2007 Yılı 15. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

Organik Kimya I

C_5H_{12} kapalı formülüne sahip bileşiğin fotokimyasal (ışık altında) olarak bir defa klorlanmasından $C_5H_{11}Cl$ kapalı formülüne sahip, birbirlerinin yapısal izomerleri olan **A**, **B**, **C** ve **D** bileşenleri farklı miktarlarda oluşmaktadır. Oluşan bu bileşenler daha sonra ayrı ayrı etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimeye girerek kapalı formülleri C_5H_{10} olan yapılara dönüşmektedir.

A bileşeninin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden yalnızca bir ürün **A1** elde ediliyor. **A1** ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırıldığında formaldehit ve 2-bütanon açığa çıkıyor.

Diğer taraftan **B** bileşeninin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden iki ürün **B1** ve **B2** bileşenleri oluşuyor. **B1** ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırıldığında yine formaldehit ve 2-bütanon elde edilirken aynı startlarda **B2** den aseton ve etanal (asetaldehit) elde ediliyor.

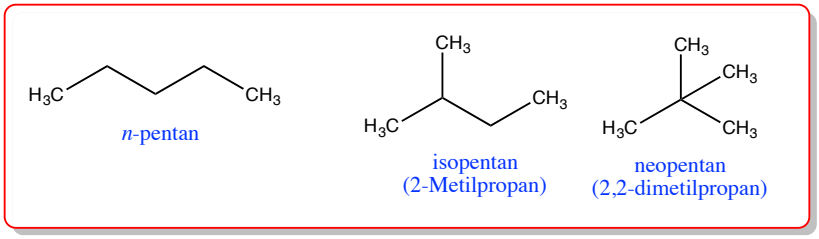
Üçüncü ürün **C**'nin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden yine iki ürün, **C1** ve **C2** açığa çıkıyor. **C1** ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırıldığında yine aseton ve etanal elde edilirken aynı şartlarda **C2** den formaldehit ve 2-metilpropanal oluşuyor. Son olarak **D** bileşeninin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden yalnız **D1** elde ediliyor. Bu bileşeninin ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırılmasından da yine formaldehit ve 2-metilpropanal açığa çıkıyor.

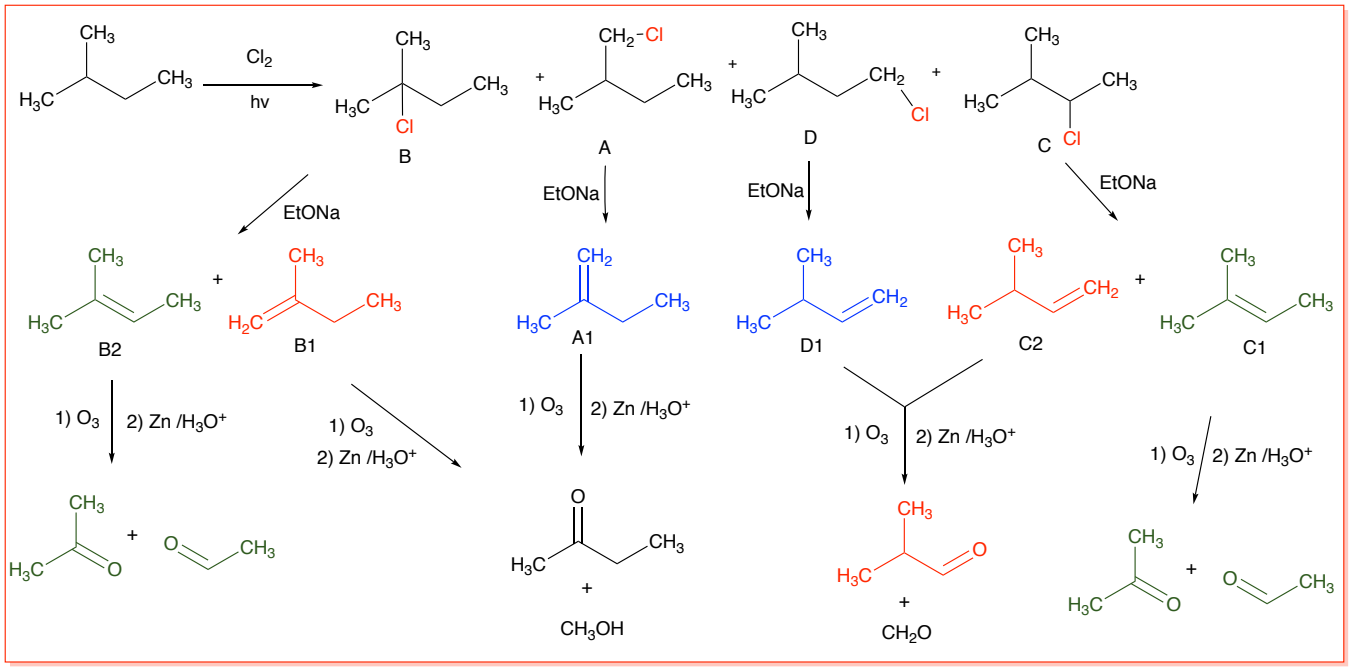
a) A, B, C, D, A1, B1, B2, C1, C2 ve D1 bileşenlerinin yapılarını yazınız.
b) A1, B1, B2, C1, C2 ve D1 bileşenlerinin kararlılık sırası ve IUPAC adlarını yazınız.
c) A, B, C, D, A1, B1, B2, C1, C2 ve D1 bileşenlerinden sadece kiral merkezi olanların yapısını çizip, kiral merkez üzerine yıldız işareti koyarak gösteriniz.
d) A1, B1, B2, C1, C2 ve D1 bileşenlerinden *cis*/*trans* veya *E*/*Z* özelliğine sahip yapı varsa çizerek gösteriniz.

