

63  
Sakarya Üniversitesi Yayınları  
Sayı : 004

# TEMEL KİMYA

**Prof. Vahdettin SEVİNÇ**  
**Y. Doç. Dr. Ali Osman AYDIN**

Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi  
Öğretim Üyeleri

# TEMEL KİMYA

**Prof. Vahdettin SEVİNÇ**  
**Y. Doç. Dr. Ali Osman AYDIN**

Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi  
Öğretim Üyeleri

Eser Sahibi : Sakarya Üniversitesi Rektörlüğü

1. Baskı 1987, Basım Sayısı 700 Adet

2. Baskı 1993, Basım Sayısı 1000 Adet

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
1. KİMYA VE MADDE	1
1.1. KİMYA	1
1.2. TEMEL KAVRAMLAR	1
1.2.1. Madde	1
1.2.2. Enerji	2
1.2.3. Kütle	2
1.2.4. Sıcaklık	2
1.2.5. Kütle	2
1.2.6. Madde	2
1.2.7. Sıcaklık	2
1.2.8. Kütle	2
1.2.9. Enerji	2
1.2.10. Kütle	2

## ÖNSÖZ

Kimyanın temel kavramlarını, tanımlarını ve uygulamalarını kapsayan, bu konudaki müfredata uygun bir şekilde hazırlanan Temel Kimya Kitabı, öğrencilerimizin ve ilgilenenlerin istifadelerine sunulmuştur. Kitabın hazırlanmasında, özellikle Mühendislik bölümlerinde birinci sınıf öğrencilerinin not tutma sıkıntılarını gidermek ve kitap ihtiyaçlarını karşılamak amaçlanmıştır.

Konular, çeşitli mühendislik dalları göz önüne alınarak ve fazla detaya girilmeden öz bir şekilde açıklanmıştır. Ayrıca, şekil, tablo ve çözülmüş problemler ile konular iyice açıklığa kavuşturulmuştur. Ancak, bütün dikkat ve gayretlere rağmen bazı eksikliklerin ve gözden kaçan hataların bulunabileceğini kabul ediyor, bu konuda yapılacak her türlü tenkitten memnuniyet duyulacağını belirtmek istiyoruz.

Kitabın hazırlanması sırasında yapılan düzeltmelerde ve bilhassa şekillerin çizimi sırasında büyük emeği geçmiş olan Kimya Mühendisi Füsün Boysan'a sonsuz teşekkürü bir borç biliriz. Bu kitabın yayınlanmasına imkân sağlayan Fakülte yönetimine ve baskı işlerini titizlikle yürüten İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Matbaası elemanlarına teşekkür ederiz.

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ . . . . .	III
İÇİNDEKİLER . . . . .	V
<b>1. KİMYA VE MADDE</b>	
<b>1.1. GİRİŞ . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>1.2. TEMEL KAVRAMLAR . . . . .</b>	<b>1</b>
1.2.1. Madde . . . . .	1
1.2.2. Element . . . . .	2
1.2.3. Bileşik . . . . .	3
1.2.4. Karışım . . . . .	3
1.2.5. Atom . . . . .	3
1.2.6. Molekül . . . . .	3
1.2.7. Allotropi . . . . .	4
1.2.8. Mol Kavramı . . . . .	4
1.2.9. Avogadro Hipotezi . . . . .	4
1.2.10. Kimyasal Denklem . . . . .	5
1.2.11. Ölçü Birimleri . . . . .	5
<b>1.3. KİMYASAL BİRLEŞME KANUNLARI . . . . .</b>	<b>6</b>
1.3.1. Maddenin Korunumu Kanunu . . . . .	6
1.3.2. Sabit Oranlar Kanunu . . . . .	6
1.3.3. Katlı Oranlar Kanunu . . . . .	7
1.3.4. Sabit Hacim Oranları Kanunu . . . . .	8
<b>1.4. STOKİOMETRİ . . . . .</b>	<b>8</b>
<b>2. ELEMENTLERİN PERİYODİK ÖZELLİKLERİ</b>	
<b>2.1. IŞIĞIN YAPISI . . . . .</b>	<b>11</b>
2.1.1. Planck Kuantum Teorisi . . . . .	11
2.1.2. Fotoelektrik Olay ve Foton . . . . .	12
2.1.3. Louis De Broglie Teorisi . . . . .	13
<b>2.2. ATOM VE YAPISI . . . . .</b>	<b>14</b>
2.2.1. Atom Kavramının Gelişmesi . . . . .	14
2.2.2. Atomu Oluşturan Tanecikler . . . . .	14
2.2.3. Atomun Elektron Yapısı . . . . .	16
2.2.4. Kuantum Sayıları . . . . .	20

2.3. PERİYODİK SİSTEM	23
2.3.1. I A Grubu Elementleri	26
2.3.2. II A Grubu Elementleri	26
2.3.3. III A Grubu Elementleri	27
2.3.4. IV A Grubu Elementleri	28
2.3.5. V A Grubu Elementleri	29
2.3.6. VI A Grubu Elementleri	29
2.3.7. VII A Grubu Elementleri	30
2.3.8. Geçiş Elementleri	31
2.3.9. İç Geçiş Elementleri	31
2.3.10. Soy Gazlar	31
2.3.11. Periyodik Özellikler	32
2.4. KİMYASAL BAĞLAR	37
2.4.1. İyonik Bağlar	40
2.4.2. Kovalent Bağlar	44
2.4.3. Bağların Kutupluluğu (Polarite)	49
2.4.4. Valens ve Valensin Doyurulması	52
2.4.5. Metalik Bağ	54
3. GAZLAR VE GAZ KANUNLARI	
3.1. GAZLARIN YAPISI	56
3.2. GAZLARIN KİNETİK TEORİSİ	57
3.3. GAZ KANUNLARI	58
3.3.1. Boyle Kanunu	58
3.3.2. Charles ve Gay Lussac Kanunları	60
3.3.3. Birleşik Gaz Kanunu	64
3.3.4. İdeal Gaz Denklemi	65
3.3.5. Dalton Kısmi Basınçlar Kanunu	67
3.3.6. Graham Difüzyon Kanunu	69
3.3.7. Gerçek Gazlar ve Van der Waals Denklemi	70
4. SIVILAR	
4.1. SIVILARIN ÖZELLİKLERİ	74
4.2. BUHARLAŞMA	75
4.3. DONMA (ERİME)	76
4.4. YÜZEY GERİLİM	77
4.4.1. Yüze Gerilimin Ölçülmesi	77

4.5. VİSKOZİTE . . . . .	79
4.6. KARIŞIMLAR . . . . .	81
4.7. ÇÖZELTİLERDE DERİŞİM . . . . .	83
4.7.1. Yüzde Derişim . . . . .	83
4.7.2. Mol Kesri . . . . .	85
4.7.3. Formalite . . . . .	86
4.7.4. Molarite . . . . .	86
4.7.5. Molalite . . . . .	87
4.7.6. Normalite . . . . .	87
4.8. İDEAL ÇÖZELTİLER . . . . .	89
4.8.1. Buhar Basıncı Düşmesi . . . . .	89
4.8.2. İdeal Çözeltilerde Kaynama ve Donma Noktaları . . . . .	91
5. KATILAR	
5.1. KATILARIN ÖZELLİKLERİ . . . . .	94
5.1.1. Katıların Erime—Donma Noktaları . . . . .	95
5.1.2. Katıların Buhar Basınçları . . . . .	95
5.2. KATI TIPLERİ . . . . .	95
5.2.1. İyonik Katılar . . . . .	95
5.2.2. Moleküler Katılar . . . . .	96
5.2.3. Kovalent Katılar . . . . .	96
5.2.4. Metalik Katılar . . . . .	98
5.3. KRİSTAL (BİLLUR) HAL . . . . .	99
5.3.1. Birim Hücredeki Tanecik Sayısı . . . . .	100
5.3.2. X—Işınları . . . . .	101
5.3.3. X—Işınları Kırınımı . . . . .	102
6. KİMYASAL KİNETİK	
6.1. REAKSİYON HIZI . . . . .	104
6.2. REAKSİYON HIZINA TESİR EDEN ETKENLER . . . . .	105
6.2.1. Reaksiyona Giren Maddelerin Tabiatı . . . . .	105
6.2.2. Reaksiyona Giren Maddelerin Derişimi . . . . .	106
6.2.3. Sıcaklık . . . . .	107
6.2.4. Katalizör . . . . .	107
6.3. REAKSİYON MERTEBELERİ . . . . .	108
6.4. REAKSİYON HIZ SABİTLERİ . . . . .	109
6.5. YARILANMA SÜRESİ . . . . .	112

6.6. REAKSİYON HIZI TEORİLERİ	113
6.6.1. Çarpışma Teorisi	113
6.6.2. Mutlak Hız Teorisi	114
6.7. REAKSİYON MEKANİZMASI	117
7. KİMYASAL DENGE	
7.1. REAKSİYON YÖNÜ VE DENGE	118
7.2. DENGE SABİTLERİ	119
7.3. HETEROJEN DENGE	123
7.4. Dengeye Tesir Eden Etkenler	125
7.4.1. Derişimin Değişimi	125
7.4.2. Hacmin Değişimi	126
7.4.3. Sıcaklığın Değişimi	129
7.4.4. Katalizör	129
8. SULU ÇÖZELTİLERDE DENGE	
8.1. GİRİş	131
8.2. ASİDLER VE BAZLAR	131
8.2.1. Asid ve Bazların Kuvveti	133
8.2.2. Asid ve Bazların Değerliği	135
8.2.3. Suyun İyonlaşması	135
8.2.4. pH Kavramı	136
8.2.5. Çözünürlük ve Çözünürlük Çarpımı	137
9. KİMYASAL TERMODİNAMİK	
9.1. TERMODİNAMİĞİN TEMEL KAVRAMLARI	140
9.2. TERMODİNAMİĞİN BİRİNCİ KANUNU	141
9.3. BİR SİSTEMİN İşİ	144
9.4. ENTALPİ	145
9.5. TERMOKİMYA	146
9.5.1. Entalpi ve İç Enerji Arasındaki İlişki	148
9.5.2. Hess Kanunu	149
9.5.3. Molar Isılar	150
9.6. TERMODİNAMİĞİN İKİNCİ KANUNU	151
9.7. TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ KANUNU	153

## 1.1.3. Giriş

Kimya maddelerin özelliklerini, kullanılışlarını, değişmelerini ve bu değişmeler sırasında ortaya çıkan enerji sorunlarını inceleyen bir ilimdir. Bu gün kimya çeşitli dallara ayrılmış durumdadır. Örneğin, İnorganik Kimya, Organik Kimya, Analitik Kimya gibi. Kimya ile doğrudan veya dolaylı olarak ilgisi olmayan bir bilim dalı düşünmek mümkün değildir. Bilhassa mühendislik alanında, kendilerinden daima yararlanan veya tekniğin konusu olan malzemeler birer kimya ürünüdür. Yani kimyanın esas konusunu "madde" teşkil etmektedir.

## 1.2. TEMEL KAVRAMLAR

1.2.1. Madde

Kütlesi olan ve bir yer işgal eden her şey madde olarak tanımlanır. Demir, tahta, su, hava v.s. gibi. Maddeler element, bileşik ve karışım şeklinde olabilirler. Maddenin, fiziksel şartlara bağlı olarak, gaz, sıvı ve katı halde bulunduğu bilinmektedir. Ayrıca, kimyada belirli madde kavramı vardır. Değişik halde kimyasal özellikleri daima aynı olan bir maddeye "belirli madde" adı verilir.

Örneğin, saf su belirli bir maddedir. Her ne kadar fiziksel şartların değişmesiyle saf su gaz, sıvı ve katı hale sokulabilirse de, her üç halde de suyun yapısında bir değişme

1.2.2. Kimya

Kimya maddelerin özelliklerini, kullanılışlarını, değişmelerini ve bu değişmeler sırasında ortaya çıkan enerji sorunlarını inceleyen bir ilimdir. Bu gün kimya çeşitli dallara ayrılmış durumdadır. Örneğin, İnorganik Kimya, Organik Kimya, Analitik Kimya gibi. Kimya ile doğrudan veya dolaylı olarak ilgisi olmayan bir bilim dalı düşünmek mümkün değildir. Bilhassa mühendislik alanında, kendilerinden daima yararlanan veya tekniğin konusu olan malzemeler birer kimya ürünüdür. Yani kimyanın esas konusunu "madde" teşkil etmektedir.

1.1. GİRİŞ

Kimya maddelerin özelliklerini, kullanılışlarını, değişmelerini ve bu değişmeler sırasında ortaya çıkan enerji sorunlarını inceleyen bir ilimdir. Bu gün kimya çeşitli dallara ayrılmış durumdadır. Örneğin, İnorganik Kimya, Organik Kimya, Analitik Kimya gibi. Kimya ile doğrudan veya dolaylı olarak ilgisi olmayan bir bilim dalı düşünmek mümkün değildir. Bilhassa mühendislik alanında, kendilerinden daima yararlanan veya tekniğin konusu olan malzemeler birer kimya ürünüdür. Yani kimyanın esas konusunu "madde" teşkil etmektedir.

1.2. TEMEL KAVRAMLAR

1.2.1. Madde

Kütlesi olan ve bir yer işgal eden her şey madde olarak tanımlanır. Demir, tahta, su, hava v.s. gibi. Maddeler element, bileşik ve karışım şeklinde olabilirler. Maddenin, fiziksel şartlara bağlı olarak, gaz, sıvı ve katı halde bulunduğu bilinmektedir. Ayrıca, kimyada belirli madde kavramı vardır. Değişik halde kimyasal özellikleri daima aynı olan bir maddeye "belirli madde" adı verilir.

Örneğin, saf su belirli bir maddedir. Her ne kadar fiziksel şartların değişmesiyle saf su gaz, sıvı ve katı hale sokulabilirse de, her üç halde de suyun yapısında bir değişme

1.2.2. Kimya

Kimya maddelerin özelliklerini, kullanılışlarını, değişmelerini ve bu değişmeler sırasında ortaya çıkan enerji sorunlarını inceleyen bir ilimdir. Bu gün kimya çeşitli dallara ayrılmış durumdadır. Örneğin, İnorganik Kimya, Organik Kimya, Analitik Kimya gibi. Kimya ile doğrudan veya dolaylı olarak ilgisi olmayan bir bilim dalı düşünmek mümkün değildir. Bilhassa mühendislik alanında, kendilerinden daima yararlanan veya tekniğin konusu olan malzemeler birer kimya ürünüdür. Yani kimyanın esas konusunu "madde" teşkil etmektedir.

1.1. GİRİŞ

Kimya maddelerin özelliklerini, kullanılışlarını, değişmelerini ve bu değişmeler sırasında ortaya çıkan enerji sorunlarını inceleyen bir ilimdir. Bu gün kimya çeşitli dallara ayrılmış durumdadır. Örneğin, İnorganik Kimya, Organik Kimya, Analitik Kimya gibi. Kimya ile doğrudan veya dolaylı olarak ilgisi olmayan bir bilim dalı düşünmek mümkün değildir. Bilhassa mühendislik alanında, kendilerinden daima yararlanan veya tekniğin konusu olan malzemeler birer kimya ürünüdür. Yani kimyanın esas konusunu "madde" teşkil etmektedir.

1.2. TEMEL KAVRAMLAR

1.2.1. Madde

Kütlesi olan ve bir yer işgal eden her şey madde olarak tanımlanır. Demir, tahta, su, hava v.s. gibi. Maddeler element, bileşik ve karışım şeklinde olabilirler. Maddenin, fiziksel şartlara bağlı olarak, gaz, sıvı ve katı halde bulunduğu bilinmektedir. Ayrıca, kimyada belirli madde kavramı vardır. Değişik halde kimyasal özellikleri daima aynı olan bir maddeye "belirli madde" adı verilir.

Örneğin, saf su belirli bir maddedir. Her ne kadar fiziksel şartların değişmesiyle saf su gaz, sıvı ve katı hale sokulabilirse de, her üç halde de suyun yapısında bir değişme





olmamaktadır. Yani, saf su hangi halde olursa olsun kimyaca formülü  $H_2O$  halinde değişmeden kalmaktadır.

### 1.2.2. Element

Önceleri aynı cins atomlardan oluşan ve kendisinden başka bileşene ayrılmayan saf madde element diye tarif edilmiştir. Bu gün için maddenin yapısına dayanan bilimsel bir tarif şöyle yapılabilir.

Element; çekirdek yükleri (atom numaraları) aynı olan, bir cins atomdan oluşmuş saf maddedir.

Elementleri, genel olarak metal, ametal ve yarı metal olarak üç kısma ayırmak mümkün olmaktadır. Metal ve ametallerin genel özellikleri mukayeseli olarak Tablo-1'de verilmektedir.

Tablo - 1

	Kimyasal Özellikler	Fiziksel Özellikler	Örnek
Metal	<ol style="list-style-type: none"><li>1- Elektron verirler</li><li>2- Pozitif elektrik yüklü iyon haline geçerler</li><li>3- Asitlerin hidrojeni ile yer değiştirebilirler</li><li>4- Ametaller ile birleşirler</li><li>5- Oksitleri bazıları oluştururlar</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1- Genellikle yoğunluklara yüksektir</li><li>2- N.Ş.A katı haldedirler</li><li>3- Isı ve elektriği iyi iletirler</li><li>4- Tel ve levha haline girebilirler</li><li>5- Parlaktırlar</li></ol>	<p>Fe</p> <p>Al</p> <p>Cu</p> <p>Au</p> <p>Cr</p>
Ametal	<ol style="list-style-type: none"><li>1- Genellikle elektron alırlar</li><li>2- Negatif yüklü iyon haline geçebilirler</li><li>3- Asitlerin hidrojeni ile yer değiştiremezler</li><li>4- Metaller ile birleşirler</li><li>6- Oksitleri asitleri oluştururlar</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1- Genellikle yoğunlukları düşüktür</li><li>2- N.Ş.A katı ve gaz haldedirler</li><li>3- Isı ve elektriği iyi iletmezler</li><li>4- Tel ve levha haline getirilemezler</li><li>5- Parlak değildirler</li></ol>	<p>C</p> <p>N<sub>2</sub></p> <p>S</p> <p>P</p> <p>Se</p>

### 1.2.3. Bileşik

Elementlerin bir takım kimyasal birleşme kanunlarına uyarak ve kendilerinden tamamen farklı özellikte oluşturdukları maddelere bileşik adı verilmektedir.

Örnek:



NaCl bileşiği Na ve Cl<sub>2</sub> elementlerinden tamamen farklı özelliklere sahiptir.

### 1.2.4. Karışım

İki veya daha fazla element veya bileşiğin hiç bir kimyasal reaksiyon meydana getirmeden, yani kendi özelliklerini kaybetmeden, birbiri içerisinde dağılmaları sonucu oluşan kütleyle karışım denir.

Karışımlar homojen ve heterojen olabilirler. Şekerli-su veya tuzlu-su gibi karışımlar homojendirler. Buna karşılık, çamurlu-su veya yağ-su gibi karışımlar ise heterojendirler.

### 1.2.5. Atom

Bir elementin tüm özelliklerini taşıyan en küçük birimine atom denilmektedir.

Örnek:

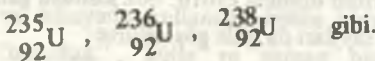
Fe elementi atomlarının tüm özellikleri aynıdır. Fakat S elementinin atomlarından farklı özelliktedirler.

Bir elementin atomlarının atom numaraları, proton veya elektron sayılarına eşittir. Gene bir element atomunun çekirdeğinde bulunan proton ve nötron sayılarının toplamına "kütle numarası" adı verilir.

Bir element atomunun çekirdeğindeki proton sayıları daima aynı olduğu halde, nötron sayıları değişebilmektedir. Böylece aynı bir elementin farklı kütle numarasına sahip atomları ortaya çıkar. Böyle atomlara, söz konusu elementin "izotop atomları" denir.

Örnek:

Uranyum elementi için,



### 1.2.6. Molekül

Maddenin kendine özgü özelliklerini taşıyan ve birden fazla aynı veya farklı cins atomlardan oluşan birimine "molekül" denir.

Örnek :



### 1.2.7. Allotropi

Bir elementin kimyasal özellikleri aynı fakat fiziksel özellikleri farklı olması haline "allotropi" denir.  $O_2$  ve  $O_3$  oksijen elementinin allotropudurlar. Gene, grafit ve elmas karbon elementinin birer allotropudurlar.

### 1.2.8. Mol Kavramı

Avogadro sayısı ( $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ ) kadar gerçek atom içeren elementin miktarına "1 atom-gram" denir. Yahut, her hangi bir bileşik veya gazın Avogadro sayısı kadar molekülünü içeren miktarına "1 molekül-gram" denir.

Genel olarak atom-gram veya molekül-gram ifadeleri yerine kısaca "mol" terimi kullanılır. Herhangi bir maddenin mol sayısı şöyle bulunmaktadır.

$$\text{Mol sayısı (n)} = \frac{\text{Ağırlık}}{\text{Molekül Ağırlığı}}$$

Aynı şekilde,

$$\text{Mol sayısı (n)} = \frac{\text{Ağırlık}}{\text{Atom Ağırlığı}}$$

yazılabilir.

Bağımsız moleküllerden oluşmamış bileşikler için molekül ağırlığı terimi yerine "formül ağırlığı" ifadesinin kullanılması daha uygundur. Ancak, pratikte daha çok formül ağırlığı yerine molekül ağırlığı kavramı kullanılmaktadır. Buna paralel olarak da "1 formül-gram" yerine "1 molekül-gram" terimi ve dolayısıyla "mol" ifadesi kullanılmaktadır. Buna göre,

$$\text{Mol sayısı (n)} = \frac{\text{Ağırlık}}{\text{Formül Ağırlığı}}$$

olmaktadır.

### 1.2.9. Avogadro Hipotezi

Aynı sıcaklık ve basınç şartlarında bütün gazların eşit hacimlerinde eşit sayıda molekül vardır. Buna göre, aynı şartlarda eşit hacim işgal eden çeşitli gazların ağırlıklarının oranı, molekül ağırlıklarının oranına eşittir. Söz konusu gazların ağırlıklarını  $G$ , molekül ağırlıklarını  $MA$  ve mol sayılarını da  $n$  ile gösterilirse;

$$n_1 = n_2$$
$$n_1 = \frac{G_1}{MA_1}, \quad n_2 = \frac{G_2}{MA_2}$$

olduğundan,

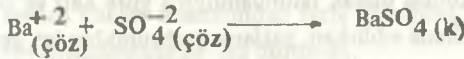
$$\frac{G_1}{MA_1} = \frac{G_2}{MA_2} \quad \text{veya} \quad \frac{G_1}{G_2} = \frac{MA_1}{MA_2}$$

yazılabilir.

Bu duruma göre, Avogadro hipotenizden şu sonuca varılır. "Bütün gazların normal şartlar altında ( 0 ° C ve 1 atm) birer mollerinin işgal ettikleri hacimler birbirine eşit olup 22.4 litredir".

### 1.2.10. Kimyasal Denklem

Bir kimyasal reaksiyonda, bir düzen içinde bulunan atomlar sistemi bir halden diğer hale dönüşmektedir.

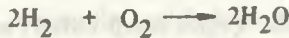


Böyle bir reaksiyonda, ilk hal baryum ve sülfat iyonlarının sulu çözeltisidir. Reaksiyon ürünleri, yani ikinci hal ise, gene aynı atomlardan meydana gelmiş fakat farklı bir düzenlemedir.  $\text{Ba}^{+2}$  ve  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonları birleşerek bir katı madde meydana getirirler ve çöke rek çözeltiden ayrılırlar.

Kimyasal denklem, bu tür kimyasal olayları hem kalitatif (nitel) hem de kantitatif (nicel) olarak kısa bir şekilde ifade etmeye yaramaktadır. Denklemden anlaşılacağı üzere, reaksiyona girmeyen veya meydana gelmeyen kimyasal birimleri denklemden göstermeye gerek yoktur. Örneğin,  $\text{Ba}^{+2}$  iyonları  $\text{BaCl}_2$  'den gene  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonları da  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  den gelmiş olabilirler. Fakat bunlar denkleme bu şekilleri ile alınmamışlardır.

Reaksiyona giren ve meydana gelen madde miktarı, kimyasal birimlerin önüne yazılacak kat sayılarla belirtilir.

Örnek,



Reaksiyonda görüldüğü gibi 2 molekül – gram hidrojen 1 molekül – gram oksijen ile birleşerek 2 molekül – gram su oluşturmaktadır.

### 1.2.11. Ölçü Birimleri

Fizik ve kimyada kullanılan bütün birimler üç esas birimden türetilmiştir. Bunlar sırası ile, "uzunluk", "kütle" ve "zaman" birimleridir.

Ençok kullanılan uzunluk birimleri,

$$1 \text{ mikrometre (mikron} = \mu \text{ m)} = 10^{-6} \text{ m}$$

Ayrıca, özellikle atomik mesafeler ile ışık dalga boylarının ölçülerinde kullanılan,

$$1 \text{ Angstrom (A}^{\circ}) = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$$

eşitlikleriyle verilmektedir.

En çok kullanılan kütle birimi olan gram, + 4 °C de 1 cm<sup>3</sup> hacim işgal eden saf su miktarının kütlesi olarak tanımlanmaktadır.

Genellikle hacim birimi olarak litre kullanılır. Bir litre, 1 kg suyun + 4 °C deki hacmidir. Çoğu hesaplamalarda litrenin 1/1000'i olan mililitre kullanılmaktadır.

1 litre (l) = 1000 mililitre (ml) = 1000,027 cm<sup>3</sup> dolayısıyla, 1 ml yerine göre 1 cm<sup>3</sup> olarak alınmaktadır.

Yoğunluk birim hacminin kütlesi olarak tanımlandığına göre katı ve sıvıların yoğunlukları g/cm<sup>3</sup> ve g/ml olarak ifade edilirken, gazların yoğunlukları ise, genellikle g/l ile belirtilmektedir.

### 1.3. KİMYASAL BİRLEŞME KANUNLARI

#### 1.3.1. Maddenin Korunumu Kanunu

Bir kimyasal reaksiyonda olaya giren maddelerin ağırlıkları toplamı, ürünlerin ağırlıkları toplamına eşittir (A. L. Lavoisier Kanunu). Bu kanun şu şekilde açıklanabilir. Kimyasal bir reaksiyona giren maddelerin toplam ağırlıklarında hiçbir artma veya eksilme olmaz. Örneğin, 74 gram sönmüş kireç, Ca(OH)<sub>2</sub>, üzerinden 44 gram karbondioksit, CO<sub>2</sub>, gazı geçirilirse 100 gram kireç taşı, CaCO<sub>3</sub>, ile 18 gram su, H<sub>2</sub>O oluşur.



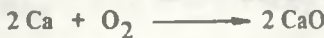
Dolayısıyla, reaksiyona giren maddelerin ağırlıkları toplamı (74 + 44 = 118), ürünlerin ağırlıkları toplamına (100 + 18 = 118) eşittir.

Bu kanun enerjiye de tatbik edilebilir. Çeşitli enerji türleri (ısı, ışık, elektrik v.b.) bir birine dönüşebilmektedirler. Ancak herhangi bir enerji kaybı olmamaktadır. Einstein'ın ileri sürdüğü E = mc<sup>2</sup> ifadesine bağlı olarak kütleler ile enerjiler birbirlerine dönüşebildiklerinden, kütlelerin ve enerjinin korunumu kanunları birleştirilmişlerdir.

#### 1.3.2. Sabit Oranlar Kanunu

Belirli bir bileşiği meydana getirmek için, reaksiyona giren elementlerin ağırlıkları arasında daima değişmeyen, sabit bir oran vardır. (J.L. Proust Kanunu)

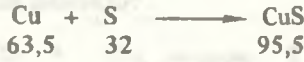
Örnek:



Bu denkleme göre, daima 40 g kalsiyum ile 16 gram oksijen reaksiyona girecektir. Sonuç olarak, bu iki element daima  $40/16 = 2,5$  oranında birleşeceklerdir.

Problem (1-1): 300 g bakır tozu 128 g kükürt tozu karıştırılıp havasız bir yerde ısıtılırsa, kaç gram Cu, ne kadar S birleşir ve ne kadar CuS meydana getirecektir.

Çözüm:



$$300 \text{ g Cu ile birleşecek S miktarı : } \frac{32}{63,5} \cdot 300 = 151,18 \text{ g}$$

Bu değer verilen kükürt miktarından fazla olduğuna göre, bakırın tamamının reaksiyona giremeyeceği anlaşılmaktadır. Bu durumda,

$$128 \text{ g S ile birleşecek Cu miktarı : } \frac{63,5}{32} \cdot 128 = 254 \text{ g}$$

olacağından

$$\text{Artan Cu miktarı} \dots\dots\dots : 300 - 254 = 46 \text{ gr.}$$

$$\text{Oluşan CuS miktarı} \dots\dots\dots : \frac{95,5}{32} \cdot 128 = 382 \text{ g}$$

### 1.3.3. Katlı Oranlar Kanunu

İki element birden fazla bileşik vermek üzere birleşebiliyorsa, bu elementlerden birinin sabit bir miktarıyla birleşen diğer elementin miktarları arasında basit ve tam sayılarla ifade edilen bir oran vardır ( J. Dalton Kanunu).

Örnek:

Bakırın oksijen ile yaptığı bileşiklerden bakır - 1 oksitte,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 2.63,5 g bakır 16 g oksijen ile birleşmektedir. Bakır - 2 oksitte, CuO, ise 63,5 g bakır 16 g Oksijen ile birleşmiştir. Buna göre, birleşme oranları şu şekildedir:

$$\text{Cu}_2\text{O için birleşme oranı : } \frac{\text{Cu}}{\text{O}} = \frac{2.63,5}{16}$$

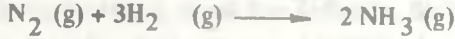
$$\text{Cu O için birleşme oranı : } \frac{\text{Cu}}{\text{O}} = \frac{63,5}{16}$$

Yazılan oranlara göre, oksijen elementinin sabit miktarıyla ( 16 gram ) birleşen bakır miktarı katlı olarak değişmektedir.

### 1.3.4. Sabit Hacim Oranları Kanunu

İki gaz, kimyasal bir bileşik meydana getirmek üzere ( aynı sıcaklık ve basınç şartlarında) birleşirken, bu gazların hacimleri arasında belirli bir oran vardır. Oluşan bileşik de gaz ise, bunun hacmi ile reaksiyona girenlerin hacimleri arasında da gene basit bir oran vardır.

Örnek:



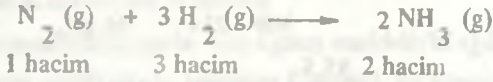
Burada reaksiyona giren gazların hacimlerinin oranı:

$$\text{Azot / Hidrojen} = 1/3$$

olmaktadır.

**Problem (1-2) :** 40 litre azot gazı ile 60 litre hidrojen gazı reaksiyona sokularak amonyak elde edilmektedir. İşlem sonunda reaksiyona girmeyen gaz kalır mı? Kalırsa, hangi gazdan kaç litre kalacaktır?

Çözüm:



Reaksiyona göre, hidrojen gazı hacimce 1/3 oranında azot gazı ile birleşmektedir.

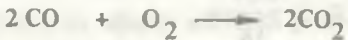
$$\text{Reaksiyona giren } \text{N}_2 \text{ hacmi: } 60 \cdot \frac{1}{3} = 20 \text{ litre}$$

$$\text{Geriye kalan } \text{N}_2 \text{ hacmi: } 40 - 20 = 20 \text{ litre}$$

### 1.4. STOKİOMETRİ

Kimyasal reaksiyonlara giren veya reaksiyonlar sonucu meydana gelen maddelerin miktarları ve bu sırada alınan veya açığa çıkan ısı enerjisi miktarları ile ilgili hesaplamalar genellikle tüm mühendislik dallarında önem arz etmektedir. Buna göre, kısaca, kimyasal ve fiziksel değişimlerdeki kütle ve enerji hesaplamalarına "stokiometri" adı verilmektedir.

Basit bir kimyasal denklem olarak,

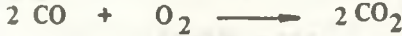


reaksiyonu ele alınacak olursa, n herhangi bir sayı olmak üzere, 2 n molekül karbonmonoksitin n molekülü oksijen ile birleşerek 2 n molekül karbondioksit meydana getirdikleri anlaşılmaktadır. Burada,  $n = 6.02 \cdot 10^{23}$  alınacak olursa, denklem 2 mol CO'in 1 mol O<sub>2</sub> ile birleşerek 2 mol CO<sub>2</sub> meydana getirdiğini ifade eder.

Bir mol madde içinde belli sayıda molekül bulunduğuna göre, bağıl mol sayıları için söylenebilen her şey atomların veya moleküllerin bağıl sayıları hakkında da söylenebilmektedir.

Örnek:

12 gram karbonmonoksidin oksijen ile yanması sonucunda ne kadar karbondioksit meydana gelecektir?



Bu denklemde, 2 mol karbonmonoksit 2 mol karbondioksit verildiğine göre,

$$\text{Kullanılan CO molü} = \text{oluşan CO}_2 \text{ molü}$$

şeklinde stokiometrik ifade yazılabilir.

$$\text{CO molü} = \frac{\text{CO'nun ağırlığı}}{\text{Molekül ağırlığı}} = \frac{12}{28} = 0,429$$

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 \text{ nin ağırlığı} &= \text{CO}_2 \text{ molü} \cdot \text{CO}_2 \text{ 'nin mol ağırlığı} \\ &= 0,429 \cdot 44 \\ &= 18,9 \text{ gram} \end{aligned}$$

Bu ve benzeri problemler orantı kullanılarak da çözülebilir. Ancak, stokiometrik yolla çözümde atomların veya moleküllerin korunumu ilkesinden doğrudan çıkarılan bilgiler kullanılmaktadır.

Problem (1-3): Bakır - 1 Oksit,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ve Bakır - 2 Oksit,  $\text{CuO}$ , karışımından alınan 1,50 gramlık bir örnek kantitatif olarak metalik bakıra indirgenmektedir. Reaksiyon sonunda 1,27 gram ağırlığında bakır,  $\text{Cu}$ , ele geçtiğine göre, karışımdaki  $\text{Cu}_2\text{O}$  'in yüzde miktarını hesaplayınız ( $\text{Cu} = 63,5$ ,  $\text{O} = 16$ )

Çözüm:

Burada bakır atomlarının korunduğunu göz önüne almak gerekmektedir. Buna göre, stokiometrik bağıntı şu şekilde yazılabilir.

$$\text{Oksitlerdeki toplam Cu molü} = \text{Metalik Cu molü}$$

$$2 \cdot \text{Cu}_2\text{O} \text{ molü} + \text{CuO} \text{ molü} = \text{Metalik Cu molü}$$

$$\text{Cu}_2\text{O} \text{ 'in ağırlığı} = X \text{ gram}$$

$$\text{CuO} \text{ 'in ağırlığı} = 1,50 - X \text{ gram}$$

olacağından,



$$2 \cdot \frac{X}{143} + \frac{1,50 - X}{79,5} = \frac{1,27}{63,5}$$

X=0.836 gram

$$\text{Cu}_2\text{O yüzdesi} = \frac{0,836}{1,50} \cdot 100 = \%55,73$$

## ELEMENTLERİN PERİYODİK ÖZELLİKLERİ

### 2.1. IŞIĞIN YAPISI

Işığın yapısı hakkında eskiden beri birbirinden farklı iki teori ileri sürülmüştür. Bunlardan biri, ışığın tanecikli diğeri ise, dalga niteliğinde olduğu düşüncesi- dir. Zaman zaman bunlardan biri ya da diğeri önem kazanmıştır. Newton'a göre ışık, ışıklı cisimler tarafından fırlatılan gayet küçük ışık parçacıklarından oluşmaktadır. Maxwell elektromagnetik teorisinde ışık, dalga ile yayılan bir elektromagnetik sar- sıntı olarak düşünülmüştür. Bura göre, girişim, kırınım, polarizasyon, yayılma hızı v.b. özellikleri kolaylıkla açıklanmıştır. Fakat daha sonraları ışığın absorpsiyonu, emisyo- nu ve fotoelektrik olay gibi bazı özellikler dalga teorisi ile açıklanamadığından, 1850 den beri terkedilmiş gözüken Newton görüşü tekrar ele alınarak incelenmiştir.

#### 2.1.1. Planck Kuantum Teorisi

Bu teoriye göre, enerji alış-verişi sürekli bir biçimde olmayıp "kuantum enerji" denilen bir mikdarın tam katları ile olmaktadır. Eğer, E bir enerji kuantumu ise, enerji alış-verişi 0, E, 2E, 3E,....., nE değerlerinden olabilir. Öte yandan, bir kuantum enerji sabit bir mikdar olmayıp frekansa bağlıdır.

$$E = h\nu$$

Burada,

$$h : \text{Planck sabiti} = 6,63 \cdot 10^{-27} \text{ erg.sn}$$

$\nu$  : Frekans

E : Işık kuvantum enerjisi veya kısaca "foton" dur.

### 2.1.2. Fotoelektrik Olayı ve Foton

Belli frekanslı bir radyasyonun temiz bir metal üzerine gönderilmesi halinde, metalden elektron kopmasına "fotoelektrik olay" denir. Elde edilen elektronlara da "foto elektron" adı verilmektedir. Saniyenin on milyonda biri gibi çok kısa bir sürede olan bu olay, ışığın elektromagnetik teorisiyle açıklanamaz. Çünkü,  $0,56 \text{ erg/cm}^2$  enerji göndermek suretiyle, elektronun bir metal yüzeyinden koparılabilmesi için gerekli enerji, ancak, 200 000 saat ışık göndermekle sağlanabilir. Halbuki olay bir anda olmaktadır.

Planck tarafından ortaya atılan kuvantum teorisinden kısa bir süre sonra, Einstein, fotoelektrik olayı, ışığın tanecikli teorisiyle şu şekilde açıklamıştır.

Işık, ışık kuvantumları yani fotonlar ile yayılmaktadır. Her foton ayrı bir varlığa sahip ışık parçacığıdır. Frekansı  $\nu$  olan bir radyasyonun tüm enerjisi  $h \cdot \nu$  fotonlarından ibarettir. Bunlar ışık hızıyla yayılmaktadırlar.  $h \nu$  enerjili bir foton bir atomdaki elektrona rastladığından, tüm enerjisini bu elektronu atomdan koparmaya ve onu fırlatmaya harcayacaktır. Gelen fotonun enerjisi  $h \nu$ , fırlatılan fotoelektrik elektronun enerjisi de  $\frac{1}{2} m v^2$  ise,

$$h\nu = W + \frac{1}{2} m v^2$$

olmaktadır. Burada,

m : elektronun kütlesi,

v : elektronun hızı,

W : Elektronun metalden koparılması için harcanan enerji olup, "çıkış işi" adını alır ve her metal için sabittir.

Eğer,  $h \nu = W$  ise foto elektronların hızı sıfırdır. Dolayısıyla fotonun elektron koparılması için gerekli minimum enerji  $W = h \nu_0$  olduğundan,

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m v^2$$

veya,

$$\frac{1}{2} m v^2 = h(\nu - \nu_0)$$

yazılabilir. Burada, metalin cinsine bağlı olan  $\nu_0$  "eşik frekansı" adını almaktadır.

### 2.1.3. Louis de Broglie Teorisi

Louis de Broglie, ışığın hem dalga hemde tanecikli niteliğine dair ileri sürelen iki teoriyi ahenkli bir şekilde birleştirerek aradaki çelişkiyi ortadan kaldırmıştır. Ona göre, yayılan bir dalgaya gayet küçük boyutlu ve dalganın hareketine sıkı sıkıya bağlı tanecikler eşlik eder. Aynı şekilde her harekette bulunan maddi taneciğin (elektron, proton, nötron, foton) faz dalgası denilen bir çeşit dalga hareketi vardır. Hareket eden taneciğin enerjisi ( E ) ile faz dalgasının frekansı (  $\nu$  ) arasında,

$$E = h \nu$$

bağıntısı vardır.

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

olduğundan,

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

yazılabilir. Burada,

$\lambda$  : kütlesi m ve hızı c olan taneciğe eşlik eden dalganın boyu.

**Problem ( 2 - 1 ) :** Potasyumun çıkış işi 2.24 eV'dir. 2537  $\text{\AA}$  dalga boyulu bir ışıkla oluşturulan foto elektronların kinetik enerjisini ve hızını hesaplayınız.

**Çözüm:**

Gelen fotonun enerjisi:

$$E = h \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-27} \text{ erg.sn} \cdot \frac{3 \cdot 10^{10} \text{ cm/sn}}{2537 \cdot 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$E = 7,84 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

1eV =  $1,6 \cdot 10^{-12}$  erg olduğundan,

$$E = \frac{7,84 \cdot 10^{-12}}{1,6 \cdot 10^{-12}} = 4,9 \text{ eV}$$

bulunur.

$$h \nu = h \nu_0 + \frac{1}{2} m v^2$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu - h \nu_0$$

m: elektronun kütlesi =  $9,1 \cdot 10^{-28}$  gr.

$$\frac{1}{2} m v^2 = 4,9 - 2,24$$

$$= 2,66 \text{ e V}$$

$$= 2,66, 1.6 \cdot 10^{-12} = 4,26 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \times 4.26 \cdot 10^{-12}}{9,1 \cdot 10^{-28}}} = 9,68 \cdot 10^7 \text{ cm / sn}$$

## 2.2. ATOM VE YAPISI

### 2.2.1. Atom Kavramının Gelişmesi

Maddenin tanecikli bir yapıda olduğu fikrinin doğuşu çok eski çağlara dayanmaktadır. Eski bilim adamlarına göre, madde bir noktaya kadar bölünebilir. Bölünmesi mümkün olmayan son bölünme noktasındaki kısmına, Epicurus bölünmez anlamına gelen atomos'dan hareketle "atom" adını vermiştir. Fakat, hiçbir gözlem ve deneye dayanmayan ve tamamen felsefi nitelikte olan atom kavramını, artık bölünemeyen sert ve dolu tanecikler olarak tanımlamışlardır. Halbuki atom için bu gün, dolu tanecik yerine, çekirdek ve çevresi, bu iki kısmı oluşturan çok daha küçük tanecikler (proton, nötron, elektron) ve bunların arasında büyük boşluklar düşünülmektedir.

Atom düşüncesini felsefi ortamdan çıkararak, deneye dayalı bilimsel anlamda ilk açıklayan John Dalton (1808) olmuştur. Dalton'a göre "bütün kimyasal elementler atomlardan oluşmuştur. Atomlar kimyasal reaksiyonlarda bölünmeksizin kalırlar. Bir elementin atomları aynı kütleye, değişik elementlerinki farklı kütleye sahiptir. Atomların belli sayıda birleşmelerinden moleküller oluşur."

Daha sonraları, Dalton'un düşüncesi bir çok bilim adamı tarafından geliştirilmiştir. Dolayısıyla, bugün atom ve moleküllerin gerçek birer varlık oldukları ispatlanmıştır. Maddelerin birer molekül-gramında Avogadro sayısı ( $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ ) kadar molekülün bulunduğu birbirinden farklı yöntemler ile ortaya konulmuş bulunmaktadır.

### 2.2.2. Atomu Oluşturan Tanecikler

17. ve 18. yüzyıllarda fizik ve kimya bilimleri yan yana gelişmeye başlamışlardır. 19. yüzyılın büyük bir kısmında ise bu iki bilim dalı birbirinden ayrılarak, tamamen farklı yollardan ilerlemeye devam ettiler. Ancak, 19. yüzyılın sonları ile 20. yüzyılın başlarında atom içi parçacıkların keşfi ve atomik yapılara ait teorilerin geliştirilmesi,

bu iki bilim dalını tekrar yan yana çalışmaya mecbur kılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar sonucunda atomu oluşturan yapı taşlarından en önemlileri aşağıda ele alınarak açıklanmış bulunmaktadır.

a) Elektron :

Keşfedilen atomik parçacıklardan ilki elektrondur. 1859 yılında Plücker, çok düşük basınç altında bulunan gazların elektriği iletme özelliğine sahip olduğunu gözlemiştir. Bu şekilde Katod Işınları keşfedilmiştir. 1879 yılında W. Crookes tarafından yapılan denemeler, bu ışınların küçük parçacıklardan ibaret olduğunu ortaya koymuştur.

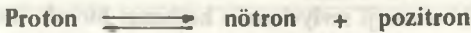
Nötral herhangi bir atom yeteri kadar enerji verilecek olursa iyonlaşır. Bunun sonucunda pozitif ve negatif parçacıklar oluşur. Pozitif parçacıklar kendisine enerji verilen atoma bağlı olarak değişmektedir. Ancak, bu atom ne olursa olsun, negatif parçacıklar değişmez. Daha sonra Cambridge Üniversitesi profesörlerinden J.J. Thompson "elektron yükü/ elektronun kütlesi" oranı üzerine başarılı araştırmalar yapmıştır. Sonuçta, 1879 yılında Thompson, bütün maddelerin bu küçük parçacıkları içermesi gerektiğini bütün dünyaya açıkladı. G. J. Stoney bu parçacıklara "elektron" adını vermiştir. Yani, katod ışınları elektronlardan ibaret olmaktadır.

Elektronun yükü :  $-1,60 \cdot 10^{-19}$  coulomb.

Elektronun kütlesi :  $9,1 \cdot 10^{-28}$  gram.

b) Pozitron :

Atomun çekirdeğinde bulunan bu taneciğe pozitif elektron demek mümkün değildir. Anderson tarafından 1932 de, kozmik ışınlarda keşfedilmiştir. Ayrıca, bir çok yapay radyoaktif cisimlerin pozitron verdiği tesbit edilmiştir. Pozitron kütle ve yük bakımından elektrona eşit fakat elektron negatif yüklü iken pozitron, adından da anlaşıldığı gibi pozitif yüklüdür. Bu tanecik, çekirdekte proton – nötron dönüşümü sırasında oluşmaktadır.



c) Proton :

Goldstein tarafından ( 1886 ) kanal ışınlarında keşfedilen proton, hidrojen atomu çekirdeğidir. Hidrojen gazının iyonlaştırılmasıyla kolayca elde edilebilir. Pozitif yükü mutlak değerce elektronunkine eşit olan protonun kütlesi, elektronun kütlesinin 1836 katıdır. Yapılan çalışmalar sonunda protonun kütlesinin  $1,67 \cdot 10^{-24}$  gram olduğu bulunmuştur.

d) Nötron :

1932 yılına kadar fizikçiler ve kimyacılar bütün element atomlarının sadece proton ve elektrondan meydana geldiğine inanıyorlardı. O yıl İngiliz bilim adamı Chadwick, atomlarda bulunan ve elektrikçe nötral olan bir parçacık keşfetmiş ve daha sonra bu "nötron" olarak adlandırılmıştır. Kütlesi protonunkine yakındır. Nötronlar yüksüz olmaları sebebiyle madde için de kolaylıkla hareket edebilirler. Ancak, atom çekirdekleriyle çarpışmalarında enerjilerini kaybederler.

Hidrojen dışındaki diğer tüm elementlerin atomlarında nötronlar bulunmaktadır.

Atomların yapıtaşlarından diğer parçacıklar, mezon, nötrino ve antiproton v.s. dir.

Tablo - 2

Parçacık Adı	Sembol	Kütlesi (a.k.b)	Yükü (e.y.b)
Elektron	$e^-$	0.00055	-1
Pozitron	$e^+$	0.00055	+1
Proton	p	1.00732	+1
Nötron	n	1.00866	0

$$1 \text{ Atomik Kütle Birimi (a.k.b)} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ gram}$$

$$1 \text{ Elektronik Yük Birimi (e.y.b)} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}$$

### 2.2.3. Atomun Elektron Yapısı

Bu güne kadar atom modeli üzerinde bazı teoriler ortaya konmuştur. Planck'ın kuantum teorisinden hareketle geliştirilen Bohr'un atom modeli şu esaslara dayanmaktadır.

a) Bir atomdaki elektron belli ve kesin bir enerji seviyesine sahip basamaklarda bulunabilir.

b) Atomdaki elektron bu enerji seviyelerinin herhangi birinde iken ışın yaymaz. Ancak, yüksek enerji seviyesinden düşük enerji seviyesine geçtiğinde, iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkını, atom  $h \nu$  kuvantları halinde yayar.

c) Elektron belli enerji düzeylerinde dairesel bir yörünge üzerinde hareket eder.

d) Atom çekirdeğinden  $r$  kadar uzakta bulunan elektronun açısal momentumu ancak belirli değerler alabilir.

$$m.v.r_n = n \left( \frac{h}{2\pi} \right)$$

Burada,

- $m$  : elektronun kütlesi
- $v$  : elektronun açısal hızı
- $r_n$  :  $n$  yörüngesinin yarı çapıdır.
- $n$  : bir tam sayı
- $h$  : Planck kuvantum sabiti olmaktadır.

Bu temel ilkelerden ilk ikisi bugün için tamamen geçerlidir. Ancak, modern atom modelinde bir elektronun belirli bir yerinin bulunmadığı, buna karşılık elektron için bulunabilme olasılığı olan bir yer söz konusu olmaktadır. Bu durumda üçüncü temel ilke değişikliğe uğramış olmaktadır.

Sommerfeld tarafından ileri süren atom modeline göre, elektron için mümkün yörüngeler, Bohr teorisine atıftan daha fazladır ve Bohr'un dairesel yörüngeleri yanında eliptik yörüngeler de bulunmaktadır. Sommerfeld atom modelinde elektron, odaklarından birinde atom çekirdeği bulunan bir elips üzerinde döner. Sabit çaplı Bohr dairelerinden mümkün olabilen dairelerin seçimi için bir kuvantum sayısı ( $n$ ) yeterli görülürken, eliptik yörünge hallerinde ise iki kuvantum sayısı gereklidir.

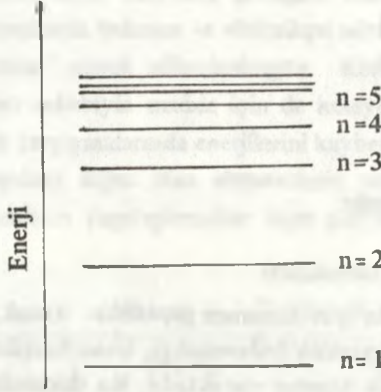
Bohr ve Sommerfeld atom modellerini içine alan kuvantum ve dalga mekaniği teorisine göre, elektronların enerji seviyeleri en azından başlayarak 1, 2, 3, ..... şeklinde tam numaralar alırlar ya da K, L, M, N, ..... şeklinde gösterilmektedirler. Genel olarak, enerji seviyeleri " $n$ " ile gösterilmekte olup, buna baş kuvantum sayısı da denilmektedir. Bu baş kuvantum sayılarına karşı gelen elektron sayısı belirli olup, " $2n^2$ " ifadesi ile verilmektedir. Değişik baş kuvantum sayılarına sahip enerji seviyelerinde bulunabilecek en çok elektron sayısı Tablo - 3'de verilmiştir.

Tablo - 3

Tabaka	Baş kuvant sayısı ( $n$ )	Elektron sayısı ( $2n^2$ )
K	1	2
L	2	8
M	3	18
N	4	32
O	5	50



Aşağıdaki şekilde (Şekil - 1 ) tam sayılarla gösterilen baş kuvant sayılarına karşı gelen enerjiler mukayeseli olarak gösterilmektedir.

