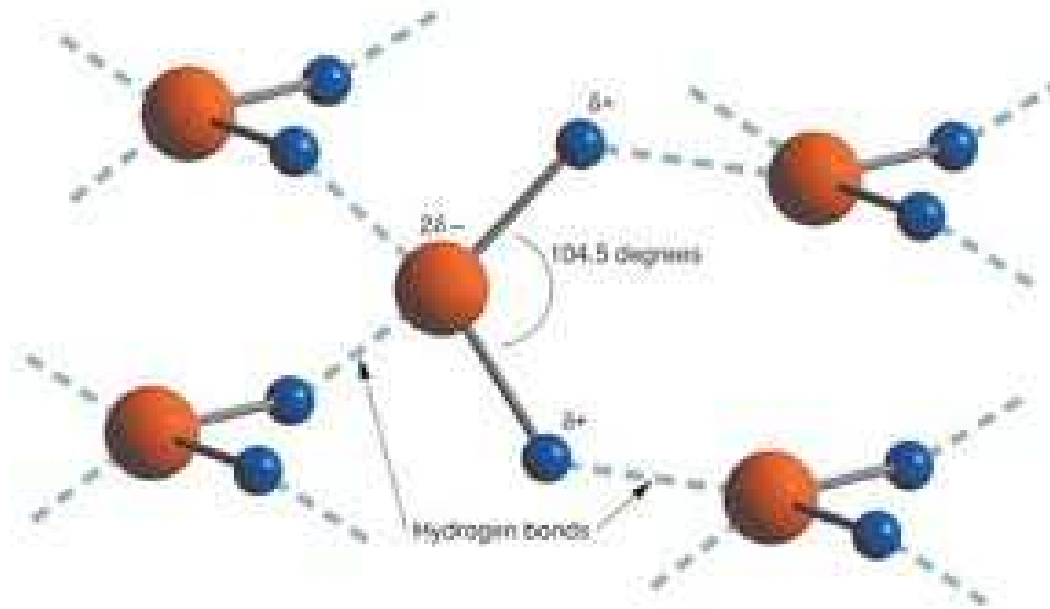


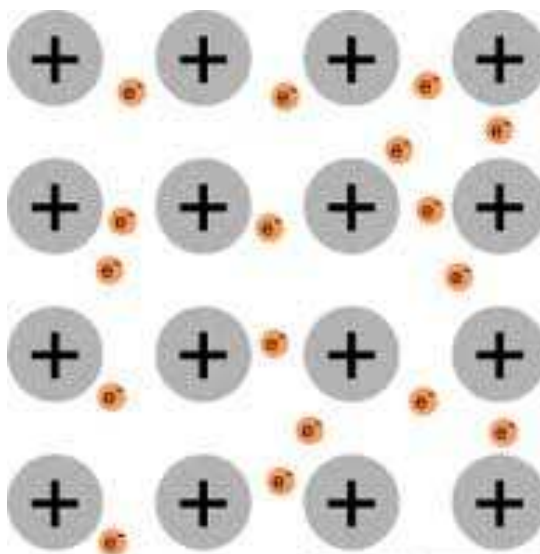
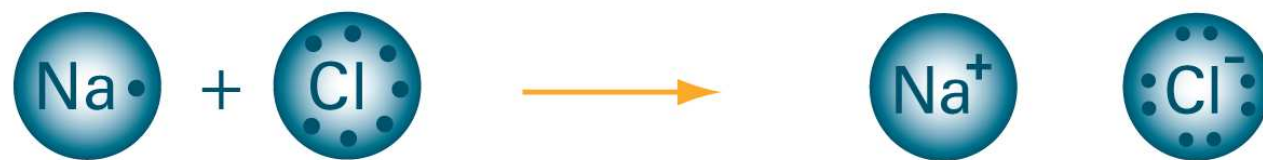
TANECİKLERARASI ETKİLEŞİMLER



Yrd.Doç.Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

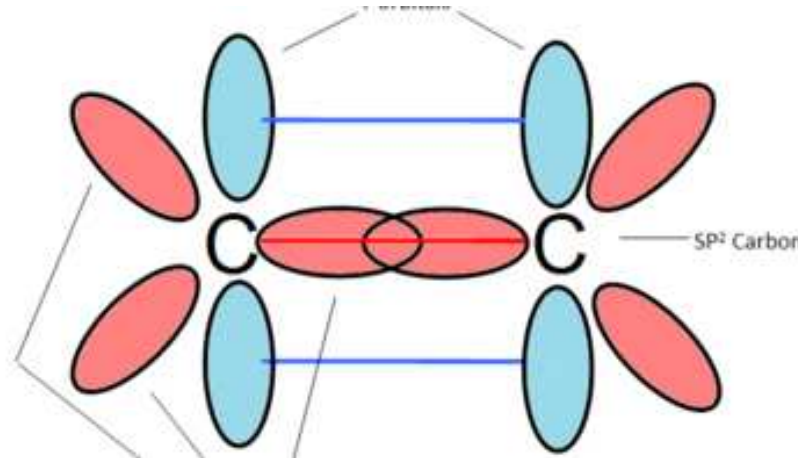
İKİNCİL KİMYASAL ETKİLEŞİMLER

Kimyanın temel tanecikleri olarak tanımlayabileceğimiz atom, molekül ve iyonlar arasındaki etkileşimlerin doğası esas olarak elektrikseldir. Diğer bir anlatımla, bu tanecikler içerdikleri elektrikselle yükler vasıtasıyla etkileşirler. ***İyonik bağlanma*** zıt yüklü iyonların elektrostatik etkileşimi ile oluşmaktadır. ***Kovalent bağlanma***, bir yada daha fazla elektronun iki veya daha fazla çekirdek tarafından ortaklaşa kullanılması sonucu oluşan bir kimyasal bağlanmadır. ***Metalik bağlanma***, kovalent bağlanmanın özel bir durumu olup, bir kristaldeki tüm çekirdeklerin özellikle kristalin tüm değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanması ile oluşan bir bağlanma türüdür.



İyonik bağlanmada etkileşim enerjisi Coulomp yasasına göre hesaplanır ve iyonlar birer noktasal yük varsayılır. Kovalent bağlanmada ise çekirdek-elektron ve elektron-elektron etkileşim enerjilerinin hesaplanmasında kuantum mekaniksel yaklaşımlar kullanılmaktadır. Kovalent bağlanmanın oluşumunda elektrostatik etkileşimlerden daha çok elektronların ortaklaşa kullanılması rol oynamaktadır.

Kovalent etkileşim yönsel bir etkileşimdir. İyonik etkileşim ise yönsel olmayıp her yöne doğru olan bir etkileşimdir.

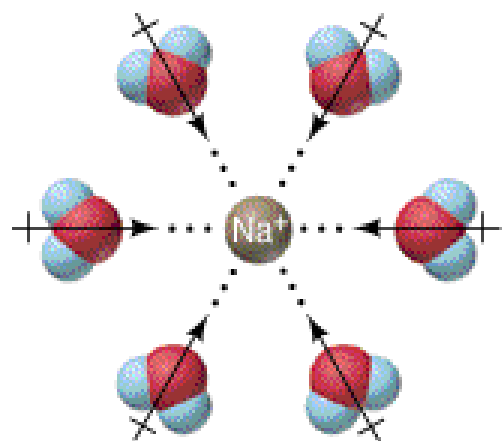


Kimyasal türler arasında iyonik ve kovalent bağlanma dışındaki diğer etkileşimler, ikincil kimyasal etkileşimler olarak adlandırılır.

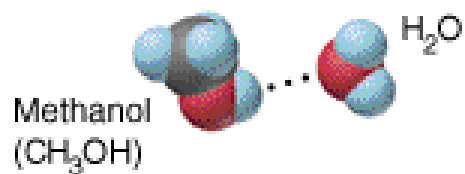
Bu etkileşimler iyonik ve kovalent bağlanmaya kıyasla oldukça zayıf etkileşimlerdir. İkincil kimyasal etkileşimler, maddelerin fiziksel halleri, çözünürlükleri, erime ve kaynama noktaları gibi fiziksel özelliklerini belirleyen etkileşimlerdir.

İkincil Kimyasal Etkileşimler:

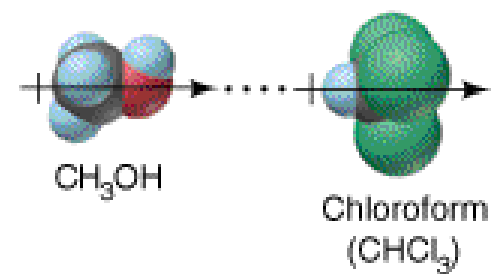
- İyon-dipol etkileşimi
- Dipol-dipol Etkileşimi
- İyon-indüklenmiş dipol Etkileşimi
- Dipol-indüklenmiş dipol Etkileşimi
- Geçici dipol- indüklenmiş dipol Etkileşimi