ÇÖZÜM

a)

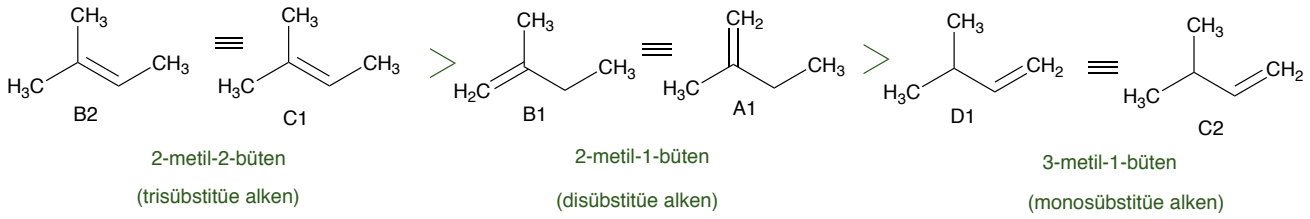
Molekülün kapalı formülüne (C_5H_{12}) bakıldığında doymuş, halka içermeyen (asiklilk bir hidrokarbon (C_nH_{2n+2}) olduğu anlaşılmaktadır. Aşağıda gösterildiği gibi molekül için üç izomerik yapı olasıdır. Bu izomerlerin mono halojenlenmesi sonucu yapısında tek tip hidrojen atomu içeren neopentan yalnız bir tane isomer oluştururken, yapısında üç farklı hidrojen atomu bulunduran, *n*-pentanın mono halojenasyonu üç tane izomerik monoklorür bileşiği, yapısında tek tip hidrojen atomu içeren izopentan ise dört izomer oluşturur. O halde soruda bahsedilen pentan izomeri, izopentandır.





b) Alken kararlılığı: Genel olarak alken çift bağına bağlı alkil grubu sayısı arttıkça alken

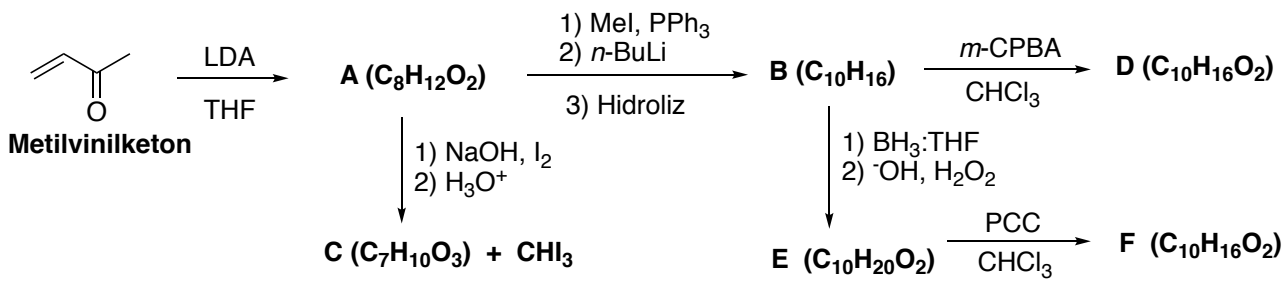
kararlığı artar. Alkene bağlı alkil gruplarının sterik açıdan gerilim oluşturacak kadar dalnnamış gruplar içermemesiönemlidir. Bu moleküllerdeki alkil grupları, sterik engel oluşturacak boyutta olmadığı için, bahsedilen kural burada da geçerlidir. Burada söz konusu olan alkenlerden, en kararlı alken trisubstitüe alken iken, en az kararlı olan ise monosubstitüe alkendir.



Organik Kimya 2

Aşağıdaki şemada yapısı verilen metilvinilketon bileşiğinin LDA varlığında kendisi ile **tandem** (peşpeşe) olarak verdiği tepkime sonucunda **A** bileşiği elde edilmektedir. Bu bileşiğin, ayrı bir kapta aşırı miktarda hazırlanan Wittig reaktifi ile verdiği tepkime sonucunda, **Terpen** sınıfı bir bileşik olan **B** bileşiği elde edilmektedir. **A** ve **B** bileşikleri şemada gösterilen çeşitli tepkimelere girerek **C**, **D**, **E** ve **F** bileştiklerini vermektedir. Tüm bu tepkimelerde kullanılan reaktifler aşırı oranda kullanılmaktadır.

a) A bileştiğinin oluştum mekanizmasını oklar kullanarak detaylı bir şekilde gösteriniz.
b) A-F tüm bileştiklerin yapılarını gösteriniz.