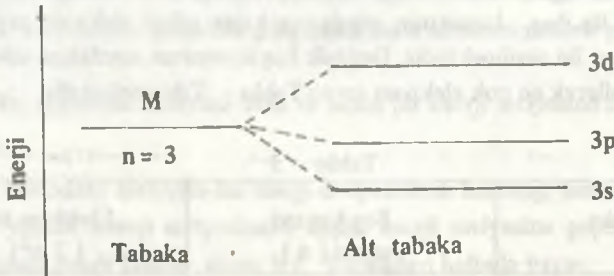


Şekil - 1

Baş kuvant sayıları arttıkça seviyeler arasındaki enerji farkının azaldığı şekilden kolayca anlaşılabilmektedir.

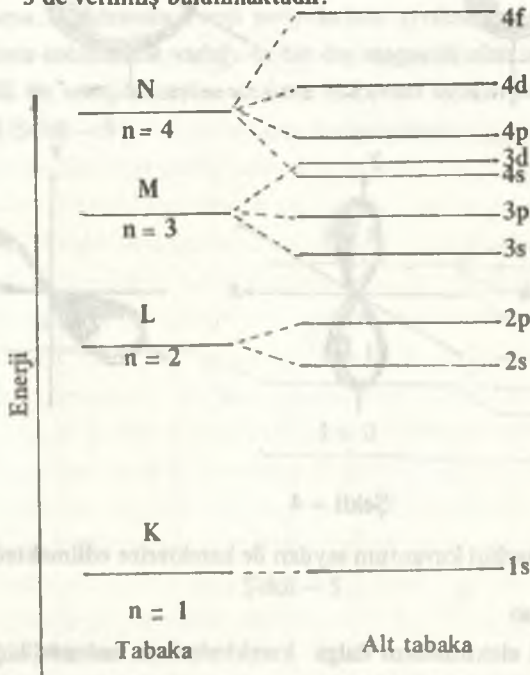
En düşük enerji seviyesinde olan (  $n = 1$  ) birinci veya K tabakası bazen de "iç tabaka" diye adlandırılır. Bir atomun en yüksek enerji seviyesine de "dış tabaka" denilir.

Atomun enerji seviyeleri alt enerji seviyelerine ayrılmaktadır. Bir enerji seviyesinin alt enerji seviyelerine ayrılışı şematik olarak Şekil - 2'de gösterilmiştir.



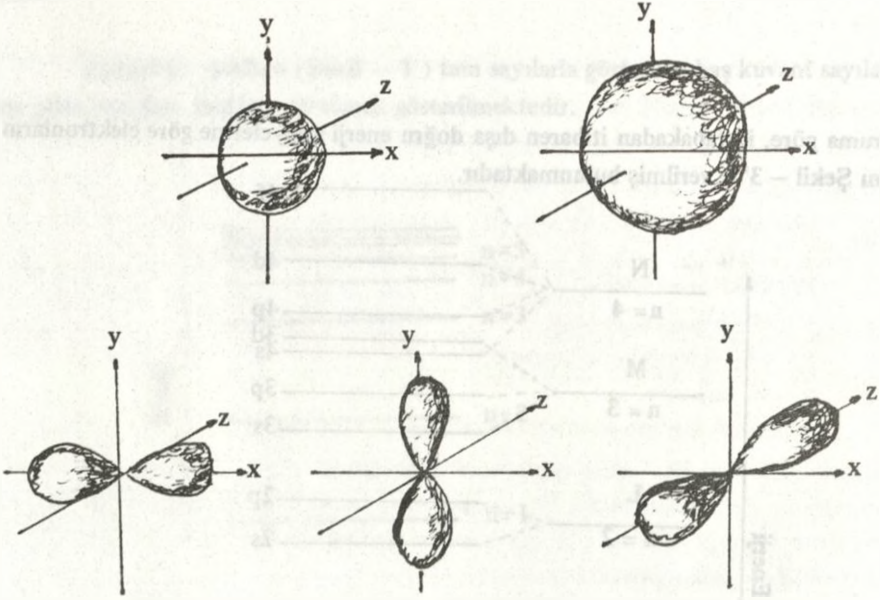
Şekil - 2

Bu duruma göre, iç tabakadan itibaren dışa doğru enerji seviyelerine göre elektronların dağılımı Şekil - 3'de verilmiş bulunmaktadır.



Şekil - 3

Atomlar üç boyutlu olduklarından daire, 1 s elektronunun içinde bulunma olasılığı en büyük olan küre olarak düşünülmelidir. Kuantum mekaniği elektronun herhangi bir yerde bulunma olasılığını kesinlikle söyleyebilir. Ancak, bir elektronun bir noktadan diğerine nasıl hareket ettiğini belirleyemez. Böylece, elektron yörüngesi fikri kaybolur. Elektronun uzayda bulunma olasılığının en fazla olduğu yerden ( hacimden) bahsedilir. Elektronun bulunma olasılığının en fazla olduğu yere "orbital" denilmektedir. Bu orbitaller s, p, d, f şeklinde sembolize edilmişlerdir. Bu alt tabakaların alabilecekleri elektron sayıları,  $s = 2 e^-$ ,  $p = 6 e^-$ ,  $d = 10 e^-$ ,  $f = 14 e^-$  şeklindedir. Bunlardan, s ve p orbitalleri Şekil-4'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil - 4

Atomdaki orbitallerin herbiri kuantum sayıları ile karakterize edilmektedirler.

#### 2.2.4. Kuantum Sayıları

Atomlardaki elektronların dalga karakterlerinin matematik yönünden incelenmesi sonucu, her elektronun, kuantum sayıları denen, dört sayı ile belirtileceği ortaya çıkmıştır.

a) Baş kuantum sayısı :  $n$

$n = 1, 2, 3, \dots$  olabilir. Elektronun çekirdeğe olan ortalama uzaklığını tanımlar. Elektronun enerjisi daha çok çekirdeğe olan uzaklıkla değiştiğinden, baş kuantum sayısının farklı olması, enerji düzeyinde en büyük değişikliğe yol açmaktadır.

b) Yan kuant sayısı :  $l$

$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$  değerlerini almaktadır. Yan kuant sayısı tabakalar içerisinde bulunan elektron bulutlarının şekillerini ve aynı zamanda elektron bulutlarındaki kırılmaları (boğumları) gösterir.

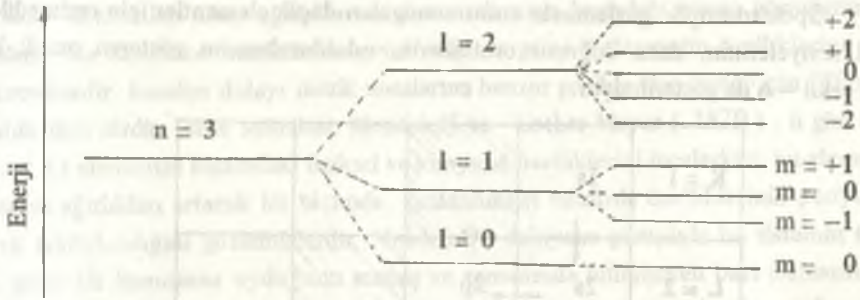
Örnek :

$l = 0$  olduğunda, elektron bulutu küreseldir. Yani burada bir kırılma yoktur.  $l = 1$  için elektron bulutunda iki kısım ( bir kırılma) vardır.

c) Magnetik kuvant sayısı :  $m$

$m = -l, \dots, 0, \dots, +l$  'ye kadar tam sayıları alabilir. Alt tabakayı oluşturan orbitaller uzayda çeşitli doğrultulara yönelirler. Atom bir dış magnetik alanın etkisinde kalırsa, elektronun enerji seviyelerinin ayrılmasına sebep olur. Alt tabakayı meydana getiren orbitallerin varlığı da bir dış magnetik alan uygulanarak anlaşılmıştır.

Belli bir enerji düzeyine ait ( $n = 3$ ) kuvant sayıları enerjilerine göre şu şekilde gösterilebilir ( Şekil - 5 ).



Şekil - 5

d) Dönme ( spin ) kuvant sayısı :  $s$

Bu sayı elektronların kendi etrafında dönüşü ile ilgilidir. Elektronun bu şekildeki dönüşünden magnetik alan meydana gelir. Dönüş, saat yelkovanı veya zıt yönde oluşuna göre,  $s, (+ 1/2)$  ve  $( - 1/2)$  değerini almaktadır. Bu durum zıt yönlü oklar ile (  $\downarrow$  ve  $\uparrow$  ) de gösterilebilir.

Pauli kuralına göre, bir atomda bütün özellikleri birbirinin aynı olan iki elektron bulunmaz. Diğer bir deyimle, bir atomda dört kuvant sayısı aynı olan iki elektrona rastlanamaz. Elektronların atom orbitallerine yerleşmesine ait kuralları aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür.

a) Elektronlar önce, endüyük enerji seviyeli orbitale yerleşirler (Aufbau kuralı).

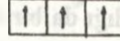
b) Elektronlar bir orbitale önce tek tek, paralel spinli olarak, yerleşirler (Hund kuralı). Çünkü, elektronlar aynı yüke sahip olduklarından birbirlerini iteceklerdir. Bu yüzden uzak yerlere yerleşmek isterler. Her orbitale bir elektron girdikten sonra elektronlar çiftleşirler.

Örnek :

Eğer 2p üç elektronla doldurulacak ise yerleşme:



değil fakat



şeklinde olmaktadır.

c) Pauli kuralına göre, her hangi bir atomun iki elektronu aynı dört kuvantum sayısına sahip olamayacağına göre, paralel spinli elektronlar, aynı orbitale yerleşmezler.

Spektroskopik gözlemlerle atom numaraları düşük elementler için tayin edilen enerji seviyelerinin, daha doğrusu orbitallerin, doldurulmasını gösteren pratik bir şema şekil - 6'da gösterilmiştir.

K = 1	1s			
L = 2	2s	2p		
M = 3	3s	3p	3d	
N = 4	4s	4p	4d	4f
O = 5	5s	5p	5d	5f
P = 6	6s	6p	6d	6f

Şekil - 6

Spektroskopik veriler sayesinde atomdaki enerji seviyeleri için, böylece şu sıra ortaya çıkmaktadır.

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 4f^{14}, 5d^{10}, \dots$

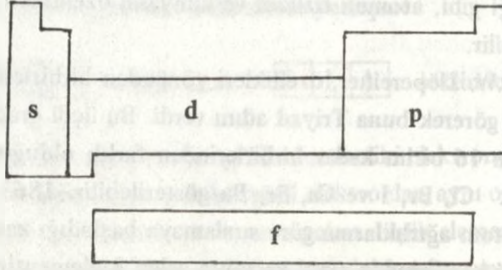
### 2.3. PERİYODİK SİSTEM

Atomların elektron yapısının bilinmesi sayesinde, bir atomun ne halde bulunduğu tesbit edilebildiği gibi, atomun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında da kıymetli bilgiler elde edilebilir.

1817 lerde J.W. Döbereiner, özellikleri yönünden birbirleri ile ilgisi bulunan üçlü grupların varlığını göreyek buna Triyad adını verdi. Bu üçlü gruplardaki elementlerin atom ağırlıklarınının 16 birim kadar birbirlerinden farklı olduğunu tesbit etti. Bu gruplara örnek olarak Cl, Br, I ve Ca, Sr, Ba gösterilebilir. 1863 senesinde J.A.R. Newlands elementleri atom ağırlıklarına göre sıralamaya başladığı zaman görmüştür ki, bir elementin özellikleri kendisinden evvel ve sonra gelen 8 elementin özelliklerine çok benzemektedir. Bundan dolayı müzik notalarına benzer şekilde elementler için "Oktav" kuralını ileri sürdü. Daha sonraları, Mendeleff ve Lothar Meyer ( 1870 ), o gün için mevcut 63 elementin biraradaki fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelerken, bu elementler atom ağırlıkları artacak bir biçimde sıralandıkları takdirde özelliklerinin periyodik olarak tekrarlandığını gözlemişlerdir. Mendeleff, dahiyane görüşüyle bu sistemin tabiatın genel bir kanununa uyduğunu sezmiş ve zamanında bilinmeyen bazı elementlerin yerlerini boş bırakarak, elementlerin bu günkü periyodik sistemini çekinmeden ileri sürmüştür. Bu çalışmalar sırasında bazı elementlerin atom ağırlıklarınının hatalı olduğunu söyleyerek sıralamadaki yerlerini değiştirmişlerdir. Hızbuki hata atom ağırlıklarında değil de elementlerin periyodik özelliklerinin değişiminin atom ağırlıklarına bağlı olduğu şeklindeki fikirdeydi. Periyodik sistem tablosunun düzenlenmesinde temel özellik olarak atom ağırlıklarının alınmasının yanlış olduğu, 1945 de H.G.J.Moseley'in X - ışınları yardımıyla, atom çekirdeğinin yapısını aydınlatması sonucu anlaşılmıştır. Moseley, yaptığı çalışmalarda atom çekirdeklerindeki proton sayılarını tesbit etmiş ve sıralamanın bu sayılara yani atom numaralarına göre yapılması gerektiğini ortaya koymuştur. Böylece argonun, atom ağırlığı ( 39,95 ), potasyumunkinden ( 39,10 ) daha ağır olmasına rağmen sırada daha önce gelmesinin sebebi anlaşılmıştır. Benzer şekilde kobalt ( 58,95 ) ile nikel ( 58,71 ) ve tellür ( 127,60 ) ile iyot ( 126,90 ) gibi elementler de aynı durumda bulunmaktadır. Sonuç olarak, "elementlerin kimyasal özellikleri atom numaralarına bağlı olarak değişmektedir."

Elementlerin bu şekilde, atom numaralarına göre sıralanması sonucu oluşan tabloya (periyodik sistem tablosu) bakıldığında, en son elektronları aynı orbitallerde bulunan elementlerin alt alta gelerek bir grup meydana getirdikleri görülür. Böylece, ortaya çıkan her düşey dizi bir "grup" adını alır. Gene bu tabloda bir alkali metalle başlayıp (1. periyod hariç), bir soy gazla biten yatay sıralara da "periyod" adı verilir.

Periyodik sistemde, hidrojen ve helyum dışında, son alt tabakanın oluşuna göre dört bölge ayrıt edilir (Şekil - 7).



Şekil - 7

Şekilde de görüldüğü gibi IA ve IIA grubu elementlerin son elektronları hep s alt tabakalarına (orbitallerine) yerleşerek s orbital blokunu meydana getirmişlerdir. IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA ve VIIIA grubu elementlerinin son elektronları p alt tabakalarında bulunduğu için p bloku elementlerini oluşturmaktadırlar. Dördüncü periyotta Sc'den sonra d orbitalleri elektron almaya başlar. Bu elementin elektron dağılımı Al'a uymadığı için yeni bir grup oluşturulmuştur (IIIB grubu). Bu şekilde d orbitallerine elektron alarak Sc'u izleyen elementler de onun sağına yerleştirilmiştir. Bu elementler d bloku elementlerini oluştururlar ve "geçiş (tranzisyon) elementleri" olarak adlandırılırlar. Altıncı periyotta 6s orbitali dolduktan sonra elektronlar, 4f orbitaline yerleşeceklerdir. Ancak, La buna uymaz. Ce ile başlayan ve 4f orbitallerine elektron alan l4 elementin özellikleri birbirine çok benzer. Fakat, bu elementler 5d ve 6p orbitallerine elektron almadıklarından d ve p orbital bloklarına kaydedilmezler. Özellikleri açısından 57 numaraya yerleştirilmeleri gerekir. Bu durum karşısında tablonun altında, f bloku elementleri olarak ayrıca sıralanmışlardır. Dolayısıyla bunlar "lantanitler" olarak bilinirler. Benzer durum yedinci periyotta Ac'den sonra da tekrarlandığı için, "aktinitler" adı altında f blokunda yer alırlar. Bu f bloku elementleri de "iç geçiş elementleri" olarak bilinmektedir.

Bu gün için iyi bilinen elementler aşağıda bir tablo halinde verilmiştir (Tablo - 4)

ELEMENTLERIN PERİYODİK SİSTEMİ

VIII

IA

1	H 1,0079	II A																	III A	Ametaller									2	He 4,0026
2	3 Li 6,939	4 Be 9,0122																	5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,006	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,183						
3	11 Na 22,989	12 Mg 24,312	III B	IV B	V B	VII B	VIII B				IB	II B	13 Al 26,981	14 Si 28,086	15 P 30,973	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948												
4	19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,847	27 Co 58,933	28 Ni 58,71	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,909	36 Kr 83,80												
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc 99	44 Ru 101,07	45 Rh 102,90	46 Pd 106,4	47 Ag 107,87	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30												
6	55 Cs 132,90	56 Ba 137,34	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,94	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	79 Au 196,96	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 209,98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)												
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Kt —	105 Ha —																									

Lantan serisi

Aktinyum serisi

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140,12	140,90	144,24	(147)	150,35	151,96	157,25	158,92	162,50	164,93	167,26	168,93	173,04	174,97
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
232,03	(231)	238,04	(237)	(242)	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(253)	(256)	(254)	(257)

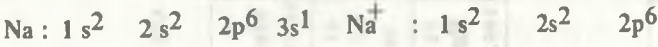
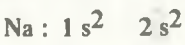
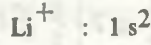
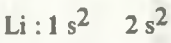
Tablo -4



### 2.3.1. I A Grubu Elementleri

Her periyotta en düşük iyonlaşma enerjisine sahip olan elementlerdir. Bu elementlerin ( Li, Na, K, Rb, Cs, Fr ) hidroksitleri kuvvetli bazlar ( alkali ) olduğu için, bunlara genellikle "alkali metaller" adı verilir. Bunlar en dış tabakalarında bulunan ve atoma zayıfça bağlı bulunan bir tek elektronlarını kolayca kaybederek pozitif (+) iyon haline geçerler. Verdikleri iyonların elektron sistemleri de kendilerinden bir evvelki soy gazın elektron sisteminin aynıdır.

Örnekler :



Grubta yukarıdan aşağıya indirildikçe atom çapının büyümesi nedeniyle sondaki elektronun çekirdeğe bağlanma kuvveti zayıftır. Böylece, iyonlaşma enerjisi grupta, yukarıdan aşağıya doğru azalır. Dolayısıyla, iyonlaşma enerjisi en düşük element Cs'dir. Fr ise yapay ve radyoaktif bir elementtir. Aşağıda Tablo - 5'de bu grup elementlerin bazı özellikleri verilmiş bulunmaktadır.

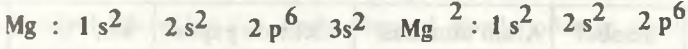
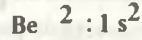
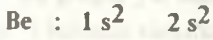
Tablo - 5

Element	Sembol	Atom Numarası	Elektron Yapısı	En. C <sup>0</sup>	Kn, C <sup>0</sup>
Lityum	Li	3	(2) 2s <sup>1</sup>	186	1336
Sodyum	Na	11	(10) 3s <sup>1</sup>	97,5	880
Potasyum	K	19	(18) 4s <sup>1</sup>	62,3	760
Rubidyum	Rb	37	(36) 5s <sup>1</sup>	38,5	700
Sezyum	Cs	55	(54) 6s <sup>1</sup>	28,5	670
Fransiyum	Fr	87	86 (7s <sup>1</sup> )	.....	.....

### 2.3.2. II A Grubu Elementleri

Periyodik sistemin II A grubunda bulunan Be, Mg, Ca, Sr, Ba ve Ra elementlerine " toprak alkali metalleri" adı verilmektedir. Çünkü, bu metallerin de hidroksitleri nisbeten kuvvetli bazlardır. I A grubu elementlerine göre iyonlaşma enerjileri daha büyüktür. Aktiflikleri ise gene yukarıdan aşağıya doğru inildikçe artar. Son tabakalarında bulunan s<sup>2</sup> elektronlarının ikisini de vererek (+ 2) değerli iyonları oluştururlar. Bunların iyonlarının elektron sistemi de, alkali metallerde olduğu gibi, bir önceki soy gazı elektron sisteminin aynıdır.

Örnekler :



Tablo - 6

Element	Sembol	Atom numarası	Elektron Yapısı	En, °C	Kn, °C
Berilyum	Be	4	(2) $2s^2$	1280	2970
Magnezyum	Mg	12	(10) $3s^2$	650	1100
Kalsiyum	Ca	20	(18) $4s^2$	850	1490
Stronsiyum	Sr	38	(36) $5s^2$	770	1380
Baryum	Ba	56	(54) $6s^2$	710	1140
Radyum	Ra	88	(86) $7s^2$	700	< 1700

### 2.3.3. III A Grubu Elementleri

Bu grup elementlerinden B ametal, Al, Ga, In, Tl elementleri ise metaldir. Metallerin oksitleri toprakta bulunduğu için bunlara "toprak metalleri" adı verilmektedir. Bu elementlerin en dış enerji seviyelerinde üç elektron bulunduğu için, bu elektronları vererek (+3) değerlikli iyonları oluştururlar. Buna rağmen, Talyum'un bir değerli bileşikler de vardır ve kararlıdır. Bor, bu grubun en elektronegatif elementi olup, diğerlerince gösterilmeyen pekçok özelliklere sahiptir. Bu element basit iyon teşkil etmeyip, bileşikler kovalenttir. Alüminyumun iyonik ve kovalent bileşikler vardır. Grup içinde yukarıdan aşağıya inildikçe iyonik bileşik teşkil etme eğiliminde bir artma görülmektedir.

B'un hidroksitleri zayıf asidiktir.

Al ve Ga'un hidroksitleri anfoterdir.

In ve Tl'un hidroksitleri baziktir.

Bu gurubu oluşturan elementlerin bazı özellikleri aşağıda Tablo - 7'de belirtilmiştir.

Tablo - 7

Element	Sembol	Atom numarası	Elektron yapısı	En, °C	Kn, °C
Bor	B	5	(2) 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	2040	4100
Aluminyum	Al	13	(10)3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	659,7	2300
Galyum	Ga	31	(28)4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	29,8	2430
İndiyum	In	49	(46)5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	155	2170
Talyum	Tl	81	78 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	304	1460

#### 2.3.4. IV A Grubu Elementleri

Bu grubu oluşturan C, Si, Ge, Sn ve Pb elementlerinin son enerji seviyelerinde dörder tane elektron bulunmaktadır. Bu gruptan itibaren elementlerin elektron vererek soy gaz sistemine benzemeleri ve kararlı duruma geçmeleri güçleşir. Bunun yerine yeterli sayıda elektron alarak, kendilerinden sonra gelen soy gaz sistemine ulaşmaları daha kolaydır. Bu şekilde negatif ( - ) iyon yapabilen veya ( - ) değerlik kazanabilen elementlere "ametal" denilmektedir. Bununla beraber, grupta yukarıdan aşağıya inildikçe metalik karakter artmaktadır. Si ve Ge bir yarımetal (ametal-metal) özelliği gösterirken, Sn ve Pb tamamen metalik karakterdedirler ve bileşiklerinde pozitif ( + ) değerlik kazanırlar. Bu elementlerin diğer bazı özellikleri de aşağıda Tablo - 8 de topluca gösterilmiştir.

Tablo - 8

Element	Sembol	Atom numarası	Elektron yapısı	En, °C	Kn, °C
Karbon	C	6	(2) 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	3500	4200
Silisyum	Si	14	(10) 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	1420	2400
Germanyum	Ge	32	(28) 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	937	2800
Kalay	Sn	50	(46) 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	232	2260
Kurşun	Pb	82	(78) 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	327	1700

### 2.3.5. V A Grubu Elementleri

Bu grupta yer alan N, P, As, Sb ve Bi elementlerinin son enerji seviyelerinde ( $ns^2 np^3$ ) bulunan elektronları beştir. Bu beş elektronun tamamını vererek maksimum (+5) değerlik alabilecekleri gibi, başka element atomlarından üç elektron alarak (-3) değerlik de kazanabilirler. Grupta yukarıdan aşağı inildikçe (-3) değerlik alma eğilimi azalır. Gene, aşağı inildikçe ametalik özellikten metalik özelliğe doğru bir geçiş gözlenir. Çünkü, atom çapları büyüdükçe elektron koparmak daha kolaylaşacaktır. Dolayısıyla, pozitif değerlik alma eğilimi artacaktır. Bundan dolayı bizmuta, tam olmamakla beraber metal denilebilir. Grubun birinci elementi olan azotun oksitleri (örneğin  $N_2O_3$ ) asidik olmasına karşılık, bizmutun oksiti ( $Bi_2O_3$ ) suya bazik özellik verir. Arsenik ve antimonun oksitleride anfoter oksitlerdir.

Grup elementlerinin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir (Tablo - 9).

Tablo - 9

Element	Sembol	Atom numarası	Elektron yapısı	En, °C	Kn, °C
Azot	N	7	(2) $2s^2 2p^3$	-210	-195.8
Fosfor	P	15	(10) $3s^2 3p^3$	44.1	280
Arsenik	As	33	(28) $4s^2 4p^3$	Süblimleşir	Süblimleşir
Antimon	Sb	51	(46) $5s^2 5p^3$	631	1380
Bizmut	Bi	83	(78) $6s^2 6p^3$	271	1500

### 2.3.6. VI A Grubu Elementleri

Bu grubun en önemli ve tabiatta en fazla bulunan elementi oksijen olup, normal şartlarda iki atomlu gaz halinde bulunur. Kükürt, selenyum, tellür ve polonyum yapıları biraz karışık olan katılardır. İyonlaşma enerjileri büyük olduğu için kuvvetli ametalik özellik gösterirler. Grupta aşağı inildikçe elektronları tutan kuvvet azaldığından metalik karakter hafifçe ortaya çıkar. Bu grubun bütün elementleri allotropi gösterirler ( $O_2$  ve  $O_3$  gibi). Oksijenden polonyum'a doğru yükseltgeyici özellik azalmaktadır. Ayrıca, kuvvetli elektronegatif atomlara bağlandıklarında pozitif değerlikli olabilirler. Oksijenin tek pozitif değerli bileşiği  $OF_2$ 'dir. Kükürttten itibaren grubun bütün elementleri oksijen ile bileşik verirler. Aşağıdaki tabloda grup elementleri ve bazı özellikleri gösterilmiştir. (Tablo - 10).

Tablo - 10

Element	Sembol	Atom numarası	Elektron yapısı	En, °C	Kn, °C
Oksijen	O	8	(2) 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	-219	-183
Kükürt	S	16	(10) 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	119	444,6
Selen	Se	34	(28) 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	220	685
Tellur	Te	52	(46) 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	450	1390
Polonyum	Po	84	(78) 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	.....	.....

### 2.3.7. VII A Grubu Elementleri

Aşağıdaki Tablo - 11'de bazı özellikleri belirtilen bu grup elementlerinden flor, klor, brom ve iyod elementleri reaksiyon gücü fazla ve tabiatta daima bileşik halinde bulunan en kuvvetli ametallerdir. "Halojenler" olarak bilinen bu elementlerin dış enerji seviyelerinde yedişer elektron ( $ns^2 np^5$ ) bulunduğu için, bir elektron alarak kolayca soy gaz düzenine geçebilirler. İyonlaşma enerjisi çok büyük olan florun daima elektron alarak (-1) değerli iyon oluşturmaya karşılık, diğerleri elektron verecek de bileşik oluşturabilirler.

Bütün halojenler yükseltgeme araçlarıdır ve yükseltgeme kuvvetleri grupta yukarıdan aşağıya doğru azalır. Her bir halojen ayrı bir molekül olarak katı, sıvı ve gaz fazlarında bulunabilir. Diğer gruplarda olduğu gibi, aşağı doğru iyonlaşma enerjileri azalmaktadır.

Tablo - 11

Element	Sembol	Atom numarası	Elektron yapısı	En, °C	Kn, °C
Flor	F	9	(2) 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	-223	-187
Klor	Cl	17	(10) 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	-102	-34,6
Brom	Br	35	(28) 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	-7,3	58,8
İyod	I	53	(46) 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	144	183
Astatin	At	85	(78) 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	.....	.....

### 2.3.8. Geçiş Elementleri

Uzun periyodlarda B grubu elementleri olarak bilinen bu elementler en yüksek enerji seviyeli 's' orbitalinde 1 veya 2 e<sup>-</sup> içerirler. Buna karşılık, d orbitalinde elektron sayısı bakımından farklılık gösterirler. Bu elementler kararlı bir yapıdan diğerine geçişi (tranzisyon) sağlamaktadırlar. Bu yüzden geçiş (tranzisyon) elementleri de denilmektedir.

Periyodik tablonun dördüncü sırasında soldan sağa gidildikçe tranzisyon elementlerinin özelliklerindeki değişme A grubu elementleri gibi belirgin değildir. Bu durum, geçiş elementlerinin elektron düzenindeki esas farkın dış s veya p orbitalinden ziyade d orbitalinde olduğundan dolayıdır. I A ve II A grubu elementlerinin aksine tranzisyon elementlerinin çoğu şu özellikleri taşımaktadır.

- \* Genel olarak sert ve yoğundurlar.
- \* Genel olarak yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptirler.
- \* Çeşitli (+) değerleri alabilirler.
- \* Paramagnetik bileşikler verirler.
- \* Renkli bileşikler oluştururlar.
- \* I ve II A elementlerinden daha az indirgeyici özelliğe sahiptirler.

### 2.3.9. İç Geçiş Elementleri

Periyodik tablonun altındaki ayrı bir bölümde belirtilen f bloku elementleridir. Bu elementlerin atomları en yüksek enerjili 's' orbitalinde iki elektron içerirler. Fakat, baş kuvantum sayısı dış 's' orbitalinden iki eksik olan 'f' orbitalinde değişiklikler gösterirler. Uzun sıralar boyunca, soldan sağa gidildikçe, elementlerin özellikleri arasındaki belirgin benzerlikler görülür. Atomların, elektron düzenlerindeki esas fark 'f' orbitalindeki elektron yoğunluğu olduğuna göre bu durum beklenmelidir.

### 2.3.10. Soy Gazlar

Soy gazlar periyodik tablonun en sağında VIII. grubu oluştururlar. Bunlar helyum, neon, argon, kripton, ksenon ve radondur. İki elektrona sahip Helyum (He) haricindeki soy gaz atomları, dış kabuğunda 8 elektrona sahiptirler. Yani, en yüksek enerji seviyesinin s ve p orbitalleri dolmuş durumdadır.

Atomlar, aralarında kovalent bağ kuramayacak kadar kimyasal ilgisizdirler. Bu yüzden soy (inert) gazlar mono atomik moleküller halinde bulunurlar.

### 2.3.11. Periyodik Özellikler

Periyodik sistemin incelenmesinde görüldüğü gibi elementlerin kimyasal özelliklerindeki periyodluluk bir çok fiziksel özelliklerinde de kendini gösterir. Örneğin, elektriksel iletkenlik, kristal yapısı, iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, mümkün olan yükseltgenme basamakları ve atomik büyüklükler hep birbirleri ile bağlantılıdır. Ayrıca elementlerin genel kimyasal davranışlarıyla ilgilidirler.

Bu özelliklerin değişmesinde gözlenen periyodluluk, elementlerin en dış enerji düzeylerindeki elektronların, bir elementten diğerine gidildikçe periyodik olarak değişmesinden ileri gelmektedir. Çünkü, fiziksel ve kimyasal özellikler atomun en dış enerji düzeyindeki elektronlar tarafından belirlenmektedir. Bunlar da periyodik sistemdeki periyodlarda ilerledikçe kademeli olarak artmaktadır.

Periyodik özelliklerin daha ayrıntılı olarak belirlenmesi amacıyla, bazı özellikler aşağıda açıklanmış bulunmaktadır.

#### a) Elektriksel İletkenlik

Bilindiği gibi, bütün elementleri "metaller" "ametaller" ve "yarı metaller" olarak sınıflamak mümkündür. Bir atomun en dış enerji düzeyindeki elektronlar (değerlik elektronları) atoma ne kadar kuvvetli bağlı ise, element o oranda ametal, tersi durumda ise metal karakterdedir.

Metaller elektriği iyi iletirler ve elektriksel iletkenlikleri sıcaklığın artması ile azalmaktadır. Akımın geçmesi durumunda metalde herhangi bir değişiklik olmamaktadır. Bunun için, elektrik taşıyıcılarının metal atomlarındaki dış elektronlar olduğunu ve bu elektronların metalin bütün kristali içinde serbestçe hareket ettikleri kabul edilmektedir. Örneğin, Cu, Ag, Al, Fe gibi. Halbuki, ametaller iletken olmayıp yalıtkan dırlar. Yani, elektriği iletme yetenekleri ya çok az ya da hiç yoktur. Örneğin, amorf karbon, kükürt ve fosfor gibi. Yarı metallerin elektriksel iletkenlikleri ise, düşük olmakla beraber ölçülebilir orandadır. Bunlarda iletkenlik, metallerin tersine, sıcaklık arttıkça artmaktadır. Örneğin, B, Si, Ge, ve As. gibi.

#### b) İyonlaşma Enerjisi ve Elektron İlgisi

Elementlerin özelliklerinin incelenmesinde diğer önemli bir yön de atomların iyonlaşma enerjileridir: (iyonlaşma potansiyelinin) tayinidir.

Bir elementin atom ve iyonlarının, yançapları ile iyonizasyon potansiyeli bilinirse, o elementin metalik karakter derecesi evvelden tahmin edilebilir. Aynı zamanda bir elementin iyonizasyon potansiyeli ölçülerek o element atomunun dış tabakasından bulunan elektronları: atom tarafından ne dereceye kadar sıkı tutulduğu bilinebilir.

Her hangi bir atomun en dış yörüngesindeki elektronu koparmak için lüzum olan enerjiye, o atomun "iyonizasyon potansiyeli" adı verilir. İyonizasyon potansiyelleri

ekseriya elektron-volt birimi cinsinden ifade edilmektedir. Bu olay genel olarak,



şeklinde ifade edilir ve buna "birinci iyonizasyon potansiyeli" adı verilir.

Bir atomdan bir elektron çıkarıldığı zaman geriye ( + ) yüklü iyon kalacağından, çekirdek yükünün geride kalan elektronlar üzerine yapacağı elektrostatik çekiş kuvveti daha artacak ve bu iyonun en dış yörüngesinde bulunan diğer bir elektronu çıkarmak için sarfedilen iş, nötral atomdan bir elektron koparmak için lâzım olan işe nazaran daha fazla olacaktır.

İşte, bir atomdan bir elektron çıkmasıyla meydana gelen + 1 elektrik yüküne sahip iyonun en dış yörüngesindeki elektronu koparabilmek için sarfedilen enerjiye sözkonusu atomun " ikinci iyonizasyon potansiyeli" adı verilir.

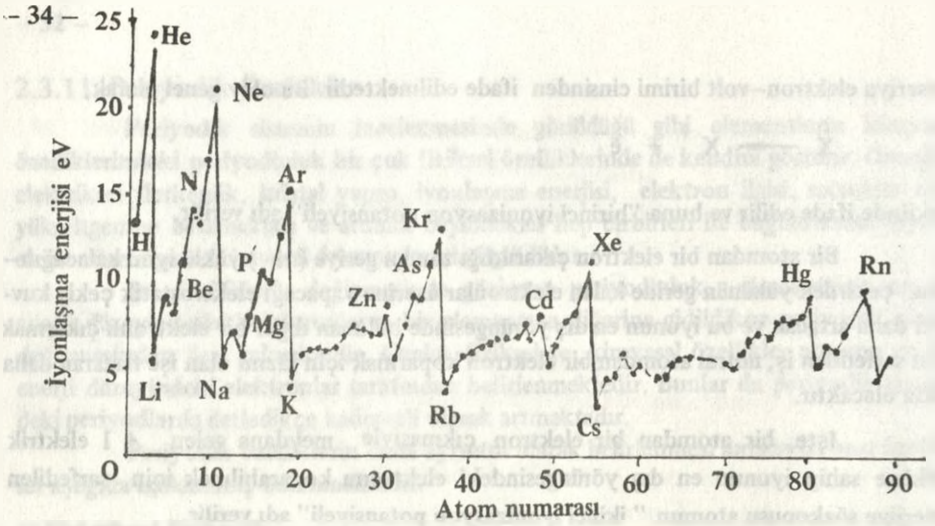
Yukarıdaki açıklamadan anlaşılacağı gibi, ikinci iyonizasyon potansiyeli birinci iyonizasyon potansiyelinden daha büyüktür. Ve daima birinci iyonizasyon potansiyeli < ikinci İ.P., < üçüncü İ.P.,, v.s. dir.

İyonizasyon potansiyelinin değeri atomların parçacıkları ve çekirdeklerinde mevcut olan elektriki yükler ile alakalıdır. Periyodik sistemde aynı periyod içinde soldan sağa doğru ilerledikçe çekirdek yüklerinin arttığını ve atom büyüklüklerinin de evvelâ azalıp, sonradan arttığını evvelce görmüştük. O halde periyodik sistemdeki periodların ortalarına rastlayan elementlerin iyonizasyon potansiyellerinin de maximum olması gerekmektedir. Fakat bu olmaz; zira her ne kadar periyodların ortalarından sonra sağa doğru atom büyüklükleri artıyorsa da, buna paralel olarak çekirdeklerin elektrik yükleri de artmaktadır. Ve çekirdek yükünün iyonizasyon potansiyeli üzerine yapacağı tesir, atom büyüklüğünün yapabileceği tesire galip geldiği için bazı anormallikler istisna edilirse, periyodik sistemde aynı period üzerinde sağa doğru gidildikçe iyonlaşma enerjisinin arttığı görülür.

Şu halde, oldukça genel bir netice olarak periyodik sistemde aynı periodda soldan sağa doğru gidildikçe iyonizasyon potansiyelinin arttığı ve yukarıdan aşağıya inildikçe azaldığı daima hatırlanmalıdır.

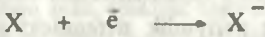
Atom numaralarına bağlı olarak iyonlaşma enerjisinin değişimi Şekil -8'de gösterilmiştir.





Şekil- 8

İyonizasyon potansiyeli, nötral bir atomdan elektron çıkartarak ondan pozitif yüklü bir iyon meydana gelmesi esnasında verilmesi icabeden enerji miktarı diye ifade edilirken, bir atoma elektron ilâve ederek ondan negatif yüklü bir iyon oluşumu esnasında açığa çıkan enerjiye de ELEKTRON (İLGİSİ) AFİNİTESİ adı verilir. Bu olayı genel olarak,



şeklinde göstermek mümkündür. Elektron ilgisinin tayini çok zordur.

Hidrojen ve halojenlerin elektron ilgileri, onların katı bileşiklerinin oluşumu esnasında açığa çıkan ısıdan hesaplanmaktadır.

Elektron ilgisi de periyodik sistemde aynı periyodda soldan sağa doğru artar ve aynı grupta yukarıdan aşağıya doğru azalır. Birinciye sebep olarak atomların çekirdeklerinin elektrik yüklerindeki artışı, ikinciye sebep olarak da elektron tabakalarının ve dolayısıyla en dış elektronun çekirdekten olan uzaklığının fazla oluşu gösterilebilir.

Kimyasal birleşmelerde elektron kazanma eğilimi, elektron kaybetme eğiliminden büyük olan bir elemente, "ELEKTRONEGATİFTİR" denir. Elektronegatifliğin kesin bir ölçeğini yapmak için çeşitli çalışmalar vardır. Bunlar içinde belki en basit olanı, elektronegatifliğin iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi ile orantılı olduğunu gösteren R.S. Millikan yöntemidir.

### c) Atom Büyüklükleri

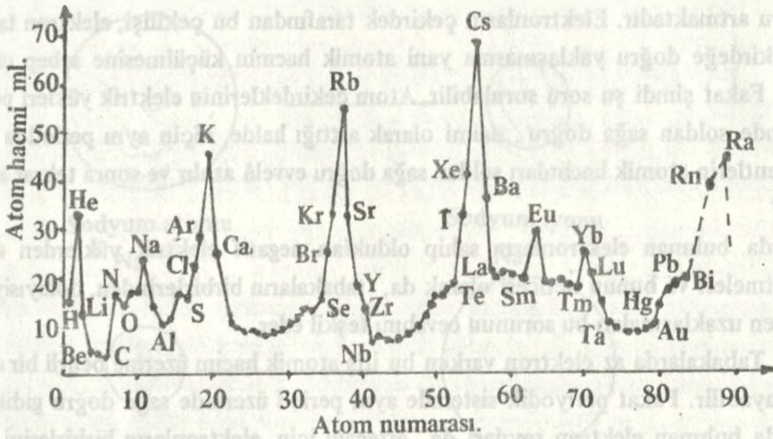
Atom büyüklüklerini tayin etmekte kullanılan en uygun metod, 1 atom-gram katı elementin işgal ettiği hacmin aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmasıdır.

$$\text{Atomik hacim} = \frac{1 \text{ Atom - gram tartısı}}{\text{yoğunluk}}$$

Buradan elde edilen netice elementin bir atom-gramının, yani Avogadro sayısı kadar atomunun işgal ettiği hacimdir. O halde, bu netice  $6,02 \cdot 10^{23}$  sayısına bölünecek olursa elementin tek bir atomunun işgal ettiği hacim hesab edilmiş olur. Fakat muhtelif elementlerin atom hacimlerini birbiri ile mukayese ederken doğrudan doğruya elementlerin birer atom-gramlarının işgal ettikleri hacimleri, yani atomik hacimleri göz önüne alınabilir.

Periyodik sistemde soldan sağa doğru atomik hacim evvela azalır, fakat sonradan tekrar artar. Bu hal aşağı yukarı bütün periodlarda aynı şekildedir.

Elementlerin atomik hacimleri ile atom numaraları arasında bir grafik çizilecek olursa yukarıdaki ifade daha açık olarak anlaşılmış olur (Şekil-9).



Şekil-9

Grafikten her periyoddaki elementlerin atomik hacimlerinin evvela azaldığı ve sonra arttığı görülmektedir. Birinci periyod Li ile Na arasında, ikinci periyod Na ile K arasında, üçüncü periyod K ile Rb arasında rastlamaktadır.

Buna ilâveten gene şekilde, periyodik sistemde aynı gruplarda yukarıdan aşağıya doğru inildikçe elementlerin atomik hacimlerinin gittikçe arttığı açıkça görülmektedir. Örneğin, grafikten de anlaşıldığı gibi birinci grupta bulunan elementlerin atomik hacimleri Li-Na-K-Rb sırasına göre artmaktadır.

Atomik hacimlerde meydana gelen bu farkların sebepleri şu şekilde açıklanabilmektedir. Evvelâ elementlerin çekirdek yükleri periyodik sistemde soldan sağa doğru gidildikçe artar ve bundan dolayı K tabakasında bulunan negatif yüklü elektronlar çekirdek tarafından daha fazla çekilirler. Her ne kadar K tabakası elektronları tarafından perdelendikleri için L tabakasında bulunan elektronlara karşı çekirdek yükünün tesiri daha az ise de, bunların da çekirdek tarafından çekilişleri nisbet itibarıyla gene soldan sağa doğru artar.

Örneğin, lityumun L tabakasında bulunan bir elektron (+ 3) çekirdek yükü tarafından değil de, K tabakasında iki elektron olduğu için ancak  $+3-2 = +1$  kadar bir elektrik yükü tarafından çekilir. Berilyum'da ise L tabakasında bulunan elektronlar  $+4-2=+2$  kadar bir elektrik yükü tarafından çekilirler.

Diğer tabaka elektronları üzerine de çekirdek yükünün etkisi aynı tarzda hesabedilebilir.

O halde gerek K, gerek K'ya nazaran az olmakla beraber L,M,N,... v.s. tabakalarındaki elektronların atom çekirdekleri tarafından çekilişi periyodik sistemde soldan sağa doğru artmaktadır. Elektronların çekirdek tarafından bu çekilişi, elektron tabakalarının çekirdeğe doğru yaklaşmasına yani atomik hacmin küçülmesine sebep olacağı aşikârdır. Fakat şimdi şu soru sorulabilir. Atom çekirdeklerinin elektrik yükleri periyodik sistemde soldan sağa doğru daimi olarak arttığı halde, niçin aynı periyotta bulunan elementlerin atomik hacimleri soldan sağa doğru evvelâ azalır ve sonra tekrar artmaya başlar?

Tabakalarda bulunan elektronların sahip oldukları negatif elektrik yüklerden dolayı birbirini itmeleri ve bunun neticesi olarak da, tabakaların birbirlerinden, dolayısıyla da çekirdekten uzaklaşmaları bu sorunun cevabını teşkil eder.

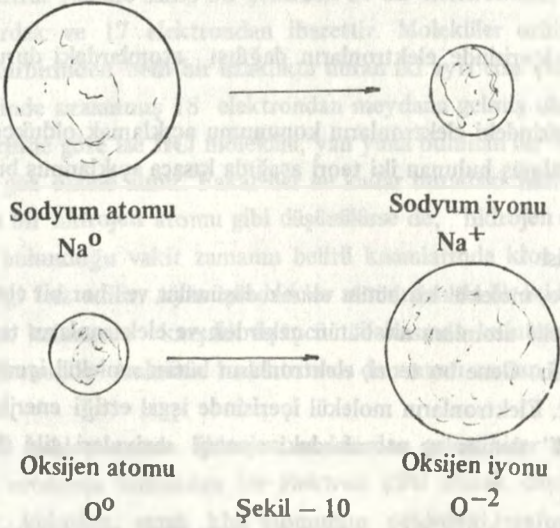
Tabakalarda az elektron varken bu itiş atomik hacim üzerine belirli bir değişme yapmayabilir. Fakat periyodik sistemde aynı period üzerinde sağa doğru gidildikçe tabakalarda bulunan elektron sayıları da artacağı için, elektronların birbirlerini itmesinden meydana gelen hacim artışı, çekirdeğin elektronları çekişinden dolayı meydana gelen hacim azalışından daha fazla olur. Ve bunun neticesi olarak da bir müddet sonra elementlerin atomik hacimlerinde tekrardan bir artış gözlenir.

Periyodik sistemin aynı gruplarında yukardan aşağıya doğru inildikçe çekirdek etrafındaki elektron ve dolayısıyla tabaka adedi birden arttığı için atomik hacmin de artması gayet normaldir.

Periyodik sistemin aynı grubunda yukardan aşağıya doğru gidildikçe atomlarda bulunan elektron tabakaları artmaktadır. Her ne kadar yukarıdan aşağıya doğru atomların çekirdek yükleri artarsa da, tabaka adetlerinin artışı hacim büyümesine çok daha fazla tesir edeceğinden periyodik sistemde aynı grupta yukarıdan aşağıya doğru inildikçe elementlerin atomik hacimleri de artar.

Şimdiye kadar nötral atomların hacimlerinden bahsedilmiştir. İyonlara gelince, pozitif iyonlar (kasyonlar) nötral atomlarda bulunan değerlik elektronlarından bazılarının çıkışı neticesi olduğu için bunların meydana geldiği nötral atomlardan daha küçük olacağı, negatif iyonlar (anyonlar) ise nötral atomlara elektron ilavesi ile oluşturduğundan, bunların da meydana geldiği nötral atomlardan daha büyük olacağı gayet mantıklıdır.

Sodyum atomu ile sodyum atomundan bir elektron çıkışı neticesi meydana gelen sodyum kationunun ve oksijen atomu ile oksijen atomuna iki elektron eklenmesi ile meydana gelen oksijen anyonunun mukayeseli büyüklüklerinin şematik olarak aşağıdaki gibi göstermek mümkündür (Şekil - 10).

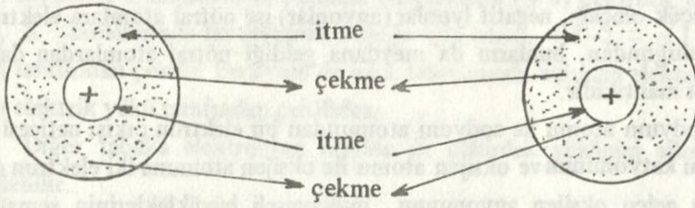


Şekil - 10

## 2.4. KİMYASAL BAĞLAR

Molekül veya kimyasal bileşikler içerisinde atomların beraberce bulunmalarını ancak kimyasal bağlar ile mümkün olmaktadır. Atomların nasıl olup da beraberce bir molekül halinde bulunduğu, kimyasal bağların incelenmesinden sonra anlaşılacaktır.

Atom içerisinde bulunan her hangi bir elektron, sahip olduğu elektrik yükünden dolayı atomun çekirdeği ve atomda mevcut diğer elektronların daima tesiri altında bulunmaktadır. İki atom bir araya geldiği zaman ise, yukarıda bahsedilen birinci atomun bir elektronu, bu atomun çekirdek ve diğer elektronlarından başka, ikinci atomun da çekirdek ve elektronlarının tesiri altında kalır. İşte bu karşılıklı tesirin atomlar arasında bir çekme meydana getireceği gayet tabiidir (Şekil - 11).



Şekil - 11

Dolayısıyla, moleküller içerisinde elektronların dağılışı atomlardaki durumundan farklı olmaktadır.

Moleküller içerisindeki elektronların konumunu açıklamak oldukça güç bir iştir. Bu konuda ileri sürülmüş bulunan iki teori aşağıda kısaca açıklanmış bulunmaktadır.

#### a) Moleküler Orbital teorisi

Bu teoriye göre, molekül bir bütün olarak düşünülür ve her bir elektronun, molekülde mevcut muhtelif atomlara ait bütün çekirdek ve elektronların tesiri altında bulunduğu kabul edilir. Gene bu teori, elektronların bütün molekül içerisinde hareket ettiklerini varsayar. Elektronların molekül içerisinde işgal ettiği enerji seviyelerine "moleküler orbital" denilir ve atomlardaki enerji seviyeleri gibi düşünülür.

#### b) Atomik Orbital teorisi

Bu teori daha basit fakat daha az kesindir. Buna göre, moleküldeki atomlar ayrı ayrı atomlar gibi düşünülür ve atomların enerji seviyelerinden faydalanarak elektronların molekül içerisindeki dizilişlerini izah edebilmektedir. Bu sebepten dolayı, "Atomik orbital teorisi" denilmektedir.

Örnek :

Hidrojen gazı molekülü( $H_2$ ) iki hidrojen atomundan meydana gelmiştir ve bir hidrojen atomu da bir proton ile bir elektrondan ibarettir. Moleküler orbital teorisine göre bir hidrojen molekülü, birbirinden belirli uzaklıkta duran iki proton ile belirli enerji seviyesinde (moleküler orbital) hareket eden iki elektrondan ibaret olarak düşünülür.

Atomik orbital teorisine göre ise, hidrojen molekülü birbirine çok yakın iki hidrojen atomundan ibaretmiş gibi düşünülür ve bunların elektron yörüngeleri ile ayrı hidrojen atomlarındaki yörüngeler arasında bir farkın mevcut olmadığı kabul edilir. Yalnız molekül halinin, bağımsız atomlara nazaran farkı şudur ki, belirli anlarda molekülde bulunan her iki elektron da bir ve aynı yörünge üzerinde hareket edebilir.

Hidrojen molekülü örneğinde mevcut her iki atom da birbirinin aynıdır. Molekülü oluşturan atomların birbirinin aynı olmaması halinde ise durum biraz daha kaşıktır. Örneğin, klorlu hidrojen molekülü düşünüldüğünde, hidrojen atomu (+ 1) elektrik yüküne sahip bir çekirdek ile bir elektrondan, klor atomu ise (+ 17) yüklü çekirdek ve 17 elektrondan ibarettir. Moleküler orbital teorisine göre HCl molekülü, birbirinden belli bir uzaklıkta duran iki ayrı cins çekirdek ve değişik enerji seviyelerinde sıralanmış 18 elektrondan meydana gelmiş olarak düşünülür. Atomik orbital teorisine göre ise HCl molekülü, yan yana bulunan bir hidrojen ve bir klor atomu olarak göz önüne alınır. Fakat her ne kadar buradaki hidrojen atomu yalnız halde bulunan bir hidrojen atomu gibi düşünülürse de, hidrojen atomunun HCl molekülü halinde bulunduğu vakit zamanın belirli kısımlarında klor atomundan 1 elektronu da alabildiği farz edilir. Aynı tarzda klor atomunun da ilk iki iç tabakasının değişmiş olarak kalmasına karşılık üçüncü tabakasında bulunan 7 elektrondan başka, hidrojen atomunda bulunan 1 elektronun da zaman zaman bu tabakada bulunduğu kabul edilir.

