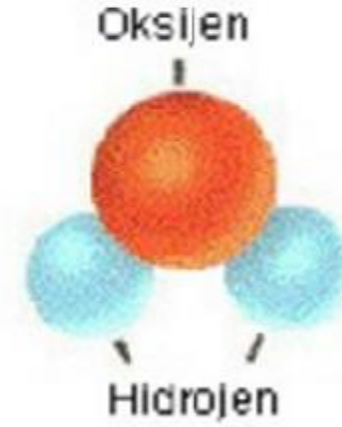


Moleküller Arası Çekim Kuvvetleri

Dr. Öğr. Üyesi Akar KARAKOÇ

Bir maddenin tanecikleri arasındaki etkileşimler (bağlar) 2 grupta toplanır:

- **Atomlar arası etkileşimler:** Atomları bir arada tutan kuvvetlere **kimyasal bağ** denir.
- **Moleküller arası etkileşimler:** Kimyasal bağ sonucu oluşan molekülleri bir arada tutan kuvvetlere **fiziksel bağ** denir.



Kimyasal bağlar moleküller arası bağlardan daha kuvvetlidir.

- Molekülleri bir arada tutan ve moleküllerin oluşturduğu maddenin birçok özelliğinden sorumlu olan bu etkileşimlere (kuvvetlere) **moleküllerarası kuvvetler** denir. **Moleküllerarası kuvvetler, *van der Waals kuvvetleri*** olarakta bilinmektedir.
- Moleküllerarası kuvvetler kimyasal bağların kuvvetine göre oldukça zayıftır.
- Örneğin HBr moleküllerini buharlaştırırken sıvı HBr deki moleküllerarası kuvvetleri yenmek için sadece 19,3 kJ/mol enerji gerekirken hidrojen ile brom arasındaki kovalent bağı kırmak için 366 kJ/mol enerji gerekir.
- Bir sıvının buharlaşması için verilen enerji büyük oranda moleküller arasındaki etkileşim kuvvetlerini yenmek için verilen enerjidir. Moleküllerarası kuvvetler, bir maddenin erime noktası, kaynama noktası, çözünürlüğü, elektrik ve ısı iletkenliği, kristal yapısı ve sertliği gibi fiziksel özelliklerini belirler.

Moleküller arasında 3 çeşit moleküllerarası kuvvet bulunabilmektedir. Bunlar

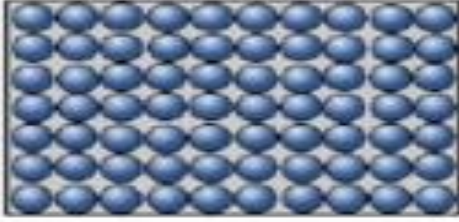
- Dipol-dipol kuvvetleri,
- London (dispersiyon) kuvvetleri,
- Hidrojen bağı.

Molekülleri bir arada tutan kuvvetler kimyasal bağlamadan daha zayıf, moleküller arası etkileşimlerdir.

Moleküller arası etkileşimler, bileşiklerin **fiziksel özelliklerini** yönlendiren etkileşimlerdir.

Bir maddenin fiziksel halini moleküller arası çekim kuvveti belirler

Kinetik Enerji - Katı



[KATI HAL]

- Moleküller arası boşluk en az
- **Tanecikler arası çekim kuvveti en fazla**
- Maddenin en düzenli hali
- Sıkıştırılamaz.
- **Tanecikler bulundukları noktada titreşim hareketi yapar.**

Kinetik Enerji - Sıvı



[SIVI HAL]

- Molekülleri katının kine göre biraz daha uzak
- **Tanecikler arası çekim kuvveti katıya göre daha az.**
- Tanecikler katıya göre daha düzensiz.
- Akışkandır.
- Sıkıştırılamaz.
- **Tanecikleri titreşim ve yer değiştirme (öteleme) yapar.**

Kinetik Enerji - Gaz



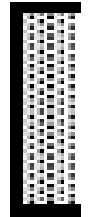
SICAK

[GAZ HAL]

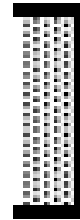
- Tanecikler arası boşluk en fazla
- **Tanecikler arası çekim kuvveti yok denecek kadar az.**
- Maddenin en düzensiz halidir.
- Akışkandır.
- Sıkıştırılabilir.
- **Tanecikleri titreşim, öteleme ve dönme hareketlerini yapar.**

Dipol- dipol etkileşimi

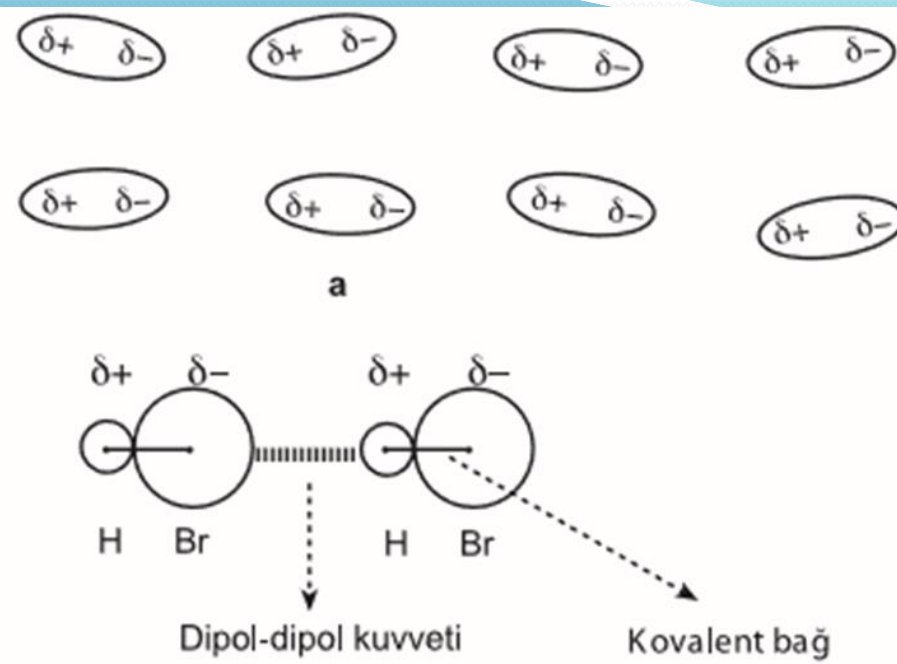
Polar bağlara sahip ve **dipol momenti** sıfır olmayan moleküller **polar** moleküllerdir. Böyle moleküllerde artı ve eksi yük merkezleri çakışmazlar, yani kutuplaşmalar oluşur.



Polar moleküllerin karşıt kutupları arasında oluşan çekim kuvvetine "**dipol - dipol etkileşmesi**" denir.