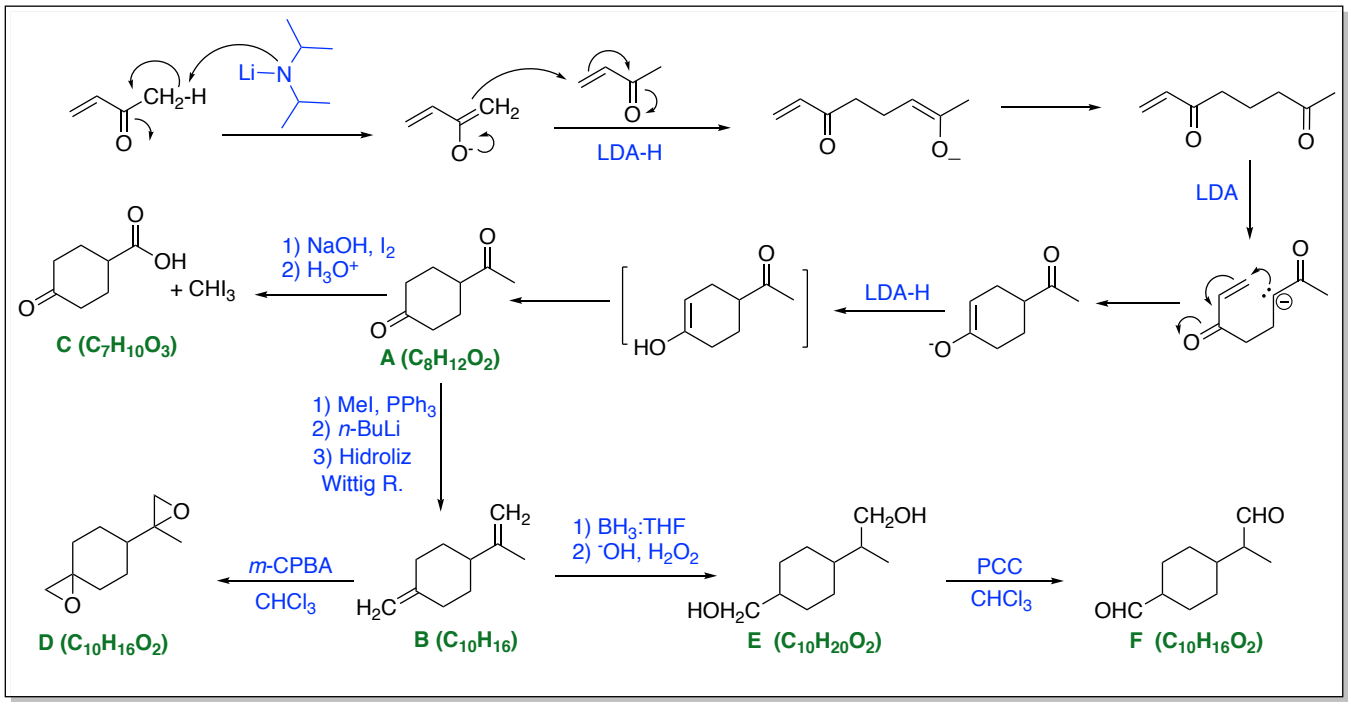
LDA: Lityum diizo-propilamid
THF: Tetrahidrofuran

***m*-CPBA**: *m*-Kloroperbenzoik asit

PCC: Piridinyumklorokromat

ÇÖZÜM

Tepkime aşağıdaki şemada gösterilen adımlardan oluşmaktadır.



FİZİKOKİMYA I

427 ºC ' ta aşağıdaki tepkimenin denge sabiti $\mathbf{K_p}$ **=0.76**'dır.

$CCl_4(g) \rightleftharpoons C(k) + 2\,Cl_2(g)$

İçi boşaltılmış bir reaktöre 2.00 atm CCl_4 eklendikten sonra sıcaklık 427 ºC'a artırılarak denge sağlanmaktadır. Aşağıda verilen termokimyasal verileri kullanarak

	ΔH°_{ol}kJ/mol)
$CCl_4(g)$	-106.7
$Cl_2(g)$	-46.2

a. K_c denge sabitini hesaplayınız.

b. Dengedeki toplam basıncı ve Cl_2 gazının kısmi basıncını hesaplayınız.

c. Dengede bulunan Cl_2 gazının yarısı ortamdan uzaklaştırıldığı takdirde ortamındaki CCl_4 gazının mol kesrini hesaplayınız.

d. Standart entropi, ΔSº ve iç enerji, ΔE değişimlerini hesaplayınız. Bu hesaplamalarda kullandığınız varsayımlar nelerdir?

e. Sıcaklık 527 ºC'a artırılınca oluşan yeni denge sabitini hesaplayınız.

ÇÖZÜM

a.

K_c denge sabiti konsantrasyonlar içerir

$$Kc = \frac{[Cl_2]^2}{[CCl_4]}$$

İdeal gazlar için konsantrasyonla basınç arasında ilişki kurulabilir

$$\boldsymbol{M = n/V}$$

$$PV = nRT \quad => \quad P = \frac{n}{V}RT = P = MRT => M = \frac{P}{RT}$$

$[Cl_2] = \frac{P(Cl_2)}{RT}$ ve $[CCl_4] = \frac{P(CCl_4)}{RT}$

Basınçlar cinsinden denge sabiti: $K_p = \frac{(P(Cl_2))^2}{p(CCl_4)}$

$$Kc = \frac{[Cl_2]^2}{[CCl_4]} = \frac{(P(Cl_2))^2}{p(CCl_4)} \times \frac{1}{RT} = \frac{Kp}{RT} = \frac{0.76}{0.082 \times 700} = 0.0132$$

b.

$CCl_4(g)$ $\longleftrightarrow$	**$C(k) + 2Cl_2(g)$**	
2.00 atm		
-p	+2p	
(2.00-p)atm	(2p)atm	P_{toplam} = 2.00-p+2p = (2.00+p) atm

$$Kp = \frac{(P(Cl_2))^2}{p(CCl_4)} = \frac{(2p)^2}{(2.00 - p)} = 0.76 \Rightarrow p = 0.53$$

P_{toplam} = (2.00+p) atm = 2.53 atm

Dengedeki toplam basınc : 2.53 atm

İdeal gazlar için, karışımdaki bir gazın (A) kısmi basıncı : $\rho_A = p(A)$

Dengedeki Cl_2 gazının kısmi basıncı = $2 \times p = 2 \times 0.53 = 1.06\ atm$

c.

