 87
ikili florürler, 977ç
ikili iyonik bileşikler, 398
ikili kovalent bağ, 70, 401
ikili ok, 113, 155
ikili oksitler, 978*t*
ikili sarmal, 1293
ikili tuzlar, 950
ikinci dereceden tepkimeler, 610, 619–620
ikinci iyonlaşma enerjisi, 375
ikincil alkol, 1181, 1185
ikincil değerlik, 1071
ikincil hücreler, 888, 889
ikincil iyonlaşmalar, 1134
ikincil karbon, 1151
ikincil renkler, 1090–1091
ikiz dihalojenürler,1242–1243
iklim değişimi, 13, 278
iletkenlik bandı, 481
indikatörler, 178
indirgen çift, 870
indirgen şeker, 1276
indirgen, 175–177, 176ş, 383
indirgenler, 175–177, 176ş, 383, 1018
indirgenme yarı tepkimesi, 383, 870, 872ç
indirgenme, 166, 168, 1038
katot, 867
indiyum, 49, 348, 918, 946
indükleme, 2, 499ş
indüklenmiş dipoller, 499–500, 499ş
inert elektrot, 898
inertlik, 4
Ingold, C., 1171
Ingold, Christopher, 1217
inorganik bileşikler, 86–93
ad ve formülleri, 87–93
çok atomlu iyon, 90–91, 91ç
daha kompleks bileşikler, 92–93
iki ametalin ikili bileşikleri, 88–90
ikili asit, 90
metal ve ametallerin ikili bileşikleri, 87–88

oksiasitler, 91–92, 92ç
tanım, 87
üçlü bileşikler, 91
inorganik kimya, 87
insan yapımı en düşük sıcaklık, 222
integral alt indisleri, 81
integral hesapları, 612
integral sayıları, 114, 308
integrali alınmış hız yasası
birinci derece tepkimeler, 613–615
ikinci derece tepkimeler, 620
tanımı, 611–612
is, 953
iskelet yapı, 408–409
istatistiksel entropi, 828
istemli değişim
anlamı, 820–821
entropi, 821–832
Gibbs enerji değişimi, 834, 836–848
Gibbs enerjisi, 834–836
kriteri, 834–835, 834ç, 842–843
sıvı-buhar dengesi, 839ş
standart olmayan koşullar, 882–883
termodinamiğin ikinci yasası, 832–836
termodinamik denge sabiti, 844–848
yönü, 835, 842ş
yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde, 876–877
istemli süreç, 820
istemlilik, 820–821
standart olmayan koşullar, 846–847
istemsiz işlem, 820
istemsiz tepkimeler, 896–904
istenmeyen ürünler, 132
istiflenme kesri, 1145
iş fonksiyonları, 392
iş, 244, 252–254
basınç-hacim işi, 252–254, 253ş
işin SI birimi (joule), 243, 254
kimyasal tepkime esnasında, 252ş
litre-atmosfer (L atm), 254
negatif iş, 253
pozitif iş, 253
işlevsel gruplar, 96–98, 1152–1155,1154ç
aldehitler, 1184–1186
aletli analiz teknikler, 1205–1206
alkoller, 1181–1183
aminler, 1190–1191
amitler, 1189–1190
birden fazla işlevsel grubu olan bileşiklerin adlandırılması, 1191–1192
dönüşüm 1255
esterler, 1188
eterler, 1183–1184
fenoller, 1181–1183
heterosiklik bileşikler, 1191–1192
işlevsel grup içeren organik bileşikler, 1181–1192
karboksilli asitler, 1186–1188
ketonlar, 1184–1186
tanımması, 1205–1206
-it soneki, 91
itai-itai-kyo, 1058
ITER (Uluslararası Termonükleer Deney Reaktörü), 1134
iterbiyum oksit, 1060
iterbiyum, 51
iyon çarpımı, 704, 793
iyon çiftleri, 155*n*, 398, 791–792
iyon değiştirme, 961ş
iyon derişimleri
iyon eşitliği, 157, 158, 163
iyon tutucu metal iyonlar, 1100–1101
iyon-seçici elektrotlar, 888
iyonik atmosfer, 587
iyonik bağlar, 69, 396, 397
iyonik bileşikler, 72, 74, 153, 541
çözünmeyen iyonik bileşikler, 160
geçiş elementleri, 1034–1035
ikili iyonik bileşikler, 398
iyonik katılar, çözünürlük kılavuzları, 158ç, 159
Lewis yapısı, 397–398
üçüncül iyonik bileşikler, 398
iyonik çap, 367, 368ş, 372–373, 540
atom çaplarıyla karşılaştırılması, 374
iyonik çözeltiler, 566–567
iyonik hidritler, 1019
iyonik hidroksitler, 707
iyonik katılar, 529–530, 978
çözünürlük kılavuzlar, 158ç
iyonik kristal yapıları, 538–542
iyonik kristal, 398, 398ş, 529, 555
Born-Fajans-Haber çevrimi, 542
entalpi diyagramı, 543ş
oluşumda enerji değişimleri, 542–544
iyonik resonans enerjsi (IRE), 447
iyonik sıvılar, 1256
iyonlar arası çekimler, 586–587, 587ş
iyonlar arası kuvvetler, 529, 529ş
iyonlar, 45–46
ametal atomlarından oluşumu, 54
ametaller, 364–367
asit ve baz olarak, 723–727, 724ş
ayrılması, ayrımsal çöktürme ile, 796–797
baş grup ametal iyonları, 366
baş grup metal iyonları, 365
basit iyonlar, 88*t*
büyüklükleri, 367–373
çok atomlu iyon, 72, 84, 398, 409, 411–412
çok halojenürlü iyonlar, 994
çözünenin iyonlarına kısmen iyonlaşması, 791–792
diyamanyetik, 379
elektrolitler, 152
geçiş metal iyonları, 366
gözlemci iyonlar, 157, 789, 867
hidrolizleri, 724, 725, 726
kısmi iyonlaşmış çözünen, 152, 153
metaller,364–367
ortak iyon, 746, 788
paramanyetik, 379
proton, nötron ve elektron sayıları, 46
tam iyonlaşmış çözelti, 152–153
tanımlanmış, 41
tek atomlu iyon, 72, 84, 398
yabancı iyon etkisi, 791
iyonlaşma dengesi, 798
iyonlaşma enerjisi (I), 374–378
atom molü, 375*n*
birinci iyonlaşma enerjisi, 375, 375ş
elektron-volt (eV), 375*n*
geçiş elementleri, 1034
hidrojenin, 311–312
ikinci iyonlaşma enerjisi, 375
ilgili iyonlaşma enerjileri, 377
izoelektronik atom ve iyonların serileri, 386–388
tanım, 374
üçüncü periyot elementleri için, 376, 376ç
ve atom yarıçapı, 376
ve elektronegatiflik, 405
ve etkin çekirdek yükü, 376
iyonlaşma eşitlikleri, 709*n*
iyonlaşma izomerliği, 1076–1077
iyonlaşma potansiyeli, 375*n*
bakınız iyonlaşma enerjisi (I)
iyonlaşma potansiyeli, 919
iyonlaşma sabitleri, 709, 710*t*, 718ç, 726
iyonlaşma, 97
iyonlaştırıcı radyasyon, ve canlı maddeler, 1135
iyot, 382, 521ş, 656, 988, 989
iyotlama reaktifi, 994
izobütan, 1151
izobütil propiyonat, 84
izoelektrik nokta, 1280
izoelektronik, 372
izole sistem, 242, 242ş, 248, 250
izomerler, 95–96, 97, 500, 1076, 1148
cis izomer, 1077, 1079ş, 1163–1164, 1167,1228
fac izomer, 1079
mer izomer, 1079
optik izomerler, 1082, 1272
orto izomer, 1246
para izomer, 1246
stereoizomerler, 1076, 1149
tanımı, 1150
trans izomerler, 1077, 1078, 1079ş, 1097, 1098, 1163–1164, 1167, 1228–1229
yapı izomerleri, 1076
yapısal izomerler, 1149–1150
izomerleşme, 1161
izomerlik, 1076–1083
bağlanma izomerliği, 1077, 1078ş
cis-trans izomerliği, 1163–1164
geometrik izomerlik, 1077–1080, 1077ş, 1078ş
iyonlaşma izomerliği, 1076–1077
koordinasyon izomerliği, 1077
optik izomerlik, 1080–1082, 1108, 1272, 1272ş
özeti, 1169ş
stereoizomerlik, 1168–1175
ve Werner kuramı, 1082–1083
yapı izomerliği, 1148–1150
izooktan, 547
izopropil alkol, 97
izotaktik polimer, 1253–1254
izotermal genleşme ısısı, 839
izotermal, 244
izotonik çözelti, 580
izotopik kütleler, 46–48
izotoplar, 45, 45*n*
bakınız spesifik izotoplar
dört elementte dağılımı, 55ş
kütleleri ve doğal bollukları, ve atom kütlesi, 50

J

jelatinler, 587
jeodezik kubbeler, 528
jeokronoloji, 1124–1125
jeotermal enerji, 280
Joliot-Curie, Iréne, 1117, 1117ş
Joule, James, 244ş, 291
Journal of College Science Teaching, 3*n*,*junction*, 483
Joule (J), 12, 243, 244, 254, 874, 1125