- Kimyasal bağ ile bağlanmış iki atomun elektronegatiflikleri farklı ise elektronegatifliği daha yüksek olan atomun bağ elektronlarını daha çok çeker ve bu durumda bağ polar olur.
- Eğer molekül, iki atomlu bir molekül ise bağ polarlığı aynı zamanda molekülün polarlığı olur.
- Çok atomlu moleküllerin polarlığı da bağ polarlıklarının ve geometrilerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Polar moleküllerde elektron yoğunluğunun molekülün bir tarafında yüksek diğer tarafında düşük olması nedeniyle molekül bir dipole (iki kutba) sahiptir.
- Bu nedenle polar bir molekülün pozitif ucu (tarafı) diğer bir polar molekülün negatif ucuna (tarafına) yakın olduğu zaman bu iki molekül birbirini çeker.
- *İki polar molekül arasındaki bu elektrostatik çekimin sonucunda oluşan kuvvete **dipol-dipol kuvveti** denir.*

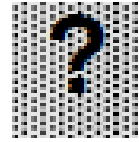


Dipol-dipol kuvvetleri, polar moleküller sadece birbirlerine yakın olduğu zaman etkilidir. Dipol-dipol kuvvetlerinin büyüklüğü, moleküllerin dipol momentlerinin büyüklüğü arttıkça artar. Bu nedenle iki atomlu moleküllerde, iki atom arasındaki elektronegatiflik farkı ne kadar büyükse dipol-dipol kuvvetleri o kadar güçlü olur. Yaklaşık aynı mol kütleli bileşikler arasında polarlığı fazla (dipol momentleri büyük) olanlar daha yüksek sıcaklıkta erir ve kaynar. Örnek olarak silan (SiH_4), fosfin (PH_3) ve hidrojen sülfür (H_2S) bileşiklerini inceleyelim. Bu bileşiklerin mol kütleleri yaklaşık olarak aynıdır.

Fiziksel özellik	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S
Mol kütlesi (g/mol)	32,1	34,0	34,1
Dipol momenti (D)	0 (apolar)	0,55 (polar)	1,10 (polar)
Erime noktası (°C)	-185	-134	-86
Kaynama noktası (°C)	-111	-88	-61

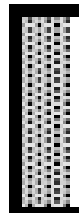
Bu verilerden göreceğiniz gibi dipol momenti en yüksek olan bileşik H₂S, erime ve kaynama noktası en yüksek olan bileşiktir. Dipol-dipol etkileşmesi sıvı fazdaki moleküllerin birbirinden ayrılarak gaz (buhar) fazına geçmelerini zorlaştırır. Bu etki polar bileşiklerin kaynama noktalarının yakın mol kütleli apolar veya daha az polar bileşiklerden daha yüksek olmasına neden olur. Bu nedenle dipol momenti sıfır olan SiH₄ diğer iki bileşiğe göre erime ve kaynama noktası en düşük olan bileşiktir. PH₃ de H₂S e göre daha az polar olduğundan erime ve kaynama noktaları hidrojen sülfürünkilere göre daha düşüktür.

Dipol-dipol etkileşimi sadece aynı tür moleküller arasında değil farklı tür moleküller arasında da bulunabilir. Bunun sonucu olarak da molekülleri arasında dipol-dipol etkileşimi olan iki sıvı madde birbirinin içinde çözünme eğilimindedir.

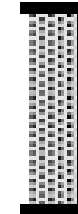


Apolar bllleşiklerde elektrıksel kutuplaşma olablılır mı?

Apolar moleküllerin komşu moleküllerin etkisinde kalmasıyla, yük yoğunluğu dağılımlarında kısa süreli değişimler olur. Bu değişimler sonucu, molekülde **geçici dipol** oluşur. Bunun sonucu olarak da moleküller arasında çok **zayıf elektrostatik çekim** kuvvetleri doğar.

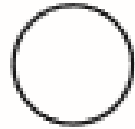


Apolar moleküllerin karşılıklı birbirlerini etkilemesi sonucu oluşan geçici çekim kuvvetine "**London etkileşimi** " adı verilir.



London (Dispersiyon) Kuvvetleri

London (dispersiyon) kuvvetleri polar, apolar bütün moleküller arasında görülen bir moleküllerarası etkileşim kuvvetidir. Moleküllerde ve atomlarda elektronların hareketliliği sonucu anlık olarak elektronların molekülün veya atomun bir tarafında yoğunlaşma (toplanma) ihtimali vardır. Bu anlık durumda, molekülün veya atomun bir tarafı kısmi negatif (δ^-), diğer tarafı ise kısmi pozitif (δ^+) yükle yüklenir ve molekülde *anlık dipol* oluşur (Şekil 7.2 a ve b). Bu anlık dipol, kısmi pozitif ve kısmi negatif yükünün konumuna göre, yakınındaki moleküllerin veya atomların elektronlarını çekerek veya iterek (indükleyerek) onların üzerinde de *indüklenmiş dipol* oluşmasına yol açar (Şekil 7.2 c). Bu şekilde oluşan *anlık dipol-indüklenmiş dipol etkileşimine London kuvveti veya London dispersiyon kuvveti* denir. London dispersiyon kuvvetleri moleküller veya atomlar birbirlerine yakın olduğu zaman oluşurlar.



a. Yük dağılımı simetrik



b. Anlık dipol



c. Anlık dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi

Bir anlık dipolün oluşması ve yakındaki bir molekül veya atomda indüklenmiş dipol oluşturmaması, iki molekül veya atom arasında kısa süreli London kuvveti oluşmasına neden olur. Moleküller veya atomlar arasında belli bir anda bu şekilde oluşan London kuvvetleri sürekli olmayıp çok kısa sürede ortadan kalkarlar ancak aynı anda moleküller veya atomlar arasında benzer başka London kuvvetleri oluşur. London kuvvetlerinin büyüklüğü atom veya molekülün polarlaşabilme kolaylığı, boyutu ve moleküllerde molekül geometrisi ile ilgilidir. Kolay polarlaşabilen atom ve moleküller daha büyük London kuvvetlerine sahiptirler. Benzer geometrilili moleküller arasında London kuvvetleri artan elektron sayısı ile dolayısıyla da molekülün kütlesinin artmasıyla artar. Elektron sayısındaki artış molekülün polarlaşabilme yeteneğini artırır. Bu durum örneğin atomik halde bulunan soy gazlar içinde geçerlidir. Çizelge 7.1 de bazı hidrokarbonların, halojenlerin ve soy gazların mol kütlesi artışına bağlı olarak kaynama noktalarındaki artış verilmiştir. Çizelgedeki hidrokarbonların ve halojenlerin apolar moleküller olduklarını yani dipol-dipol kuvvetlerine sahip olmadıklarını düşünmüş olmalısınız. Bu bileşiklerin ve elementlerin kaynama noktalarındaki artışın nedeni London kuvvetlerinin artışı ile açıklanır.

