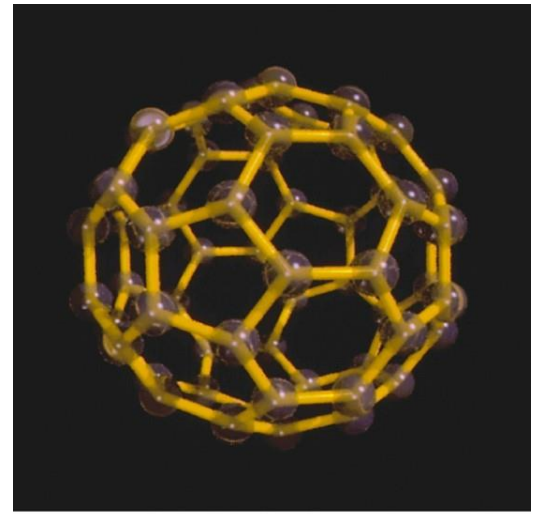


Genel Kimya

Prensipieri ve Modern Uygulamaları

Petrucci • Harwood • Herring

8. Baskı



Bölüm 13: Sıvılar, Katılar ve Moleküller Arası Kuvvetler

Doç.Dr.Gülnur Keser Karaoğlu

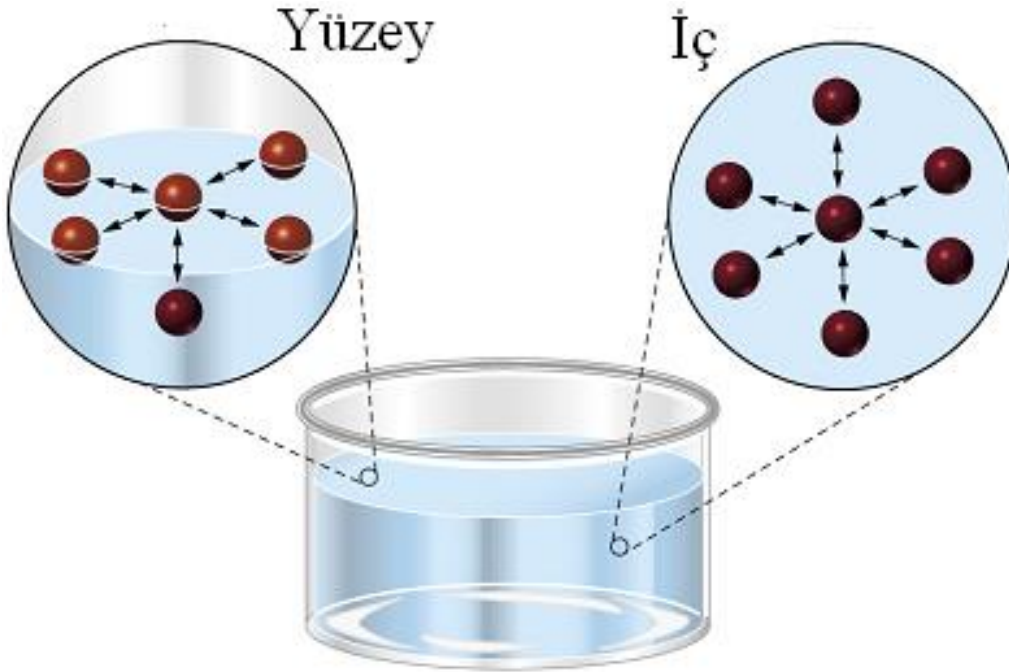
İçindekiler

- 13-1 Moleküller Arası Kuvvetler ve Sıvıların Bazı Özellikleri
- 13-2 Sıvıların Buharlaşması: **Buhar Basıncı**
- 13-3 Katıların Bazı Özellikleri
- 13-4 Faz Diyagramları
- 13-5 Van der Waals Kuvvetleri
- 13-6 Hidrojen Bağı
- 13-7 Moleküller Arası Kuvvetler Olarak Kimyasal Bağlar
- 13-8 Kristal Yapılar
- 13-8 İyonik Kristallerin Oluşumunda Enerji Değişimleri

13-1 Moleküller Arası Kuvvetler ve Sıvıların Bazı Özellikleri

- **Kohezyon Kuvvetleri**
 - Benzer moleküller arasındaki moleküller arası kuvvetlerdir.
- **Adhezyon Kuvvetleri**
 - Farklı moleküller arasındaki moleküller arası kuvvetlerdir.
- **Yüzey Gerilimi**
 - Bir sıvının yüzey alanını arttırmak için gereken enerji ya da iştir.
- **Viskozite**
 - Bir sıvının akmaya karşı gösterdiği dirençtir.

Moleküller Arası Kuvvetler

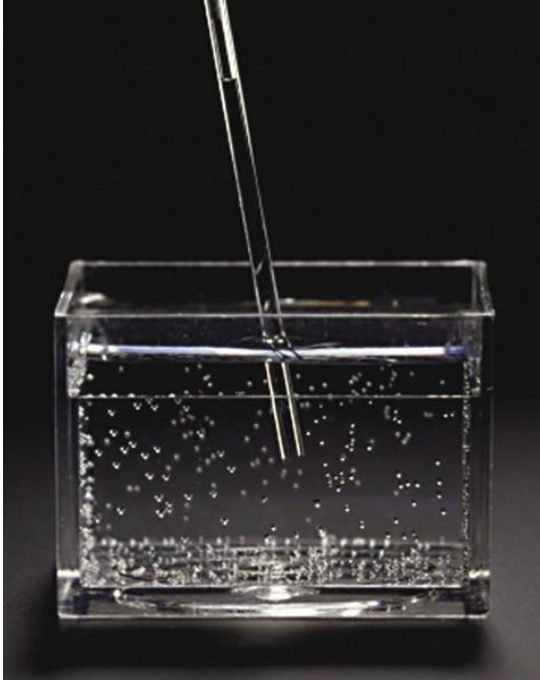


Viskozitenin ölçülmesi

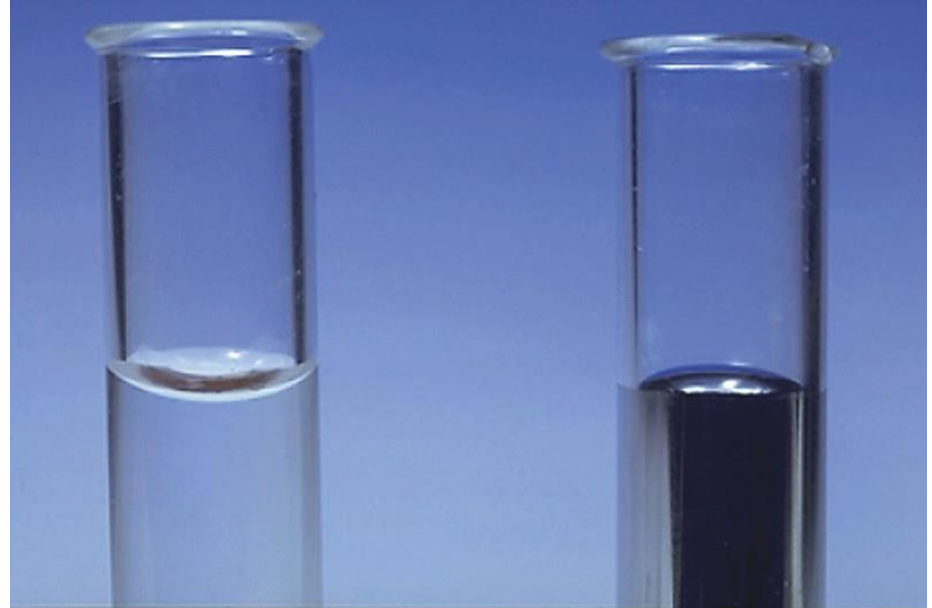
Moleküller Arası Kuvvetler



Bir yüzeyin ıslanması



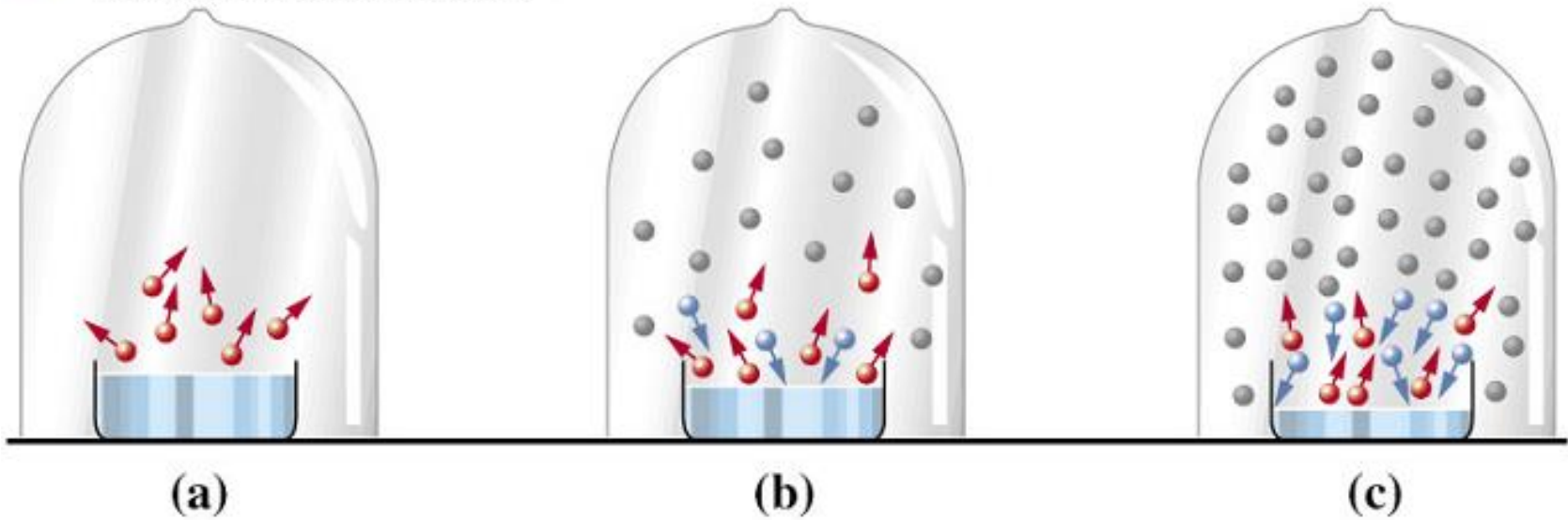
Kılcallık etkisi



Yüzey sınırı oluşumu

13-2 Sıvıların Buharlaşması: Buhar Basıncı

- Buhar fazındaki moleküller
- Buharlaşan moleküller
- ← Yoğunlaşan moleküller



(a) Kapalı bir kaba önce sıvı konur. Önce sadece buharlaşma olur.

(b) Yoğunlaşma başlar. buharlaşma hızı yoğunlaşma hızından büyüktür ve buhar haldeki moleküllerin sayısı artmaya devam eder.

(c) Yoğunlaşma hızı buharlaşma hızına eşit olur. Buhar halindeki moleküllerin sayısı ve buharın yaptığı basınç sabit kalır.

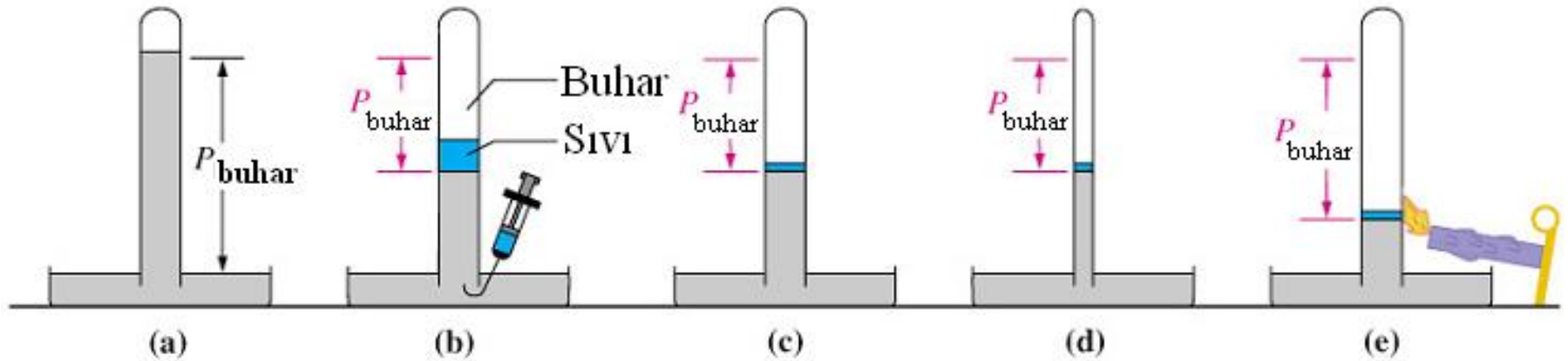
Buharlaşma Entalpisi

$$\Delta H_{\text{buh}} = H_{\text{buhar}} - H_{\text{sıvı}} = - \Delta H_{\text{yoğ}}$$

TABLO 13.1 298 K'de Bazı Buharlaşma Entalpileri

Sıvı	ΔH_b , kJ/mol
Dietileter, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	29.1
Metil alkol, CH_3OH	38.0
Etil alkol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	42.6
Su, H_2O	44.0