K

kaba formül, 69, 80–81, 83–84
kabarcık odaları, 1134–1135
kabartma tozu , 148–149, 682
kabuk kuramı, 1128
kadmiyum zehirlenmesi, 1058
kadmiyum, 1056–1058, 1056ç
kafeinsiz kahve, 523–524, 523ş
"kahve fincanı" kalorimetresi, 250–251, 252ş
kağıt, 5
kahverengi azot dioksit, 1012
kalay hastalığı, 965
kalay levha, 965
kalay, 918, 964–966, 965ç, 966
kalay(II) klorür, 966
kalay(IV) klorür, 966
kalay(IV) oksit, 965
kalayın zararı, 965
kalaylı, kalaylı kap, 965
kalomel elektrot, 886, 886ş
kalori(cal), 244
kalorimetre
  "kahve fincanı" kalorimetresi, 250–251, 252ş
  bomba kalorimetresi, 249–250, 249ş, 259
  tanımı, 248
kalorisiz yağlar, 1270
kalsinasyon, 939
kalsiyum florür, 786, 786ş
kalsiyum fosfat, 1017
kalsiyum hidrojen fosfat, 786, 786ş
kalsiyum hidroksit, 937, 1017
  ayrıca bakınız sönmüş kireç
kalsiyum karbonat, 164, 165, 938, 939
kalsiyum karbür, 957
kalsiyum metal, 922
kalsiyum oksit, 937
  ayrıca bakınız sönmemiş kireç
kalsiyum okzalat, 786ş
kalsiyum sülfat dihidrat, 1002
kalsiyum sülfat, 785
kalsiyum tuzları, 786ş
kalsiyum, 933, 935
  metal, 935
  su ile tepkimesi, 383–384, 384ş
kamış şekeri, 94, 250, 259, 262, 1276, 1289, 1289ş
kan alkol içeriği (BAC), 190
kanser terapisi, 1137
kanserle mücadele ilaçları, 1097–1098
kapalı sistem, 242, 242ş
kapasite özelliği, 13, 14
kararlı elektron çifti etkisi, 946
kararlı hal yaklaşımı, 632–635
kararlı haller, 307
karbokatyon, 1216, 1241
karboksil grubu, 97, 98ş, 710, 1186
karboksilli asit, 97, 98ş, 713, 1153, 1186–1188, 1243
karboksipeptidaz, 1290–1291, 1291ş
karbon çevrimi, 955–956, 955ş
karbon dioksit, 82, 954–956
  apolar moleküller, 431
  atmosferik karbon dioksit, 277, 277ş
  elektrostatik potansiyel haritası, 431ş
  faz diyagramı, 522, 523ş
  karbonatlı içecekler, 571
  küresel ısınma, 276–278
  kuru buz, 521
  Lewis yapısı, 401
karbon disülfür, 564, 566, 576–577, 957
karbon monoksit zehirlenmesi, 1054
karbon monoksit, 473ş, 851, 954, 956, 1018
karbon siyahı, 953
karbon tetraklorür, 69, 957
karbon zincirleri, 96
karbon-12, 44, 46, 47, 48, 51ş, 54, 73, 1111
karbon-13, 55, 1111
karbon-14, 48, 1111
karbon-hidrojen-oksijen bileşikleri, yanması, 115
karbon, 453, 918, 951–957, 1018
  asimetrik karbon, 1169
  birincil karbon, 1151
  elmas. *bakınız elmas*
  grafen, 953, 953ş
  grafit. *bakınız* grafit
  halleri, 527, 953–954
  hazırlanmasının endüstriyel yöntemleri, 955ç
  hidrokarbonlar. *bakınız* hidrokarbonlar
  ikincil karbon, 1151
  inorganik karbon bileşikleri, 957
  karbon atomlarının sınıflandırılması, 1152ş
  karbon elementi, 1256
  karbonun allotropları, 527–529, 953
  karbonun oksitleri, 38
  karşılaştırma silisyum, 951, 951ç
  kimyasal formülü, 44
  kiral karbon, 1169, 1170–1171
  kuarterner, 1151
  kullanımları, 952–954
  kütle, 38
  merkez atomlar, 409
  organik bileşiklerde karbon atomu, 94
  tersiyer karbon, 1151
  üretimi, 952–954
  ve hidrojen gazı, 268
  ve organik bileşikler, 1148
karbonat grubu, 805–806
karbonatlar
  alkali metaller, 928–930
  toprak alkali metaller, 938–939
karbonatlı içecekler, 571
karbonhidrat metabolizması, 1287
karbonhidratlar, 275, 1101, 1271–1278
  biyokütle, 1278
  dekstrorotatori, 1272
  diastereomerler, 1274
  disakkaritler, 1276
  fotosentez, 1277–1278
  ışıksız tepkimeler, 1278
  karbonhidrat metabolizması, 1287
  monosakkaritler, 1271, 1275–1276
  mutlak konfigürasyon, 1272–1273
  oligosakkaritler, 1271
  polisakkaritler, 1271, 1277, 1278ş
  rasemik karışım, 1274
  şekerler, 1271, 1278
  tanım, 1271
karbonik anhidraz, 1297
karbonil grubu, 1184
karbonun allotropları, 527-529, 953
karbürler, 957
karışım
  bakınız çözeltiler
  gazlar, 212–216
  heterojen karışımlar, 6, 558*n*, 564
  homojen karışım, 6, 558
  karışımların ayrılması, 6–7, 7ş
  kolloidal karışımlar, 587–589
  mol kesri, 214
  moleküllerarası kuvvetler, 563–565
  rasemik karışım, 1082, 1274
  tanım, 6
karışımları ayırma, 7ş
karşıt bağlayıcı molekül orbitalleri, 465ş, 466
kartezyen koordinat sistemi, 324, 324ş, 333
kassiterit, 965
katabolizma, 1286
katalitik hidrojenleme, 1240
katalitik kırma birimi, 1161ş
kataliz, 637–642
  enzimler, 640–642, 640ş
  geçiş metal katalizörleri, 1035
  heterojen kataliz, 638, 638ş
  hidrojen peroksit, 638–640
  homojen kataliz, 637, 637ş
  yüzey-katalizli tepkime, 639ş
katalizör, 116, 605*n*, 637, 678–679
  ayrıca bakınız kataliz
katı yoğunlukları, 14, 504
katılar
  ağ örgülü kovalent katılar, 526–527
  amorf katılar, 962
  basınç tarafından uygulanan, 194ş
  çözünmeyen katı, 14, 156, 157
  denge, 667–669
  donma noktası, 520
  donma, 520
  dövülebilirlik, 4
  düzensiz şekillenmiş katı, 15–16
  erime ısısı, 520–521
  erime noktası, 520–521
  erime, 244, 263, 520–521
  faz diyagramları, 522–526
  iyonik katılar, 158*t*, 159, 529–530
  katı çözeltiler, 6
  katıların etkinliği, 845
  kırağılaşma, 521
  kristaller. *bakınız* kristaller
  kusurlar, 554–555
  özellikler, 520–521
  standart hal, 264–265
  süblimleşme, 521
  tanımı, 7
katılımcı karışım, 1090, 1091ş
katılma bileşiği, 732
katılma tepkimesi, 1182, 1209, 1239-1243
  halojenleme, 1242-4243
  halojenler, 1242-1243
  hidratlaşma, 1241-1242
  hidrojen halojenürler, 1240-1241
  hidrojen, 1240
  hidrojenleme, 1240
  su, 1241-1242
katılma ürünü, 732, 943
katılma
  anlamlı sayı kuralları, 22, 23
  mutlak hata, 20
katlı oranlar yasası, 38
katodik koruma, 895
katot ışını tüpü (CRT), 39, 39ş
katot ışınları, 39, 40, 40ş
katot, 39, 864, 865, 867, 891
katyon, 72
  büyüklük, 373
  elektron dizilişi, 366
  göç, 865
  hidratlaşmış formu, 1093
  iyon çiftleri, 155*n*
  izoelektronik, 372
  koordinasyon bileşiklerinde, 1075
  nitel katyon analizi, 805–809
  polarlanma, 919, 919ş