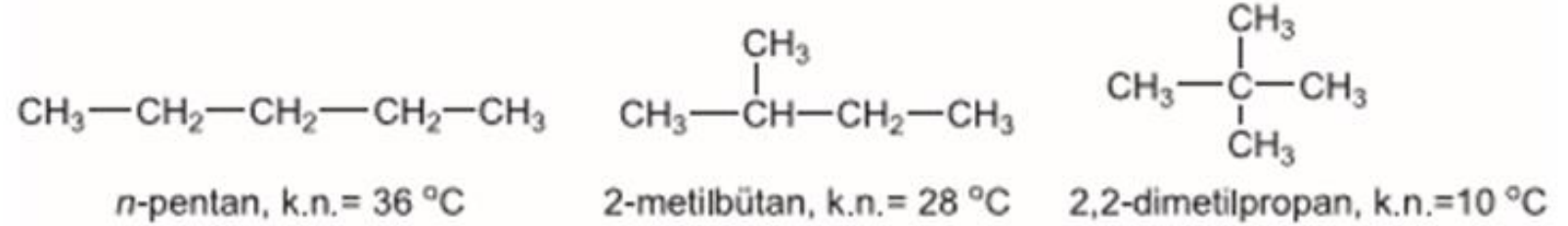
Çizelge 7.1

*Bazı
Hidrokarbonların,
Halojenlerin ve Soy
Gazların Kaynama
Noktaları*

Hidrokarbonlar			Halojenler			Soy Gazlar		
	M_A (g/mol)	Kaynama noktası (°C)		M_A (g/mol)	Kaynama noktası (°C)		M_A (g/mol)	Kaynama noktası (°C)
CH ₄	16	-161	F ₂	38	-188	He	4	-269
C ₂ H ₆	30	-88	Cl ₂	71	-34	Ne	20	-246
C ₃ H ₈	44	-42	Br ₂	160	59	Ar	40	-186
n-C ₄ H ₁₀	58	0	I ₂	254	184	Kr	84	-152

London kuvvetlerinin büyüklüğü molekülün şekline de bağlıdır.

London kuvvetlerinin büyüklüğü molekülün şekline de bağlıdır. Atomları ve atom sayıları aynı ancak molekül şekilleri (geometrilere) birbirinden farklı olan maddelerin erime ve kaynama noktaları gibi özellikleri farklı olabilir. Buna örnek olarak aşağıda her üçüde C_5H_{12} molekül formülüne sahip moleküllerin kaynama noktalarındaki (k.n.) farklılaşma verilmiştir.



Aynı tür ve sayıda atomlar içeren ancak atom düzenlemeleri farklı olan maddelere **izomer** denir

2,2-Dimetilpropanın (neopentan) molekül geometrisi, küresele benzemesi nedeniyle etkileşim yüzeyi *n*-pentan ve 2-dimetilbütana göre küçüktür ve polarlaşabilmesi bu moleküllere göre daha güçtür. London kuvvetleri bu molekülde en düşük olduğundan bu üç molekülün oluşturduğu maddeler arasında kaynama noktası en düşük olan maddedir. *n*-Pentan molekülünde ise elektronlar daha geniş bir yüzeyde daha kolay hareket ettikleri için bu molekül daha kolay polarlaşır. Bu nedenle *n*-pentan diğerleri ile kıyaslandığında en kuvvetli London kuvvetlerine sahiptir ve kaynama noktası en yüksektir.

H bağı aynı tür veya farklı tür moleküller arasında oluşabilir.

Hidrojen Bağı

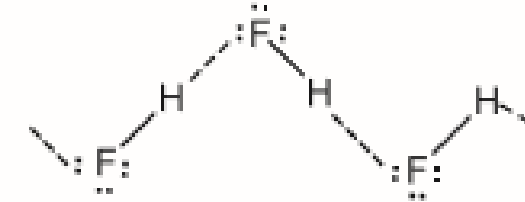
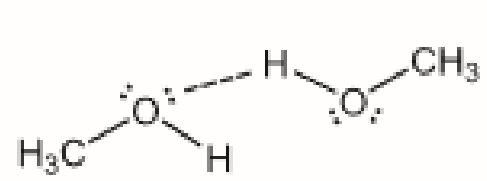
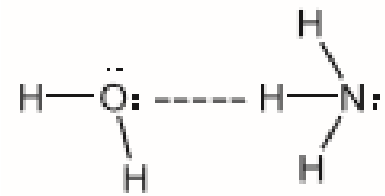
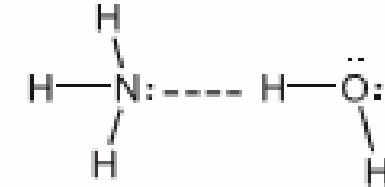
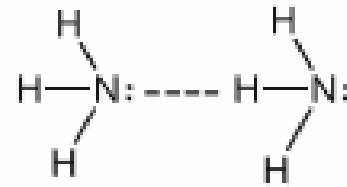
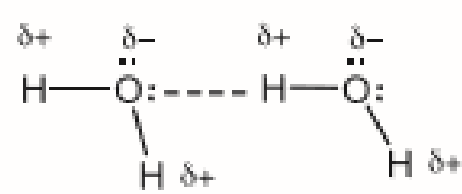
Elektronegatifliklerinin yüksek olduğunu ve moleküler bileşiklerinde ortaklanmamış elektron çifti içerdiklerini bildiğimiz azot (N), oksijen (O) ve flor (F) atomlarının hidrojen atomuyla yaptığı bağlar polar kovalent bağlardır. Bu tür moleküllerde N, O veya F a bağlı hidrojen atomu kısmi pozitif yüklüdür ve komşu molekülde bulunan N, O veya F atomunun ortaklanmamış elektron çifti ile etkileşime girer. Bu moleküllerarası etkileşim türüne **hidrojen bağı** denir.

Diğer sayfada H-bağı ile ilgili bazı örnekler verilmiştir (H-bağı kesikli çizgilerle verilmiştir) ve sadece $H_2O - H_2O$ molekülleri üzerindeki kısmi yükler gösterilmiştir. Diğer moleküllerin atomları üzerindeki kısmi yükler de benzer şekilde gösterilebilir.

ÖRNEK

Benzen (C_6H_6), etilendiamin ($H_2NCH_2CH_2NH_2$), florometan (CH_3F) ve fosfin (PH_3) moleküllerinden hangisi/hangileri hidrojen bağı oluşturabilir?