O halde, burada hidrojen ve klordan gelen birer elektron, her iki atom tarafından ortaklaşa kullanılan bir elektron çifti olarak düşünülebilir. Bu elektron çifti gerek hidrojen, gerek klor atomunun çekirdeği tarafından kendilerine doğru çekildiği için her iki atom klorlu hidrojen molekülü içerisinde beraberce tutulur.

Atomlar arası bağların daha iyi kavranabilmesi amacıyla, çeşitli bağ cinsleri aşağıda detaylı olarak ele alınmıştır.

### 2.4.1. İyonik Bağlar

Bu tip bağlar elektronlardan bir veya birkaçının bir atomdan diğerine tamamen verilmesi ile meydana gelir. İyonik bağlar ancak iyonlaşma enerjileri birbirinden çok farklı olan atomlar arasında söz konusudur.

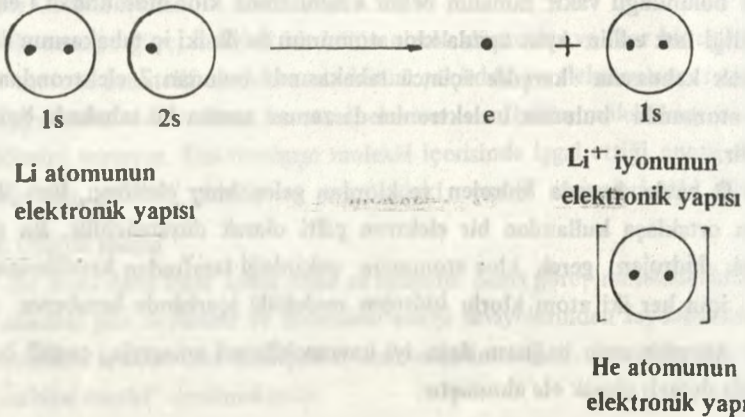
Örnek:

Lityum ve flor atomlarından oluşan lityum florür bileşiğinin bağ yapısı şu şekildedir.

Nötral halde bulunan Li atomunun (L) tabakasında, yani en dış enerji düzeyinde bir elektron mevcuttur. Şu halde lityum atomunun valans elektronu birdir. Lityum atomundan bu valans elektronunu koparabilmek için 5,4 elektron-voltluk bir enerji gerekmektedir. Başka bir deyimle, lityum atomunun iyonlaşma enerjisi düşüktür. Dolayısıyla, lityum atomu en dış enerji seviyesinde bulunan bu elektronu kolayca kaybederek, elektronik yapı bakımından kendisine en yakın soy gaz olan helyum atomuna benzeyen (+ 1) yüklü lityum iyonuna dönüşür.

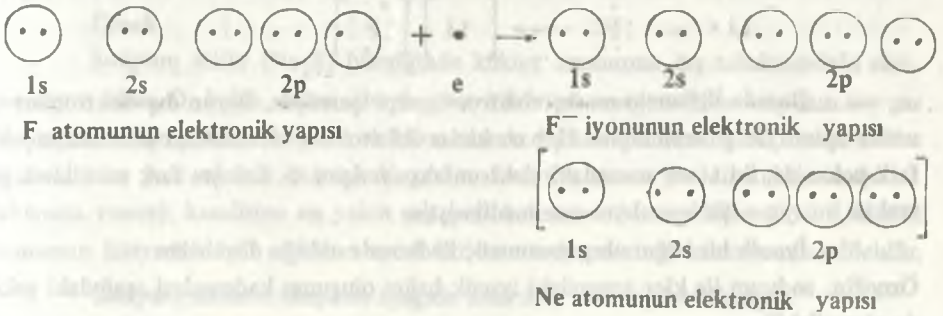
Şüphesiz ki  $Li^+$  ile helyum atomunun çekirdekleri birbirinden farklıdır. Zira, lityum atomunun çekirdeğinde, helyum atomunun çekirdeğine nazaran bir proton fazla olduğundan, bir elektron kaybetmiş olan lityum iyonunun çekirdeğinde de helyum atomu çekirdeğine nazaran bir proton daha fazla bulunacağı açıktır.

Lityum atomundan 1 elektron kopmasıyla oluşan lityum iyonu ile nötral halde bulunan helyum atomunun elektronik yapıları aşağıda gösterilmiştir.



Flor atomu yüksek elektron ilgisine sahiptir. Yani flor atomunun dış tabakasına 1 elektron eklenince oldukça fazla miktarda bir enerji açığa çıkmaktadır.

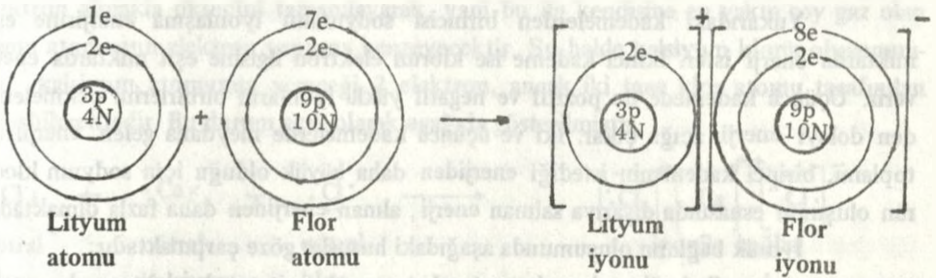
Eğer flor atomunun elektronik yapısı incelenecek olursa (L) tabakasında 7 elektron bulunduğu görülür. O halde, elektron sistemi bakımından flor atomunun kendisine en yakın soy gaz olan neon atomuna benzeyebilmesi için sadece 1 elektron alması icabeder. Bu hal aşağıda açıkça görülmektedir.



Şüphesiz ki burada da neon ile flor iyonunun çekirdekleri birbirinden farklıdır. Nötral halde bulunan flor atomunun çekirdeğinde neon atomunun çekirdeğine nazaran bir proton daha az bulunmaktadır ve bu sebepten ötürü 1 elektron almış olan flor atomu (-) yüklü flor iyonu haline geçmiştir.

O halde lityum ile flordan lityum florür (LiF) oluşumundaki elektron alış - verişinin, Li atomunun 1 elektron vererek Li<sup>+</sup> haline geçmesi ve bu elektronun flor tarafından alınarak F<sup>-</sup> meydana gelmesi şeklinde açıklanmak mümkündür. Böylece meydana gelen (+) ve (-) yüklü iyonlar Coulomb kanununa göre birbirlerini çekeceklerinden her iki iyon da belli bir uzaklıkta durarak, aralarında iyonik bağ meydana gelmiş olur. Bu şekil bağlara bazen elektrovalens bağlar da denilmektedir.

Li ve F arasında iyonik bağın meydana gelişine ait olayın şematik olarak gösterilişi aşağıdadır. Burada, olayın kolayca anlaşılabilmesi için elektron tabakaları daire şeklinde gösterilmiş, fakat tabakaların içindeki orbitaller ayrıca gösterilmemiştir.





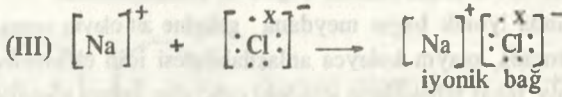
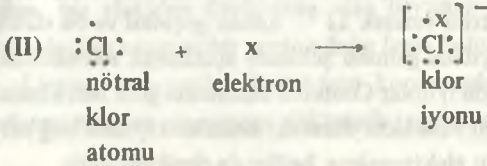
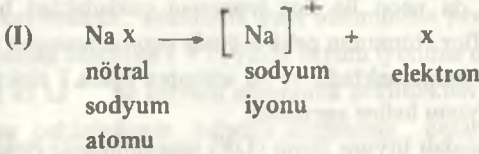
İyonik bağlanmayı daha kısa bir şekilde ifade etmek için, atomun dış enerji düzeyindeki elektronlarını yazmak ve elektron alışverişini bu suretle göstermek mümkündür.



Burada lityumun en dış elektronu çarpı işaretiyle, florun dış elektronları da nokta işaretiyle gösterilmiştir. Her ne kadar iki atomun elektronları arasında hiç bir fark yoksa da, iki atom arasındaki elektron alış-verişini ilk bakışta fark edebilmek gayesi ile bu ayrı çeşit işaretleme tercih edilmiştir.

İyonik bir bağın oluşumunun üç kademede olduğu düşünülür.

Örneğin, sodyum ile klor arasındaki iyonik bağın oluşumu kademeleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Yukarıdaki kademelerden birincisi sodyumun iyonlaşma enerjisine eşit miktarda enerji ister. İkinci kademe ise klorun elektron ilgisine eşit miktarda enerji verir. Üçüncü kademede de pozitif ve negatif yüklü iyonların birbirlerini çekmelerinden dolayı enerji açığa çıkar. İki ve üçüncü kademelerde meydana gelen enerjilerin toplamı, birinci kademenin istediği enerjiden daha büyük olduğu için sodyum klorürün oluşumu esnasında dışarıya salınan enerji, alınan enerjiden daha fazladır.

İyonik bağların oluşumunda aşağıdaki hususlar göze çarpmaktadır:

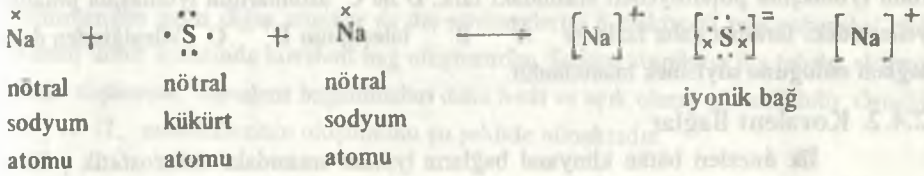
a) İyonik bağlar oluşurken atomlar arasında eşit sayıda elektron alış-verişi olmaktadır.

b) Elektron alan ve veren atomlar, elektron sayılarını kendisine en yakın olan soy gaz sistemine benzettirler (Okted kuralı).

Örnek :

Sodyum sülfür ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) bileşiğinde kükürt atomunun dış tabakasındaki elektron sayısı 6'dır. O halde, ikinci kurala göre kükürt atomu kendisine en yakın soy gaz olan argona benzeyebilmesi için 2 elektron alarak dış tabakasındaki elektronları sekize tamamlaması, yani oktete varması lâzımdır. Sodyum atomu ise dış tabakasındaki 1 elektronu vererek kendisine en yakın soy gaz olan neona benzeyebileceğinden, kükürt atomunun ihtiyacı olan 2 elektron ancak iki tane sodyum atomundan temin edilebilir.

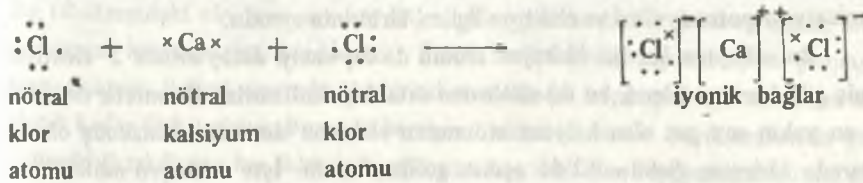
Sodyum sülfürün oluşumu aşağıda daha açık olarak gösterilmiştir.



Kükürt iyonu üzerindeki (-2) işareti, bu iyonun elektrikçe eksi iki yüke sahip olduğunu göstermektedir.

Kalsiyum klorür bileşiğinde ise, kalsiyum atomunun dış tabakasındaki elektronların sayısı 2 olduğundan, kalsiyum atomu bu iki elektronu vererek kendisine en yakın soy gaz olan argonun elektron düzenine benzer, yani oktediti tamamlayarak enerji bakımından daha kararlı hale geçer.

Klor atomundaki dış tabaka elektronlarının sayısı ise 7'dir. O halde klor atomu 1 elektron almakla oktediti tamamlayarak, yani bu da kendisine en yakın soy gaz olan argon atomunun elektron yapısına benzeyecektir. Şu halde kalsiyum klorür oluşumunda, kalsiyum atomunun vereceği 2 elektron, ancak iki tane klor atomu tarafından alınabilmektedir. Bu durum açık olarak aşağıda gösterilmiştir.



Kalsiyum iyonu üzerindeki (+ 2), bu iyonun elektrikçe iki pozitif yüke sahip olduğunu göstermektedir.

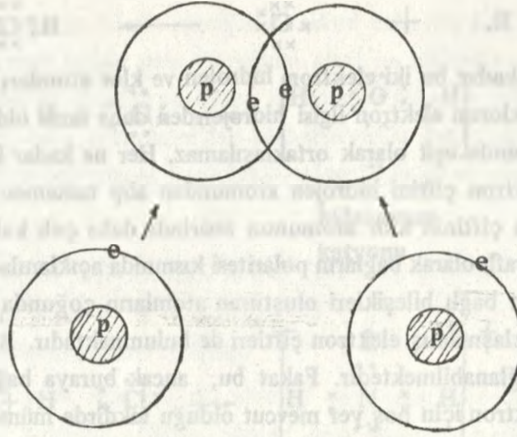
Birbiriyle iyonik bağ oluşturarak birleşen iki atom iyonlaşma enerjileri birbirinden ne kadar farklı ise, bunların meydana getireceği kimyasal bileşik o kadar daha sağlamdır. Başka bir ifade ile, elektron vererek ( + ) yüklü hale geçen atomun iyonlaşma enerjisi ne kadar düşükse ve elektron alarak ( - ) yüklü iyon haline geçen diğer atomun elektron ilgisi ne kadar yüksekse, bu iki atom birbiriyle o kadar daha dayanıklı bileşik meydana getirirler. Örneğin,  $A^+ B^-$  ve  $A^+ C^-$  şeklinde iki iyonik bileşik göz önüne alınacak olursa, eğer ( B ) atomunun elektron ilgisi ( C ) atomununkinden fazla ise  $A^+ B^-$  bileşiği  $A^+ C^-$  bileşiğine nazaran daha dayanıklıdır. Eğer  $A^+ B^-$  ve  $D^+ B^-$  gibi iki bileşikte, ( A ) atomunun iyonlaşma enerjisi ( D ) atomunun iyonlaşma enerjisinden az ise  $A^+ B^-$  bileşiği  $D^+ B^-$  bileşiğine nazaran daha dayanıklıdır.  $A^+ B^-$  ve  $D^+ C^-$  gibi iki bileşikte ise eğer A ile B atomlarının iyonlaşma potansiyelleri arasındaki fark, D ile C atomlarının iyonlaşma potansiyellerindeki farkdan daha fazla ise  $A^+ B^-$  bileşiğinin  $D^+ C^-$  bileşiğinden daha sağlam olduğunu söylemek mümkündür.

#### 2.4.2. Kovalent Bağlar

İlk önceleri bütün kimyasal bağların iyonlar arasındaki elektrostatik çekime dayandığı, yani hepsinin iyonik bağ olduğu kabul ediliyordu. Fakat 1916 yılında Amerikalı bilim adamı G. N. Lewis, bazı hallerde bir atomun elektronunun diğer atoma tamamen vermesinin mantıksız olabileceğini söyledi. Örneğin, hidrojen molekülünü göz önüne alacak olursak, burada mevcut iki hidrojen atomu da tamamen aynı özelliğe sahiptir. Bu duruma göre, iyonik bağlarda olduğu gibi hidrojen atomlarından hiçbirinin elektronunu tamamen kendisine alamaz. Yani hidrojen atomları arasında iyonik bağ meydana gelemez. İşte bu gibi hallerde, elektronların birbiriyle birleşen atomlar arasında ortaklaşa kullanıldığı kabul edilmektedir.

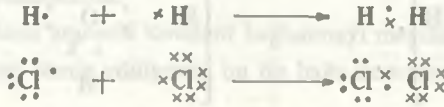
İki hidrojen atomu reaksiyon vermek üzere birbiri ile çarpışınca, her ikisinin de kendisine en yakın soy gaz olan helyuma benzemek isteyeceği aşikârdır. Fakat birinin diğerinden 1 elektron alarak bu hale dönmesine, gerek iyonizasyon potansiyeli, gerek elektron ilgisi bakımından bir sebep yoktur. Çünkü her iki hidrojen atomunun da iyonizasyon potansiyelleri ve elektron ilgileri birbirinin aynıdır.

Bu sebepten her iki hidrojen atomu da dış enerji düzeylerinde 2 elektrona sahipmiş gibi hareket ederek bu iki elektronu ortaklaşa kullanırlar. Bu suretle de kendilerine en yakın soy gaz olan helyum atomunun elektron sistemine benzemiş olurlar. Bu tarzda birleşme Şekil- 12'de açıkça görülmektedir. İşte hidrojen molekülünde olduğu gibi birleşen atomların dış elektronlarını ortaklaşa kullanarak bağlanmalarına "kovalent bağlanma" ve bu şekildeki bağlara da "kovalent bağ" adı verilmektedir.



Şekil - 12

Hidrojenden gayri diğ er atomlar da dış yörüngelerini 8 elektrona tamamlamak ( okted kuralı) üzere aralarında kovalent bağ oluştururlar. Sadece atomların dış tabaka elektronlarını düşünerek, kovalent bağlanmaları daha basit ve açık olarak gösterilebilir. Örneğ in,  $H_2$  ve  $Cl_2$  moleküllerinin oluşumunu şu şekilde olmaktadır.



Çoğ u hallerde ortaklaşa kullanılan 2 elektron, yani kovalent bağ, bir tek çizgi halinde gösterilir. Bu duruma göre örneğ in, hidrojen molekülünü  $H - H$ , klor molekülünü de,  $Cl - Cl$ , şeklinde göstermek icabeder.

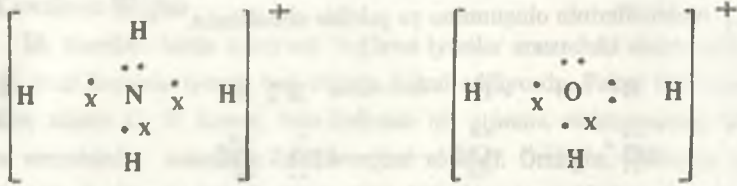
İki atomun kovalent bağ ile bağlanması için bu iki atomun muhakkak aynı olması şartı yoktur. Çok defa iyonizasyon potansiyelleri veya elektron ilgileri birbirine çok yakın olan atomlar da kovalent olarak bağlanarak kimyasal bileşikler meydana getirirler. Örneğ in, klorlu hidrojen oluşumunda hidrojen atomu bir elektron olarak dış tabakasındaki elektron sayısını ikiye, klor atomu da bir elektron olarak sekize tamamlamak isteyecektir (okted kuralı). Fakat bu iki atomun iyonizasyon potansiyelleri veya elektron ilgileri arasında, birbirinden elektron koparıp bunu tamamen kendine alacak kadar fark yoktur. Bununla beraber 2 elektron bu iki atom tarafından ortaklaşa kullanıldığı takdirde, her ikisi de kendilerine en yakın olan soy gaz atomlarının elektron yapılarına benzeyebilirler. İşte bu sebepten klorlu hidrojen molekülünde bulunan hidrojen ve klor atomları arasındaki bağ, aşağ ıda gösterildiğ i gibi kovalenttir.



Her ne kadar bu iki elektron hidrojen ve klor atomları tarafından ortaklaşa kullanılıyorsa da, klorun elektron ilgisi hidrojenden daha fazla olduğu için bu elektron çifti iki atom arasında eşit olarak ortaklaşamaz. Her ne kadar klor atomu ortaklaşa kullanılan bu elektron çiftini hidrojen atomundan alıp tamamen kendisine çekemezse de, bu elektron çiftinin klor atomunun tesirinde daha çok kaldığı kabul edilebilir. Bu durum daha etraflı olarak bağların polaritesi kısmında açıklanacaktır.

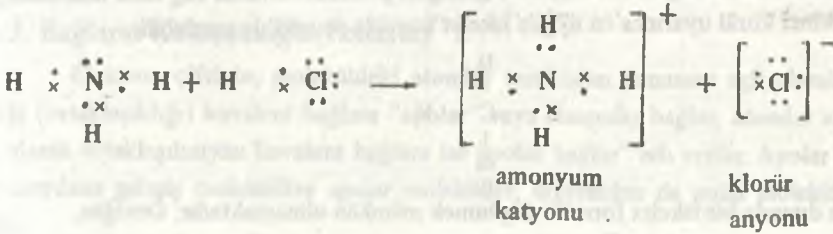
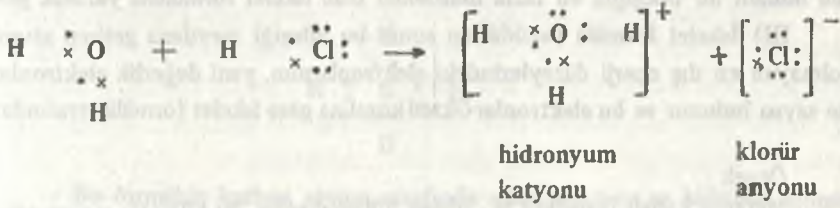
Kovalent bağlı bileşikler oluşturulan atomların çoğunda bağ yapan elektronların dışında ortaklaşmamış elektron çiftleri de bulunmaktadır. Bu elektron çiftlerine başka atomlar bağlanabilmektedir. Fakat bu, ancak buraya bağlanacak atomun dış yörüngesinde 2 elektron için boş yer mevcut olduğu takdirde mümkün olabilir. Örneğin, bir elektron çiftine hidrojen atomu bağlanamaz, çünkü hidrojen atomunun dış yörüngesinde sadece bir fazla elektron için yer vardır.

Fakat bir elektron kaybetmiş hidrojen atomu, yani proton ( $\text{H}^+$ ) için durum böyle değildir. Çünkü, protonun dış enerji düzeyinde 2 elektron için de yer vardır. O halde proton,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .. v.s. gibi moleküllerde mevcut elektron çiftlerine bağlanarak,



şeklinde açık formüller ile gösterilen amonyum ve hidronyum (hidroksonyum) kationlarını meydana getirir.

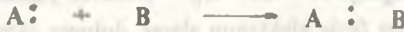
O halde örneğin, HCl, su veya amonyak ile karıştırılacak olursa, burada klora bağlı olan H ortaklaşa kullandıkları elektron çiftini klora terk ederek HCl molekülünden kopar, su veya amonyak molekülündeki serbest halde bulunan elektron çiftine bağlanır. Bu suretle de en yakın soy gaz olan helyuma benziyerek enerji bakımından kendisini yeniden tatmin etmiş olur. Mademki su veya amonyak molekülü elektrikçe nötraldir, bu moleküllere (+ 1) yüklü protonun bağlanmasıyla oluşan amonyum veya hidronyumun (+ 1)'er yüklü olmaları icabeder. Bu esnada klorun dış elektronu 8 olmuştur. Bu sırada, protonun kopmasıyla geride kalan klor iyonunun (-1) yüklü olacağı ortadadır.



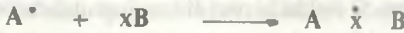
Yukarıdaki örneklerde gerek oksijen, gerek azot atomu ile H'ler (son protonla olan bağın oluşum şekli farklı olmasına rağmen) arasındaki bağlarda hiçbir fark yoktur. İşte, sonradan gelen proton ile O ve N arasında meydana gelen kovalent bağa "koordinatif kovalent bağ" denilmektedir.

Buna göre, iki atom arasında kovalent bağlanmayı meydana getiren elektron çifti sadece bir atom tarafından temin ediliyorsa, bu tip bağa koordinatif kovalent bağ adı verilmektedir.

Genel olarak, koordinatif kovalent bağın oluşumunu,



şeklinde, normal kovalent bağın oluşumunu ise,



şeklinde göstermek mümkündür.

Herhangi bir kovalent yapı bileşiğin açık elektronik formülünü yazabilmek için ilk önce aşağıdaki üç hususun göz önüne alınması gerekir.

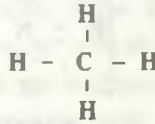
1) Bir bileşiğin iyonik veya kovalent bağa sahip olduğuna karar verilmesi lazımdır. Fakat bazı bileşiklerde her iki bağ da mevcut olabilir. Örneğin, sodyum sülfatta ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) oksijenle kükürt arasında kovalent ve sodyum ile oksijen arasında da iyonik bağ vardır. Kimyasal bir bileşikteki bağların iyonik veya kovalent oluşu atomların iyonlaşma enerjileri farkından anlaşılabilir gibi, bileşiğin tamamen uçucu oluşu da bu bileşiğin atomlarının bir biri ile sadece kovalent bağ meydana getirdiğine işaret edebilir.

II) Kimyasal bileşikte bulunan bağların cinsini kararlaştırdıktan sonra kapalı formülü bilinen bir bileşiğin en fazla muhtemel olan iskelet formülünü yazmak gerekir.

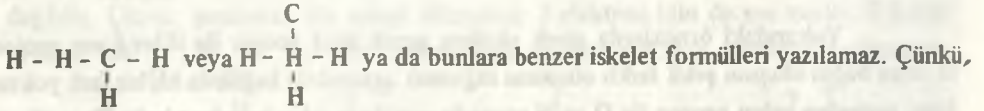
III) İskelet formülü yazıldıktan sonra bu bileşiği meydana getiren atomların dolu olmayan en dış enerji düzeylerindeki elektronlarının, yani değerlik elektronlarının toplam sayısı bulunur ve bu elektronlar Oktet kuralına göre iskelet formülü etrafında sıralanır.

Örnek :

Metanın kapalı formülü  $CH_4$  olarak bilinmektedir. Bu bileşiğin uçucu olması, metanın kovalent bağlardan meydana geldiğini gösterir. Metanın bağ cinsi belirlendiğine göre, ikinci kural uyarınca en uygun iskelet formülü şu şekilde yazılabilir.



Bunun dışında bir iskelet formülü düşünmek mümkün olmamaktadır. Örneğin,



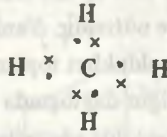
bu gibi hallerde bir hidrojen atomu birden fazla bağa sahip olurdu ki, bu hiçbir zaman mümkün değildir. Hidrojen atomu sadece tek bağ yani iki elektron taşıyabilir ve bu suretle de kendinden hemen sonra gelen helyuma benzer. O halde metan için mümkün olan bir tek iskelet formülü vardır.

Son olarak, toplam değerlik elektronlarının hesaplanması gerekir. Karbon atomundaki elektronların çeşitli orbitallere dağılışı  $1s^2 2s^2 2p^2$  şeklinde yazılacak olursa, burada birinci K tabakasının alabileceği en fazla elektronu olarak dolmuş olduğu görülür. Fakat ikinci, yani L tabakasında 8 elektron için yer varken sadece 4 elektron bulunmaktadır, yani bu tabaka henüz dolmamıştır. O halde henüz dolmamış olan bu tabakadaki 4 elektron karbon atomunun değerlik elektronlarını oluşturmaktadır. Demek oluyor ki karbon atomunun değerlik elektronu 4'tür.

Aynı görüş ile hidrojen atomunun değerlik elektronu sayısı da 1 olarak hesaplanabilir.

Metanın kapalı formülünde 4 hidrojen atomu bulunduğuna göre, metan molekülü için değerlik elektronlarının toplam sayısı  $4 + 4 = 8$  olarak hesaplanabilir.

Buna göre oktet kuralını göz önünde bulundurmak suretiyle, bu 8 değerlik elektronunun metan molekülünün iskelet formülü üzerinde sıralanması gerekir. Bu son işlem de yapılarak metan için uygun elektronik formül aşağıda gösterildiği şekilde yazılabilir.



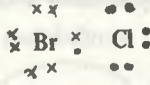
Bu formülde karbon atomu etrafında sekiz elektron ve hidrojen atomlarında da ikişer elektron bulunduğu için okted de bozulmamıştır.

### 2.4.3. Bağların Kutupluluğu (Polarite)

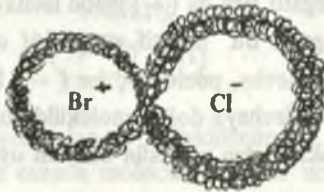
Elektron çiftinin, moleküldeki atomlar tarafından tamamen eşit olarak kullanıldığı (ortaklaşıldığı) kovalent bağlara "apolar" veya nonpolar bağlar, atomlar arasında eşit olarak ortaklaşılmıyan kovalent bağlara ise "polar bağlar" adı verilir. Apolar bağlardan meydana gelmiş moleküllere apolar moleküller, diğerlerine de polar moleküller adı verilir.

Bu tarife göre  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ , ....v.s. apolar,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{BrCl}$ ,...v.s. de polar moleküller sınıfına girerler.

$\text{BrCl}$  molekülü incelendiğinde, her iki atomun da en dış tabakalarında 7 elektron içerdiği görülür. Eğer bu iki atom, birer elektronu ortaklaşa kullanılmak üzere çiftleştirirlerse dış tabakalarını 8 elektrona tamamlamış, yani oktede varmış olurlar.

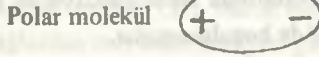


Fakat, bromun periyodik sistemdeki yeri klorun altında olduğundan ve periyodik sistemde aynı grupta yukarıdan aşağıya doğru inildikçe elektron ilgilerinin azalacağı bilindiğine göre, ortaklaşa kullanılacak olan bu elektron çiftinin daha ziyade kloru ait olması icabettiği düşünülebilir. Yani klor, bromdan daha fazla elektron ilgisine sahip olduğundan, ortaklaşa kullanılan iki elektron klorun etrafında bromu nazaran daha fazla zaman kalır. Bu sebepten,  $\text{BrCl}$  molekülünün klor kısmı biraz negatif brom kısmı ise pozitif olarak ortaya çıkar. Bu hal şematik olarak aşağıda gösterilmektedir.





Polar moleküllerde görülen bu hale apolar moleküllerde rastlanmaz. Fakat polar bir molekül de bütün olarak elektrikçe nötraldir. Yani gerek polar, gerek apolar moleküllerde atomların çekirdeklerinin sahip oldukları toplam pozitif yük kadar elektron bulunur. Ancak polar moleküllerde elektriğin dağılımında bir asimetri mevcuttur. İşte bu sebepten, her hangi polar bir molekül şu şekilde gösterilebilir.



Molekül içerisindeki atomlar göz önüne alınarak, iki atomlu (diatomik) bir molekülün polar veya apolar olduğu kolayca tahmin edilebilir.

I) Eğer molekülde bulunan iki atom birbirinin benzeri ise aralarındaki bağ ve dolayısıyla molekül apolardır.

II) Eğer molekülün iki atomu birbirinden farklı ise aralarındaki bağ ve dolayısıyla molekül polardır.

Genel olarak, diatomik moleküllerde bulunan atomların elektron ilgileri birbirinden ne kadar çok farklı ise molekülün polarite derecesi de o kadar fazladır.

Polar moleküllere dipol moleküller de denilebilir. Polar bir molekülün dipol özelliği, kantitatif olarak "dipol momentii" ile tayin edilir.

Dipol momentii ise, molekülde bulunan iki atomun kutupluluktan dolayı sahip oldukları ve birbirine değerce eşit, fakat işaretçe zıt olan elektrik yüklerinin mutlak değeri ile pozitif ve negatif merkez arasındaki uzaklığın çarpımı olarak tarif edilir.

$$\mu = q \cdot d$$

Burada,

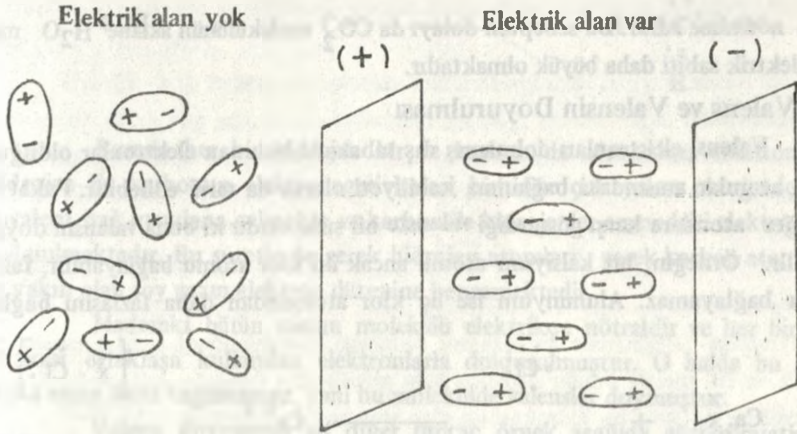
$\mu$  : Dipol momentii

$q$  : Kutuplardaki zıt elektrik yükleri

$d$  : Kutuplar arası uzaklıktır.

Dipol momentii daha etraflı bir şekilde açıklanmadan önce, bir maddenin dielektrik sabitinin ne olduğunu, nasıl ölçüldüğünü ve ne maksatla kullanıldığını belirtmek gerekir.

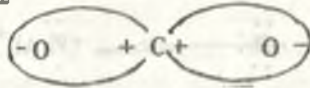
Polar molekül elektriksel bir alana konulacak olursa, molekülün pozitif ucu elektrikçe ( - ) yüklü levhaya ve negatif ucu da ( + ) yüklü levhaya yaklaşacak şekilde molekülde bir yönelme meydana gelir. Bu negatif ve pozitif uçlar aynı molekülün kısımları olduğu ve negatif uç ( + ) levha, pozitif uç ise ( - ) levha tarafından aynı anda çekildikleri için ( + ) veya ( - ) levhaya doğru molekülde bir hareket olmaz. Saadece, molekül Coulomb kanunu bakımından mümkün olan en uygun hale yönelir. Bu olay Şekil - 13 de gösterilmiştir.



Şekil - 13

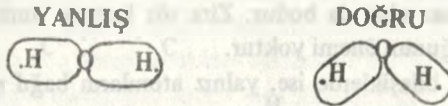
Dipol momentin ölçülmesinin tatbikatı çok geniştir. Örneğin, moleküldeki atomların doğrusal veya açısız tarzda dizildikleri ve moleküllerin elektrik yük dağılışı bakımından asimetri dereceleri hep dipol momentlerinin ölçülmesiyle anlaşılabilir.

Bazı moleküllerde atomlar arasındaki bağların polar olmasına karşılık, bunların dielektrik sabitlerinin hemen hemen apolar moleküllerin dielektrik sabitlerine eşit olduğu görülür. Örneğin,  $\text{CO}_2$  molekülünde durum böyledir.



Polar bağ içeren, fakat apolar molekül özelliği gösteren  $\text{CO}_2$  molekülleri elektriksel alanda levhalara dikey vaziyette duramaz. Ancak paralel bir şekilde yönelir.

Su molekülü için durum aynı değildir. Gerçi su molekülünde de iki hidrojen atomu, bir oksijen atomuna bağlanmıştır ve molekülde hidrojen atomlarının bulunduğu uçlar (+), oksijen atomunun bulunduğu orta kısım (-) dir, fakat su molekülündeki atomların dizilişi lineer olmayıp açısızdır. Suyun dielektrik sabitinin yüksek oluşu da bunu doğrulamaktadır.



Açısız yapıda olan su molekülünün iki pozitif ucu aynı anda negatif levhaya döndürülebilir ve bu esnada molekülün negatif ucu da pozitif yüklü levhaya yaklaşmış olur. Molekülün bu şekilde yönelişi sayesinde kondansatörün elektrikçe yüklü levhaları

kısmen nötrale edilir. Bu sebepten dolayı da  $\text{CO}_2$  molekülünün aksine  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünün dielektrik sabiti daha büyük olmaktadır.

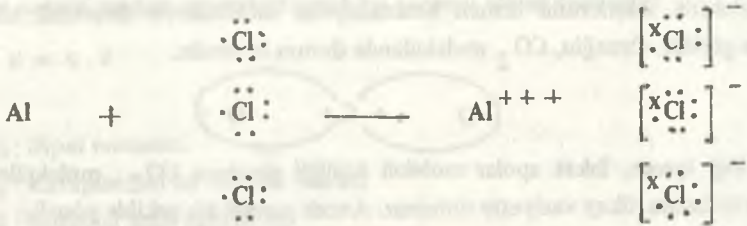
#### 2.4.5. Valens ve Valensin Doyurulması

Valens elektronları dolmamış dış tabakada bulunan elektronlar olduğuna göre, valens atomlar arasındaki bağlanma kabiliyeti olarak da tarif edilebilir. Fakat bir atomun diğer atomlara karşı gösterdiği valenste bir sınır vardır ki buna valansın doygunluğu adı verilir. Örneğin, bir kalsiyum atomu ancak iki klor atomu bağlayabilir, fakat daha fazlasını bağlayamaz. Alüminyum ise üç klor atomundan daha fazlasını bağlayamaz.



Burada kalsiyum atomu kendinde mevcut olan valens elektronlarının hepsini klor atomlarına vererek, klor atomlarının dış tabakalarındaki elektronları sekize tamamlamıştır.

Alüminyum klorürde ise alüminyum 3 dış elektronunu kaybederek, klorlar ise birer elektron olarak soy gaz yapısına benzemişlerdir.



Gerek  $\text{CaCl}_2$ , gerek  $\text{AlCl}_3$ , beyaz renkte ve katı birer maddelerdir. Bu gibi iyonik katılarda valensin doygunluğu, sadece pozitif ve negatif iyonların bağlı sayılarını gösterir. Örneğin,  $\text{AlCl}_3$ 'de numunede bir alüminyum atomuna karşılık üç klor atomu vardır ve esas olan da budur. Zira söz konusu numunede kaç tane alüminyum atomunun bulunduğu önemi yoktur.

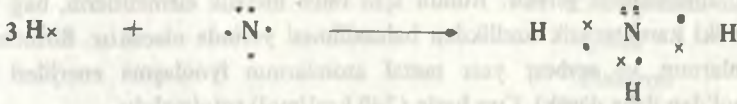
Kovalent bileşiklerde ise, yalnız atomların bağlı miktarı değil, bir tek moleküldeki hakiki miktarları da önemlidir ve bu miktarlar da sınırlıdır. Örneğin, karbon ve hidrojen atomundan metan molekülünün oluşumu şu şekildedir.



Burada her bir hidrojen bir ve karbon da dört valens elektronuna sahiptir. Hidrojen ile karbonun elektronegativiteleri birbirine çok yakın olduğu için aralarında kovalent bağ meydana gelmekte ve karbon ile hidrojenler arasındaki elektronlar ortaklaşa kullanılmaktadır. Bu suretle de gerek hidrojen atomları, gerek karbon atomu kendilerini en yakın olan soy gazın elektron düzenine benzemektedir.

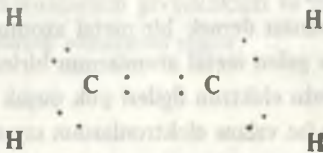
Mademki bütün metan molekülü elektrikçe nötraldir ve her bir atomun dış tabakası ortaklaşa kullanılan elektronlarla doldurulmuştur. O halde bu moleküle bir başka atom daha bağlanamaz, yani bu molekülde valensler doymuştur.

Valens doymasına ait diğer birkaç örnek aşağıda gösterilmiştir. Yalnız bu şekilde meydana gelen moleküllerde, metandan farklı olarak, ortaklaşmamış elektron çiftlerinin bulunabileceği örneklerin incelenmesinden kolayca anlaşılacaktır.

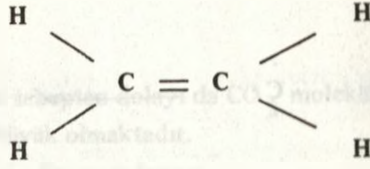


Doymuş valense ilâveten, doymuş ve doymamış bileşiklerden de bahsedilebilir. Örneğin, bir bileşikte karbon atomları arasında iki ve üç kovalent bağ varsa, böyle yapıya sahip bileşiklere doymamış bileşikler denilir.

Örnek:

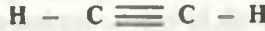


Etilen molekülündeki karbon atomları arasında 2 elektron çifti mevcut olup, bunlar iki kovalent bağa karşılık gelmektedir. Genel olarak elektron çiftleri bir çizgi ile ifade edilir. O halde, etilenin açık formülü,



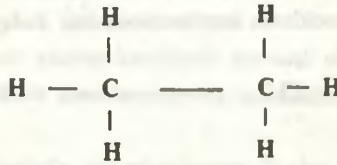
şeklinde yazılmaktadır.

Aynı tarzda asetilende de karbon atomları arasında üç kovalent bağ bulunmaktadır. Dolayısıyla,



şeklinde gösterilmektedir.

Doymamış bileşiklerde bu bağlara kimyasal reaksiyonlarla başka atomlar da ilâve edilebilir ve bu suretle bunlar doymuş hale getirilebilir. Örneğin, etilene 2 hidrojen atomu ilâve edilirse doymuş bir hidrokarbon olan etan meydana gelmektedir.



#### 2.4.6. Metalik Bağ

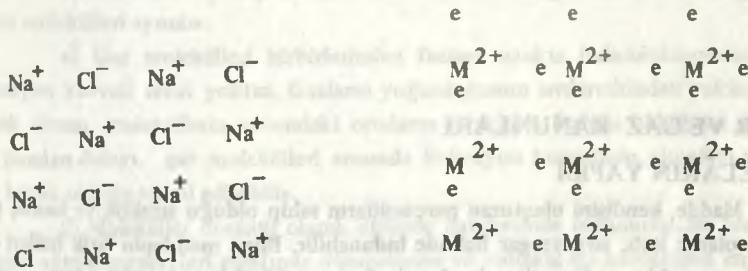
Periyodik sistemde yer alan elementlerin dörtte üçü metal olduğuna göre "metalik bağın" incelenmesi gerekir. Bunun için önce metalik elementlerin, bağ yapısında önemli olan iki karakteristik özellikden bahsedilmesi yerinde olacaktır. Birincisi, serbest metal atomlarının ve serbest yarı metal atomlarının iyonlaşma enerjileri küçüktür (220 kcal/mol'dan daha düşük). Cıva hariç (240 kcal/mol) tutulmalıdır. Ametal atomlarının iyonlaşma enerjileri ise tersine 220 kcal/mol'dan daha büyüktür. İkincisi, metal atomunun valans elektronlarının sayısı valans orbitallerinin sayısından daha azdır. Bunu doğrulayan bir husus, metalik elementlerin periyodik sistemin sol tarafında yer alması ve B, Si, Ge ve Sb gibi yarımetallerin meydana getirdiği çizgi boyunca ametallerden tamamen ayrı bölgede bulunmasıdır.

İyonlaşma enerjisinin küçük olması demek bir metal atomundan bu elektronu koparmak kolay demektir. Karşı karşıya gelen metal atomlarının birinin diğerinden elektron alması düşünülemez. Çünkü metallerin elektron ilgileri çok düşük olup, birbirine yakındır. Birbiriyle kovalent bağ yapmaları ise valans elektronlarının sayısı yetersiz olduğundan imkansızdır. Oktet oluşturmak için yeterli elektronları yoktur. Yalnız, bazı elementler

gaz farkında iki atomlu moleküller halinde bulunurlar. Bunlarda metaller arası bağ çok zayıftır ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Na}_2$  gibi).

Metalik bağ terimi aynı cinsten metal atomları veya aynı cinsten metal atomlarını bir arada tutan bağ anlamında kullanılır. Bu bağ, iyonik bağın bir başka çeşidi olarak düşünülebilir. Aslında, her bir metal atomu kristalde kendi valens elektronlarını ortaya çıkarır. Bir başka deyimle, metal iyonları gevşek bir elektron denizi meydana getirir. Her bir metal iyonu en yakın komşusu olan metal iyonuna hareketli bir elektron alanı ile tutulmuştur. Bu ise bir NaCl kristalinde klorür iyonlarının sodyum iyonlarını tutuşuna benzer. Bu manada metal kristali, metal katyonları ve elektronlarından meydana gelmiş yabancı bir bileşik olarak sayılabilir.

Örnek :



M : 2 Değerlikli metal  
iyonu  
e : Elektron

Böyle bir yapı tel haline getirilebilir. Zira serbest elektron alanı metal iyonlarının yer değiştirmelerini sağlar. İyonik kristallerin tel haline getirilememeleri ( + ) ve ( - ) iyonların kristal örgüsünde yerlerinin sabit olmasından ileri gelir. Metallerde ise, serbest elektronlar bu ölçüde belli bir yere bağlı değildirler. Metallerde valens elektronlarının gevşeklikleri ve hareketli oluşları, metallerin, iletken olmalarını ve devamlı parlak olmalarını sağlar.

## GAZLAR VE GAZ KANUNLARI

### 3.1. GAZLARIN YAPISI

Madde, kendisini oluşturan parçacıkların sahip olduğu sıcaklık ve basınç şartlarına bağlı olarak katı, sıvı, ve gaz halinde bulunabilir. Buna maddenin fizik halleri denir. Katılarda parçacıklar sadece titreşim hareketlerine sahiptirler. Ancak, erime sıcaklığında, parçacıklar birbiri üzerinden kayarak bir hal değişmesine sebep olmaktadır. Sıvı ve gazlarda ise, parçacıklar (moleküller) devamlı surette hareket halindedirler.

Gaz halini sıvı ve katılardan ayıran en önemli özellik, gazların belirli hacim ve şekillerinin olmayışdır. Eğer, herhangi bir gaz kapalı bir kap içerisine konulacak olursa, gazın derhal genişleyerek bu yeni kabı tamamen doldurduğu ve kabın şeklini aldığı gayet iyi bilinen bir gerçektir. Gazları katı ve sıvılardan ayıran en önemli özellikler maddeler halinde şu şekilde özetlenebilir.

- Gazların belirli bir hacmi ve belirli bir yüzey sınırı yoktur.
- Katı ve sıvılara göre daha düşük yoğunluğa sahiptirler.
- Bütün yönlerde aynı basıncı gösterirler.
- Kolaylıkla sıkıştırılabilirler.

- e) Isıtıldıkları zaman genişlerler.
- f) Kolaylıkla yayılabilirler (difüzenirler).
- g) Kritik basınçlarının üzerinde bir basınç uygulanırsa veya kritik sıcaklığın altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulurlarsa sıvılaşırlar.
- h) Birbirleriyle her oranda karışabilirler.

### 3.2. GAZLARIN KİNETİK TEORİSİ

Gazları meydana getiren tanecikler mutlak sıfır noktası üzerindeki sıcaklıklarda sürekli olarak hareket halindedirler. Gazları oluşturan bu moleküllerin hareketlerine klasik mekanik kanunları uygulanarak elde edilen sonuçlar "kinetik teori" adı altında toplanmıştır. Bu teorinin dayandığı esasları şöylece sıralamak mümkündür.

- a) Madde kesikli bir yapıya sahiptir. Yani moleküllerden oluşmuştur.
- b) Gaz molekülleri pek küçük elastik tanecikler gibi davranırlar ve aynı bir gazın bütün molekülleri aynıdır.
- c) Gaz molekülleri birbirlerinden fazlaca uzakta bulduklarından aralarında kohezyon kuvveti tesiri yoktur. Gazların yoğunluğunun sıvılarınkinden yaklaşık bin defa küçük olması, moleküllerin arasındaki ortalama uzaklığın fazlaca olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı, gaz molekülleri arasında kohezyon kuvvetinin olmadığı veya bunun çok küçük olduğu kabul edilebilir.

d) Moleküller devamlı olarak öteleme hareketinde bulunurlar. Bu hareket, moleküllerin ağırlık merkezleri etrafında dönmelerine ve molekül içi hareketlere engel değildir.

e) Moleküllerin kabın çeperine çarpmalarıyla basınç meydana gelir.

f) Her molekül gazın cinsine ve sıcaklığına bağlı olan bir hızla, doğru bir yol üzerinde hareket eder. Ancak molekül, içinde bulunduğu kabın çeperine veya bir başka moleküle çarptığı zaman hareketin doğrultusu değişir. Dolayısıyla, bir başka yöne doğru yeni bir doğrusal hareket başlar. Bir molekülün iki ardarda çarpışması arasındaki yola "serbest yol" denir. Belli bir gaz için, belli sıcaklık ve basınçta moleküllerin serbest yolları ortalama bir değer dolayında değişir. Buna da "ortalama serbest yol" denir. Moleküllerin hızları da gene ortalama bir değer dolayında değiştiğinden bir ortalama hızdan bahsetmek mümkündür. "  $v$  , ortalama hız " ve "  $u$  , ortalama kuadratik hız " olmak üzere iki türlü ortalama hız düşünülmektedir. Bunlardan ilki, düşünülen anda bütün moleküllerin hızlarının ( $v_1, v_2, v_3, \dots, v_n$ ) toplamının molekül sayısına oranıyla elde edilir.

$$v = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_n}{n}$$



u ortalama kuadratik hız ise, hızların karelerinin ortalamasının kare köküdür.

$$u = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_n^2}{n}}$$

g) Bir hacim içerisinde bulunan gaz tanecikleri, değişik hızlarda ve dolaylı olarak da farklı kinetik enerjilerde olabilirler. Ancak, tüm taneciklerin toplam kinetik enerjileri belirli olup, bu değer mutlak sıcaklık ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu duruma göre, gazın sıcaklığının yükselmesi tanecik hızlarının ve buna bağlı olarak da ortalama kinetik enerjilerinin artmasına yol açar. Kütlesi m olan bir gaz molekülünün ortalama kinetik enerjisi,

$$E_k = \frac{1}{2} m u^2$$

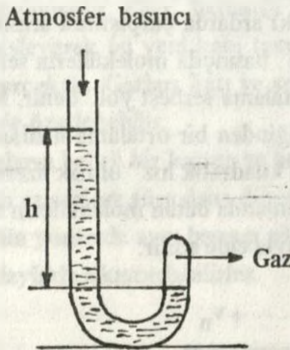
olarak bilinmektedir.

### 3.3. GAZ KANUNLARI

#### 3.3.1. Boyle Kanunu

Gazların karakteristik özelliklerinden birinin kolayca sıkıştırılabilmeleri olduğu daha önce belirtilmiştir. Gazların hacmi üzerine hem basıncın hem de sıcaklığın tesiri olduğu bir gerçektir. Bu sebepten, gazlarda hacim ile basınç arasındaki ilişkinin incelenmesi halinde sıcaklığın sabit tutulması gerekmektedir.

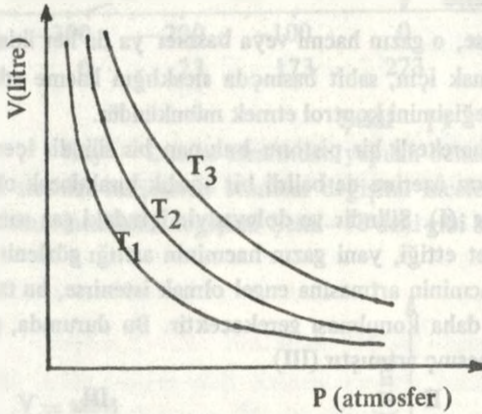
Bu konudaki ilk çalışma Robert Boyle (1662) tarafından yapılmış olup, aşağıdaki gibi bir düzenek kullanmıştır (Şekil - 14).



Şekil - 14

Şekilde görüldüğü gibi, içine cıva doldurulan bir manometrenin kapalı ucunda bir miktar gaz bulunmaktadır. Borunun kapalı ucundaki bu gazın basıncı, yüksekliği "h" olan cıva sütununun yaptığı basınç ile atmosfer basıncının toplamına eşittir. Borunun açık olan koluna belli miktarlarda cıva ilave edilerek, gaz üzerine yapılan basıncı değiştirmek suretiyle hacminde meydana gelen değişiklikleri ölçmek mümkündür. Bu tür çalışmalar ile, basıncı artırılan gazın hacminin azaldığı kolayca gözlenmektedir. Dolayısıyla Boyle kanunu, "sabit sıcaklıkta ve belli kütledeki bir gazın basıncı ile hacmi ters orantılıdır" şeklinde tanımlanmaktadır.