Dengedeki basınçlar:

$P(CCl_4)$ = 2-0.53 = 1.47 atm

$P(Cl_2)$ = 1.06 atm

Dengede bulunan Cl_2 gazının yarısı ortamdan uzaklaştırıldığında:

$P_{toplam} = P(CCl_4) + P(Cl_2)/2 = 1.47 + 1.06 /2 = 2.00$ atm

Yeni denge oluşmadan önceki mol kesri:

$\eta_{CCl_4} = \frac{n(CCl_4)}{n_{toplam}} = \frac{P(CCl_4)}{P_{toplam}}$ (İdeal gazlar)

$$\eta_{CCl_4} = \frac{1.47}{2} = 0.74$$

Dengede bulunan Cl_2 gazının yarısı ortamdan uzaklaştırıldığında denge sağa doğru kayar (Le-Châtelier yasası):

$CCl_4(g)$	$\longleftrightarrow$	$C(k) + 2Cl_2(g)$
1.47		0.53
-p		+2p
(1.47-p)		(0.53 + 2p)

$$Kp = \frac{(P(Cl_2))^2}{p(CCl_4)} = \frac{(0.53 + 2p)^2}{(1.47 - p)} \quad \Rightarrow \quad p = 0.22$$

$P(CCl_4) = 1.47 – 0.22 = 1.25$ atm

$P(Cl_2) = 2\times0.22+0.53 = 0.97$ atm

$P_{toplam} = P(CCl_4) + P(Cl_2) = 1.25 + 0.97 = 2.22$ atm

$$\eta_{CCl_4} = \frac{n(CCl_4)}{n_{toplam}} = \frac{P(CCl_4)}{P_{toplam}} = \frac{1.25}{2.22} = 0.56$$

Denge sağ tarafa kaydığı için CCl_4 gazının mol kesrinde azalma oluyor.

d.

Denge sabiti bilindiği için reaksiyon için Gibbs enerji değişimi hesaplanabilir. Reaksiyon için standard Gibbs enerji değişimi:

$$\Delta G^{\circ} = -RTln(Kp)$$

$$\Delta G^{\circ,700K} = -8.145 \times 700 \times ln(0.76) = 1597.17\ J/mol$$

Termokimyasal veriler kullanarak reaksiyonun entalpi değişimi hesaplanabilir:

$$\Delta_{reaksiyon}H^{\circ} = \sum \Delta H^{\circ}_{ol}(\text{ürünler}) - \sum \Delta H^{\circ}_{ol}(reaktifler)$$

$$\Delta_{reaksiyon}H^{\circ} = 2 \times \Delta H^{\circ}_{ol}(Cl_2) - \Delta H^{\circ}_{ol}(CCl_4)$$

Standard entropi ve entalpi değerlerinin sıcaklıkla değişmediği varsayımını yapalım:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$1597.17 = 14300 - 700\Delta S^{\circ} => \Delta S^{\circ} = 18.15\ Jmol^{-1}K^{-1}$$

İç enerji değişimi:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$\Delta n = 1$

$$14300 = \Delta E + 8.3145 \times 700$$

$$\Delta E = 8480\ J$$

e.

Denge sabitinin sıcaklıkla değişimi aşağıdaki gibidir:

$$ln\frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})$$

$$ln\frac{0.76}{Kp(527)} = \frac{14300}{8.3145}(\frac{1}{800} - \frac{1}{700})$$

$$Kp_{527} = 1.03$$

FİZİKOKİMYA 2

$(CH_3)_3AuPH_3$ bilesiği uygun bir çözücüde etan ve diğer bir altın bilesiğine bozunmaktadır. Bozunma tepkimesi için asağıdaki mekanizma önerilmistir:

$(CH_3)_3AuPH_3 \rightleftharpoons (CH_3)_3Au + PH_3$ hızlı denge (k_1, k_{-1})

$(CH_3)_3Au \rightarrow C_2H_6 + CH_3Au$ yavaş (k_2)

a. Önerilen mekanizmaya göre tepkime hız ifadesini yazınız.

b. Tepkimenin her bir basamağı için aktivasyon enerjileri E_{a1}=32.0 kJ/mol, E_{a-1}=88.0 kJ/mol, E_{a2}=60 kJ/mol olduğuna göre, tepkime için aktivasyon enerjisini hesaplayınız.

c. Yüksek PH_3 derisiminde, PH_3 derisimindeki değisim ihmal edilecek düzeyde olacağından tepkime yalancı birinci derecen tepkime olarak düsünülebilir. Bu kosullarda, tepkime 1.0 cm lik UV küveti içinde 25 °C'ta gerçeklestirilmekte ve tepkime hızı $(CH_3)_3AuPH_3$ ün soğurma spektrumundaki değisimden takip edilmektedir. Bu maddenin molar soğurma sabiti 5.6×10^3 $cm^{-1}M^{-1}$ olup, bozunma tepkimesi baslangıcında soğurma 0.605 ve 30 dakika sonra ise 0.250 olarak ölçülmüstür. Tepkimenin hız sabiti dak^{-1} olarak ve yarılanma süresini dakika olarak hesaplayınız.

d. Tepkime 30 °C'ta gerçeklestirildiğinde, soğurmanın 0.100 'e düsmesi için geçen süreyi dak olarak hesaplayınız.

e. Bileşikdeki altın uygun yükseltgeyiciler ile Au^{+1} ve Au^{+3} ya yükseltgenmektedir. Asağıda verilen standard potansiyel değerlerinden yararlanak $Au^{+3} + 2e^- \rightarrow Au^{+1}$ yarı tepkimesi için

standard potansiyeli hesaplayınız.

$Au^{+1} + 1e^- \leftrightarrow Au \qquad E^\circ = 1.69\ V$

$Au^{+3} + 3e^- \leftrightarrow Au \qquad E^\circ = 1.50\ V$

ÇÖZÜM

a.

$(CH_3)_3AuPH_3 \rightleftarrows (CH_3)_3Au + PH_3 \qquad (k_1, k_{-1})$ Hızlı denge

$(CH_3)_3Au \rightarrow C_2H_6 + CH_3Au \qquad (k_2)$ yavaş

İkinci basamağın yavaş olduğu bilgisi verildiğine göre bu abasamağın hızını tepkime hızına eşitleyebiliriz.