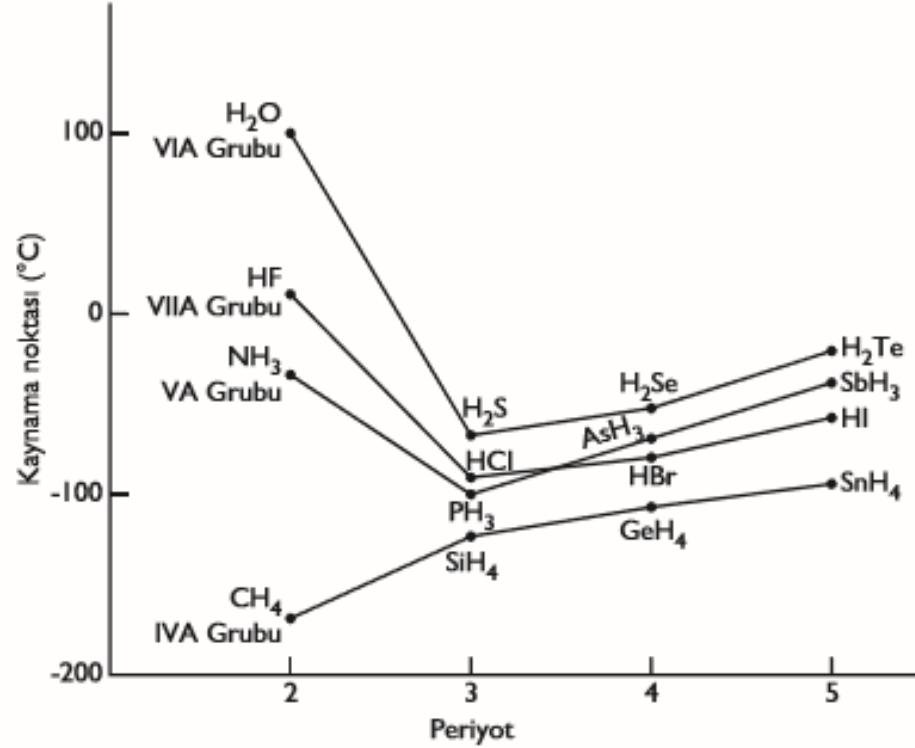
Bu bileşiklerin hepsi hidrojen içermektedir. Ancak bir tek etilendiaminde N atomlarına bağlı olarak bulunan hidrojenler H-bağı yapabilir.



Hidrojen bağı yapabilen moleküllerde moleküllerarası kuvvetler daha güçlüdür. H-bağlarının enerjisi (HF dışında) genelde 4-40 kJ/mol dür. HF de hidrojen bağının enerjisi 100 kJ/mol civarındadır. H-bağı yapabilen moleküllerin moleküllerarası etkileşim kuvvetlerine bu bağın oldukça büyük katkısı nedeniyle bu tür moleküllerin erime ve kaynama noktalarında benzer yapıdaki ancak H-bağı yapamayan moleküllere göre ani yükselmeler görülür. Şekil 7.3 de periyodik çizelgede IVA, VA, VIA ve VIIA gruplarında bulunan basit hidrojenli bileşiklerin kaynama noktalarına ilişkin grafik görülmektedir.

Şekil 7.3

IVA, VA, VIA ve
VIIA Grubu
Hidrojenli
Bileşiklerin
Kaynama Noktaları
Grafığı



Şekil 7.3 incelendiğinde şöyle bir durum olduğu görülür: İkinci periyot hidrürü olan CH_4 hidrojen bağı oluşturamaz ve kendi grubunda bulunan hidrürler (SiH_4 , GeH_4 ve SnH_4) arasında molekül kütlesi en düşük dolayısıyla London kuvvetleri en zayıf olan olduğu için en düşük kaynama noktasına sahiptir. Benzer düşünce ile molekül kütlelerinin düşük olması nedeniyle ikinci periyotta bulunan NH_3 , H_2O ve HF ün de kaynama noktalarının kendi grupları içindeki hidrojenli bileşiklerin kaynama noktalarından daha düşük olması beklenir. Fakat grafikten de gö-

rüldüğü gibi bu bileşiklerin kaynama noktaları kendi gruplarında bulunan hidrojenli bileşiklerden daha yüksektir. Hidrojen bağı yapabilen bu bileşiklerin (NH_3 , H_2O ve HF) buharlaşmaları sırasında molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kırmak için gereken ekstra enerji bu bileşiklerin kaynama noktalarının yüksek olmasına neden olur. Hidrojen bağı, kovalent ve iyonik bağdan daha zayıf; dipol-dipol ve London kuvvetlerinden daha kuvvetlidir.

H-bağı biyolojik moleküllerin 3 boyutlu yapılarının oluşmasında önemli rol oynar. Örneğin, DNA'nın ikili sarmal yapısı hidrojen bağları sayesinde oluşabilmektedir.

Etanolün ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) su ile karışmasında etkin olan moleküllerarası kuvvet nedir?

SIVILARIN ÖZELLİKLERİ

Sıvı; moleküler, iyonik veya atomik yapıdaki partiküllerden oluşabilir. Sıvıda bu partiküllerin düzenlenmesi ne gazlardaki gibi içinde bulundukları kabı kaplayacak (kabın şeklini alacak) kadar düzensiz, ne de katılardaki gibi düzenlidir. Ancak partiküller sıvı fazda kolaylıkla hareket edebildikleri için sıvılar bulundukları kabın kapladıkları kısmının şeklini alırlar. Sıvıların özellikleri moleküllerarası çekim kuvvetleriyle ilgilidir. Bir gaz yeteri kadar soğutulursa moleküllerarası çekim kuvvetlerinin etkisiyle yoğunlaşarak sıvı hale geçer. Sıvı halde gaz haline göre birbirine daha da yaklaşan moleküllerin, gaz halindeki moleküllerden daha büyük moleküllerarası etkileşim kuvvetlerine sahip olduğunu görmüştük. Sıvıların moleküllerarası etkileşimler ile ilgili iki önemli özelliği *viskozite* ve *yüzey gerilimidir*.

Viskozitenin SI birimi kg/m s veya N s/m^2 dir. Ayrıca santipoise (cP) de sıklıkla kullanılan bir viskozite birimidir ve $1000 \text{ cP} = 1 \text{ kg/m s}$ dir.

Viskozite

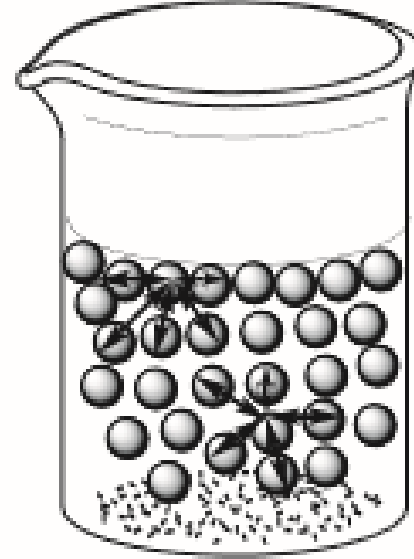
Bir sıvının akmaya karşı gösterdiği dirence **viskozite** denir ve sıvıdaki bir molekülün diğer moleküllere göre hareket edebilmesiyle ilgili bir olaydır. Viskozitesi büyük olan sıvı daha yavaş akar. Sıvıların diğer özelliklerinin çoğu gibi viskozite de molekülün büyüklüğüne, şekline ve kimyasal yapısına bağlıdır. Genellikle moleküllerarası kuvvetleri büyük olan sıvıların viskozitesi yüksektir. Örneğin 20°C deki suyun viskozitesi $1,01 \times 10^{-3} \text{ kg/m s}$, benzenin (C_6H_6) viskozitesi ise $6,47 \times 10^{-4} \text{ kg/m s}$ dir. Polar su molekülleri arasında hidrojen bağı, dipol-dipol ve London kuvvetleri olmasına karşın apolar C_6H_6 molekülleri arasında sadece London kuvvetleri vardır. Bu nedenle daha büyük moleküllerarası etki-leşim kuvvetine sahip suyun viskozitesi daha büyüktür.