kavurma, 212, 966, 1038
kayık konformasyonu, 1163
kaynama noktası yükselmesi, 581–584, 582ç
kaynama noktası, 501, 501ş, 517–518, 827, 850, 1155ç
kaynama, 517–518
kaynaşık benzen halkaları, 1179
kefeli terazi,19ş
Kekulé, August, 1180
Kekulé, Friedrich, 474
kelat etkisi, 1095
kelat, 1074, 1074ş
kelatlaşma etkisi, 1095
kelatlaşma reaktifi, 1074
kelatlaşma, 1074, 1101
kelime kökü, 94ç
Kelvin ölçeği, 10, 200
kelvin, 10, 200
  Boltzmann sabiti, 303
  gaz, 222
  pikokelvin, 222
kendi kendine iyonlaşma, 703–706
kendi kendine iyonlaşma, 703–706, 792, 943
kesik çizgili kamalı gösterim, 1148, 1148ş
kesikli spektrum, 300
kesin miktar, 21
kesinlik 18, 56
  alkol içeren tepkime ürünleri, 1238–1239
  ana ayrılma ürünü, 1228–1229
  aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri, 1247
  ayrıca bakınız özel önekler
  ayrılma tepkimeleri, 1232–1233
  Bohr kuramının, 308
  buhar basıncı verileriyle, 514–515
  çekirdekler ve radyoaktiflik, 1130
  çökelme tepkimeleri, 157–159, 158ş
  çözelti oluşumu, 565
  elektrolit çözeltilerin koligatif özellikler, 586
  elektroliz tepkimeleri, 896–898, 899
  elektrot potansiyel verileriyle, 878
  entropi değişimleri, 826
  hidroliz tepkimeleri hakkında, 725
  ideal çözeltilerin buhar basınçları, 91, 94ş, 1075, 1272
  istemli değişme, yönü, 835, 843
  iyonik bileşikler, fiziksel özellikleri, 530
  kompleks iyonların tepkimeleri, 801
  kristal alan kuramını kullanarak, 1090
  manyetik özelliklerinden kompleksin yapısı, 1090
  net yük, yönü, 672–673, 672ş
  öngörüler
  örgü enerjisi kullanarak, 543
  SN1 tepkimeleri, 1232–1233
  SN2 tepkimeleri, 1232–1233
  tampon çözeltiler, 752
  yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri, 1048
kesinlik, 18
kesirli bolluk, 48
kesirli katsayılar, 114
kesirli sayılar, 81, 114
keşif balonları, 210, 980
ketonlar, 1184–1186
Ketterle, W., 222*n*
Khriachtchev, L., 981*n*
kılcal etki, 509, 509ş
kılcal tüpler, 509
kırağılaşma,521
kırılgan, fiziksel özellik olarak, 4
kırınım, 299, 358
  X-ışını kırınımı, 535–537, 535ş, 536ş
kırmızı fosfor, 1014
kırmızı kan hücresi, 580ş
kırmızı kurşun, 966
kırmızı, 1090, 1091
kısa devre, 890
kısa ikosahedron, 527
kısmen iyonlaşan çözünen, 152, 153
kısmi bağlar, 624
kısmi basınç, 213, 214, 617
kısmi oluşan bağlar, 631
kıvılcım saçma sayacı, 1135
kız, 1116
kızıl ötesi (IR) spectroskopisi, 1205
kızıl ötesi ışıma, 277
kızıl ötesi spektrometresi, 1206
kızıl ötesi spektrumu, 1206
Kielpinski, D., 222*n*
kilogram (kg), 9, 13
kilokalori (kcal), 244
kilopaskal (kPa), 193
kimyada Nobel Ödülü, 956, 1213
kimyadaki ilk bilgiler, 2
kimyadaki ilk keşifler, 35–38
kimyasal bağlanma
  atom orbitali örtüşmesi, 451, 451ş, 461
  atom orbitallerinin melezleşmesi, 453-460
  bağ ayrışma enerjisi, 435
  bağ derecesi, 433-434, 467, 468, 472
  bağ enerjileri, 434-437, 468
  bağ kuramı, amacı, 450-451
  bağ uzunlukları, 433, 434, 433ç
  bağlanma, 486
  bağlanmada lokalize elektron modeli, 451
  bağlayıcı molekül orbitali, 465
  bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı orbitallerinin oluşumu, 465ş
  band kuramı, 481-482, 481ş, 482ş
  birinci periyot elemntlerinin iki atomlu molekülleri, 467, 467ş
  çoklu kovalent bağlar, 428-429, 461-465
  çözümlenmemiş sorunlar, 484-489
  değerlik kabuğu genişlemesi, 419-421
  değerlik-bağ yöntemi, 451-452
  delokalize elementler, 474-480
  eksik oktetler, 418-419
  elektron denizi modeli, 480-481, 481ş
  elektron yük yoğunluğu grafiği, 484-489
  elektronegatiflik, (EN), 404-407, 405ş
  elektrostatik potansiyel haritaları, 402-408
  iyonik bağlar, 69, 396
  kompleks iyonlar, 1083-1088
  kovalent bağlar, 69, 383, 396, 397, 399-402
  kükürt diklorür, 485-487, 486ş
  kükürt heksaflorür, 484-487
  Lewis kuramı, 396-398
  Lewis simgesi, 396-397
  Lewis yapısı, 396-398, 408-415
  merkez atom, 408
  merkez atom, 408, 409
  metalik bağlar, 72, 383, 406
  metaller, 480-484
  molekül biçimi, 421-432
  molekül orbital kuramı, 465-474
  oktet kuralı, istisnaları, 418-421
  ortalama bağ enerjisi, 435, 435ş
  periyodik eğilimler, 977-979
  pi (π) bağı, 461ş, 462, 462ş, 463
  polar kovalent bağlar, 402-408
  rezonans, 416-417
  sigma (σ) bağı, 461ş, 462, 462ş, 463
  sülfat anyonu, 487-488, 487ş
  sülfürik asit, 487-488, 487ş
  tek elektron (ortaklanmamış elektron) türleri, 418
  yarı iletkenler, 482-484
kimyasal bileşikler, *bakınız* bileşikler
kimyasal değişim, 5, 7, 7ş
  ayrıca bakınız kendiliğinden değişim
kimyasal elementler, *bakınız* elementler
kimyasal enerji, 248
kimyasal eşitlikler
  asit-baz tepkimeleri için, 165
  basınç ve hacim değişimleri, 199
  çekirdek eşitliği, 1112
  Clausius- Clapeyron eşitliği, 515-517
  denkleştirilmiş eşitlik, 113
  denkleştirilmiş, 113*n*
  eşitliğin iyonik şekli, 157, 158, 163
  eşitliğin tam formül şekli, 157
  eşitlik denkleştirme, 113, 114–115
    genel gaz eşitliği, 204–206, 207
  ideal gaz eşitliği. *bakınız* ideal gaz eşitliği
  integral numaraları, 114
  katsayılar, 116
  kesirli katsayılar, 114
  kesirli sayılar, 114
  kontrollü denkleştirme, 113
  maddenin halleri, 115
  metalurji süreçleri için, 1039
  net eşitlik, 137–138
  net iyonik eşitlikler, 157, 164
  standart oluşum entalpileri, 270
  stokiyometrik katsayılar, 113
  tepkime özeti diyagramları, 925, 944–945
  van der Waals eşitliği, 227–229
  ve kimyasal tepkimeler, 112-116
  ve stokiyometri, 116–123
  yarı-eşitlik, 170–172, 171ç
  yükseltgenme- indirgenme eşitlikleri, 170–175
  yükseltgenme- indirgenme tepkimeleri, 168–169
kimyasal formüller, 36, 68, 69–72
  alt indisler, 69, 80, 81
  bileşiklerin isimleri verilmişse, 88
  bileşiklerin yüzde bileşiminin deneysel olarak belirlenmesi, 79–81
  çizgi-açı formülü, 70
  formüller verildiğinde bileşiklerin adlandırılması, 89
  formüllerin yazılmasında farklı kurallar, 93
  kaba formül, 69, 80–81, 83–84
  merkez noktalar, 92
  mol temelli, 79
  molekül formülü, 69, 75–76, 80–81
  tanımı, 69
  yapı formülü, 69–70, 100
  yoğun yapı formülü, 70
  yüzde bileşim, 77–81
kimyasal kinetik
  Arrhenius eşitliği, 627–628
  birinci-dereceden tepkimeler, 612–619
  çarpışma kuramı, 622–624

derişim, etkisi, 608–611
geçiş hali kuramı, 624–626
hız yasası, 608–611
ikinci-dereceden tepkimeler, 619–620
integrali alınmış hız yasası, 611–612, 613–615, 620
kataliz, 637–642
kompleks iyonlar, 1096
kuramsal modeller, 622–626
özet, 620–622, 621ç
sis, 635–636
sıcaklık, ve tepkime hızları, 626–629, 627ş
sıfırıncı-dereceden tepkimeler, 611–612, 612ş
tanımı, 602
tepkime derecesi, 609–610, 621–622
tepkime hızı, 603–604
tepkime hızlarının ölçülmesi, 605–608
tepkime mekanizmaları, 629–636
yalancı birinci dereceden tepkimeler, 620
kimyasal özellikler, 5
kimyasal simgeler, 44
kimyasal tepkimeler, 5
alkanlar, 1248–1250
alkoller, 1234–1239, 1235ç
ardışık tepkimeler, 132–138, 135–136
asit-baz tepkimeleri, 160–165
ayrılma tepkimesi, 1209
bir tepkime sonrasında kalan aşırı tepken(ler), 131
bozunma tepkimeleri, 116
çekirdek tepkimeleri, 1117–1118, 1125–1128
çevrilme tepkimeleri, 1210
çiftlenimli tepkimeler, 851–852
çökelme tepkimeleri, 156–160
çökelme, 151–152
çözelti molaritesi, 111
çözelti stokiyometrisi, 111
çözeltide, 123–128
egzergonik tepkimeler, 1286
ekzotermik tepkime, 437
element ve bileşiklerin tanınması, 940–941
endergonik tepkimeler, 1286
endotermik tepkime, 437
entalpi değişimleri, 261–263
eşik enerjisi, 623, 624
fotokimyasal tepkimeler, 306–307
gaz oluşum tepkimeleri, 164ç
gerçek verim, 132, 133
hidrojenleme tepkimeleri, 1019
iç enerji değişimleri, 261–263
indirgenme yarı-tepkimesi, 383
kanıtı, 112ş
katılma tepkimeleri, 1182, 1209, 1239–1243
kendiliğinden olan tepkimeler, 132–138, 136–137
kimyasal tepkimelerde gazlar, 210–212
kuramsal verim, 132, 133
maddenin halleri, 115
molekül çarpışmaları, frekansı, 622–623, 624ş
net tepkime, 137–138
nötralleşme tepkimesi, 163
organik bileşikler. *bakınız* organik tepkimeler
sabunlaşma tepkimeleri, 1301
sentez tepkimesi, 116
sınırlayıcı tepken, 129–131, 129ş
standart tepkime entalpisi, 270–273
sulu çözeltilerde. *bakınız* sulu çözelti
tanımı, 112
tepkenler. *bakınız* tepken
tepkime derecesi, 609–610, 621–622
tepkime hızı. *bakınız* tepkime hızı
tepkime ısısı. *bakınız* tepkime ısısı
tepkime koşulları, 116
tepkime profili, 624, 625ş
tepkime stokiyometrisi, 111, 117, 132–138
tersinir tepkimeler, 113, 155
titrasyonlar, 177–181
ve kimyasal eşitlikler, 112–116
yan tepkimeler, 132
yanma tepkimeleri 114
yapılar ve mekanizmalar, ve çekirdek kimyası, 1138
yarı ömür, 615
yarı tepkimeler, 167–169, 170
yarılma tepkimeleri, 174
yerdeğiştirme tepkimeleri, 384
yerdeğiştirme tepkimesi, 1182, 1209
yükseltgenme indirgenme tepkimeleri. *bakınız* yükseltgenme indirgenme tepkimeleri
yüzde verim, 132, 133, 134
kinetik enerji, 242, 243, 243ş, 623, 623ş
öteleme kinetik enerji, 255
kinetik kontrol, 669, 670
kinetik. *bakınız* kimyasal kinetik
kinolin, 1240
kiral karbon, 1169, 1170–1171
kiral, 1080
kirallik, 1169–1171
Kirchhoff, Gustav, 301
kireç taşı, 164, 784, 810–811, 930, 938, 939, 969, 1004
kireç, 810–811
kireçlenme skalası, 960
Kjeldahl metodu, 190
klasik dalga kuramı, 303
klor dioksit, 993
klor iyonu, 72
klor-alkali işlemi, 826, 902–904
klor, 51, 382, 978, 985, 987ş
elektrostatik potansiyel haritası, 403ş, 404
erime noktası, 383
grup 17 elementi, 52
izotoplar, 55ş
oksiasitler, 991
üretimi, 988, 989
klorasetik asit, 730
klorat tuzları, 993
klorbenzen, 1245
kloretan, 1256
klorlama, 1243ş, 1248
klorlayıcı, 761
klorlu beyazlatıcılar, 176
klorlu su, 992
klormetilsikloheksan, 1164
klorofil, 307, 1101, 1101ş
kloroflorokarbonlar(CFC ler), 278, 602, 988
kloroform, 576
klorür grubu çökelekleri, 806–807
koagülasyon, 588
kobalt-samaryum, 1059
kobalt, 1052
kobalt(II) klorür heksahidrat, 93
kodein, 726
kohesiv kuvvetler, 508
kok, 954, 1018
kokain, 712, 726
kolligatif özellikler, 579, 586
kolligatif özellikler, 584–586
kolimatörler, 221
kolloid, 587–589, 589ç
koloidal karışımlar, 587–589
koltuk konformasyonları, 1163, 1166ş
kok distillasyonu,954
kompleks iyon dengeleri, 799–804
çökelek oluşumu, kompleks iyonların çözeltilerinde, 802
kompleks iyon içeren tepkimelerin öngörülmesi, 801
kompleks iyonlar oluştuğunda çözünen maddenin çözünürlüğü, 804
kontrollü derişim, 802–803
koordinasyon bileşikleri, 800
oluşum sabit (K_{ol}), 800, 801ç
yönü, 1093–1095
kompleks iyonlar oluştuğunda çözünenin, 804
kompleks iyonlar, 733, 734, 784, 792, 799–800, 809ş
asit baz tepkimeleri, 1095–1096
ayrıca bakınız kompleks iyon dengeleri;
bağlanma, 1083–1088
basamaklı ve net oluşum (kararlılık)
Brønsted–Lowry asit ve bazları, 1095
izomerlik, 1076–1083
kinetik kabuller, 1096
koordinasyon bileşikleri
koordinasyon sayısı, 1071, 1072
kristal alan kuramı, 1083–1088
labil, 1096, 1096ş
Lewis asitler ve bazları, 1072, 1095
merkez metalin yükseltgenme basamağı, 1072
sabitler, 1094ç
soy, 1096, 1096ş
sulu kompleks iyonlar, 1096
yapıları, 1071ş
kompleksler, 1071
adlandırma, 1075–1076
ayrıca bakınız koordinasyon bileşikleri
renkler, 1090–1093
spektrokimyasal seriler, 1093
komşu dihalojenürler, 1242
konformasyonlar, 1155–1159, 1158ş, 1163, 1166ş
kontak yöntemi, 1001
kontrol çubukları, 1132
kontrollü olarak denkleştirme, 113
koordinasyon izomerliği, 1077
koordinasyon bileşikleri, 800, 1070
adlandırma, 1075–1076
anyonları takip eden katyonlar, 1075
ayrıca bakınız koordinasyon kimyasının kompleks iyon uygulamaları
bakınız koordinasyon kimyası
izomerlik, 1076–1083
ligandlar, 1072–1074
manyetik özellikler, 1088–1090
renkler, 1092ş, 1092ç
tanımı, 1071
Werner'in koordinasyon bileşikler kuramı, 1070–1072
koordinasyon bileşiklerinde Werner kuramı, 1070–1072, 1082–1083, 1070–1072, 1082–1083
koordinasyon kimyası, 1097–1102
ayrıca bakınız koordinasyon bileşikleri
biyolojik uygulamaları, 1101
cisplatin, 1097–1098