Hız = $k_2[(CH_3)_3Au]$

Yukarıdaki hız denkleminde $(CH_3)_3Au$ ara ürün olduğundan bu bileşik için durgun hal yaklaştırılması yapılması gerekiyor.

$$\frac{d[(CH_3)_3Au]}{dt} = k_1[(CH_3)_3AuPH_3] - k_{-1}[(CH_3)_3Au][PH_3] - k_2[(CH_3)_3Au] \simeq 0$$

Soruda ikinci basamağın yavaş oldugu ve dengenin hızlı olduğu belirtildiğine göre $k_2[(CH_3)_3Au]$ ihmal edilebilir.

$$k_1[(CH_3)_3AuPH_3] - k_{-1}[(CH_3)_3Au][PH_3] \simeq 0$$

$$k_1[(CH_3)_3AuPH_3] = k_{-1}[(CH_3)_3Au][PH_3]$$

$$[(CH_3)_3Au] = \frac{k_1[(CH_3)_3AuPH_3]}{k_{-1}[PH_3]}$$

Hız = $\frac{k_2 k_1[(CH_3)_3AuPH_3]}{k_{-1}[PH_3]} = \frac{\mathbf{k_r[(CH_3)_3AuPH_3]}}{\mathbf{[PH_3]}}$

Burada $k_r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$

b. Arhenius eşitliğine göre hız sabiti ve Aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

$k_r = A\,e^{-E_a/RT}$ $\qquad$ $k_1 = A\,e^{-E_{a1}/RT}$

$k_{-1} = A\,e^{-E_{a-1}/RT}$ $\qquad$ $k_2 = A\,e^{-E_{a2}/RT}$

$k_r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$ olduğuna göre

$E_a = E_{a1} + E_{a2} - E_{a1}$

E_a = 32 + 66 - 88 = 4 kj/mol

c. $(CH_3)_3AuPH_3$ derişiminin zamanla değişimi

$\ln[(CH_3)_3AuPH_3] = \ln[(CH_3)_3AuPH_3]_0 - k_r t$

$[(CH_3)_3AuPH_3]_0$: başlangıç derişim

$[(CH_3)_3AuPH_3]$: t zaman sonraki derişim

Beer-Lambert yasası *($A = \epsilon lc$)* konsantrasyondaki değişimin soğurma değerine doğru orantılı olduğunu söyler. Birinci dereceden tepkime için soğurma değerinin zamanla değişimi de aşağıdaki gibidir.

$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_r t$

$\ln(0.250) = \ln(0.605) - k_r(30\text{dak})$

k_r = 0.0295 dak^{-1}

Birinci dereceden tepkimeler için reaksiyon hız sabitiyle yarılanma süresi arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

$$t_{1/2} = \ln(2)/k_r$$

$t_{1/2} = 0.693 / 0.0295 = 23.53$ dak

d.

Önce 30 °C'ta reaksiyon için hız sabitinin bulunması gerek. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa göre değişimini Aktivasyon enerjisi belirer

$$k = A\,e^{-E_a/RT}$$

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

$$\ln\frac{k_{30}}{k_{25}} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{(273.15+25)} - \frac{1}{(273.15+30)}\right)$$

$$\ln\frac{k_{30}}{0.0295} = \frac{4000}{8.3145}\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{303.15}\right)$$

k_{30} = 0.0303 dak^{-1}

$$\ln[0.100] = \ln[0.605] - 0.0303\times t$$

t = 59.4 dakika

e.

Ilk tepkime ters çevrilip (bu durumda E° = -1.69 V) ikinci tepkimeyle toplanırsa, istenilen yarı tepkimeye ulaşılabilir. Fakat n değerleri farklı olduğundan, Gibbs serbest enerjisi üzerinden hesaplama yapılması gerekir, aksi halde yanlış sonuca ulaşılır.

$Au \leftrightarrow Au^{+1} + 1e^{-}$	E° = -1.69 V	ΔG°= -1 x -1.69 x F
$Au^{+3} + 3e^{-} \leftrightarrow Au$	E° = 1.50 V	ΔG°= -3 x 1.50 x F
$Au^{+3} + 2e^{-} \leftrightarrow Au^{+1}$		ΔG° = -2.81 F = - 2 F E°

E° = -2.81F / -2F = 1.41 V

ANORGANİK KİMYA I

a. Birelektronlu-atom veya iyonlarda, elektronun enerjisi:

$E_e = (-2.18\times10^{-18}J)(Z^2/n^2)$'ye eşittir.

Bu formülde **Z** çekirdek yükünü, **n** ise baş kuantum numarasını gösterir. Çok elektronlu atom veya iyonlarda da bir elektronun enerjisini hesaplamak için ayni formülü, Z yerine Z* (etkili çekirdek yükü) koyarak, kullanabiliriz. Lityum atomunun birinci iyonlaşma enerjisi 520 kJ/mol olarak verildiğine göre, valans elektronu için etkili çekirdek yükünü hesaplayınız.

b. Standart koşullarda fosfor elementinin en kararlı hali düzgün dört-yüzlü yapıdaki P_4 moleküllerinden oluşur ve katı haldedir.

i. P_4 molekülünün Lewis yapısını gösteriniz.

ii. Azotun ayni yapıdaki moleküllerden (**N_4**) oluşan halinin de katı olmasını bekler misiniz? Cevabınızın nedenini açıklayınız.

iii. Fosforun(**P_4**) süblimleşme enerjisi **58.9 kJ/mol**; P(g) nin oluşum entalpisi ise **316.4 kJ/mol**'dür. Bu değerleri kullanarak, P-P tekli bağın enerjisini hesaplayınız.