Bir gaz için sabit sıcaklıkta yapılan bu tür deneyler sonunda elde edilen sonuçlara dayanarak hacim (V) ile basınç (P) arasında çizilen grafik Şekil-15'de verilmiştir.



Şekil - 15

Şekilde görüldüğü gibi, sabit sıcaklıkta hacim ile basınç arasında çizilen grafikte hiperbolik bir eğri ortaya çıkmaktadır. Deney çeşitli sıcaklıklarda tekrarlanırsa, herbiri başka bir sıcaklık için karakteristik olan bir "hiperboller ailesi" elde edilmektedir. Her hiperbol için sıcaklık sabit olduğundan, bu eğrilere "izoterm"ler" adı verilmektedir.

İkiz kenar hiperbole karşı gelen matematik ifade  $x \cdot y = \text{sabit}$ , şeklinde olduğuna göre, belirli bir miktar gaz için, sabit sıcaklıkta,

$$P \cdot V = \text{Sabit}$$

bağıntısı bulunur ki bu da Boyle kanununun ifadesidir. Eğer, sabit sıcaklıkta gazın birinci halde basıncı  $P_1$ , hacmi  $V_1$  ve ikinci halde basıncı  $P_2$ , hacmi  $V_2$  ise,

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots\dots\dots = \text{Sabit}$$

şeklinde yazılabilir.

Problem (3-1) : 20 °C sıcaklıktaki ve 1290 ml'lik bir kaptaki oksijen gazının basıncı 740 mm Hg olarak ölçülmüştür. Bu gazın, sabit sıcaklıkta hacminin 860 ml olması için basıncı kaç mm Hg olmalıdır.

Çözüm :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

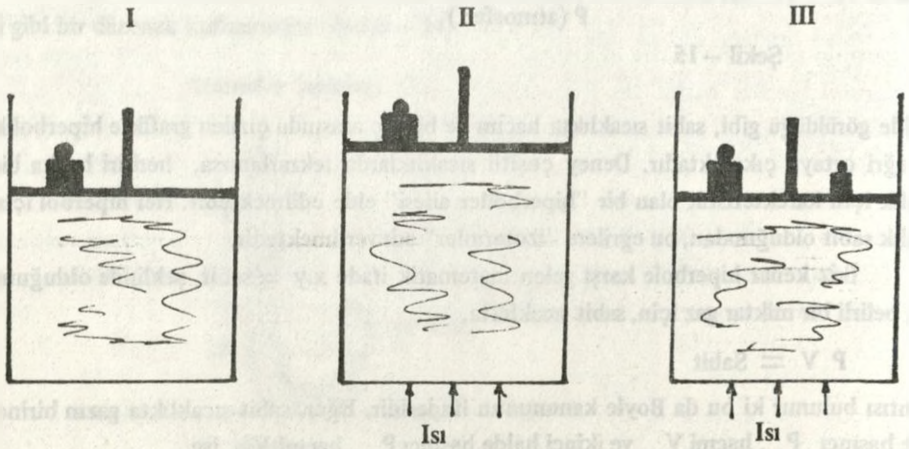
$$(740) (1290) = P_2 (860)$$

$$P_2 = 1110 \text{ mm Hg.}$$

### 3.3.2. Charles ve Gay-Lussac Kanunu

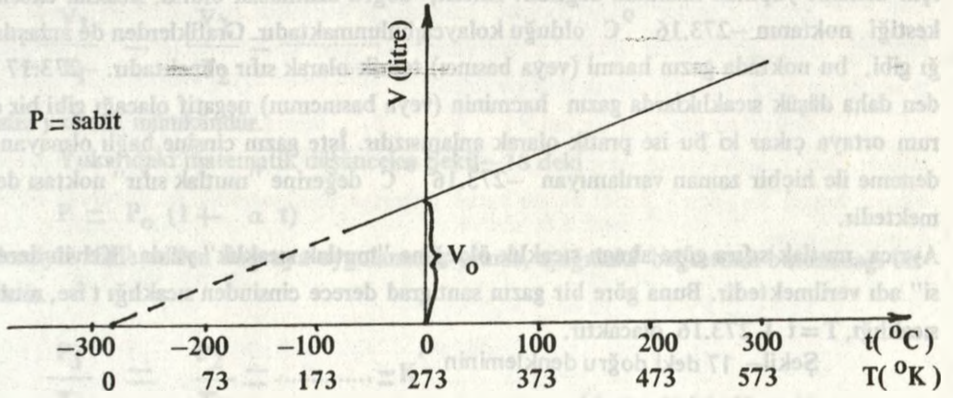
Bir gazın sıcaklığı değiştirilirse, o gazın hacmi veya basıncı ya da her ikisi birden değişebilir. İncelemeyi kolaylaştırmak için, sabit basınçta sıcaklığın hacme etkisini ya da sabit hacimde basıncın sıcaklıkla değişimini kontrol etmek mümkündür.

Şekil - 16'da görüldüğü gibi, hareketli bir pistonu bulunan bir silindir içerisine belirli miktarda bir gaz konur ve piston üzerine de belirli bir ağırlık bırakılacak olursa, gaz istenilen bir basınçta tutulmuş olur (I). Silindir ve dolayısıyla içindeki gaz ısıtıldığında, pistonun yukarı doğru hareket ettiği, yani gazın hacminin arttığı gözlenir (II). Eğer pistonun hareketine, yani gazın hacminin artmasına engel olmak istenirse, bu takdirde pistonun üzerine ikinci bir ağırlık daha konulması gerekecektir. Bu durumda, gazın hacmi aynı kalırken, sıcaklıkla beraber basınç artmıştır (III).



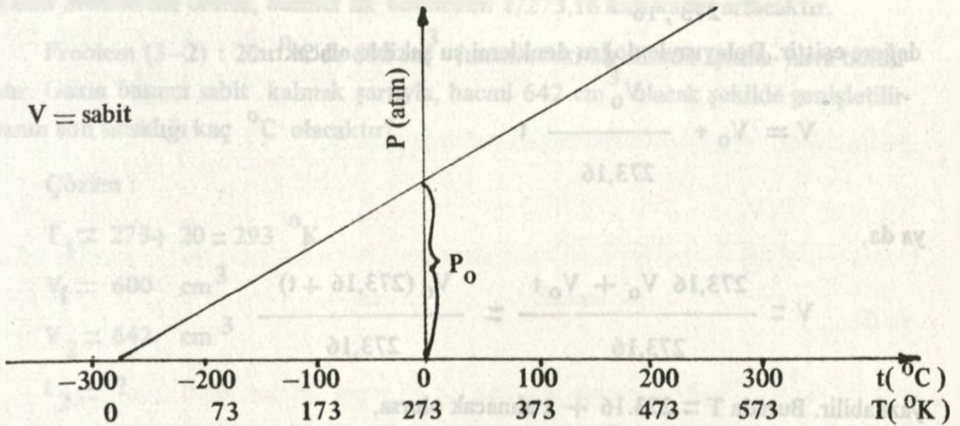
Şekil - 16

Yukarıda belirtildiği gibi belirli bir gaz için basıncı sabit tutarak, değişen sıcaklık değerleri için hacimler tayin edilerek bir eğri çizilecek olursa, düzgün bir doğru elde edilmektedir (Şekil-17). Bu gerçeği ilk defa ortaya koyan Charles'dir. Dolayısıyla, "sabit basınç altında, belli kütlede bir gazın hacmi, sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişmektedir (Charles kanunu)".



Şekil - 17

Gay - Lussac tarafından yapılan benzer şekildeki çalışmada, hacim sabit tutularak sıcaklık karşısında basıncın değişimi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonunda gazın basıncının sıcaklıkla değişimi Şekil-18'deki gibi bulunmuştur.



Şekil - 18

Şekilden de görüldüğü gibi, "sabit hacimde ve belli kütlede bir gazın basıncı sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişir (Gay-Lussac Kanunu)".

Gerek Şekil-16 ve gerekse Şekil-17 de negatif sıcaklık için belirli bir değerden sonra doğru noktalı olarak çizilmiştir. Çünkü, belli bir sıcaklığın altında gazlar sıvılaşacağı için deneme yapmak mümkün değildir. Ancak, doğru uzatılacak olursa, sıcaklık eksenini kestiği noktanın  $-273.16^{\circ}\text{C}$  olduğu kolayca bulunmaktadır. Grafiklerden de anlaşılacağı gibi, bu noktada gazın hacmi (veya basıncı) teorik olarak sıfır olmaktadır.  $-273.17^{\circ}\text{C}$  den daha düşük sıcaklıklarda gazın hacminin (veya basıncının) negatif olacağı gibi bir durum ortaya çıkar ki bu ise pratik olarak anlamsızdır. İşte gazın cinsine bağlı olmayan ve deneme ile hiçbir zaman varlanmayan  $-273.16^{\circ}\text{C}$  değerine "mutlak sıfır" noktası denilmektedir.

Ayrıca, mutlak sifıra göre alınan sıcaklık ölçeğine "mutlak sıcaklık" ya da "Kelvin derecesi" adı verilmektedir. Buna göre bir gazın santigrad derece cinsinden sıcaklığı  $t$  ise, mutlak sıcaklığı,  $T = t + 273.16$  olacaktır.

Şekil- 17 deki doğru denkleminin

$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

olacağı matematikten bilinmektedir. Burada  $V$  sabit basınçta ve belli kütledeki gazın hacmi,  $V_0$  da aynı gazın sabit basınç ve  $0^{\circ}\text{C}$  de işgal ettiği hacim olmaktadır.  $\alpha$  ise, bütün gazlar için sabit olup,

$$\alpha = \frac{1}{273,16}$$

değere eşittir. Dolayısıyla doğru denklemi şu şekilde olacaktır.

$$V = V_0 + \frac{V_0}{273,16} t$$

ya da,

$$V = \frac{273,16 V_0 + V_0 t}{273,16} = \frac{V_0 (273,16 + t)}{273,16}$$

yazılabilir. Burada  $T = 273.16 + t$  alınacak olursa,

$$V = \frac{V_0}{273,16} T = KT$$

elde edilir. Daha genel olarak,

$$\frac{V}{T} = K \text{ (sabit)}$$

bağıntısı bulunmuş olurki, bu da Charles kanununun matematiksel ifadesidir. O halde sabit basınçtaki bir gazın sıcaklıkla değişimi için,

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = K$$

ifadesini yazmak mümkündür.

Yukarıdaki matematik düşünceler Şekil- 18 deki

$$P = P_0 (1 + \alpha t)$$

denklemlerle ifade edilen doğruya uygulanacak olursa, aşağıdaki bağıntının bulunacağı bir gerçektir.

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = K'$$

Charles ve Gay Lussac'ın kanunlarını bir bütün halinde şöyle ifade etmek mümkündür. "Bütün gazların termik genişleme ve sıkışma katsayıları aynı olup  $\alpha = 1/273,16$  dır." Yani sabit basınçta her hangi bir gazın sıcaklığı 1 °C kadar arttırılacak olursa, hacmi ilk hacminin 1/273.16 katı kadar artar. Aynı şekilde, sabit hacimde bir gazın sıcaklığı 1 °C kadar arttırılacak olursa, basıncı ilk basıncının 1/273,16 katı kadar artacaktır.

Problem (3-2) : 20 °C'de 600 cm<sup>3</sup> hacmindeki bir silindir içinde hava bulunmaktadır. Gazın basıncı sabit kalmak şartıyla, hacmi 642 cm<sup>3</sup> olacak şekilde genişletilirse, havanın son sıcaklığı kaç °C olacaktır?

Çözüm :

$$T_1 = 273 + 20 = 293 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$V_1 = 600 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = 642 \text{ cm}^3$$

$$t_2 = ?$$

Charles kanununa göre,

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} , \quad \frac{600}{293} = \frac{642}{T_2}$$

$$T_2 = 313,5$$

$$t_2 = 313,5 - 273 = 40,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### 3.3.3. Birleşik Gaz Kanunu

Boyle, Charles ve Gay Lussac kanunlarını bir bütün halinde birleştirmek mümkündür. Buna göre, ideal olduğu kabul edilen bir gazın hacmi basıncı ile ters ve mutlak sıcaklığı ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

Belirli bir gaz için ilk hal  $P_1$  ,  $V_1$  ,  $T_1$  , ikinci hal ise  $P_2$  ,  $V_2$  ,  $T_2$  , kabul edilsin. Söz konusu gazın sıcaklığını sabit tutarak basıncı  $P_1$  den  $P_2$  'ye değiştirilecek olursa, hacim  $V_1$  den  $V_x$  gibi bir ara hacim değerine dönüşecektir. Bu durumda Boyle kanununa göre,

$$P_1 V_1 = P_2 V_x \quad \text{ya da} \quad V_x = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

yazılabilir.

Aynı gazın basıncı  $P_2$  de sabit tutularak, sıcaklığı  $T_1$  den  $T_2$ 'ye değiştirilecek olursa, hacim  $V_x$  den  $V_2$  'ye dönüşecektir. Bu durumda ise, Charles kanununa göre, aşağıdaki ifadeyi yazmak mümkündür.

$$\frac{V_x}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = K \text{ (sabit)}$$

Bu ifadedeki  $V_x$ 'in yukarıdaki değeri yerine konulursa,

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 T_1} = \frac{V_2}{T_2} = K$$

ya da,

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} = \dots = K$$

bağıntısı bulunmuş olur ki buna "genel gaz denklemi" adı verilmektedir. Bu eşitlik daha da genişletilerek,

$$\frac{P \cdot V}{T} = K \quad (1 \text{ atm}) (22,4 \text{ litre})$$

şeklinde de ifade edilmektedir.

**Problem (3-3):** 20 °C sıcaklıkta ve 700 mm Hg basıncında 2 litre hacim işgal eden bir gaz -150 °C'ye kadar soğuttuktan sonra, hacmi 0,1 litre olacak şekilde bastırılmaktadır. Bu durumda gazın basıncı kaç mm Hg olacaktır.

**Çözüm :**

$$T_1 = 20 + 273 = 293 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T_2 = -150 + 273 = 123 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$V_1 = 2 \text{ litre}$$

$$V_2 = 0,1 \text{ litre}$$

$$P_1 = 700 \text{ mm Hg}$$

$$P_2 = ? \text{ mm Hg}$$

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} \quad \frac{700 \cdot 2}{293} = \frac{P_2 \cdot 0,1}{123}$$

$$P_2 = \frac{700 \cdot 2 \cdot 123}{293 \cdot 0,1} = 5877 \text{ mm Hg.}$$

### 3.3.4. İdeal Gaz Denklemi

Genel gaz denklemini aşağıdaki gibi yazmak mümkündür.

$$P_2 V_2 = \left( \frac{P_1 V_1}{T_1} \right) T_2$$

Parantez içindeki kısım gazın ilk halini göstermektedir. İlk hal sabit bir değer (K) taşıyacağına göre,

$$PV = KT$$

bağıntısı yazılabilir. Diğer halleri, gazın ilk haline bağlı olarak incelendiğinde K bir sabit olarak düşünülebilir. Avogadro hipotenizinin sonucu olarak, "her hangi bir gazın bir molünün normal şartlardaki (P = 1 atm, T = 273 °K) hacmi 22,4 litredir. "Bu özel hal için verilen denklemde kullanılan K sabitine " genel gaz sabiti" denir ve R ile gösterilmektedir. Bu durumda denklem,



$$PV = RT$$

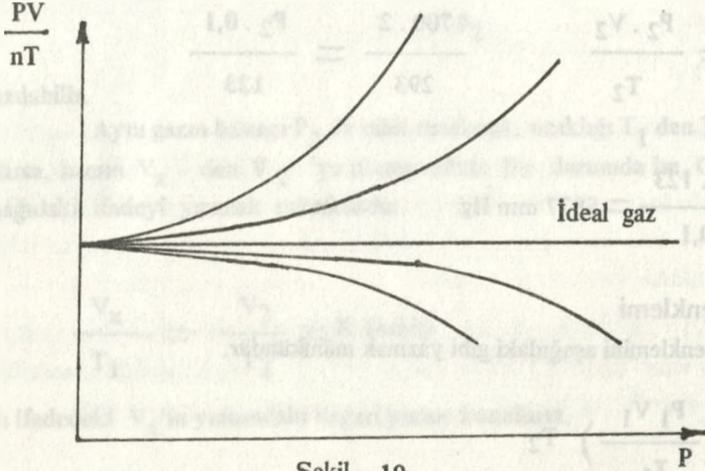
şeklinde yazılabilir. Ancak, bu denklem yalnız bir mol gaz içindir. n mol gaz için ise, şu şekilde yazmak mümkündür.

$$P V = n R T$$

Bu bağıntıya "ideal gaz denklemi" denir.

Denemeler hiç bir gazın tam olarak bu bağıntıyı gerçekleştirmediğini göstermektedir. Bu bağıntıyı gerçekleyen gazlara ideal gazlar denir. Düşük basınçlarda ve nisbeten yüksek sıcaklıklarda ideal gaza en yakın olan gazlar, helyum, hidrojen, oksijen, azot ve karbonmonoksittir.

R gaz sabiti, Şekil-19'da görüldüğü gibi çeşitli gazlar için incelenebilir. Bu maksatla belirli miktardaki gazın birtakım basınçlarda sahip olduğu hacim değişiklikleri ölçülür.



Şekil - 19

İdeal gaz sabitinin değeri aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$V = 22,4 \text{ litre}$$

$$T = 273 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Bu değerler ile  $P \cdot V = n R T$  denkleminde,

$$R = \frac{P V}{n T} = \frac{(1 \text{ atm}) (22,4 \text{ litre})}{(1 \text{ mol}) (273 \text{ derece})}$$

$$R = 0,082 \text{ litre} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{derece}$$

Daha önce belirtildiği gibi,  $n = G/MA$  olduğu göz önüne alınacak olursa,  $PV = n R T$  denklemi,

$$P V = \frac{G}{MA} R T$$

şeklinde düzenlenebilir. Bir gazın belirli bir miktarının herhangi bir sıcaklıktaki basıncı ile hacmi ölçülerek, bu formül yardımıyla gazın molekül ağırlığı tayin edilebilir.

**Problem (3-4) :** Molekül ağırlığı bilinmeyen bir maddenin 0,70 gramı 300 °C ye kadar ısıtıldığı takdirde, buharlaşarak 72,4 cm Hg basıncı altında 350 cm<sup>3</sup> gaz oluşturmaktadır. Söz konusu maddenin molekül ağırlığını bulunuz.

**Çözüm :**

$$G = 0,70 \text{ gram}$$

$$T = 300 + 273 = 573 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P = 724/760 \text{ atm.}$$

$$V = 350 \text{ cm}^3 = 0,35 \text{ litre}$$

$$P V = \frac{G}{MA} R T$$

$$\frac{724}{760} \cdot 0,35 = \frac{0,70}{MA} \cdot 0,082 \cdot 573$$

$$MA = 98,64 \text{ gram}$$

### 3.3.5. Dalton Kısmi Basınçlar Kanunu

Sabit sıcaklıkta birbirine etki etmeyen belirli hacimdeki gazlar karışımının toplam basıncı, karışımı oluşturan gazların kısmi basınçları toplamına eşittir. Karışımdaki herhangi bir gazın kısmi basıncı ise, bu gazın aynı şartlar altında ve yalnız başına karışımın bulunduğu kabı işgal ettiği zaman yaptığı basınç olarak tarif edilmektedir.

A , B ve C gibi üç ideal gaz karışımı T sıcaklığında V hacmini doldurmaktadırlar. Karışıma ideal gaz denklemi uygulanıp, her bir gazın kısmi basıncı için,

$$P_A = n_A \frac{RT}{V} \quad P_B = n_B \frac{RT}{V} \quad P_C = n_C \frac{RT}{V}$$

ifadelerini yazmak mümkündür. Toplam basınç için ise,

$$P_{\text{top.}} = P_A + P_B + P_C$$

yazılabileceğinden,

$$P_{\text{top.}} = n_A \frac{RT}{V} + n_B \frac{RT}{V} + n_C \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{top.}} = (n_A + n_B + n_C) \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{top.}} = \frac{NRT}{T}$$

bağıntısı bulunmuş olur. Burada N gaz karışımının toplam mol sayısıdır. Böyle gaz karışımındaki herhangi bir gazın kısmi basıncı toplam basınca oranlanacak olursa,

$$\frac{P_A}{P_{\text{top}}} = \frac{n_A \frac{RT}{V}}{N \frac{RT}{V}} = \frac{n_A}{N}$$

$$P_A = \frac{n_A}{N} P_{\text{top}}$$

ifadesini elde etmek mümkündür. Burada,  $n_A/N$  mol kesri adını almaktadır.

**Problem (3-5) :** İçlerinde 9 atm basınçlı 5 litre  $O_2$  gazı bulunan bir kap ile 6 atm basınçlı 10 litre  $N_2$  gazı bulunan bir kap arasındaki musluk açılıyor. Sabit sıcaklıkta denge basıncında her bir gazın kısmi basınçları ile toplam basınç ne olur?

**Çözüm :**

Kaplar birleştirildiği zaman gaz karışımının toplam hacmi 15 litre olacağından, Boyle kanununa göre, her bir gaz için,

$$P_{O_2} = \frac{5 \cdot 9}{15} = 3 \text{ atm}, \quad P_{N_2} = \frac{10 \cdot 6}{15} = 4 \text{ atm}.$$

değerlerini bulmak mümkündür. Dalton kanununa göre ise toplam basınç,

$$P_{\text{top}} = P_{O_2} + P_{N_2} = 3 + 4 = 7 \text{ atm}.$$

olarak bulunur.

### 3.3.6. Graham Difüzyon Kanunu

Gazların özellikleri incelenirken, bunların girebildiği her hacmi işgal etmek üzere yayıldıkları belirtilmişti. Bu şekilde, gazların belirli bir ortam içerisinde kendiliğinden yayılmalarına "difüzyon" adı verilmektedir. Örneğin, bir odada bulunan amonyak şişesinin ağzı açık bırakılacak olursa, bir süre sonra amonyak kokusunun bütün odayı kapladığı hissedilir. Bu olay, şişeden buharlaşan amonyakın oda içine yayıldığını, yani difüzlendiğini göstermektedir.

Aynı sıcaklık ve basınç şartlarında bulunan gaz moleküllerinin ortalama kinetik enerjileri eşit olduğuna göre, iki ayrı gaz için şu eşitlikleri yazmak mümkündür.

$$E_{k1} = \frac{1}{2} M_1 v_1^2, \quad E_{k2} = \frac{1}{2} M_2 v_2^2$$

$$M_1 v_1^2 = M_2 v_2^2$$

ya da,

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

yazılabilir. Burada  $v_1$ ,  $v_2$  ve  $M_1$ ,  $M_2$  sırasıyla iki gazın difüzyon hızları ve molekül ağırlıklarıdır.

Aynı sıcaklık ve basınç şartlarında bütün gazların molar hacimlerinin ( $\bar{V}$ ) eşit olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla,

$$M = \bar{V} \cdot d$$

olduğundan,

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{d_2 V}{d_1 V}}$$

ya da,

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

yazılabilir. Buna göre, Graham kanununu, "sabit sıcaklık ve basınçta çeşitli gazların difüzyon hızları yoğunluk ve molekül tartıllarının karekökleri ile ters orantılıdır", şeklinde tanımlamak mümkündür.

**Problem (3-6) :** Aynı hacimde iki balon aynı sıcaklık ve basınçta, hidrojen ve oksijen gazları ile dolduruluyor. Balonun çeperlerinden satte 100 lt O<sub>2</sub> gazı difüzyona uğradığına göre, hidrojenin difüzyon hızını hesaplayınız.

**Çözüm :**

$$v_{O_2} = 100 \text{ l/saat} \quad \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$
$$v_{H_2} = ?$$

$$\frac{v_{H_2}}{v_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}}, \quad v_{H_2} = 100 \cdot \sqrt{\frac{32}{2}}$$

$$v_{H_2} = 100 \cdot 4 = 400 \text{ l/saat.}$$

### 3.3.7. Gerçek Gazlar ve Van der Waals Denklemi

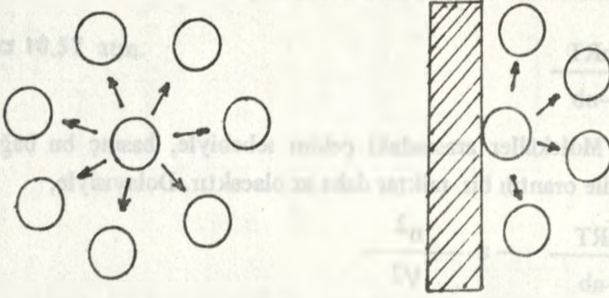
Molekülleri arasında çarpışmalar dışında karşılıklı hiçbir etkileri olmayan, moleküllerin hacmi gazın kapladığı hacim yanında ihmal edilebilen gaze "ideal gaz" adı verilmektedir. Daha önce görüldüğü gibi, böyle bir gaz  $P.V = nRT$  hal denkleminde uymaktadır. Bu bağıntıya uymayan gazlara "gerçek gazlar" denir. Gerçek gazlar için başka ve daha doğru hal denklemlerinin kullanılması gereklidir. Bunlardan birisi Van der Waals denklemi olup, aşağıdaki şekilde çıkarılabilir.

a) Gazların moleküllerinin hacimleri ihmal edilemediğinden, moleküllerin harekette bulunduğu hacim, gazın görünen hacminden daha düşüktür. Bu durumda, n mol bir gazın gerçek hacmi için, kabın V hacmi yerine (V-nb) değerini almak gerekir. Her gaz için sabit olan "b" değerine, sıkıştırılmayan hacim denir. Bu durumda,

$$P(V-nb) = nRT$$

yazılabilir.

b) Moleküller arası çekim, yani kohezyon kuvvetlerini de göz önüne almak gerekir. Bu kuvvetler simetri yüzünden, gazın kütlesi içinde sıfırdır. Kabın kenarına yakın bir yerde veya akışkanın yüzeyinde bulunan bir molekül akışkanın içine doğru çekilir (Şekil-20).



Şekil - 20

Moleküllerin bu şekildeki karşılıklı etkileşimleri sebebiyle gazın basıncı azalmaktadır. Basıncıdaki bu azalma gaz molekülleri arasındaki çekim kuvvetiyle orantılıdır. Bir gaz kabında  $v_1$  ve  $v_2$  gibi iki küçük hacim göz önüne alınacak olursa, bu iki hacimde bulunan birer molekülün arasındaki çekim kuvveti f gibi küçük bir kuvvet olarak düşünülebilir.  $v_2$  'ye ikinci bir molekül katıldığında, kuvvet 2f ,  $v_2$  'deki molekül sayısı üçe çıktığında kuvvet 3f olacaktır. Şu halde iki hacim arasındaki çekim kuvveti  $v_2$  'deki moleküllerin derişimi ( $C_2$ ) ile orantılıdır.

$v_2$  'deki sabit tutulup, moleküller  $v_1$  hacmine katılmış olsaydı, kuvvet gene 2,3,... katına çıkacaktı. Buna göre iki hacim arasındaki kuvvet için,

$$\text{Kuvvet} \propto C_1 \cdot C_2$$

yazılabilir.

Diğer taraftan, bir gazın her tarafındaki derişim aynıdır. Yani  $C_1 = C_2 = C$  alınacak olursa,

$$\text{Kuvvet} \propto C^2$$

olacaktır. Ayrıca,  $C = n/V$  olduğundan,

$$\text{Kuvvet} \propto \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

ifadesi elde edilir.

İlk şıkta verilen  $P(V-nb) = nRT$  denklemi,

$$P = \frac{nRT}{V-nb}$$

şeklinde yazılabilir. Moleküller arasındaki çekim sebebiyle, basınç bu bağıntıda verilen değerden  $n^2/V^2$  ile orantılı bir miktar daha az olacaktır. Dolayısıyla,

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

bağıntısı elde edilmiş olur. Burada,  $a$  orantı sabiti olup "Van der Waals sabiti" adını alır. Bu bağıntıyı daha kullanışlı bir şekilde olan, aşağıdaki biçimde düzenlemek mümkündür.

$$\left(P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

Problem (3-7) : 25 °C sıcaklıkta 3 mol helyum gazı 7 litre hacim kaplamaktadır. Bu gazın basıncını,

- Gazı ideal kabul ederek
- Gazın gerçek gaz olduğunu kabul ederek hesaplayınız.

$$a = 0,03412 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{atm}$$

$$b = 0,0237 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Çözüm :

$$a) P = \frac{nRT}{V} = \frac{(3)(0,082)(298)}{7} = 10,47 \text{ atm.}$$

$$b) \left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

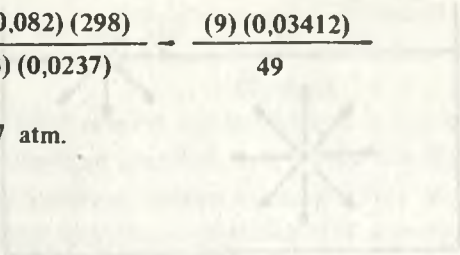
Buradan,

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

olduğuna göre,

$$P = \frac{(3)(0,082)(298)}{7 - (3)(0,0237)} - \frac{(9)(0,03412)}{49}$$

$$P = 10,57 \text{ atm.}$$



E



## SIVILAR

## 4.1. SIVILARIN ÖZELLİKLERİ

Sıvılar gazlar ile katılar arasında yer almaktadır. Çünkü, gazların molekülleri devamlı ve gelişi güzel hareket halinde iken, daha sonra görüleceği gibi, katıları oluşturan iyon, atom, veya moleküller belirli konumlarda tesbit edilmişlerdir. Sıvı halinde ise, tane-cikler, ne gazlarda olduğu gibi tamamen bağımsız hareket edebilirler, ne de katılarda olduğu gibi mutlak surette tesbit edilmişlerdir.

Sıvılar pratik olarak bastırılmazlar. Çünkü, sıvı molekülleri arasındaki boşluklar ihmal edilebilecek kadar azdır. Dolayısıyla, gazların aksine sıvılar, kendi hacimlerini korurlar.

Sıvı molekülleri birbirlerine çok yakın olduklarından moleküller arasındaki karşılıklı çekim çok fazladır.

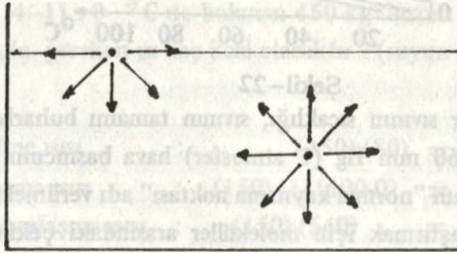
Sıvı moleküllerinin katılarda olduğu gibi belirli bir konumu bulunmadığından arza göre mümkün olabilen en düşük potansiyel enerjiye sahip olabilecek tarzda, birbirleri üzerinden serbestçe kayabilirler. Böylece buldukları kabın şeklini almaktadırlar. Sıvılarda da difüzyon olayı görülmektedir. Fakat, sıvıların difüzyon hızları gazlara göre çok yavaştır. Örneğin, suya dikkatlice bir damla mürekkep damlatılacak olursa, önce mürekkep ile su arasında oldukça kesin bir sınırın mevcut olduğu, fakat bir müddet sonra

mürekkebin yavaş yavaş bütün su içerisine dağıldığı gözlenir.

İki çarpışma arasındaki uzaklık demek olan ortalama serbest yol sıvılarda çok kısadır. Bu yüzden sıvı molekülleri birbiriyle çarışmaksızın uzaklara gidemezler.

#### 4.2. BUHARLAŞMA

Bir sıvının yüzeyindeki moleküller, arasındaki kohezyon kuvvetlerinden dolayı birbirine daha çok yaklaştırılmış durumdadırlar. Yüzeyi terk edemezler. Bu yüzden, sıvının yüzeyi sanki sıkıştırılmış gibi olup, ince bir zar teşkil eder (Şekil-21).



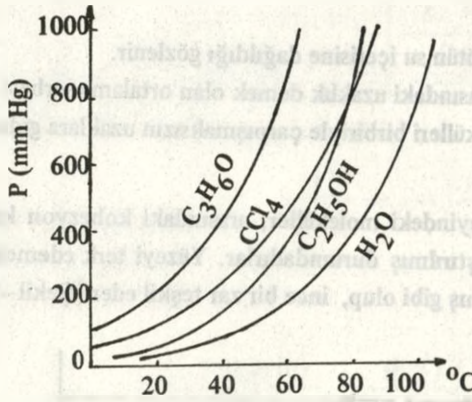
Şekil - 21

Sıvının bulunduğu sıcaklıktan dolayı bir kinetik hız ile yüzeye ulaşan moleküllerden bazıları birden bire yüzey zarı tarafından durdurulurken, bazıları ise, bu engeli aşarak sıvı dışına çıkabilirler. Bu olaya "buharlaşma" adı verilir.

Molekülleri dışarı doğru atan kinetik kuvvet ile molekülleri içeri doğru çeken kohezyon kuvveti arasındaki farka "buharlaşma basıncı" adı verilmektedir. Bir sıvının buharlaşma basıncının atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklığa o sıvının "kaynama noktası" denilmektedir. Buna göre, suyun  $100^{\circ}\text{C}$  de kaynaması buhar basıncının  $100^{\circ}\text{C}$  de bir atmosfere eşit olduğunu gösterir. Diğer taraftan, suyun  $20^{\circ}\text{C}$  deki buharlaşma basıncı  $17,5\text{ mm Hg}$  dir, demek, su  $17,5\text{ mm Hg}$  basıncı altında  $20^{\circ}\text{C}$  de kaynar demektir.

Eğer buharlaştırma kapalı bir kapta yapılacak olursa, buharlaşan sıvı molekülleri dışarı çıkamayacakları için gelişi güzel hareketler yaparken bazıları sıvı fazına geri dönerler. Bu olaya sıvının yoğunlaşması denir. Dolayısıyla, genel olarak buharın sıvı haline dönüşmesi olayına "yoğunlaşma" adı verilmektedir.

Sıvıların buhar basıncının değişimi moleküllerin sahip oldukları kinetik enerjiye, dolayısıyla sıcaklıklarına bağlı olarak değiştiği ortadadır. Dolayısıyla, sıcaklık yükseldikçe buhar basıncı da artacaktır. Aşağıdaki şekilde su, etil alkol, karbon tetraklorür ve asetonun buhar basınçlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir. (Şekil-22).



Şekil-22

Kaynayan saf bir sıvının sıcaklığı, sıvının tamamı buharlaşınca kadar sabit kalmaktadır. Bir sıvının, 760 mm Hg (1 atmosfer) hava basıncının bulunduğu yerdeki kaynama sıcaklığına bu sıvının "normal kaynama noktası" adı verilmektedir.

Bir sıvıyı buharlaştırmak için moleküller arasındaki çekim kuvvetlerine karşı bir iş yapılmalıdır. Bu enerji ise sisteme çevreden ısı olarak verilmektedir. Moleküller arasındaki çekim kuvvetleri sıvıdan sıvıya değişeceği için verilmesi gereken ısı miktarları da değişecektir. Dolayısıyla, sıvının 1 gramını kaynama noktasında tamamen buhar haline getirmek için verilmesi gereken ısı miktarına "özellik buharlaşma ısısı" denilmektedir. Örneğin, özellik buharlaşma ısısı, 100 °C deki 1 gram su için yaklaşık olarak 540 kaloridir. Tersine bir buhar yoğunlaşır, sistem daha düşük enerjili bir duruma geçeceğinden çevreye ısı verecektir. Bu miktarca buharlaşma ısısına eşit olup "özellik yoğunlaşma ısısı" adını almaktadır.

Belli bir sıcaklıkta, bir mol sıvıyı buharlaştırmak için ona verilmesi gereken enerji miktarına "molar buharlaşma ısısı" denir. Buharlaşma ısısı genellikle normal kaynama noktasında ölçülür. Bir mol buharı sıvılaştırmak için serbest bırakılması gereken ısı miktarına "molar yoğunlaşma ısısı" denir. Mutlak değerce molar buharlaşma ısısına eşit fakat ekisi işaretlidir.

#### 4.3. DONMA (ERİME)

Bir sıvı soğutulacak olursa, molekülleri giderek daha yavaş hareket etmeye başlar. Soğutma sırasında öyle bir sıcaklığa ulaşılır ki, moleküller olabildiğince düşük kinetik enerjiye sahip olurlar. Moleküller arası çekim kuvvetleri onları bir kristal içinde istiflenmeye zorlar. Bu durumda sıvı donmaya başlıyor demektir. Kristal içinde belli noktalarda yerlerini alan moleküllerin kinetik enerjileri sıvı fazda kalanlara göre daha

düşük olacağından, sıvı fazdaki moleküllerin sıcaklığı ve dolayısıyla ortalama kinetik enerjisi artacaktır. Bu durumda sıvı fazdan ısı çekerek sıcaklığın düşürülüp donma olayının hızlandırılması gerekmektedir.

Katı ve sıvının bir atmosfer basınç altında dengede bulunduğu sıcaklığa "normal donma noktası" denilir. Donma sıcaklığı bütün sıvı donuncaya kadar sabit kalmaktadır. Genel olarak sıvı maddelerin, donma sıcaklığında, 1 gramının sıvı halden, aynı sıcaklıkta katı hale geçmesi (hal değiştirmesi) sırasında çevreye verdikleri ısıya "özüml donma ısısı" denilir. Tersini durumunda ise, "özüml erime ısısı" söz konusu olmaktadır. Örneğin, suyun özüml donma ısısı 80 cal/g olarak verilmiştir.

Problem (4-1) : 0 °C de bulunan 150 kg buzun ısıtılarak, tamamen buhar haline getirilebilmesi için gereken ısı kaç kcal olacaktır ? (suyun özüml ısısı: 1 cal/g dır.)

Çözüm :

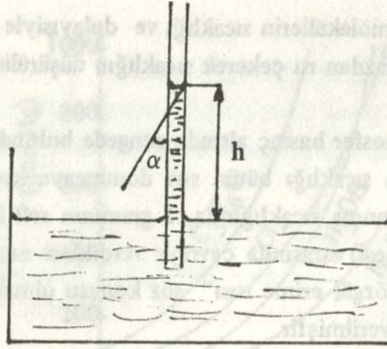
Buzun erime ısısı	:	(150) (80)	=	12 000	k cal
Suyun ısınma ısısı	:	(150) (1) (100-0)	=	15 000	k cal
Suyun buharlaşma ısısı	:	(150) (540)	=	81 000	k cal
Toplam gerekli ısı	:		=	108 000	k cal

#### 4.4. YÜZEY GERİLİM

Bir gaz ile bir sıvının ya da birbirleri ile karışmayan iki sıvının temas yüzeyleri gerilmiş esnek bir zara benzer. Bu gerilim sıvının serbest yüzeyine ait ise "yüzey gerilim", iki sıvının sınır yüzeyine ait ise "yüzeyler arası gerilim" olarak adlandırılır. Yüzey gerilim  $\sigma$  ile gösterilmektedir. Bir sıvı yüzeyini 1 cm uzatmak için gerekli olan kuvvet (dyn cinsinden) veya sıvı yüzeyini 1 cm<sup>2</sup> genişletmek için gerekli olan enerji (erg cinsinden) yüzey gerilim olarak tanımlanmaktadır.

##### 4.4.1. Yüzey Gerilimin Ölçülmesi

Bir sıvının yüzey gerilimini belirlemek için en duyarlı metod sıvının bir kılcal cam boru içindeki yükselmesine dayanmaktadır. Yoğunluğu  $d$  olan ve camı ıslatan bir sıvı içerisine yarıçapı  $r$  olan bir kılcal boru batırılacak olursa, bu kılcal boruda yükselen sıvı iki kuvvetin tesiri altındadır (Şekil-23).



Şekil- 23

Bu kuvvetler:

- Yukarıdan aşağıya doğru olan sıvının ağırlığı,
- Borudaki sıvının yüzeyine etki eden yüzey gerilim olmaktadır.

Bu iki kuvvet birbirine eşit olduğu zaman sıvı dengededir. Buradaki sıvının yüksekliği  $h$  ise, sıvının ağırlığı ( $\pi \cdot r^2 \cdot h \cdot d \cdot g$ ) olacaktır. Yüzey gerilim ise ( $2 \pi \cdot r \cdot \delta \cdot \cos \alpha$ ) dir. Denge halinde bu iki kuvvet birbirine eşit olacağından,

$$\pi \cdot r^2 \cdot h \cdot d \cdot g = 2 \pi \cdot r \cdot \delta \cdot \cos \alpha$$

veya,

$$\delta = \frac{r \cdot h \cdot d \cdot g}{2 \cos \alpha}$$

ifadeleri yazılabilir.

Boruyu mükemmel surette ıslatan sıvılarda  $\alpha$  açısı çok küçük olup,  $\cos \alpha = 1$  alınabilir. Bu durumda yüzey gerilim

$$\delta = \frac{1}{2} r \cdot h \cdot d \cdot g$$

olacaktır.

**Problem (4-2) :** Nitrobenzen yançapı 0,02 cm olan bir kılcal boruda 3,72 cm yükseliyor. Deneme  $20^\circ \text{C}$  de yapıldığına göre, nitrobenzenini yoğunluğu ne kadardır ? (Nitrobenzen için  $\delta = 43,86 \text{ dyn/cm}$  dir.)

**Çözüm :**

$$\delta = \frac{1}{2} r \cdot h \cdot d \cdot g$$

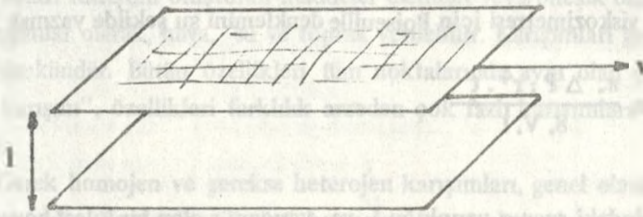
$$\delta = \frac{1}{2} (0,02) (3,72) (d) (981) = 43,86$$

$$d = 1,202 \text{ g/cm}^3$$

#### 4.5. VISKOZİTE

Gazlara göre, sıvılar akmaya karşı daha büyük bir direnç gösterirler. Genel olarak akışkanların gösterdikleri bu dirence "viskozite" denir. Buna göre viskozite, bir cismin akışını yavaşlatan genel bir özellik olup, yapılarına bağlı olarak moleküllerin hareketleri sırasında etkileşmeleri sonucu ortaya çıkan dirençten ileri gelmektedir.  $\eta$  ile simgelenen viskozitenin tersine "akıcılık" adı verilir.

S yüzeyine sahip bir madde tabakası, 1 uzaklığında bulunan aynı yüzeydeki bir tabakaya göre, v hızı ile hareket ettirilecek olursa, harekette bulunan bu yüzey öteki yüzey üzerine bir sürtünme kuvveti uygulayacaktır (Şekil-24).



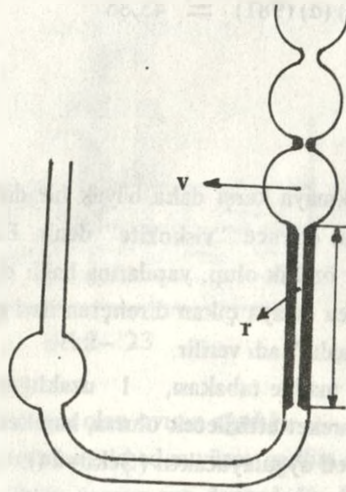
Şekil-24

Bu kuvvet (F) v hızı ve S yüzeyi ile doğru ve iki düzlem arasındaki uzaklık (1) ile ters orantılıdır.

$$F = \eta \frac{v \cdot S}{1}$$

Burada,  $\eta$  akışkanın cinsine ve sıcaklığına bağlı bir katsayı olup bu "viskozite katsayısı" olarak tanımlanmaktadır. Yukarıdaki eşitlikten  $\eta$  viskozite katsayısının birimi C G S sisteminde  $\text{dyn} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$  olarak bulunur ki buna "poise" (P) denir. Poise'nin yüzde birine santipoise denir ve cP olarak gösterilir.

Küçük çaplı silindirik bir boru içinden sıvılar akıtılarak viskoziteleri belirlenebilir. Bu tür bir çalışma ile, viskozite katsayısının tesbiti için Poiseuille (1842) kendi adı ile anılan bir bağıntı ortaya koymuştur.  $\eta$  'nin tayin edebilmesi için çeşitli viskozimetrelere yapılmış olup, Ostwald viskozimetresi bunlardan biridir (Şekil-25).



Şekil- 25

Oswald viskozimetresi için Poiseuille denklemini şu şekilde yazmak mümkündür.

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l}$$

Burada  $t$ ,  $V$  hacmindeki sıvının uzunluğu  $l$  ve yarıçapı  $r$  olan bir kılcal borudan bir  $\Delta P$  basıncı altında akması için geçen süredir.  $\Delta P$  kılcal borunun üst ve alt uçları arasındaki hidrostatik basınç farkı olup, sıvının ağırlığı dolayısıyla yoğunluğu ile orantılı ( $\Delta P = h \cdot d \cdot g$ ) olmaktadır. Viskozimetrenin yapısından gelen hataları ortadan kaldırmak ya da azaltmak için iki sıvının akışı birbiri ile kıyaslanarak, viskozitesi bilinen yardımıyla diğerinin viskozitesi belirlenmektedir. Bu amaçla, genellikle kıyaslama sıvısı olarak su kullanılmaktadır. Dolayısıyla,

$$\frac{\eta_x}{\eta_{su}} = \frac{d_x \cdot t_x}{d_{su} \cdot t_{su}}$$

bağıntısını yazmak mümkündür.

Problem (4-3) : 20 °C de su ve benzenin aynı bir viskozimetrede akma zamanları sırasıyla 120 ve 88 saniyedir. Aynı sıcaklıkta suyun yoğunluğu 1 g/ml, viskozite katsayısı  $\eta = 10,05 \cdot 10^{-3}$  poise ve benzenin yoğunluğu 0,879 g/ml olarak verilmiştir. Buna göre benzenin viskozite katsayısı nedir ?

Çözüm :

$$\eta_x = \eta_{su} \frac{d_x \cdot t_x}{d_{su} \cdot t_{su}}$$

$$\eta_x = 10,05 \cdot 10^{-3} \frac{(0,879) \cdot (88)}{(1) (120)} = 6,478 \cdot 10^{-3} \text{ poise}$$

#### 4.6. KARIŞIMLAR

İki veya daha fazla maddenin bir arada bulunmasından meydana gelen sistemlere "karışım" denir. Karışımı oluşturan maddeler element veya bileşik olabilirler. Örneğin, en önemli karışımlar olarak, hava, su ve toprak verilebilir. Karışımları genel olarak iki kısma ayırmak mümkündür. Bütün özellikleri tüm noktalarında aynı olan tek fazlı karışımlara "homojen karışım", özellikleri farklılık arzeden çok fazlı karışımlara ise "heterojen karışım" denilir.

Gerek homojen ve gerekse heterojen karışımları, genel olarak, dört grupta toplamak mümkündür. Bunlardan ilk üçü heterojen karışımları oluştururken, dördüncüsü ise homojen bir karışımdır.

a) Süspansiyon : Bir katının sıvı içinde dağılması sonucu oluşmuş katı ve sıvı fazları içeren bir karışımdır. Süspansiyon şeklindeki karışımlarda zamanla katı faz yer çekimi etkisi ile çökme gösterecektir. Örneğin, çamurlu su bir süspansiyondur.

b) Emülsiyon : İki sıvının birbiri içinde heterojen olarak dağılması sonucu oluşmuş karışımlardır. Örneğin, su ve benzen bulunan bir kap şiddetle çalkalanacak olursa, su ve benzen zerrecikleri birbiri içerisinde dağılarak heterojen bir karışım yani bir emülsiyon oluşturmaktadırlar.

c) Kolloidal Karışım : Bir karışım içinde dağılmış bulunan madde taneciklerinin çapları çözeltilerdeki tanecikler ile süspansiyonu oluşturan tanecikler arası olduğunda, "kolloidal karışımlar" sözkonusu olur. Örneğin, süt, sigara dumanı ve mürekkepler birer kolloidal karışımdırlar.



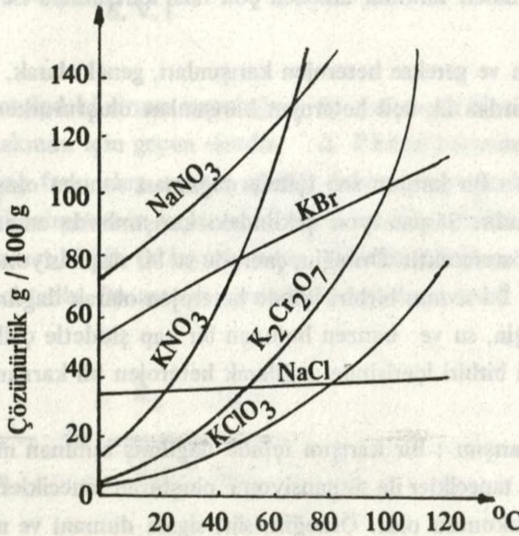
d) Çözelti : Karışımı oluşturan fazların tane büyüklükleri atomal mertebede ( $\sim 10^{-8}$  cm) ise, böyle karışımlar homojen bir yapı özelliği gösterirler ki bunlara "çözelti" denilmektedir. Örneğin, şekerli su veya tuzlu su karışımları birer çözeltidirler.

Bu tür karışımlardaki dağılmış olan taneciklerin büyüklükleri mukayeseli olarak aşağıda verilmiştir.

Çözeltilerde .....	$10^0 - 10^1$	Angstrom ( $\text{Å}^0$ )
Kolloidlerde .....	$10^1 - 10^3$	Angstrom ( $\text{Å}$ )
Süspansiyonlarda .....	$10^3 - 10^8$	Angstrom ( $\text{Å}^0$ )

Genellikle karışımı oluşturan maddelerden miktarca çok olanına "çözücü", miktarca az olanlara da "çözünen" adı verilmektedir.

Bir maddenin çözücü içerisinde çok ya da az miktarda çözünebilmesi özelliğine "çözünürlük" denir. Çözünürlük, esas olarak çözücünün birim miktarı içinde çözülmüş olan madde miktarı cinsinden belirtilmekte olup, çoğu kez, 100 gram çözücü içinde çözünebilen maddelerin gram olarak ağırlığı cinsinden ifade edilmektedir. Katı ve sıvıların su içindeki çözünürlükleri genellikle sıcaklık ile artarken, gazların çözünürlükleri ise sıcaklık ile azalmaktadır (Şekil-26).



Şekil-26. Bazı maddelerin sudaki çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi.

Çözeltileri çözünen-çözücü miktarlarına göre çeşitli gruplara ayırmak mümkündür. Çözünen miktarı çözücü yanında çok düşük oranda ise "seyreltik çözelti" aksi takdirde "derişik çözelti" adını almaktadır. Belli miktarda bir çözücü içinde çözünebilecek maksimum madde çözünmüş ise, ya da daha fazla madde çözemeyecek durumdaki çözeltilere "doymuş çözelti" denir. Çözünen madde miktarı doymuluk sınırından daha fazla ise (ki bu durum bazı şartlarda mümkündür) böyle çözeltilere "aşırı doymuş çözelti" denir. Bunlar kararsız, dengesiz birer çözelti olup, küçük bir sarsma veya bir kristal ilavesi ile aşırı çözünmüş olan miktar kristallenerek ayrılacak ve çözelti de doymuş çözelti haline gelecektir. Çözünen madde miktarı doymuluk sınırının altında olan çözeltilere ise "doymamış çözelti" adı verilmektedir.