fotoğraf filmi sabitleme, 1099
hidratlar, 1098
iyon tutucu metal iyonları, 1100–1101
kararlı yükseltgenme basamağı, 1098
nitel analiz, 1099
porfirinler, 1101
koordinasyon sayısı, 533–534, 1071, 1071ç,1072
koordinasyon, 732
koordine kovalent bağ, 399–400, 732, 1072
korindon, 949
korozyon, 894–895, 894ş
Kossel, Walther, 396
kovalent bağlar, 69–70, 383, 396, 397, 399–402
ayrıca bak koordinate kovalent bağda kimyasal bağlanma, 399–400, 732, 1072
çoklu kovalent bağlar, 401, 461–465
giriş, 399–402
ikili kovalent bağ, 401
polar kovalent bağlar, 402–408
tekli kovalent bağ, 399
üçlü kovalent bağ, 401
kovalent bileşikler, 1034–1035
kovalent hidrürler, 1018
kovalent olmayan etkileşimler, 507ç
kovalent yarıçap, 367, 368ş, 373, 373ş
kök, 94*t*
kömür, 275, 278–279, 1004, 1018
kömürü gazlaştırılması, 278–279
köprülü halonyum iyonu, 1243
kral suyu, 1055
kral suyu,1055
kreatin, 580
kripton, 345, 365, 979, 980
atom kütlesi, 50
kristal alan kuramı
bir kompleksin yapısının tahmini, 1090
kompleks iyonlarda bağlanma, 1083–1088
koordinasyon bileşiklerinin manyetik özellikleri, 1088–1090
kristal alan yarılması, 1084, 1086ş, 1087ş, 1092
kristal katılar. *bakınız kristal*ler
kristal örgüler, 530–531
kristallendirme suyu, 924
kristaller, 7, 530–542
bir yapıda hacim boşlukları, 534
birim hücre başına atom sayısı, 533–534, 534ş
birim hücre, 530, 531ş, 540, 541ş
hekzagonal sık istiflenme (hsi), 531, 533ş
iç merkezli kübik, 531
iyonik kristal yapılar, 538–542
iyonik kristal, 398, 398ş, 529, 542–544
koordinasyon sayısı, 533–534
kristal bir katının yoğunluğu, 537
kristal örgüler, 530–531
kübik sık istiflenme, 531, 533ş
oktahedral boşluklar, 538ş
örgü enerjisi, 529, 542–544
özellikleri, 542*t*
sık istiflenmiş yapılar, 531–533, 532ş, 533*t*
türleri, 542
X-ışın kırınımı, 535–537, 535ş, 536ş
yüzey merkezli kübik (ymk), 531
kritik kütle, 1131
kritik nokta, 518, 519ç
kriyolit, 947, 949
Kroll işlemleri, 1042
krom kaplama, 901
krom, 51, 346, 1034, 1041, 1047–1050
normal olmayan elektron dizilişi, 342
krom(II) bileşikleri, 1050
kromat iyonu, 1049
kromat tuzları, 1049
kromatografi, 7, 7ş
kromit, 1041, 1047
kronometre, 1057ş
ksenon florürler, 984
ksenon tetraflorür, 981ş
kuantum kuramı, 302–307
alfa (α) parçacıkları ve çekirdek, 1113–1114
belirsizlik ilkesi, 314–317, 316ş
dalga mekaniği, 317–324
dalga parçacık ikiliği, 313–314, 1114
fotoelektrik etki, 303–306, 304ş
fotokimyasal tepkimeler, 306–307
Planck sabiti, 302, 304
Schrödinger eşitliği, 323–324
siyah cisim ışıması, 302, 303, 306
tanımı, 294
ve periyodik çizelge, 344–348
kuantum parçacıkları, 318–322
kuantum sayıları, 308, 320, 324–326
açısal orbital momentum kuantum sayısı, 324
arasında ilişkiler uygulayarak, 325
baş kuantum sayısı, 324
dört kuantum sayısının uygun kombinasyonu,335–336
elektron spini, 333–335, 379
hidrojen atomunun elektron yapısı, 335–336
kuantum sayılarının belirlenmesi, 324–325
manyetik kuantum sayısı, 324
orbital gösterimleri, 326
kuantum, 302
kuarterner amonyum iyonu, 1191
kuarterner, 1151
kuramsal verim, 132, 133
kurban anot, 895
kurşun (II) klorür, 808, 966
kurşun (II) sülfür, 965–966
kurşun (IV) klorür, 966
kurşun zehirlenmesi, 967
kurşun-asit pili, 889–890
kurşun, 918, 964–966, 965ç, 966
izotopları, 55ş
kimyasal simgesi, 44
kurşun oksitleri, 86
özgül ısısı, 246ş
kuru buz, 521
kuru hücre, 888–889
kuru temizleme, 945
kusurlar, 554–555
kutuda tanecik modeli, 318–322, 823, 823ş
kuvvetler, 1127
kuvvetli asitler, 160–161, 161ç, 251, 701ş, 706–708, 708*t*
karşılaştırma zayıf asitler, 709ş
kuvvetli asidin kuvvetli bazla titrasyonu, 762–765, 764ş, 765*f*
kuvvetli asidin suda çözünmeyen tuzu 798
kuvvetli bazlar, 161ç, 162, 706–708, 708*t*
kuvvetli asidin kuvvetli bazla titrasyonu, 762–765, 764ş, 765ş
zayıf asidin kuvvetli bazla titrasyonu, 765–768, 765ş, 768ş
kuvvetli elektrolit, 152–153, 154, 154ş, 155, 155*n*, 156
kuvvetli nükleer güç, 1127
kuvvetli-alan ligandları, 1085
kübik örgü, 530, 530ş
kübik sık istiflenme, 531, 533ş
kükürt bileşikleri, 1000–1003
kükürt buharı, 999
kükürt diklorür, 485–487, 486ş
kükürt dioksit, 665, 1001, 1003–1004
kükürt heksaflorür, 484–487
kükürt oksitler, 276, 1001, 1001ş
kükürt trioksit, 979, 1001
kükürt, 1ş
bileşikler, 1000–1003
bulunuşu, 996–997
dövülebilirlik, 4
elektrot potansiyel diyagramları, 1000ş
erime noktası, 383
faz diyagramı, 1029, 1029ş
Frasch işlemi, 996, 997ş
halojenürler, 1003
karşılaştırma oksijen, 994–995, 995ç
kırılganlık, 4
kükürt allotropisi, 999
kükürtte polimorfizm, 999
kullanımları, 996–997
makroskopik haller, 1000ş
molekül halleri, 76ş, 998ş
oksianyonları, 1003ş
renk, fiziksel özelliği, 4
üretimi, 996–997
kükürtün polimorfizmi, 999
küreler, 531
küresel atom modeli, 41, 41ş, 43ş
küresel ısınma, 276–278
küresel polar koordinatlar, 324, 324ş
kütle enerji ilişkisi, 1126
kütle kaybı, 1126
kütle numarası (*A*), 44, 47, 1128ş
kütle spektrometresi, 46–47, 47ş, 54, 65
kütle spektroskopisi, 47
kütle spektrumu, 47, 47ş
kütle
atom kütles. *bakınız* atom kütlesi
birbirine göre iki tepken, 119
hacim ve yoğunluk, 15
izotop kütleleri, 46–48
izotopların ve elementlerin atom kütlesi, 50
kapasite özellikleri, 13
kütlece yüzde, 17
kütlenin korunumu yasası, 35–36, 35ş
molekül hızlarının dağılımı, 219ş
noktasal kütleler, 216
SI temel birimleri, 13
tanımlanmış, 4
tepken ve ürünün, 118–119
ürün hacmi ve tepken çözeltisinin molar derişimi, 128
kütle/hacim yüzdesi, 558–559
kütlenin korunumu yasası, 35–36, 35ş
küvet kiri, 960