ÇÖZÜM

a. Lityum atomunun birinci iyonlaşması:

$$Li \rightarrow Li^+ + e^-$$

$_3Li$: $1s^2 2s^1$ $\qquad$ $_3Li^+$: $1s^2$

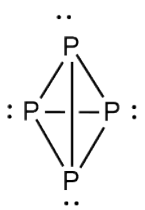
İ.E = E(Li^+) - E(Li) $= 520000 \frac{J}{mol} \times \frac{1mol}{6.02\times10^{23} atom} = 8.64\times10^{-19} J/atom$

Lityum atomunun birinci iyonlaşması zamani 2s orbitalindeki elektron atomdan kopar. Böylelikle 2s orbitalindeki elektronun Enerjisi İyonlaşma enerjisine eşittir

$$8.64\times10^{-19} J = -(2.18\times10^{-18} \times (\frac{Z^*}{2})^2 \;\; => \;\; Z^* \; = \; 1.53$$

b.

i. P_4 için Lewis yapısı aşağıdaki gibidir:



ii.

$4X \rightarrow X_4$ tepkimesi için enerji değerleri P ve N için yakın olduğu için N_4 yapısının da katı olması beklenir.

$2X \rightarrow X_2$ tepkimesi için enerji değeri N için P'dan çok fazla. Başka bir ifadeyle

N≡ N bağı P≡ P bağından çok daha kuvvetli olduğu için azot $N_{2(g)}$ Fosfor $P_{4(k)}$ halinde bulunur.

iii)

Fosforun Süblimleşme reaksiyonu:

$$P_{4(k)} \rightarrow 4P_{(g)}$$

$\Delta_{ol}H(P_{(g)})$: $P_{(g)}$ için oluşum entalpisi

$B.E(P-P)$: P-P tekli bağ enerjisi

$$58.9 = 4\times\Delta_{ol}H(P_{(g)}) : - 4\times B.E(P-P)$$

$$58.9 = 4\times316 - 4\times B.E(P-P)$$

$$B.E(P-P) = 330.73\ kJ/mol$$

ANORGANİK KİMYA II

a. Metalik sodyum hacim merkezli küp yapısındadır. Yoğunluğu **970 kg/m^3** ise birim hücre boyutu nedir, hesaplayınız.

b. Demirin kristal formu α-Fe, hacim merkezli küp ve birim hücre boyutu 2.87 Å, 25 ^oC deki yoğunluğu 7.86 g/cm^3 , diğer (yüksek sıcaklık) formu γ-Fe, yüzey merkezli küp, birim hücre boyutu 3.59 Å olarak bilinir.Her iki yapıya başka atomlar eklenmek istenmektedir. α-Fe yapısında eklenen element atomu birim hücrenin yüzey merkezine oturmakta ve merkezdeki demir atomuna değmektedir. Aynı şekilde γ-Fe yapısında eklenen atom hacim merkezdedir. Her iki yapıda eklenen atomların yarıçapları ne olmalıdır?

c. Çinko-blent yapısı için aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

i. Birim hücreyi tanımlayınız.

ii. Anyon ve katyon için koordinasyon sayılarını yazınız.

iii. Bir birim hücrede kaç tane anyon bulunur?

iv. Bir birim hücrede kaç tane katyon bulunur?

v. Bir birim hücrede kaç tane oktahedral boşluk bulunur?

vi. Bir birim hücrede kaç tane tetrahedral boşluk bulunur?

ÇÖZÜM

a.

Hacim merkezli küp yapısında merkezde bir atom ve her köşede bir atom var. Köşede olan atomlarin $\frac{1}{8}$'i birim hücreye ait olduğu için birim hücredeki toplam atom sayısı aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$Toplam\ atom\ sayısı\ =\ 1\ +\ 8\times\frac{1}{8}\ =\ 2\ atom$$

$$Hücredeki\ atomların\ toplam\ kütlesi = m$$

$$m =\ 2atom \times \frac{1\ mol}{6.02\times10^{23}\ atom}\times 22.98\frac{gram}{mol}\ =\ 7.63\times10^{-23}\ gram$$

$$yoğunluk\ =\ 970\times10^{3} gram/m^{3}$$

$$Hacim = V\ =\ kütle/yoğunluk\ =\ \frac{7.63\times10^{-23}}{970\times10^{3}} = 7.86\times10^{-29} m^{3}$$

Birim hücre boyutu = a => $V\ =\ a^{3}$

$a^{3}\ = 7.86\times10^{-29} m^{3}$ => $\boldsymbol{a = 4.28\times10^{-10} m = 4.28}$ Å

b.

α-Fe

Hacim merkezli küp yapısındaki birim hücre için:

$$4\times r_{atom} = a\sqrt{3} \qquad a: birim\ hücre\ boyutu$$

$$4\times r_{Fe} = 2.87\times\sqrt{3} \qquad => r_{Fe} = 1.24\ Å$$

merkezle yüzey arasındaki boş kalan uzunluk: $a - 2r = 2.87 - 2\times1.24 = 0.39\ Å$

Yüzeydeki atomun yarısı birim hücreye ait olacağı için eklenen atomun yarıçapı merkez atomdan yüzeye kadar olan mesafeye eşit olmalıdır

Eklenen atomun yarıçapı = 0.39/2 = 0.195 Å(boş kalan uzunluğun 2'ye bölünmesinin nedeni bu uzunluğun merkezden her iki yüzeye kadar olmasıdır. Başka bir ifadeyle Eklenen atomun yarıçapı merkezden bir yüzeye kadar olan uzunluk kadardır)

γ-Fe

Yüzey merkezli küp yapısındaki birim hücre için:

$$r_{atom} = \frac{1}{\sqrt{8}}a \qquad a: birim\ hücre\ boyutu$$

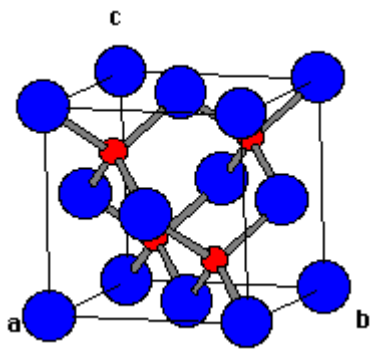
$$r_{Fe} = \frac{1}{\sqrt{8}}\times3.59 = 1.27\ Å$$

$$3.59 = 2\times r_{Fe} + 2\times r(eklenen\ atom)$$

$$3.59 = 2\times1.27 + 2\times r(eklenen\ atom) => r(eklenen\ atom) = 0.53\ Å$$

c.