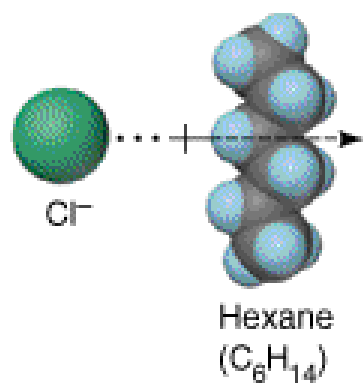
Ion-dipole



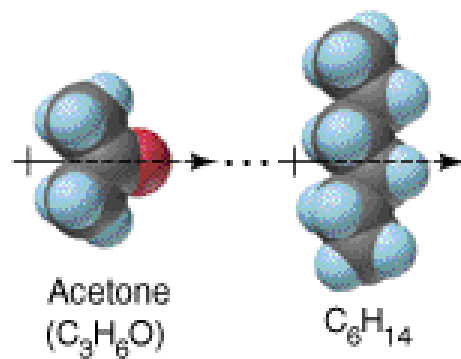
H bond



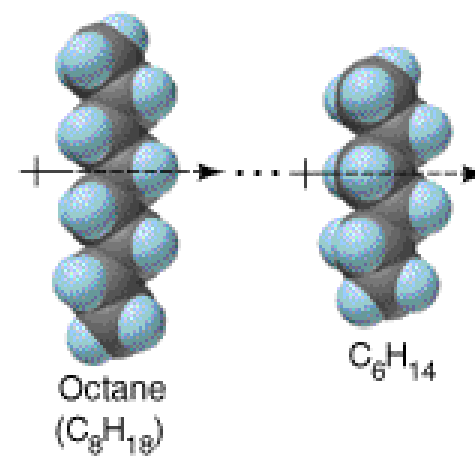
Dipole-dipole



Ion-induced dipole



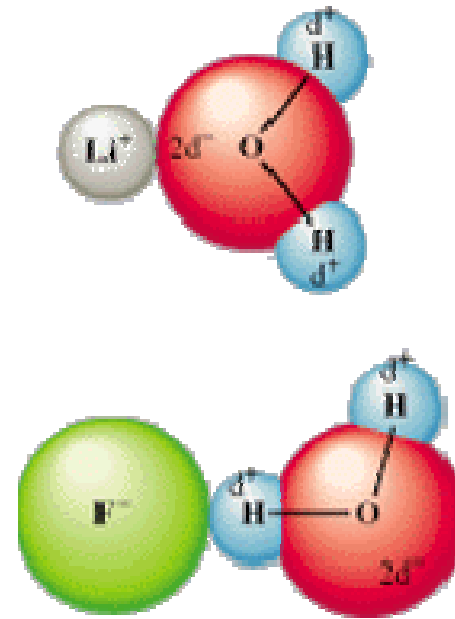
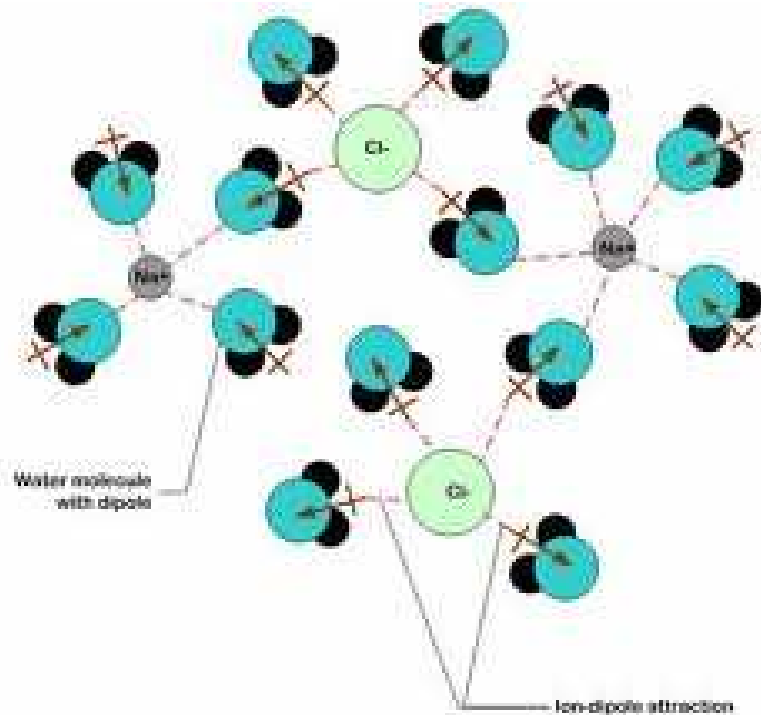
Dipole-induced dipole



Dispersion

İyon-Dipol Etkileşimi:

Bu etkileşim, bir iyon ile bir polar molekülün elektrostatik olarak etkileşmesidir. Her ne kadar Coulomp yasası yönsel değilse de, iyonun dipolü yönlendirmesi nedeniyle iyon-dipol etkileşimi yönseldir. Bu etkileşime, iyonik bileşiklerin suda çözünmesi örnek verilebilir.

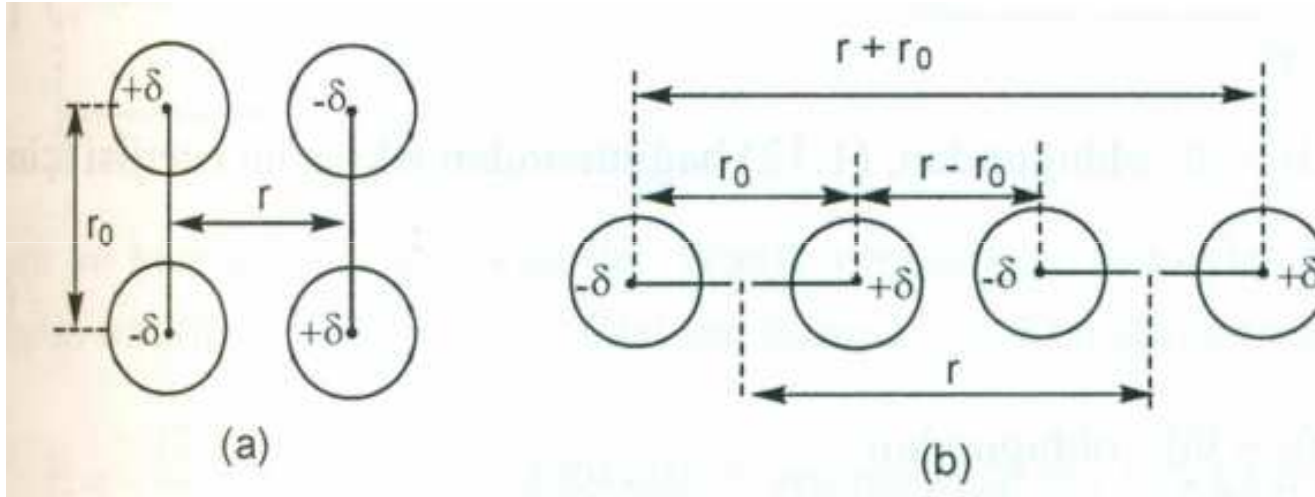


İyon-dipol etkileşimi, özellikle iyonik bileşiklerin polar çözücülerde çözünmesinde başrol oynayan bir etkileşimdir. Ayrıca, bu etkileşim, iyonların sulu çözelti kimyasının anlaşılması açısından önemlidir.

Dipol-Dipol Etkileşimi

Bu etkileşim, iki polar molekülde mevcut olan dipollerin elektrostatik olarak etkileşmesidir. Bu etkileşime, polar sıvılar ve polar bir maddenin polar bir sıvıda çözünmesiyle oluşan çözeltiler örnek verilebilir. Örneğin sıvı kloroformda moleküller arasındaki etkileşim ve azot monoksitin suda çözünmesiyle oluşan çözeltide NO ve H₂O molekülleri arasındaki etkileşim dipol-dipol etkileşimidir. Dipol-dipol etkileşiminde iyonlar iki şekilde yönelir.

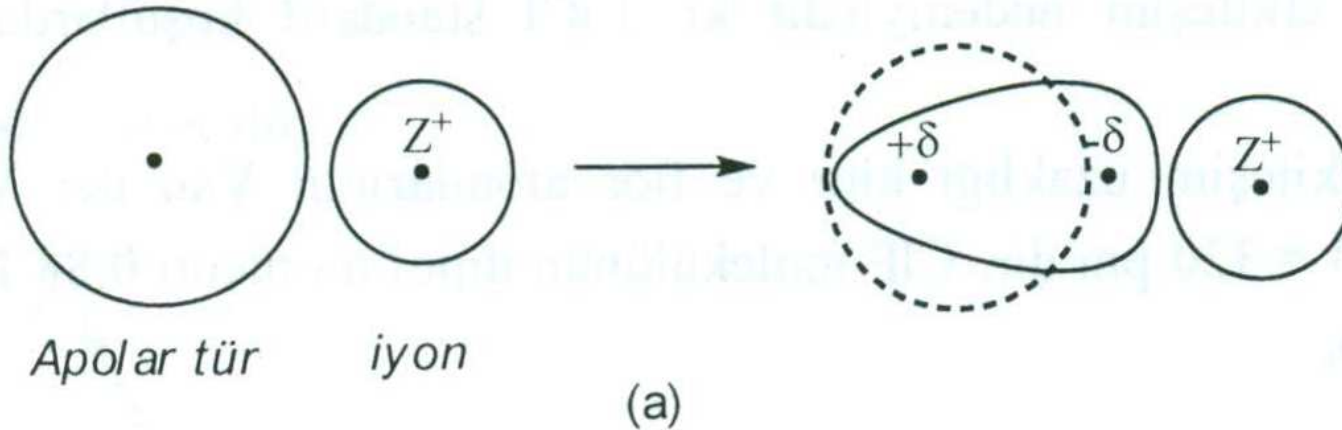
Bunlar baş-kuyruk ve antiparalel yöneldir. Her iki yöneltmede de iki dipolün zıt yüklü kutupları birbirini elektrostatik olarak çekerler, aynı yüklü kutupları birbirini itmektedirler.



(a) Antiparalel, (b) Baş-kuyruk yönelme.

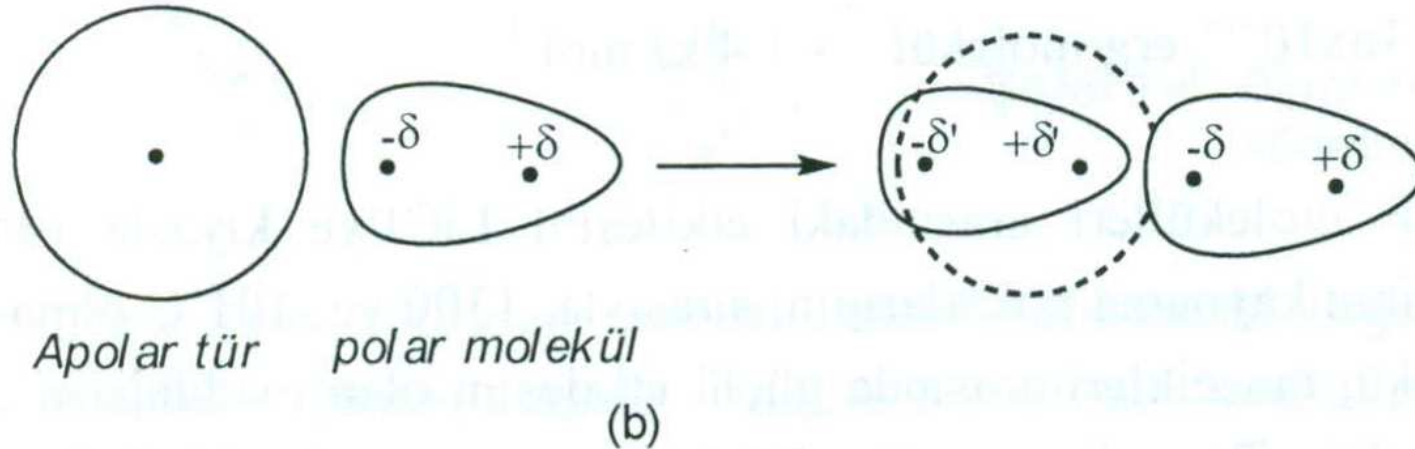
İndüklenmiş Dipol ve Anlık (geçici) Dipol:

İndüklenmiş dipol, polar olmayan bir kimyasal türde dışarıdan bir etki ile oluşturulan dipoldür. Örneğin, apolar bir kimyasal tür olan ksenon atomu pozitif yüklü bir iyonla yaklaştırıldığında ksenon atomunun elektron bulutu küresellikten saptır. İyonun ksenon atomunun elektronlarını çekmesi nedeniyle, ksenonun iyon tarafındaki bölgesinde elektron yoğunluğu artarken, diğer tarafında azalır. Elektron yoğunluğundaki bu değişim sonucu, ksenon atomunda indüklenmiş bir dipol oluşur.