labil olmayan kompleks iyonlar, 1096
labilkompleks iyonlar, 1096, 1096ş
laktaz, 640
laktik asit, 710ş
laktoz, 1276
lance, 1045

Langmuir, Irving, 396
lantan, 1059, 1060
lantanit büzülmesi, 1032
lantanit oksitleri, 1031
lantanitler, 52–53, 364, 1059
lantanoitler, 1059
lauril sülfat anyonu, 932
Lavoisier, Antoine, 35, 65
lavrensiyum, 51
lazerler, 304
Le Bel, Joseph, 1150
Le Châtelier ilkesi, 569, 673, 760, 797
  basınç ve hacimdeki değişiklikler, ve denge, 675–677
  çözünürlük dengesi, 788–789
  denge karışımına daha fazla tepken ilave edilmesi, 674
  denge koşullarında değişiklik, 673–676
  derişimler, değişmeleri, 880
  ileri tepkime, asidik çözeltilerde, 1049
  ilkeler, 569, 673
  katalizör ve denge, 678–679
  metal sülfürler, 809
  özütlemek, 1043
  sıcaklık değişimleri, ve denge, 677–678
  yarılma tepkimesi, 992
Le Châtelier, Henri, 673
Leanhardt, A.E., 222*n*
Leclanché (kuru) hücresi, 888–889
Leclanché, George, 888
lehim, 558*n*, 965, 1057
lesitinler, 1271
levo-öneki, 1272
Lewis asitleri, 732–735, 943, 949, 1072, 1095
Lewis bazları, 732–735, 943, 994, 1072, 1095
Lewis kuramı
  bağ yapan çift, 399
  bağ yapmamış çift, 399
  elektron çiftleri, önemi, 399
  genel bakış, 396–398
  iyonik bağlar, 396
  kovalent bağ, 396
  Lewis simgesi, 396–397
  Lewis yapısı, 396–398, 400, 408–415
  molekül şekli, 399
  nicel bilgi, 450–451
  oktet, 396, 418–421
  sekiz kuralı, 485
  soy gazlar, 980
  tekli kovalent bağ, 467
  temel fikirler, 396
Lewis simgesi, 396–397, 397
Lewis yapısı, 396–398, 408–415
  basit Lewis yapılar, 400
  bir rezonans melezinin, 417
  çok atomlu iyon, 411–412
  formal yük, 412–414
  genişlemiş değerlik kabuğu, 419–421, 488
  iskelet yapısı, 408–409
  iyonik bileşikler için, 397–398
  Lewis yapısının yazılması, 408–415
  oktete dayalı, 428
  rezonans Lewis yapıları, 731ş
  tanım, 396
  tartışma, 488–489
  temel özellikleri, 408
  yazmak için genel bir strateji, 409–411
Lewis, Gilbert Newton, 396, 396ş, 659, 659*n*,914
ligant alan kuramı, 1083
ligantlar, 799, 1071, 1072–1074, 1075, 1085, 1092ş
lignin, 1002
Lindlar katalizörü, 1240
lipid metabolizması, 1287
lipidler, 1268–1271
litre (L), 12
litre-atmosfer (L atm), 254
lityum aluminyum hidrür, 926
lityum hidroksit, 928
lityum karbonat, 929
lityum klorür, 926
lityum stearat, 932
lityum-iyon pili, 891–892, 892ş
lityum-iyon polimer pilleri, 892
lityum, 481, 481ş, 920, 922
  amonyak, varlığında, 930
  aşırı oksijen, tepkimesi, 926, 927
  magnezyum ile çapraz ilişkisi, 940
  metal, 923
  üretimi, 922
  yükseltgenme, 923
logaritma, 704
Lohmann, Derek H., 981
lokalize elektron bağ modeli, 451
London kuvveti, 499, 982
Londsdale, Kathleen, 474ş
Lowry, Thomas, 160, 161, 698
lösin, 270
Lundell, J., 981*n*
lutetyum, 51, 1059

M

madde dalgaları, 314, 318ş, 320
madde denkliği, 771
madde için sınıflandırma şeması, 6ş
madde ölçümü, 8–13
  anlamlı sayılar, 19–23
  bilimsel ölçümlerdeki belirsizlikler, 18–19
  kütle, 9–10
  nicel ölçü, 13
  rastgele hatalar, 18
  SI olmayan birimler, 12
  sistamatik hatalar, 18
  sıcaklık, 10–11
  türetilmiş birimler, 12
  zaman, 10
madde
  bileşim, 4
  canlı madde. bakınız *canlı madde*
  fiziksel özellik, 4
  ışık madde etkileşmeleri, 303
  ışıma, etkisi, 1134–1137, 1135ş
  kapasite özelliği,13
  kimyasal özellik, 5
  kütle, 9–10
  madde ölçümü, 8–13
  madde özellikleri, 4–5
  maddenin halleri, 7–8, 13–14, 263, 264
  makroskobik bakış, 8ş
  mikroskobik bakış, 8ş
  SI (metrik) birimler, 8–13
  SI olmayan birimler, 12
  şiddet özelliği,13
  sıcaklık, 10–11
  sınıflandırılması, 5–8
  sınıflandırma şeması, 6ş
  tanım, 4
  transferi, sistemle çevre arasında, 242
  türetilmiş birimler, 12
  zaman, 10
maddeler, 6
maddelere mikroskobik bakış, 8ş
maddenin halleri, 7–8
  entalpi değişimleri, 263, 264
  kimyasal tepkimeler ve kimyasal eşitlikler, 115
  ve yoğunluk, 13–14
maddenin makroskobik görünüşü, 8ş
maddenin sınıflandırılması, 5–8
  bileşiklerin bozunması, 7
  karışımların ayrılması, 6–7, 7ş
  maddenin halleri, 7–8
magenta, 1090, 1101
magnalyum, 25
magnezya sütü, 164, 797ş
magnezyum klorür, 72, 73, 153, 154, 544
magnezyum nitrür, 1007
magnezyum-aluminyum alaşımları, 136
magnezyum, 37, 923, 933, 1007
  deniz suyundan özütlenmesi, 156–157
  Dow işlemi, 935–936, 935ş
  izotoplar, 55ş
  kurban anot, 895
  lityum ile çapraz ilişkisi, 940
  metal, 935–936
  radyal olasılık dağılımı, 369ş
  üçüncü periyot elementlerinin iyonlaşma enerjisi, 376, 376ç
  yoğunluk, 936
magnezyum nitrat, 73
makromolekül aralığı, 1271
makromolekül, 1251
makroskopik tanım 824
maksimum entropi, 840
malahit, 36ş, 92
maleik asit, 743
maltaz, 1287
maltoz, 1276
mangal kömürü, 282, 954
mangan dioksit, 902, 1051
mangan, 190, 1034, 1041, 1050–1051
  elektrot potansiyel diyagramları, 1051
  paramanyetizma, 379–380
Manhattan Projesi, 224–226
manometreler, 195–197, 196ş
manyetik alan, 39, 295
  elektron spinleri, 334
  etkisi, 39ş
  katot ışınları, sapması, 40
  net manyetik alan, 334
manyetik kuantum sayısı, 324
manyetik özellikler, 379–380, 1088–1090
manyetik rezonans görüntüleme (MRI), 980, 1059
manyetizma, 38, 1036
  ferromanyetizma, 1036, 1036ş
  paramanyetizma, 379–380, 401, 401ş, 418, 1036ş, 1088ş
margarinler, 1270
Mars İklim Ölçme Uydusu (MCO), 12–13, 32
Mars Keşif programı, 12–13
Mars polar lander (MPL), 12–13
Mars sondası, 890
Marsden, Ernst, 42
mat bakır, 1042
mavi, 1090, 1091
Maxwell hız dağılımı, 218–221, 218ş, 219ş, 221, 221ş
Maxwell, James Clerk, 218, 295, 303
mayalanma, 279, 1278
Meitner, Lise, 1130
melamin, 490