Molekül büyüklüğü açısından baktığımızda, benzer türdeki moleküllerden oluşan maddelerde mol kütlesi yüksek olan maddenin viskozitesi daha yüksektir. Örneğin *n*-pentanın ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 20°C deki viskozitesi $2,40 \times 10^{-4} \text{ kg/m s}$ iken bir fazla karbona sahip *n*-hekzanın ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) viskozitesi $3,07 \times 10^{-4} \text{ kg/m s}$ dir

Viskozite genellikle sıcaklığın artmasıyla azalır. Çünkü yüksek sıcaklıkta, moleküllerin sahip olduğu kinetik enerji artar ve böylece moleküllerarası çekim kuvvetleri daha kolay yenildiğinden moleküller birbirlerine göre daha kolay hareket ederler. Örneğin *n*-hekzanın 20°C , 40°C ve 60°C deki viskoziteleri sırasıyla $3,07 \times 10^{-4} \text{ kg/m s}$, $2,53 \times 10^{-4} \text{ kg/m s}$ ve $2,22 \times 10^{-4} \text{ kg/m s}$ şeklinde azalan değerlere sahiptir. Hepimiz soğutucuda tutulan balın daha kıvamlı (az akıcı) hale geldiğine şahit olmuşuzdur.

Yüzey Gerilimi

Sıvının iç kısmındaki moleküller, etrafındaki moleküller tarafından her yönde eşit derecede çekilirler. Buna karşılık sıvı yüzeyindeki moleküller ise sıvının iç kısmındaki moleküller tarafından sıvının içine doğru çekilirler (Şekil 7.4). Sıvı yüzeyinin temasta olduğu diğer faz gaz (buhar) fazıdır ve bu fazda moleküllerin yoğunluğu düşük olduğundan sıvı yüzeyindeki bir molekülü çekme kuvvetleri iç kısımdaki moleküllerin çekme kuvvetlerine göre oldukça küçüktür. Dolayısıyla sıvının yüzeyindeki molekülleri sıvının içerisine doğru çeken net bir kuvvet vardır. Sıvının yüzey gerilimi bu çekim nedeniyledir ve bu yüzey gerilimi sıvıları minimum yüzeye sahip olacak biçimde şekil almaya zorlar. Yüzey-hacim oranı en küçük geometrik cisim küre olduğundan yağmur damlaları, sabun köpüğü küresel şekilde olurlar (gerçekte bu cisimlerde küresellik yerçekimi etkisiyle bir miktar bozulur).



Şekil 7.4

Sıvı Yüzeyindeki ve İçindeki Moleküllere Uygulanan Kuvvetler

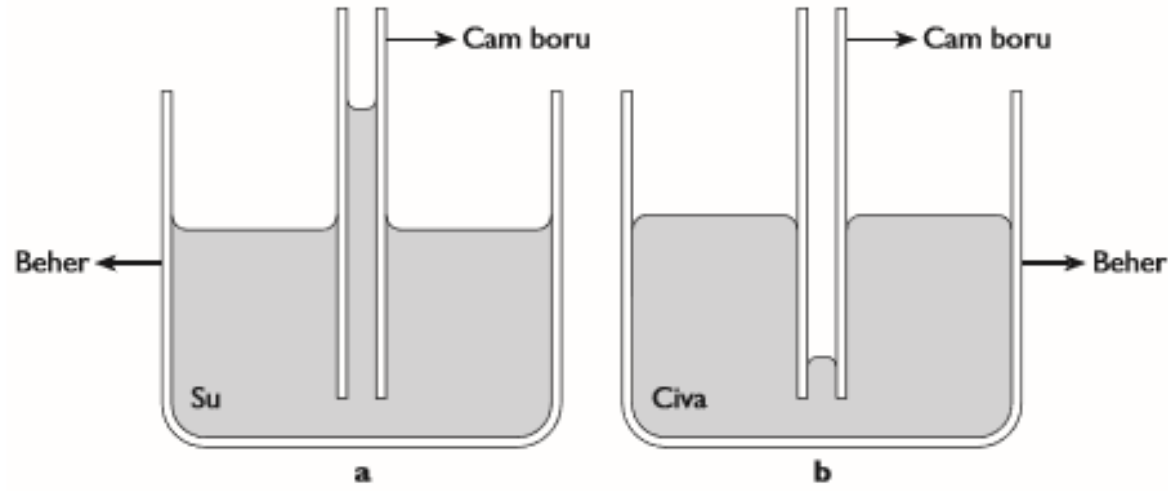
Yukarıda yüzey geriliminin nedenini anlatmaya çalıştık. Yüzey gerilimi tanım olarak *bir sıvının yüzeyini birim alan kadar arttırmak için gereken enerji miktarıdır*. Örneğin suyun 20 °C'deki yüzey gerilimi $7,28 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ dir. Bu bir su örneğinin yüzey alanını 1 m^2 arttırmak için verilmesi gereken enerjidir. Kuvvetli hidrojen bağları, dipol-dipol ve London kuvvetlerinden dolayı suyun yüzey gerilimi yüksek olmasına karşın örneğin bir hidrokarbon olan *n*-hekzanın yüzey gerilimi 20 °C'de $1,84 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ (veya N/m) dir.

$$1 \text{ J/m}^2 = 1 \text{ N/m}$$

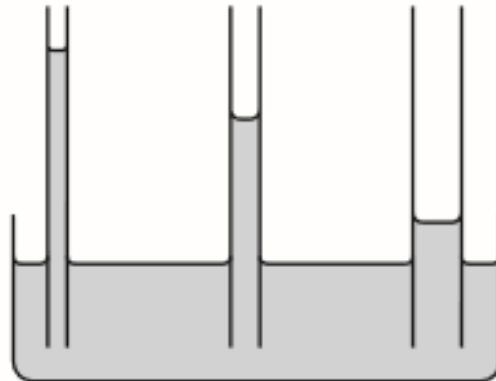
Benzer moleküller arasında olan ve bu molekülleri bir arada tutan etkileşim kuvvetlerine **kohezyon kuvvetleri** denir. Bir madde ile bir yüzeyi (başka madde) arasında olan etkileşim kuvvetlerine ise **adezyon kuvvetleri** denir. Bu kuvvetlerin büyüklükleri genellikle farklıdır. Örneğin su ile cam yüzeyi arasındaki adezyon kuvvetleri, su molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerinden daha büyüktür. Cam bir boru içerisine sıvı su koyduğumuzda, su yüzeyinde **menisküs** adı verilen iç bükey bir kavis oluşur. Benzer biçimde bir cam boru içerisine adezyon kuvvetleri kohezyon kuvvetlerinden küçük olan bir sıvı (örneğin civa) konulduğunda dış bükey kavis oluşur (Şekil 7.5). Çünkü bu durumda kohezyon kuvvetleri daha büyük olduğundan sıvı (civa) diğer yüzeyden (camdan) uzaklaşmaya (kaçmaya) çalışır.