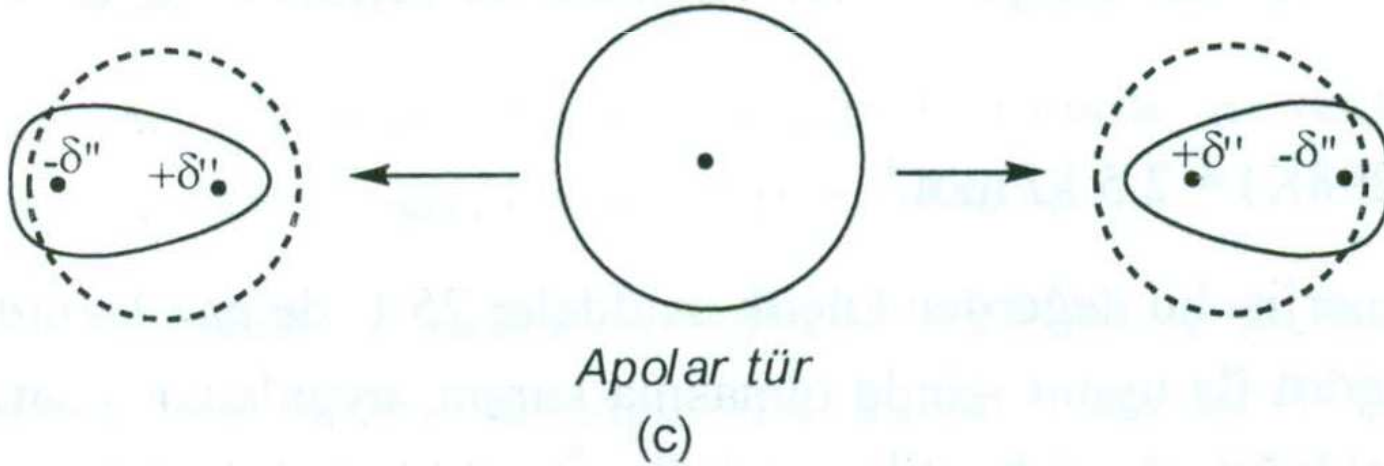


Elektron yoğunluğunun arttığı bölge kısmen negatifleşirken, elektron yoğunluğunun azaldığı bölge ise kısmen pozitifleşir.

Apolar bir kimyasal tür polar bir moleküle yaklaştırıldığında, polar molekülde mevcut dipol, apolar kimyasal türün elektron bulutunun şeklini bozar. Dipolün eksi kutbu ile yaklaşmış ise, elektron bulutları arasındaki itme nedeniyle, apolar kimyasal türün molekül tarafındaki bölgesinde elektron yoğunluğu azalırken, diğer tarafında artar. Böylelikle bir indüklenmiş dipol oluşur.



Anlık dipol, apolar yada polar bir kimyasal türde çok kısa süreli olarak elektronların bir taraftan diğer tarafa göçü ile oluşan dipoldür. Elektronlar sürekli hareket halinde olduklarından, hareketin herhangi bir anında dipol oluşabilir. Bu nedenle, anlık dipol her yöne doğru yönelebilir. Diğer bir anlatımla, anlık dipol, yönü sürekli değişen bir dipoldür.

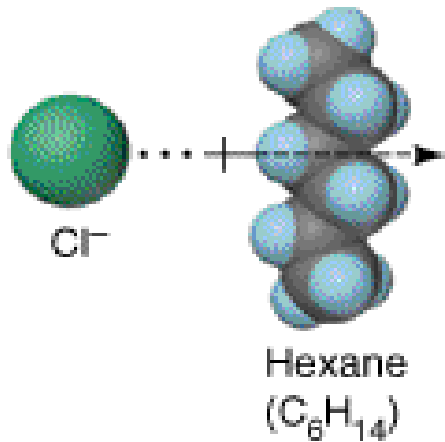


İyon-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi:

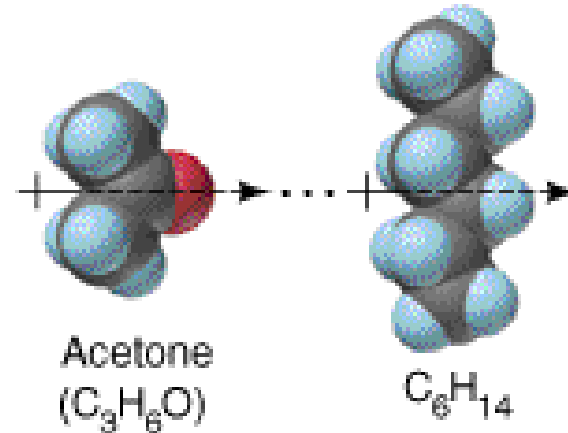
Bir iyon ile iyonun apolar kimyasal türde oluşturduğu dipolün elektrostatik etkileşimidir.

Dipol-İndüklenmiş dipol Etkileşimi:

Bir polar molekülün dipolü ile, polar molekülün apolar kimyasal türde oluşturduğu indüklenmiş dipolün elektrostatik etkileşimidir.



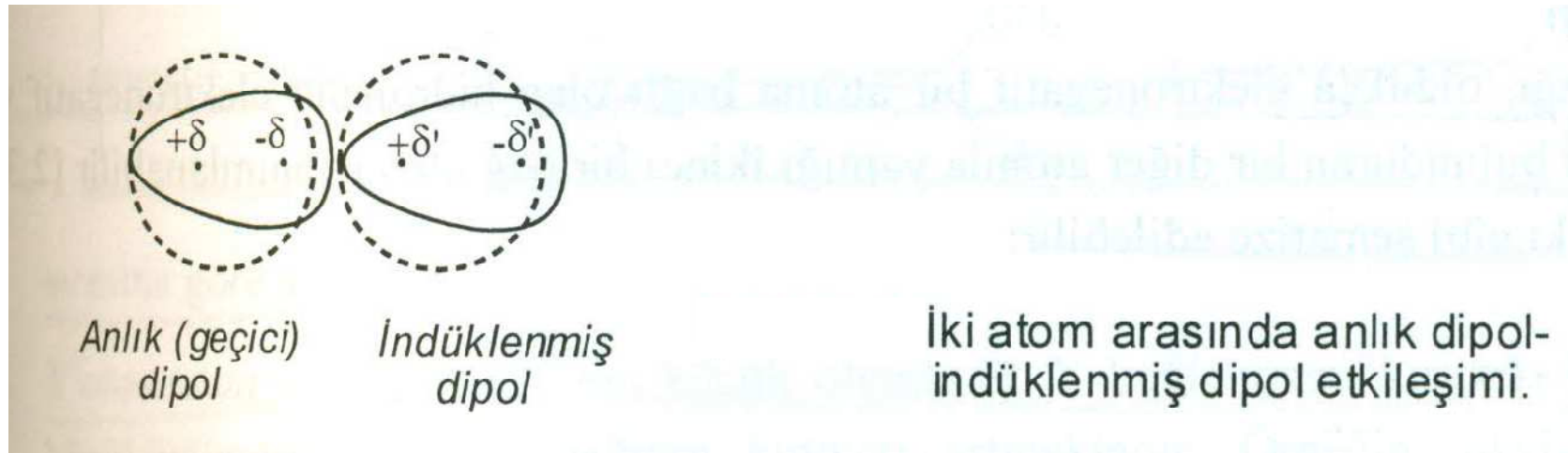
Ion-induced dipole



Dipole-induced dipole

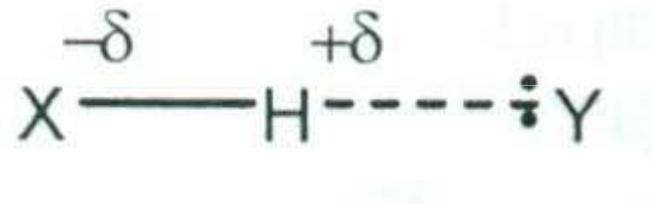
Anlık (Geçici) Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi:

Apolar kimyasal türler arasında çekim kuvvetlerinin oluşumu, ilk kez London tarafından kuantum mekaniksel olarak açıklanmıştır. Bu nedenle, anlık dipol-indüklenmiş dipol etkileşimine London Etkileşimi, çekim kuvvetlerine London Kuvvetleri denir. London etkileşimi, bir kimyasal türde oluşan anlık dipol ile, bu dipolün bir diğer kimyasal türde oluşturduğu indüklenmiş dipolün elektrostatik etkileşimidir.



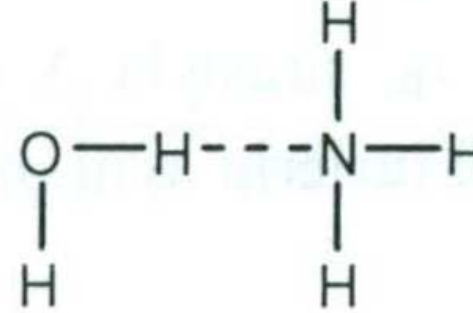
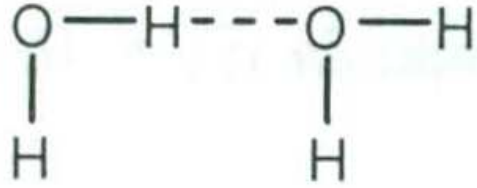
Hidrojen Bağı

Hidrojen bağı, oldukça elektronegatif bir atoma bağlı olan hidrojenin elektronegatif ve yalın elektron çifti bulunduran bir diğer atomla yaptığı ikinci bir bağ olarak tanımlanabilir. Bağlanma şu şekilde şematize edilebilir.