Kaynama Noktası



Civalı
manometre

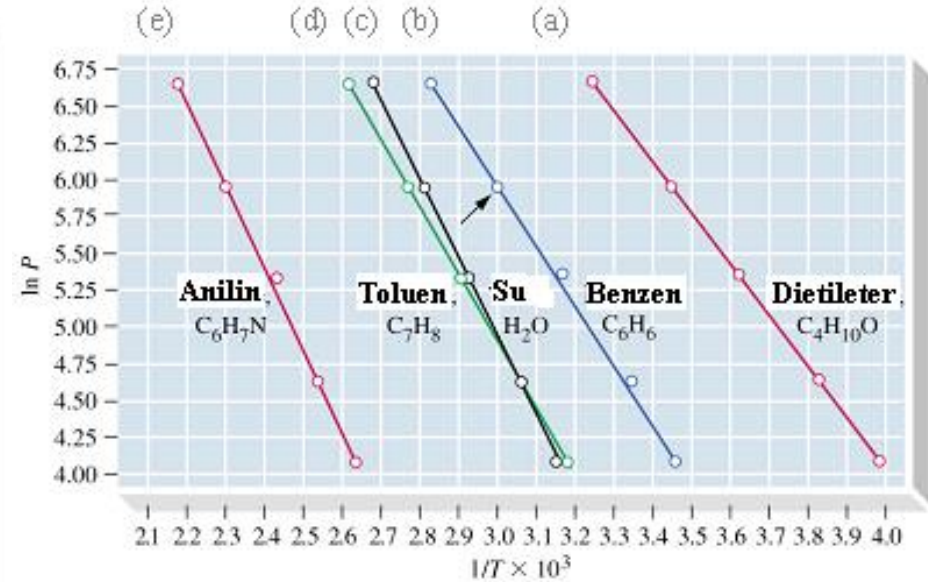
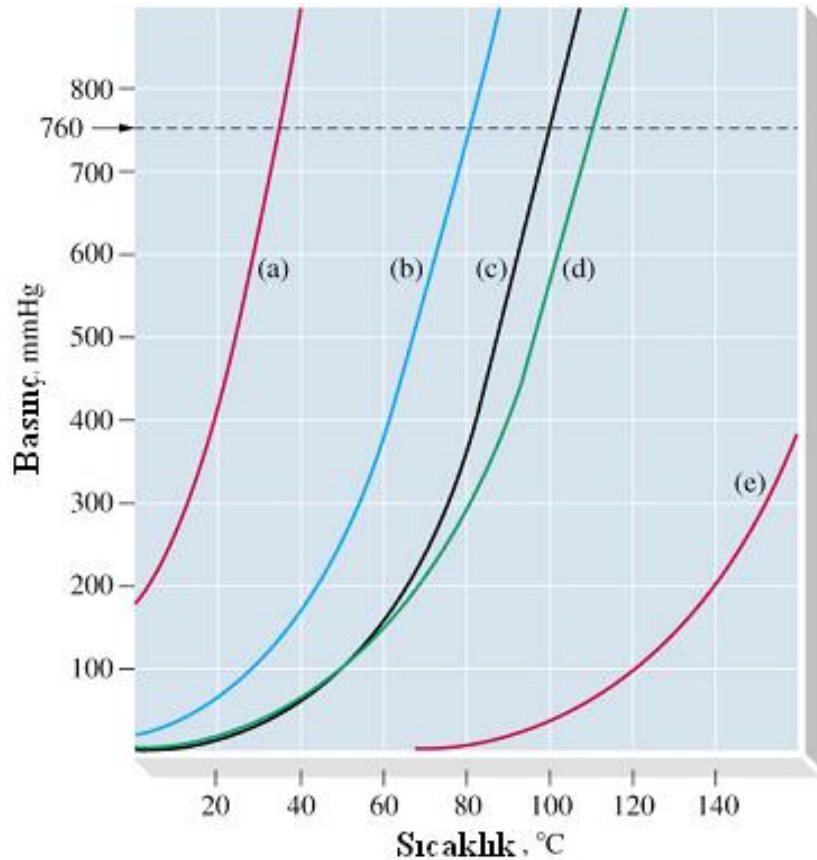
Sıvının
buhar
basıncı

P_{buhar}
 $V_{\text{Sıvı}}$ 'dan
bağımsızdır

P_{buhar}
 V_{gaz} 'dan
bağımsızdır

P_{buhar} T 'ye
bağılıdır

Buhar Basıncı ve Kaynama Noktası



$$\ln P = -A \left(\frac{1}{T} \right) + B$$

$$A = \frac{\Delta H_{\text{buh}}}{R}$$

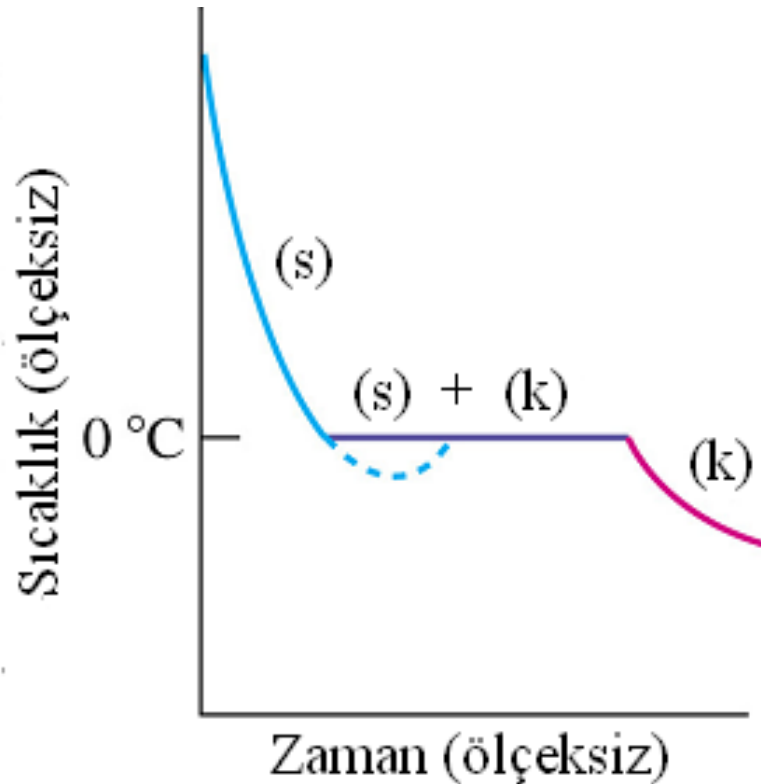
Clausius-Clapeyron Denklemi

$$\ln P = -A \left(\frac{1}{T} \right) + B$$

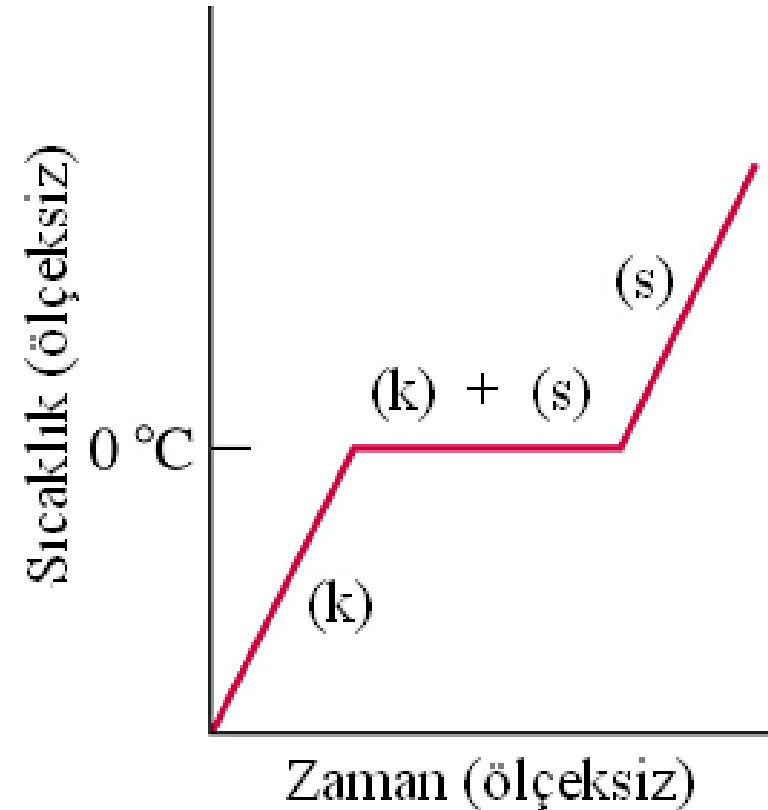
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_{\text{buh}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

13-3 Katıların Bazı Özellikleri

Donma Noktası



Erime Noktası



$$\Delta H_{\text{erime}}(\text{H}_2\text{O}) = +6.01 \text{ kJ/mol}$$

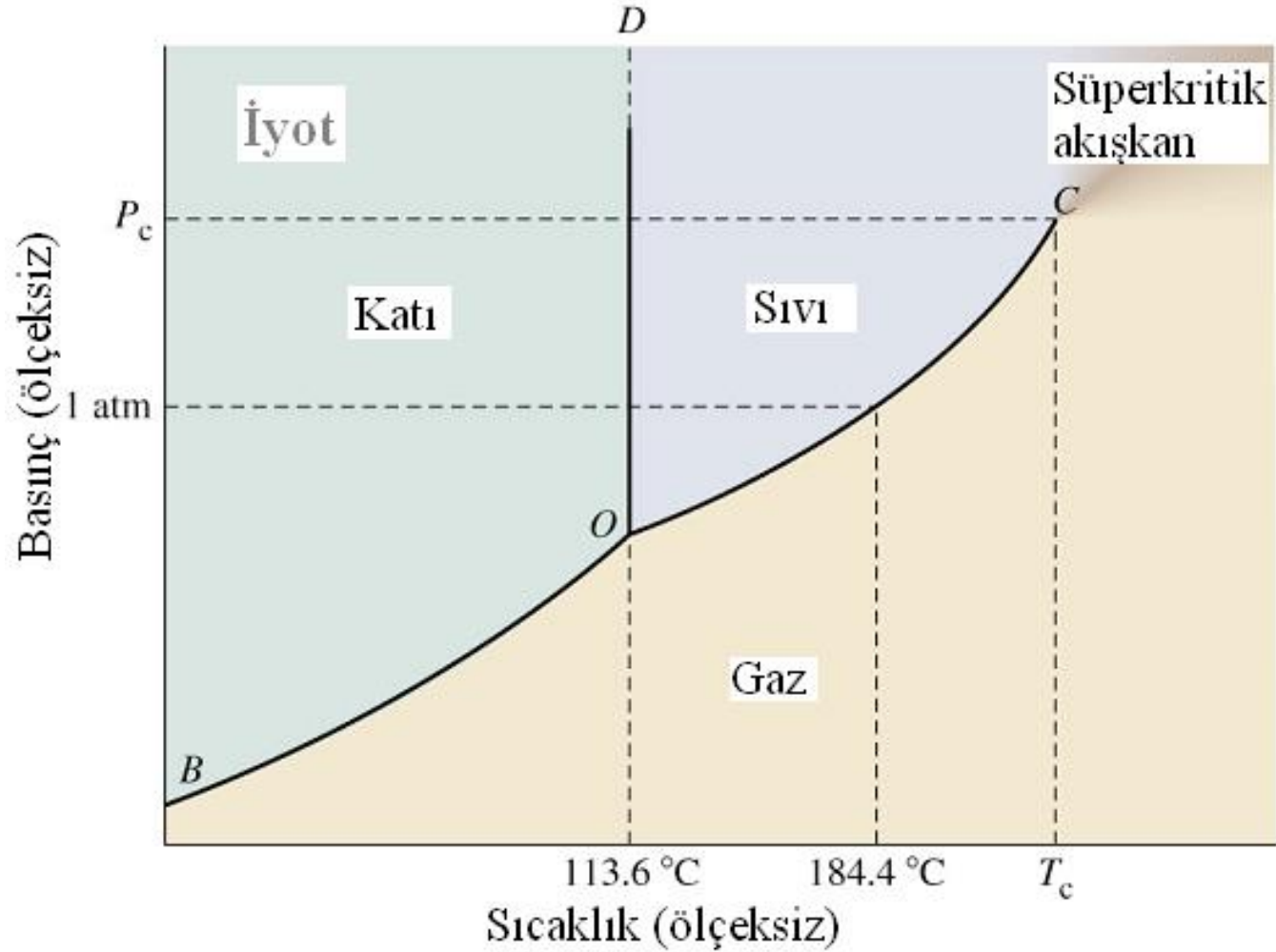
Süblimleşme



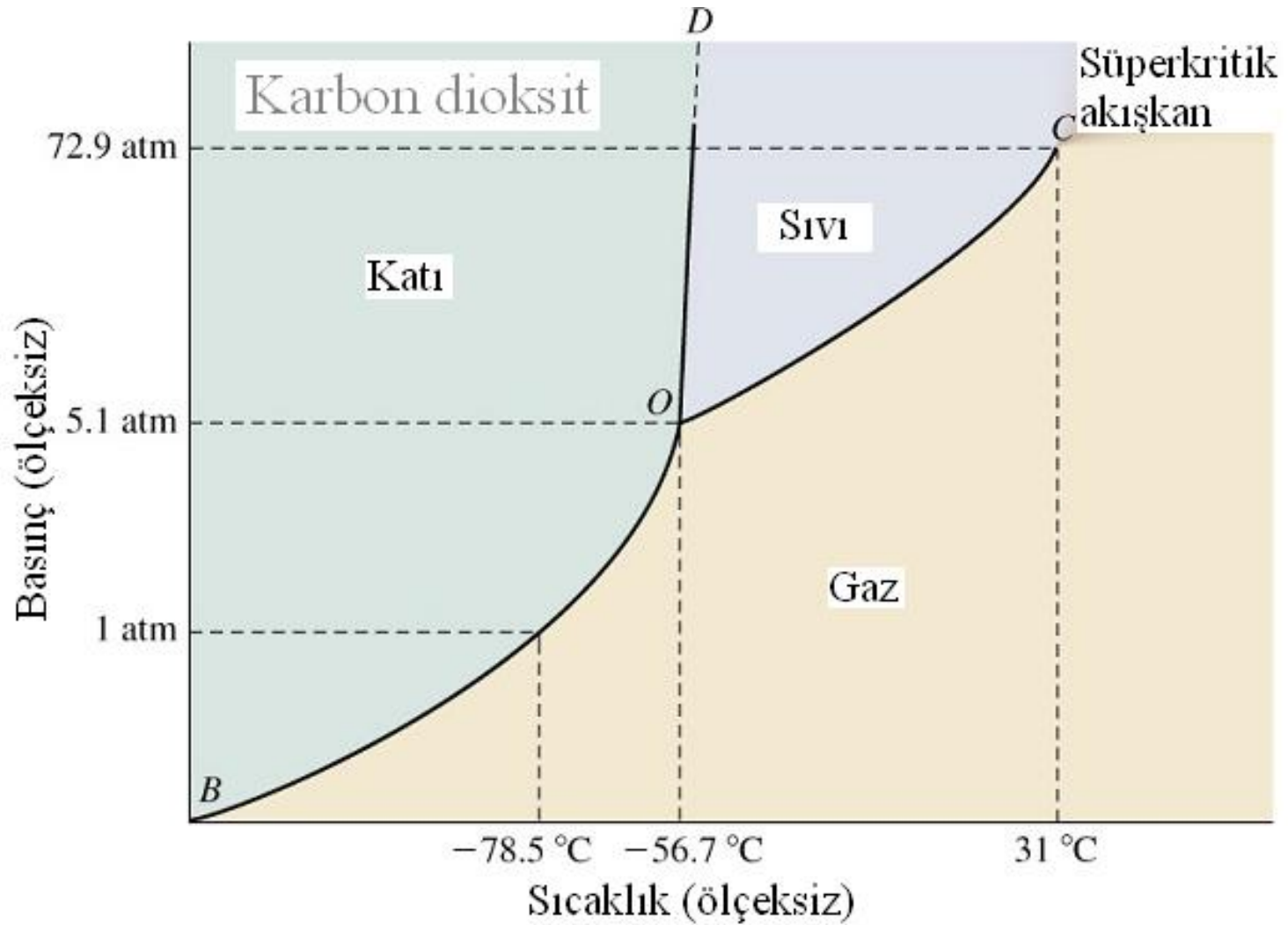
$$\Delta H_{\text{süb}} = \Delta H_{\text{erime}} + \Delta H_{\text{buhar}}$$