Diğer taraftan, çözeltileri oluşturan çözücü ve çözünenin fiziksel halleri göz önüne alınarak da sınıflamak mümkündür.

- a) Sıvı içinde sıvı (su-alkol)
- b) Sıvı içinde katı (su-şeker)
- c) Sıvı içinde gaz (su-oksijen)
- d) Katı içinde sıvı (çinko-civa)
- e) Katı içinde katı (bakır-çinko)
- f) Katı içinde gaz (palladyum-hidrojen)
- g) Gaz içinde gaz (azot-oksijen)

Gaz içinde sıvı ve katılar çözümezler.

#### 4.7. ÇÖZELTİLERDE DERİŞİM

Bir çözeltinin derişimi, genel olarak çözünen madde ile çözücü madde arasındaki bağıntıyı belirler. Bu bağıntının ifadesinde gerek çözücü ve gerekse çözünen madde miktarları değişik birimler ile ifade edilebilirler. Önemli olan çözelti içindeki çözünmüş madde miktarını belirtmektir.

Genel olarak derişimi şu matematiksel bağıntıyla ifade etmek mümkündür.

$$\text{Derişim (konsantrasyon)} = \frac{\text{Çözünen madde miktarı}}{\text{Çözücü veya çözelti miktarı}}$$

##### 4.7.1. Yüzde Derişimi ( % )

Çözeltilerde, yüzde derişim genel olarak ağırlıkça yüzde ve hacimce yüzde olmak üzere iki kısma ayrılır.

Bunlardan ağırlıkça yüzde, çözeltinin 100 ağırlık birimi içinde çözünen maddenin ağırlık birimi, şeklinde ifade edilmektedir. Örneğin, % 10'luk bir tuz çözeltisi 10 gram tuz 90 gram su içeren bir çözeltidir. Diğer bir ifade ile, 100 gram çözelti içinde 10 gram tuz çözünmüş olarak bulunmaktadır.

Ağırlıkça yüzdeyi genel olarak,

$$\text{Ağırlıkça \%} = \frac{\text{Çözünen ağırlığı}}{\text{Çözelti ağırlığı}} \cdot 100$$

şeklinde bir bağıntıyla ifade etmek mümkündür.

Hacimce yüzde ise, çözeltinin 100 hacim birimi içinde çözünen maddenin hacim birimi olarak tanımlanır. Genellikle gaz karışımları için kullanılan bu derişim şekli bazen sıvı karışımları için de kullanılmaktadır. Örneğin, hacmen % 20'lik bir alkol çözeltisi denildiğinde, 20 ml alkol ve 80 ml sudan meydana gelmiş bir çözelti anlaşılır. Genel olarak şu şekilde belirtilebilir.

$$\text{Hacimce \%} = \frac{\text{Çözünen hacmi}}{\text{Çözelti hacmi}} \cdot 100$$

**Problem (4-4) :** Ağırlıkça % 10 'luk bir NaCl çözeltisinin 120 gramı, % 20'lik bir NaCl çözeltisinin 80 gramı ile karıştırılmaktadır. Elde edilen yeni çözeltinin yüzde derişimini hesaplayınız.

**Çözüm :**

$$\text{Birinci çözeltideki çözünen miktar} : \frac{10}{100} \cdot 120 = 12 \text{ g}$$

$$\text{İkinci çözeltideki çözünen miktar} : \frac{20}{100} \cdot 80 = 16 \text{ g}$$

$$\text{Oluşan çözeltideki çözünen miktar} : 12 + 16 = 28 \text{ g}$$

$$\text{Oluşan çözeltinin derişimi} : \frac{28}{200} \cdot 100 = \%14$$

#### 4.7.2. Mol Kesri (X)

Bir karışımı oluşturan maddelerden (bileşenlerden) herhangi birinin mol sayısının sistemde bulunan toplam mol sayısına oranına "mol kesri" ya da "kısmi molar derişim" adı verilmektedir. İki bileşenli bir çözeltide bileşenlerin mol sayıları  $n_1$  ve  $n_2$  ise, bunların  $X_1$  ve  $X_2$  mol kesirleri için

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

yazılabilir. Bir çözeltide bulunan tüm maddelerin mol kesirlerinin toplamı daima bire eşittir.

$$X_1 + X_2 + \dots = 1$$

**Problem (4-5) :** Ağırlıkça % 46 alkol içeren bir su-alkol çözeltisinde herbir bileşenin mol kesirini hesaplayınız. ( $C_2H_5OH = 46, H_2O = 18$ )

**Çözüm :**

Bu tür problemlerin çözümünde 100 g çözeltiyi temel almak büyük kolaylık sağlayacaktır.

Çözeltideki alkol miktarı : = 46 g

Çözeltideki su miktarı :  $100 - 46 = 54$  g

Çözeltideki alkolün mol sayısı :  $\frac{46}{46} = 1$  mol

Çözeltideki suyun mol sayısı :  $\frac{54}{18} = 3$  mol

Çözeltide alkolün mol kesri :  $\frac{1}{1+3} = 0,25$

Çözeltide suyun mol kesri :  $\frac{3}{1+3} = 0,75$

#### 4.7.3. Formalite (F)

Bir litre çözültide çözülmüş bulunan maddenin formül-gram sayısına "formalite" ya da "formal derişim" adı verilmektedir. Çözültinin hacmi V (litre) ve formalite F ile gösterilirse,

$$\text{Formalite (F)} = \frac{\text{Çözünen maddenin formül-gram sayısı}}{\text{Çözültinin hacmi (V)}}$$

bağıntısı yazılabilir.

#### 4.7.4. Molarite (M)

Bir litre çözültide çözülmüş olarak bulunan maddenin mol sayısına "molarite" ya da "molar derişim" denir. Çözültinin hacmi V (litre), çözünen maddenin mol sayısı n ile sembolize edilirse, molarite (M) için,

$$\text{Molarite (M)} = \frac{n}{V} = \frac{G}{MA \cdot V}$$

bağıntısı yazılabilir. Burada, G çözünen maddenin ağırlığı, MA da molekül ağırlığıdır.

Molarite özellikle analitik kimyada çok çok kullanılan bir derişim birimidir. Çünkü, molaritesi bilinen bir maddeden belirli bir miktar ölçü kabına alınıp, üzerine damıtık su ilave edilerek istenilen derişimde çözülti elde edilebilir. Bu arada, molar derişimin hacme bağlı bir birim olduğu ve hacmin sıcaklığa bağlı olarak değişmesi halinde molaritenin de değişeceği bir gerçektir. Dolayısıyla molarite esasına göre hazırlanan çözülti-ler hangi sıcaklıkta hazırlanmışsa o sıcaklıkta kullanılmalıdır.

Diğer taraftan, bazı maddelerin formül-gramı ile molekül gramı arasında pek fark bulunmadığından, formalite ile molarite aynı derişim birimi olarak ortaya çıkar. Örneğin, şeker, alkol v.s. gibi moleküler yapılu maddelerin 1F ve 1M çözültilerinin litresinde aynı miktarda madde çözülmüş olarak bulunmaktadır. Fakat, çözünen madde iyonik yapılu bir bileşik ise, bu durumda söz konusu madde iyonlarına ayrılarak, her biri başlı başına bir kinetik tanecik olan anyon ve katyonları oluşturacaktır. Böyle bir çözültide başlangıç maddesi molekül halinde bulunmadığından onun molaritesinden bahsetmek biraz hatalı olmaktadır. Örneğin, 1F  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözültisinde artık  $\text{Na}^+$  ve  $\text{SO}_4^{=}$  iyonları söz konusu olacağından, bu iyonların molaritesinden bahsetmek daha doğru olacaktır. Hatta buradaki  $\text{Na}^+$  ve  $\text{SO}_4^{=}$  iyonları bir başka bileşikten de gelmiş olabilirler. Pratikte çözültiyi oluşturan madde adı belirtilir ve iyonlar dikkate alınmadığı takdirde

formalite ile molarite aynı değerde olacağından, daha çok molarite kavramı kullanılmaktadır.

**Problem : (4-6) :** Ağırlıkça % 30 luk bir sodyum hidroksit, NaOH, çözeltisinin yoğunluğu 1,3 g/ml olarak verilmiştir. Sözkonusu çözeltinin molaritesi nedir? (Na = 23, O = 16 , H = 1)

**Çözüm:**

Molaritenin tanımında bir litre (1000 ml) çözelti esas alındığından, problemin çözümünü de aynı hacimdeki çözelti temelinde göre yapmak uygundur.

$$\text{Bir litre çözeltinin ağırlığı} : 1000 \cdot 1,3 = 1300 \text{ g}$$

$$\text{Çözünen NaOH miktarı} : \frac{30}{100} \cdot 1300 = 390 \text{ g}$$

$$\text{NaOH mol sayısı} : \frac{390}{40} = 9,75$$

$$\text{Çözeltinin molar derişimi} : = 9,75$$

#### 4.7.5. Molalite (m)

Çözücünün 1000 gramında çözünmüş olarak bulunan maddenin mol sayısına "molalite" adı verilmektedir. Böyle hazırlanmış çözeltilere "molal çözelti" denir. Çözünen maddenin mol sayısı n ve çözücünün gram olarak ağırlığı  $G_{\text{ç}}$  ile gösterilecek olursa,

$$\text{Molalite (m)} = \frac{n}{G_{\text{ç}}} \cdot 1000$$

ifadesini yazmak mümkündür.

#### 4.7.6. Normalite (N)

Çözeltinin bir litresinde çözünmüş olarak bulunan maddenin eşdeğer-gram sayısına "normalite" ya da "normal derişim" denir. Eşdeğer-gram sayısı (e), çözünen maddenin ağırlığının eşdeğer-gram ağırlığına bölünmesiyle elde edilir ( $e = G/EA$ ). Buna göre, çözeltinin hacmi V (litre), çözünen maddenin eşdeğer-gram ağırlığı EA ise,

$$\text{Normalite (N)} = \frac{e}{V} = \frac{G}{EA \cdot V}$$

bağıntısı yazılabilir. Buradaki EA eşdeğer ağırlık, bir bileşiğin veya bir elementin mol ağırlığının (MA) tesir değerine (TD) bölünmesiyle elde edilen sayıdır. Dolayısıyla, normalite için daha genel bir bağıntı olarak,

$$\text{Normalite (N)} = \frac{G}{\frac{MA}{TD} \cdot V} = \frac{G}{MA \cdot V} \cdot TD$$

bağıntısını yazmak mümkündür. Bu son ifade, yukarıda verilmiş olan molarite bağıntısı ile mukayese edildiğinde,

$$\text{Normalite} = \text{Molarite} \cdot TD$$

olduğu kolayca görülecektir.

Normalite işlemlerinde tesir değeri (TD) çok önemli bir kavram olduğundan iyi belirlenmesi gerekir. Genel bir kural olarak tesir değeri, asitlerde içerdikleri hidrojen iyonu ( $H^+$ ) sayısına, bazlarda ise, içerdikleri hidroksil iyonu ( $OH^-$ ) sayısına eşittir. Tuzların tesir değeri, o tuz hangi asitten elde edilmiş ise o asidin değeri kadar ya da moleküldeki toplam (+) veya (-) yük sayısı kadar olmaktadır. İndirgen ve yükseltgen maddelerde tesir değeri, reaksiyon sırasında verilen veya alınan elektron sayısına eşit olmaktadır.

Aşağıda bazı asit, baz ve tuzların tesir değeri verilmiştir.

Asit	Baz	Tuz	Tesir Değeri
HCl	NaOH	NaCl	1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	2
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	AlPO <sub>4</sub>	3
--	--	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6

Problem (4-7): %20'lik sodyum sülfat, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, çözeltisinin yoğunluğu, oda sıcaklığında 1,14 g/cm<sup>3</sup> olarak verilmiştir. Bu çözeltinin normalitesini hesaplayınız.

Çözüm :

Normalite bir litre çözeltideki eşdeğer-gram sayısı olduğuna göre,

$$\text{Bir litre çözeltinin ağırlığı} : 1000 \cdot 1,14 = 1140 \text{ g}$$

$$\text{Çözünen Na}_2\text{SO}_4 \text{ miktarı} : 1140 \frac{20}{100} = 228 \text{ g}$$

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  eşdeğer-gram sayısı : 228/71 = 3,21  
Normalite (N) : : = 3.21

#### 4.8. İDEAL ÇÖZELTİLER

Uçucu olmayan bir maddenin ucucu olan bir çözücü içinde çözünmesi esnasında aşağıdaki durumlardan herhangi biri söz konusu olmaktadır.

- a) Çözeltinin sıcaklığı değişmez
- b) Çözeltinin sıcaklığı düşer
- c) Çözeltinin sıcaklığı yükselir

Bunlardan meydana getirilirken ısı alış veriş olmayan çözeltilere "ideal çözeltiler" denir. İdeal çözeltilerde buhar basıncı düşmesi, donma noktası düşmesi ve kaynama noktası yükselmesi gibi özellikler vardır.

##### 2.8.1. Buhar Basıncı Düşmesi

İdeal çözeltilerde buhar basınçları, çözünen bileşenin mol kesrinin artması ile orantılı olarak düşer. Belirli bir sıcaklık derecesinde,

Saf çözücünün buhar basıncı :  $P_0$

Çözeltinin buhar basıncı :  $P$

ile gösterilirse, buhar basıncı düşmesi ( $P_0 - P$ ) olacaktır. "Buhar basıncının bağıl azalması" ise,  $(P_0 - P)/P_0$  olarak gösterilebilir. Raoult kanununa göre, buhar basıncının bağıl azalması, çözünen maddenin mol kesrine eşittir.

Çözeltiyi oluşturan bileşenlerden,

Çözücünün mol sayısı :  $n_1$

Çözünenin mol sayısı :  $n_2$

Çözücünün mol kesri :  $X_1$

Çözünenin mol kesri :  $X_2$

olarak alındığında, Raoult kanununu

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

ya da,



$$\frac{P}{P_0} = 1 - X_2$$

şeklinde yazmak mümkündür.  $X_1 + X_2 = 1$  olduğundan

$$P = X_1 \cdot P_0$$

ifadesi bulunmuş olur. Diğer taraftan, yukarıdaki bağıntıda buhar basıncı düşmesi  $P_0 - P = \Delta P$  olarak alınırsa,

$$\Delta P = X_2 P_0$$

ifadesi bulunmuş olur. Buna göre, bir çözeltide buhar basıncı düşmesi çözünenin mol kesri ile doğru orantılıdır. Bu sonuçtan faydalanarak, molekül ağırlığı bilinmeyen bir çözünen maddenin molekül ağırlığı bulunabilir. Bunun için,

$$\Delta P = X_2 P_0 = P_0 \left( \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)$$

ya da

$$\Delta P = P_0 \left( \frac{G_2 / MA_2}{G_1 / MA_1 + G_2 / MA_2} \right)$$

ifadesini yazmak mümkündür. Burada, sırasıyla  $G_1$ ,  $G_2$  çözücünün ve çözünenin gram olarak miktarı,  $MA_1$ ,  $MA_2$  çözücünün ve çözünenin molekül ağırlıklarıdır.

Problem (4-8) : 15 °C de 450 gram suda 30 gram üre çözülmüş durumdadır. Verilen sıcaklık derecesinde saf suyun buhar basıncı 12,70 mm Hg ve elde edilen çözeltinin ölçülen buhar basıncı 12,45 mm Hg olduğuna göre, ürenin molekül ağırlığını bulunuz.

Çözüm :

$$\Delta P = P_0 \left( \frac{G_2 / MA_2}{G_1 / MA_1 + G_2 / MA_2} \right)$$

olduğundan,

$$\Delta P = 12,70 - 12,45 = 0,25 \text{ mm Hg}$$

$$0,25 = 12,70 \frac{30 / MA_2}{450 / 18 + 30 / MA_2}$$

$$0,0197 = \frac{30 / MA_2}{450 / 18 + 30 / MA_2}$$

$$0,49 + 0,59 / MA_2 = 30 / MA_2$$

$$\frac{29,41}{MA_2} = 0,49$$

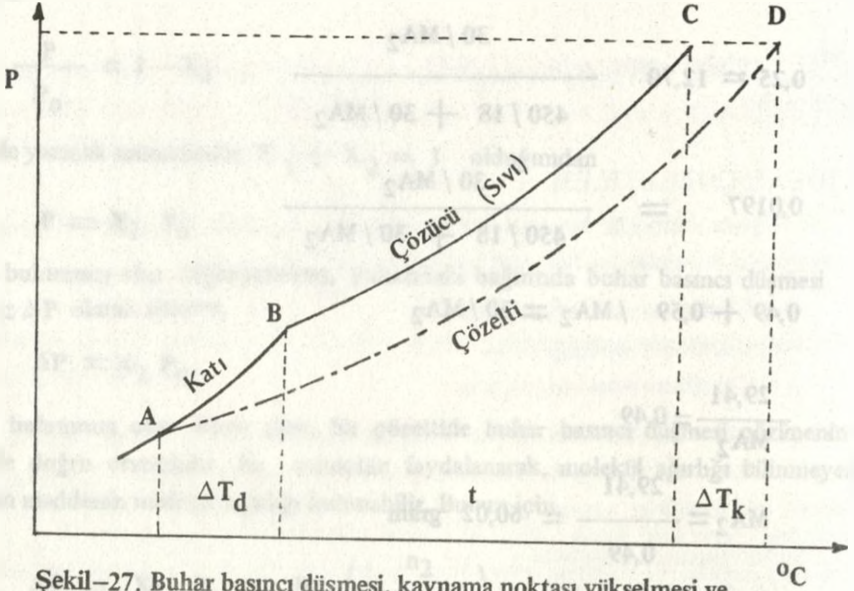
$$MA_2 = \frac{29,41}{0,49} = 60,02 \text{ gram}$$

#### 4.8.2. İdeal Çözeltilerde Kaynama ve Donma Noktaları

Uçucu olmayan çözünen ile hazırlanan bir çözeltinin buhar basıncının saf çözücünün buhar basıncına göre düşük olması, çözeltinin kaynama noktasının yükselmesine ve donma noktasının alçalmasına sebep olur.

Çözeltinin buhar basıncının sıcaklıkla değişimi ile çözelti yapmakta kullanılan çözücünün buhar basıncının sıcaklıkla değişiminin karşılaştırılması gayet önemli sonuçlar verir. Şekil-27 den de kolaylıkla anlaşılacağı gibi çözeltinin buhar basıncı her sıcaklıkta çözücünün buhar basıncından daha düşüktür.

Çözücünün katı halinin de bir buhar basıncı vardır. Katı halinin buhar basıncı eğrisi ile sıvı halinin buhar basıncı eğrisinin birbirini kestikleri nokta (B) çözücünün donma noktasıdır. Çözücünün katı halinin buhar basıncı eğrisi ile çözeltinin buhar basıncı eğrisi daha düşük bir sıcaklıkta kesişmektedirler (A). Bu sıcaklık ta çözeltinin donma noktası olmaktadır.



Şekil-27. Buhar basıncı düşmesi, kaynama noktası yükselmesi ve donma noktası düşmesi

Çözeltinin donma noktası ile çözücünün donma noktası arasındaki  $\Delta T_d$  donma noktası farkı çözeltinin derişimi ile orantılıdır. Çözücünün buhar basıncı C noktasında bir atmosfere ulaştığı halde, çözeltinininki D noktasında ulaşmaktadır. D noktası ile C noktası arasında  $\Delta T_k$  kadar bir sıcaklık farkı vardır. Bir başka deyişle çözelti çözücüden  $\Delta T_k$  kadar daha yüksek bir sıcaklık derecesinde kaynar. Bu fark, gene çözeltinin derişimi ile orantılı olarak artmaktadır.

$\Delta T_d$ : Donma noktası düşmesi,

$K_d$ : Molal donma noktası düşme sabiti,

$m$ : Çözeltinin molalitesi

olmak üzere,

$$\Delta T_d = K_d \cdot m$$

ifadesini yazmak mümkündür. Aynı şekilde,

$\Delta T_k$ : Kaynama noktası yükselmesi,

$K_k$ : Molal kaynama noktası yükselme sabiti ile sembolize edilirse,

$$\Delta T_k = K_k \cdot m$$

bağıntısı yazılabilir.

Gerek donma noktası düşmesinden ve gerekse kaynama noktası yükselmesinden faydalanarak, çözünen maddenin molekül ağırlığı deneysel olarak tayin edilebilir.

MA : Çözünen maddenin molekül ağırlığı

m : Çözeltinin molalitesi

G : Çözünen maddenin ağırlığı

G<sub>ç</sub> : Çözücünün ağırlığı

olmak üzere,

$$m = \frac{G \cdot 1000}{MA \cdot G_{\text{ç}}}$$

olacağından, donma noktası düşmesi veya kaynama noktası yükselmesi eşitliği dikkate alınarak, aşağıdaki bağıntıyı yazmak mümkündür.

$$\Delta T = K \cdot \frac{G \cdot 1000}{MA \cdot G_{\text{ç}}}$$

Bu bağıntıda MA dışındaki bütün değerler deneysel olarak ölçülebilmektedir. Bunlara bağlı olarak da MA hesaplanabilir.

**Problem (4-9):** 18 g glikoz 150 g su içinde çözülerek bir çözelti hazırlanıyor. Yapılan çalışmalarda bu çözeltinin kaynama noktası 100,34 °C olarak bulunmuştur. Buna göre glikozun molekül ağırlığını hesaplayınız. (K<sub>k</sub> = 0,51).

**Çözüm :**

$$\Delta T = 100,34 - 100 = 0,34 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$0,34 = 0,51 \cdot \frac{18 \cdot 1000}{150 \cdot MA}$$

$$MA = 180 \text{ g dr.}$$

## KATILAR

### 5.1. KATILARIN ÖZELLİKLERİ

Katılar, gazlarda olduğu gibi sıkıştırılabilirliğine sahip değildirler. Difüzyon hızları çok yavaş olup, genel olarak buhar basınçları da düşüktür. Isı tesiriyle eriyebilirler. Bir sıvı soğudukça moleküllerin hareketi yavaşlar ve en sonunda durur. Bu olaya donma denir.

Bazı katılar, katı olmaları ve sıkıştırılmamaları yanında tipik geometrik şekillere sahiptirler. Örneğin, sodyum klorür, şeker ve kükürt. Bu maddelere "kristal katılar" adı verilir. Bunlar sahip oldukları geometrik şekillerden dolayı cam, lastik ve plastik gibi "amorf (şekilsiz) katılardan" ayrılırlar. Bu amorf maddeler, katılara ait bazı mekanik özellikleri göstermelerine rağmen karakteristik geometrik şekillere sahip değildirler. Amorf maddeler ısıtılınca yumuşarlar. Kesin bir erime noktaları yoktur. Bunun için amorf maddeleri aşırı soğumuş ve viskozitesi sonsuz sıvılar olarak kabul etmek mümkündür.

Amorf maddelerin mekanik sağlamlığı, kırılma indisi, elektrik iletkenliği, ısı iletkenliği ve sertliği katı üzerinde her yönde aynıdır. Özellikleri yöne bağlı olmayan bu tip maddelere "izotropik" maddeler denir. Sıvı ve gazlar da bu özelliğe sahiptirler. Kristal haldeki maddeler ise "anizotropik" karakterdedirler.

Kristal ve amorf maddeleri birbirinden ayırd etmek için erime noktalarına bakılır. Kristal maddeler belli bir sıcaklıkta tam olarak erirler. Bu noktaya gelinceye kadar kristalin mekanik özellikleri çok az değişir. Bu sıcaklıkta sıvı hale gelen maddenin özellikleri ani olarak büyük ölçüde değişir. Halbuki, amorf maddelerin kesin ve sabit bir erime

noktasının bulunmadığı belirtilmişti. Bunlarda sıcaklık yükseldikçe mekanik özellikler hızla değişir. Madde önce yumuşar sonra da akıcı hale gelir. Sonuç olarak, katı sözcüğü en doğru şekilde sadece kristal halindeki maddeler için geçerlidir.

### 5.1.1. Katıların Erime–Donma Noktaları

Kristal (billur) yapıya sahip olan bir katının eriyebilmesi için sisteme ısı verilmelidir. Bu ısı, kristal örgüsünü oluşturan tanecikler arasındaki bağları kopararak kinetik enerji kazanmaları, bir başka deyişle sıvı faza geçmeleri için harcanır. Erime sırasında bütün katı madde sıvılaşıncaya kadar sıcaklık değişmez. Erime noktaları kristal maddeler için sabit bir değer olduğundan, bir çok katı maddelerin birbirinden ayırt edilmesinde bu özellikten yararlanılmaktadır.

Diğer taraftan, bir katının erime sırasında aldığı ya da sıvı halden katı hale geçerken (donma) dışarıya verdiği ısıların belirli maddeler için sabit bir değerde olduğu kısım 4.3 de belirtilmiştir.

### 5.1.2. Katıların Buhar Basınçları

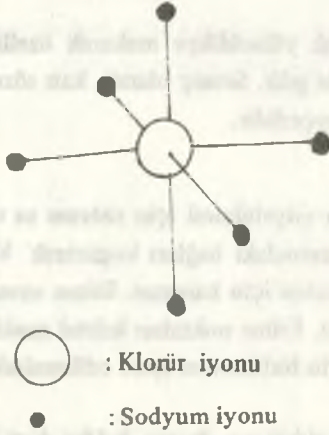
Gazlarda ve sıvılarda olduğu gibi katılarda da bütün taneciklerin enerjisi aynı değildir. Yüzey taneciklerinden yüksek enerjili olanlar komşularının çekim kuvvetlerini yenerek buhar fazına geçebilirler. Bunun için, bazı katı maddeler erime noktalarının altında buharlaşmaktadırlar. Bu olaya "süblimleşme" denir. Bir maddenin bir gramının katı halden buhar haline geçmesi için gereken ısıya süblimleşme ısısı denilmektedir. Kafur ve naftalin erimeden buharlaşabilen (süblimleşebilen) maddelerdir. Dolayısıyla bu maddelerin varlığını kokularından hemen anlamak mümkündür.

## 5.2. KATI TIPLER

Atomlar arasındaki çekme kuvvetlerinin cinsine bağlı olarak katılar iyonik, moleküler, kovalent ve metalik olmak üzere dört sınıfa ayrılabilirler. Buna rağmen, bunlar arasında çok belirgin bir ayırım çizgisi yoktur. Bir katı bu sınıflardan hiç birine tam olarak girmeyebilir veya herhangi iki sınıf arasında bir özelliğe sahip olabilir.

### 5.2.1. İyonik Katılar

Bu tür katıları oluşturan yapı taşları iyonlardır. Aynı atomlardan yapıları iyonik olamaz. Elektron ilgileri birbirinden çok farklı A ve B gibi iki atom ele alındığında, elektron birinden diğerine geçecektir. Böylece şayet A elektronları şiddetle çeker ve B kolayca verebilirse,  $B^+ A^-$  yapısı olur. Bu iki iyon arasındaki Coulomb elektrostatik çekim kuvvetiyle bir birim meydana gelir. Bu iyonlardan oluşan birimlerin çok sayıda üst üste gelmesinden iyonik katı (kristal) oluşur. Örnek olarak NaCl kristali incelenebilir. Sodyum atomu en dış kabuğundaki bir elektronunu klor atomuna verir. Kendisi



pozitif, klor da negatif bir iyon haline geçer böylece zıt elektrik yüklü olan bu iki iyon birbirini çekerler ve  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$  bağı oluşur. Bu elektron alınıp verilmeye küre biçiminde varsayılan atomların çevresinde ve kürenin her tarafında aynı olmak üzere bir pozitif ya da negatif alan meydana gelmektedir. Böylece her sodyum iyonu ( $\text{Na}^+$ ) her taraftan klorür iyonlarını ( $\text{Cl}^-$ ) çeker,  $\text{Na}^+$  iyonlarını iter. Klorür iyonlarında her taraftan sodyum iyonlarını çeker, klorür iyonlarını iter. Dolayısıyla, herbir klor atomu altı tane sodyum atomuyla çevrilmiş durumdadır. Aynı şekilde herbir sodyum atomu da altı tane klor atomu ile çevrilir.

Sodyum klorür iyonlarının birbirinden ayrılması için gerekli enerji çok büyüktür. Bu sebepten oda sıcaklığında buhar basıncı çok düşük, erime ve kaynama noktaları ise çok yüksektir.

İyonik kristallerin bir diğer özelliği ise, düşük sıcaklıkta elektriği iletmedikleri halde, yüksek sıcaklıkta yani eritildiklerinde elektriği iletmeleridir. Kristal içindeki iyonlar hareket edemezler. Halbuki erimiş maddenin iyonları kolaylıkla hareket edebileceğinden elektriği iletirler.

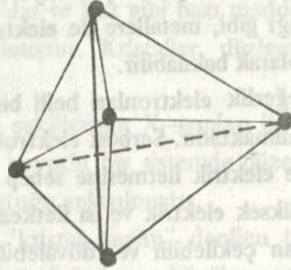
### 5.2.2. Moleküler Katılar

Moleküler katıları meydana getiren birimler net bir elektrik yükü olmayan atom ya da moleküllerdir. Böyle katılarda molekülleri bir arada tutan güç elektrostatik çekim kuvvetlerinden çok daha küçüktür. Bu çekim kuvveti Van der Waals kuvveti olarak adlandırılır. Moleküler katılar yumuşaklık, kolayca bozunabilme ve sıkıştırılabilme eğilimi gösterirler. Genellikle erime ve kaynama noktaları düşüktür. Polar gruplar olmadığından suya çözünmezler. Moleküler katılarda serbest iyon ve elektron olmadığından yalıtkandırlar. Örneğin, katılaştırılmış gazlar ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) ve naftalin bu gruba ait katılardır.

### 5.2.3. Kovalent Katılar

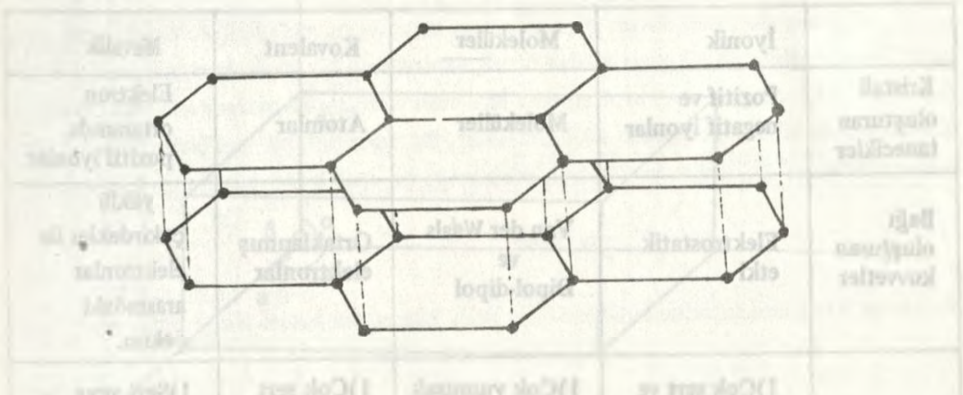
Kovalent katılarda atomlar elektron ortaklığı sonucu oluşan bağlarla birleşmişlerdir. Kovalent bağlarda, iyonik bağlarda olduğu gibi elektron bir atomdan diğerine tam olarak geçmez. İki atom arasında ortaklaşa kullanılır ve böylece kovalent bağ meydana gelir. Bu tip katıların en tanınmış örneği elmas kristalidir. Şekil - 28'de görüldüğü gibi herbir karbon atomu diğer dört atoma kovalent olarak bağlanmaktadır. Bu şekilde

kilde üç boyutlu sağlam bir örgü ortaya çıkmaktadır. Bütün örgü tek bir molekül olarak düşünülebilir.



Şekil - 28

Karbon atomları bir düzlem üzerinde olmak üzere birbirleri ile kovalent bağlar yaparak tabakalı bir yapı da oluşturabilirler (Şekil - 29). Bu durumda her bir karbon



Şekil - 29

atomu diğer üç tanesi ile kovalent olarak bağlanmıştır. Bu tipte düzlemler Van der Waals kuvvetleri tesiriyle bir araya gelerek şekildeki gibi, karbon elementinin diğer allotropu olan grafiti oluştururlar.

Kovalent bağlı kristaller bütün maddelerin en sertleri ve en bastırılmayanlarıdır. İyonik kristallere benzer şekildeki buhar basınçları düşük, erime ve kaynama sıcaklıkları çok yüksektir. İyonik kristaller elektriği iletme özelliklerine bakılarak ayırt edilebilirler. Genel olarak elektrik iletkenlikleri azdır.



### 5.2.4. Metalik Katılar

Metalik katılar element atomlarının hiçbir kimyasal değişikliğe uğramadan yığılması sonucu meydana gelmişlerdir. Bir iyonik çözeltiye bir çözücü içinde iyonlardan oluşmuş bir sistem olarak bakıldığı gibi, metallere de elektronlar içinde düzenli olarak dağılmış pozitif iyonlar topluluğu olarak bakılabilir.

Metalik katılarda atomlardaki değerlik elektronları belli bir atoma ait olmayıp, bütün atomlar tarafından ortaklaşa kullanılmaktadır. Serbest elektronlar adı verilen bu elektronlar, metallerin iyi bir şekilde ısı ve elektrik iletmesine sebep olmaktadır. Metalik kristaller parlaklığı, ışık yansıtması, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği ile karakterize edilirler. Metalik katılar parçalanma olmadan çekilebilir ve dövülebilirler. Bu özellikler metallerin çok küçük kristallerden oluşmasından ileri gelir. En tipik örnekler olarak Au, Pt ve Ag verilebilir.

Buraya kadar açıklanan katıların bazı özellikleri Tablo-12 de topluca verilmiştir.

Tablo - 12

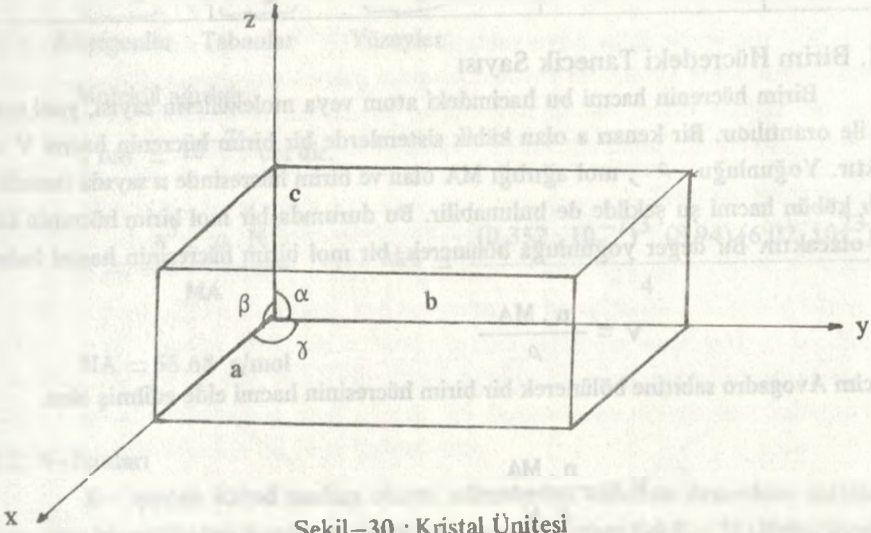
	İyonik	Moleküler	Kovalent	Metalik
Kristali oluşturan tanecikler	Pozitif ve negatif iyonlar	Moleküller	Atomlar	Elektron ortamında pozitif iyonlar
Bağı oluşturan kuvvetler	Elektrostatik etki	Van der Waals ve Dipol-dipol	Ortaklanmış elektronlar	yüklü çekirdekler ile elektronlar arasındaki çekim.
Özellikler	1)Çok sert ve kırılgan 2)Erime noktası oldukça yüksek 3)Elektriği hiç iletmez	1)Çok yumuşak 2)Erime noktası düşük ve uçucudur 3)Elektriği hiç iletmez	1)Çok sert 2)Erime noktaları çok yüksek 3)Elektriği iyi iletmezler	1)Sert veya yumuşak 2)Orta veya çok yüksek erime noktası 3)Elektriği iyi iletirler
Örnekler	Na Cl K N O <sub>3</sub> Ca CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	Elmas SiC SiO <sub>2</sub>	Au Pt Ag

### 5.3. KRISTAL (BİLLUR) HAL

Katı maddelerin çoğu kristal haldedir. Toz şeker, sofru tuzu gibi bazı bileşikler tek kristallerden, metal eşyalar ve buz gibi bazı maddeler ise bir çok ufak kristalin düzensiz kümelenmesinden oluşmuştur. Kristaller, düzlem yüzeylerin sınırladığı üç boyutlu cisimlerdir.

Maddenin kristal şekillerinin X-ışınları ile incelenmesinden her kristalin atom, molekül veya iyonların üç boyutlu bir sistemde düzenlenmesi ve bu düzenin kristal içine doğru tekrarlanmasıyla oluştuğu anlaşılmıştır.

Bütün kristaller "kristal örgüsü" denilen temel bazı geometrik şekillere göre meydana gelmiştir. Kristal örgüsünün en küçük parçasına "kristal ünitesi" veya "kristalin çekirdeği" denir. Dolayısıyla kristal, kristal ünitesinin üç boyutta sonsuz sayıda tekrarlanmasından meydana gelmiştir. Bu kristal ünitesi büyüklüğü ve şekli üç eksendeki uzunlukları (a, b, c) ve eksenler arasındaki açılarla ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) belirtilir (Şekil - 30).



Şekil-30 : Kristal Ünitesi

Yapılan araştırmalar sonunda tesbit edilmiş bulunan kristal biçimleri yedi temel grupta toplanmış olup, Tablo-13'de verilmiştir.

Tablo - 13. Kristal Sistemleri

Sistem	Eksenler	Açılar	Örnekler
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$	Kaya tuzu
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$	Beyaz kalay
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$	Rombik kükürt
Monoklinal	$a = b = c$	$\alpha = \delta = 90^\circ \neq \beta$	Monoklinal kükürt
Rombohedral (trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \delta \neq 90^\circ$	Kalsit
Hekzagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \delta = 120^\circ$	Grafit, silis
Triklinal (Triklinik)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \delta \neq 90^\circ$	Göz taşı

### 5.3.1. Birim Hücredeki Tanecik Sayısı

Birim hücrenin hacmi bu hacimdeki atom veya moleküllerin sayısı, yani tanecik sayısı ile orantılıdır. Bir kenarı  $a$  olan kübik sistemlerde bir birim hücrenin hacmi  $V = a^3$  olacaktır. Yoğunluğu  $\rho$ , mol ağırlığı  $MA$  olan ve birim hücrede  $n$  sayıda tanecik içeren bir kübün hacmi şu şekilde de bulunabilir. Bu durumda bir mol birim hücrenin kütlesi  $n.MA$  olacaktır. Bu değer yoğunluğa bölünerek, bir mol birim hücrenin hacmi bulunur.

$$V = \frac{n \cdot MA}{\rho}$$

Bu hacim Avogadro sabitine bölünerek bir birim hücrenin hacmi elde edilmiş olur.

$$V = \frac{n \cdot MA}{\rho \cdot N}$$

Her iki yoldan elde edilen birim hücre hacimleri birbirine eşitlenecek olursa,

$$a^3 = \frac{n \cdot MA}{\rho \cdot N}$$

bağıntısı bulunur. Bu durumda, birim hücredeki tanecik sayısı,

$$n = \frac{a^3 \cdot \rho \cdot N}{MA}$$

şeklinde bulunmuş olacaktır.

**Problem (5-1):** Yüzey merkezli kübik örgüde kristallenen nikel elementinin birim hücreninin bir kenarı 0,352 nm dir. Yoğunluğu 8,94 g/cm<sup>3</sup> olan nikelin birim hücredeki tanecik sayısını ve molekül ağırlığını hesaplayınız.

**Çözüm:**

Birim hücredeki tanecik sayısı:

Yüzey merkezli kübik sistemde,

$$8 \frac{1}{8} + 2 \frac{1}{2} + 4 \frac{1}{4} = 4$$

Köşegenler      Tabanlar      Yüzeyler

Molekül ağırlığı:

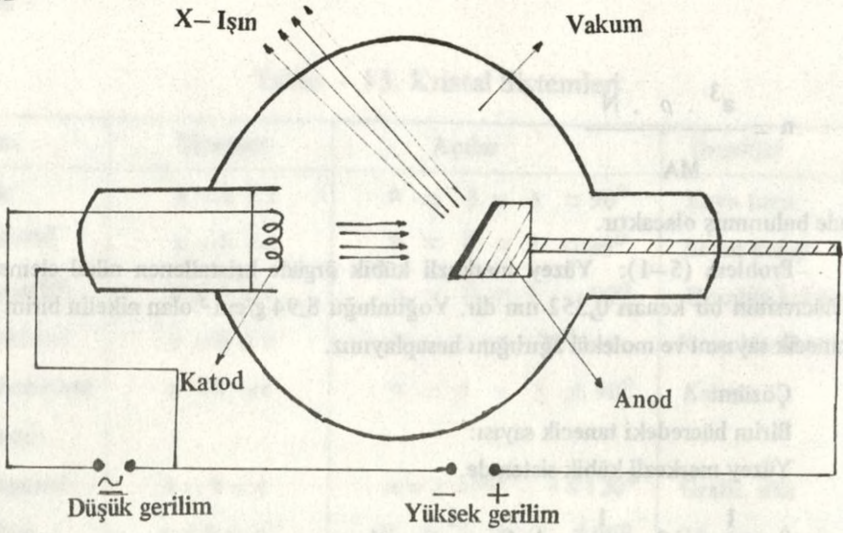
1 nm = 10<sup>-7</sup> cm dir.

$$n = \frac{a^3 \cdot \rho \cdot N}{MA} \quad , \quad MA = \frac{(0,352 \cdot 10^{-7})^3 (8,94) (6,02 \cdot 10^{23})}{4}$$

MA = 58,68 g/mol

### 5.3.2. X-Işınları

X- ışınları katod ışınları olarak adlandırılan elektron demetinin metalden yapılmış olan bir antikatod üzerine gönderilmesi sonucu oluşur (Şekil - 31). Metal üzerine düşen elektronlar enerjilerini metal atomlarının elektronlarına aktarırlar. Aldıkları enerji ile daha yüksek enerji düzeylerine çıkan elektronların geri dönerken yayınladığı enerji X- ışınları olarak adlandırılır.

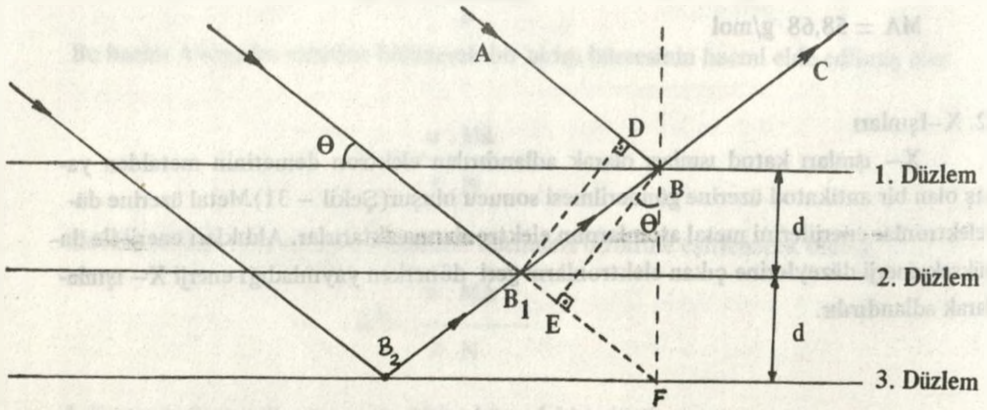


Şekil - 31

X- ışınlarının dalga boyu yaklaşık olarak  $10^{-8}$  cm dir. Antikatod olarak kullanılan maddelerin atom ağırlığı ile yayınlanan ışının dalga boyu arasında Moseley tarafından bulunan bir bağıntı vardır. Bu bağıntıya göre, yayınlanan X-ışınının frekansı antikatod olarak kullanılan metalin atom numarasının karesiyle doğru orantılıdır.

### 5.3.3. X- Işınları Kırınımı

Dalga boyları belli olan X- ışınlarını kristal yüzeyleri üzerine göndererek yansıyan ışınların girişiminden kristal düzlemleri arasındaki uzaklık bulunabilir (Şekil - 32).



Şekil - 32

Atomlar arasındaki uzaklık yaklaşık atom çapı ( $10^{-8}$  cm) değerindedir. Bu, X-ışınlarının dalga boyu mertebesinde olduğundan alt alta iki atomdan yansıyan X-ışınlarının girişimi gözlenebilir. Şekil-32 de bir kristalin iki ayrı düzlemine gelen ve yansıyan X-ışınları görülmektedir.

Monokromatik paralel bir X-ışın demeti birinci düzleme  $\Theta$  açısı altında gelsin BC boyunca yansıyan ışınlar alttaki düzlemler üzerinden yansıyan  $B_1C$  ve  $B_2C$  ışınlarının üst üste gelmesinden meydana gelir. Bu ışınlardan ard arda ikisi arasındaki yol farkı,

$$\Delta l = B_1B - DB = B_1F - B_1E \\ = EF = 2d \sin \Theta$$

olur. Eğer  $\Delta l$  yol farkı incelenen ışınların dalga boyuna eşit ya da tam katı ise BC,  $B_1C$  ile aynı fazdadır ve bunun için bileşke BC ışını şiddetlenir. Ters durumda bu iki ışın birbirinin şiddetini azaltır veya tamamen yok eder.

Ohalde dalga boyu  $\lambda$  olan monokromatik bir X-ışını demeti ancak gelme açısının tamam  $\Theta$ ,

$$n \lambda = 2d \sin \Theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

bağıntısını gerçeklediği vakit yansıyacaktır. Bu eşitliğe Bragg denklemi denir. Şekilden de görüldüğü gibi  $d$  ard arda gelen iki kristal düzlemi arasındaki, dolayısıyla iki atom arasındaki uzaklıktır. Denklemden yer alan  $n$  yansımanın mertebesini gösterir.  $n = 1$  ise birinci mertebeden bir yansıma,  $n = 2$  ise, ikinci dereceden bir yansıma sözkonusudur.

Bragg denkleminde ölçülen büyüklük  $\Theta$  açısıdır. Eğer  $\lambda$  belli ise  $d$ ,  $d$  belli ise yani bilinen bir kristal kullanılıyorsa  $\lambda$  hesaplanabilir. Kristalin bütün yüzeylerinden  $\Theta$  açılarını ölçülerek o yüzeye paralel düzlemler arasındaki  $d$  uzaklıkları hesaplanabilir. Bir kristal için farklı yüzeylere paralel düzlemler arasındaki uzunluklar farklı olmakla beraber, aralarındaki oran sabittir. Bu durumda, bu uzaklıkların bulunup birbirine oranlanması ile kristalin örgü tipi belirlenebilir.

Problem (5-2) : Dalga boyu  $7,07 \text{ \AA}$  olan X-ışınları bir kristal yüzeyine gönderildiğinde, birinci mertebeden yansıma açısı  $14^\circ 40'$  olarak ölçülmüştür. Bu yüzeye paralel düzlemler arasındaki uzunluğu hesaplayınız.

Çözüm

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta$$

$$1 \cdot 7,07 = 2 \cdot d \cdot \sin 14^\circ 40'$$

$$d = 13,90 \text{ \AA}$$

## KİMYASAL KİNETİK

### 6.1. REAKSİYON HIZI

Reaksiyonların hızlarını, mekanizmalarını ve hızlara tesir eden etkenleri inceleyen kimya bilim dalına "kimyasal kinetik" denir. Kimyasal değişimin hızını belirtmek amacıyla reaksiyon hızı kavramı kullanılır. Reaksiyona giren herhangi bir maddenin derişiminin zamanla azalması veya reaksiyon sonunda meydana gelen ürünlerden herhangi birinin derişiminin zamanla artması "reaksiyon hızı" olarak tanımlanmaktadır. Bir başka deyişle "reaksiyon hızı" birim zamanda ve birim hacimde dönüşen maddenin mol sayısıdır. Zaman birimi genel olarak saniye alınmaktadır. Örneğin, herhangi bir (t) anında reaksiyona giren maddelerden birinin derişimi (c) ise,

$$\text{Reaksiyon hızı} = - \frac{dc}{dt}$$

veya, gene aynı (t) anında reaksiyonda meydana gelen bir ürünün derişimi (x) ise,

$$\text{Reaksiyon hızı} = + \frac{dx}{dt}$$

olmaktadır. Bu hız ifadelerinin önündeki (-) ve (+) işaretleri, derişimin zamanla azaldığını ve arttığını göstermektedir.

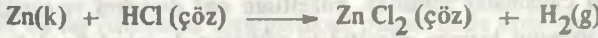
## 6.2. REAKSIYON HIZINA TESİR EDEN ETKENLER

Reaksiyonlar homojen ve heterojen olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler. Homojen reaksiyonlarda, reaksiyona giren maddeler ve ürünler aynı bir faz içindedir. Örneğin, bir reaksiyon ya tamamen sıvı faz içinde ya da gaz fazı içinde gerçekleşebilir. Bu tür reaksiyonlar homojen reaksiyonlardır.

Örnek:



Çinkonun asitte çözünmesi olayı heterojen reaksiyona örnek olarak verilebilir.



Homojen reaksiyonların hızları üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, hızlara şu etkenlerin tesir ettiği ortaya konulmuştur.

- Maddelerin tabiatı
- Derişim
- Sıcaklık
- Katalizör

### 6.2.1. Reaksiyona giren maddelerin tabiatı

Bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren maddelerin cinsine ve yapısına yani atomların birbirine bağlanış biçimlerine bağlıdır.

Kimyasal reaksiyonlar esnasında bir kısım bağlar koparken diğer bir kısım bağlar da oluşmaktadır. Örneğin alkolün yanmasında, alkoldeki bir kısım bağlar ile oksijen atomları arasındaki bağlar koparken, karbondioksit ve sudaki bir kısım bağlar oluşmaktadır.



Bu tip reaksiyonlar genellikle nisbeten yavaş yürüyen reaksiyonlardır.

Asidik çözeltide permanganat iyonunun demir (II) iyonu ile indirgenmesi pratik olarak derhal olan bir reaksiyondur.

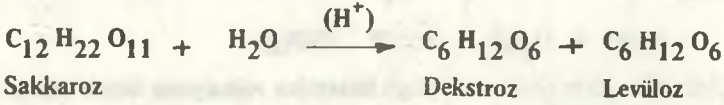


Bu tip iyonlar arasında meydana gelen reaksiyonlar genellikle hızlı bir şekilde yürümektedirler.



### 6.2.2. Reaksiyona giren maddelerin derişimi

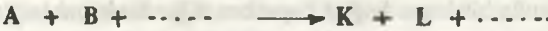
Bir reaksiyonun olabilmesi için moleküllerin ya da atomların birbiriyle temas etmesi gereklidir. Bu durumda kimyasal reaksiyonların dolayısıyla reaksiyon hızının, reaksiyona giren tanecikler arasındaki çarpışmalara bağlı olduğu söylenebilir. Bu konuda ilk çalışmalar 1850 yılında Wilhelmy tarafından yapılmış olup, sakkarozun asidik sulu çözeltisinin aşağıdaki denkleme göre inversiyonu (dönüşümü) incelenmiştir.



Yapılan çalışmalar sonunda, çözeltinin asit derişimi ve sıcaklığı sabit kaldığı takdirde bu reaksiyonun hızının çözeltideki sakkaroz derişimi ile doğru orantılı olarak değiştiği ortaya konulmuştur.