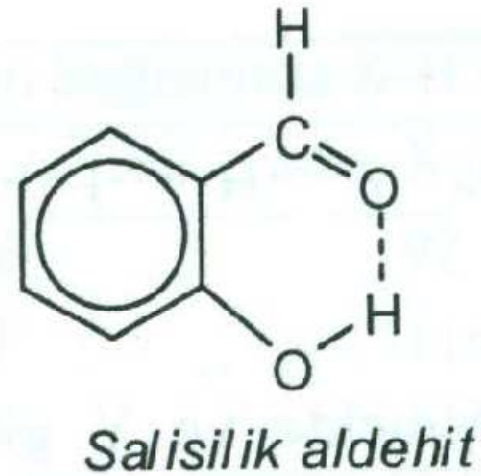
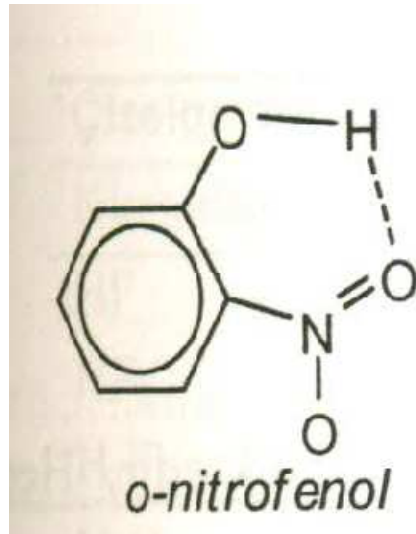


Buradaki $H\cdots Y$ bağlantısı, iki ayrı kimyasal türü (molekül-molekül yada molekül-iyon) birbirine bağladığı gibi, aynı molekül içindede olabilir. İlkine moleküllerarası hidrojen bağı, ikincisine moleküliçi hidrojen bağı denir. Kuvvetli hidrojen bağlarında hem X hemde Y, azot, oksijen ve flor gibi oldukça elektronegatif ve küçük atomlardır.

Moleküllerarası hidrojen bağına şu örnekler verilebilir.



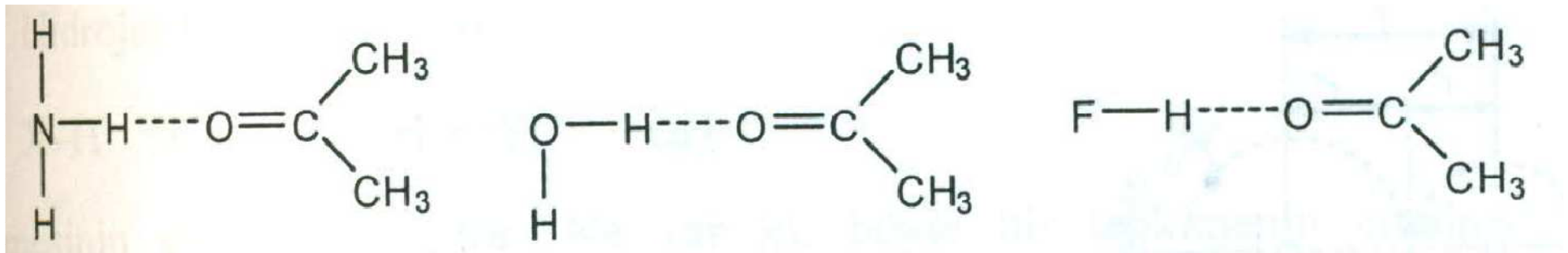
Moleküliçi hidrojen bağına örnek ise şu moleküller verilebilir.



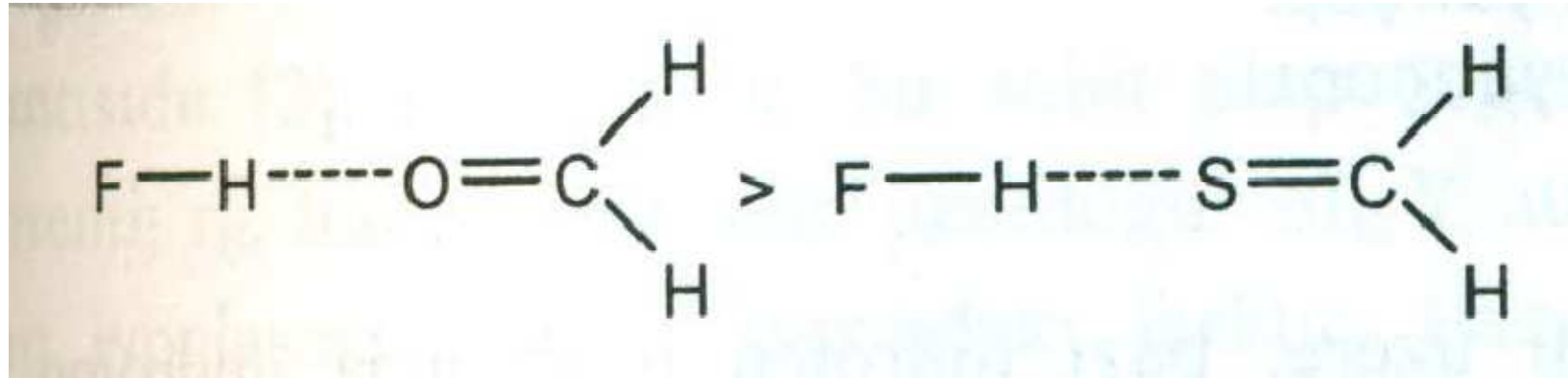
Elektrostatik modelde hidrojen bağı, bir dipol-dipol etkileşimi yada bir iyon-dipol etkileşimi olarak göz önüne alınır. Hidrojen kovalent olarak bağlandığı X atomunun elektronegatifliği nedeniyle pozitif yüklenmiştir. Yani X-H bir dipol içermektedir. Y de elektronegatif olduğundan kısmen negatif yüklüdür. Bu iki dipolün elektrostatik etkileşimi sonucu hidrojen bağı oluşmaktadır. Ayrıca hidrojenin çok küçük bir atom olması nedeniyle, etkileşim uzaklığı oldukça küçüktür. Bu güçlü bir etkileşime sebep olmaktadır. İyon-dipol etkileşiminde ise, iyon ile X-H'daki dipol elektrostatik olarak etkileşir. İyon-dipol etkileşimi, dipol-dipol etkileşiminden daha güçlü olduğundan, daha kuvvetli hidrojen bağlarını oluşturmaktadır.

Hem X hem de Y nin elektronegatif ve küçük atomlar olması durumunda kuvvetli hidrojen bağlarının oluşması ve F^- ile HF arasındaki bağın çok kuvvetli olması, elektrostatik modelin öngörülerini doğrular niteliktedir. Bu modele göre hidrojen bağının kuvveti iki ana etkene bağlıdır.

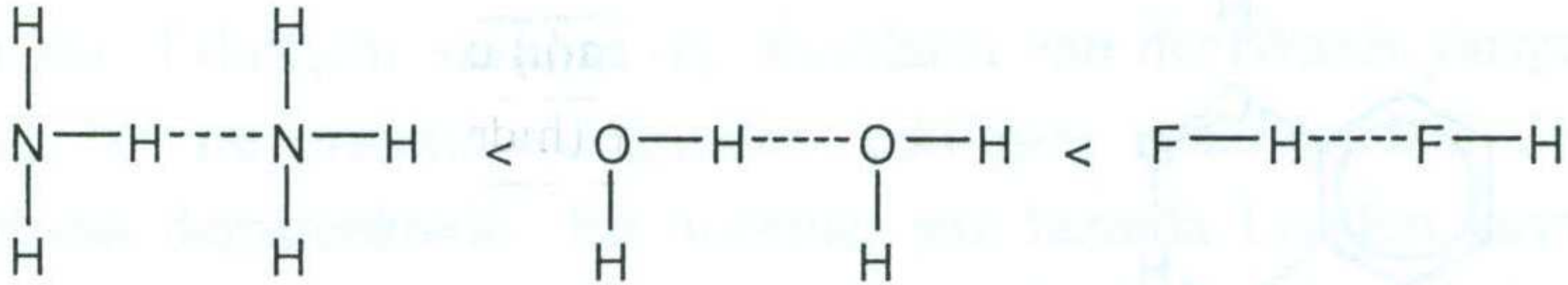
a. X atomunun elektronegatifliği: X'in elektronegatifliği arttıkça hidrojen daha çok pozitif yüklenir ve bunun sonucunda etkileşimin gücü (hidrojen bağının kuvveti) artmaktadır. Bu nedenledir ki, HF, NH_3 ve H_2O 'nun aseton ile oluşturdukları hidrojen bağının kuvveti aşağıdaki sıraya göre artar.



b. Y atomunun büyüklüğü: Y'nin küçük olması $H\cdots Y$ bağlantısını kısaltır. Etkileşim uzaklığı küçüldüğünden hidrojen bağının kuvveti artmaktadır. Örneğin O atomu S atomundan daha küçüktür. Bu nedenle HF molekülü H_2CS molekülüne kıyasla H_2CO molekülü ile daha kuvvetli hidrojen bağı oluşturmaktadır.



Bu iki etken göz önüne alındığında HF, H_2O ve NH_3 'teki hidrojen bağlarının kuvveti aşağıdaki şekilde öngörülür.



Soldan sağa doğru X giredek elektronegatifleşmekte ve Y giderek küçülmektedir. Her iki değişim, daha güçlü bir elektrostatik etkileşim sağlamaktadır.

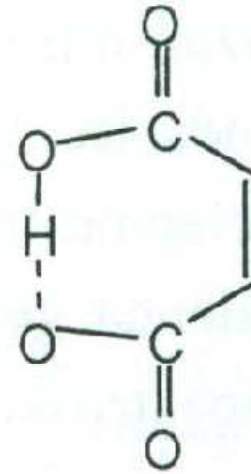
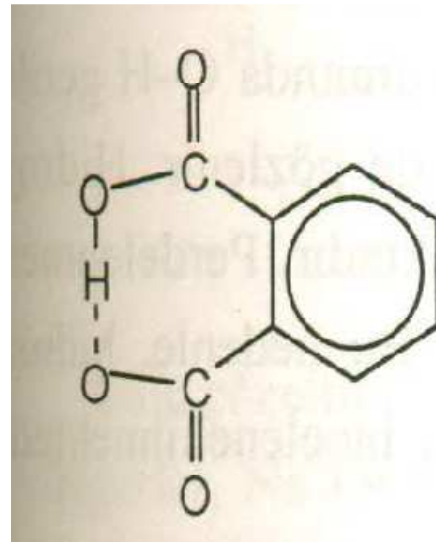
Bazı hidrojen bağlarında, hidrojen, X atomuna daha yakındır. Böyle bağlara simetrik olmayan hidrojen bağı denir.

Bazı hidrojen bağlarında, hidrojen X ve Y atomlarına eşit uzaklıktadır. Böyle bağlara simetrik hidrojen bağı denir.