$$= -\Delta H_{\text{kırağılaşma}}$$

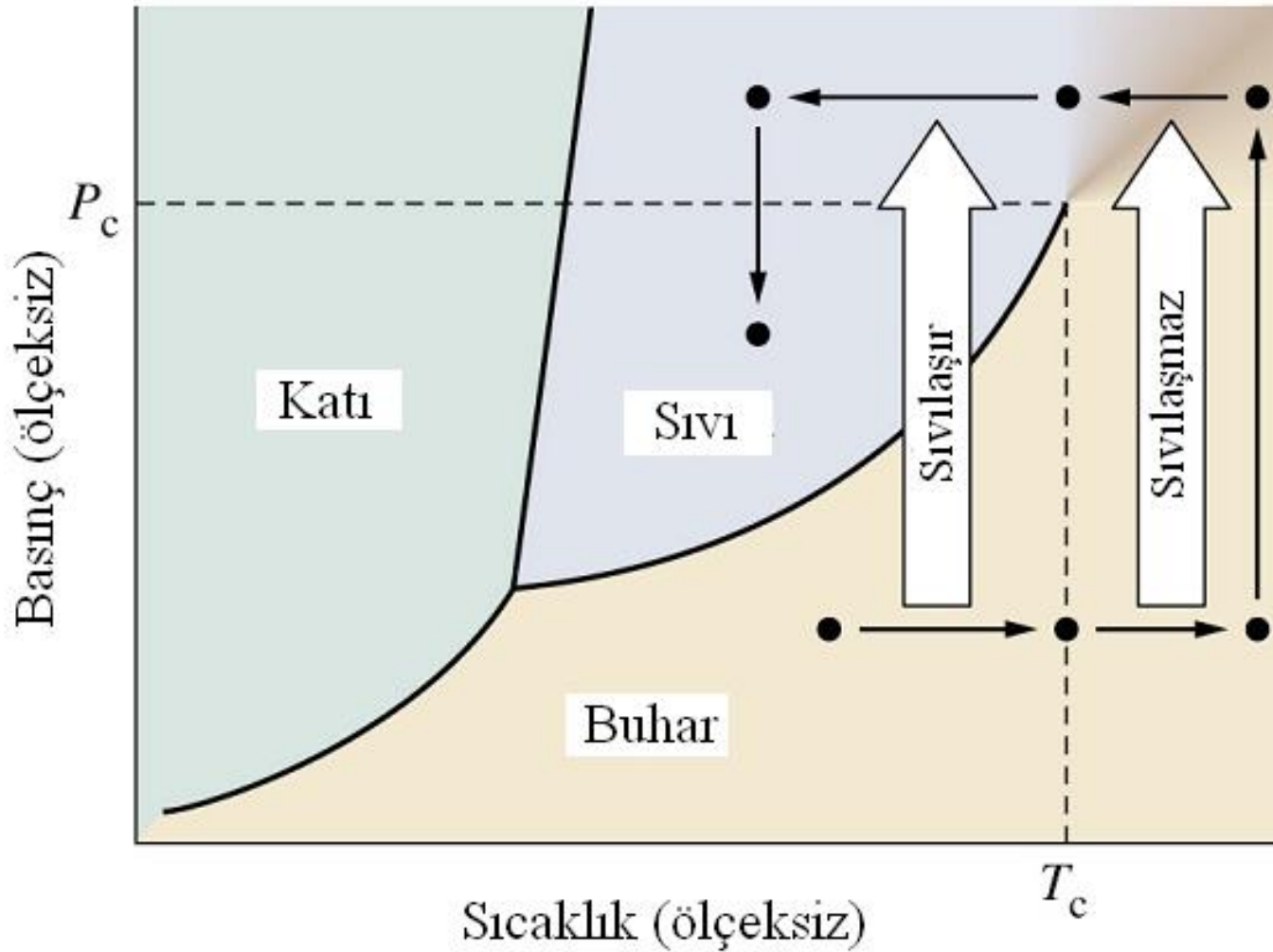
13-4 Faz Diyagramları



Faz Diyagramları



Süperkritik Akışkanlar



Kritik Nokta



10 °C civarında
 T_c nin altında



1 °C civarında
 T_c nin altında



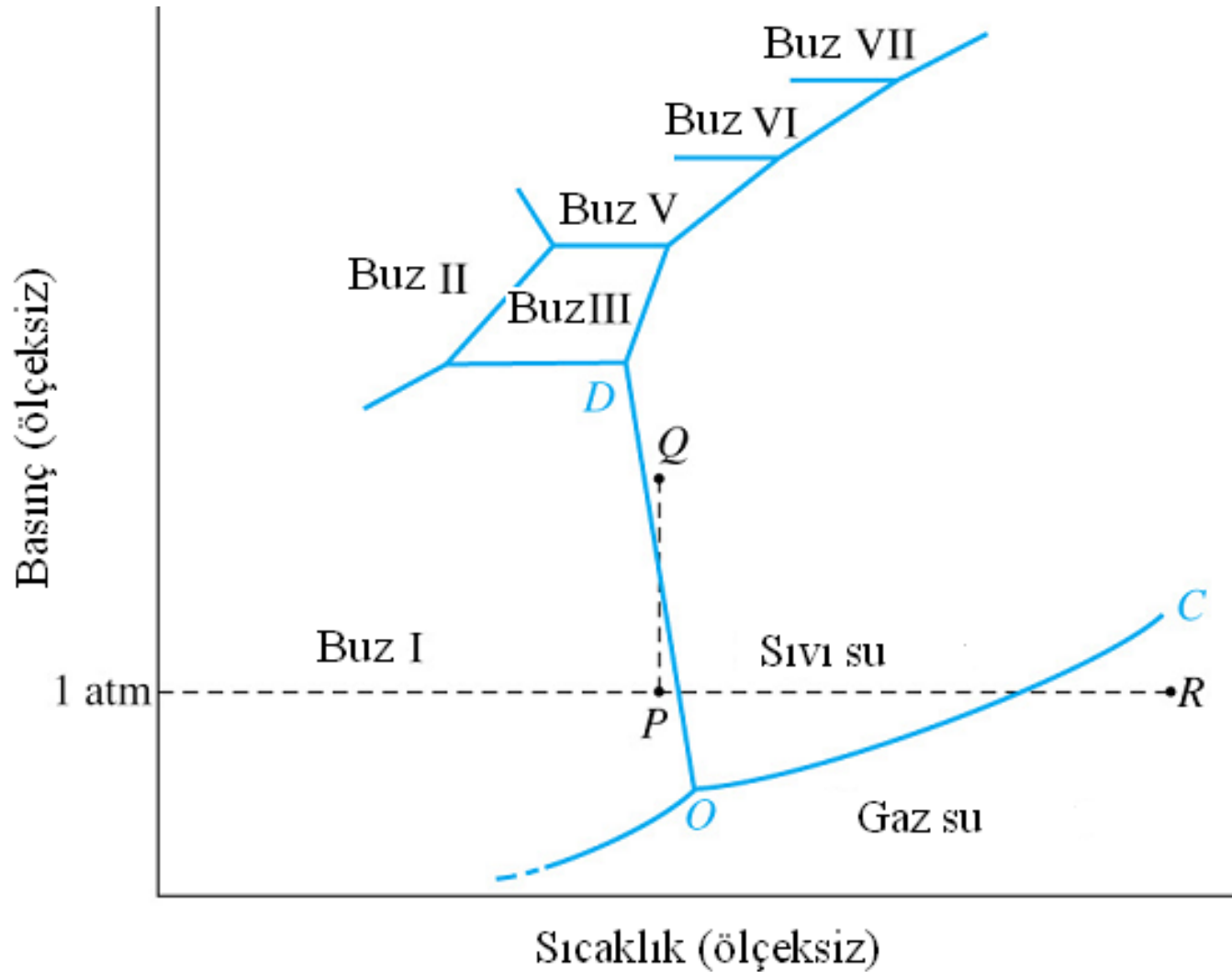
Kritik
sıcaklık T_c

Kritik Sıcaklıklar ve Basınçlar

TABLO 13.3 Bazı Kritik Sıcaklıklar
ve Kritik Basınçlar

Madde	T_c , K	P_c , atm
"Kalıcı gazlar"		
H ₂	33.3	12.8
N ₂	126.2	33.5
O ₂	154.8	50.1
CH ₄	191.1	45.8
"Kalıcı olmayan" gazlar		
CO ₂	304.2	72.9
HCl	324.6	82.1
NH ₃	405.7	112.5
SO ₂	431.0	77.7
H ₂ O	647.3	218.3

Suyun Faz Diyagramı



13-5 Van der Waals Kuvvetleri

- **Anlık Dipoller**

- Belli bir anda elektronların bir atomun veya molekülün bir bölgesine yığılması olasılığı vardır. Elektronların böyle hareket etmesi, normal olarak apolar olan bir molekülün polarlaşmasına yol açar. Bir anlık dipol oluşur. Yani molekül geçici bir dipol momentine sahiptir.

- **İndüklenmiş Dipoller**

- Bu olaydan sonra komşu atom ya da moleküldeki elektronlar da yer değiştirerek dipol oluşturur. Bu bir indükleme olayıdır ve oluşan yeni dipole *indüklenmiş dipol* denir.

13-5 Van der Waals Kuvvetleri

- **Dağılma veya London Kuvvetleri**
 - **Anlık ve indüklenmiş dipoller**, moleküller arası çekim kuvvetleri oluşmasına yol açar. Buna biz anlık dipol-indüklenmiş dipol çekimi diyebiliriz, fakat yaygın olarak kullanılan adlar “*dağılma kuvveti*” ya da “*London kuvveti*”dir (1928’de Fritiz London bu kuvvetleri açıklamak için bir kuram önermiştir).
 - **Kutuplanabilirlik**: Bir molekülün bir dipol tarafından indüklenme olayına “*kutuplanabilirlik (polarlanabilirlik)*” denir. Kutuplanabilirlik elektron sayısı ile artar; elektron sayısı da molekül kütlesi ile artar. Çekirdek tarafından daha az çekilirler ve molekülün kutuplanabilirliği artar. Kutuplanabilirlik arttıkça dağılma kuvvetleri arttığından, kovalent bileşiklerin erime ve kaynama noktaları molekül kütlesiyle artar.

İndüklenme



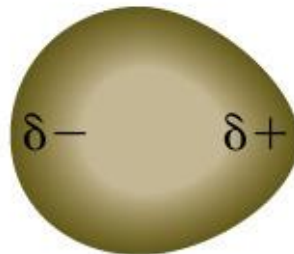
❖ Bir balonun bir yüzey tarafından çekilmesi indüklenmenin çok bilinen bir örneğidir. Balon sürtünmeyle yüklenir ve yüklü balon yüzeyin zıt yükle yüklenmesine (indüklenmesine) yol açar.

Anlık ve İndüklenmiş Dipoller



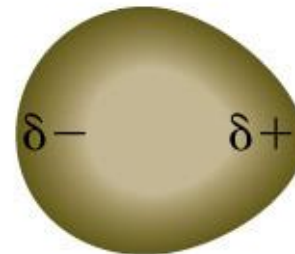
(a)

Normal durum



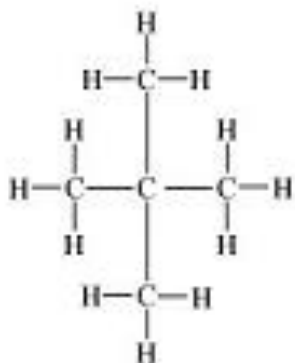
(b)

Anlık durum

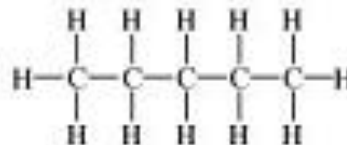


(c)

İndüklenmiş dipol

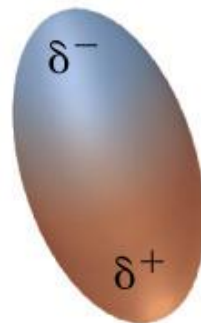
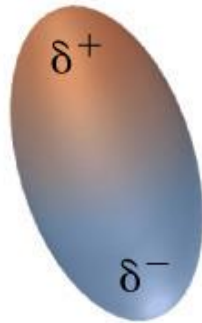
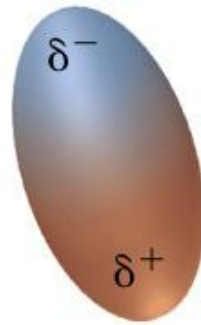