Daha sonraları iki Norveç'li kimyacı Guldberg ve Waage 1867 yılında, reaksiyon hızı üzerine reaksiyona giren maddelerin derişimlerinin tesirini "kütlelerin tesiri kanunu" şeklinde ifade etmişlerdir. Bu kanuna göre, basit kimyasal reaksiyonların hızları reaksiyona giren herbir maddenin derişimi ile doğru orantılıdır.

Kimyasal kinetik çalışmalarında derişim genellikle molarite olarak alınır. Bu, matematiksel işlemlerde maddelerin sembol veya formülleri köşeli parantez içerisinde yazılarak ifade edilir. Gazların basınçları derişimlerinin bir ölçüsü olduğu için, genellikle bunların kısmi basınçları kullanılır.



şeklindeki bir reaksiyon için, kütlelerin tesiri kanununa göre, reaksiyon hızı [ A ] ile doğru orantılı olarak artacağı gibi, [ B ] ve diğerlerinin derişimiyle de orantılı olarak artacaktır. Buna göre,

$$\text{Reaksiyon hızı} \propto [\text{A}]$$

aynı zamanda,

$$\text{Reaksiyon hızı} \propto [\text{B}]$$

yazılabilir. Dolayısıyla reaksiyon hızı için matematiksel olarak,

$$\text{Reaksiyon hızı} \propto [\text{A}][\text{B}]$$

yazmak mümkündür. Bu ifadeye bir orantı sabiti (k) ilave edilerek şu şekilde yazılabilir.

$$\text{Reaksiyon hızı} = k [\text{A}][\text{B}]$$

**Bu reaksiyon için aşağıdaki eşitlikler de yazılabilir.**

$$\text{Reaksiyon hızı} = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = k [A][B]$$

### 6.2.3. Sıcaklık

Sıcaklık artışı ile reaksiyonların hızlarının da arttığı çok eskiden beri bilinen bir gerçektir. Ortalama olarak sıcaklıktaki her 10°C yükseliş reaksiyon hızının yaklaşık olarak iki ile üç kat artırır. Reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığını 1887 de Van't Hoff ve daha sonra 1889 da ise Arrhenius matematiksel olarak ifade etmişlerdir. Bunlardan aşağıda verilen "Arrhenius denklemi" olarak bilinmektedir.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Burada, **k**: Reaksiyon hız sabiti

**A**: Arrhenius frekans (tekrür) faktörü

**E<sub>a</sub>**: Reaksiyonun aktivasyon enerjisi

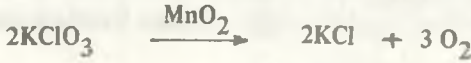
olarak alınmaktadır.

İki molekül arasında bir reaksiyonun olabilmesi için, bu moleküler temas ettiklerinde bir en az enerjiye sahip olmaları gereklidir. Bu enerjiye aktivasyon enerjisi denir. Aktivasyon enerjisine sahip olan moleküllere de aktifleşmiş molekül denir. Bunların sayısı sınırlıdır. Reaksiyon hızına tesir eden etkenlerden biri de aktifleşmiş molekül sayısıdır. Şayet reaksiyonun aktivasyon enerjisi fazla ise bu enerjiye sahip olan moleküllerin sayısı az olacağından reaksiyon yavaştır. Aksi halde hızlı olmaktadır.

### 6.2.4. Katalizör

Deneyler bazı reaksiyonların hızlarının reaksiyon sonunda değişmeden kalan bazı maddeler tarafından değiştirildiğini göstermektedir. Reaksiyona girmeyen ve yalnız reaksiyon hızı üzerinde etkili olan bu yabancı maddelere "katalizör" denir. Bunların göstermiş oldukları tesire de "kataliz" adı verilir. Şayet katalizör reaksiyon sistemiyle aynı fazda bulunuyorsa "homojen kataliz", ayrı fazda bulunuyorsa "heterojen kataliz" olayı olarak adlandırılmaktadır. Her iki halde de katalizör reaksiyon hızını arttırıyorsa

"pozitif katalizör", azaltıyorsa "negatif katalizör", adını almaktadır. Ancak, sadece katalizör dendiği zaman genellikle pozitif katalizör anlaşılır. Örneğin, potasyum kloratın parçalanması çok az miktarda mangandioksit ilavesiyle büyük ölçüde hızlanır. Reaksiyona girmeyen katalizör reaksiyonun stokiometrik denklemi içine de yazılamaz. Eğer katalizörün belirtilmesi istenirse, aşağıdaki şekilde okun üzerine yazılmaktadır.



Katalizörler termodinamik olarak imkansız reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayamazlar. Katalizörler katı, sıvı ve gaz halinde olabilirler. Bütün katalitik işlemlerde aşağıdaki ortak özellikler bulunur:

– Katalizör kimyasal reaksiyonda değişmeden kahr. Ancak katalizör reaksiyonun herhangi bir adımında yer alabilir. Çoğu zaman fiziksel yapısı değişse bile kimyasal yapısında hiçbir değişme meydana gelmez.

– Kullanılan katalizörlerin miktarı önemli değildir. Pek azı pek çok miktardaki maddeyi reaksiyona sokmaya yeterlidir.

– Katalizör iki yönlü bir reaksiyonun dengesini değiştirmez. Ancak, dengeye varmayı hızlandırır veya yavaşlatır. Yani, iki yönlü bir reaksiyonun her iki yönünü aynı miktarda hızlandırır.

### 6.3. REAKSIYON MERTEBELERİ

Bir reaksiyonun hız ifadesinde denkleme giren maddelerin derişim üstlerinin toplamına "reaksiyon mertebesi" adı verilir. Örneğin, aşağıdaki reaksiyon göz önüne alınacak olursa,

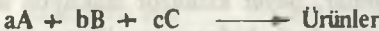


kütlelerin tesiri kanununa göre,

$$\text{Reaksiyon hızı} = k [\text{A}] [\text{B}]$$

şeklinde yazılabilir. Burada, reaksiyonun hızı A'nın ve B'nin derişimlerine bağlı olmaktadır. Bu terimlerin üstleri toplamı iki ( $1 + 1 = 2$ ) olduğu için reaksiyon ikinci mertebeden bir reaksiyon olmaktadır.

Genel olarak,



Şekildeki bir reaksiyonun hızı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\text{Reaksiyon hızı} = k [A]^a [B]^b [C]^c$$

Böyle bir reaksiyon için,

$$\text{Mertebe} = a + b + c$$

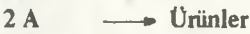
olmaktadır. Bu açıklamalara göre hız ifadesi,



şeklindeki bir reaksiyon için,

$$\text{Reaksiyon hızı} = k [A]$$

ifadesinden de anlaşılacağı gibi, reaksiyon "birinci mertebededir".



reaksiyonları için ise sırasıyla,

$$\text{Reaksiyon hızı} = k [A]^2$$

$$\text{Reaksiyon hızı} = k [A] [B]$$

olacağından her iki reaksiyon da "ikinci mertebededir".

Hız ifadesi,

$$\text{Reaksiyon hızı} = k [A] [B]^2$$

şeklinde olan bir reaksiyon üçüncü mertebeden olup A bileşenine göre birinci, B bileşenine göre ise ikinci mertebededir. Mertebeleri tam sayı şeklinde olan reaksiyonlar yanında sıfırcı veya kesirli mertebeden reaksiyonlar da mevcuttur.

#### 6.4. REAKSIYON HIZ SABİTLERİ

Birinci mertebeden reaksiyonlar genellikle,



olarak gösterilebilir. Bu reaksiyonun hızı herhangi bir (t) anındaki A'nın derişimi (c) ile doğru orantılı olacağından

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c$$

ifadesini yazmak mümkündür.

$t = 0$  anında, yani başlangıçta,  $A$ 'nın derişimi ( $a$ ) herhangi bir ( $t$ ) anında  $a$ 'nın değişen miktarı ( $x$ ) olsun.

$$\text{Reaksiyon hızı} = -\frac{dc}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)$$

Bu bağıntı,

$$\frac{dx}{(a-x)} = k_1 dt$$

şeklinde yazılabilir. İntegrali alındığında,

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = \int_0^t k_1 dt = k_1 \int_0^t dt$$

$$-\ln(a-x) = k_1 t + \text{Sabit}$$

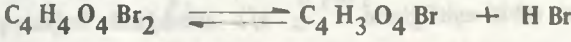
$t = 0$  anında  $x = 0$  olduğundan Sabit  $= -\ln a$  olacağından bağıntı şu şekli alır.

$$-\ln(a-x) = k_1 t - \ln a$$

$$\ln \frac{a}{(a-x)} = k_1 t$$

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

Problem (6-1): Dibrom süksin asidin sıcak su ile maleik asidin bromürü ve hidrojen bromür vermesi reaksiyonu şöyledir.



Aşağıdaki verilerden faydalanarak, 30 dakika sonra reaksiyonun "k" hız sabitini hesaplayınız.

t (dakika) :	0	30	50
(a-x) :	5,11	2,02	1,08

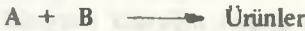
Çözüm :

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$k_1 = \frac{2,303}{30} \log \frac{5,11}{2,02}$$

$$k_1 = 0,0309 \text{ dak}^{-1}$$

Yukarıda verilen birinci mertebeden reaksiyon için uygulanan matematiksel hesaplamalar,



şeklindeki ikinci mertebeden bir reaksiyon için tatbik edilecek olursa, söz konusu ikinci mertebe reaksiyonunun hız sabiti için şu bağıntı elde edilir.

$$k_2 = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Burada (a) ve (b) sırasıyla A ve B bileşenin başlangıç derişimleri, (x) de herhangi bir (t) anında reaksiyona giren mol miktarlarıdır.

### 6.5. YARILANMA SÜRESİ

Reaksiyona giren bir madde miktarının yarıya inmesi için geçen zamana bu reaksiyonun yarılanma süresi denir ve ( $t_{1/2}$ ) ile gösterilebilir. Bu durumda, birinci mertebeden reaksiyon hız sabiti eşitliğinde  $x = a/2$  alındığında bağıntı şu şekli alır.

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$k_1 = \frac{2,303}{t_{1/2}} \log \frac{a}{a - \frac{a}{2}}$$

$$k_1 = \frac{2,303}{t_{1/2}} \log 2$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_1}$$

Bu durumda, birinci mertebeden reaksiyonlar için yarılanma süresinin derişime bağılı olmadığı görülmektedir.

Problem (6-2) :



reaksiyonunun hız sabiti  $k_1 = 0,1812$  olarak verilmiştir. Zaman birimi gün olarak alındığına göre,

- Yarılanma süresini,
- Radonun % 90'ının bozunması için geçen süreyi hesaplayınız.

Çözüm :

$$a) \quad t_{1/2} = \frac{0,693}{k_1} = \frac{0,693}{0,1812} = 3,82 \text{ gün}$$

$$b) \quad k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$0,1812 = \frac{2,303}{t} \log \frac{100}{100-90}$$

$$t = \frac{2,303}{0,1812} \log 10$$

$$t = 12,71 \text{ gün}$$

## 6.6. REAKSIYON HIZI TEORİLERİ

Reaksiyon kinetiğinin temel amaçlarından birisi, reaksiyonda yer alan maddelerin bazı özelliklerinden faydalanmak suretiyle reaksiyon hızını önceden bildirecek bir teorinin geliştirilmesidir. Bu konuda ortaya konan iki teori, "çarpışma teorisi" ve "mutlak hız teorisidir". Bunlardan ikincisi "aktifleşmiş kompleks teorisi" diye de adlandırılır.

### 6.6.1. Çarpışma Teorisi

Kimyasal kinetiğin birçok problemleri çarpışma teorisi ile açıklanmıştır. Bu teori klasik kinetik, statik mekanik ve termodinamiğe dayanmaktadır. Çarpışma teorisine göre, bir kimyasal reaksiyonun olması için, reaksiyona giren maddelerin en küçük taneciklerinin (molekül, atom veya iyon) birbirleri ile çarpışması gereklidir. Çarpışma esnasında moleküllerde bulunan atomlar veya atomlarda bulunan elektronlar yeniden düzenlenir. Kimyasal bağların yeniden değişmesi gerçekleşir ve bunların sonucu yeni bir bileşik oluşur.



Arrhenius tarafından 1889 da ileri sürülen,

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

eşitliğindeki A Arrhenius frekans (tekerrür) faktörü uzun zaman anlaşılamamıştır. Bu sabite ait ilk açıklama 1918 yılında G.N. Lewis tarafından yapılmıştır. Buna göre, A faktörü moleküller arasındaki çarpışmanın çokluğuna bağlıdır. Bu çarpışmalar ile ilgili olarak A yerine Z faktörü konularak, yukarıdaki formül,

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

şeklinde elde edilmiş olur. Burada Z çarpışan taneciklerin sayısı ile ilgili bir faktördür. Ancak, birçok durumlarda deneyle bulunan A sabitinin hesapla bulunan Z nin değeri eşit olmadığı görülmüştür. Hatta A ile Z arasındaki bu fark çözümlenemeyen reaksiyonlarda gaz fazında meydana gelen reaksiyonlara göre daha fazladır. Başlangıçta bu farkın çözücü tesirinden ileri geldiği sanılmıştır. Fakat, daha sonraları bir çok gaz reaksiyonlarında da çözümlenemeyen reaksiyonlarındaki gibi farklar gözlemlendiğinden ve bazı reaksiyonların hızlarının da Lewis formülü ile hesap edilene uymadığı görüldüğünden tesirli çarpışma fikri ortaya atılmıştır. Buna göre tanecikler belirli bir  $E_a$  enerjisinin üzerinde bir enerjiye sahip olsalar dahi gene her çarpışma muhakkak bir reaksiyonla sonuçlanmaz. Bu sebepten Lewis formülü aşağıdaki şekilde değiştirilmiştir.

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Burada P çarpışma ihtimaliyeti (probability) faktörü olmaktadır.

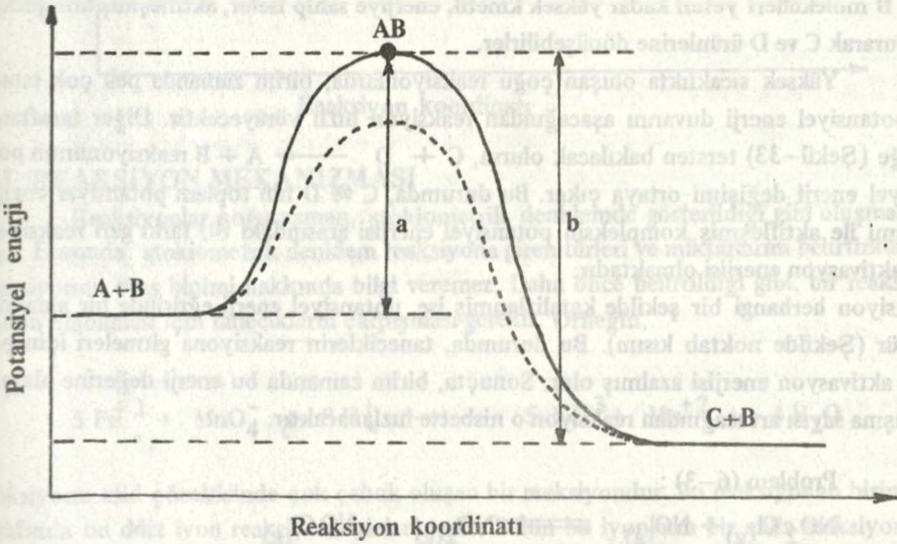
### 6.6.2. Mutlak Hız Teorisi

Çarpışma teorisindeki gelişmeler bazı kompleks reaksiyonları açıklamaya yeterli olmamıştır. Bunun için 1935 yılında Amerikalı kinetikçi H.Eyring tarafından çarpışma teorisinde bazı değişiklikler yapılarak "mutlak hız teorisi" ortaya atılmıştır. Bu teori kuvantum teorisine ve kuvantum mekaniğine dayanır. H.Eyring, dalga mekaniğini taneciklerin çarpışmalarına uygulamak suretiyle reaksiyon hızlarını hesaplamaya muvaffak olmuştur. Ancak bu işlemler karışık olup sadece pek az basit haller için yapılmıştır. Bununla beraber bu teorinin ortaya koyduğu yeni fikirler çok faydalıdır ve kalitatif olarak birçok reaksiyonlara kolayca uygulanabilir. Örneğin, bir A ve B taneciğinin çarpışarak C ve O ürün taneciklerini oluşturmasına ait bir reaksiyon göz önüne

alınabilir. Burada, önce A ve B tanecikleri birbirine çarparak geçici bir ara ürün olan AB taneciğini oluştururlar. Aktifleşmiş kompleks denilen bu AB taneciği A ve B taneciklerini tekrar meydana getirmek üzere ayrışabileceği gibi, bir başka yolla C ve D gibi yeni tanecikler oluşturmak üzere de, ayrışabilir.



Mutlak hız teorisi, A ve B taneciklerinin aktifleşmiş kompleks taneciğini vermek üzere bir araya gelmesi ve C ile D gibi yeni iki moleküle ayrılması sırasında, sistemin potansiyel enerjilerinde meydana gelen değişimler yardımıyla reaksiyon hızını hesaplamaktadır. Taneciklerin potansiyel enerjileri düşey eksen ve reaksiyonun zamana göre ilerleyişi yatay eksene alınmak suretiyle çizilen basit bir reaksiyon potansiyel enerji değişimi Şekil-33 de görülmektedir.



Şekil - 33 Reaksiyon sırasında potansiyel enerji değişimi

Başlangıçta A ve B tanecikleri birbirine etki etmeyecek kadar uzaktır. Potansiyel enerji A ve B'nin potansiyel enerji toplamına eşit olup, A ve B birbirine yaklaştıkça elektron bulutları arasındaki itme kuvveti artar. Bu durumda tanecikleri birbirine yaklaştırmak için sistemin bir iş yapması gerekir ki bu da potansiyel enerjinin artmasına sebep olur.

Potansiyel enerji aktifleşmiş komplekse tekabül eden maksimum değere ulaşıncaya kadar artar. En yüksek potansiyel enerjiye sahip olan bu kompleks gayet kararsızdır. Tekrar A ve B taneciklerine ya da yeni C ve D taneciklerini meydana getirmek üzere bölünecektir. Yeni tanecikler birbirinden uzaklaşırken, kinetik enerjileri büyüyecek ve sistemin toplam potansiyel enerjisi de azalacaktır.

A ve B nin başlangıç halinin toplam potansiyel enerjisi ile aktifleşmiş kompleksin potansiyel enerjisi arasındaki (a) ile gösterilen fark tanecikleri reaksiyona sokmak için verilmesi gereken enerji miktarını belirlemektedir. Eğer taneciklerin kinetik enerjileri yeter derecede değilse, aktifleşmiş kompleksin oluşumu için gerekli potansiyel enerjiye ulaşamayacağından reaksiyon meydana gelmez. Bu bir tepeye doğru yuvarlanan topun haline benzer. Çünkü, yuvarlanan top yeterli hıza sahip değilse tepeye doğru bir miktar yol alır ve sonra geriye doğru yuvarlanmaya başlar. Şayet top tepeye doğru hızla yuvarlanacak olursa tepeyi aşır öteki taraftan aşağı inecektir. Buna benzer şekilde A ve B molekülleri yeteri kadar yüksek kinetik enerjiye sahip iseler, aktifleşmiş kompleks oluşturarak C ve D ürünlerine dönüşebilirler.

Yüksek sıcaklıkta oluşan çoğu reaksiyonlarda, birim zamanda pek çok tanecik potansiyel enerji duvarını aşacağından reaksiyon hızlı yürüyecektir. Diğer taraftan, grafiğe (Şekil-33) tersten bakılacak olursa,  $C + D \longrightarrow A + B$  reaksiyonunun potansiyel enerji değişimi ortaya çıkar. Bu durumda, C ve D nin toplam potansiyel enerji toplamı ile aktifleşmiş kompleksin potansiyel enerjisi arasındaki (b) farkı geri reaksiyonun aktivasyon enerjisi olmaktadır.

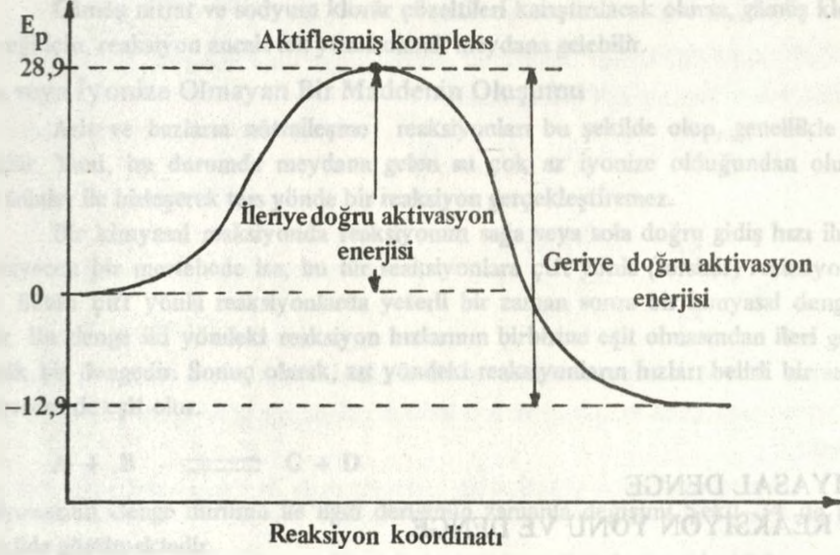
Reaksiyon herhangi bir şekilde katalizlenmiş ise, potansiyel enerji eğrisinde bir alçalma görülür (Şekilde noktalı kısım). Bu durumda, taneciklerin reaksiyona girmeleri için gerekli aktivasyon enerjisi azalmış olur. Sonuçta, birim zamanda bu enerji değerine ulaşan çarpışma sayısı artacağından reaksiyon o nisbette hızlanacaktır.

Problem (6-3) :



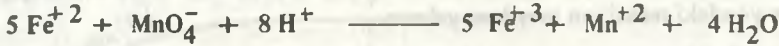
reversibil reaksiyonunun birinci adımı için ileri ve geri doğru aktivasyon enerjileri sırasıyla 28,9 ve 41,8 k joule olarak verilmiştir. Söz konusu reaksiyonun potansiyel enerji diyagramını çiziniz.

**Çözüm :** Başlangıçta reaksiyona giren taneciklerin potansiyel enerjileri sıfır kabul edilir.



## 6.7. REAKSİYON MEKANİZMASI

Reaksiyonlar çoğu zaman, stokiometrik denklemde gösterildiği gibi oluşmazlar. Esasında stokiometrik denklem reaksiyona giren türleri ve miktarlarını belirtirken, reaksiyonun oluş biçimi hakkında bilgi veremez. Daha önce belirtildiği gibi, bir reaksiyonun olabilmesi için taneciklerin çarpışması gerekir. Örneğin,



reaksiyonu asid çözeltisinde çok çabuk oluşan bir reaksiyondur. Bu reaksiyonun birinci tarafında on dört iyon reaksiyona girmektedir. Bütün bu iyonların bir anda reaksiyona girmeleri düşünülecek olursa, bu iyonların aynı anda birbiriyle çarpışmaları gerekir ki bu, bir çok sebepten dolayı imkansız gibidir. Öyleyse reaksiyonun bir defada değil, ardarda bir çok adımda oluştuğunu ve bu adımların da kolayca gerçekleşecek çarpışmalara bağlı olduğunu düşünmek gerekir. O halde karmaşık bir reaksiyonun daha basit adımlar ile meydana geldiğini düşünmek gerekir. Bu reaksiyon adımları topluluğuna "reaksiyon mekanizması" adı verilmektedir. Bir reaksiyonun mekanizmasındaki en yavaş yürüyen reaksiyon, reaksiyon hızını belirleyen adım olmaktadır.

Bir reaksiyon mekanizması toplam reaksiyon denkleminde çıkarılamaz. Karmaşık reaksiyonlarda hangi adımların yer aldığı yani reaksiyonun mekanizması ancak deneme ile tesbit edilebilmektedir.

## KİMYASAL DENGE

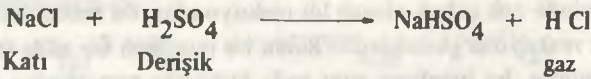
### 7.1. REAKSİYON YÖNÜ VE DENGE

Bütün kimyasal reaksiyonların iki yönlü olduğu söylenebilir. Fakat bir çok durumlarda, reaksiyonun geriye doğru olan hızı ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Dolayısıyla böyle reaksiyonlar tek yönlü olarak kabul edilebilirler. Ayrıca bir reaksiyonun tek yönlü olabilmesi için aşağıda yer alan üç husustan birisinin gerçekleşmesi gereklidir.

#### a) Gaz Oluşumu

Reaksiyon sonucu olan ürünlerden en az biri gaz ise, bu ortamdan ayrılacağı için ters yöndeki reaksiyon meydana gelmez.

Örnek :



reaksiyonunda, HCl gaz olarak reaksiyon ortamından uzaklaşacağı için reaksiyon geri dönemez.

#### b) Çökelti Oluşumu

Çözeltide meydana gelen reaksiyonlarda oluşan ürünlerden en az biri derhal çökerek çözeltiden ayrılıyorsa bu tür reaksiyonlar tek yönlüdür.

Örnek :



Gümüş nitrat ve sodyum klorür çözeltileri karıştırılacak olursa, gümüş klorür çökeceği için, reaksiyon ancak tek yönlü olarak meydana gelebilir.

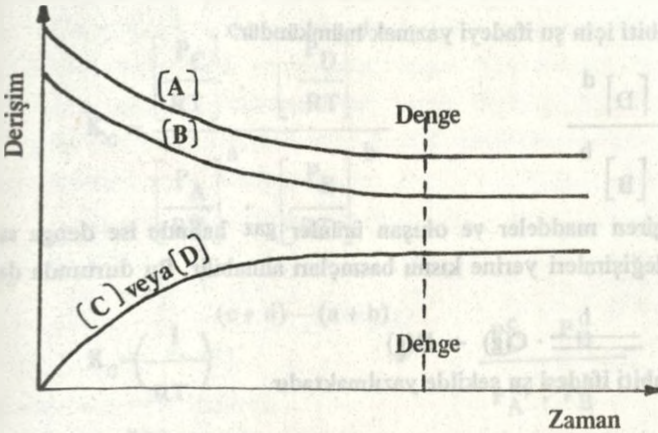
### c) Su veya İyonize Olmayan Bir Maddenin Oluşumu

Asit ve bazların nötralleşme reaksiyonları bu şekilde olup, genellikle tek yönlüdür. Yani, bu durumda meydana gelen su çok az iyonize olduğundan oluşan diğer ürünler ile birleşerek ters yönde bir reaksiyon gerçekleştiremez.

Bir kimyasal reaksiyonda reaksiyonun sağa veya sola doğru gidiş hızı ihmal edilemeyecek bir mertebede ise, bu tür reaksiyonlara çift yönlü (tersinir) reaksiyonlar denir. Bütün çift yönlü reaksiyonlarda yeterli bir zaman sonra bir kimyasal dengeye erişilir. Bu denge iki yöndeki reaksiyon hızlarının birbirine eşit olmasından ileri gelen dinamik bir dengedir. Sonuç olarak, zıt yöndeki reaksiyonların hızları belirli bir sıcaklık derecesinde eşit olur.

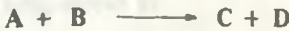


reaksiyonunun denge durumu ile ilgili derişimin zamanla değişimi Şekil-34 de açık bir şekilde görölmektedir.



Şekil- 34

## 7.2. DENGESABİTLERİ



reaksiyonda denge meydana geldiği andan itibaren birim zamanda A ve B den oluşan C ve D tanecikleri kadar, aynı zamanda C ve D den de A ve B tanecikleri oluşur. Kimyasal kinetik bilgilerine göre, ileri doğru olan reaksiyonun hız sabiti  $k_1$ , geriye doğru olan reaksiyonun hız sabiti  $k_2$  olmak üzere, yukarıda verilen reaksiyon için,

İleriye doğru olan reaksiyonun hızı :  $v_1 = k_1 [A] [B]$

ve

Geriye doğru olan reaksiyon hızı :  $v_2 = k_2 [C] [D]$

eşitlikleri yazılabilir. Denge halinde ise, ileriye doğru olan reaksiyon hızı geriye doğru olan reaksiyonun hızına eşit olacağından,

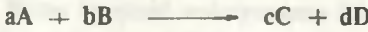
$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$$

ve

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

yazılabilir. Burada  $K_c$  denge sabiti adını almaktadır. K'nın altına yazılan c harfi bu sabitin reaksiyona giren maddeler ve ürünlerin derişimlerine göre hesap edildiğini göstermektedir.

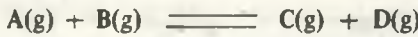
Mertebeleri daha yüksek olan reaksiyonlarda da denge sabitleri benzer şekilde hesaplanabilir.



reaksiyonunun denge sabiti için şu ifadeyi yazmak mümkündür.

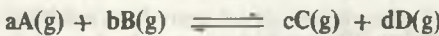
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Reaksiyona giren maddeler ve oluşan ürünler gaz halinde ise denge sabiti hesaplarında bunların derişimleri yerine kısmi basınçları alınabilir. Bu durumda denge sabiti  $K_p$  ile gösterilir.



reaksiyonu için denge sabiti ifadesi şu şekilde yazılmaktadır.

$$K_p = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$



şeklinde gaz fazında meydana gelen bir reaksiyonun derişimlerini dikkate alarak denge eşitliğini,

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

şeklinde yazmak mümkündür. Ancak burada  $K_c$  nin değeri  $K_p$  den farklı olmaktadır. V hacminde kapalı bir reaksiyon kabında n mol madde reaksiyona girdiği zaman, bir litredeki mol sayısı demek olan derişim

$$c = \frac{n}{V}$$

şeklinde hesaplanabilir. İdeal gaz denkleminde göre,

$$PV = nRT$$

veya

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = c$$

yazılabilir. Bulunan bu derişim ifadesi her bir terim için yukarıdaki eşitlikte yerine konulacak olursa,

$$K_c = \frac{\left[ \frac{P_C}{RT} \right]^c \cdot \left[ \frac{P_D}{RT} \right]^d}{\left[ \frac{P_A}{RT} \right]^a \cdot \left[ \frac{P_B}{RT} \right]^b}$$

veya

$$K_c = \left( \frac{1}{RT} \right)^{(c+d) - (a+b)} \cdot \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

ifadeleri elde edilir. Burada,

$$(c + d) - (a + b) = \Delta n$$

şeklinde belirtilecek ve



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

ifadesi göz önüne alınarak olursa,

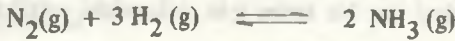
$$K_c = \left( \frac{1}{RT} \right)^{\Delta n} \cdot K_p$$

ya da,

$$K_p = (RT)^{\Delta n} \cdot K_c$$

bağıntıları elde edilir. Bu ifadelerdeki  $\Delta n$ , reaksiyon esnasında gaz molekülleri miktarındaki değişmeyi göstermektedir.

Problem (7-1) : Aşağıda verilen denge reaksiyonunu için  $700^\circ\text{C}$  de  $K_p = 4,7 \cdot 10^{-7}$  olarak verilmiştir. Buna göre, söz konusu reaksiyona ait  $K_c$  değerini hesaplayınız ?



Çözüm :

$$K_p = 4,7 \cdot 10^{-7}$$

$$R = 0,0821 \cdot \text{atm/mol} \cdot ^\circ\text{K}$$

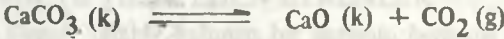
$$\Delta n = 2 - (3 + 1) = -2$$

$$K_c = \left( \frac{1}{0,0821 \cdot 973} \right)^{-2} \cdot 4,7 \cdot 10^{-7}$$

$$K_c = 2,99 \cdot 10^{-3}$$

### 7.3. HETEROJEN DENGE

Buraya kadar reaksiyona giren maddeler ile ürünlerin aynı fazda olduğu haller incelenmiştir. Bu şekildeki bir sistemin dengesine "homojen kimyasal denge" adı verilmektedir. Bir kimyasal reaksiyona giren maddeler ve ürünler için iki ya da daha çok faz söz konusu ise, sistemin dengesi "heterojen denge" adını almaktadır. Örneğin, katı halde bulunan kalsiyum karbonat,  $\text{CaCO}_3$ , ısıtıldığı zaman aşağıdaki denge reaksiyonunu meydana gelir.



Bu reaksiyon sistemi hem katı ve hem de gaz halinde bulunan maddelerden meydana gelmiştir. Heterojen bir reaksiyonun denge ifadesinde faz şekillerini kesinlikle belirtmek gerekir. Örneğin, yukarıdaki reaksiyon sistemi için denge bağıntısı

$$K'_c = \frac{[\text{CaO} (\text{k})] [\text{CO}_2 (\text{g})]}{[\text{CaCO}_3 (\text{k})]}$$

şeklinde gösterilir. Ancak, katı halde bulunan  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{CaO}$  in derişimi gaz fazında bulunan  $\text{CO}_2$  de olduğu gibi değiştirilemez. Örneğin, sisteme  $\text{CO}_2$  katılmasıyla gaz fazındaki  $\text{CO}_2$  mol sayısı arttırılırsa, kapalı kaptaki hacim sabit kaldığından birim hacme isabet eden mol miktarı yani,  $\text{CO}_2$  nin derişimi arttırılmış olur. Fakat, katı halde bulunan  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{CaO}$  için bu mümkün olamaz. Yani sisteme daha fazla  $\text{CaCO}_3$  katılırsa söz konusu maddenin miktarı artar. Ancak, derişimi değişmez. Çünkü, bu durumda  $\text{CaCO}_3$  in mol sayısı artarken buna paralel olarak hacmi de artar. Böylece birim hacme isabet eden mol sayısı daima aynı kalır.

Böylece  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{CO}_2$  arasındaki denge ifadesi,

$$K'_c \cdot \frac{\text{CaCO}_3 (\text{k})}{\text{CaO} (\text{k})} = [\text{CO}_2 (\text{g})]$$

şeklinde yazılabilir. Halbuki,

$$K'_c \cdot \frac{\text{CaCO}_3 (\text{k})}{\text{CaO} (\text{k})} = \text{Sabit} = K_c$$

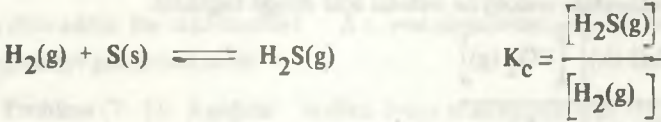
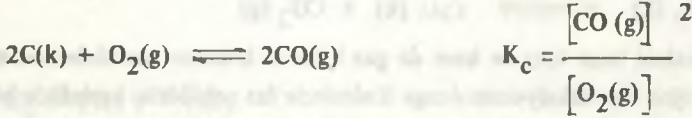
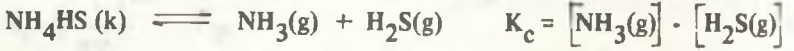
olarak alınursa, denge ifadesi

$$K_c = [\text{CO}_2 (\text{g})]$$

şeklinde olacaktır.

Genel olarak, sabit sıcaklıkta ve saf halde bulunan katı ve sıvı maddelerin derişimleri değiştirilemediği için, denge ifadelerinde bunlar sabit olarak alınır. Sonuç olarak şunu söylemek mümkündür. Saf katı ve saf sıvı maddeler heterojen dengeler üzerine hiç bir tesir yapmazlar.

Örnekler:



Bütün bu heterojen sistemlerde denge bağıntısında yer alan maddeler gaz oldukları için, bunların derişimleri yerine kısmi basınçlarının da alınabileceğini unutmamak gerekir.

Problem (7-2): Boudouard dengesine göre karbondioksitin karbon üzerine etkisi 800 ile 1200 °C ler arasında şu şekildedir.



1 litrelik bir kaba 0,1 mol CO<sub>2</sub> ve bir miktar karbon konulmuştur. 827 °C de denge kurulduktan sonra CO<sub>2</sub> ve CO in derişimlerini bulunuz.  $K_c = 11,09 \cdot 10^{-2}$

Çözüm:

Dengenin oluşması sırasında x mol CO<sub>2</sub> in reaksiyona girdiği kabul edilecek olursa, sistemin denge halindeki derişimleri şöyle olacaktır.

$$\text{CO}_2 = (0,1-x) \text{ mol/l ve CO} = 2x \text{ mol/l}$$

Bu durumda denge bağıntısı şu şekildedir.

$$K_c = \frac{[\text{CO}(\text{g})]^2}{[\text{CO}_2(\text{g})]} = \frac{(2x)^2}{(0,1-x)} = 11,09 \cdot 10^{-2}$$

İkinci dereceden olan bu denklem çözülecek olursa,

$$x = 4,057 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

elde edilir. Bu durumda  $\text{CO}_2$  ve  $\text{CO}$ 'in denge derişimleri,

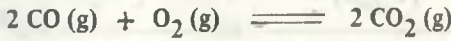
$$\text{CO}_2 = 0,1 - 4,057 \cdot 10^{-2} = 5,943 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{CO} = 2 \cdot 4,057 \cdot 10^{-2} = 8,114 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

#### 7.4. DENGEEYE TESİR EDEN ETKENLER

Denge halinde bulunan bir sistemin herhangi bir sebepten dengesi bozulacak olursa, yeni denge kuruluncaya kadar kimyasal reaksiyon meydana gelir. Ancak, bu reaksiyon dengenin bozulmuş yönüne bağılı olarak sağa veya sola doğru cereyan eder.

Örnek:



reaksiyonun denge ifadesi,

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

şeklinde olup,  $1000 \text{ }^\circ\text{K}$  de  $K_c = 2,24 \cdot 10^{22}$  dir. Bu durumda sistemin denge halinde ve aynı şartlardaki denge sabiti daima  $2,24 \cdot 10^{22}$  dir. Ancak, şartların değiştirilmesiyle bu sistemin denge sabiti, yani reaksiyona giren ve oluşan maddelerin derişimleri de değiştirilebilir.

Bu sistemin dengesi değişik yollardan bozulabilir. Örneğin, içerisinde  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  ve  $\text{CO}_2$  bulunan kaba bu maddelerden birini veya değişik oranlarda hepsini ilave etmek ya da bu maddelerin bir miktarını kaptan çıkartmak suretiyle sistemin denge hali bozulabilir. Kabin hacmini veya sistemin sıcaklığını değiştirmek suretiyle de sistemin denge durumunu bozmak mümkündür. Kimyasal denge halinde bulunan bir sistemin dengesinin bozulmasına tesir eden etkenler öneminden dolayı, aşağıda ayrı ayrı incelenecektir.

##### 7.4.1. Derişimin Değişimi

Kimyasal reaksiyona iştirak eden maddelerden birinin yahut değişik derişimlerde hepsinin kapalı reaksiyon kabına ilave edilmesinin veya çıkarılmasının sistemin dengesini nasıl etkilediği üç değişik şekilde incelenebilir.

a) Denge Sabiti: Denge de bulunan  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  ve  $\text{CO}_2$  den ibaret karışıma bir miktar daha  $\text{CO}_2$  katılacak olursa,  $1000 \text{ }^\circ\text{K}$  için verilen,

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = 2,24 \cdot 10^{22}$$

İfadesindeki payın değeri arttırılmış olur. Halbuki bu sıcaklıkta kesirin değeri daima verilen denge sabitine eşit olmalıdır. Bu eşitlik ise, ancak bir miktar  $\text{CO}_2$  nin  $\text{CO}$  ve  $\text{O}_2$  vermek üzere reaksiyona girmesiyle sağlanabilir. Bu halde yeni denge kurulurken bir miktar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  ve  $\text{O}_2$  ye dönüşebilecektir. Denge ifadesinin payı küçülürken,

$$\frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

oranı  $2,24 \cdot 10^{22}$  değerine eşit oluncaya kadar bu dönüşüm devam edecek ve sistem dengeye ulaşacaktır.

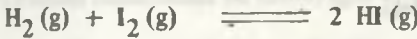
b) Le Chatelier İlkesi: Bu ilke, "dengede bulunan bir sistemin denge faktörlerinden birinin değeri değiştirilecek olursa, sistem bu faktörün etkisini azaltacak yönde gelişir" şeklinde tanımlanmaktadır. Yukarıda verilen örnekte, sisteme  $\text{CO}_2$  ilave edilecek olursa dışarıdan bir tesir yapılmış olur. Bu durumda, Le Chatelier ilkesine göre sistem bu dış tesiri azaltacak yönde hareket edecektir. Bu ise, ancak  $\text{CO}_2$  nin  $\text{CO}$  ve  $\text{O}_2$ 'e ayrışmasıyla mümkündür. Başlangıçta,  $\text{CO}_2$  ilavesiyle bozulan denge,  $\text{CO}$  ve  $\text{O}_2$  moleküllerinin oluşmasıyla denge sabitini sağlayacak biçimde gelişmektedir.

c) Kinetik: Dengede bulunan sisteme aynı şekilde  $\text{CO}_2$  ilavesinin tesiri reaksiyon hızını göz önüne almakla da önceden tahmin edilebilir. Daha önce de belirtildiği gibi,  $\text{CO}$  ve  $\text{O}_2$  moleküllerinin kendi aralarındaki çarpışmalardan  $\text{CO}_2$  ve  $\text{CO}_2$  moleküllerinin kendi aralarındaki çarpışmalardan da  $\text{CO}$  ve  $\text{O}_2$  meydana gelmektedir. Kimyasal denge halinde bulunan böyle bir sisteme  $\text{CO}_2$  ilave edildiği zaman, bu moleküllerin sayısı artacağı için, bunlar arasındaki çarpışma sayısı da artacaktır. Dolayısıyla,  $\text{CO}_2$  nin ayrışması yani geriye doğru olan reaksiyonun hızı daha fazla olmaktadır. Bu durumda, birim zamanda ayrışan  $\text{CO}_2$  molekül sayısı oluşan molekül sayısından daha fazladır. Dengenin bu hali, ileriye ve geriye doğru olan reaksiyonların hızları birbirine eşit oluncaya yani denge meydana gelinceye kadar devam eder.

#### 7.4.2. Hacmin Değişimi

Gaz reaksiyonlarında kapalı reaksiyon kabının hacmindeki değişme de bazı hallerde kimyasal dengeyi bozabilir. Bu durum, denge üzerine derişim değişiminin tesirinde olduğu gibi üç ayrı şekilde açıklanabilir.

a) Denge Sabiti:



reaksiyonuna ait denge sabiti ( $K_c$ ),  $490^\circ\text{C}$  de

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = 45,9$$

şeklinde verilmiştir. Bu sistemde derişimler mol sayıları ve reaksiyon kabının hacmi arasındaki oran ( $n/V$ ) biçiminde yazılarak aşağıdaki ifade elde edilir.

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(n_{\text{HI}}/V)^2}{(n_{\text{H}_2}/V)(n_{\text{I}_2}/V)}$$

$$K_c = \frac{(n_{\text{HI}})^2}{(n_{\text{H}_2})(n_{\text{I}_2})}$$

Bu eşitlikten denge sabiti üzerine kabın hacminin ( $V$ ) tesiri olmadığı açık bir şekilde görülmektedir. Çünkü bu bir özel hal olmaktadır. Denklemin sol yanındaki gazların mol sayıları, sağ taraftaki gazların mol sayıları ile aynıdır. Şayet bu eşitlik yoksa, denge ifadesinde hacim ortadan kalkmamaktadır. Örneğin,



reaksiyonunun denge bağıntısı,

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

şeklinde dir. Bu ifadede de derişimler  $n$  ve  $V$  terimleri kullanılarak yazılacak olursa,

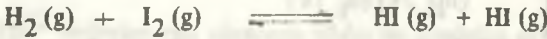
$$K_c = \frac{(n_{\text{NH}_3}/V)^2}{(n_{\text{N}_2}/V)(n_{\text{H}_2}/V)^3} = \frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{(n_{\text{N}_2})(n_{\text{H}_2})^3} \cdot V^2$$

bağıntısı elde edilir. Bu ifadeden alnaşıldığı gibi, hacim değışmesi ile denge sabiti değışmesi arasında bir bağıntı vardır. Reaksiyon kabının hacmi arttırılacak olursa, denge sabitinin değışmemesi için yukarıdaki ifadedeki,

$$\frac{[n_{\text{NH}_3}]^2}{[n_{\text{N}_2}] \cdot [n_{\text{H}_2}]^3}$$

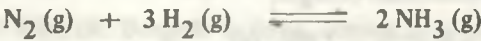
kesirinin değerinin küçülmesi gerekir. Dolayısıyla bu değışikliği sağlayacak biçimde derişimler değışecektir.

b) Le Chatelier İlkesi: Denge de bulunan bir sistemin hacmi değıştirilecek olursa, sistemi oluşturan moleküllerin birbirine olan uzaklıkları değışecektir. Bu uzaklık, hacim azalmasında küçülürken, hacim artmasında büyüyecektir. Dolayısıyla moleküller arasındaki gerilimde bir değışme sözkonusu olacaktır. Örneğin,



denge de, eğer bir molekül  $\text{H}_2$  ve bir molekül  $\text{I}_2$  yok olursa, iki molekül  $\text{HI}$  meydana gelir. Sistemde toplam mol sayısında bir değışme olamaz. Ne ileri ne de ters yöndeki reaksiyon, hacim değışiminden ortaya çıkan gerilimi ortadan kaldıramaz. Net bir değışme sözkonusu değildir. Yani  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  ve  $\text{HI}$  moleküllerinin sayıları sabit kalır. Tabii ki hacim azalırken herbir bileşenin derişimi artacaktır. Hacim artırken de tersi olacaktır.

Hacim değışikliği uygulanan sistemin denge reaksiyonunun her iki tarafındaki moleküllerin toplamları eşit değilse, durum yukarıdakinden farklı olacaktır. Örneğin,



denge sisteminin hacmi değıştirilecek olursa, hacmin artması durumunda, reaksiyon molekül sayısı çok olan sol tarafa doğru kayar. Hacmin azalması halinde ise, reaksiyon molekül sayısı az olan sağ tarafa doğru ilerler.

Le Chatelier ilkesi çerçevesinde genel bir sonuç olarak, gaz moleküllerinin sayısında değışme olan reaksiyonlar için hacmin küçülmesi az molekülün oluşması reaksiyonunu, hacmin artması çok molekülün oluşması reaksiyonunu kolaylaştırır.

c) Kinetik: Denge deki sistemin hacminin değışmesi meydana gelen çarpışmaları etkileyecektir. Hacim azalorsa birim zamandaki çarpışma sayısı artacak, hacim artıyorsa bu sayı azalacaktır.  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  ve  $\text{HI}$  içeren bir denge sisteminde hacimdeki değışme, her iki taraftaki moleküllerin sayısı eşit olduğu için, birim zamandaki çarpışma sayıları açısından bir fark yaratmayacaktır. Halbuki her iki taraftaki gaz moleküllerinin sayısı farklı olan bir sistemde durum daha değışiktir. Örneğin, amonyak oluşumuna

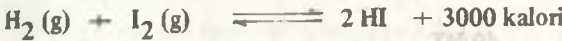
ait reaksiyon dengesi düşünülecek olursa, hacim azalınca amonyağın oluşma hızı artacak, hacmin artırılması durumunda ise amonyağın ayrışması yönündeki hız artacaktır.

### 7.4.3. Sıcaklığın Değişimi

Aslında kimyasal denge sabitleri ancak belirli sıcaklıklar için sabittir. Bu da gene derişim ve hacim değişimi hallerinde olduğu gibi üç ayrı yolla irdelenecektir.

a) Denge Sabiti: Eğer sıcaklık değişirse K da değişebilir. Çünkü, bu değer verilen sıcaklığa öğü bir büyüklüktür. Yapılan deneyler göstermiştir ki, dışarıdan ısı alan endotermik reaksiyonlar için sıcaklık artırılabilecek olursa denge sabiti K da artacaktır. Isı veren yani ekzotermik reaksiyonlarda ise sıcaklığın artırılması halinde K küçülmektedir.

b) Le Chatelier İlkesi: Sıcaklıktaki bir artış ısı kullanan bir değişmeyi kolaylaştırır. Örneğin,



dengesinde sağ yöndeki reaksiyon ısı vererek, tersi durumundaki reaksiyon ise ısı alarak meydana gelebilmektedir. Şayet sıcaklık yükseltirise, sistem verilen ısıyı alarak gerilimden kurtulmaya çalışacaktır. Yani bu reaksiyon sola doğru cereyan edecektir. Halbuki sistemin sıcaklığı düşürülecek olursa, sistemden alınan ısıyı reaksiyon ısı karşılayacağından bu defa olay sağa doğru yürüyecektir.

c) Kinetik: Sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızının arttığı kinetiğin temel ilkesidir. Belirli bir denge için, daima, ısı alan reaksiyonların hızlarının, ısı veren reaksiyonların hızlarından daha çok arttığı bulunmuştur. Örneğin, yukarıda verilen HI dengesi, HI nin ayrışma hızı, HI nin oluşma hızından daha çok artar.

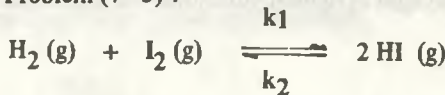
### 7.4.2. Katalizör

Kimyasal denge sabiti net denklem ile alakalı olup, reaksiyon esnasında meydana gelen ara kademe reaksiyonlarındaki maddelerin denge sabiti üzerine hiç bir tesiri olmaz. Her ne kadar katalizör ara kademelerde bir rol oynarsa da neticede değişmemiş olarak kalacağından reaksiyonun net denklemine yazılmaz. Bu yüzden kimyasal denge sabiti ifadelerinde yer almadığı için bir sistemin denge derişimlerini değiştirmez. Ancak, pozitif katalizör sistemin daha evvel, negatif katalizör ise, sistemin daha geç dengeye varmasını sağlar.

Katalizörün denge halindeki sistemin derişimleri üzerine hiçbir tesir yapmadığı hakikati en iyi şekilde kimyasal kinetik ile ispat edilebilir.



Problem (7-3) :



olayında, ileri doğru olan reaksiyonun aktivasyon enerjisi, kullanılan her bir mol  $\text{H}_2$  veya  $\text{I}_2$  için 40 kcal dir. Halbuki ters reaksiyon için bu değer 43 kcal dir. Katalizörün aktivasyon maksimumunu 20 kcal/mol düşürdüğü varsayılırsa denge sabiti ne olur?

Çözüm :

Arrhenius tarafından verilen,

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

hız ifadesi göz önüne alınacak olursa, denge sabiti için,

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 \cdot e^{-40/RT}}{A_2 \cdot e^{-43/RT}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{3/RT}$$

değeri bulunmuş olur. Katalizlenmiş reaksiyonun denge sabiti ise, katalizör tesiri göz önüne alınarak şöyle hesaplanabilir.

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 \cdot e^{-(40-20)/RT}}{A_2 \cdot e^{-(43-20)/RT}}$$

$$K = \frac{A_1 \cdot e^{-20/RT}}{A_2 \cdot e^{-23/RT}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{3/RT}$$

Bu durumda, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonlar için denge sabitlerinin bir birine eşit olduğu bulunur.

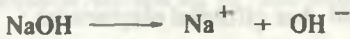
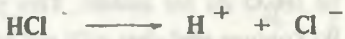
## SULU ÇÖZELTİLERDE DENGE

### 8.1. GİRİŞ

Sulu çözeltilerde denge denilince, özellikle, asit–baz reaksiyonlarını içeren çözeltiler dengeleri, çözünürlüğü az olan tuzları ve kompleks iyonları içeren çözeltiler dengeleri anlaşılmaktadır. Kimyasal denge kısmında bir denge halini tanımlamak ve anlatmak için geliştirilmiş olan ilkeler doğrudan çözeltilere uygulanabilir. Asit–baz tanımları ve asit–baz dengeleri daha çok suda incelendiğinden, bu bölümde çözeltiler terimi daima sulu çözeltiler yerine kullanılacaktır. Gerçekte hayat için önemli çoğu biyokimyasal reaksiyonlar sulu çözeltilerde cereyan eder. Çözeltilerdeki dengeler ele alınmadan önce asit–baz kavramlarının açıklanması faydalı olacaktır.