Çizelge 1-4. Bazı hidrojen bağlarında X-H ve H...Y (hidrojen bağı) uzunlukları

Kimyasal tür	X-H...Y	X-H(pm)	H...Y (hidrojen bağı)(pm)
HF	F-H...F	92	156
HF ₂ ⁻	F-H...F ⁻	114	114
H ₂ F ₃ ⁻	F-H...F ⁻	116	116
H ₂ O	O-H...O	101	175
HCO ₃ ⁻	O-H...O	107	154
H ₂ PO ₄ ⁻	O-H...O	107	142
ND ₃ [*]	N-D...N	100	237
DCl	Cl-D...Cl	128	184

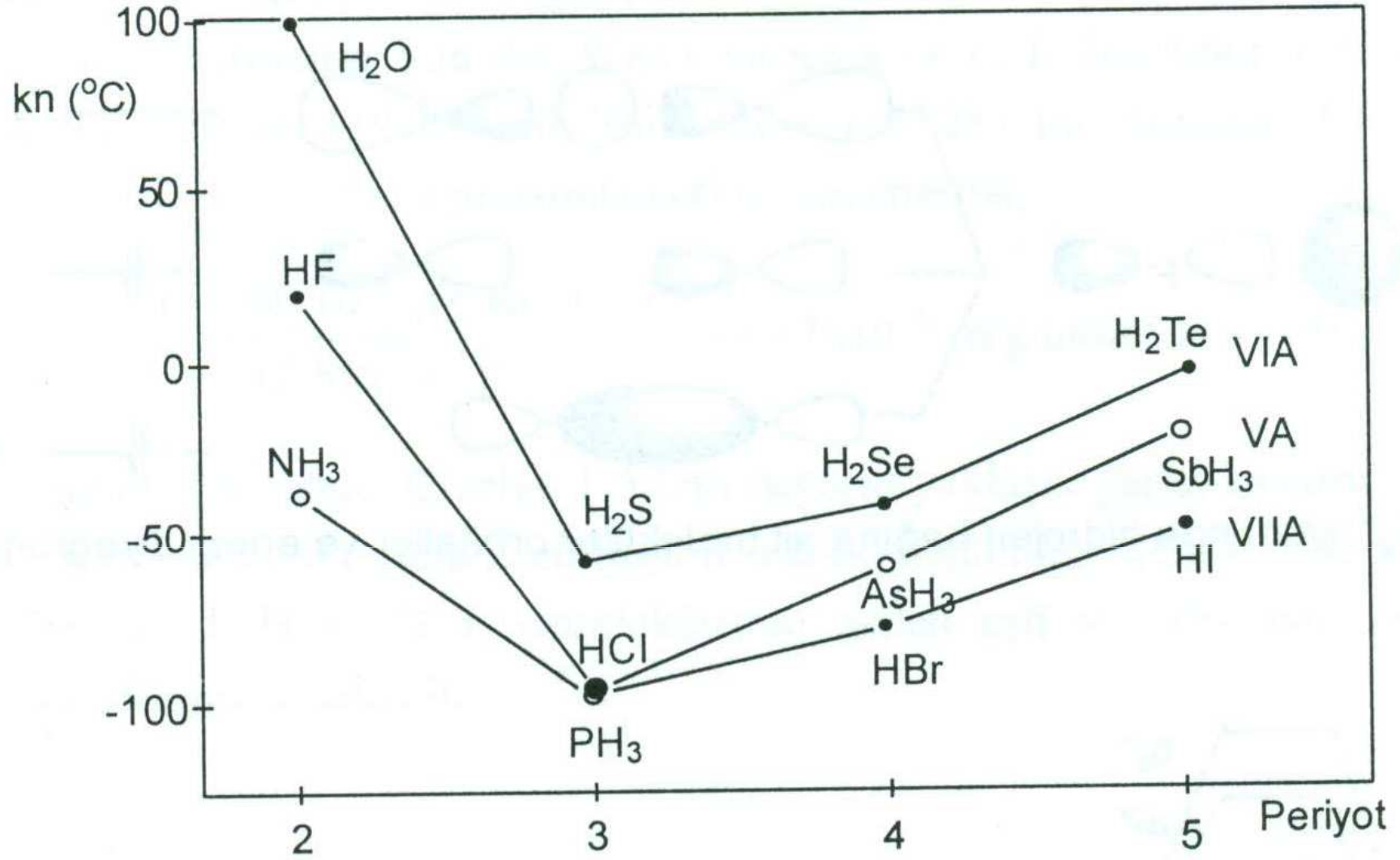
^{*}D: Döteryum. Kaynak: W. C. Hamilton, A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford, 1984.



Hidrojen Bağının Etkileri

Hidrojen bağının en belirgin etkilerinden biri, VA, VIA ve VIIA grubu elementlerinin hidrür bileşiklerinin erime ve kaynama noktalarında görölmektedir.

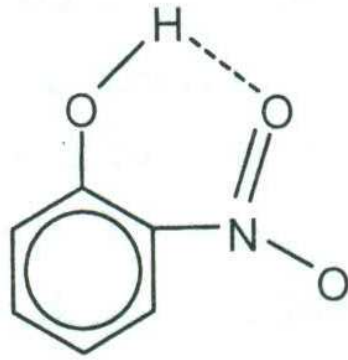
Bir maddenin erime ve kaynama noktası genel olarak molekül ağırlığı ile yükselir. Çünkü, büyük kütleli tanecikleri harekete geçirmek daha fazla enerji gerektirir. Ayrıca, büyük kütleli tanecikler arasında London etkileşimi daha güçlüdür. Buna göre, bir grupta yukarıdan aşağıya doğru artan molekül ağırlığı nedeniyle hidrürlerin kaynama noktalarının yükselmesi beklenir.



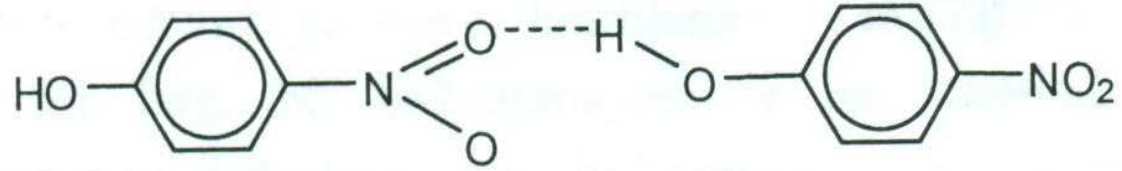
Şekil 1-16. VA, VIA ve VIIA Grubu hidrürlerin kaynama noktaları.

H_2O , HF ve NH_3 dışında, diğer hidrürlerin kaynama noktalarındaki değişim bu beklentiyi doğrulamaktadır. H_2O , HF ve NH_3 'ün beklenenden daha yüksek kaynama noktalarına sahip olmaları bu maddelerin molekülleri arasında oluşan güçlü hidrojen bağları nedeniyledir.

Kaynama olayında moleküliçi hidrojen bağlarının kırılması gerekmediğinden, moleküliçi hidrojen bağı kaynama noktasını etkilemez. Bu nedenledir ki, moleküliçi hidrojen bağı içeren o-nitrofenolün kaynama noktası, moleküllerarası hidrojen bağı bulunduran p-nitrofenolün kaynama noktasından daha düşüktür.



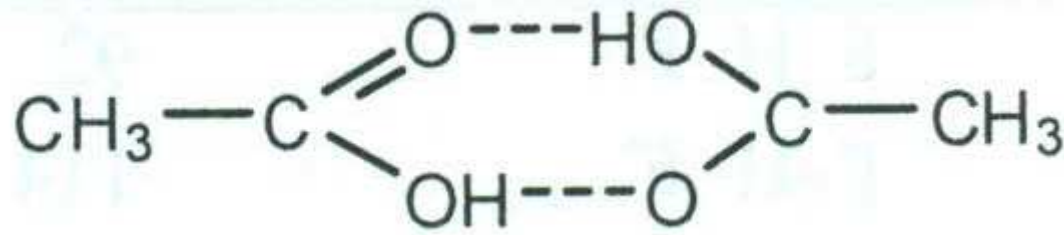
(a)



(b)

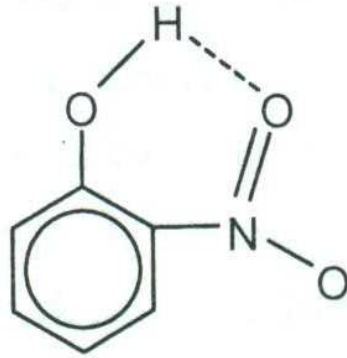
Şekil 1-17. (a) o-nitrofenolde moleküliçi hidrojen bağı.
(b) p-nitrofenolde moleküllerarası hidrojen bağı.

Asetik asit molekülleri arasında oluşan hidrojen bağları aşağıda görülmektedir. Tüm karboksilik asit molekülleri arasında, asetik asitte olduğu gibi, iki hidrojen bağı bulunmaktadır. Bu nedenle, karboksilik asitlerin erime ve kaynama noktaları oldukça yüksektir.

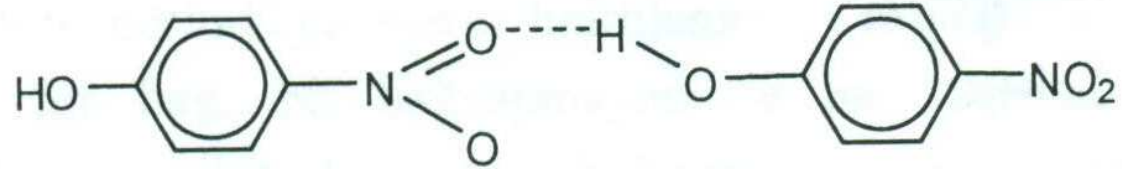


Hidrojen bağı maddelerin su gibi polar çözücülerde çözünürlüğünü büyük ölçüde etkilemektedir. Çözücü molekülleri ile hidrojen bağı oluşturan maddeler daha çok çözünmektedir. Bunun en çarpıcı örneği kloroform ve aseton çözeltisidir. İki molekül arasında hidrojen bağı oluşumu nedeniyle çözünme entalpisi negatiftir ve iki madde birbiri içinde her oranda çözünmektedir. AgF'ün suda çözünmesinde hidrojen bağının rolü büyüktür. F⁻ ile H₂O arasında oluşan güçlü hidrojen bağı, çözünme entalpisini negatif kılan temel etkenlerden biridir. Bir organik yapıda O, N ve F gibi atomların sayısının artmasıyla sudaki çözünürlüğün artması yine hidrojen bağları nedeniyledir.

Moleküliçi hidrojen bağı içeren bir madde ayrıca çözücü molekülleri ile hidrojen bağı yapmaz. Bu nedenle, moleküliçi hidrojen bağı çözünürlüğü etkilemez. Öte yandan moleküllerarası hidrojen bağı oluşturan maddeler çözücü molekülleri ile hidrojen bağı oluşturdıklarından çözünürlükleri yüksektir. Bu nedenle, o-nitrofenol suda çözünmezken p-nitrofenol çözünür.



(a)



(b)

Şekil 1-17. (a) o-nitrofenolde moleküliçi hidrojen bağı.
(b) p-nitrofenolde moleküllerarası hidrojen bağı.

Erime ve Kaynama Noktaları

Gerek erime gerekse buharlaşma, enerji gerektiren fiziksel hal değişimleridir. Her iki hal değişiminde, maddeyi oluşturan tanecikler arasındaki kuvvetleri yenmek için enerji harcanır. Genel bir kural olarak, tanecikleri daha büyük ve tanecikleri arasında daha güçlü etkileşim olan maddelerin erime ve kaynama noktaları yüksektir.