melez atom orbitali, 457
melez orbitaller, 453
elektron-grup geometrisi, 458–459, 459ş
geometrik yönlenmeler, 459ç
sp melez orbitaller, 456
sp^2 melez orbitaller, 455–456, 455ş
sp^3 melez orbitaller, 453, 454ş, 455
sp^3d melez orbitaller, 457, 458ş
sp^3d^2 melez orbitaller, 457, 458ş
VSEPR kuramı, 458–460
melezleşme şeması, 454–455, 454ş
melezleşme, 453–460
deneysel veriler, kullanımı, 464
melez atom orbitali, 457
molekül şekilleri, 459–460
pi (π) bağı, 463
sigma (σ) bağı, 463
su ve amonyakta bağlanma, 455
melezleşmemiş *p* orbitalleri, 455
Mendeleev, Dmitri, 53, 361, 362ş, 985
menisküs, 509, 509ş
menten, 641
mer izomerliği, 1079
merkez atomu, 408, 409
merkez noktalar,92
mermer, 164
meta-kloranilin, 732
meta-yönlendirici gruplar, 1246–1247
meta, 1181
metabolizma, 176, 1286–1292
enerji ilişkileri, 1287–1288
enzimler, 1288–1290
karbonhidrat metabolizması, 1287
lipid metabolizması, 1287
özet, 1286ş
protein metabolizması, 1287
metal atomları, 72
metal hidrürler, 1019
metal karboniller, 1054
metal sülfürler, 808, 809
metal tuzları, 156
metal yarıçapı, 368, 368ş
metalik bağlar, 72, 383, 406
metalik hidrürler, 1019
metaller arası bileşikler, 72, 558*n*
metaller, 52
alaşımlar, 558, 558*n*
alkali metaller. *bakınız* alkali metaller; grup 1 elementleri
asitlere karşı davranışları, 877–878
band kuramı, 481–482, 481ş, 482ş
baş grup metal iyonları, 365
elektron denizi modeli, 480–481, 481ş
geçiş metal iyonları, 366
iyonların elektron dizilişleri, 366ç
izole edilmiş metal iyonları, 1100–1101
kompleks iyonlarda, 1075ç
korozyon, 894–895
kurban anot, 895
metal sulfürler, 808, 809
metalik bağlar, 383
metallerde bağlanma, 480–484
özellikleri, 52
ve iyonları, 364–367
yarı iletkenler, 482–484
yükseltgen olmayan asitler, 169ç
metalurji
bakır, 1042–1043
çelik, 1044–1046
demir, 1044–1045
hidrometalurji, 1043
metalurji süreçlerinin kimyasal eşitlikleri, 1039
pirometalurji, 1043
tanımı1037
üretim metalurjisi, 1037–1044
metan, 94, 278, 453, 453ş, 686, 832ş, 1018, 1148, 1151, 1155
çizgi-kamalı gösterimi, 1148, 1148ş
dörtyüzlü yapı, 422
halojenleme, 1249*t*
hidrojen atomları, 163
klorlama, 989, 1248
metan molekülünün gösterimi, 1148ş
metanoik asit, 97
metanol, 96, 116, 153, 279, 663, 853, 1020, 1182, 1226, 1227ş, 1278
meti etanoat, 1188
metil alkol, 96, 1020
metil grubu, 95, 1166
metil izosiyanat, 429
metil kırmızısı, 160, 161ş
metil klorür, 830ş
metil merkaptan, 224
metil radikali, 418, 437
metil *tert*-bütil eter, 1184
metilen grubu, 1155
metilen klorür, 523
metilhidrazin, 1009
metilpropan, 70, 71ş, 94, 95, 1149, 1249
metre (m), 8
metreküp (m^3), 12, 13
Meyer, Lothar, 361
mısır yağı, 1270
mısırdan elde edilen etanol, 279
Michaelis, 641
mikrobilgisayar teknolojisi, 365
mikrodalga fırınlar, 349
mikrohal, 822
mikroskopik tanım, 824
milibar, 197
mililitre (mL), 12
milimetre civa (mmHg), 194
milimol, 762
Millikan, Robert, 40, 41ş
milyarda bir (ppb), 559
milyonda bir (ppm), 559
minimum enerji yolu (MEP), 625
mmol, 762
moderatör, 1131-1132
Mohr titrasyonu, 817
Moissan, H., 986, 988
mol başına bastırılamayan hacim, 227
mol kesri, 214, 559, 561–562
mol kütlesi *(m)*, 55, 57–58, 73, 74, 75, 78, 93
çevirme faktörü olarak, 74ç
donma noktası alçalması, 582–583
efüzyon süreleri, 225
kaynama noktası yükselmesi, 582–583
osmotik basınçtan, 579–580
tayini, 208–209
mol yüzdesi, 559
mol
bir bileşiğin, 73–75
bir elementin bir molü, 55ş
bir elementin, 75–76
kavramı, 54–56
kullanımı, hesaplamalarda, 56–58
mol başına bastırılamayan hacim, 227
tanımı, 54
tepken ve ürün mol sayısı, 117
ve kimyasal bileşikler, 73–76
molal birimler, 559
molalite 560–561
molar (M), 123
molar buharlaşma entalpisi, 263
molar çözünürlük, 786–788
bakınız çözünürlük
molar hacim, 202, 203ş, 203ç
molar ısı kapasitesi, 244
molar yoğunluk, 667
molarite, 123–125, 559, 561–562
bakınız derişim
hacim, 124
hesaplaması, 124, 125
simge, 123
tepken çözeltisinin molar derişimi ve ürün hacminin kütlesi, 128
titrasyon için kullanılan çözelti, 762
molekül ağırlığı, 73
molekül biçimleri, 421–432, 421ş
birden fazla merkez atomlu moleküller, 429–430
çizgi-kama gösterimi, 422–423
çok atomlu moleküller, 421
çoklu kovalent bağlar, 428–429
değerlik bağ yöntemi, 460
değerlik kabuğu elektron çifti itmesi (VSEPR), 421–428
dörtyüzlü elektron grup geometrisi, 424ş
dörtyüzlü molekül, 422
elektron grup dağılımları, olasılıkları, 423–428
iki atomlu moleküller, 421
melezleşme şeması, 459–460
üç atomlu molekül, 421
üçgen piramit, 423
ve dağılma kuvvetleri, 500
ve dipol momentler, 430–431, 432ş
ve Lewis kuramı, 399
ve polarlanabilme, 500ş
molekül bileşikler, 69–71, 153
molekül büyüklüğünün etkisi, 227ş
molekül çarpışmaları, frekansı, 217, 622–623, 624ş
molekül formülü, 69, 75–76, 80–81
molekül geometrisi, 423, 425–426ç, 505
molekül hareketleri, 217ş
molekül hızları, dağılımı, 218–221, 218ş, 219ş, 221, 221ş
molekül hızlarının dağılımı, 218–221, 218ş, 219ş, 221, 221ş
molekül içi dönme bariyeri, 1156
molekül içi hidrojen bağı, 504–505
molekül kovalent bileşikler, 977
molekül kütlesi, 73, 76
molekül modelleri
renk şeması, 71
yapılışı, 1166
molekül orbital diyagramı, 471–472, 471ş, 473ş, 476ş
molekül orbital kuramı, 465–474
birinci periyot elementlerinin iki atomlu molekülleri, 467, 467ş, 470ş, 471, 471ş
dioksijen, 472
eş çekirdekli olmayan iki atomlu molekül, 473–474
ikinci periyot elementlerinin molekül orbitalleri, 468–472
molekül orbital diyagramı, 471–472, 471ş
molekül orbitalleri ile ilgili temel görüşler, 466–467
molekül orbitalleri
2s orbitalleri, 470
bağ yapmayan molekül orbitali, 473, 477

bağlayıcı molekül orbitalleri, 465ş
delokalize molekül orbitalleri, 476–480
en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO), 479–480
en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO), 473, 479–480
ikinci periyot elementlerinin, 468–472
karşıt bağlayıcı molekül orbitalleri, 466
molekül orbital kuramı. *Bakınız* molekül orbital kuramı
nitrat, 478–479
π-tipi molekül orbitalleri, 469, 478–479, 480ş
temel görüşler, 466–467
molekül yapısı, 407–408
değerlik bağ yöntemi, 452
doymamışlık derecesi, 1192
organik bileşikler, 1192–1195
simetrik yapı, 409
ve asit baz davranışı, 727–732
moleküller arası hidrojen bağı, 504–505
moleküller arası kuvvetler, 227, 227ş, 383, 499–507
anlık dipoller, 499–500, 499ş
çözelti türünün tahmini, 565
çözeltiler, 562–569, 563ş
dağılma kuvveti, 499
diğer çeşitleri, 506
dipol-dipol etkileşimleri, 500, 501ş
hidrojen bağı, 501–505, 503ş
indüklenmiş dipoller, 499–500, 499ş
karbon disülfür ve aseton karışımı, 566
karışımlar, 563–565
kovalent olmayan etkileşimler, 507ç
London kuvveti, 499
polarlanabilirlik, 499–500
sıvıda, 508, 508ş
van der Waals kuvvetleri, 499, 506
ve fiziksel özellikleri, 519
ve ideal olmayan çözelti, 564ş
ve seçilmiş bileşiklerin özellikleri, 506ç
moleküller, 73
biçim. *bakınız* molekül biçimi
yapısı
çok atomlu moleküller, 421
difüzyon, 223, 223ş, 224–226
dörtyüzlü molekül, 422
düzlemsel moleküller, 1180
globinin, 5
halkalı moleküller, 1180
hidrojenin, 5
hipervalent moleküller, 485
iki atomlu moleküller, 421, 467, 467ş, 831, 985
iskeleti, 1273
iyonlaşma kesri, hesaplanması, 161
kinetik enerjiler, 623, 623ş
polar molekül, 430
sınırlı molekül büyüklüğü, 227ş
suyun, 5
tanım, 5
tarif, 69
üç atom molekül, 421, 831
yapı. *bakınız* molekül yapısı
yönlendirme, ve tepkime hızı, 623
moleküllerin ayrışması, 1135
moleküllerin iyonlaşması, 1135
moleküllerin uyarılması, 1135
moment aktarımı, 217
moment, 308
Moncada, Salvador, 1011
Mond işlemi, 1054
Mono Lake, 974
mono- öneki, 89
monoklinik kükürt, 999
monoklormetan, 437
monomer, 1250
monosakkaritler, 1271, 1275–1276
morfin, 1150, 1190ş
Moseley, Henry g.j., 363, 363ş
Murrah federal binası, 1009
Muskovit Mika, 958–959
mutlak entropi değerleri, 830-831
mutlak eşel, 200
mutlak hata, 20
mutlak konfigürasyon, 1272-1273
mutlak sıfır sıcaklığı, 200, 200*n*, 222, 223
mükemmel gaz, 204
mürekkep, 7ş