(a) Neopentan
k.n. 9.5° C

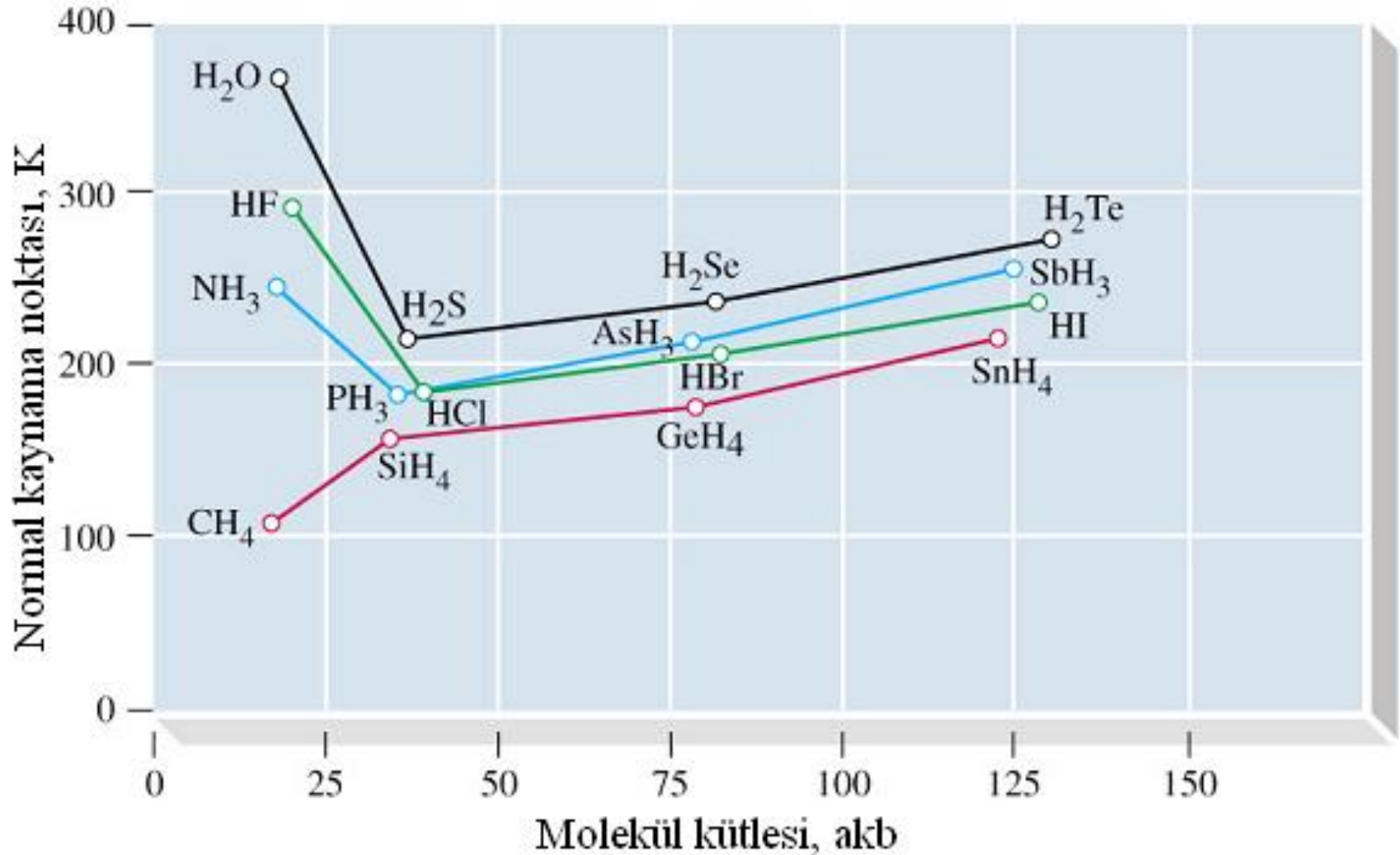


(b) Pentan
k.n. 36.1 °C

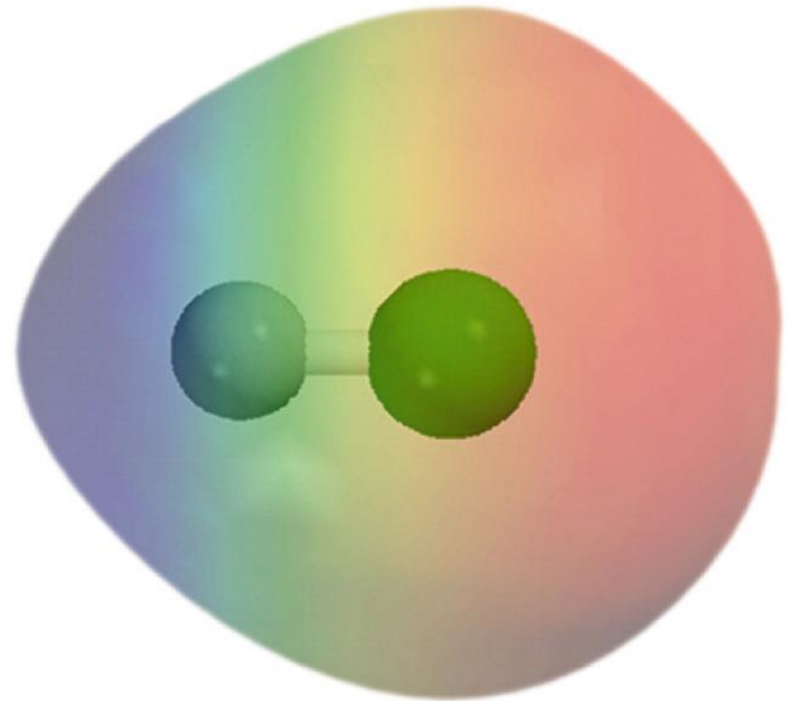
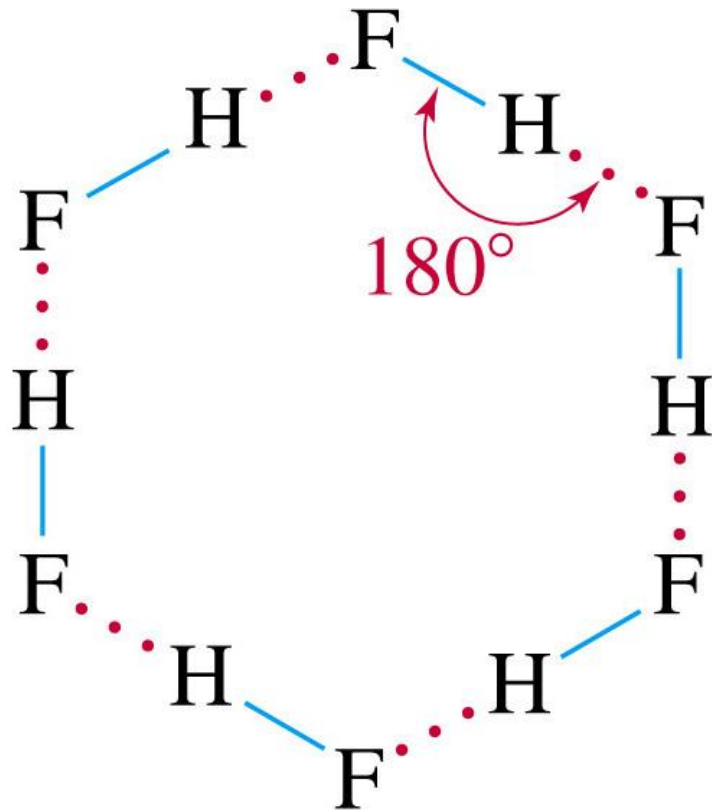
Dipol Dipol Etkileşimleri



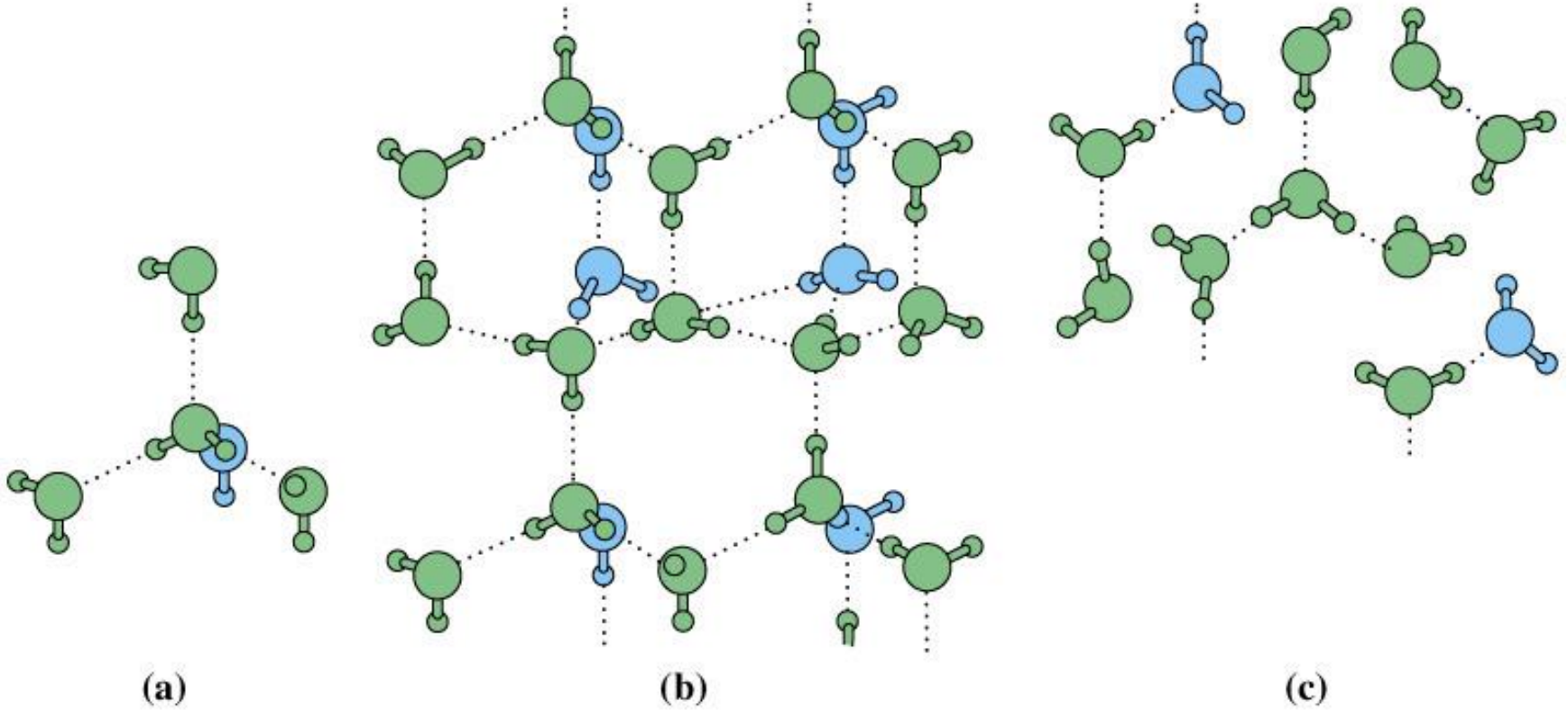
13-6 Hidrojen Bağı



HF(g)'de Hidrojen Bağları



Su'da Hidrojen Bağları

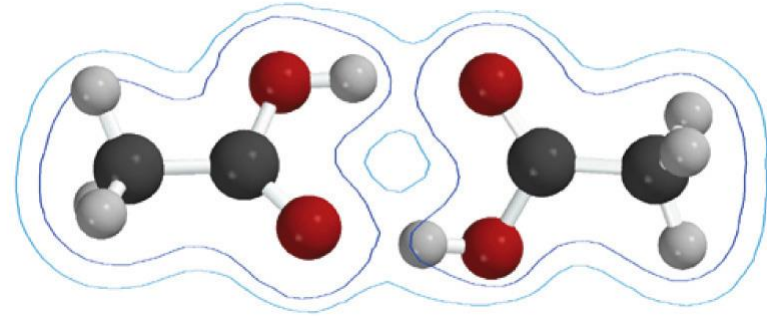
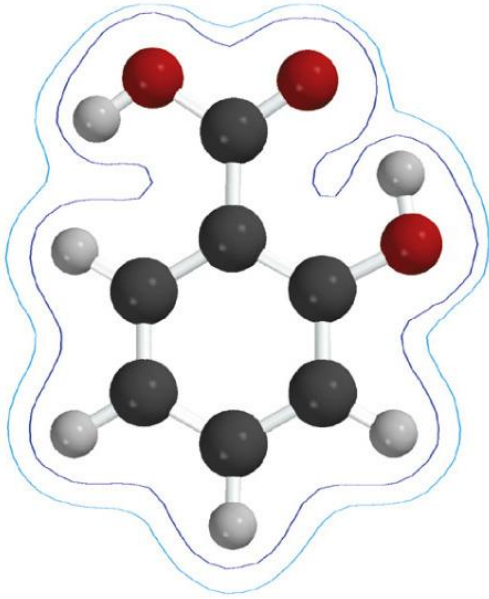