Tanecikleri arasında iyonik, kovalent ve metalik bağ gibi güçlü kimyasal etkileşimler olan maddelerin erime ve kaynama noktaları oldukça yüksektir. Örneğin magnezyum oksit (iyonik bağ), kalsiyum metali (metalik bağ) ve silisyumun (kovalent bağ) erime noktaları sırasıyla, 2800, 850 ve 1412 °C iken, tanecikleri ikincil kimyasal etkileşimlerle bir arada tutulan silisyum tetraklorür, kloroform ve suyun erime noktaları, sırasıyla, -70, -63 ve 0 °C'dir.

Tanecikleri molekül olan maddelerin erime ve kaynama noktaları moleküliçi bağlara değil, moleküllerarası etkileşimlere bağlıdır. Örneğin CCl_4 'ün erimesinde yada buharlaşmasında C-Cl bağları kırılmaz. Verilen enerji CCl_4 molekülleri arasındaki London kuvvetleri için harcanır.

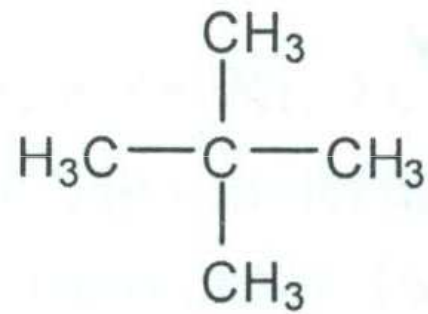
Tanecikleri arasında sadece London etkileşimi olan maddelerin erime ve kaynama noktaları taneciğin büyüklüğü ile artmaktadır. Çünkü, büyük taneciklerin polarlanabilirliği yüksektir. Yüksek polarlanabilirlik London etkileşimini oldukça güçlü kılmaktadır.

Çizelge 1-8. Soygazlar ve tanecikleri apolar molekül olan bazı maddelerin erime (en) ve kaynama noktaları (kn)

Soy gazlar			Halojenler			Silisyum tetrahalojenürler		
Element	en(°C)	kn(°C)	Molekül	en(°C)	kn(°C)	Molekül	en(°C)	kn(°C)
He	- 272	- 269	F ₂	- 220	- 188	SiF ₄	- 90	- 86
Ne	- 249	- 246	Cl ₂	- 101	- 35	SiCl ₄	- 70	58
Ar	- 189	- 186	Br ₂	- 7	59	SiBr ₄	5	154
Kr	- 157	- 152	I ₂	114	184	SiI ₄	120	288
Xe	- 112	- 107						
Rn	- 71	- 62						

Çizelgedeki tüm maddelerin tanecikleri arasındaki tek etkileşim, London etkileşimidir. Her bir grupta beklenildiği gibi artan atom ve artan molekül büyüklüğü ile erime ve kaynama noktaları artmaktadır.

Apolar moleküllerin erime noktalarını etkileyen bir diğer etken, molekül simetrisidir. Yüksek simetrlili izomerin erime noktası, düşük simetrlili izomerin erime noktasından yüksektir. Örneğin neopentanın erime noktası -17°C , n-pentanın erime noktası -130°C 'dir.

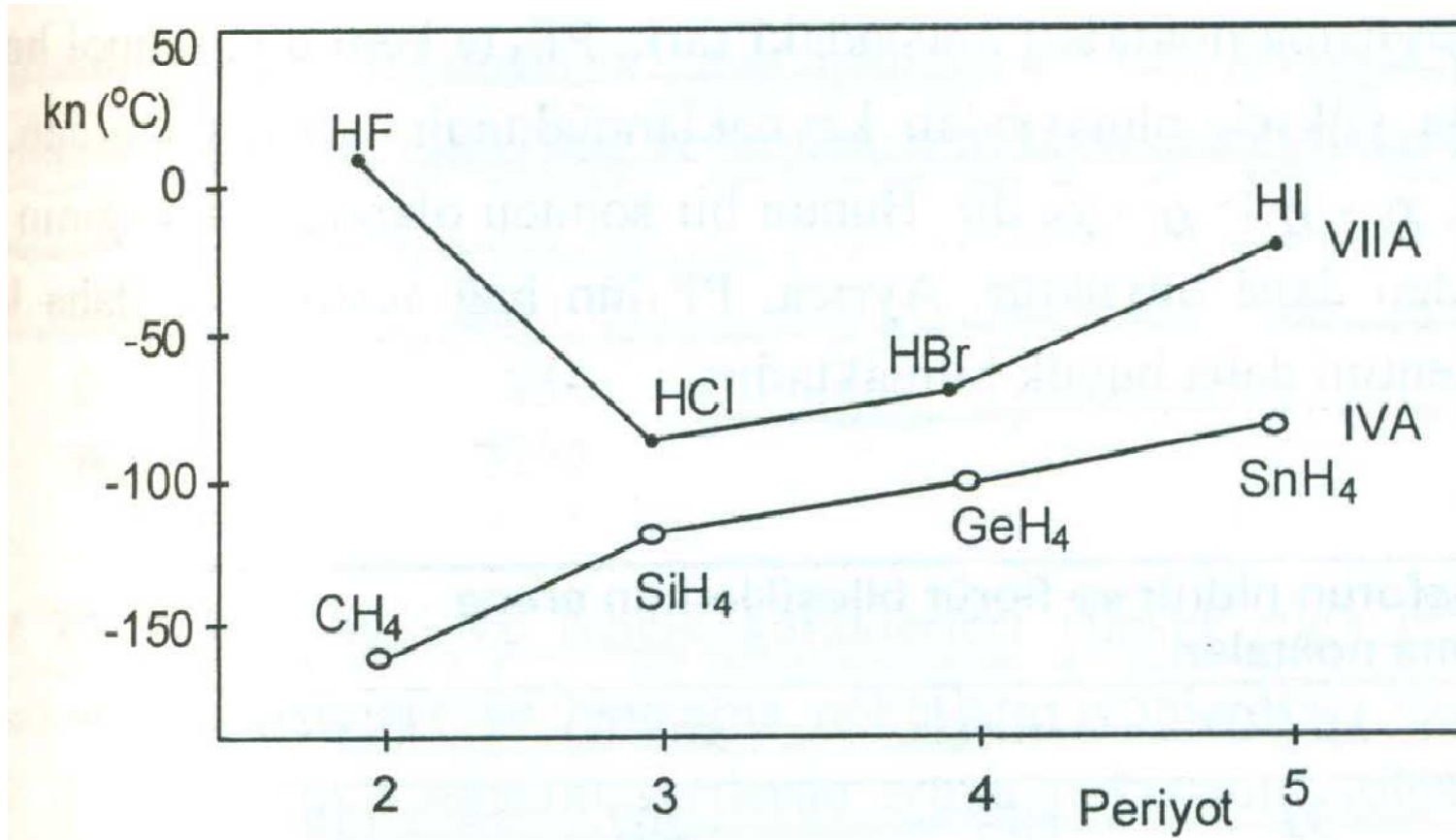


Neopentan



n-pentan

Molekül ağırlıkları birbirine yakın olan maddelerden polar olanların erime ve kaynama noktaları, apolar olanlarıkinden daha yüksektir. Molekül ağırlıklarının birbirine yakın olması, London kuvvetlerinin yaklaşık aynı olduğunu gösterir. Daha önce belirtildiği gibi, apolar moleküller arasında sadece London kuvvetleri vardır. Oysa, polar moleküller arasında bu kuvvetlere ilaveten dipol-dipol etkileşimi ve bazılarında hidrojen bağları bulunur. Örneğin N_2 ve NO moleküllerinin mol kütleleri, sırasıyla 28 ve 30 olup, birbirine oldukça yakındır. N_2 apolar ve NO polar bir moleküldür. NO molekülleri arasında London kuvvetlerine ilaveten dipol-dipol etkileşimi olduğundan kaynama noktası daha yüksektir.



Şekil 1-23. IVA ve VIIA Grubu hidrürlerin kaynama noktaları

IVA ve VIIA grubu hidrürlerin kaynama noktaları şekilde gösterilmiştir. IVA grubu hidrürleri apolar molekül olduklarından, beklenildiği gibi kaynama noktaları molekül ağırlığı ile artmaktadır. Aynı periyotta IVA ve VIIA grubu hidrürlerin molekül ağırlıkları birbirine yakındır.

Örneğin 3.periyottaki silanın molekül ağırlığı 32, hidrojen klorürünki ise 36'dır. HCl molekülleri arasında London etkileşimine ilaveten dipol-dipol etkileşimi olduğundan kaynama noktası daha yüksektir. CH₄ ve HF'ün kaynama noktaları arasındaki büyük fark, HF molekülleri arasındaki güçlü hidrojen bağlarından ileri gelmektedir.

Tanecikleri polar molekül olan maddelerin erime ve kaynama noktaları, genellikle molekül ağırlıkları ile artmaktadır. Bilindiği gibi böyle moleküller arasında dipol-dipol ve London etkileşimlerinin yanı sıra hidrojen bağları da oluşabilmektedir.

Güçlü hidrojen bağı içermeyen moleküllerde London etkileşimi, dipol-dipol etkileşiminden daha baskındır. Bu, polar moleküllerin erime ve kaynama noktalarındaki artışın, artan molekül ağırlığından kaynaklandığını göstermektedir.

Çizelge 1-9. Bazı moleküllerde moleküllerarası etkileşim enerjileri (kJ mol^{-1})*

Madde	E_{D-D}	E_{D-I}	E_L	E_T
HCl	3.23	1.07	16.8	21.1
NH ₃	13.2	1.49	15.0	29.7
H ₂ O	37.1	1.90	8.7	47.7

* E_{D-D} : Dipol-dipol, E_{D-I} : Dipol-indüklenmiş dipol; E_L : London katkısı ve E_T : Toplam enerji.

Kaynak: S. Özkâr, *Anaorganik Kimya*, 5. Baskı, Gazi Yayınevi, Ankara, 2005.

Çizelge 1-10. VIIA grubu hidrürlerin erime (en) ve kaynama (kn) noktaları

Hidrür	HF	HCl	HBr	HI
en ($^{\circ}\text{C}$)	- 83	- 115	- 88	- 51
kn ($^{\circ}\text{C}$)	20	- 85	- 67	- 35

Azot ve fosfor elementlerinin üçgen piramidal geometrideki bazı bileşiklerinin erime ve kaynama noktaları çizelgede verilmiştir. Çizelgede yer alan tüm moleküller polardır. Bu verilerden şu karşılaştırmalar yapılabilir.