N

n-tipi yarı iletkenler, 483, 483ş
nadir toprak elementleri, 1059
naftalin, 591, 1179
Nagasaki atom bombası, 1136
nanometre (nm), 368
nanoteknoloji, 529
nanotüpler, 528, 528ş, 953
narenciye yetiştiricileri, 583–584
narenciye, 697ş
NASA, 12–13
Natta, Giulio, 1254
Naylon-66, 902
nefes analizörü, 190
negatif elektron ilgisi, 384
negatif elektrostatik potansiyel, 402
negatif iş, 253
negatif potansiyel, 304
negatif yük, 38
nem dedektörü, 93
neon, 44, 45, 979
Nernst eşitliği, 880–881, 884
Nernst potansiyeli, 915
Nernst, Walther, 880, 880ş
nesnelerin ölçeği, 14
net eşitlik, 137–138
net iyonik eşitlikler, 157, 164
net manyetik alan, 334
net tepkime, 137–138
net yük, yönü, 670–672, 672ş
net yükler, 45
Newman izdüşümü, 1156, 1158, 1166
Newman, Kelvin s., 1156
Newton (N), 193
Newton, Isaac, 2
nicel bilim, 8–13
nicel ölçüm, 13
Nicolau, Kyriacos, 1208ş
nikad pili, 890–891
nikel kadminyum hücresi, 890–891
nikel, 1052, 1054
nikotin, 583
nirozil klorür, 413
nişasta, 1277, 1287
nitel analiz, 1099
nitel bilgi, 8–13
nitel katyon analizi, 805–809
ana hatları, 805ş
hidrojen sülfür (grup 2 ve 3 katyonları), 807–808
klorür grubu (grup 1katyonları),806–807
metal sülfürler, 808, 809
tanımı, 805
nitöz oksit, 278
nitrat, 477–479, 878
nitratlar, 1012
nitrik asit, 35, 136, 160, 212, 831, 1012
bakır, ile tepkimesi, 112ş
stronsiyum hidroksit, ile tepkimesi, 165
üretimi, 113
yaygın üretimi, 175
nitrik oksit, 1010–1011
nitril florür, 439–440
nitrolama, 1245
nitronyum, 411–412
nitröz asit, 1010
nitrürler, 1007
nobelyum, 51
Nodack, Ida Tacke, 1130
nokta kusurları, 555
nokta kütleler, 216
nona- öneki, 89
normal kaynama noktası, 517
Novosalov, Kostya, 954
nötral parçacıklar, 43
nötral moleküller, 1075
nötralleşme entalpisi, 273–274
nötralleşme tepkimeleri, 756, 762–770
nötralleşme
entalpisi , 273–274
kuvvetli asidin, 251
nötrino, 1112, 1113*n*
nötron aktivasyon analizleri, 1138
nötron sayısı, 44
nötron/proton oranı, 1129ş
nötronlar, 1129
keşfi, 43
kütlesi, 44
özellikleri, 44
sayısı, atomlarda ve iyonlarda, 46
nükleer atom, 34ş, 42–44, 43ş
nükleer atomla Rutherford model 42–44, 307, 308
nükleer manyetik rezonans (NMR), 980
nükleer reaktörler, 923, 1131–1133
nükleer tıp, 1137ş
nükleik asitler, 1292–1295
baz çifti kuralları, 1293
bileşenleri, 1292ş
DNA (deoksiribonükleik asit), 1292–1295
nükleik asit zinciri, 1293ş
RNA (ribonükleik asit), 1292–1295
nükleofil, 1211, 1212, 1213, 1214–1215, 1223ş, 1223ç
nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri , 1211–1225
nükleofillik, etkileyen faktörler, 1221–1223
özet, 1230–1232, 1231ş
*SN*1 ve *SN*2 mekanizmaları, 1212–1219
*SN*1 ve *SN*2 tepkimelerine çözücü etkileri, 1219–1220, 1220ş
tarif, 1211
nükleofillik, 1213, 1220ş, 1221–1223
nükleon başına bağlanma enerjisi, 1127–1128, 1128ş
nükleonlar, 1126
Nyholm, Ronald, 458

O

o-ksilen, 1179
odun alkolü, 96
oksanyonlar, 90, 91, 990–993
oksiasitler, 91–92, 92*t*; 729, 990–993, 991ç

oksijen ailesi, 994–1004
bakınız grup 16 elementleri
oksijen bileşikleri, 999–1000
oksijen fırını, 1044
oksijen-16, 47
oksijen, 1*ş*
amonyak, ile tepkimesi, 114
ayrımsal damıtma, 996*ş*
bileşikleri, 999–1000
dioksijen, 416, 472
halojenler, 1003
karşılaştırma. kükürt, 994–995, 995*ç*
keşfi, 35
kimyasal simgesi, 44
kullanımı, 995
kütle, 38
normal suda, 4
oksijenin allotropları, 998–999
oksijenin taşınması, 176
oluşumu, 995
paramanyetizma, 401, 401*ş*, 418
radyoaktif olmayan izotop, 1117
süper iletkenler, 1060
temel oksijen işlemleri, 1045
trioksijen, 416
üretimi, 995
ve fullerenler, 953
ve hava, 6
oksitler
alkali metaller, 926–928
aluminyum, 949
amfoterik oksit, 385, 385*ş*
amfoterik, 385, 934, 946, 949
asidik oksitler, 385, 385*ş*
azot, 1009–1012, 1009*t*, 1010*ç*
bazik oksitler, 385, 385*ş*, 946
bor, 1000
çökelme, 901
fosfor, 1015
grup 14 metalleri, 966
ikili oksitler, 978*t*
kükürt oksitleri, 1001, 1001*ş*
silisyum, 958–960
tanım, 38
toprak alkali metaller, 937–938
oksonyum iyonu, 154
okta- öneki, 89
oktahedral boşluklar, 531, 538*ş*
oktet, 396, 418–421, 428
olasılık dağılımı, 337
olasılık yoğunlukları, 324, 327, 328, 328*ş*, 331*ş*
olasılık, 3
olefinler, 1175
oligosakkaritler, 1271
oluşum entalpisi, 544
oluşum sabiti (K_{of}), 800, 801*ç*
-on soneki, 1184–1185
optik izomerler, 1082, 1272
optik izomerlik, 1080–1082, 1108, 1272, 1272*ş*
optikçe aktiflik, 1080, 1081*ş*
oral rehidrasyon terapisi (OR), 600
oran, 245*n*
orantı işareti, 199
orantısız tepkimeler, 174
orbital dalga fonksiyonları, 336
orbital diyagramı, 339*ş*, 340, 343, 377*ş*
orbital örtüşmesi, 451, 451*ş*, 461
orbitaller, 324–326
2*s* orbitalleri, 470
açısal ve radyal dalga fonksiyonları, 327*ç*
ana ve alt kabuklar, 325–326
atom orbitali örtüşmesi, 451, 451*ş*, 461
atom orbitallerinin melezleşmesi, 453–460
bağ yapmayan molekül orbitali, 473
bağlayıcı molekül orbitalleri, 465*ş*
biçim ve yönlenme, 325
d orbitalleri, 330–333, 332*ş*
dart tahtası benzetmesi, 337*ş*
delokalize molekül orbitalleri, 476–480
en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO), 479–480
en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO), 473, 479–480
enerji seviyesi diyagramı, 338*ş*
enerjiler, 326
hidrojen atomunun, 326, 327–333
hidrojene benzeyen orbitaller, 336
ikinci periyot elementlerinin molekül orbitalleri, 468–472
karşıt bağlayıcı molekül orbitalleri, 466
matematik fonksiyonları olarak, 335
melez atom orbitali, 457
melez orbitaller, 453
melezleşmemiş *p* orbitalleri, 455
molekül orbital kuramı, 465–474
molekül orbitalleri, temel fikirleri, 466–467
orbital dalga fonksiyonları, 336
orbital diyagramı, 343
orbital gösterimleri ve kuantum sayıları, 326
orbitallere elektronların diziliş kuralları, 339
p orbitallleri, 329–330, 330*ş*, 331*ş*, 468, 469*ş*
π-tipi molekül orbitalleri, 469, 478–479, 480*ş*
s orbitalleri, 328–329, 329*ş*
sp melez orbitalleri, 456
sp^2 melez orbitalleri, 455–456, 455*ş*
sp^3 melez orbitalleri, 453, 454*ş*, 455
sp^3d melez orbitalleri, 457, 458*ş*
sp^3d^2 melez orbitalleri, 457, 458*ş*
temel hal atom orbital diyagramları, 343
uyarılmış hal atom orbital diyagramları, 343
organik asitler, 729–731
organik bileşikler, 86–87
ad ve formülleri, 94–100
adlandırma, 1149–1151
aldehitler, 1184–1186
alkanlar, 1155–1161
alkenler, 1175–1179
alkinler, 1175–1179
alkoller, 1181–1183
aminler, 1190–1191
amitler, 1189–1190
aromatik hidrokarbonlar, 1179–1181
azot atomları, 1194
doymamışlık derecesi, 1192, 1194–1195
doymuş hidrokarbonlar, 1151
eldeleri, 1254–1256
esterler, 1188
eterler, 1183–1184
fenoller, 1181–1183
genel bakış, 1148–1155
heterosiklik bileşikler, 1191–1192
hidrojen atomları, 94
hidrokarbonlar, 94–96, 95*ş*, 1148
işlevsel gruplar, 96–98, 1152–1155, 1154*t*, 1181–1192
işlevsel grupların varlığı, 1181–1192
karboksilli asitler, 1186–1188
karbon atomları, 94
ketonlar, 1184–1186
molekül yapısı, 1192–1195
sikloalkanlar, 1161–1168
sınıflandırması, 1154*t*
stereoizomerlik, 1168–1175
tarif, 70
tepkimeleri. *bakınız* organik tepkimeler
türlerinin tanınması, 98–99
yapı, 1148–1155
yapısal formüller, 100, 1149
yapısal izomerlik, 1148–1150
organik bileşiklerin sentezi, 1254–1256, 1264
organik kimya, 87
organik tepkimeler
alkanlar, 1248–1250
alkoller, 1234–1239, 1235*ç*
ayrılma tepkimesi, 1209, 1225–1234
çevrilme tepkimesi, 1210
düzenlenme enerjisi,834
elektrofilik aromatik yerdeğiştirme, 1244–1247
giriş, 1209–1211
katılma tepkimesi, 1209, 1239–1243
nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri, 1211–1225
organik bileşiklerin sentezi, 1254–1256
organik tepkime türleri, 1209–1211
polimerler ve polimerleşme tepkimeleri, 1250–1254
retrosentez, 1256
yerdeğiştirme tepkimesi, 1209
organosilanlar, 962
ortak iyon derişimi, 790
ortak iyon etkisi, 746–749
çözünürlük dengelerinde, 788–790, 789*ş*
zayıf asit ve tuzları, 748–749
zayıf asit-kuvvetli asit karışımları, 746–748
zayıf baz ve tuzları, 749
ortak iyon, 746, 788
ortalama bağ enerjisi, 435, 435*t*
ortalama değer, 217
ortalama tepkime hızı, 606, 607
orto izomer, 1246
orto, 1181
orto, para-yönlendirici gruplar, 1246–1247
ortofosfatlar, 1017
ortofosforik asit, 1016
ortosilisik asit, 959
osilasyon yapan manyetik kuvvet, 299
osmiyum, 14
osmotik basınç, 577–581, 1297
osmoz, 578, 578*ş*
Ostwald işlemi, 1012
otomobil hava yastığı emniyet sistemi, 136,
otomobil motoru, 113
ozon, 76, 176, 278, 307, 416, 998–999
elektrostatik potansiyel haritası, 416*ş*
yapı, 476–477, 476*ş*, 477*ş*