moleköl çevresinde

buzun kristal yapısı

sıvı su

H-Bağının Etkilediği Diğer Özellikler



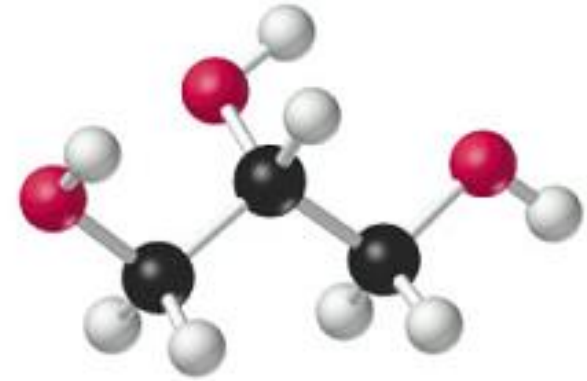
**Etil alkol
(etanol)**

20 °C de : 1.20 cP



**Etilen glikol
(1,2-etandiol)**

20 °C de : 19.9 cP

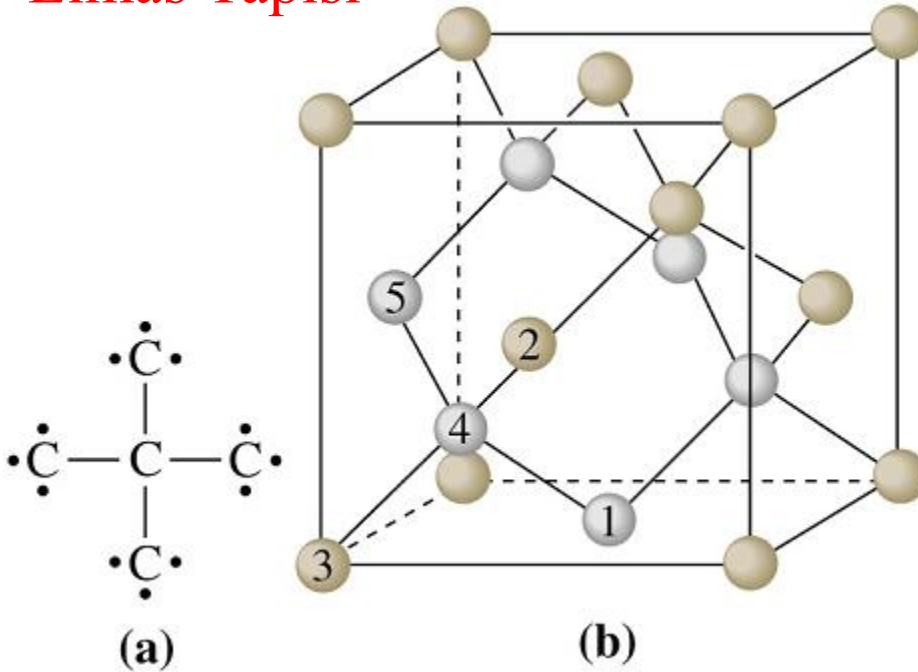


**Gliserin
(1,2,3-propantriol)**

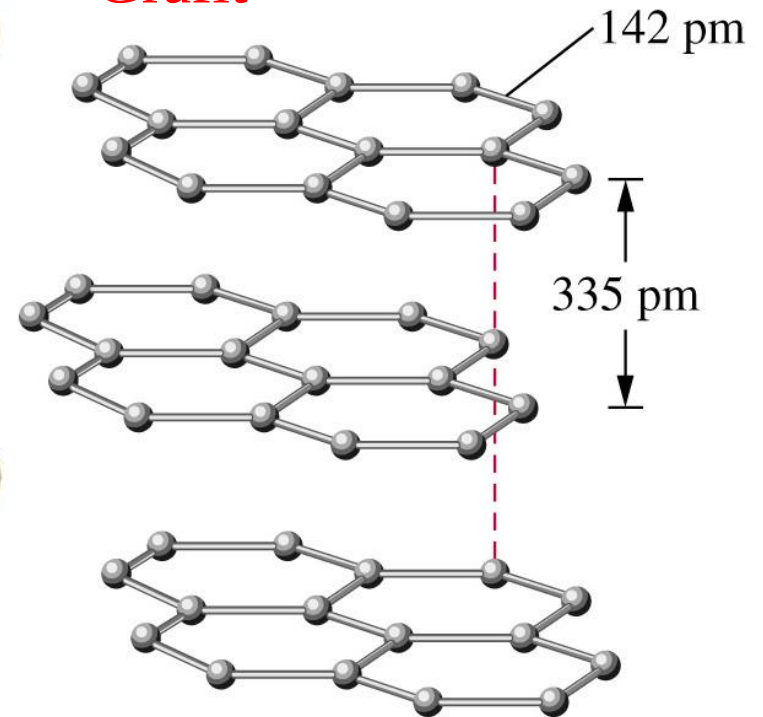
20 °C de : 1490 cP

13-7 Moleküller Arası Kuvvetler Olarak Kimyasal Bağlar

Elmas Yapısı



Grafit



Lewis yapısı

Kristal yapısı

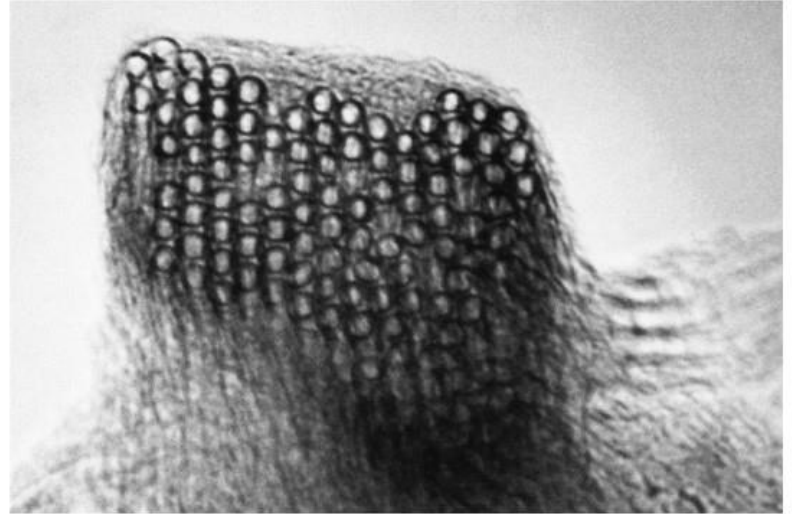
Karbonun Diğer Allotropları

Nanotüpler



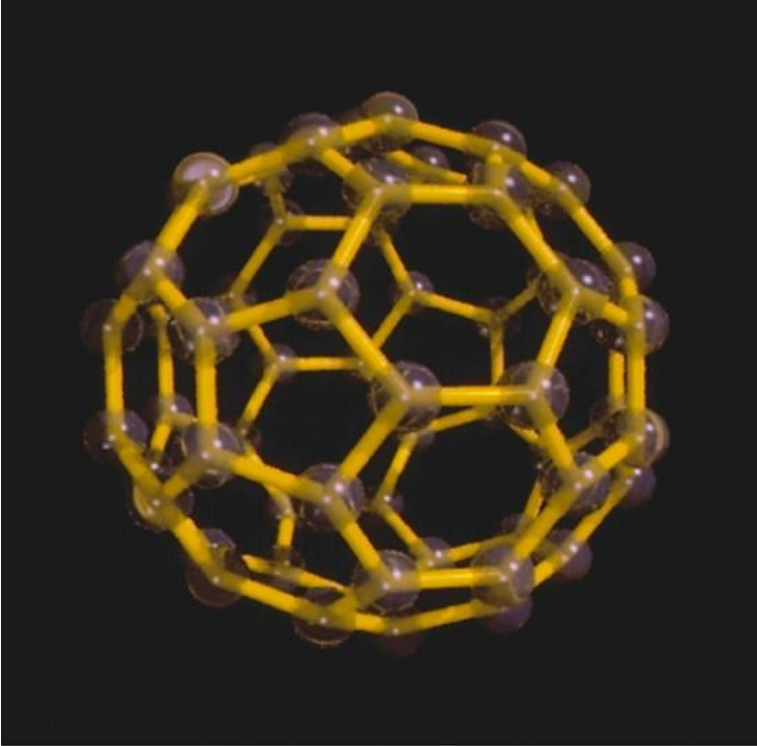
(a)

Küçük bir nanotüpün top-çubuk modeli



(b)

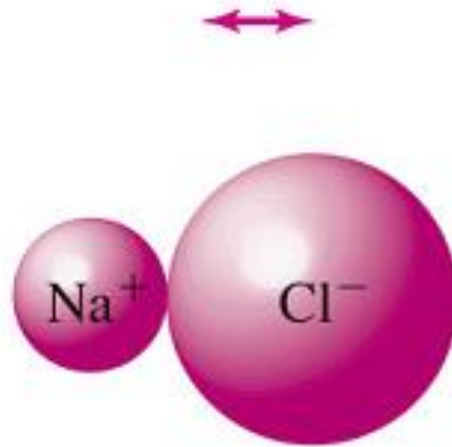
Tek duvarlı nanotüpler paketi



C_{60} molekülü

İyonlar Arası Çekim Kuvvetleri

Bağlı
çekim
kuvveti:



Yarıçaplar:

$$\begin{aligned}\text{Na} &= 99 \text{ pm} \\ \text{Cl}^- &= 181 \text{ pm}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Mg}^{2+} &= 72 \text{ pm} \\ \text{O}^{2-} &= 140 \text{ pm}\end{aligned}$$

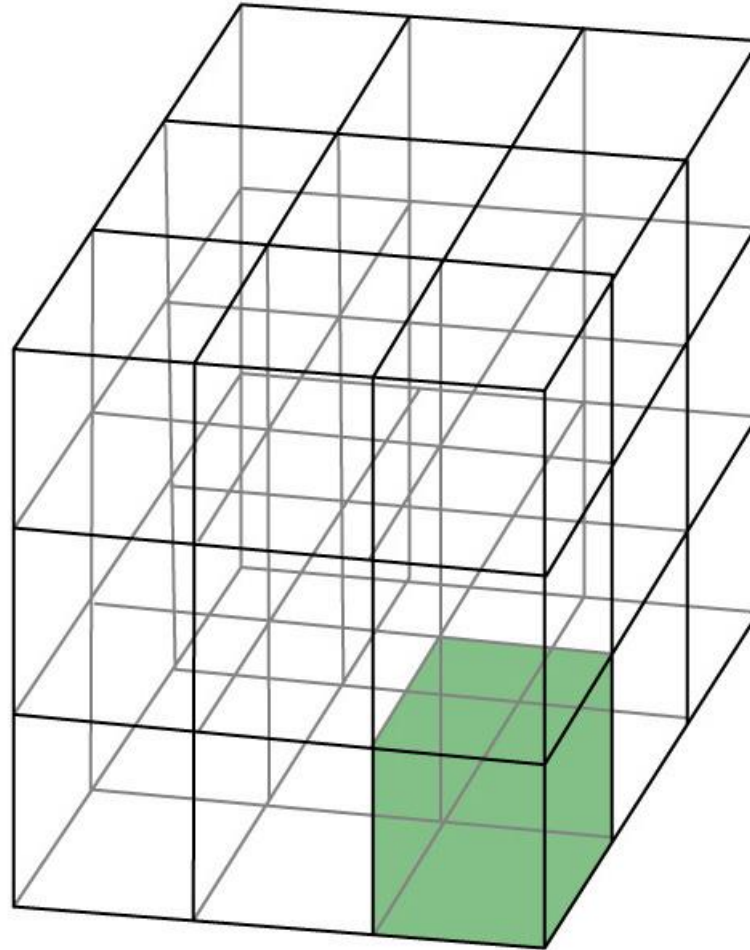
Yarıçaplar toplamı =
iyon merkezleri
arası uzaklık:

$$280 \text{ pm}$$

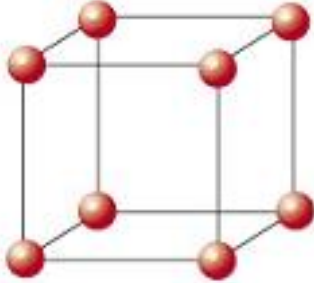
$$212 \text{ pm}$$

13-8 Kristal Yapıları

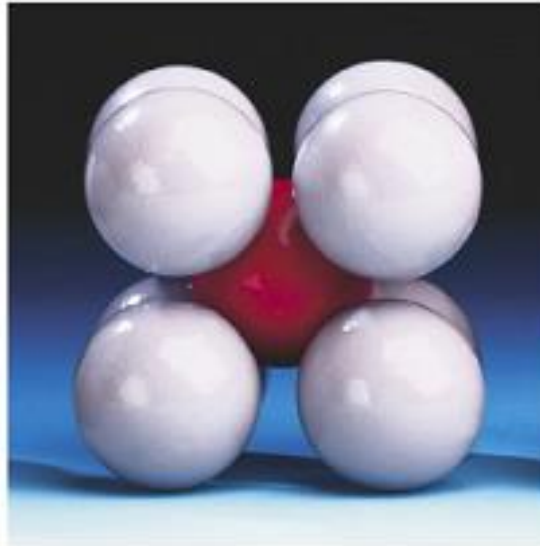
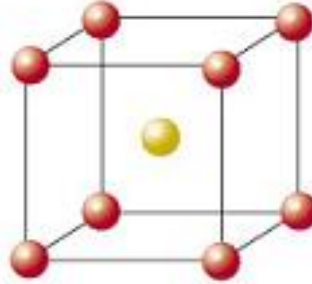
- K bik  rg 



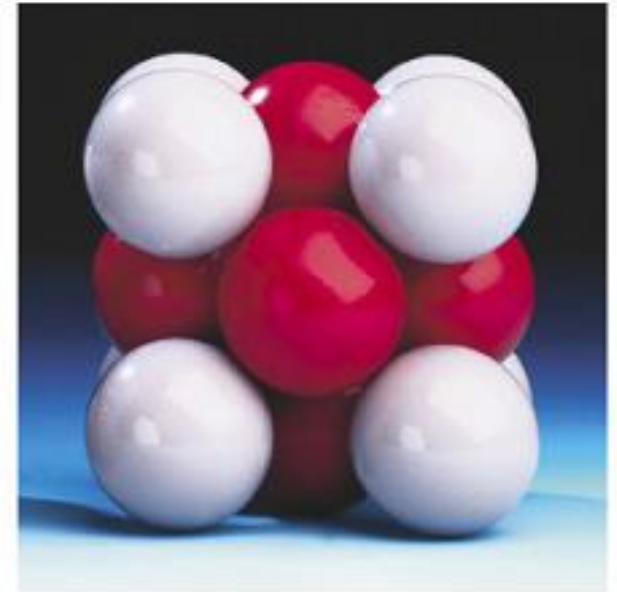
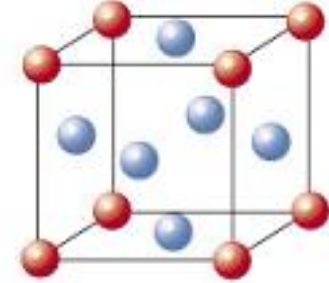
Kübik Kristal Sistemde Birim Hücreler