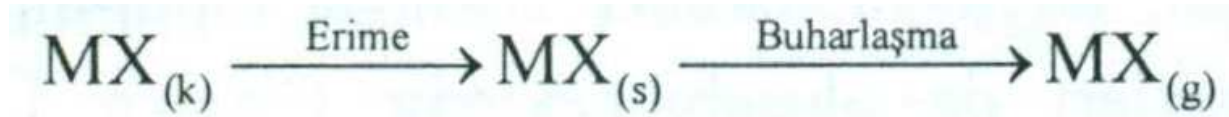
Çizelge 1-11. Azot ve fosforun hidrür ve florür bileşiklerinin erime ve kaynama noktaları

Bileşik	en (°C)	kn (°C)	Bileşik	en (°C)	kn (°C)
NH ₃	- 78	- 33	NF ₃	- 207	- 129
PH ₃	- 133	- 88	PF ₃	- 152	- 102

a- NH₃ ün PH₃ ten daha yüksek erime ve kaynama noktasına sahip olması, amonyakta moleküllerarası hidrojen bağı nedeniyle.

b- NF_3 ve PF_3 ün erime ve kaynama noktaları arasındaki fark PF_3 te hem dipol-dipol hemde London etkileşiminin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Bir iyonik bileşiğin erime ve buharlaşma süreçleri şu şekilde gösterilebilir.



İyonik bileşiği katı fazda kararlı kılan etken örgü enerjisidir. Sıvı yada gaz fazında ise kovalent karakterdir. Diğer bir anlatımla, örgü enerjisi arttıkça erime ve buharlaşma daha fazla enerji gerektirdiğinden erime ve kaynama noktası yükselmektedir. Kovalent karakterin artması hal değişimi için gerekli olan enerjiyi azalttığından erime ve kaynama noktası düşmektedir.

İyonik bileşiklerin örgü enerjileri çok büyük olduğundan, gerek erime gerekse kaynama noktaları oldukça yüksektir. İyonik bileşiklerin örgü enerjisi, aşağıda gösterildiği gibi, iyonların yükseltgenme basamaklarının çarpımı ile doğru orantılı, iyonlar arası uzaklıkla ters orantılıdır.

$$U = f\left(\frac{Z^+Z^-}{R_0}\right) = f\left(\frac{Z^+Z^-}{r_+ + r_-}\right)$$

Burada Z^+ ve Z^- , katyon ve anyonun yükseltgenme basamakları, R_0 , iyonlar arası uzaklık, r_+ ve r_- katyon ve anyonun yarıçaplarıdır. Buradan örgü enerjisini en çok etkileyen faktörün $|Z^+Z^-|$ 'deki değişimin olduğu görülmektedir.

Örneğin NaF ve MgO kristallerinde iyonlar arası uzaklık sırasıyla 235 pm ve 212 pm dir. Bunların oranı $235/212 = 1.1$ dir. Oysa MgO'in IZ^+Z^-I değeri NaF'ününün 4 katıdır. Bu sonuçlardan MgO'in daha yüksek örgü enerjisine sahip olduğu söylenebilir.

Şu ana kadar verilen bilgiler doğrultusunda, iyonik bileşiklerin erime ve kaynama noktalarının karşılaştırılmasında aşağıdaki genellemeler kullanılabilir.

a. IZ^+Z^-I değerleri farklı ve iyonik karakterleri yüksek bileşiklerin erime ve kaynama noktaları IZ^+Z^-I ile artmaktadır. Örneğin iyonik karakteri oldukça yüksek olan CsF ve BaF₂ bileşiklerinin IZ^+Z^-I değerleri, sırasıyla, 1 ve 2 dir. Aşağıda görüldüğü üzere, IZ^+Z^-I değeri yüksek olan BaF₂ nin erime ve kaynama noktası daha yüksektir.

	en (°C)	kn (°C)
CsF	682	1251
BaF ₂	1355	2137

b. IZ^+Z^-I değeri aynı ve iyonik karakteri yüksek olan bileşiklerde erime ve kaynama noktaları, iyonlar arası uzaklıkla azalmaktadır. Örneğin $IZ^+Z^-I = 1$ olan aşağıdaki serilerde erime noktasının soldan sağa doğru azalması artan iyonlar arası uzaklık nedeniyledir.

	KF	KCl	KBr
en (°C)	858	770	734
	NaF	KF	CsF
en (°C)	993	858	682

c. Kovalent karakter arttıkça iyonik bileşiklerin erime ve kaynama noktaları düşmektedir. Bu nedenle gümüş halojenürler sodyum halojenürlerden daha düşük erime noktalarına sahiptir.

Çizelge 1-12. Gümüş ve sodyum halojenürlerin erime noktaları (en)

Bileşik	AgF	AgCl	AgBr
en (°C)	435	455	432
Bileşik	NaF	NaCl	NaBr
en (°C)	993	801	747

Çözünme ve Çözünürlük

Bir maddenin bir başka madde içinde atomik ya da moleküler düzeyde dağılarak homojen bir karışım oluşturmaya olayına ***çözünme*** denir. Elde edilen homojen karışım ***çözelti*** olarak adlandırılır. Çözeltinin yüksek miktardaki bileşeni ***çözücü***, diğer bileşeni ise ***çözünen*** olarak adlandırılır. Bileşenlerden birinin su olması durumunda, suyun miktarı az da olsa çözücü olarak kabul edilir.

Çözünürlük, belirli bir sıcaklık ve basınçta bir maddenin belirli miktardaki çözücüde çözünebilen maksimum miktarıdır. Örneğin 20°C ve 1 atm de 100 mL suda azami 36 g NaCl çözünebilmektedir. O halde 20°C de NaCl'nin sudaki çözünürlüğü $(36/58.5)\text{mol}/(0.1\text{ L}) = 6.2\text{ mol/L}$ dir.

Çözünme olayı aşağıdaki şekilde şematize edilebilir.



Bu olaydaki enerji değişimine **çözünme ısısı** (entalpisi) denir. Saf çözünende çözünen tanecikleri, saf çözücüde çözücü tanecikleri etkileşim halinde iken, çözeltide çözünen tanecikleri ile çözücü tanecikleri etkileşir. O halde, çözünme entalpisi, kimyasal türler arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Eğer çözünen-çözücü etkileşimi diğer iki (çözücü-çözücü ve çözünen-çözünen) etkileşimden daha güçlü ise çözünme **ekzotermik**, yani $\Delta H < 0$ 'dır. Tersisi durumda ise çözünme **endotermik**, $\Delta H > 0$ dır. Eğer sözü edilen etkileşimler çok zayıf ya da birbirine yakın kuvvette ise $\Delta H = 0$ dır.

Bilindiği gibi, bir olayın kendiliğinden oluşup oluşmadığı Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG) işaretinden öngörülür. $\Delta G < 0$ ise olay kendiliğinden oluşur. $\Delta G > 0$ ise kendiliğinden oluşmaz, tersi olay kendiliğinden oluşur. Gibbs serbest enerjisi, aşağıda görüldüğü gibi, entalpi, entropi ve sıcaklığa bağlıdır.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Gaz fazında moleküller arasındaki uzaklığın büyük olması nedeniyle ikincil kimyasal etkileşimler ihmal edilecek kadar zayıftır. Bu nedenle gazların birbiri içinde dağılması olayında $\Delta H = 0$ alınabilir. Buna göre gaz karışımları için

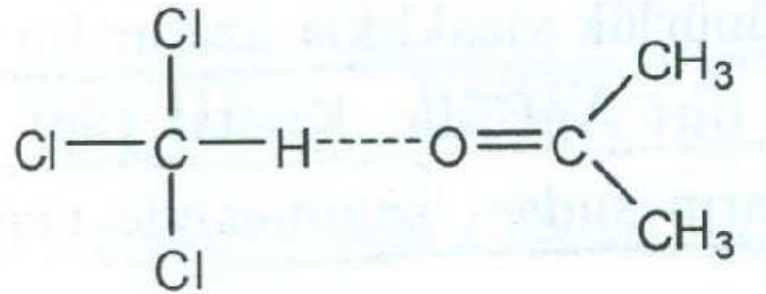
$$\Delta G \simeq -T\Delta S$$

şeklini alır.

Gazların birbiri içinde dağılmasıyla daha düzensiz bir hale geçiş olduğundan $\Delta S > 0$ 'dır. Buna göre ΔG daima negatif işaretlidir. Bu, gazların birbiri içinde dağılmasını sağlayan itici kuvvetin entropideki artış olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ΔG 'nin daima negatif olması, gazların her oranda ve kendiliğinden birbiri içinde dağılacığı anlamına gelmektedir.

İki apolar sıvının birbiri içinde çözünmesi olayında, çözücü-çözücü, çözünen-çözünen ve çözücü-çözünen etkileşimleri London etkileşimidir. Tüm etkileşimler aynı kuvvette olduğundan, gazlarda olduğu gibi, $\Delta H = 0$ dır. İki sıvının karışması daha düzensiz bir hale geçiş olduğundan $\Delta S > 0$ dır, iki apolar sıvının birbiri içinde çözünmesini sağlayan etken entropidir. Bazı sıvılar karışırken enerji açığa çıkar. Yani, çözünme entalpisi (ΔH) negatif işaretlidir.

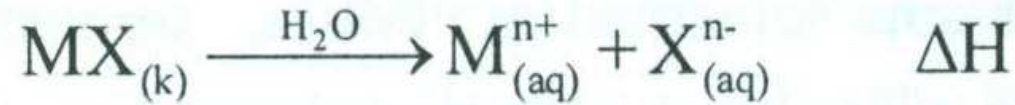
Böyle sıvılara kloroform ve aseton örnek olarak verilebilir. Saf kloroform ve saf asetonda moleküllerarası etkileşimler dipol-dipol ve London etkileşimleridir. Çözeltide kloroform ve aseton molekülleri arasında, aşağıda görüldüğü gibi sözü edilen etkileşimlere ilaveten daha güçlü olan hidrojen bağları oluşur. Çözücü-çözünen etkileşimi daha güçlü olduğundan çözünme entalpisi negatif işaretlidir, yani $\Delta H < 0$ dır. $\Delta S > 0$ olduğundan ΔG daima negatif işaretlidir. Bu, kloroform ve asetonun her oranda çözünebileceğini göstermektedir.