### 8.2. ASİDLER VE BAZLAR

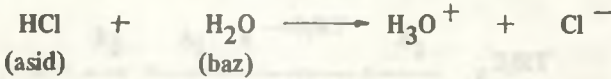
Bu konuda klasik tanımlama ilk defa 1884 yılında S. Arrhenius tarafından şöyle yapılmıştır. Suda  $H^+$  iyonu vermek üzere ayrışan maddelere "asit"  $OH^-$  iyonu vermek üzere ayrışan maddelere de "baz" adı verilmektedir. Örneğin, HCl ve NaOH suda şu şekilde iyonlaşırlar.



Buna göre, HCl bir asit olurken, NaOH baz olmaktadır.

Diğer taraftan,  $\text{NH}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{O}$  bileşiklerin yapısında  $\text{OH}^-$  iyonu olmamasına rağmen sulu çözeltileri bazik özellik taşır. Halbuki, yapısında  $\text{OH}^-$  gurubu taşıyan bazı bileşikler baz değildir. Örneğin, metil alkol ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ ) ve sülfirik asid ( $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ ) bileşiklerinde  $\text{OH}^-$  gurubu olmasına rağmen baz değildirler. Hatta,  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$  baz olmadığı gibi nisbeten kuvvetli bir asiddir. Bu yüzden, bileşiklerin molekül formüllerine ya da yapı formüllerine bakarak asid veya baz olduklarını belirlemek zordur. Hatta yanlış sonuçlara yol açabilir.

1923 yılında, birbirlerinden ayrı olarak, J.N. Bronsted ve T.M. Lowry tarafından daha geniş bir şekilde asid-baz tanımı yapılmıştır. Bu teoriye göre, proton verebilen maddeler asid, proton alabilen maddelere de baz adı verilmektedir. Yani, asid proton verici ve baz proton alıcıdır ve bir asidin bir bazla reaksiyonunda proton asidten baza iletilir. Bu durumda HCl'in iyonlaşması suya bir proton vermesi, suyun ise bu protonu alması şeklinde düşünülebilir.

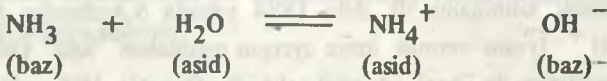


Bu reaksiyonda HCl, suya proton verdiği için asid, su ise proton aldığı için bazdır. Bu reaksiyon çift yönlüdür. Çünkü  $\text{Cl}^-$  iyonu  $\text{H}_3\text{O}^+$  (hidronyum) iyonundan bir proton alarak tekrar HCl haline dönüşmesi düşünülebilir. Bu takdirde  $\text{Cl}^-$  iyonu bir baz  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonu ise bir asid olacaktır.



Burada, HCl ve  $\text{Cl}^-$  çifti birbirinden bir tek proton bakımından farklı olduklarından, bunlara "konjuge asid-baz çifti" denir. Aynı şekilde  $\text{H}_3\text{O}^+$  ile  $\text{H}_2\text{O}$  da bir konjuge asid-baz çiftidir.

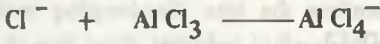
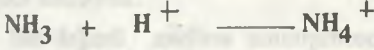
Bronsted-Lowry asid-baz reaksiyonu için bir başka örnek amonyağın suda çözünmesidir. Amonyagın suya ilavesi hidroksit ( $\text{OH}^-$ ) iyonu derişimini artırır. Bu olay şöyle gösterilir.



Bu reaksiyonda  $\text{NH}_3$  proton ( $\text{H}^+$ ) alıcı görevini üstlenirken  $\text{H}_2\text{O}$  da bu protonu verici rolünü oynamaktadır. Dolayısıyla  $\text{NH}_3$  bir baz ve  $\text{H}_2\text{O}$  da bir asiddir. Ters yönde ise,  $\text{NH}_4^+$  asid,  $\text{OH}^-$  iyonu bazdır. O halde, gene iki konjuge asid-baz çifti söz konusudur.  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{NH}_3$  ile  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{OH}^-$  birer konjuge asid-baz çiftlerini oluştururlar.

Asitlerin ve bazların Bronsted-Lowry tanımı, Arrhenius tanımından daha geniş kapsamlı olmakla beraber, yalnız proton aktarılması reaksiyonlarına dayanır. Ancak, asid-baz reaksiyonu özelliğini taşıyan pek çok reaksiyon Bronsted-Lowry tanımına uymazlar. G. N. Lewis tarafından önerilen asid-baz tanımı böyle durumları da kapsar. Bu teoriye göre, "elektron alabilen her madde asid, elektron verebilen her madde de bazdır".

Örneğin,



reaksiyonlarında Lewis asitleri olan  $\text{H}^+$  iyonu ve  $\text{AlCl}_3$ , birer Lewis bazı olan  $\text{NH}_3$  ve  $\text{Cl}^-$  den elektron almış durumdadırlar.

### 8.2.1. Asid ve Bazların Kuvveti

Bronsted-Lowry teorisine göre, kuvvetli bir asid proton vermek için büyük bir eğilim, kuvvetli bir baz ise proton almak için büyük bir eğilim gösteren maddelerdir. Bu durumda, çeşitli asitlerin ve bazların kuvvetlerini karşılaştırabilmek için, asitlerin aynı baza proton verme eğilimlerini, bazların da aynı bir asidden proton alma eğilimlerini incelemek gerekir. Bu amaçla kullanılacak çok uygun bir madde su olmaktadır.

Çeşitli asitlerin suya proton verme yatkınlıklarına göre, yani asid kuvveti yönünden sıralamak mümkündür. Bir asidin kuvvetinin ölçüsü bu asidin ayrışma (iyonlaşma) sabiti yani denge sabitidir. Herhangi bir mono asid HA ile gösterilecek olursa, bunun su-daki iyonlaşması,



şeklinde olur ve bunun denge ifadesini şu şekilde yazmak mümkündür.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$$

Burada  $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  sabit olduğundan,

$$K [\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

ifadesi yazılabilir. Burada  $K_a$ 'ya "asid sabiti" adı verilmektedir.

Benzer şekilde, bazlar için de  $K_b$  "baz sabitini" çıkarmak mümkündür.



$$K = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O] \cdot [B]}$$

$$K \cdot [H_2O] = K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

Tablo-14 da bazı asitler kuvvetlerine göre sıralanarak verilmiştir.

Tablo-14

Adı	İyonlaşma dengeleri	$K_a$
Perklorat asidi	$HClO_4 \longrightarrow H^+ + ClO_4^-$	$2,0 \cdot 10^7$
Hidroklorik asid	$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$	$1,3 \cdot 10^6$
Sülfürik asid	$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-$	$1,0 \cdot 10^3$
Hidronyum iyonu	$H_3O^+ \longrightarrow H^+ + H_2O$	$5,5 \cdot 10$
Nitrik asid	$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$	$2,2 \cdot 10$
Bisülfat iyonu	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Fosforik asid	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
Asetik asid	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_2COO^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Karbonik asid	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
Dihidrojen fosfat iyonu	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Borik asid	$H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$
Amonyum iyonu	$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
Bikarbonat iyonu	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Hidrojen fosfat iyonu	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$
Su	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$1,0 \cdot 10^{-14}$

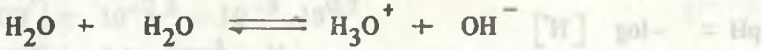
### 8.2.2. Asid ve Bazların Değerliği

Asid ve bazların değerliği kavramını bunların kuvvetiyle karıştırmamak gerekir. Bir asidin ya da bir bazın değerliği onun yapısındaki  $H^+$  iyonu ve  $OH^-$  iyonu sayısı olarak tanımlanabilir. Bir başka şekilde, asid veya bazın girdikleri reaksiyonlarda verebildikleri veya alabildikleri proton,  $H^+$ , sayısı olarak da belirtilmektedir. Örneğin, hidroklorik asid,  $HCl$ , sülfürik asid,  $H_2SO_4$ , ve fosforik asid,  $H_3PO_4$ , sırasıyla bir, iki ve üç değerli asidlerdir.

Bir değerli asidlere monoprotolitik asid denirken, iki ve daha fazla değerli olan asidlere poliprotolitik asid adı verilmektedir. Aynı şekilde, bazlar içinde mono bazik ya da poli bazik terimleri kullanılabilir. Örneğin, sodyum hidroksit,  $NaOH$ , bir değerli baz olurken, kalsiyum hidroksit,  $Ca(OH)_2$ , ve alüminyum hidroksit,  $Al(OH)_3$ , sırasıyla iki ve üç değerli bazlardır. Ayrıca,  $Ca(OH)_2$  ve  $Al(OH)_3$  poli bazik baz olarak da tanımlanabilmektedir.

### 8.2.3. Suyun İyonlaşması

Hassas ölçü aletleri kullanılarak yapılan deneyler göstermektedir ki su az da olsa iletken. Bu suyun içinde (+) ve (-) yüklü iyonların varlığını göstermektedir. Bu durumda, suyun iyonlaşması için şu denklemi yazmak mümkündür.



Denklemden de görüldüğü gibi, su hem asid hem de baz karakteri taşıyan bir maddedir. Yukarıdaki denge reaksiyonu için,

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

ifadesini yazmak mümkündür. Suyun molar derişimi saf su ve seyreltik sulu çözeltiler için sabit ( $\sim 55,6$  M) olduğundan, denge bağıntısı şu şekilde yazılabilir.

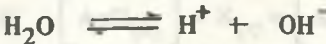
$$K \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

ve

$$K_{su} = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

Burada  $K_{su}$ , suyun iyonlar çarpımı veya suyun iyonlaşma sabiti adını almaktadır.

Suyun ayrışması daha basit olarak,



ve buna ait denge ifadesi de,

$$K_{su} = [H^+] [OH^-]$$

şeklinde gösterilebilir.

$K_{su}$  25 °C de  $1,0 \cdot 10^{-14}$  olarak bulunmuştur. Bu durumda saf suda  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının derişimi bulunabilir. Yukarıdaki dengede, 1 mol suyun iyonlaşması sonucu birer mol  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları meydana gelmektedir. Yani  $[H^+] = [OH^-]$  dir. Bu tür çözeltiler ne asidik ne de baziktirler. Nötral bir davranış gösterirler. Dolayısıyla nötral bir çözeltildeki  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının derişimi,

$$[H^+] [OH^-] = K_{su} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

olarak bulunur.

#### 8.2.4. pH Kavramı

pH kavramı genellikle seyreltik çözeltiler için tarif edilmiş bulunmaktadır. Bunlardaki hidrojen iyonlarının,  $H^+$ , derişimi küçük olup negatif üstel sayılar ile ifade edilmelidir. Üstel sayılar yerine, bunların logaritmalarnın negatif değerleri yani kologaritmaları kullanılır.

$$pH = -\log [H^+]$$

Benzer kullanım hidroksit iyonu,  $OH^-$ , ve bazı sabitler ( $K_a$ ,  $K_b$  ve  $K_{su}$ ) için de kullanılmaktadır. Örneğin,  $OH^-$  iyonları için pOH kullanılmaktadır.

$$pOH = -\log [OH^-]$$

Suyun iyonlaşması için belirtilmiş olan denge sabiti ifadesi,

$$K_{su} = [H^+] [OH^-]$$

için logaritmik gösterim kullanılarak

$$-\log K_{su} = -\log [H^+] -\log [OH^-] = -\log 10^{-14}$$

$$pK_{su} = pH + pOH = 14$$

şeklinde yazılabilir.

Nötral sulu çözeltilerde  $[H^+] = [OH^-]$  olduğu için,

$$pH = pOH = 7$$

olmaktadır. Asidik çözeltilerde  $pH < 7$  ve bazik çözeltilerde  $pH > 7$  şeklindedir.

**Problem (8-1) :** Bir hidroklorik asit çözeltisinin derişimi 0,0003 M dir. Buna göre, çözeltinin pH ' ı , ne kadardır?

**Çözüm :**

$$[H^+] = 0,0003 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

o halde,

$$pH = -\log [H^+] = -\log 3 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = -(\log 3 - 4)$$

$$pH = 4 - 0,48 = 3,52$$

**Problem (8-2) :** Bir sodyum hidroksit çözeltisinin pH ' ı , 11,7 olduğuna göre, bu çözeltinin OH<sup>-</sup> iyonları derişimi nedir?

**Çözüm :**

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - 11,7 = 2,3$$

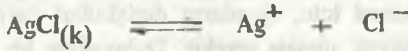
$$pOH = -\log [OH^-] = 2,3$$

$$[OH^-] = 10^{-2,3} = 10^{-3} \cdot 10^{0,7}$$

$$[OH^-] = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

### 8.2.5. Çözünürlük ve Çözünürlük Çarpımı

Genel olarak belirli bir sıcaklıkta ve belirli miktardaki çözücü içinde çözünebi- len maksimum madde miktarına o maddenin "çözünürlüğü" adı verilmektedir. Bir iyonik bileşğin sulu çözeltide doymuş bir çözeltisi hazırlandığı zaman, bileşğin ayrılmış iyon- ları ile çözünemeyen kısmı arasında dinamik bir denge kurulur. Örneğin, doymuş bir gümüş klorür. AgCl, çözeltisindeki iyonlar ile çözünmemiş olan katı faz arasındaki denge şu şekildedir.



Bu reaksiyon için denge ifadesi,

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl(k)]}$$

şekindedir. Ancak, denge kurulduktan sonra katı gümüş klorürün derişimi sabit kala- cağundan, bunun denge sabitine katmak mümkündür.

$$K [AgCl(k)] = K_{\text{çç}} = [Ag^+][Cl^-]$$

Burada,  $K_{\text{çç}}$  sabitine "çözünürlük çarpımı sabiti" adı verilmektedir. Bu çözünürlük çar-



pımı sabiti sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Aşağıda, Tablo-15 de bazı tuzların 10-25 °C deki çözünürlük çarpımı sabitleri verilmiştir.

Tablo-15

Tuz	Çözünürlük Çarpımı Sabiti ( $K_{\text{çç}}$ )
$\text{CaSO}_4$	$[\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^-] = 2,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{PbCl}_2$	$[\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{PbSO}_4$	$[\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^-] = 2,0 \cdot 10^{-8}$
$\text{CaCO}_3$	$[\text{Ca}^{+2}] [\text{CO}_3^-] = 9,0 \cdot 10^{-9}$
$\text{BaSO}_4$	$[\text{Ba}^{+2}] [\text{SO}_4^-] = 1,5 \cdot 10^{-9}$
$\text{AgCl}$	$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10}$
$\text{Mg(OH)}_2$	$[\text{Mg}^{+2}] [\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$
$\text{ZnS}$	$[\text{Zn}^{+2}] [\text{S}^-]^3 = 1,2 \cdot 10^{-23}$
$\text{Al(OH)}_3$	$[\text{Al}^{+3}] [\text{OH}^-]^3 = 2,0 \cdot 10^{-33}$
$\text{Fe(OH)}_3$	$[\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-] = 1,1 \cdot 10^{-36}$

$K_{\text{çç}}$  sabiti, doymuş bir çözeltide iyonların derişimlerinin çarpımına yani "iyonlar çarpımına" eşittir. Bir çözeltide bulunan  $\text{A}^+$  katyonu ile  $\text{B}^-$  anyonunun AB şeklinde bir bileşik meydana getirerek çökmesi için, iyonların derişimleri çarpımı AB bileşiğinin çözünürlük çarpımı sabitinden büyük olması gerekir. Dolayısıyla bir çözeltide çökme, aşırı doymuşluğa erişme durumunda görülür. Bu durumda, iyonlar çarpımı bir çözeltide çökme olup olmayacağını anlamaya yaramaktadır.

Eğer bir çözeltide iyonlar çarpımı  $K_{\text{çç}}$  den küçük ise veya buna eşit ise herhangi bir çökme olmayacaktır.

**Problem (8-3):** Gümüş klorürün,  $\text{AgCl}$ , çözünürlük çarpımı sabiti  $K_{\text{çç}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$  olduğuna göre, doymuş bir  $\text{AgCl}$  çözeltisinde bulunan  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarının molar derişimlerini bulunuz.

**Çözüm :**



$\text{AgCl}$  çözeltisinde  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonları birbirine eşit olmaktadır. Bu durumda,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x$$

$$K_{\text{çç}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$(x)(x) = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$x = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

## KİMYASAL TERMODİNAMİK

### 9.1. TERMODİNAMİĞİN TEMEL KAVRAMLARI

Fiziksel ve kimyasal değişmeler enerji alış-verişi ile yürümektedir. Bu tür değişmeler esnasında ısı, iş ve diğer enerji şekilleri arasındaki dönüşümleri inceleyen bilim dalına "termodinamik" adı verilmektedir. Termodinamiğin temel kanunlarından hareketle, fiziksel ya da kimyasal bir olayın verilen şartlarda kendiliğinden olup olmayacağı önceden tahmin edilebilir.

Termodinamik yardımı ile olaydan önceki ve sonraki maddelerin özellikleri incelenerek denge şartları tesbit edilir. Burada incelenen özellikler, esasında, maddelerin molekül yapısı ile ilgili olmayıp, büyük kütleler içindir. Atom ve moleküllerin bu konudaki özelliklerini inceleyen bilim dalı "istatistik termodinamik" dir.

Üzerinde incelemeler yapılmak için etrafından sınırlandırılarak ayrılan evren parçasına "sistem" denir. Bunun sınırları dışında kalan ve fazla ilgilenilmesi gerekmeyen evren parçasına ise "ortam" denir. Örneğin, laboratuvardaki bir balon içinde bulunan özellikleri incelenecek madde sistemi, laboratuvar ise ortamı temsil etmektedir. Kabın çeperleri de sistem ile ortam arasındaki sınırları gösterir. Sistem ile ortam arasında meydana gelen madde ve enerji alış-verişine göre sistemler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

a) Yalıtılmış (izole) sistem: Sistem ile ortam arasında madde ve her türlü enerji alış-verişi olmayan sistemlere "yalıtılmış sistem" denir.

b) Açık sistem: Sistem ile ortam arasında hem madde hem de enerji alış-verişi olabilen sistemlere "açık sistem" adı verilir.

c) Kapalı sistem: Sistem ile ortam arasında madde alış-verişi olmayıp, enerji alış-verişi bulunan sistemlere "kapalı sistem" denir.

Bir sistemin tanımlanabilmesi için bazı değerlerin bilinmesi gerekmektedir. Deneylerle belirlenebilen bu değerler başlıca iki kısımda toplanabilir. Bunlardan kütle, mol sayısı ve hacim gibi toplam madde miktarına bağlı olan özelliklere "kapasite özellikleri" adı verilir. Sıcaklık, basınç, yoğunluk ve kırılma indisi gibi toplam madde miktarından bağımsız olan özelliklere de "şiddet özellikleri" denilmektedir.

## 9.2. TERMODİNAMİĞİN BİRİNCİ KANUNU

Dışarıdan enerji almadan çalışan bir makinanın yapılamaması ve James Joule tarafından 1840 yılından itibaren yapılan deneysel çalışmalar bu kanunun ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Joule mekanik ve elektrik enerjilerini ısıya dönüştürmek için çalışmıştır. Bu amaçla Joule, suya batırılmış bir çarkı düşen bir ağırlığın çevirmesi sonucu suyun ısınmasını inceleyerek mekanik enerjinin ısıya dönüşebildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, elektrik akımının ısıtıcı tesirini ve sıkıştırılan gaza verilen işin ısıya dönüşmesini incelemiştir.

Isı enerjisi ile mekanik enerji arasındaki bağıntıyı ilk defa Joule ortaya koymuştur. Deneylerden elde edilen sonuca göre, bir sistem dışarıdan  $W$  işini alıp,  $Q$  ısı miktarını verir ve ilk haline dönerse, yani kapalı bir çevrim yaparsa,

$$\frac{W \text{ Joule}}{Q \text{ kalori}} = J$$

bağıntısını yazmak mümkündür. Buradan elde edilen sonuca göre, ısı işe ya da iş ısıya dönüşürse bunların arasında daima belli bir oran vardır. Yukarıda verilen ifadeye  $J$ 'ye "ısının mekanik eşdeğeri" denir ve değeri  $J = 4,184$  Joule'dir. Dolayısıyla, 4,184 Joule sağlamak için 1 kalonelik bir ısı vermek gerekmektedir.

Kimyasal termodinamikte, daha basit olması bakımından, iş kalori cinsinden alınmaktadır. Bu durumda,  $J = 1$  olacağından, kapalı bir çevrim için,

$$\frac{W}{Q} = J = 1$$

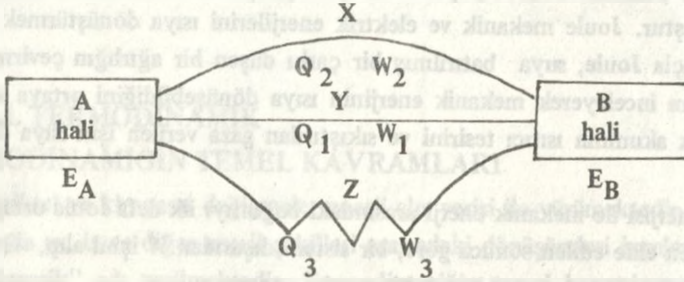
ya da,

$$Q - W = 0$$

ifadesini yazmak mümkündür.

Tamamen yalıtılmış bir sistemin ortam ile arasında enerji alış-verişi sözkonusu olmadığından, ancak, sistem içindeki çeşitli enerji türleri birbirine dönüşebilir. Dönüşen bu enerji miktarları birbirine eşdeğer olduğundan sistemin toplam enerjisi sabit kalır. Dolayısıyla, termodinamiğin birinci kanununu "yalıtılmış bir sistemin çeşitli enerjilerinin toplamı sabittir" ya da "enerji ne yaratılabilmekte ne de yok edilebilmektedir" şeklinde tanımlamak mümkündür.

Kimyasal termodinamik esasında, bir sistemin mutlak enerjisi ile değil, bir dönüşümdeki değişmeler ile ilgilenir. Bir sistemin X, Y ve Z yollarından geçerek, A halinden B haline dönüştüğü incelenecek olursa, Şekil-35 de şematik olarak gösterilebilecek durum ortaya çıkmaktadır.



Şekil- 35

Burada, üç ayrı yol boyunca sistemin aldığı ısı  $Q$ , yaptığı iş  $W$  olsun. Bu durumda,  $A \rightarrow X \rightarrow B \rightarrow Z \rightarrow A$  ve  $A \rightarrow Y \rightarrow B \rightarrow Z \rightarrow A$  kapalı çevrimleri için aşağıdaki ifadeleri yazmak mümkündür.

$$(Q_2 - W_2) + (Q_3 - W_3) = 0$$

$$(Q_1 - W_1) + (Q_3 - W_3) = 0$$

ya da,

$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2$$

yazılabilir. O halde A ve B arasındaki bütün dönüşmeler için,

$$Q - W = \text{Sabit}$$

olup, buna sistemin "iç enerji değişimi" adı verilmektedir. Sisteme verilen ısıdan bir kısmı işe çevrilir. Diğer bir kısmı ise sistemde kalır. İç enerjideki değişme yalnızca ilk ve son hale bağlı olup, arada izlenen yola bağlı değildir. Buna göre, sistemin kazandığı enerji ya da iç enerji değişim için,

$$\Delta E = E_{\text{son}} - E_{\text{ilk}} = E_B - E_A = Q - W$$

$$\Delta E = Q - W$$

yazılabilir. Bu aynı zamanda, termodinamiğin birinci kanununun matematiksel ifadesidir.

Bir sistemin iç enerjisi, sistemin basıncı, hacmi, kütlesi ve sıcaklığı değişmedikçe sabit kalmaktadır. Termodinamiğin birinci kanununun matematiksel ifadesi diferansiyel olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$dE = dQ - dW$$

Kapalı bir sistemde iç enerji sadece sıcaklığa bağlıdır. Buna göre izotermik bir dönüşümde,

$$dE = 0$$

veya,

$$dQ = dW$$

olmaktadır.

Sistemdeki dönüşüm sabit hacimde olursa,

$$dW = 0$$

veya,

$$dE = dQ_v$$

olmaktadır.

Sabit basınçtaki dönüşümde ise,

$$dW = PdV$$

olduğundan,

$$dE = dQ_p - PdV$$

olur.

Tamamen yalıtılmış (izole) bir sistemde,

$$dQ = 0, \quad dW = 0$$

olduğundan,

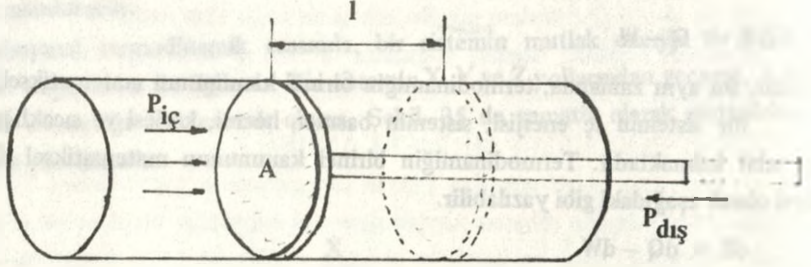
$$dE = 0$$

olacaktır.

## 9.2. BİR SİSTEMİN İŞİ

Sistem ile ortam arasındaki iş alış-verişi basınç farkından, ısı alış-verişi ise, sıcaklık farkından ileri gelmektedir. Basınç farkından ortaya çıkan işe "hacim işi" denir.

Şekil- 36 da görüldüğü gibi, bir silindir içine ideal davrandığı kabul edilen bir miktar gaz piston yardımı ile hapsedilmiş bulunmaktadır.



Şekil- 36

Burada, kapalı bir sistem içinde bulunan ideal gazın ortam ile arasındaki iş alış-verişi aşağıdaki gibi olmaktadır. Yüzeyi A olan bir piston gazın genişmesi sonucu l kadar yer değiştirirse yapılan iş için,

$$W = F \cdot l$$

ifadesi yazılabilir. Buradaki F gazın genişmesi sırasında A yüzeyine uygulanan kuvvet olup,  $F_{dış}$  basınç kuvvetini yenecek büyüklükte olmalıdır.

$$P_{dış} = \frac{F_{dış}}{A} \quad \text{ve} \quad F_{dış} = P_{dış} \cdot A$$

olacağından,

$$W = P_{dış} \cdot A \cdot l$$

Burada,  $A \cdot l = \Delta V$  hacim değişimi olduğundan

$$W = P_{dış} \Delta V$$

sonsuz küçük bir dV hacim değişimi için,

$$dW = P_{dış} \cdot dV$$

yazılabilir. Sistemin hacminin  $V_1$  ilk halinden  $V_2$  son haline değişimi ile yapılan iş için bu son ifade integre edilecek olursa,

$$\int_1^2 dW = \int_{V_1}^{V_2} P_{dış} \cdot dV$$

$$W = P_{dış} \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{dış} (V_2 - V_1)$$

$$W = P_{dış} \cdot \Delta V$$

bağıntısı elde edilmiş olur.

**Problem (9-1) :** Basıncı 6 atmosfer olan ve ideal kabul edilen 2 litre hacmindeki bir gaz, 1 atmosfer dış basınca karşı genişletilmektedir. Son hacmi 10 litre olan bu gazın yaptığı işi hesaplayınız.

**Çözüm :**

$$W = P_{dış} \cdot \Delta V = P_{dış} (V_2 - V_1)$$

$$W = 1 (10 - 2) = 8 \text{ l.atm}$$

#### 9.4. ENTALPİ

Kimyasal reaksiyonlar, genellikle sabit basınç altında yürürler. Diğer taraftan çoğu fiziksel olaylar da sabit basınç altında gerçekleştirilirler. Bu tür olaylarda iç enerji değişimi ( $\Delta E$ ) yanında, sistem ile ortam arasında iş alış-verişi de vardır. Bu durumda, sabit basınç altında sisteme verilen ısı termodinamiğin birinci kanununa göre,

$$Q_p = \Delta E + P \Delta V$$

şeklinde yazılabilir. Buradan,

$$Q_p = (E_2 - E_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (E_2 + PV_2) - (E_1 + P V_1)$$

ifadesi elde edilebilir. Genel bir ifade olarak, entalpi bir sistemin enerji kapsamı olduğuna göre,

$$Q_p = H_2 - H_1 = H_{son} - H_{ilk}$$

$$Q_p = \Delta H$$



ifadesi yazılabilir. İç enerji yalnız başına ve hacime bağlı olduğundan, entalpi de alınan yollar ne olursa olsun ilk ve son hallerine bağlıdır. Dolayısıyla, entalpi değişimi sabit basınçtaki dönüşümlerde sistemin aldığı ısı olup, dönüşüm sırasında sistemdeki iç enerji değişimi ve ortamla arasında alınıp-verilen mekanik işin toplamından oluşmaktadır. Buna göre

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (P V)$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

bağıntısı elde edilir. Burada  $P_1 = P_2 = P$  olduğundan,

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

ifadesi elde edilir. Sabit basınçtaki bir dönüşümde, entalpi artması sistemin aldığı ısı olduğuna göre, entalpi azalması ( $-\Delta H$ ) bir reaksiyonda açığa çıkan ısı miktarına eşit olmaktadır.

Problem (9-2) : 1 mol buz  $0^\circ\text{C}$  ve 1 atmosfer basınç altında eridiği zaman 1440 cal ısı almaktadır. Buzun ve suyun molar hacimleri sırasıyla 0,0196 ve 0,018 litredir. Aynı şartlarda 54 gram buzun erimesi halinde  $\Delta H$  ve  $\Delta E$  değerlerini hesaplayınız.

Çözüm

$$\Delta H = Q_p$$

$$\Delta H = \frac{54}{18} \cdot 1440 = 4320 \text{ cal}$$

$$\Delta E = Q_p - P \Delta V$$

$$\Delta E = 4320 - 1 (0,018 - 0,0196)$$

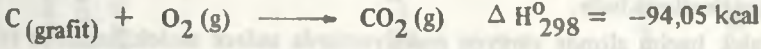
$$\Delta E = 4320 - (-0,0016)$$

$$\Delta E = (4320 + 0,0016) \text{ cal}$$

## 9.5 TERMOKİMYA

Kimyasal reaksiyonlarda sistem ile ortam arasındaki ısı alış-verişlerinin ölçümü ve hesaplanması için gerekli bilgiler termokimya konularını oluşturmaktadır.  $25^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 1 atmosfer basınç "standart şartlar" olarak kabul edilmiştir. Standart şartlarda bulunan reaksiyona giren maddelerden reaksiyon sonucunda, farklı şartlarda bulunan ürünler oluşur.

Reaksiyon bittikten sonra sistem yeniden standart şartlara getirilirken ortam ile olan ısı alış-verişine "standart reaksiyon entalpisi" denir. Örneğin, 1 mol karbon oksijen ile yakılarak tam olarak CO<sub>2</sub> ye dönüştürüldüğünde 94,05 kcal ısı sistemden ortama akmaktadır.



Sistemdeki dönüşüm sırasında ısı kapsamında bir azalma olduğunu belirtmek için  $\Delta H$  (-) alınmıştır. Isı vererek gerçekleşen bu tür reaksiyonlara "ekzotermik reaksiyonlar", tersi durumundaki reaksiyonlara da "endotermik reaksiyonlar" adı verilmektedir.

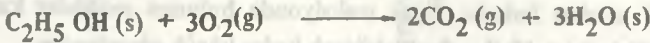
Bir bileşiğin bir molünün elementlerinden oluşumunu veren reaksiyonun standart reaksiyon entalpisi oluşan bileşiğin "standart oluşum entalpisi" olarak tanımlanmaktadır. Standart şartlarda (25°C , 1 atm) bulunan katı, sıvı ve gaz elementlerin standart oluşum entalpileri ( $\Delta H_f^{\circ}$ ) sıfır kabul edilmektedir.

Bir reaksiyonda yer alan maddelerin oluşum entalpileri bilindiği takdirde reaksiyonun entalpisi hesaplanabilir. Reaksiyondan çıkan maddelerin standart oluşum entalpileri toplamından, reaksiyona giren maddelerin standart oluşum entalpileri toplamı çıkarılarak standart reaksiyon entalpisi hesaplanır.

Bunu kısaca,

$$\Delta H_{25}^{\circ} = \sum \Delta H_f^{\circ} (\text{ürünler}) - \sum \Delta H_f^{\circ} (\text{girenler})$$

Problem (9-3) :



reaksiyonun standart reaksiyon ısısını hesaplayınız. Standart oluşum entalpileri etil alkol, karbondioksit ve su için sırasıyla -66360 cal/mol, -94050 cal/mol ve -68320 cal/mol dür.

Çözüm :

$$\Delta H^{\circ} = 2 \Delta H^{\circ} (CO_2) + 3 \Delta H^{\circ} (H_2O) - \Delta H^{\circ} (C_2H_5OH)$$

$$\Delta H^{\circ} = 2(-94050) + 3(-68320) - (-66360)$$

$$\Delta H^{\circ} = -188100 - 204960 + 66360$$

$$\Delta H^{\circ} = -326700 \text{ cal}$$

### 9.5.1. Entalpi ve İç Enerji Arasındaki İlişki

Sabit basınç altında yürüyen reaksiyonlardaki ısı alış-verişine  $\Delta H$  reaksiyon entalpisi, sabit hacim altında yürüyen reaksiyonlardaki ısı alış-verişine ise  $\Delta E$  reaksiyon iç enerjisi denilmektedir.

Sabit hacim altında yürüyen reaksiyonlarda sadece moleküller arası etkileşmelerin değişiminden kaynaklanan bir ısı alış-verişi vardır. Sabit basınç altında yürüyen reaksiyonlarda buna ilaveten bir de hacim işi vardır. Gaz halindeki maddelerin reaksiyonunda mol sayılarının değişmesiyle meydana gelen  $\Delta V$  hacim değişiminden kaynaklanan  $P \Delta V$  hacim işi, hacim artması esnasında sistemden ortama, hacim azalması esnasında ise, ortamdan sisteme yapılır.

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (PV)$$

Burada,

$$\begin{aligned}\Delta (PV) &= P_2V_2 - P_1V_1 = n_2RT - n_1RT \\ &= (n_2 - n_1)RT = (\Delta n)RT\end{aligned}$$

olduğundan,

$$\Delta H = \Delta E + (\Delta n)_{\text{gaz}} RT$$

bağıntısı yazılabilir.

Bu ifadede  $(\Delta n)$ , reaksiyonda yer alan gaz ürünlerin mol sayıları ile reaksiyona giren gaz maddelerin mol sayıları farkıdır. Eğer reaksiyonda bulunan maddeler katı ve sıvı halde iseler hacim değişimi  $(\Delta V)$  ihmal edilebilecek kadar küçük olacağından,

$$\Delta H \approx \Delta E$$

yazılabilir. Ayrıca,  $\Delta n = 0$  olması halinde ise,

$$\Delta H = \Delta E$$

olmaktadır.

**Problem (9-4) :** 1 mol katı karbonun 25 °C de ve 1 atmosfer sabit basınçta karbonmonoksit (CO) dönüşümüne ait reaksiyonun entalpisi  $\Delta H = -26416$  cal dir. Buna göre, aynı sıcaklıkta sabit hacimdeki yanma ısısını hesaplayınız.

**Çözüm :**



$$\Delta H = \Delta E + (\Delta n)RT$$

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 1 - 0,5 = 0,5 \text{ mol}$$

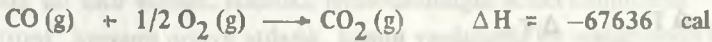
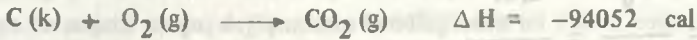
$$-26416 = \Delta E + (0,5)(1,987)(298)$$

$$\Delta E = -26712 \text{ cal}$$

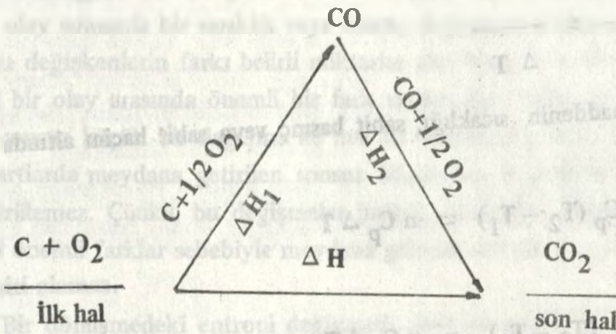
### 9.5.2. Hess Kanunu

Bir çok kimyasal reaksiyonlarda gerekli hesaplamalar için G.H. Hess tarafından 1840 yılında ileri sürülen "ısı toplamlarının sabitliği kanunu" kullanılmaktadır. Bu Hess kanununa göre, sabit basınç veya sabit hacimde reaksiyona giren maddelerin bulunduğu birinci halden reaksiyondan çıkan maddelerin yer aldığı ikinci hale geçişteki  $\Delta H$  ve  $\Delta E$  değerleri izlenen yola bağlı değildir. Bu yol, bir veya ardarda birkaç yolun birleşmesinden meydana gelse bile, aynı ilk halden aynı son hale varıldığından ısı değişimi aynıdır.

Bu kanun yardımıyla doğrudan bulunamayan reaksiyon ısıları bulunabilmektedir. Örneğin, karbonun karbonmonoksit halinde yanmasındaki ısı doğrudan bulunamamasına rağmen, aşağıda verilen bilinen şu iki reaksiyondan istifade edilerek hesaplanabilir.



İlk hal ( $C + O_2$ ), son hal ( $CO_2$ ) olacağından bu geçiş iki yoldan yapılabilir.



İlk halden son hale hangi yoldan gidilirse gidilsin entalpi değişimleri aynı olacağından,

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

yazılabilir. Bilinen değerler yerine konacak olursa,

$$-94052 = \Delta H_1 + (-67636)$$

$$\Delta H_1 = -26416 \text{ cal.}$$

değeri bulunmuş olur. Bu durumda karbonun karbonmonoksitle yakılması reaksiyonuna standart entalpisi,



şeklinde olmaktadır.

### 9.5.3. Molar Isılar

Bir maddenin bir gramının sıcaklığının  $1^{\circ}\text{C}$  yükseltmek için verilmesi gereken ısı miktarına "özgül ısı" ya da "ısı kapasitesi" adı verilir. Benzer şekilde, bir maddenin 1 molünün sıcaklığını  $1^{\circ}\text{C}$  değiştirmek için verilecek ya da alınacak ısı miktarına "molar ısı" veya "molar ısı kapasitesi" adı verilmektedir.

İsi bir hal fonksiyonu olmadığından, belirli bir hal değişikliği için gerekli ısı miktarı izlenen yola bağlıdır. Bu sebeple, sabit basınçtaki değişimler için  $C_p$  ve sabit hacimdeki değişimler için ise,  $C_v$  olmak üzere iki çeşit molar ısı tanımlanmıştır. Bu tanımlara göre,

$$C_p = \frac{Q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

ve

$$C_v = \frac{Q_v}{\Delta T} = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

yazılabilir.  $n$  mol maddenin sıcaklığı, sabit basınç veya sabit hacim altında  $T_1$  den  $T_2$  ye değiştirildiğinde,

$$\Delta H = n C_p (T_2 - T_1) = n C_p \Delta T$$

ve

$$\Delta E = n C_v (T_2 - T_1) = n C_v \Delta T$$

şeklinde olacaktır.

**Problem (9-5) :** 2,8 gram azot ( $\text{N}_2$ ) gazı sabit basınç altında  $0^{\circ}\text{C}$  den  $1000^{\circ}\text{C}$  ye kadar ısıtılıyor. Söz konusu sıcaklık aralığında azotun molar ısısı sabit olup,  $C_p = 6,76$  cal/mol dür. Buna göre entalpi değişimini hesaplayınız.

**Çözüm :**

$$\Delta H = n C_p \Delta T$$

$$\Delta H = (2,8/28) (6,76) (1273-273)$$

$$\Delta H = 676 \text{ cal.}$$

## 9.6. TERMODİNAMİĞİN İKİNCİ KANUNU

Termodinamiğin birinci kanunu ile ısının işe, işin de ısıya dönüşmesine ait bağıntılar verilmektedir. Bilinmektedir ki, mekanik enerji ısı enerjisine her zaman dönüştürülebildiği halde ısı enerjisi mekanik enerjiye her zaman dönüştürülemez. Örneğin, deniz suyunun belli bir sıcaklığı ve dolayısıyla de belli bir ısı enerjisi vardır. Fakat bu güne kadar bu ısı enerjisinden faydalanarak hareket eden bir gemi yapılamamıştır. Çünkü, ortamın yardımı olmaksızın yalnız başına işleyen bir makinanın belli sıcaklıktaki bir cisminden daha yüksek sıcaklıktaki bir cisme ısı taşıması imkansızdır. Yani tek bir ısı kaynağından ısı almak suretiyle iş elde edilemez.

Termodinamiğin birinci kanununda ortaya konan iç enerji ve entalpi değişmelerinin pozitif, sıfır ya da negatif oluşu, değişmelerin kendiliğinden mi yoksa, zorlamayla mı olacağı hususunda bir fikir vermez. Halbuki, termodinamiğin ikinci kanununda  $\Delta S$  ile gösterilen "entropi" kavramı ortaya atılarak, bunun yardımıyla bir reaksiyonun kendiliğinden mi yoksa zorlamayla mı gerçekleşeceği anlaşılabilir.

Kendiliğinden olan yani irreversibil (tersinmez) bir değişme belirli bir hızla ilerler. Bu olay sırasında bir sıcaklık veya basınç değişmesi söz konusu ise, sistem ile ortam arasında bu değişkenlerin farkı belirli miktarlar alır. Yani, reversibil (tersinir) bir olay ile irreversibil bir olay arasında önemli bir fark vardır. Reversibil bir olayın yönü, ortamda yapılacak sonsuz küçük bir değişme ile her an tersine dönebilir. Halbuki, irreversibil bir olay dış şartlarda meydana getirilen sonsuz küçük bir değişiklik ile durdurulamaz veya geri döndürülemez. Çünkü, bu değişmeler basınç, sıcaklık ve diğer termodinamik fonksiyonlardaki önemli farklar sebebiyle meydana gelmektedir. Buna göre, sonsuz küçük değişmelerin tesiri olamaz.

Bir dönüşmedeki entropi değişmesi, sistemin sabit  $T$  sıcaklığında bir halden bir başka hale reversibil olarak geçerken aldığı ya da verdiği ısıya  $T$  sıcaklığına oranılarak hesaplanmaktadır.

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Entropinin bu şekildeki tanımı yalnızca reversibil yürüyen olaylar içindir. Entropi bir hal fonksiyonu olduğundan, ilk halden son hale gidiş ister reversibil ister irreversibil yoldan olsun, sistemdeki entropi değişimi aynıdır. Fakat, entropi değişimi yalnızca reversibil olaylar için yukarıdaki bağıntı ile hesaplanabilir. Bu şekilde hesaplanan entropi değişimi, benzer biçimde irreversibil bir olay için bulunacak değere eşit olmamaktadır.

O halde,

$$\frac{Q_{rev}}{T} \neq \frac{Q_{irr}}{T}$$

ifadesi yazılabilir.

Diğer taraftan entropi, bir sistemin düzensizliğinin göstergesidir. Bu bakımdan bir maddenin gaz halinin entropisi, sıvı halininkinden ve gene sıvı halinin entropisi de katı halininkinden büyüktür. Dolayısıyla, sıcaklığın yükselmesi sistemin entropisini arttırmaktadır.

Bir hal değişimi hem reversibil ve hem de irreversibil şeklinde meydana geldiği zaman, termodinamiğin birinci prensibine göre, reversibil bir yoldan sistemin aldığı ısı irreversibil yoldan gidildiğinde aldığı ısıdan büyüktür. Bu durumda,

$$Q_{rev} > Q_{irr}$$

ya da,

$$\frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{irr}}{T}$$

ifadesi yazılabilir. Bu demektir ki, irreversibil olaylarda alınan ısının sıcaklığa oranı ile bulunan değer, gerçek entropi değişiminden ( $\Delta S$ ) daha küçük olmaktadır.

Reversibil dönüşmelerde, örneğin bir gazın izoterm ve reversibil genişlemesinde, gazın aldığı ısıyı ortam vermiş olacağından sistem ve ortam arasındaki entropi değişimleri,

$$\Delta S_{sis} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_{ort} = - \frac{Q_{rev}}{T}$$

olacaktır. Bu durumda sistem ile ortamın entropi değişimleri toplamı, yani evrendeki toplam entropi değişimi,

$$\Delta S_{evren} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ort}$$

$$\Delta S_{evren} = \frac{Q_{rev}}{T} - \frac{Q_{rev}}{T} = 0$$

olmaktadır. Bu durumda, reversibil bir olayda evrenin entropisi değişmemektedir.

İrreversibil dönüşmelerde, örneğin sıcaklıkları  $T_2$  ve  $T_1$  olan ( $T_2 > T_1$  olsun)

iki sistem çok kısa bir süre temas ettirilecek olursa ısı sıcak olandan soğuk olana irreversibil olarak akar. Bu küçük ısı ( $Q_{irr}$ ) alış-veriş sırasında her iki sistemin sıcaklıklarının ihmal edilebilecek kadar az değiştiği kabul edilebilir. Ayrıca, alınan ısı verilen ısıya eşit ve  $T_2 > T_1$  olduğundan,

$$\frac{Q_{irr}}{T_1} > \frac{Q_{irr}}{T_2}$$

olacaktır. Bu oranlar sistemlerdeki net entropi değişiminin vermekte olup, aralarındaki fark da evrendeki entropi değişimini vermektedir. Bu durumda,

$$\Delta S_{evren} = \frac{Q_{irr}}{T_1} - \frac{Q_{irr}}{T_2} > 0$$

ifadesi yazılabilir. Bu sonuç olarak, irreversibil olaylarda evrenin entropisinin arttığını ortaya koymaktadır.

**Problem (9-6) :** Bir mol suyu  $100^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 1 atmosfer basınç altında reversibil olarak buharlaştırmak için ortamdan sisteme 9710 kalori ısı verilmektedir. Sistemin, ortamın ve evrenin entropi değişimlerini hesaplayınız.

**Çözüm :**

Sudan meydana gelen sistemin sıcaklık ve basıncı ile ortamın sıcaklık ve basıncı aynı olduğundan buharlaşma reversibil olmaktadır.

$$\Delta S_{sis} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{9710}{373}$$

$$\Delta S_{ort} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{-9710}{373}$$

$$\Delta S_{evren} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ort} = \frac{9710}{373} - \frac{9710}{373} = 0$$

## 9.7. TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ KANUNU

Termodinamiğin ikinci kanununda da açıklandığı gibi, bütün maddelerin entropileri sıcaklık düştükçe azalmaktadır. Sıvının entropisi buharından, katının entropisi de sıvıunkinden daha düşüktür. Kristal halindeki katı soğutulduğunda entropisi devamlı



düşecektir. Hatasız kristallerde sıcaklık düştükçe düzensizlik azalacak ve mutlak sifıra giderken entropi de sifıra yaklaşacaktır. Mutlak sıfır noktasında kristal içindeki bütün atomlar yerli yerinde ve en düşük enerji seviyelerinde bulunur. Bu durumda kristal en düzenli haldedir. Atomlar bir başka türlü dizilerek aynı kristali oluşturamazlar. Dolayısıyla bu kristalin gerçekleşme imkanı sadece bir tane olmaktadır.

Termodinamiğin üçüncü kanununa göre "bütün katı tam kristal maddelerin entropileri mutlak sıfır sıcaklığında sıfırdır".

İç enerji ve entropinin mutlak değerleri hesaplanamadığı halde, termodinamiğin üçüncü kanunu yardımı ile herhangi bir sıcaklıkta her element ve bileşiğin entropisi hesaplanabilmektedir. Bu hesaplama, entropinin sıcaklıkla değişimini veren bağıntıda yer alan  $C_p$  molar ısısının ölçümüne dayanmaktadır.

Mutlak sıfır noktasında ve bir atmosfer basınçta entropi  $S_0^0 = 0$  olduğundan, bir mol element ya da bileşiğin standart şartlardaki ( $298^0\text{K}$ , 1 atm) entropisine "standart mutlak entropi" denilir ve maddenin  $0^0\text{K}$  den  $298^0\text{K}$ 'e kadar ısıtılması yoluyla elde edilebilir.

$$S = S_{298}^0 - S_0^0 = S_{298}^0$$

Katı kristal maddenin yapısı  $0^0\text{K}$  ile  $298^0\text{K}$  arasında, aynı kaldığı takdirde,

$$S_{298}^0 = \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT$$

olmaktadır.

Bir maddenin herhangi bir haldeki entropisi, o maddeyi  $0^0\text{K}$  de kristal halden alıp bulunduğu hale getirmek için geçirdiği aşamalara ait entropilerin toplamına eşittir. Buna göre, bir maddenin herhangi bir  $T^0\text{K}$  deki entropisi,

$$S_T^0 = S_0^0 + \int_0^{T_e} C_p(k) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_e}{T_e} + \int_{T_e}^{T_b} C_p(s) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_b}{T_b} + \int_{T_b}^T C_p(g) \frac{dT}{T}$$

bağıntısı ile hesaplanabilir. Burada,

$T_e$  : Maddenin erime sıcaklığı

$C_p(k)$  : Maddenin katı haldeki molar ısı

$\Delta H_e$  : Maddenin erime entalpisi

$T_b$  : Maddenin buharlaşma sıcaklığı

$C_p(s)$  : Maddenin sıvı haldeki molar ısı

$\Delta H_b$  : Maddenin buharlaşma entalpisi

$C_p(g)$  : Maddenin gaz haldeki molar ısı

Problem (9-7) : Asetik asidin donma noktasında erime ısısı 43,2 cal/g ve kaynama noktasında buharlaşma ısısı ise 96,8 cal/g dır. Sıvı asetik asidin ortalama özgül ısı 0,46 cal/g olduğuna göre, bir mol asetik asid donma noktasında katı halden 1 atmosfer basınç altında kaynama noktasında buhar haline geçtiğindeki entropi değişmesini hesaplayınız. Asetik asid için  $T_e = 16,6^\circ\text{C}$ ,  $T_b = 118,3^\circ\text{C}$  ve molekül ağırlığı 60 dır.

Çözüm :

$$S_T^0 = S_O^0 = \int_0^{T_e} C_p(k) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_e}{T_e} + \int_{T_e}^{T_b} C_p(s) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_b}{T_b}$$

$$\Delta S = S_T^0 - \left[ S_O^0 + \int_0^{T_e} C_p(k) \frac{dT}{T} \right] = \frac{H_e}{T_e} + \int_{T_e}^{T_b} C_p(s) \frac{dT}{T} + \frac{H_b}{T_b}$$

$$\Delta S = \frac{(43,2)(60)}{289,6} + (0,46)(60) \left[ \ln(391,3) - \ln(289,6) \right] + \frac{(96,8)(60)}{391,3}$$

$$\Delta S = 8,95 + 164,76 - 156,45 + 14,84$$

$$\Delta S = 32,10 \text{ cal/mol. derece}$$

Standart mutlak entropileri veren tablolardan faydalanarak bir kimyasal reaksiyonun standart entropi değişimi hesaplanabilir. Bir kimyasal reaksiyonun entropi değişimi "reaksiyon entropisi" olarak adlandırılmaktadır. Genel olarak,

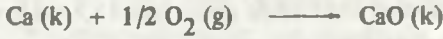


reaksiyonunun standart reaksiyon entropisi, reaksiyonuna giren ve çıkan maddelerin standart mutlak entropilerinden faydalanarak,

$$\Delta S_{298}^0 = (cS_C^0 + dS_D^0) - (aS_A^0 + bS_B^0)$$

bağıntısı ile hesaplamak mümkündür.