Basit kübik

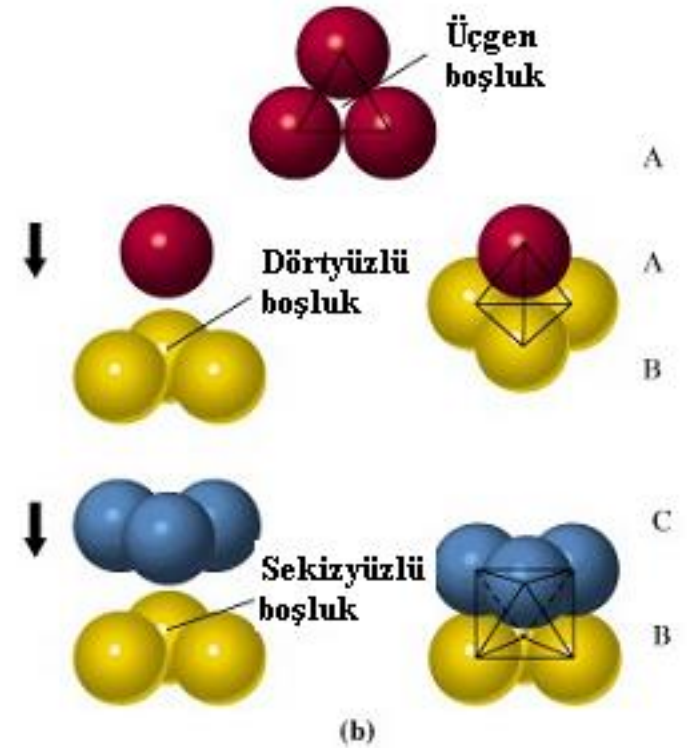
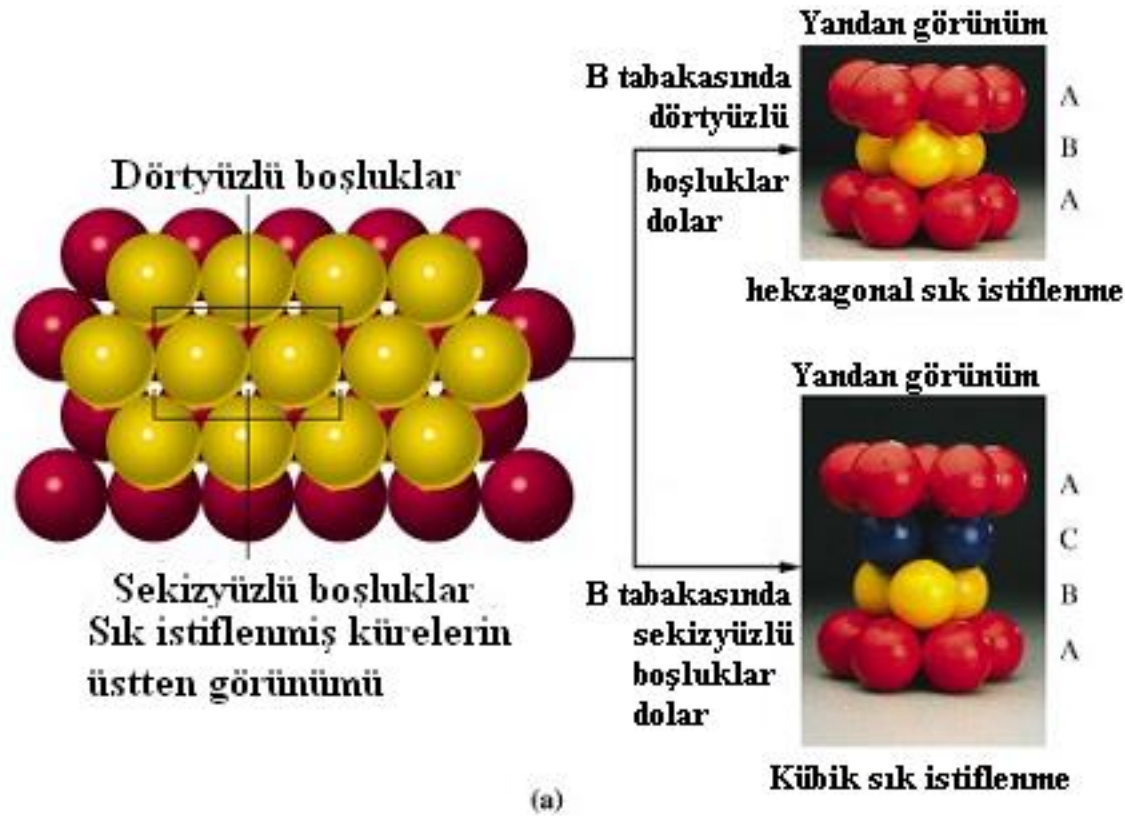


İç merkezli kübik

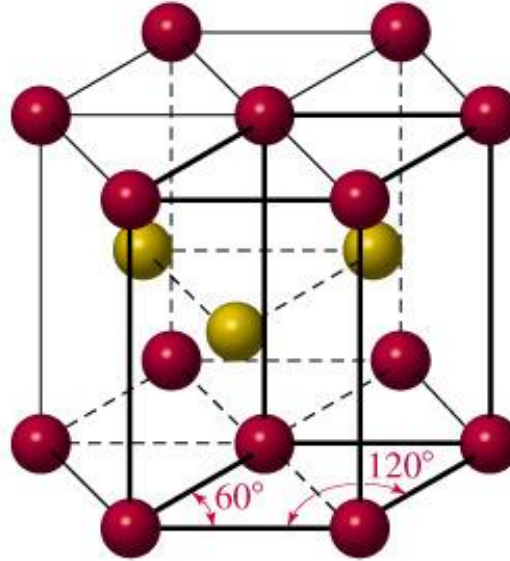


Yüzey merkezli kübik

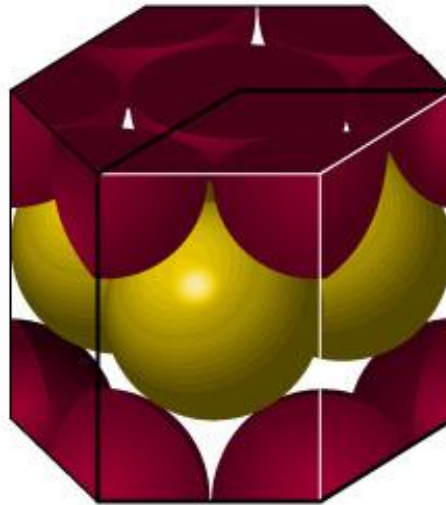
Sık İstiflenmiş Yapılar



Sık İstiflenmiş Hekzagonal (hsi) Kristal Yapı

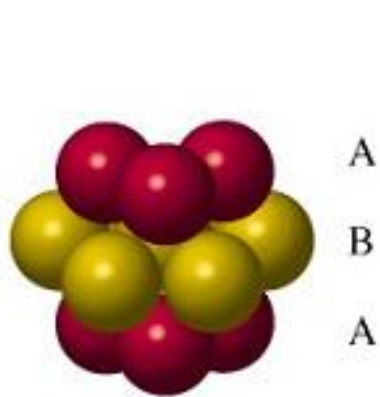


(a)

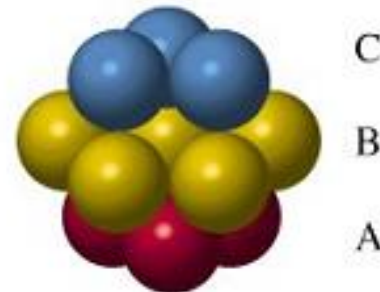
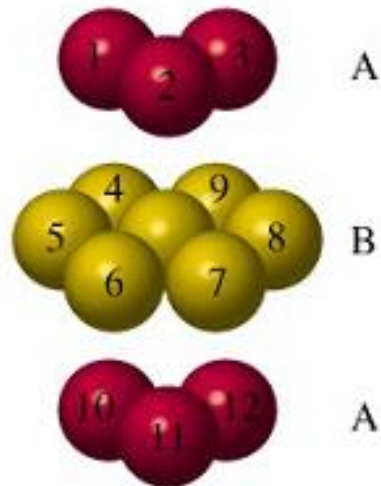


(b)

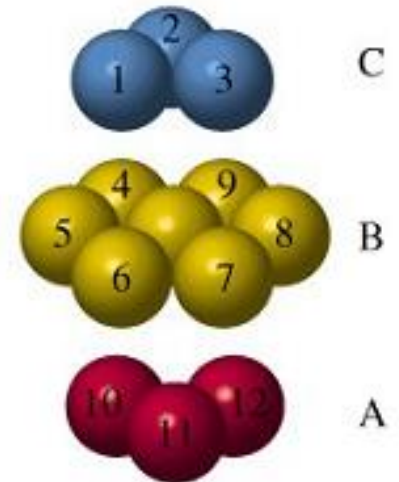
Koordinasyon Sayısı



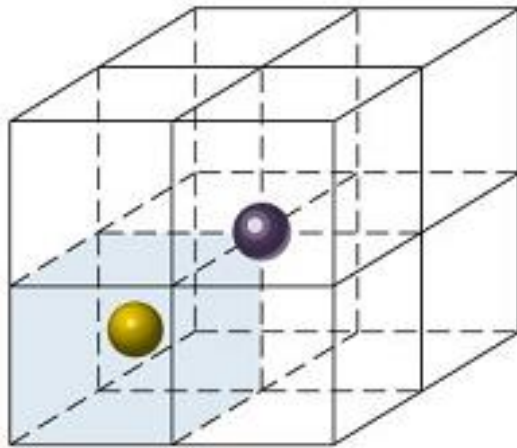
hsi



ksi



Atomların Birim Hücreler Arasında Paylaşılması



(a)

Atomun
sekizde-biri

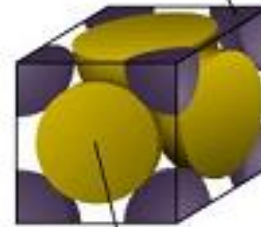


Bir atom

(b)

İç merkezli
kübik

Atomun
sekizde-biri



Atomun ikide biri

(c)

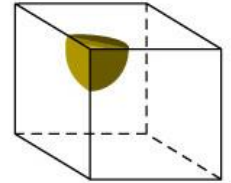
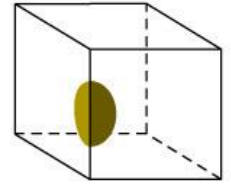
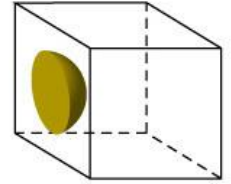
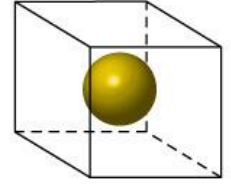
Yüzey merkezli
kübik

Atomun
sekizde-biri

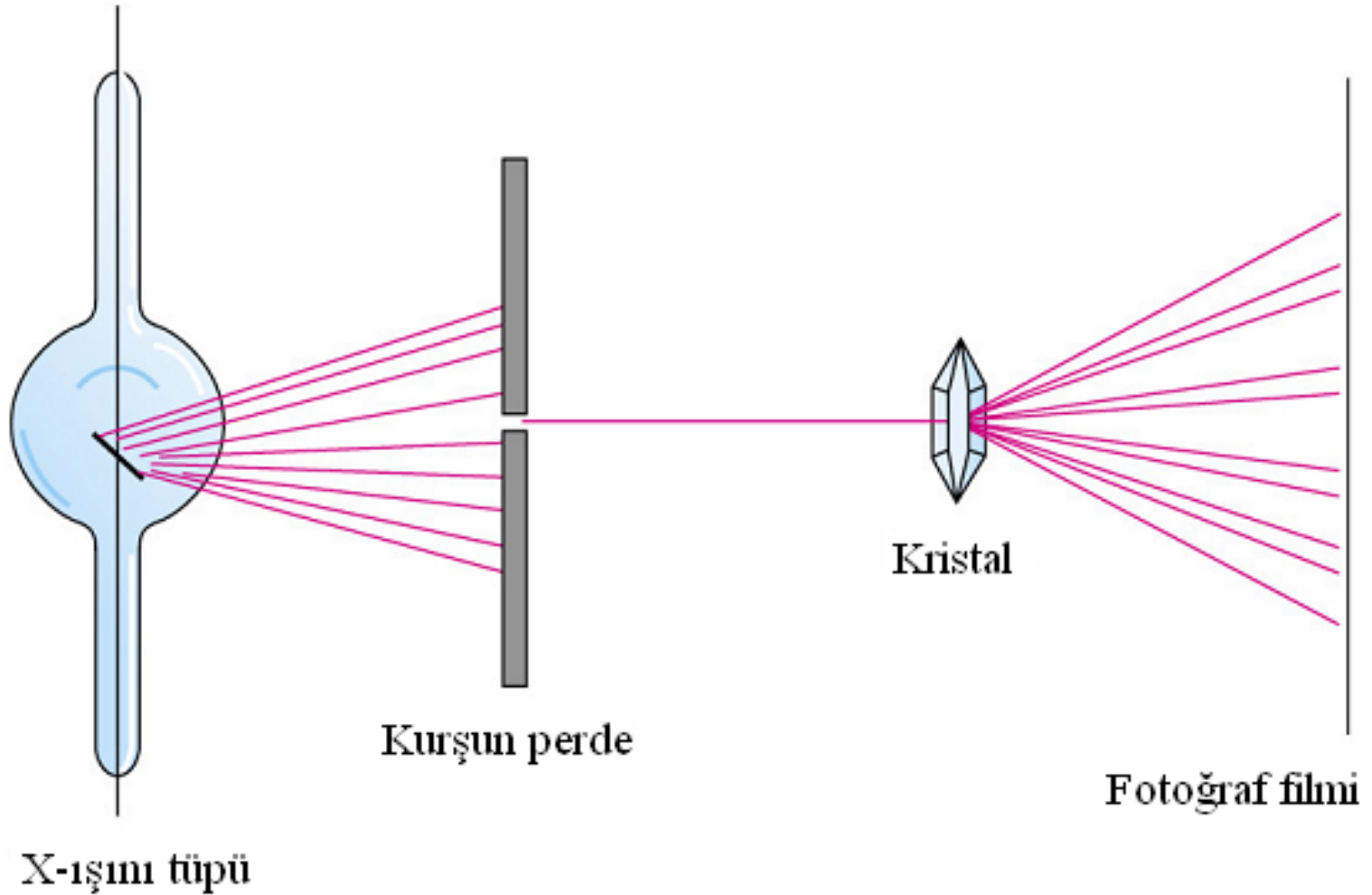


(d)