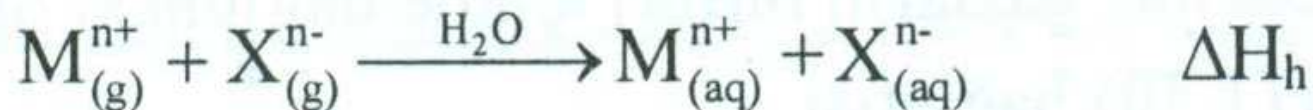
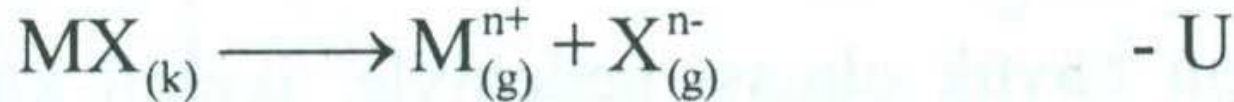
Bir apolar sıvı ile bir polar sıvının çözünme entalpisi pozitif işaretlidir. Çünkü saf polar sıvıda mevcut olan dipol-dipol etkileşimin yerine çözeltide daha zayıf bir etkileşim olan dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi almaktadır. Çözünen-çözücü etkileşiminin daha zayıf olması, çözünme entalpisinin pozitif kılmaktadır. Böyle sıvılara karbondisülfür ve aseton örnek verilebilir. $\Delta H > 0$ ve $\Delta S > 0$ olduğundan, ΔG iki terim farkına eşittir. Bu iki terim mutlak değerce birbirine eşit oluncaya dek çözünme olur. Diğer bir ifadeyle sınırlı çözünme gerçekleşir. T, negatif işaretli terimin içinde olduğundan, çözünürlük sıcaklıkla artar.

İyonik Katıların Çözünürlüğü

Bilindiği gibi, iyonik katılar su gibi polar çözücülerde çözünürler. Bu, iyonik katıların karakteristik özelliklerinden biridir. Bir MX katısının suda çözünmesi şu denklem ile gösterilir.

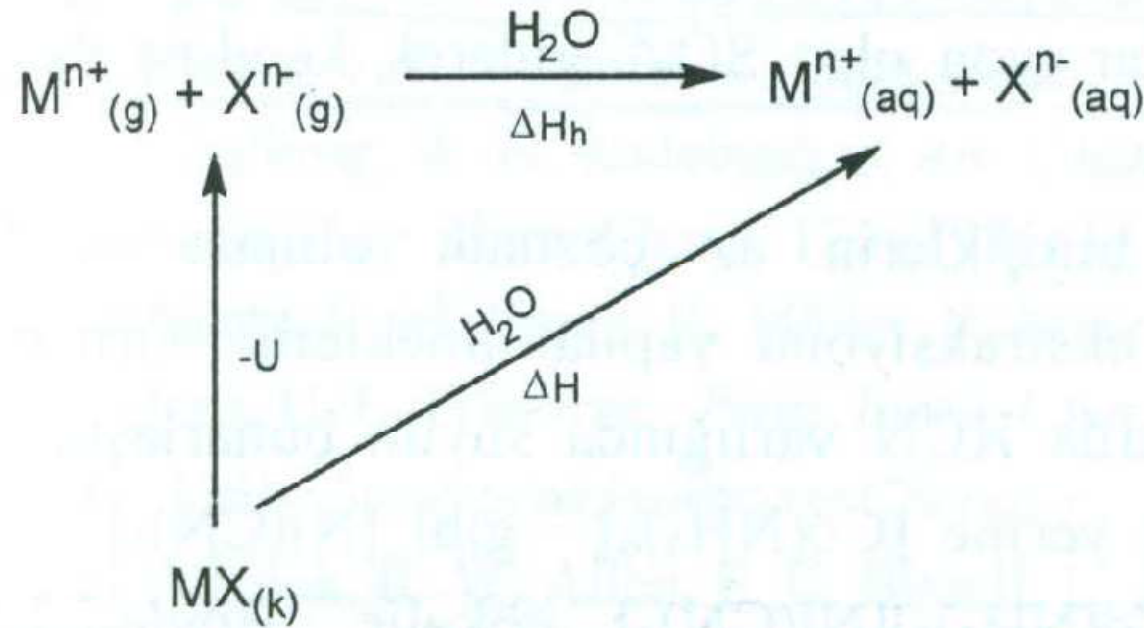


ΔH , çözünme entalpisidir. İyonik katının çözünürlüğünün hangi etmenlere bağlı olduğunu belirlemek için çözünme olayını aşağıdaki ara basamaklar üzerinden yürüdüğünü düşünelim.



Burada U , iyonik bileşiğin örgü enerjisi ve ΔH_h , iyonların hidrasyon enerjisidir. Bu süreçleri gösteren Born-Haber çevrimi şekildeki gibidir. Bu çevrime göre;

$$\Delta H = -U + \Delta H_h$$



Şekil 1-25. MX bileşiğinin sudaki çözünmesine ait Born-Haber çevrimi.

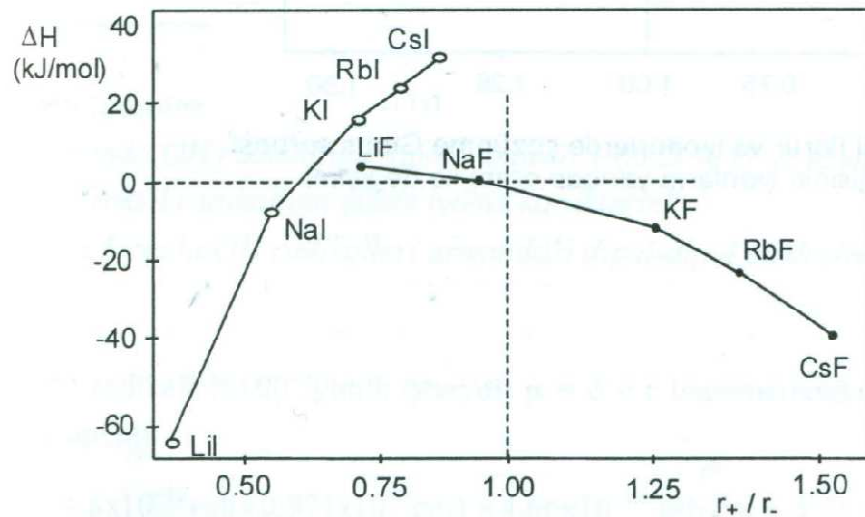
Bu bağıntı Gibbs serbest enerji bağıntısı ile birlikte göz önüne alındığında, örgü enerjisinin çözünürlüğü **azaltıcı**; hidrasyonun ise **arttırıcı** etki gösterdiği öngörülür. Gerek katyon gerekse anyonun hidrasyon enerjisi **yük/yarıçap** oranı ile artmaktadır. Yük/yarıçap oranı büyük iyonları içeren bileşiklerin örgü enerjilerinin de yüksek olacağını aşağıdaki eşitlik göstermektedir. Bu nedenledir ki, suda çözünebilen iyonik bileşiklerin U ve ΔH_h değerleri birbirinden çok farklı değildir. Suda çözünebilen bileşikler iki grupta toplanabilir.

$$U = f\left(\frac{Z^+Z^-}{R_0}\right) = f\left(\frac{Z^+Z^-}{r_+ + r_-}\right)$$

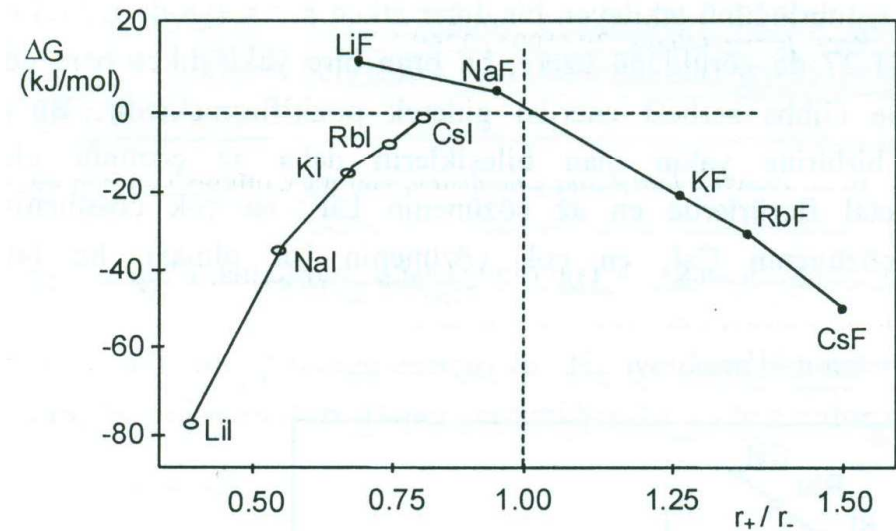
a. $\Delta H > 0$ ve $\Delta S > 0$ olanlar: Çözünme gibbs serbest enerjisi iki terimin farkına eşit olduğundan $\Delta G = 0$ oluncaya kadar çözünme devam eder. ΔG 'yi negatif kılan ΔS olduğundan, çözünmeyi sağlayan itici kuvvet entropideki artıştır. Ayrıca T negatif terimin içinde olduğundan, çözünürlük sıcaklık ile artar. Suda çözünebilen bileşiklerin çoğu bu gruba girer. Bunlara NaCl ve KI örnek verilebilir.

b. $\Delta H < 0$ ve $\Delta S < 0$ olanlar: (a) da olduğu gibi, Gibbs serbest enerjisi yine iki terimin farkıdır. Çözünmeyi yürüten itici kuvvet enerji etkenidir. $\Delta G = 0$ oluncaya kadar çözünme devam eder. T pozitif terim içinde olduğundan, çözünürlük sıcaklıkla azalır. Bu türdeki iyonik bileşiklerin sayısı oldukça sınırlıdır. Bunlardan biri AgF'dür.

İyonik bileşiklerin çözünürlüğünü etkileyen bir diğer etken r_+/r_- (yada r_-/r_+) oranıdır. Şekillerde görüldüğü gibi bu oran 1'e yaklaştıkça hem çözünme entalpisi hemde çözünme Gibbs serbest enerjisi giderek pozitifleşmektedir.



Şekil 1-26. Alkali florür ve iyodürlerde çözünme ısılarının iyonların yarıçap oranı ile değişimi.



Şekil 1-27. Alkali florür ve iyodürlerde çözünme Gibbs serbest enerjisinin iyonların yarıçap oranı ile değişimi.

Bu durum, iyonlarının büyüklükleri birbirine yakın olan bileşiklerin daha az çözünür olduğunu göstermektedir. Alkali metal florürlerde en az çözünenen LiF, en çok çözünenin CsF; ,iyodürlerde ise en az çözünenin CsI, en çok çözünenin ise LiI olması bu öngörüü doğrulamaktadır.

Toprak alkali metal hidroksitler ve sülfatların bir grupta yukarıdan aşağıya doğru çözünürlüklerindeki değişim, iyonların büyüklüklerinden öngörülen eğilim ile uyum içindedir. Örneğin;



serisinde soldan sağa çözünürlük artarken,



serisinde ise azalmaktadır. İlk seride küçük iyon olan OH^- , soldan sağa doğru giderek daha büyük bir katyonla bileşik oluşturmuştur. Yani iyonların büyüklükleri arasındaki fark giderek artmıştır. Oysa ikinci seride, büyük bir iyon olan SO_4^{2-} giderek kendine daha yakın büyüklükteki bir katyonla bileşik oluşturmuştur.