Şekil 7.5

a. Su-Cam Boru Sistemi, b. Civa-Cam Boru Sistemi



Yüzey geriliminin neden olduğu bir başka olgu kapiler etkidir. Adezyon kuvvetlerinin kohezyon kuvvetlerinden büyük olduğu durumda çok dar çaplı (kılcal) borular bir sıvıya daldırıldığında sıvı bu borular içinde yukarıya doğru yükselir (Şekil 7.5 a). Buna **kapiler etki** denir. Kapiler etkide boru içinde yükselen sıvının yüksekliği aşağıda gösterildiği gibi borunun çapına bağlıdır. Kapiler etkiye verilebilecek en iyi örneklerden bir tanesi suyun ve çözülmüş besinlerin bitkilerde kökten gövdeye ve dallara iletilmesi olayıdır.



FAZ DEĞİŞİMLERİ

Maddeler olağan koşullarda katı, sıvı ya da gaz halde bulunurlar. Maddelerin bu fiziksel hallerden birinden diğerine dönüşümüne **faz değişimi** veya **faz geçişi** denir. Faz, şiddet özellikleri her noktasında aynı olan maddedir. Şekil 7.6 da faz değişimleri ve isimleri verilmektedir.

Faz değişimleri sistemin enerjisindeki değişim sonucu gerçekleşir. Bir katının erimesi veya bir sıvının buharlaşması enerji gerektirir. Katı fazdaki bir maddenin ısı alarak sıvı faza geçmesine **erime** denir. Bir mol katı maddenin erimesi için gerekli olan ısıya **molar erime ısısı** veya **molar erime entalpisi** denir. Su için molar erime entalpisi 6,01 kJ/mol dır. Erimenin tersi durum donmadır. Yani sıvı molekülleri birbiri üzerinden geçemeyecek kadar düşük enerjiye sahip oldukları zaman birbirlerine göre hareketsiz kalırlar ve katı fiziksel hal oluşur. Sıvının donduğu sıcaklığa **donma noktası** denir.

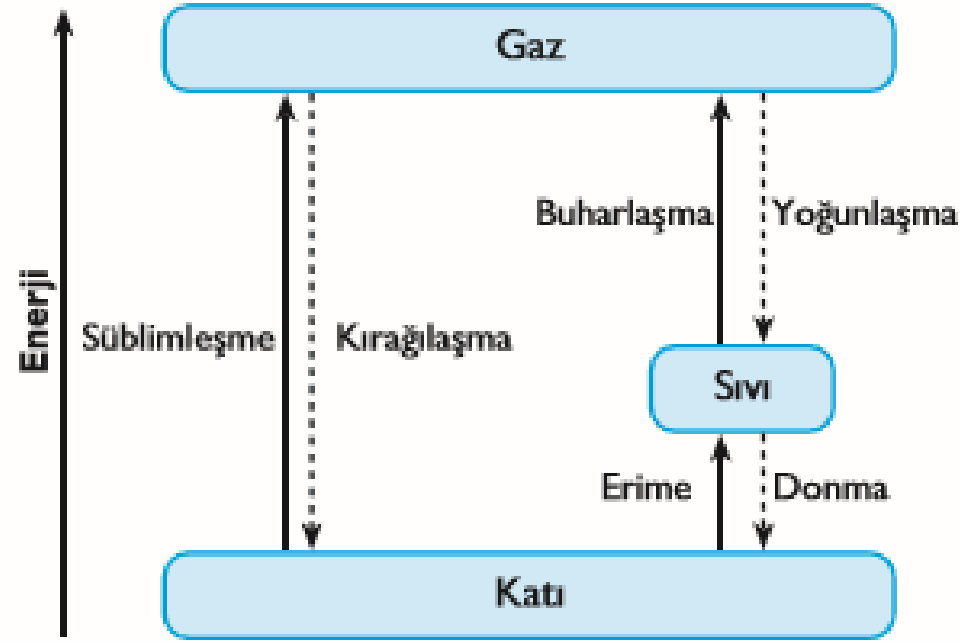
Sıvı fazdaki bir madde yeteri miktarda enerji aldığıında gaz (buhar) faza geçer, bu olaya ise **buharlaşma** adı verilir. Bir mol sıvının buharlaşması için gereken ısıya **molar buharlaşma ısısı** veya **molar buharlaşma entalpisi** denir ve su için

100 °C deki molar buharlaşma entalpisi 40,67 kJ/mol dır. Molar buharlaşma entalpileri az da olsa sıcaklığa bağlı olarak değişir. Yoğunlaşma buharlaşmanın tersi olan durumdur. Buhar fazındaki moleküllerin enerjileri azaldığında sıvı hale geçerler.

Buhar basıncı yüksek olan katıların sıvı faza geçmeden katı fazdan doğrudan gaz fazına geçmesi olayına **süblimleşme** denir. Süblimleşmenin tersi ise **kırağlaşmadır**.

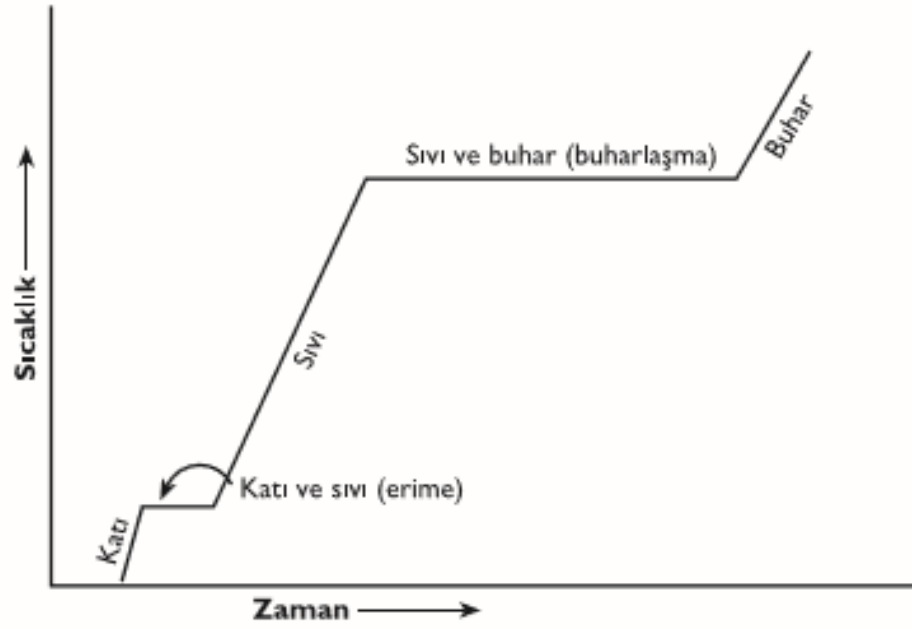
Şekil 7.6

Faz Değişimleri



Şekil 7.7

Tipik Bir Isınma
Eğrisi



Isınma eğrisi kullanılarak bir sistemdeki enerji değişimi hesaplanabilir. Erime noktası ve kaynama noktası gibi maddenin sıcaklığının sabit kaldığı fakat hal değiştirdiği süreçlerde sisteme verilen ısı miktarı