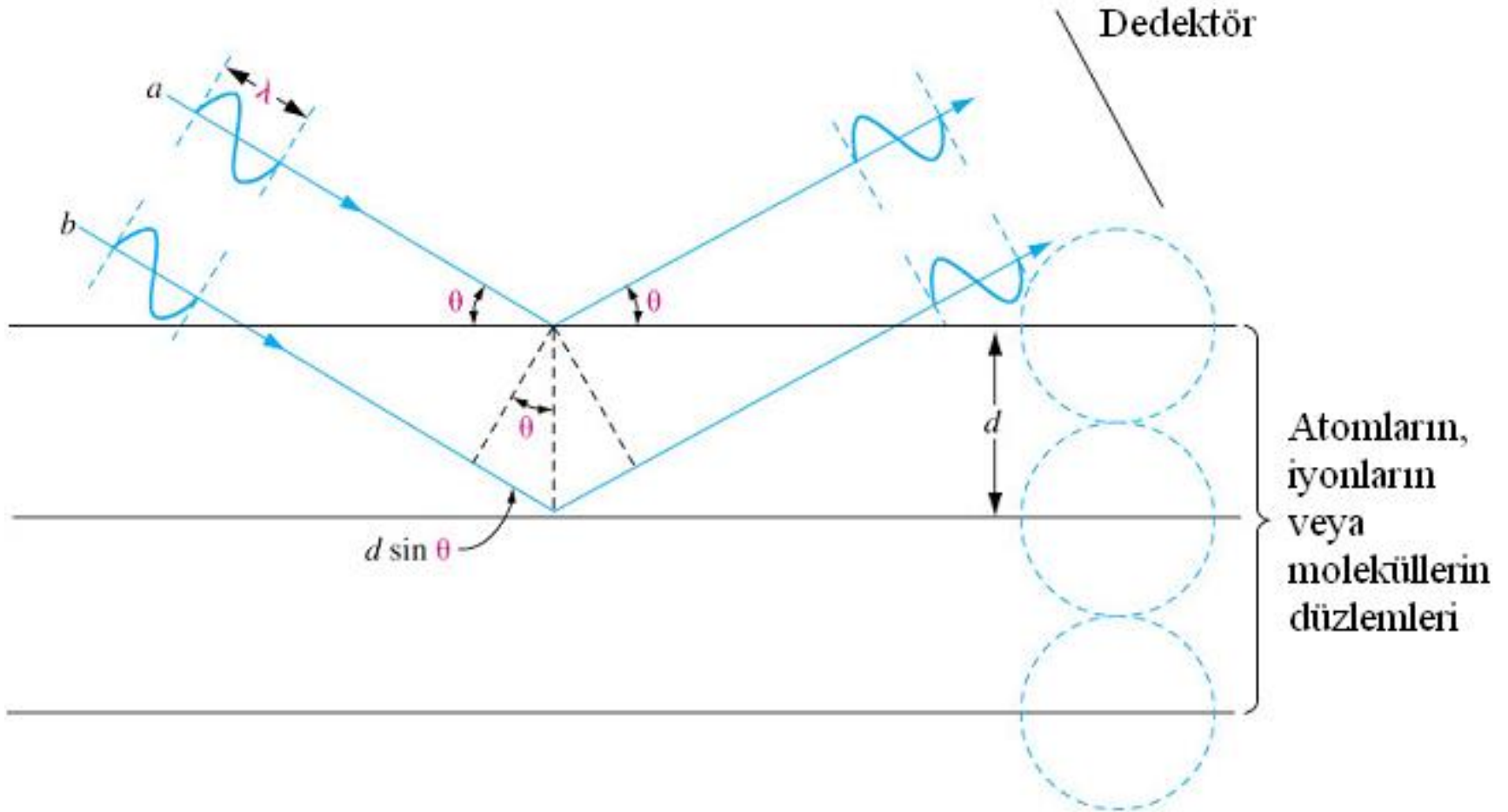
Basit
kübik



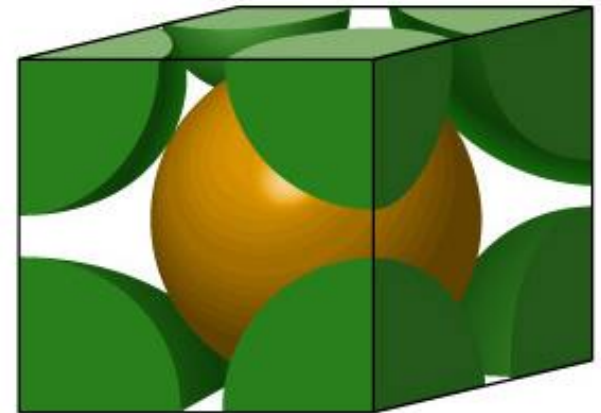
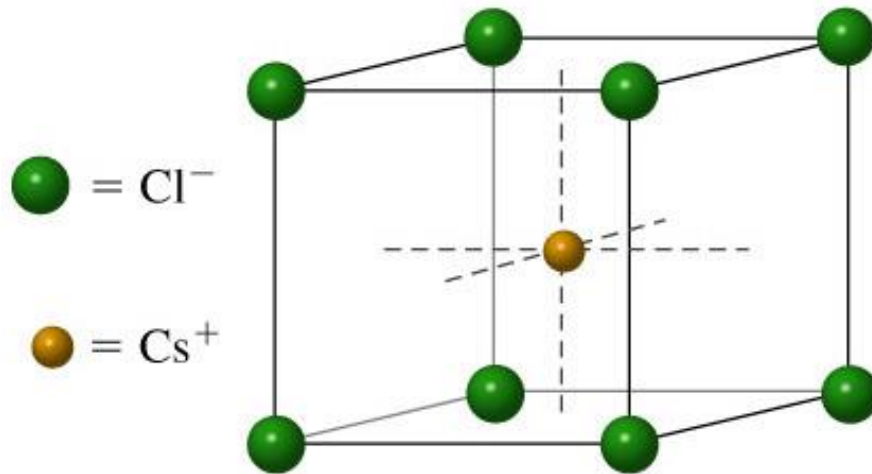
X-Işınlarının Bir Kristal Tarafından Kırınıma Uğratılması



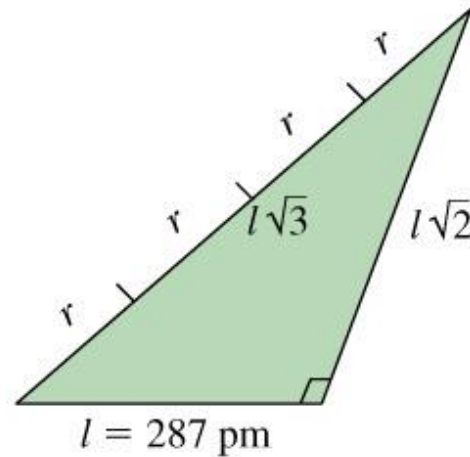
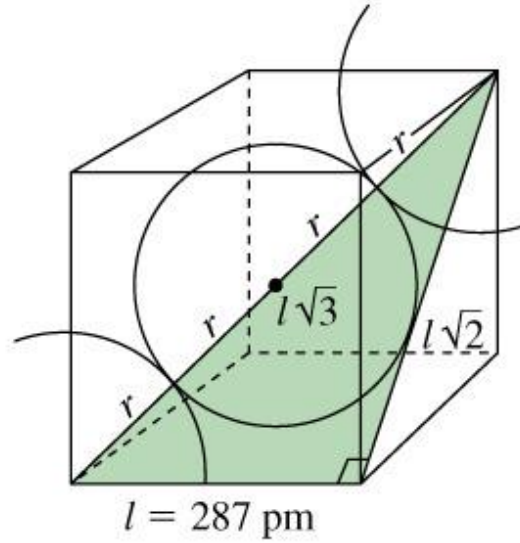
Kristal Yapısının X-Işınları Kırınımıyla Belirlenmesi



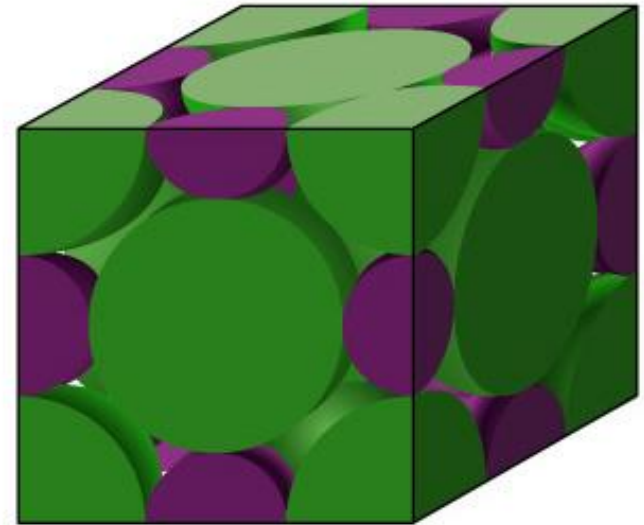
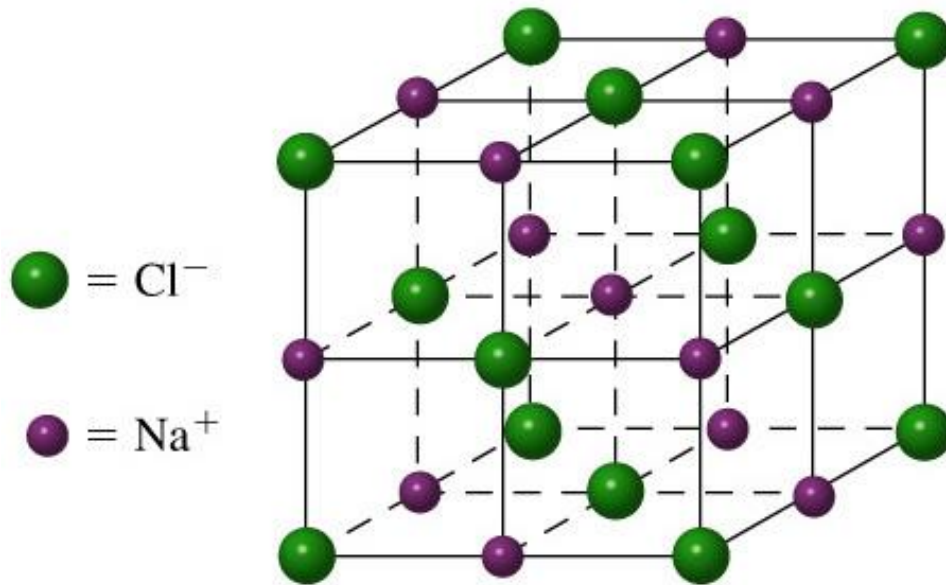
Sezyum Klorür Birim Hücresi



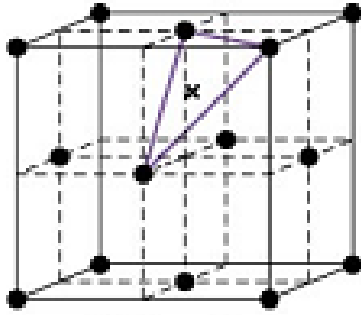
Demirin Atom Çapının Belirlenmesi



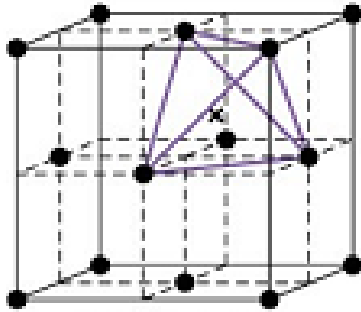
Sodyum Klorür Birim Hücresi



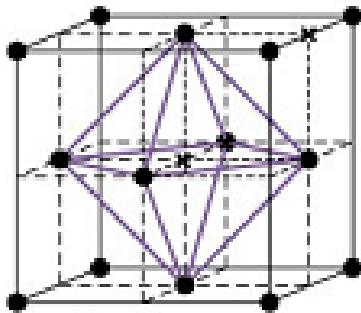
Kristallerdeki Boşluklar



(a) Üçgen boşluk

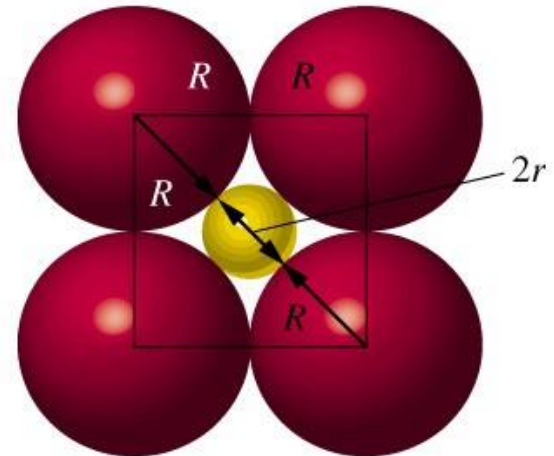
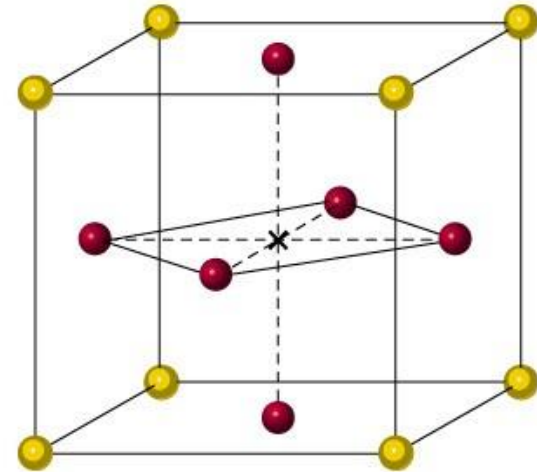