Problem (9-8): 25 °C de standart mutlak entropi Ca (k) için 9,95 cal/mol.derece O<sub>2</sub> (g) için 49,0 cal/mol. derece ve CaO (k) için 9,5 cal/mol.derece olarak verildiğine göre, aşağıdaki reaksiyonun reaksiyon entropisini hesaplayınız.



Çözüm :

$$S_{298}^0 = S_{\text{CaO}}^0 - (S_{\text{Ca}}^0 + 1/2 S_{\text{O}_2}^0)$$

$$S_{298}^0 = 9,5 - (9,95 + 49/2)$$

$$S_{298}^0 = -24,95 \text{ cal/mol. derece}$$

Bu durumda, entropi azalmaktadır. Çünkü, gaz haldeki oksijen daha düzenli bir yapı olan kristal sistemde (CaO) yer almaktadır.

## ELEKTROKİMYA

## 10.1. GİRİŞ

Kimyasal değişme ve elektrik enerjisi arasındaki ilişki teorik olduğu kadar pratik öneme sahiptir. Kimyasal reaksiyonlar pillerde gerçekleştirilerek elektrik enerjisi elde edilebildiği gibi, elektrik enerjisi elektroliz hücreleri aracılığı ile kimyasal enerjiye dönüştürülür. Ayrıca, indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının detaylı incelenmesi elektrokimya ile yapılır. Bu durumda elektrokimya, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, elektrik enerjisinin de kimyasal enerjiye dönüşümünü inceleyen bir bilim dalıdır.

## 10.2. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

Elektrik enerjisi madde içinde elektrik yükünün bir noktadan diğer bir noktaya elektrik akımı şeklinde iletilmesi ile taşınabilir. Elektrik akımının akması için madde içinde yük taşıyıcıları bulunmalıdır. Ayrıca, bu taşıyıcıları hareket ettiren bir güç olmalıdır. Yük taşıyıcıları, metallerde olduğu gibi elektronlar veya elektrolitik çözeltiler ve erimiş tuzlarda olduğu gibi iyonlar olabilirler. Metallerdeki iletkenliğe "metalik iletkenlik", elektrolit ve erimiş tuzlardaki iletkenliğe ise "elektrolitik iletkenlik" denir.

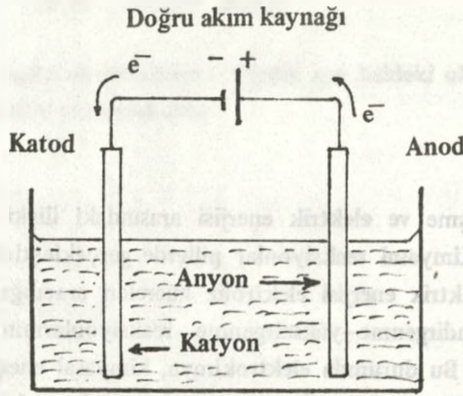
Düzgün bir iletkenin geçen akıma karşı iletkenin gösterdiği direnç, iletkenin boyu ile doğru ve kesiti ile ters orantılı olarak değişmektedir. Bu durumda, iletkenin boyu  $l$  ve kesiti ise  $S$  ile gösterilecek olursa, bu iletkenin elektrik direnci  $R$  ohm cinsinden,

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

bağıntısı ile verilmektedir. Burada, orantı kat sayısı olan  $\rho$  özgül direnç olup, 1 cm uzunluğunda ve  $1 \text{ cm}^2$  kesitindeki bir iletkenin direncidir. Direncin tersine "iletkenlik", özgül direncin tersine de "özgül iletkenlik", adı verilmektedir. İletkenlik birimi direnç birimi olan ohm'un tersi olduğu için mho ile gösterilmektedir.

### 10.3. ELEKTROLİZ

Bir tuz çözeltisine veya erimiş bir tuza batırılmış iki metal elektrod arasından bir akım kaynağı yardımıyla elektrik akımı geçirilecek olursa, elektrolitik iletkenlik yardımıyla devre tamamlanır. Elektrodların sıvıya batan kısımlarında bazı kimyasal olaylar meydana gelmektedir. Bu şekilde akım kaynağından sağlanan elektrik enerjisi kimyasal olayları meydana getirmek için kullanılmıştır. Meydana gelen bu değişmelerin tümüne "elektroliz" adı verilir. Basit bir elektroliz şeması aşağıda Şekil-37'de gösterilmiştir.



Elektroliz esnasında negatif elektrikle yüklü elektrod katod, pozitif yüklü olan ise anod olarak adlandırılır.

Elektroliz olayının başlayabilmesi için katod ile anod arasında belirli bir en az (minimum) gerilimden yüksek değerinde bir potansiyel farkı uygulanmaktadır. Potansiyel farkının bu minimum değerine ayrışma potansiyeli denilmektedir. Elektroliz esnasında pozitif yüklü iyonlar (katyonlar) negatif yüklü elektroda (katoda), negatif yüklü iyonlar (anyonlar) ise pozitif yüklü elektroda (anoda) geç ederler. Bu yüzden pozitif yüklü iyonlara katyon, negatif yüklü iyonlara da anyon adı verilmektedir.

Katoda ulaşan katyonlar elektron alarak indirgenirler, anyonlar ise elektronlarını anoda vererek yükseltgenirler. Bir elektroliz hücresinde akımın iletilmesini sağlayacak olan iyonlar fazla ve farklı sayıda olabilirler. Bu durumda, anod ya da katodda önce reaksiyona girecek olan anyon ve katyonların sırasını onların minimum ayrışma potansiyeli belirlemektedir. Tablo-16'da bazı katyonların indirgenme potansiyelleri ile anyonların yükseltgenme potansiyelleri verilmiştir.

Tablo-16

Yarı	Reaksiyonlar	Minimum Potansiyel (Volt)
<b>Katyonlar :</b>		
$K^+$	$+ e \longrightarrow K$	-2,93
$Mg^{+2}$	$+ 2e \longrightarrow Mg$	-2,63
$Al^{+3}$	$+ 3e \longrightarrow Al$	-1,66
$Zn^{+2}$	$+ 2e \longrightarrow Zn$	-0,76
$Cr^{+3}$	$+ 3e \longrightarrow Cr$	-0,74
$Fe^{+2}$	$+ 2e \longrightarrow Fe$	-0,44
$Ni^{+2}$	$+ 2e \longrightarrow Ni$	-0,25
$2H^+$	$+ 2e \longrightarrow H_2$	0,00
$Cu^{+2}$	$+ 2e \longrightarrow Cu$	+ 0,34
$Cu^+$	$+ e \longrightarrow Cu$	+ 0,52
$Ag^+$	$+ e \longrightarrow Ag$	+ 0,80
<b>Anyonlar :</b>		
$2F^-$	$\longrightarrow F_2 + 2e$	-2,87
$2Cl^-$	$\longrightarrow Cl_2 + 2e$	-1,36
$4OH^-$	$\longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$	-1,23
$2Br^-$	$\longrightarrow Br_2 + 2e$	-1,09
$2I^-$	$\longrightarrow I_2 + 2e$	-0,54

#### 10.4. FARADAY KANUNLARI

Elektroliz olaylarının nicel incelenmesi Michael Faraday (1832) tarafından yapılmış ve bu konuda iki kanun ortaya konmuştur. Birinci Faraday kanunu, "elektroliz sırasında elektrodalarda serbest halde toplanan ya da elektrodlardan çözeltiliye geçen madde miktarları devreden geçen elektrik miktarı ile doğru orantılıdır" şeklinde ifade edilmiştir. İkinci kanun ise "çeşitli elektrolitlerden aynı miktar elektrik akımının geçirilmesi ile elektrodalarda serbest halde toplanan, ya da elektrodlardan çözeltiliye geçen madde miktarları, bu maddelerin eşdeğer ağırlıkları ile ortantılıdır" şeklinde tanımlanmıştır.

Herhangi bir maddenin bir eşdeğer gramını elektrodalarda toplayan ya da elektrodlardan çözen elektrik miktarına bir "faraday" denir. Bir faradayın (F) değeri yaklaşık olarak 96500 kulon (coulomb) alınmaktadır.

Faradayın belirtmiş olduğu iki kanun göz önüne alınarak, aşağıdaki biçimde bir eşitlik elde edilebilir.

$$m = \frac{A}{n} \cdot \frac{Q}{96500}$$

Elektroliz sisteminde devreden geçen elektrik miktarı,

$$Q = I \cdot t$$

olduğundan, yukarıdaki ifadeyi şu şekilde yazmak mümkündür.

$$m = \frac{A}{n} \cdot \frac{I \cdot t}{96500}$$

Burada,

m : Elektrodalarda toplanan ya da çözünen maddenin miktarı (g),

A : Elektrodalarda toplanan ya da çözünen elementin atom ağırlığı,

n : Elektrodalarda alınan-verilen elektron sayısı,

I : Devreden geçen akım şiddeti (amper)

t : Elektroliz süresi (saniye),

olmaktadır.

Problem (10-1) :  $40 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip ince bir metal levha bakır sülfat ( $\text{CuSO}_4$ ) çözeltisine daldırılarak, 1 amper akım şiddeti altında 24 saat süre ile bakır kaplanmaktadır. Meydana gelen kaplamanın kalınlığını hesaplayınız. (Cu : 64, bakır yoğunluğu  $8,8 \text{ g/cm}^3$ ).

Çözüm :

$$m = \frac{A}{n} \cdot \frac{I \cdot t}{96500}$$

$$m = \frac{64}{2} \cdot \frac{(1) (24) (60) (60)}{96500}$$

$$m = 28,65 \text{ g}$$

$$m = V \cdot d$$

$$V = \frac{28,65}{8,8} = 3,26 \text{ cm}^3$$

Plakanın her iki yüzü de bakır ile kaplanacağından toplam yüzey alanı  $2 \cdot 40 = 80 \text{ cm}^2$  olacaktır.

$$\text{Hacim} = \text{yüzey} \cdot \text{kalınlık.}$$

olduğundan,

$$\text{Kalınlık} = \frac{3,26}{80} = 0,041 \text{ cm}$$

## 10.5. ELEKTROKİMYASAL PİLLER

Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren araçlara pil denir. L.Galvani (1780) ve A.Volta (1800) birbirlerinden bağımsız olarak ilk kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürecek bir hücreyi gerçekleştirmişlerdir. Bu sebeple, böyle araçlara Galvani veya Volta pili adı verilmektedir.

Bir pil genellikle iki metalik iletken ile bir veya birkaç elektrolitin temasa getirilmesiyle sağlanır. Metalik iletkenler aynı ya da farklı metalden olabilirler. Pil çalışırken belirli bir kimyasal reaksiyon meydana gelir. Bu reaksiyondaki enerjiye eşdeğer bir elektrik enerjisi ortaya çıkar. Pildeki reaksiyon elektrotlarda meydana gelen reaksiyonların toplamıdır. Elektrokimyasal bir pilin çalışabilmesi için,

- Elektron veren bir reaksiyon
- Elektron alan bir reaksiyon

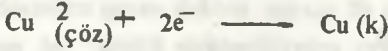
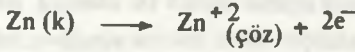
bulunmalıdır. Bunların her birine "yarım pil reaksiyonu" denir.

Bir çözeltide metalik çinko ve  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları arasında kendiliğinden yürüyen aşağıdaki reaksiyondaki elektron alış-verişi göz önüne alınarak bir pilin çalışması kolaylıkla açıklanabilir.



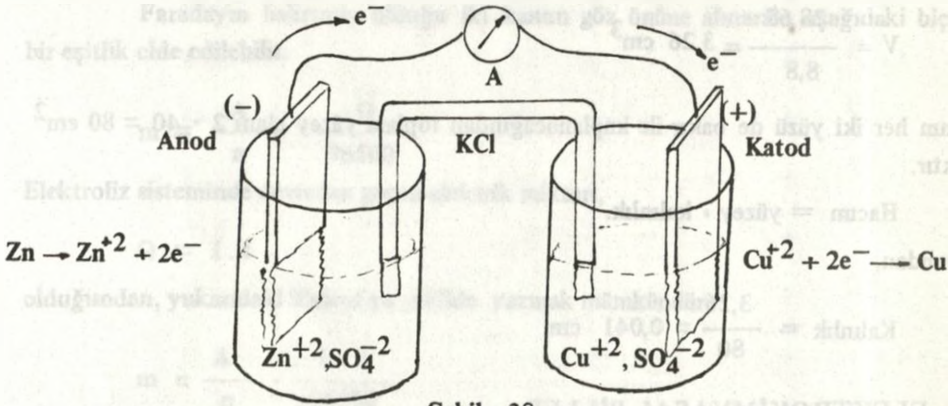


Bu reaksiyondaki elektron alış-verişini,



yarı reaksiyonları ile göstermek mümkündür.

Bu reaksiyondan elektrik enerjisi üretecek şekilde Daniell tarafından düzenlenen pil Şekil-38'de gösterilmiştir.



Şekil- 38

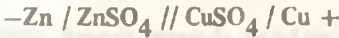
Sistemin solundaki hücrede  $\text{ZnSO}_4$  çözeltisi içine Çinko (Zn) metal elektrod, sağdaki hücrede ise,  $\text{CuSO}_4$  çözeltisi içine bakır (Cu) metal elektrod daldırılmış durumdadır. Şekilde görüldüğü gibi iki hücre arasına yerleştirilen bir tuz köprüsü (doymuş KCl çözeltisi) yerleştirilerek, aradaki elektrolitik iletkenlik sağlanırken, iki çözeltinin birbirine karışmasına engel olmuştur.

Sistem çalıştıkça, çinko metali çinko iyonlarına ( $\text{Zn}^{+2}$ ) yükseltgenerek çözeltiye geçen elektronlarını eksi kutup adını alan bu elektroda bırakmakta olup, elektrod gitgide küçülmektedir. Çinkonun yükseltgenmesiyle bıraktığı elektronlar dış devre ile bakır elektroda akarak burada  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarını metalik bakıra indirger ve elektrodun bakır tabakasıyla kaplanmasına yol açar. Sonuç olarak, giderek büyüyen bakır elektrod artı kutup adını alır.

Yükseltgenme-indirgenme olaylarının yer aldığı bu tür sistemlerde, katotta daima bir indirgenme (redüksiyon, elektron alma), anod ise daima bir yükseltgenme (oksidasyon, elektron verme) meydana gelmektedir. Anod ve katodun ( + ) ve ( - ) işaretleriyle ilgisi yoktur. Çünkü elektrolizde anod ( + ) kutup, katod ( - ) kutup olurken, elektrokimyasal pillerde anod ( - ) kutup ve katod ( + ) kutup olmaktadır.

## 10.6. PİL POTANSİYELLERİ VE NERNST DENKLEMİ

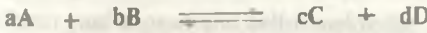
Genel olarak, Daniell pili şematik olarak şöyle gösterilmektedir.



Bu şemada, Zn / ZnSO<sub>4</sub> çinko-çinko sülfat yarım pilini, // işareti iki yarım pili birleştiren tuz köprüsünü ve Cu/CuSO<sub>4</sub> de bakır-bakır sülfat yarım pilini göstermektedir.

Bir pildeki elektrik akımı, volt (V) birimi ile ifade edilen elektromotor kuvvetinden (E) ileri gelmektedir. Farklı pillerin karşılaştırılmasını sağlamak için herbirinin voltajı (E) belirlenen standart şartlarda ölçülmelidir. Bu "standart şartlar", 25 °C de çözünen bütün maddeler için 1 M derişimi, bütün gazlar için 1 atm basınç ve bütün katılar için onların 25 °C de en kararlı halleridir. Bu şartlarda ölçülen voltaja "standart pil potansiyeli" denir ve E<sup>o</sup> ile gösterilmektedir.

Standart derişim şartları dışında hazırlanmış bir pilin voltajının derişime bağılı olarak değışimi, deneysel olarak aşağıdaki biçimde belirlenmiştir.



gibi genel bir reaksiyona sahip pilin voltajı (elektromotor kuvveti, EMK) aşağıda yer alan "Nernst denklemi" ile verilmiştir.

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ya da,

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

şeklinde düzenlenebilir. Burada,

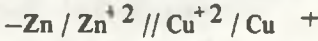
E : Pil potansiyeli

E° Standart pil potansiyeli

n : Alınan veya verilen elektron sayısı

olmaktadır.

Problem (10-2) : 25 °C de aşağıda verilen pilde Zn<sup>+2</sup> değişimi 0,06 M ve Cu<sup>+2</sup> derişimi ise, 0,02 M olarak verilmiştir. Bu durumda pilin elektromotor kuvvetini hesaplayınız (E° = 1,2 volt).



**Çözüm :** Pildeki reaksiyon şu şekildedir.



$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

$$E = 1,1 - \frac{0,06}{2} \log \frac{(0,06)}{(0,02)}$$

$$E = 1,1 - (0,03) (0,472)$$

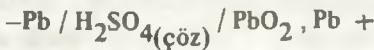
$$E = 1,1 - 0,014 = 1,086 \text{ Volt}$$

## 10.7. AKÜMÜLATÖRLER

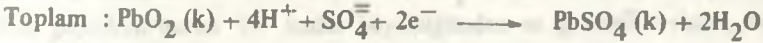
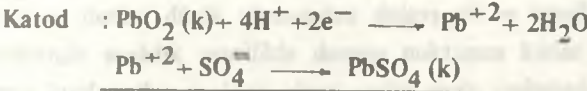
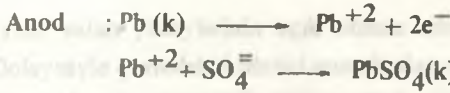
Elektrik kaynağı olarak kullanılan sınai pilleri bazılarında elektrik enerjisini sağlayan maddeler tükendiği zaman, bir dış elektrik kaynağından akım verilmek suretiyle bunlar tekrar eski hallerine getirilebilirler. Bu tür reversibil pillere "akümülatör" denilmektedir. Bu tür sınai pillere kurşunlu akümülatörler, nikel-kadmiyum pilleri birer örnek olarak verilebilir.

### 10.7.1. Kurşunlu Akümülatörler

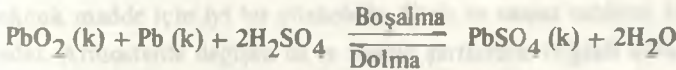
Bugün en fazla kullanılan akümülatörler olup, kurşun anod ve kurşun dioksit (PbO<sub>2</sub>) katoddan meydana gelmiştir. Elektrolit olarak 25 °C de derişimi 27,3 Baume olan sülfürik asid çözeltisi kullanılmaktadır. Dolmuş bir kurşunlu akümülatörün şemasını şu şekilde göstermek mümkündür.



Böyle bir akümülatörün boşalması (deşarj) sırasında anod ve katoddaki reaksiyonlar şu şekilde yazılabilir.



Akümülatörün deşarjı sırasında anod ve katodda meydana gelen reaksiyonları topluca verecek olursak,

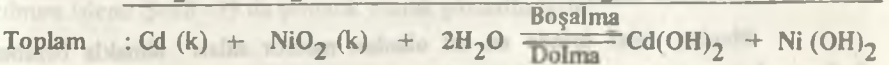
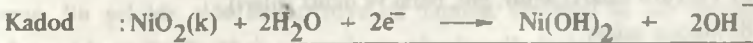


reaksiyonu elde edilir. Kurşunlu bir akümülatörün boşalması durumunda, bu reaksiyon soldan sağa doğru yürürken, dolması durumunda da sağdan sola doğru yürümektedir.

Kurşunlu bir akümülatörün voltajı yukarıdaki denge reaksiyonuna bağlıdır. 25 °C de sülfirik asid derişimi %5 den %40 a çıktığında voltaj 1,88 den 2,15 volta yükselir. Deşarj (boşalma) esnasında voltaj 1,80–1,85 volta düştüğünde deşarj durur. Daha aşağı voltaja inildiğinde akümülatör süfate olur. Diğer taraftan, bir akümülatörün voltajı onun büyüklüğüne bağlı değildir. Akümülatörün büyük olması onun amper-saat olarak verebildiği elektrik miktarı yani kapasitesini belirlemektedir.

### 10.7.2 Nikel–Kadmiyum Pilleri

Nikel–kadmiyum pilleri kurşunlu akümülatörlere göre daha uzun ömürlüdürler. Yapıları gereği üretimleri pahalı olmaktadır. Kullanım sırasında anod ve katoddaki reaksiyonlar sırasıyla şu şekilde yazılabilir.



Bu tür pillerin herbir hücresinin potansiyeli yaklaşık olarak 1,4 voltur. Nikel–kadmiyum pilleri de deşarjı takiben tekrar doldurulabilmektedirler.

## BÖLÜM 11

### SU KİMYASI

#### 11.1. GİRİŞ

Kimyasal manada saf bir suya tabiiatta rastlanamaz. Çünkü suların içinde daima çözünmüş olarak veya süspansiyon halinde yabancı maddeler bulunur. Bunlar, anorganik veya organik yapıda katı, sıvı veya gaz halinde maddeler olabilmektedir. Sular içindeki maddelerin cinsine ve miktarına bağlı olarak doğrudan içme ve kullanma maksadıyla şehirlere verilecek olursa, buldukları tesislere, kullanıldıkları yerlere ve içilmeleri halinde insan sağlığına zarar da verebilirler.

Sular orjinlerine göre dört sınıfa ayrılabilirler.

- a) Meteor suları (yağmur ve kar suları)
- b) Yeraltı ve kaynak suları
- c) Yeryüzü suları (nehir, göl, baraj ve deniz suları)
- d) Maden suları

Mevcut sular içinde en saf olanları meteor suları olmakla beraber, havada bulunan bütün gazları ihtiva ettiği gibi, bazı anorganik ve organik maddeler de bulunabilir.

Yeraltı suları bulunduğu ve geçtiği toprak tabakalarını kısmen çözmesi sonucunda, tabakaların cinsine bağlı olarak bazı çözünmüş maddeler içerir.

Yeryüzü suları yüzeylerinin açık olması sebebiyle yabancı maddeleri almaya yatkındırlar. Dolayısıyla çevredeki kirlenici unsurlardan etkilenebilmektedirler.

Maden sularında ise, tabii sulara oranla çözünmüş madde miktarı belirli bir sının aşmış olduğu gibi, bunlar değişik sıcaklıklarda da olabilmektedir.

Suyun ısı iletimi düşük olmasından dolayı göl ve barajlarda bulunan yeryüzü sularının derinlerinde sıcaklık genellikle donma noktasına kadar düşmez. Dolayısıyla, yeryüzü sularının kıyılarından uzak ve yüzey yerine derin yerlerinden su almaya çalışılır. Sular buz haline geçerken hacim %9 kadar büyüdüğünden su getirme tesisleri, bilhassa boru hatları dona karşı korunmalıdır.

Kimyasal bakımdan saf su  $H_2O$  formülüyle gösterilir. 1 atmosfer basınçta  $0^{\circ}C$  de donar ve  $100^{\circ}C$  de kaynar. Suyun yoğunluğu  $+4^{\circ}C$  de  $1g/cm^3$  olarak kabul edilmiştir. Su pekçok madde için iyi bir çözücüdür. Canlı ve cansız tabiatın büyük bir kısmını su teşkil eder. Atmosferde değişen ısı ve basınç şartlarına, coğrafi duruma ve mevsimlere bağlı olarak değişik oranlarda su buharı bulunmaktadır. Su ayrıca, taş, toprak ve mineral gibi bir çok maddelerin yapısında da bulunmaktadır.

Örnek :

Alcı taşı :  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

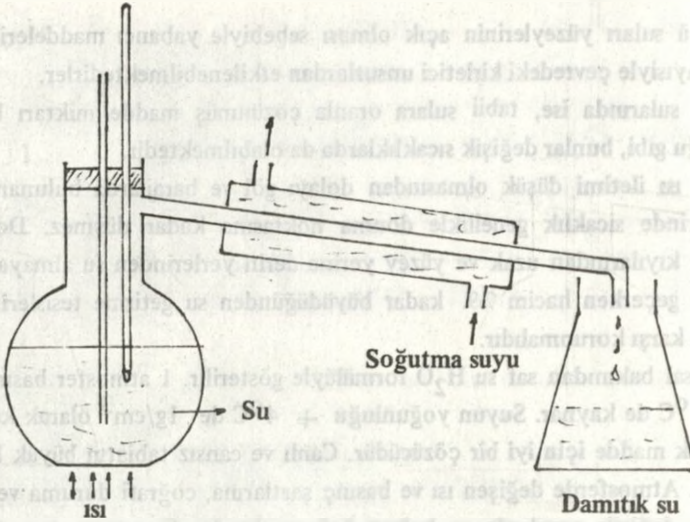
Kil :  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

Limonit :  $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$

Bu maddelerin değişen oranlarda kristal suyu ihtive ettikleri yapı formüllerinden anlaşıl-  
maktadır.

## 11.2 DAMITIK SU

Tabiatta karşılaşılan su çeşitlerinin hiçbiri tam olarak  $H_2O$  formülü ile gösterilen saf su özelliğine sahip değildir. Pratik olarak saf sayılabilecek damıtık su bilinen suların damıtılmasıyla elde edilebilir. Suyun kaynatılarak buharlaştırılması sonucu elde edilen buharların soğutulularak tekrar yoğunlaştırılması işlemine suyun damıtılması (destilasyonu) denir. Bu şekilde elde edilen suya da damıtık (destile) su adı verilmektedir. Suyun damıtılması işlemi Şekil-39 da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil-39

Damıtma işlemi sonunda ele geçen su istenildiği takdirde bir kere daha damıtılabilir. Böylece elde edilen suya çift damıtık su ya da, bidestile su adı verilmektedir.

İlaç sanayiinde, akümülatör çözeltilerinin hazırlanmasında ve kimya laboratuvarlarındaki analiz işlemlerinde damıtık su kullanılmaktadır.

### 11.3. SULARDA SERTLİK

Sularda çözülmüş olarak bulunan alkali metal tuzları hariç diğer bütün metal tuzları sertlik özelliğine sahip olurlar. Tabii sularda çözülmüş olarak bulunan kalsiyum ve magnezyum tuzları diğer tuzlara göre çok daha fazla bulduklarından bunlar su sertliğini meydana getiren bileşikler olarak bilinirler.

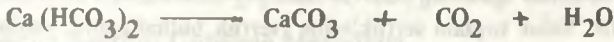
Sertlik sabunun köpürmesini önleyen ve kazan taşlarının oluşmasına yol açan bir özelliktir. Sert suların tadları ağırdır ve sabunun köpürmesini önlemesinin sebebi sabunların bileşiminde bulunan yağ asitleri ile suda çözünmeyen Ca ve Mg bileşiklerinin oluşmasıdır. Bu sular, sabunun köpürmesini önlediklerinden fazla sabun harcamasına sebep olurlar.

Sularda bulunan sertlik ikiye ayrılmaktadır.

- a) Geçici sertlik
- b) Kalıcı sertlik

Sularda çözülmüş olarak bulunan  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  ve  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  tuzlarından meydana gelen ve kaynatılma ile giderilebilen sertliğe "geçici sertlik" ya da "bikarbonat sertliği" adı verilmektedir. Bu sertliğe sahip sular kaynatıldığı takdirde meydana gelen

reaksiyonlar şu şekilde olmaktadır.



Bu reaksiyonlardan da görülebileceği gibi  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  iyonları çökerek ortamdaki uzaklaşmaktadır. Geçici sertliğe sahip suların kanallarda ve boru içlerinde (buhar üretme tesislerinde) devamlı ısıtılmaları sonunda, sürekli olarak çöken karbonatlar kapların cidarında birikir. Böylece kalınlaşan cidarlar ısı iletimini güçlendirdiğinden yakıt sarfiyatı artar. Bazen de ani kazan patlamalarına yol açarak mal ve can kayıpları ortaya çıkabilir.

Kaynatılarak geçici sertliği giderilmiş suların daha sonra süzülerek  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{MgCO}_3$  tan ayrılması gerekir.

Sulardaki ısıtılmakla giderilemeyen kalsiyum, magnezyum ve diğer metallerin klorür ve sülfat tuzlarından ileri gelen sertliğe "kalıcı sertlik" denir.

Sulardaki kalıcı ve geçici sertliklerin toplamına "sertlik bütünü" adı verilmektedir.

Hangi suyun sertliğinin ne olduğunu, suların sertliklerinin birbiri ile mukayeselerini ve sulardaki sertliklerin giderilme hesaplarını belirtebilmek için sertlik derecesi kavramı gerekli olmaktadır. Bu amaçla çeşitli sertlik dereceleri ileri sürülmüş ve kullanılmaktadır. Örneğin, Fransız, Alman ve İngiliz sertlik dereceleri bunlar arasında yer alır. Burada sadece Fransız ve Alman sertlik dereceleri incelenecektir.

Bir litre suda çözülmüş olarak bulunan sertlik verici maddelerin 10 mg  $\text{CaCO}_3$ 'a karşı gelen miktarına "bir Fransız, sertlik derecesi" denir ve pratik olarak,

1 Fransız SD : ..... 10 mg  $\text{CaCO}_3$ /1000 ml su

1 Fransız SD : ..... 4 mg  $\text{Ca}^{+2}$ /1000 ml su

1 Fransız SD : ..... 2,4 mg  $\text{Mg}^{+2}$ /1000 ml su

şeklinde ifade edilmektedir.

Bir litre suda çözülmüş olarak bulunan sertlik verici maddelerin 10 mg  $\text{CaO}$ 'e karşı gelen miktarına ise "bir Alman sertlik derecesi" adı verilmektedir. Pratik olarak şu şekilde ifade edilebilir.

1 Alman SD : ..... 10 mg  $\text{CaO}$ /1000 ml su

1 Alman SD : ..... 7,14 mg  $\text{Ca}^{+2}$ /1000 ml su

1 Alman SD : ..... 4,28 mg  $\text{Mg}^{+2}$ /1000 ml su

Suların kullanılma yerlerine göre önce sertlik bakımından kontrolü gerekir. İçme sularının sertlik derecelerinin belli bir değerin altında olması gerekir. Sertliği 30 Fr



SD nin üzerinde olan çok acı sular sağlık bakımından zararsız olmakla beraber lezzet bakımından hoş değildirler. Sıcak sulu tesisatta suyun sertlik derecesinin 21 Fr. SD den yüksek olması sakıncalı olmaktadır. Sular toplam sertliklerine (sertlik bütünü) göre, yaklaşık olarak aşağıda Tablo- 17 de görüldüğü gibi sınıflandırılabilirler.

Tablo - 17

Fransız Sertlik Derecesi	Suyun Özelliği
0 - 7	Çok Tatlı
7 - 15	Tatlı
15 - 22	Orta Tatlı
22 - 33	Oldukça Acı
33 - 54	Çok Acı

Problem (11-1) : 12 Litre suda yapılan analiz sonucunda 0,5 g Ca (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,2 g MgCl<sub>2</sub> ve 0,35 g MgSO<sub>4</sub> bulunmuştur. Bu suyun sertliğini (sertlik bütünü) Fransız sertlik derecesi cinsinden hesaplayınız.

Çözüm :

$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 162 \text{ g/mol}, \text{MgCl}_2 = 95 \text{ g/mol}, \text{MgSO}_4 = 120 \text{ g/mol}$$

$$500 \text{ mg Ca}(\text{HCO}_3)_2 \text{ deki } \text{Ca}^{+2} : (40/162) 500 = 123,4 \text{ mg}$$

$$200 \text{ mg MgCl}_2 \text{ deki } \text{Mg}^{+2} : (24/95) 200 = 50,5 \text{ mg}$$

$$350 \text{ mg MgSO}_4 \text{ deki } \text{Mg}^{+2} : (24/120) 350 = 70,0 \text{ mg}$$

Ca<sup>+2</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonlarının bir litre sudaki miktarları ve sebep oldukları sertlik şu şekildedir.

$$\text{Ca}^{+2} \text{ miktarı} : 123,4/12 = 10,3 \text{ mg/l}$$

$$\text{Suya verdiği sertlik} : 10,3 / 4 = 2,6 \text{ Fr. SD}$$

$$\text{Mg}^{+2} \text{ miktarı} : (50,5 + 70,0)/12 = 10,0 \text{ mg/l}$$

$$\text{Suya verdiği sertlik} : 10,0/2,4 = 4,2 \text{ Fr. SD}$$

$$\text{Sertlik bütünü} : 2,6 + 4,2 = 6,8 \text{ Fr. SD}$$

#### 11.4. SERTLİK GİDERME METODLARI

Suların kimyasal maddeler ile sertliğinin giderilmesi (yumuşatılması), suya sertlik veren çözünmüş bileşiklerin çözünmeyen bileşikler haline getirilerek, mekanik bir yolla ayrılması işlemleridir. Bu işlemler birkaç kademede uygulanır. Önce gerekli kimyasal madde

miktarı hesaplanarak suya katılır ve gerekli karıştırma sağlanır. Oluşan çökeltilerin ayrılması için durulma havuzundan geçirilir. Ayrıca, gerektiği takdirde filtrasyon uygulanabilir.

#### 11.4.1. Geçici Sertliği Giderme Metodları

a) Suların kaynatılması ile gerçekleştirilen termik metod.

b) Alüminyum sülfat,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ , ve şap,  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$  metodu.

c) Sud kostik, NaOH, ve kireç,  $Ca(OH)_2$ , metodu.

#### 11.4.2. Kalıcı Sertliği Giderme Metodları

Soda,  $Na_2CO_3$ , metodu.

#### 11.4.3. Toplam Sertliği Giderme Metodları

a) Kireç-soda veya sud kostik-soda metodu.

b) Trisodyum fosfat,  $Na_3PO_4$  veya  $Na_3PO_4 \cdot 5H_2O$ , metodu.

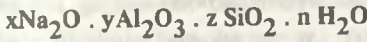
c) Baryum hidroksit,  $Ba(OH)_2$ , veya barit,  $BaCO_3$ , metodu.

d) Zeolit metodu.

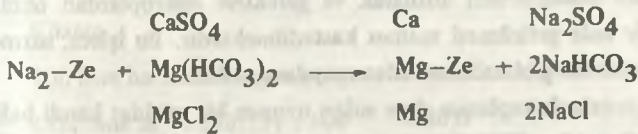
Prezips olarak işlem sert suyun zeolit tabakasından geçirilmesinden ibarettir.

Zeolit deyimi yapısında  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  ile Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr metalleri içeren bütün suni ve tabii silikat hidratları için kullanılır.

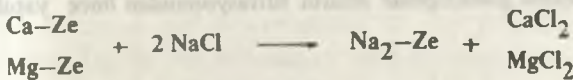
Genel olarak zeolitler,



formülü ile gösterilirler. Buradaki aktif katyon sertlik verici  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  ile yer değiştirebilen  $Na^+$  katyonudur. Sert su zeolit tabakasından geçerken şu reaksiyonlar meydana gelir.



Belirli bir süre sonra zeolit artık suyu yumuşatamaz duruma gelir. Bu durumda zeolit bayıldı denir. Çünkü zeolitte artık  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  ile yer değiştirebilecek  $Na^+$  iyonu kalmamıştır. Bu durumdaki zeolit doymuş NaCl çözeltisi ile muamele edilerek rejenere edilmiş olur. Rejenere reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



### e) Reçine metodu

Reçine esaslı iyon değiştiriciler, zeolitlerde olduğu gibi iyon yerdeğiştirme suretiyle suları yumuşatırlar. Reçinelerin zeolitlerden üstünlüğü sadece bazı katyonları bağlamakla kalmamalarıdır. Reçineler değişik şekillerde hazırlanarak, pek çok anyon veya katyon değiştirilmesi sağlanabilir.

Reçineler karışık yapıda organik maddeler olup, katyon değiştirici reçineler ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , v.b. katyonları tutanlar) ve anyon değiştirici reçineler ( $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cl}^-$  v.b. anyonları tutanlar) olmak üzere iki kısma ayrılırlar.

Birbiri arkasından katyon ve anyon değiştiricilerden geçirilmiş olan bir su damıtık su özelliğine yaklaşık değerde olmuş olur.

Reçineler ile katyon giderme olayına örnek olarak şu reaksiyon verilebilir.



Bütün katyon değiştirici reçineler sudan aldıkları  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  iyonları yerine  $\text{H}^+$  iyonu verirler. Bu reçinelerin rejenerasyonları asitler ile yapılmakta olup, rejenerasyon reaksiyonunu şu şekilde göstermek mümkündür.



Anyon değiştirme işlemi ve buna ait rejenerasyon aşağıdaki reaksiyonlar ile gösterilebilir.



## 11.5. SULARIN ARITILMASI

Arıtma (tasfiye) kelimesi saflaştırma manasına gelmektedir. Fakat burada, suların istenmeyen yabancı maddelerden arıtılarak ve gerekirse mikroplardan temizlenerek kullanılabilir ve içilebilir hale getirilmesi manası kastedilmektedir. Bu işlem, süzme, şaplama ve mikroplardan temizleme gibi kademelerden meydana gelir.

Göllerde ve havuzlarda toplanan dere suları uzunca bir müddet kendi haline bırakılarak çökebilen kısımların kendiliğinden çökmesi temin edilir. Su bundan sonra kum, çakıl ve kömürden yapılmış filtrelerden süzülür.

Suda kendiliğinden çökemeyen çok ince bazı kil, çamur gibi maddeleri çöktürebilmek için sulara şap veya alüminyum sülfat ilave edilir. Burada oluşan alüminyum hidroksit ince bir jel halinde çöker ve bu arada sudaki çok ince parçacıkları da beraberinde dibe çökeltir. Ancak bu işlem gerektiğinde suların filtrasyonundan önce yapılmalıdır.

Mikroplardan arındırma işlemi ise, ozon (O<sub>3</sub>) gazı veya ultraviyole ışınları ile en mükemmel bir şekilde yapılabilirse de en yaygın olan kireç kaymağı kullanılarak gerçekleştirilen klorlamadır.

### 11.6. NEM

Burada kastedilen havanın nemi olmaktadır. Hava değişen şartlara bağlı olarak daima bir miktar nem içerir. Havadaki su buharı miktarını, azalmasını veya çoğalmasını ifade edebilmek için muhtelif tarifler yapılmıştır. Bunlar arasında mutlak ve bağıl nem sayılabilir.

Belirli sıcaklıktaki bir metreküp havada bulunan su buharı miktarına "mutlak nem" denilir. Bu, g H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> hava şeklinde ifade edilebilir. Belli bir sıcaklıkta bir metreküp havada bulunan su buharı miktarının, aynı şartlardaki havanın bulundurabileceği maksimum su buharı miktarına oranına "bağıl nem" adı verilmektedir. Örneğin, 20 °C de 1 m<sup>3</sup> havada en fazla 17,32 g su buharı bulunabileceği (1 atm basınçta) belirlenmiş olsun. Bu şartlarda yapılan ölçmeler sonunda, 1 m<sup>3</sup> havada 8,61 g su buharı olduğu bulunacak olursa, havanın bağıl nemi,

$$(8,61 / 17,32) \cdot 10^2 = \%50$$

olmaktadır.

Problem (11-2): Aşağıda verilen gaz karışımı içinde kurutucu madde bulunan bir sistemden geçirilerek, tamamen kurutulmaktadır. Bu durumda hiç nem içermeyen gazın yüzde bileşimini hesaplayınız.

CO<sub>2</sub> : %30

N<sub>2</sub> : %20

O<sub>2</sub> : %25

H<sub>2</sub>O : %25

Çözüm :

100 litre hacimde bir gaz karışımı temel olarak alınacak olursa,

CO<sub>2</sub> miktar : (30/75) . 100      %40,0

O<sub>2</sub> miktar : (25/75) . 100      %33,3

N<sub>2</sub> miktar : (20/75) . 100      %26,7

şeklinde bulunur.

## YAKITLAR

### 12.1. GİRİŞ

Oksijen ile reaksiyona girdiğinde gereken ısıyı verebilen ve özellikle hava oksijeni ile reaksiyonu kolayca mümkün olan malzemelere "yakıt" adı verilmektedir. Genel olarak yanma deyimi herhangi bir maddenin oksijen ile birleşmesi anlamında kullanılabilirse de özellikle yakıtların reaksiyonu için geçerlidir.

Bir yakıtın tamamen yanarak bünyesindeki karbonun tamamı karbondioksit dönüşürse meydana gelen yanmaya "tam yanma" denirken, yakıtın yandıktan sonra geride bıraktığı artıktaki bir miktar karbon kalmış ise, "tam olmayan yanma" adı verilmektedir. Gerekli şartlar sağlanmadığında, örneğin oksijen yeterli değilse, oluşan karbondioksit yanında bir miktar da karbonmonoksit meydana gelmesine "yetersiz yanma" denir.

Her yakıtın fiziksel yapısına ve atmosfer basıncına bağlı olarak değişen bir "tutuşma sıcaklığı" söz konusudur. Katı yakıtın bileşiminde bulunup yanma sonunda geriye kalan artık maddeler toplamına "kül" adı verilir.

Katı, sıvı ve gaz yakıtların esasını karbon ve hidrojen elementleri oluşturmaktadır. Karbon çoğu katı yakıtlarda elementel halde bulunurken, sıvı ve gaz yakıtlarda bileşik halinde bulunur. Hidrojen ise bazı gaz yakıtlarda element halinde, fakat pek çok yakıtta bileşik halinde bulunmaktadır.

## 12.2. YAKITLARIN SINIFLANDIRILMASI

Yakıtlar genellikle fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Ayrıca, üretildikleri kaynaklara göre de sınıflandırılmaları mümkündür. En yaygın sınıflandırma, katı, sıvı ve gaz yakıtlar şeklinde yapılmaktadır.

### 12.2.1. Katı Yakıtlar

Katı yakıtlar, esasında, kendi aralarında tabii yakıtlar ve suni yakıtlar olmak üzere de sınıflandırılabilirler. Tabii katı yakıtların başında odun ve maden kömürü gelmektedir. Kömürlerin en yaşlı ve karbon oranı en yüksek olanına antrasit kömür adı verilir. Bu kömürün uçucu kısmı az ve yanma ısısı yüksektir.

Parlak siyah renkte oldukça sert ve gevrek yapıda bulunan bitümlü kömürlerde fazlaca uçucu madde bulunmaktadır. Bu yüzden kok üretimine en elverişli kömürdür. Kömürleşme oranının bitmemiş olduğu kömürlere linyit kömürü denilmektedir. Bunların esmerden koyu siyaha kadar değişen çeşitli türleri vardır. Ocaktan çıkarıldığında %30-40 oranında nem ihtiva etmektedirler. Uçucu madde oranı yüksek olup, karbon oranı %60-70 dolayındadır. Dünya katı yakıt üretiminin yaklaşık yarısını oluşturmaktadır.

Kömürleşmenin yeni başlamış olduğu ve daha çok bataklıklarda meydana gelen, bitkisel bir yapı arzeden kömürlere turba adı verilir.

Suni katı yakıtlar arasında en önemlileri, pulverize kömür, biriket kömürü, kok ve odun kömürü olmaktadır. Maden kömürünün gayet ince öğütülmesi ile (pudra gibi) elde edilen kömüre pulverize kömür adı verilmektedir. Biriket kömürü ise, toz halindeki bir kömür uygun bir bağlayıcı ile karıştırılarak preslenip elde edilmektedir. Bağlayıcı olarak katran, naftalin reçineler ve asfalt kullanılmaktadır. Bitümlü kömürün havasız ortamda ve belli bir sıcaklık derecesinde damıtılması sonucu elde edilen kok, gözenekli yapıda ve gümüş renginde bir kömürdür. Odunun damıtılmasıyla elde edilen odun kömürü, yapısında çok az kül ihtiva eden, fakat hiç kükürt bulundurmayan bir kömürdür.

### 12.2.2. Sıvı Yakıtlar

Sıvı yakıtların esasını hem petrol oluşturmaktadır. Ayrıca, ham petrol doğrudan yakıt olarak da kullanılabilir. Ancak yapısında bulunan bazı bileşikler kimya sanayinin önemli birer temel hammaddesini oluşturmaktadır. Bu sebeple, bunların ayrımsal damıtma (fraksiyonlu destilasyon) ile ayrılarak teker teker değerlendirilmesi hem endüstri hem de ekonomi açısından önemlidir. Bu yüzden sıvı yakıt denilince ham petrol yerine, ondan elde edilen, benzin, mazot, gaz yağı ve fuel-oil akla gelmektedir.

Sıvı yakıtlar genellikle, basınçlı hava ile fırının yanma bölgesine püskürtülerek yakılır. Sıvı yakıtların analizleri genellikle, %C, %H, %O, %N ve %S şeklinde verilmektedir. Ham petrolün başlıca fraksiyonlarının atmosfer basıncında kaynama noktaları aşağıda verilmiştir.

Benzin	(gasoline)	: 40–175 °C
Gaz yağı	(kerosene)	: 175–275 °C
Mazot	(gaz oil)	: 225–350 °C
Yakıt yağı	(fuel-oil)	: 325 – °C

### 12.2.3. Gaz Yakıtlar

Gaz yakıtlar ya tabii olarak bulunmaktadır ya da bizzat yakıt olarak üretilmektedirler. Ayrıca, herhangi bir proseste yan ürün olarak ele geçen ve yakıt değeri olan gazlar da vardır. Endüstride daha çok gaz yakıtların tercih edilmesinin sebepleri, taşınma kolaylıkları, yanmalarının kolay ayarlanabilmesi ve böylece yüksek randıman elde edilebilmesidir. Ayrıca, bileşimlerinde kül yoktur.

Endüstride kullanılan bazı gaz yakıtlar ve bunların ısı değerleri aşağıda Tablo-40 da verilmiştir.

Tablo-40

Gaz Yakıtlar	Net Isı Değeri (kcal/m <sup>3</sup> )
Jeneratör gazı	1148
Su gazı	2625
Havagazı	4877
Kuvvet gazı	5367
Tabii gaz	10190
Rafineri gazı	13065

Suni gaz yakıtlardan bazıları, yüksek fırın gazı, kok fırını gazı, su gazı, jenetatör gazı, linyit gazı, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ve hava gazıdır.

### 12.3. YAKIT SEÇİMİ

Kullanılacak yakıtların seçimi sırasında aşağıdaki faktörler göz önünde bulundurulur.

#### a) Kullanılacak İşe Uygunluğu :

Herşeyden önce yapılacak işe göre bir yakıt seçmek gerekir. Örneğin, yüksek fırında mukavemeti yüksek bileşim bakımından mümkün mertebe saf bir kok gerekirken, reverber fırınlarında uzun alevli yakıtlar kullanılır. Bu amaçla, gaz yakıt, fuel-oil veya pulverize kömür kolaylıkla kullanılabilir.

#### b) Ekonomi :

Yapılacak işlem için birden fazla yakıt söz konusu olduğu takdirde, ucuz olanı seçmek ekonomiklik yönünden önemlidir. Bu arada birim fiatlar ile söz konusu yakıtların ısı değerleri göz önüne alınır.

## c) Temini ve Dış Kaynaklardan Bağımsızlık :

Bir tesisin kurulmasından önce düşünülmesi gereken önemli bir faktördür. Dolayısıyla, yakıt temin kaynağına göre ya fabrika yakıta yakın bir yere kurulur ya da yakıt fabrikaya taşınır. Bu arada göz önünde bulundurulması gereken önemli bir husus da yakıtın dahildeki kaynaklardan sağlanabilmesidir.

## d) Yakıtın Temizliği :

Elde edilecek ürüne istenmeyen maddelerin girmesi için, yakıt mümkün olduğu kadar saf olmalı ve katı halde ise kül miktarı az olmalıdır.

## e) Isıl Değer :

Bir yerde yakıt ihtiyacı demek, onun ısı değerinden faydalanma anlamındadır. Dolayısıyla, seçilen yakıtın belli bir miktarı mümkün olduğu kadar fazla ısı vermelidir. Yani yakıtın ısıl değerinin yüksek olması istenir.

Diğer bazı önemli faktörler ise, aşağıdaki gibi sıralanabilir.

## f) Alev Sıcaklığı

## g) Taşıma Kolaylığı

## h) Depolama Kolaylığı

## i) Emniyet

## j) Çevre Kirlenmesi

## k) Yakıt Cihaza Uygunluk

## 12.4. YAKIT ALEVI

Katı, sıvı ya da gaz yakıtların içinde uçucu madde çok ise, yakıldıkları zaman alev verirler. Uçucu madde bulunmayan kok ve antrasit yandığı zaman alev vermezler.  $H_2$  ve CO gazları renksiz sayılabilecek soluk mavi bir alev ile yanmaktadır. Yapısında hidrokarbonlar bulunan çoğu yakıtlar parlak sarı renkte bir alev ile yanarlar. Bu esnada, parçalanan hidrokarbonların verdiği karbon zerreciklerinin yanarken ışık vermeleri aleve sebep olmaktadır.

Alev aşırı miktarda oksijen içerdiği zaman oksidleyici bir özelliğe sahip olduğu için yükseltgen alev (oksidan alev) adını alır. Tersı durumunda ise indirgen alev (redüktif alev) adını almaktadır.



## KAYNAKLAR

- 1) Alpar, S. R., Hakdiyen, İ., Sınai Kimya Analiz Metodları, Cilt 1, İ.Ü. yayını, İstanbul, 1971.
- 2) Aras, N. K., Tunalı, N. K., Kimya Temel Kavramlar, Gim, Ankara, 1970.
- 3) Ayça, E., Analitik Kimya, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul, 1970.
- 4) Bekman, A. R., Anorganik Kimyanın Teorik Esasları, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 1959.
- 5) Berkem, A. R., Baykut, S., Fizikokimya, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul, 1975.
- 6) Breusch, F. L., Ulusoy, E., Genel ve Anorganik Kimya, Şirketi Mürettebiye Basımevi, İstanbul, 1970.
- 7) Doğan, L., Hidrojeolojide Su Kimyası, DSİ Matbaası, Ankara, 1981.
- 8) Erdem, B., Baykut, F., Analitik Kimya, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 1970.
- 9) Erdik, E., Sarıkaya, Y., Temel Üniversite Kimyası, Cilt 1, 1984, Cilt 2, 1985, Hacettepe-TAŞ Kitapçılık Ltd. Şti., Ankara.
- 10) Gülensoy, H., Kimya, SDMMMA Matbaası, Sakarya, 1980.
- 11) Liptrot, G. F., Modern Inorganic Chemistry, Mills and Boon Limited, London, 1975.
- 12) Mahan, B. H., University Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1982.
- 13) Mortimer, C. E., Chemistry : A Conceptual Approach, D. Van Nostrand Compony, New York, 1979.
- 14) Öncel, N. F., Deney ve Problemleri ile Modern Genel Kimya, Cilt 1, 1977, Cilt 2, 1978, Kelaynak Yayınevi ve Matbaası, Ankara.
- 15) Pekin, B., Fizikokimya Dersleri, Cilt 3, Ege Üniversitesi Matbaası, İzmir, 1970.
- 16) Pekin, B., Altınata, T., Fizikokimya Problemleri, Çağlayan Kitapevi, İstanbul, 1977.
- 17) Saraçoğlu, S., Temel Kimya, Çağlayan Kitapevi, İstanbul, 1969.
- 18) Sevinç, V., Genel Kimya, SDMMMA Matbaası, Sakarya, 1981.
- 19) Sienko, M. J., Plane, R. A., Chemical Principles and Properties, Mc Graw-Hill Inc., New York, 1974.
- 20) Tuğtepe, M., Su Teknolojisi, İ.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1976.