Çinko blent yapısı için birim hücre aşağıdaki gibidir:



Kaynak: http://www.ilpi.com/inorganic/structures/zincblende/index.html

i. Birim hücrede 4 S (köşelerde ve kenarlarda) ve 4 Zn (tetrahedral boşluklarda) vardır.Birim hücre yüzey merkezli yapıya sahiptir.

ii. Her bir Zn atomuna 4 S atomu bağlı ve her S atomuna da 4 Zn atomu bağlı. Dolayısıyla Koordinasyon sayıları: hem anyon hem de katyon için 4'e eşittir.

iii. Bir birim hücrede 4 anyon vardır ($8\times\frac{1}{8}\ (köşede) + 6\times\frac{1}{2}(yüzey\ merkezinde) = 4$)

iv. Bir birim hücrede 4 katyon vardır (4 merkezde)

v. Birim hücrede 4 oktahedral boşluk bulunur ve boştur.

vi. Birim hücrede 8 tetrahedral boşluk vardır ve 4'ü doludur.

ANALİTİK KİMYA I

Aşağıda verilen elektrokimyasal pil, her iki hücrede de 100-mL çözelti olacak şekilde hazırlanmıştır. T = 298K

$Pt, H_2(1.00atm) / NH_3\ (0.400M), NH_4^+\ (0.300M) // Ni^{2+}\ (0.0206M) / Ni$

a. Yarı pil tepkimelerini yazınız.

b. Teorik pil potansiyelini hesaplayınız.

c.Sağ taraftaki hücreye nikel iyonunun tamamını $Ni(OH)_2$ olarak çöktürmek üzere 100.0 mL 0.0800 M NaOH katıldığında pil potansiyeli -0.0442 V olarak ölçülüyor. Bu çözeltideki $Ni(OH)_2$ 'in molar çözünürlüğünü (mol/L) hesaplayınız.

d. $Ni(OH)_2$ nin çözünürlük çarpım sabitini, $K_{çç}$ 'yi hesaplayınız

$E^o(H^+/H_2) = 0.00$ V; $E^o(Ni^{2+}/Ni) = -0.250$ V; $K_b(NH_3) = 1.75\times10^{-5}$

ÇÖZÜM

a)

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni \quad E_a^\circ = -0.25V \quad anot$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad E_k^\circ = 0.00\,V \quad katot$$

b) $\boldsymbol{E_{pil} = E_{katot} - E_{anot}}$

Potansiyelin konsantrasyona göre değişimi Nernst denklemine göre belirlenir:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} ln \frac{[yükseltgenmiş\ tür]}{[indirgenmiş\ tür]}$$

E = hücre potansiyeli

E° = standart hücre potansiyeli

- standart Hidrojen potansiyeline (E = 0.00 V) karşı ölçülür
- Konsantrasyonlar 1 M'a eşittir
- 1 atm basınç
- 298.15 K Sıcaklık

n: pildeki elektron sayısı

T: Sıcaklık

R: gaz sabiti

F: Faraday sabiti = 94485 C/mol

Anot yarı pil tepkimesi

$$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni \quad E_a^{\circ} = -0.25V$$

$$\boldsymbol{E_{anot}} = E_{anot}^{\circ} + \frac{RT}{2F} ln[Ni^{2+}]$$

Katot yarı pil tepkimesi:

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \quad E_k^{\circ} = 0.00\ V$$

$$\boldsymbol{E_{katot}} = E_{katot}^{\circ} + \frac{RT}{2F} ln \frac{[H^{+}]^2}{p(H_2)}$$

Pil potansiyeli:

$$\boldsymbol{E_{pil}} = \boldsymbol{E_{katot}} - \boldsymbol{E_{anot}} = (E_{katot}^{\circ} - E_{anot}^{\circ}) + \frac{RT}{2F} ln \frac{[H^{+}]^2}{p(H_2)[Ni^{2+}]}$$

$\boldsymbol{E_{pil}}$,$[H^{+}]$ konsantrasyonuna bağlı olduğu için NH_3'un ayrışmasında gelen OH^{-} iyonları pil potansiyelini etkiler

$NH_3 + H_2O \longleftrightarrow NH_4^+ + OH^-$ $\qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.75\times10^{-5}$

0.400	0.300	
-s	+s	+s
(0.400-s)	(0.300 +s)	(s)

$$K_b = \frac{[0.300+s]\,[s]}{[0.400-s]} = 1.75\times10^{-5} \Rightarrow s = 2.33\times10^{-5} = [OH^-]$$

$$[H^+] = \frac{K_{su}}{[OH^-]} = \frac{1.00\times10^{-14}}{[2.33\times10^{-5}]} = 4.29\times10^{-10}\ M$$

$$\boldsymbol{E_{pil} = E_{katot} - E_{anot}} = (E^{\circ}_{katot} - E^{\circ}_{anot}) + \frac{RT}{2F} ln \frac{[H^+]^2}{p(H_2)[Ni^{2+}]}$$

$$\boldsymbol{E_{pil} = E_{katot} - E_{anot}} = (\mathbf{0} - (-\mathbf{0.25})) + \frac{8.3145\times298.15}{2\times96485} ln \frac{[4.29\times10^{-10}]^2}{1.00\times[0.0206]}$$

$$\boldsymbol{E_{pil} = -0.254\ V}$$

c.