(b) Dört yüzlü boşluk

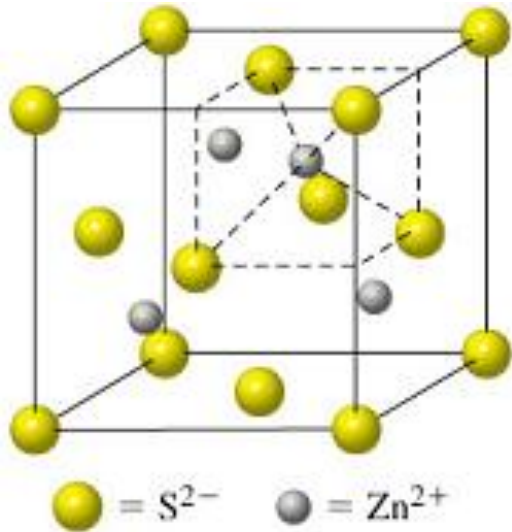


(c) Sekiz yüzlü boşluk

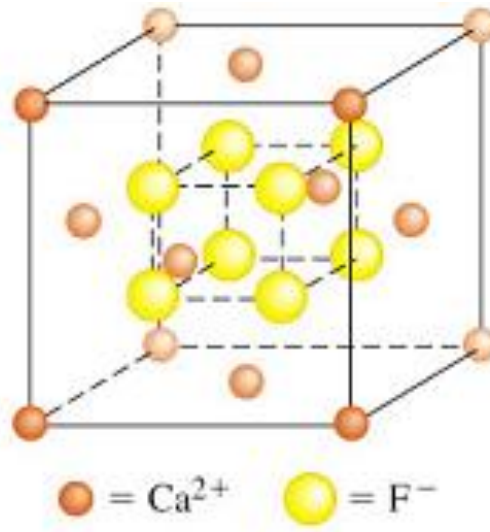
Sekiz yüzlü Bir
Boşluğun Kesiti



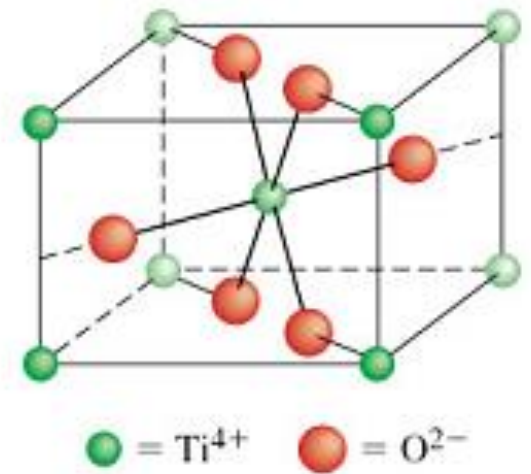
Karmaşık Birim Hücreler



(a) ZnS 'ün birim hücresi
(çinko blendin yapısı)

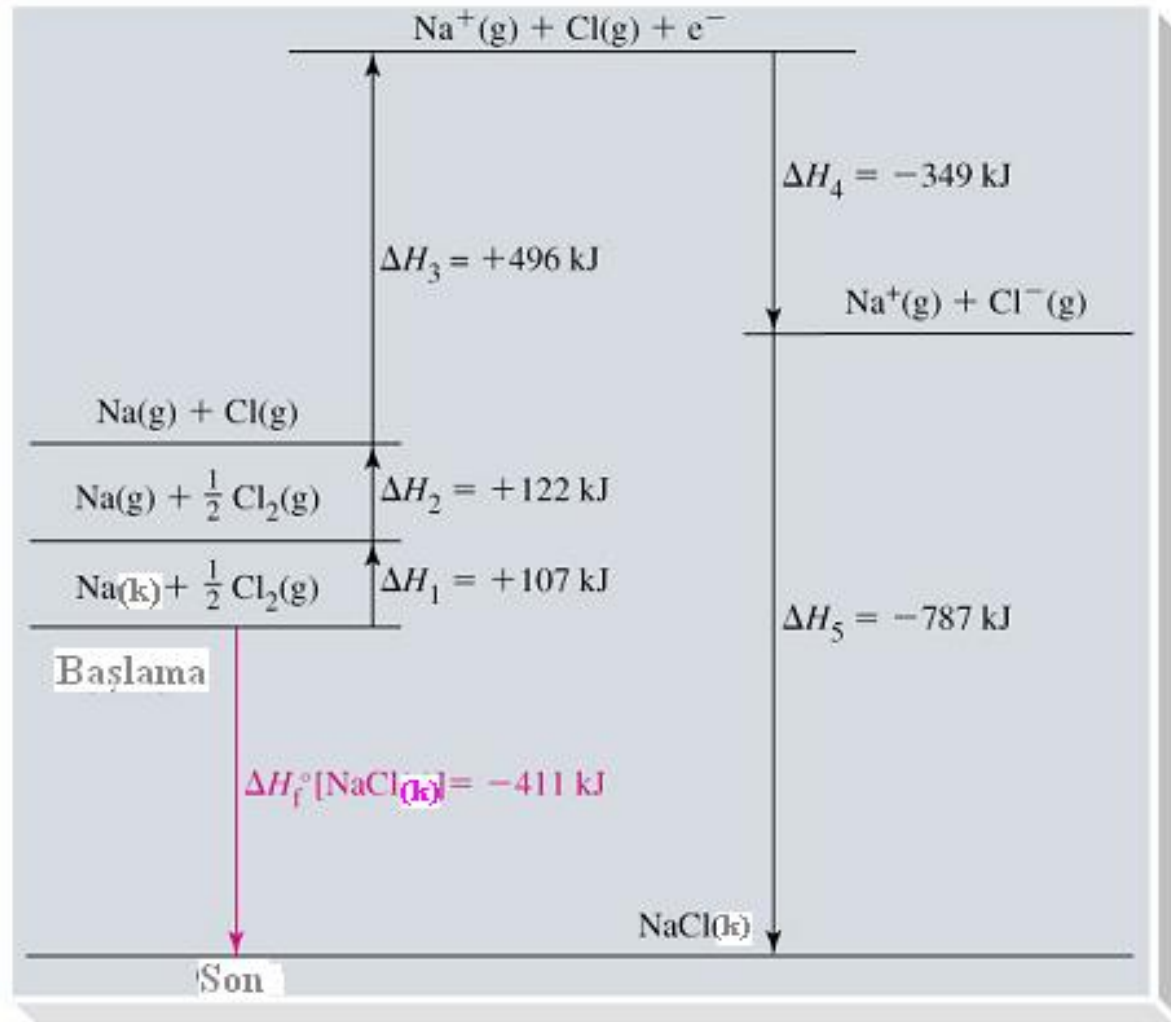


(b) CaF_2 birim hücresi
(Floritin yapısı)



(c) TiO_2 birim hücresi
(rutilin yapısı)

13-9 İyonik Kristallerin Oluşumunda Enerji Değişimleri



- Sorular Ve Cevaplar

ÖRNEK 13-1

İdeal Gaz Denklemi Kullanılarak Buhar Basıncının Hesaplanması. 1360 °C ta 113 L helyum gazı aynı sıcaklıktaki eritilmiş gümüş içinden geçirilmiştir. Gaz, gümüş buharı ile doyarken, sıvı gümüşün kütlesi 0,120 g azalmıştır. 1360 °C ta sıvı gümüşün buhar basıncı nedir?

Çözüm

Helyum gazının gümüş buharıyla doyduktan sonra da hacminin 113 L olduğunu varsayalım. Gümüşün buhar basıncı dış basınca göre çok küçük olduğu sürece bu varsayım geçerlidir. Dalton kısmi basınçlar yasasına (s 196) göre, gümüşün buhar basıncını 113 L lik hacmi tek başına işgal etmesi halindeki basıncı olarak değerlendirebiliriz. İdeal gaz denkleminde kullanılacak veriler aşağıdadır.

$$\begin{aligned} P &= ? & V &= 113 \text{ L} \\ R &= 0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} & T &= 1360 + 273,15 = 1633 \text{ K} \\ n &= 0,120 \text{ g Ag} \times \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} = 0,00111 \text{ mol Ag} \\ P &= \frac{nRT}{V} \\ P &= \frac{0,00111 \text{ mol} \times 0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1633 \text{ K}}{113 \text{ L}} \\ &= 1,32 \times 10^{-3} \text{ atm (1,00 Torr)} \end{aligned}$$

Alıştırma A: Sıvı heksan, C_6H_{14} ile buharı arasında 25°C ta denge kurtadır. Dengedeki buharın yoğunluğu 0,701 g/L olduğuna göre, 25°C ta buhar basıncını Torr biriminde hesaplayınız.

Örnek 13-3 te bu denklemin bir uygulamasını yapacağız.

(13.2)

ÖRNEK 13-3

Clausius-Clapeyron Denkleminin Uygulaması. Çizelge 13.1 ve 13.2 deki verileri kullanarak suyun 35,0 °C taki buhar basıncını hesaplayınız.

Çözüm

Verilen T_1 sıcaklığında bilinmeyen buhar basıncı P_1 olsun. Yani,

$$P_1 = ? \quad T_1 = (35,0 + 273,15) \text{ K} = 308,2 \text{ K}$$

Çizelge 13.2 den 35,0 °C ta yakın T_1 ve P_1 için örneğin 40,0 °C ı seçelim.

$$P_2 = 55,3 \text{ mmHg} \quad T_2 = (40,0 + 273,15) \text{ K} = 313,2 \text{ K}$$

Çizelge 13.1 de verilen $\Delta H_b = 44,0 \text{ kJ/mol}$ değerinin 30,0 °C–40,0 °C aralığında uygulanabileceğini varsayalım

$$\Delta H_b = 44,0 \text{ kJ/mol} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 44,0 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

Bu değerler Denklem 13-2 de kullanılarak,

$$\begin{aligned} \ln \frac{55,3 \text{ mmHg}}{P_1} &= \frac{44,0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{308,2} - \frac{1}{313,2} \right) \text{ K}^{-1} \\ &= 5,29 \times 10^3 (0,003245 - 0,003193) = 0,28 \end{aligned}$$

Sıvılar, Katılar ve Moleküller Arası Kuvvetler

$e^{0,28} = 1,32$ (Ek A ya bakınız) ve

$$\frac{55,3 \text{ mmHg}}{P_1} = e^{0,28} = 1,32$$

$$P_1 = 55,3 \text{ mmHg} / 1,32 = 41,9 \text{ mmHg}$$

P_2 den

ÖRNEK 13-5

Polar ve Apolar Maddelerin Fiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması. Yakıt olarak kullanılan bütan (C_4H_{10}) ile organik bir çözücü olan asetonun $[(CH_3)_2CO]$ hangisi daha yüksek kn a sahiptir?

Çözüm

İşe molekül kütlelerini karşılaştırarak başlayalım. Her iki madde de 58 g/mol lik molekül kütlelerine sahip olduğundan, yanıtımızı başka etkenlere dayandırmak zorundayız.

Şimdi hangi molekülün polar olduğuna bakalım. C ve H arasındaki elektronafetlilik farkı, genel olarak hidrokarbonları apolar kabul etmemizi haklı gösterecek kadar küçüktür. Aseton molekülü bir O atomu içerir ve kuvvetli $C=O$ bağ momenti bekleyebiliriz. Böyle durumlarda, bağ momentlerinin birbirini yok edici simetri özelliklerinin olup olmadığını görmek için molekülün yapı iskeletine gereksinim duyarız. Burada büyük bağ momentine sahip bir tek bağ olduğundan, aseton için böyle bir gereksinim yoktur. Sonuç olarak aseton bir dipol momentine sahiptir ve polar bir moleküldür. Aynı molekül kütlelerine sahip biri polar öteki apolar iki maddeden polar olanın (aseton) yüksek kaynama noktasına sahip olmasını bekleyebiliriz. (Ölçülen kaynama noktaları bütan için $-0,5^\circ C$ ve aseton için $56,2^\circ C$ tir)

Alıştırma A: Şu bileşiklerden hangisi en yüksek kn a sahiptir: C_3H_8 , CO_2 , CH_3CN ? Açıklayınız.

Alıştırma B: Aşağıdaki maddeleri beklenen kaynama noktalarının artışına göre sıralayınız: C_8H_{18} , $CH_3CH_2CH_2CH_3$, $(CH_3)_3CH$, C_6H_5CHO , SO_2 (sırasıyla oktan, bütan, izobütan, benzaldehit ve kükürt dioksit).

	Molekül Kütlesi, akb	Dipol Moment, D	van der Waals Kuvvetleri		ΔH_b , kJ/mol	Kaynama Noktası, K
			% Dağılıma	% Dipol		
F_2	38,00	0	100	0	6,86	85,01
HCl	36,46	1,08	81,4	18,6	16,15	188,11
HBr	80,92	0,82	94,5	5,5	17,61	206,43
HI	127,91	0,44	99,5	0,5	19,77	237,80

ÖRNEK 13-6

Moleküller Arası Kuvvetlerle Fiziksel Özelliklerin İlişkisi. Aşağıdaki maddeleri beklenen kaynama noktaları artışına göre sıralayınız: CCl_4 , Cl_2 , $CINO$, N_2 .

Çözüm

Maddelerin üçü apolardır. Bunlarda dağılıma kuvvetlerinin büyüklüğü ve dolayısıyla kaynama noktaları molekül kütlesine koşut olarak artmalıdır, yani, $N_2 < Cl_2 < CCl_4$. $CINO$ molekül kütlesi (65,5 akb) Cl_2 unkiine (70,9 akb) yakındır, fakat $CINO$ molekülü polardır (bağ açısı $\approx 120^\circ$). Buradan, moleküller arası kuvvetlerin $CINO$ bileşiğinde Cl_2 dan daha büyük ve kaynama noktasının da yüksek olacağı çıkar. Bununla birlikte, $CINO$ kaynama noktasının CCl_4 den büyük olmasını bekleyemeyiz, çünkü molekül kütleleri arasındaki fark çok büyüktür. (65,5 akb ne karşı 154 akb). Bu durumda beklenen kn sırası $N_2 < Cl_2 < CINO < CCl_4$ olur (gözlenen kaynama noktaları ise sırayla 77,3; 239,1, 266,7 ve 349,9 K dir).

rütlerine göre

4

Alıştırma A: Aşağıdaki maddeleri beklenen kaynama noktalarının artışına göre sıralayınız: Ne, He, Cl₂, (CH₃)₂CO, O₂, O₃.

Alıştırma B: Bazı sıvıların normal kaynama noktalarında ΔH_v değerleri şöyledir: H₂, 0,92 kJ/mol; CH₄, 8,16 kJ/mol; C₆H₆, 31,0 kJ/mol; CH₃NO₂, 34,0 kJ/mol, bu değerler arasındaki farkları açıklayınız.

ÖRNEK 13-7

İyonik Bir Bileşimin Fiziksel Özelliklerinin Kestirilmesi. KI ve CaO ten hangisinin erime noktası daha yüksektir?

Çözüm

Ca^{2+} ve O^{2-} iyonlarının yükü K^+ ve I^- ün yükünden daha büyüktür. Yine, Ca^{2+} iyonu K^+ dan ve O^{2-} iyonu I^- den küçüktür. CaO örgü enerjisinin KI ün örgü enerjisinden kesinlikle büyük olması beklenir. CaO in erime noktası daha yüksek olmalıdır. (Gözlenen erime noktaları KI için 677°C ve CaO için 2590°C tır).

Alıştırma A: KI den daha küçük erime noktasına sahip ve CaO ten daha yüksek erime noktasına sahip birer iyonik bileşik öneriniz.

Alıştırma B: NaI ve MgCl_2 tuzlarından hangisinin sudaki çözünürlüğü daha büyüktür? Açıklayınız.