$$q = m L$$

formülünden hesaplanır. Burada m ; kütle, L ise maddenin 1 gramının erimesi, buharlaşması veya süblimleşmesi için verilmesi gereken ısı miktarıdır. Katı, sıvı veya gaz halinde bulunan bir maddenin sıcaklığındaki değişmeye karşılık verilen ısı miktarının

$$q = m s \Delta T$$

formülü kullanılarak hesaplandığını Ünite 3 de görmüştük. Burada s ; özgül ısı (J/g), ΔT ise iki sıcaklık arasındaki farktır.

1 atm sabit basınçta, -10 °C deki 5 g buz 110 °C de su buharına dönüştürmek için verilmesi gereken enerjiyi hesaplayınız.

Buz, su ve su buharının özgül ısıları sırasıyla 2,05 J/g K, 4,18 J/g K ve 2,08 J/g K dir. Su için molar erime ve buharlaşma entalpi değerleri sırasıyla $\Delta H_e = 6,01$ kJ/mol ve $\Delta H_b = 40,67$ kJ/mol dır.

Çözüm:

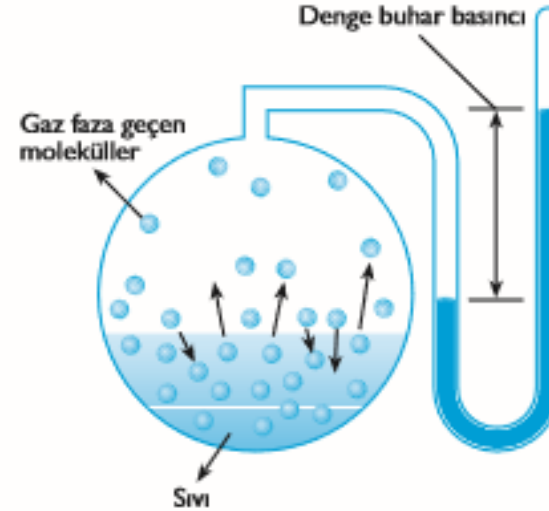
$$\begin{aligned}\text{Isıtma } (-10\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 0\text{ }^{\circ}\text{C}) &: q_1 = m s \Delta T = (5\text{ g})(2,05\text{ J/g K})(10\text{ K}) = 103\text{ J} \\ \text{Erime} &: q_2 = m L = (5\text{ g})(1\text{ mol} / 18\text{ g})(6010\text{ J/mol}) = 1669\text{ J} \\ \text{Isıtma } (0\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 100\text{ }^{\circ}\text{C}) &: q_3 = m s \Delta T = (5\text{ g})(4,18\text{ J/g K})(100\text{ K}) = 2090\text{ J} \\ \text{Buharlaşma} &: q_4 = m L = (5\text{ g})(1\text{ mol} / 18\text{ g})(40670\text{ J/mol}) = 11297\text{ J} \\ \text{Isıtma } (100\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 110\text{ }^{\circ}\text{C}) &: q_5 = m s \Delta T = (5\text{ g})(2,08\text{ J/g K})(10\text{ K}) = 104\text{ J} \\ q &= q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 \\ q &= 103\text{ J} + 1669\text{ J} + 2090\text{ J} + 11297\text{ J} + 104\text{ J} = 15263\text{ J} = 15,3\text{ kJ} \text{ olarak bulunur.}\end{aligned}$$

SIVILARIN BUHAR BASINCI

Bir sıvıda bulunan moleküllerin enerjileri dağılım gösterir. Sıvının yüzeyine yakın ve diğer moleküllerle olan çekim kuvvetlerini yenebilecek yeterli kinetik enerjiye sahip olan moleküller sıvı fazını terkederek gaz fazına geçerler. Kapalı bir kaba bir sıvı koyup beklediğimizde zamanla buhar fazındaki o sıvıya ait buhar miktarının ve buna bağlı olarak da oluşan buharın basıncının arttığı görülür. Sıvı fazda olduğu gibi buhar fazındaki moleküllerin de enerjileri bir dağılım gösterir ve buna bağlı olarak buhar fazındaki düşük enerjili moleküller de sıvı yüzeyine çarptıklarında sıvı faza geri dönerler (yoğunlaşırlar). Belli bir sıcaklıkta sıvı ile buhar fazları arasındaki yoğunlaşma ve buharlaşma hızları eşit hale geldiğinde dinamik bir dengeye ulaşılır. Bu denge durumundaki sıvının buhar basıncının değeri o sıvının o sıcaklıktaki **buhar basıncı**dır (Şekil 7.8).

Şekil 7.8

*Kapalı Bir Kaptaki
Denge Buhar
Basıncının
Oluşumu*



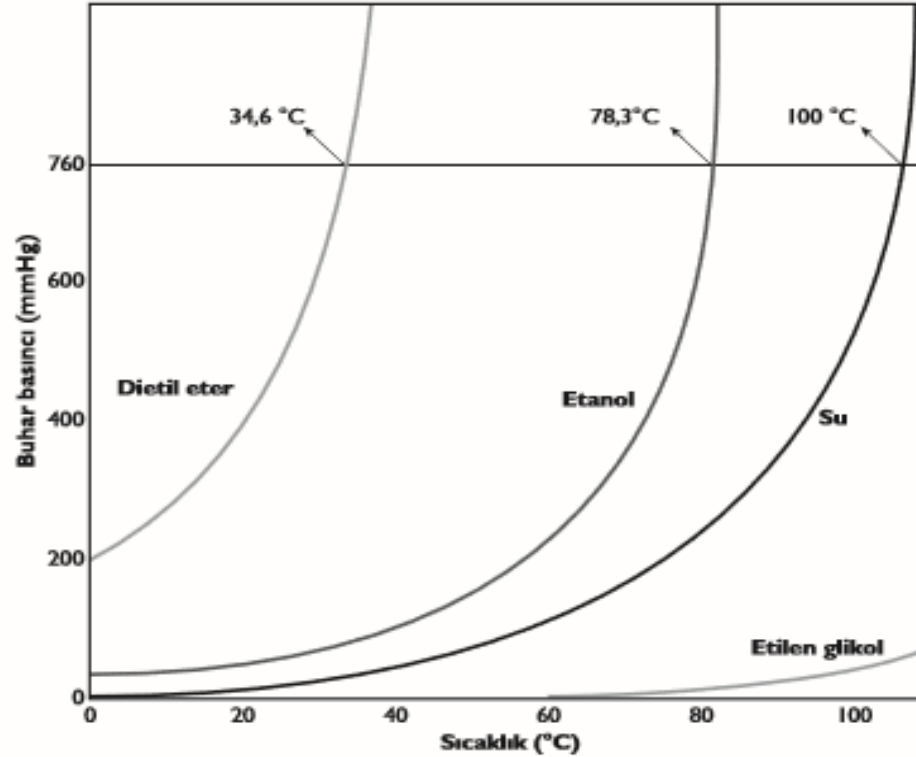
Buhar basıncının büyüklüğü moleküllerarası kuvvetlere bağlıdır. Güçlü moleküllerarası kuvvetlere sahip bir maddenin buhar basıncı yaklaşık aynı mol kütleli ve nispeten daha zayıf moleküllerarası kuvvete sahip olan başka bir maddenin buhar basıncından daha düşüktür. Buhar basıncı yüksek olan sıvıların buharlaşması kolay olup bu tür maddelere **uçucu madde** denir.