Önce nikel iyonlarının tamamı $Ni(OH)_2$ olarak çöker:

$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2$

$$[OH^-] = c(NaOH) - 2\times[Ni^{2+}]$$
$$[OH^-] = 0.0800 - 0.0206\times2 = 0.0388\,M$$

Sonra $Ni(OH)_2$ iyonlarına ayrışır:

$$Ni(OH)_2 \rightarrow Ni^{2+} + 2OH^-$$
$$0.0388M$$

Ortamdaki Ni^{2+} iyonlarının derişimi pil potansiyelindeki değişimden hesaplanabilir:

$$\boldsymbol{E_{pil} = E_{katot} - E_{anot}}$$

$$\boldsymbol{E_{katot} = 0.00 + \frac{8.3145\times298.15}{2\times96485} ln \frac{[4.29\times10^{-10}]^2}{1}}$$

$$\boldsymbol{E_{katot} = -0.5542\,V}$$

$-0.0442 = -0.5542 - \boldsymbol{E_{anot}}$ => $\boldsymbol{E_{anot} = -0.5100\,V}$

$$\boldsymbol{-0.5100 = -0.25 + \frac{8.3145\times298.15}{2\times96485} ln[Ni^{2+}]}$$

$[Ni^{2+}] = 1.625\times10^{-9}M$: $Ni(OH)_2$ 'nin molar çözünürlüğü

d. $K_{çç} = [Ni^{2+}]\,[OH^-]^2$

$$[Ni^{2+}] = 1.625\times10^{-9}$$

$$[OH^-] = 0.0388 + [Ni^{2+}]$$

$$[OH^-] = 0.0388\ M$$

$$K_{çç} = [1.625\times10^{-9}][0.0388]^2$$

$$K_{çç} = 2.45\times10^{-12}$$

ANALİTİK KİMYA II

Ni^{2+} iyonları sulu ortamda X ligandı ile $\mathbf{NiX_2^{2+}}$ yapısında renkli bir kompleks iyon oluşturmaktadır. Ligand derişimi, bakır iyonu derişiminin 5 katı veya daha fazla ise, oluşan çözeltide absorbans değeri metal iyonunun ilk derişimine bağlı olmaktadır. Ortamda ışık absorplayan tek tür kompleks iyondur. Aşağıdaki verileri kullanarak soruları yanıtlayınız.

$$Ni^{2+} + 2X \leftrightarrow NiX_2^{2+}$$

$[Ni^{2+}]$ Analitik derişim, mol/L	**[X] Analitik derişim,mol/L**	**410 nm'de absorbans değeri (1.00 cm hücre)**
2.5×10^{-4}	0.220	0.765
2.5×10^{-4}	1.00×10^{-3}	0.360

a. Kompleksleşme sabiti (K_f) değerini bulunuz.

b. Çözelti ne renktir?

c. Hangi çözelti (absorbans değeri ile tanımlayınız) daha soluk renktedir?

d. Absorplama deneylerinde kullanılacak bir ışık filtresi hangi renkte olmalıdır?

ÇÖZÜM

a)

$$Ni^{2+} + 2X \quad \leftrightarrow \quad NiX_2^{2+}$$

$$K_f = \frac{[NiX_2^{2+}]}{[Ni^{2+}][X]^2}$$

Lambert-Beer kanunu konsantrasyonla Absorbans arasında ilişki kuruyor:

$$\boldsymbol{A = \epsilon l c}$$

A: Absorbans, $\boldsymbol{\epsilon}$**:**Molar absorbtivite, **l** = hücre uzunluğu ve **c**: Konsantrasyon

Absorbans değeri ***0.765*** olan çözelti için:

$$\frac{0.220}{2.5\times10^{-4}} \geq 5$$

Absorbans değeri metal iyonunun ilk derişimine bağlıdır. $[NiX_2^{2+}] = [Ni^{2+}]_{başlangıç}$

Önce molar absobtivite değerini bulalım:

$$0.765 = \boldsymbol{\epsilon\times1\times(2.5\times10^{-4})}$$

$$\epsilon = \boldsymbol{3060\ M^{-1}\ cm^{-1}}$$

Absorbans değeri 0.360 olan çözelti için:

$$\frac{1.0\times10^{-3}}{2.50\times10^{-4}} \leq 5:$$

Absorbans değeri kompleks iyon derişimine bağlıdır ve başlangıç maddelerinin oluşturacağı denge ile tayin edilir.

$$0.360 = 3060\times1\times c(NiX_2^{2+})$$

$$c(NiX_2^{2+}) = 1.18\times10^{-4}$$

Ortamdaki NiX_2^{2+} derişimi = 1.18×10^{-4}

Ni^{2+}	+	$2X$	$\leftrightarrow$	NiX_2^{2+}
2.5×10^{-4}		1.00×10^{-3}		
-1.18×10^{-4}		$-2\times1.18\times10^{-4}$		$+1.18\times10^{-4}$

1.32×10^{-4}M 7.64×10^{-4} M 1.18×10^{-4}M

$$K_f = \frac{[NiX_2^{2+}]}{[Ni^{2+}][X]^2} = \frac{[1.18\times10^{-4}]}{[1.32\times10^{-4}][7.64\times10^{-4}]^2} = 1.53\times10^6$$

b. Çözelti 410 nm'de absorbladığı için sarı renktir

c. Absorbans değerinin düşük olduğu çözelti (0.360) daha soluk olacaktır

d. Absorplama deneylerinde kullanılacak ideal ışık filtresinin absorplanan rengi tam geçirmesi gerekir. Örneğin, mavi ışığı tutan (sarı) bir maddenin ölçümünde sadece mavi ışığı geçiren filtre kullanılır. Kullanılan filtre mavi renk olmalıdır.