örgü enerjisi, 529, 542–544, 927, 936–937
örgü, 530–531
öteleme enerjileri, 831
öteleme kinetik enerjisi, 255
ötrifikasyon, 1017
öz uygun alan yöntemi (SCF), 370
özellikler, 381*t*, 985–986, 985*ç*

özellikler
alkali metaller, 921–923
atom özellikleri, 381–385, 381ş, 918
çözeltiler. *bakınız* çözeltiler
fiziksel özellik, 4
gazların, 193–198
geçiş elementleri, 1032–1037, 1032ç
grup 1 elementleri, 921–923
grup 11 elementleri, 1055ç
grup 12 elementleri, 1056ç
grup 13 elementleri, 945–946, 945ç
grup 15 elementleri, 1005–1006, 1005ç
grup 16 elementleri, 994–995
grup 17 elementleri, 985–986, 985ç
grup 2 elementleri, 933–934, 934*t*
halojenler, 985–986, 985ç
kapasite özelliği, 13,14
katılar, 520–521
kimyasal özellikler, 5
koligatif özellikler, 579, 586
koligatif özellikler, anormal, 584–586
maddenin, 4–5
oksijen ailesi, 994–995
periyodik özellikler, 381–386
şiddet özelliği, 13
sıvılar, 508–520
soy gazlar, 980
tanımı, 4
toprak alkali metaller, 933–934, 934ç
özgül ısı kapasitesi, 245
özgül ısı, 245, 245*n*, 246–247, 246ş, 247*t*

P

p orbitalleri, 329–330, 330ş, 331ş, 468, 469ş
p-blok elementleri, 344, 345, 365, 385ş, 918
p-değerlik elektronları, 370
π-tipi molekül orbitalleri, 469
p-tipi yarı iletkenler, 483, 483ş
paklitaksel, 1208ş
para izomer, 1246
para metalleri,1055
para-hidroksibenzoik asit, 505, 773–775, 1181
paradigma değişimi,3
paralel spinler, 340
paralelyüz, 530, 530ş
paramanyetik, 379, 1088
paramanyetizma, 379–380, 401, 401ş, 418, 1036ş, 1088ş
Pascal, Blaise, 193
Pasifik porsuk ağacı, 1208ş
paskal (Pa), 193
paskal, 12
paslanmaz çelik, 1045
Pasquini, T.A., 222*n*
Pasteur, Louis, 3ş
pauli dışlama ilkesi, 339
Pauli, Wolfgang, 339
Pauling, Linus, 405, 981, 1282
Pedersen, Charles, J., 930
penisilin, 3
penta- öneki, 89
pentaboran, 942ş
pentaeritritol kloral, 81
pentilaminler, 1191
peptit bağı, 1189, 1280
peptitler, 1280–1281
peralik asit, 985
perdeleme, 336–338, 368–371, 369ş
periyodik çizelge 51–54, 51ş
aileler, 52
ametaller, 52
atom numarası (*Z*), 52
atom yarıçapları, değişimi, 370–371
bağlanmada periyodik eğilimler, 977–979
baş grup elementleri, 53–54, 364, 376, 378ş
birinci sıra geçiş metal elementleri, 1046–1052
d-blok elementleri, 344, 346, 1033ş
demir üçlüsü elementleri, 1052–1054
dikey gruplar, 52
elektronegatiflik (EN), 405ş
f-blok elementleri, 344, 346
fiziksel özellikler, tahmini, 382
geçiş elementleri, 54, 364, 371, 376
giriş, 51–54
grup 1 elementleri, 52, 344, 344ç, 920–933
grup 11 elementleri, 1054–1056
grup 12 elementleri, 1056–1058
grup 13 elementleri, 346, 941–950
grup 14 elementleri, 951–967
grup 15 elementleri, 1004–1017
grup 16 elementleri, 994–1004
grup 17 elementleri, 52, 344ç, 985–994
grup 18 elementleri, 344ç
grup 2 elementleri, 345, 933–941
gruplar, 52
hidrojen, 1017–1021
ikili asitler, kuvveti, 728
ikinci ve üçüncü sıra elementlerinin ikili oksitleri, 978ç
lantanitler, 52–53, 1059
Mendeleev'in periyodik çizelgesi, 361–362
metalimsiler, 52
metaller, 52
modern periyodik çizelge, uzun şekli, 363–364
özellikleri, 52–53
p-blok elementleri, 344, 345, 365, 385ş, 918
periyodik eğilimler, 918–920, 919ş
periyodik yasa, 361–364
periyotlar, 52
renk şeması, 365
s-blok elementleri, 344, 385ş
soy gazlar, 52
tanımı, 5
üçüncü periyot elementlerinin erime noktaları, 383
ve atom büyüklüğü, 372
ve atom özellikleri, 381ş
ve elektron dizilişi, 344–348, 345ş
ve kuantum kuramı, 344–348
yararlı ilişkiler, 53–54
yatay sıralar, 52–53
yük yoğunluğu, 918–920
periyodik eğilimler, 918–920, 919ş
bağlanmada, 977–979
periyodik özellikler, 381–386
periyodik yasa, 361–364
atom numarası temel alınarak, 363
gösterimi, 361ş
periyotlar, 52
perklorat tuzları, 993
permanganat iyonu, 173, 176
peroksiasetil nitrat (PAN), 635, 643–645
peroksinitrit anyonu, 1011
peroksitler, 928
perokso bağlanma, 409
peroksodisülfat tuzları, 878
Petit, Alexis, 291
petro-dizel bileşik, 280
petrol fraksiyonları, 1160, 1160ç
petrol, 275, 1160–1161
Pettersson, M., 981*n*
Peyrone, Michel, 1097
pH değerleri, 705ş
pH elektrot, 886ş, 887–888
pH eşeli, 703–706, 705ş
pH test kağıdı, 760, 760*t*
pH, 704–706
asit-baz indikatörleri, 759–762, 760ç, 761ş
çok protonlu asidin anyonunu içeren çözelti, 770
değişimler, tampon çözeltilerde, 756–758, 757ş
elektrokimyasal ölçümleri, 887–888
hidroliz olan çözeltinin, 726–727
kuvvetli bir bazın sulu çözeltisinin, 707–708
laboratuar pH metreleri, 708
pH nın kontrolü, 759
saf su, 724
tampon çözeltinin, 751–753
tanımı, 844
tuz çözeltileri, 725
ve çözünürlük, 797–799
zayıf asit çözeltisinin, 712–713
zayıf bir asidin seyreltik çözeltisi, 714–715
pi (π) bağı, 461ş, 462, 462ş, 463
pik demir, 1044–1045
pikokelvin, 222
pikometre (pm), 368
pileli tabaka modeli, 1284, 1284ş
piller, 888–894
akış pili, 888, 906
alkali hücre, 888–889
birincil hücreler, 888, 891
el feneri pili, 888–889
gümüş-çinko hücresi, 890, 890ş
hava pilleri, 893, 893ş, 906
ikincil hücreler, 888, 889
kurşun-asit (depolama) pili, 889–890
Leclanché (kuru) pili, 888–889
lityum iyon pili, 891–892, 892ş
lityum iyon polimer pilleri, 892
nikad pili, 890–891
nikel kadmiyum hücresi, 890–891
saat pili, 890, 890ş
şarj edilebilen piller, 888, 890–891
yakıt hücreleri,888, 892–893, 906
piperidin, 714
piridin, 711ş, 1191, 1191ş
pirinç, 1057
piroanyonlar, 1028
pirofosforik asit, 1016
piroliz, 279
pirolusit, 902, 1050
pirometalurji, 1043
p*K*, 709
Planck eşitliği, 302, 307, 1092
Planck sabiti, 302, 304
Planck, Max, 302–303, 303ş
plastik kükürt, 999
plazma boşluğu, 1134ş
plazma, 1133
plutonyum, 1133
pOH, 704–706
polar aprotik çözücüler, 1220, 1220ş, 1222
polar kovalent bağlar, 402–408
polar madde, 500, 502
polar molekül, 430, 430ş