Buhar basıncı sıcaklığın artmasıyla artar (Şekil 7.9). Bunun nedeni sıvı fazdaki moleküllerinin kinetik enerjilerinin sıcaklıkla artması sonucu çevrelerindeki moleküller ile aralarında olan moleküllerarası kuvvetleri daha kolay yenebilmeleridir. Sonuçta sıvı fazdaki moleküllerin kinetik enerjileri ne kadar artarsa bu moleküller o kadar kolay buhar fazına geçerler. Bir sıvının buhar basıncının sıvı üzerindeki dış basınca eşit olduğu sıcaklık o sıvının **kaynama noktası**dır. Dış basıncın 1 atmosfer olduğu basınçtaki sıvının kaynama sıcaklığına **normal kaynama noktası** denir. Sıvı üstündeki dış basıncın artmasıyla kaynama sıcaklığı yükselir.

Şekil 7.9 da bazı maddelerin sıcaklığa karşı buhar basıncı eğrileri verilmiştir. Grafikten de sıcaklığın artmasıyla buhar basınçlarının arttığı görülmektedir. Ayrıca bu grafikte moleküllerarası kuvvetlerin buhar basıncı üzerine etkisi de görülebilir. Aynı sıcaklıkta kuvvetli hidrojen bağı yapan suyun ve etilen glikolün buhar basınçları daha düşük iken dietil eterin buhar basıncı yüksektir.

Şekil 7.9

*Bazı Maddelerin
Sıcaklığa Karşı
Buhar Basıncı
Eğrileri*



Sıcaklık artışı ile buhar basıncı doğrusal olarak artmaz.

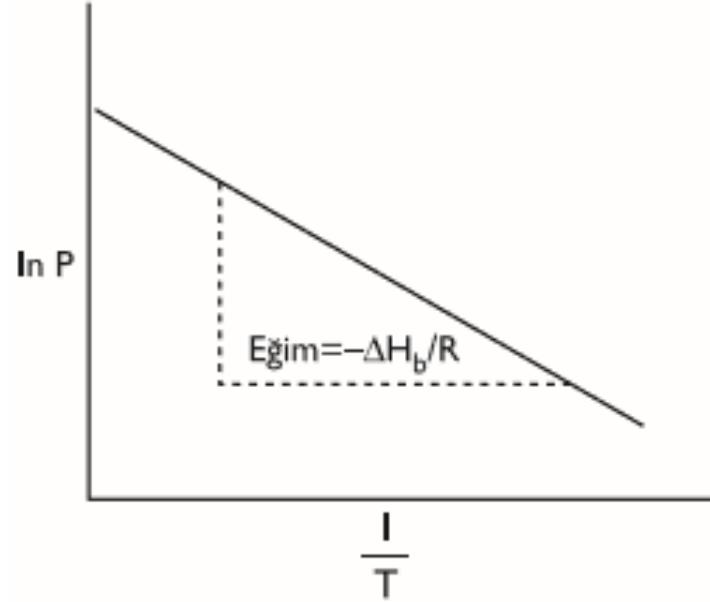


DİKKAT

Eğer bir sıvının buhar basıncı-sıcaklık değerleri için $\ln P - 1/T$ grafiği çizilirse (Şekil 7.10) Şekil 7.9 daki eğriler bir doğruya dönüşür. Bu doğruyu veren denklem **Clausius-Clapeyron** denklemdir. Clausius-Clapeyron denkleminin matematiksel ifadesi;

Şekil 7.10

Buhar Basıncı-
Sıcaklık İçin $\ln P$ -
 $1/T$ Grafiği



$$\ln P = \left(-\frac{\Delta H_b}{R} \right) \times \frac{1}{T} + C$$

olup, burada P ; sıvının buhar basıncı, ΔH_b ; molar buharlaşma ısı (J/mol), T ; sıcaklık (K) ve C ; sabittir.

Clausius-Clapeyron denklemini iki farklı sıcaklık ve buhar basınçları için yazılıp biri diğerinden çıkarılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_b}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right)$$

Bu eşitlik yardımıyla molar buharlaşma ısını ve belli bir sıcaklıkta buhar basıncını bildiğimiz bir sıvının başka bir sıcaklıktaki buhar basıncını veya sıvının belli bir buhar basıncına hangi sıcaklıkta ulaşabileceğini hesaplayabiliriz. Ayrıca iki farklı sıcaklıkta buhar basınçlarını bildiğimiz bir sıvının molar buharlaşma ısını (entalpisini) bulabiliriz.

ÖRNEK

Suyun 50 °C deki buhar basıncı 92,5 mmHg dır. Buharlaşma ısısı yaklaşık 44 kJ/mol olduğuna göre 60 °C deki buhar basıncını hesaplayınız.

Çözüm:

Öncelikle verilen sıcaklık değerlerini Kelvin sıcaklık birimine dönüştürmek gerekir.

$$T_1 = (50^{\circ}\text{C} + 273^{\circ}\text{C}) \left(\frac{1\text{K}}{1^{\circ}\text{C}} \right) = 323\text{K}$$

$$T_2 = (60^{\circ}\text{C} + 273^{\circ}\text{C}) \left(\frac{1\text{K}}{1^{\circ}\text{C}} \right) = 333\text{K}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_b}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right)$$

$$\ln \frac{P_2}{92,5 \text{ mmHg}} = \frac{44 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{333 \text{ K} - 323 \text{ K}}{333 \text{ K} \times 323 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \frac{P_2}{92,5 \text{ mmHg}} = 0,4920$$

$$\frac{P_2}{92,5 \text{ mmHg}} = e^{0,4920}$$

$$P_2 = 151,3 \text{ mmHg}$$

olarak bulunur.

SIRA SİZDE



4

Karbon tetraklorürün kaynama noktası 77 °C dir. 60 °C da karbon tetraklorürün buhar basıncı 0,593 atm olduğuna göre karbon tetraklorürün molar buharlaşma ısısı nedir?