2013 2.Aşama Soru ve Çözümleri

Analitik Kimya 1

H_3A, 3 değerlikli bir zayıf asittir. Bu asidin bi sodyum tuzundan 7.5 g alınıp 100 mL suda çözülüyor. Daha sonra bu çözeltiden 10 mL alınıp 0.56 M NaOH ile titre ediliyor. Bu titrasyonda indikatör olarak timolf talein kullanılıyor ve 10.20 mL NaOH harcanıyor.

a) Asidin sodyum tuzunun formülünü bulunuz
b) Bu asit bir okzoasit (H_yZO_x) olduğuna göre formüldeki Z'nin hangi element olduğunu bulunuz.

Na_2HA tuzundan 10 mmol alınarak 50 mL suda çözülüyor ve aynı NaOH çözeltisi ile A^{3-} formuna kadar titre edilmek isteniyor. Bunun için alizarin sarısı indikatör olarak kullanılıyor.

c) Teorik olarak harcanması gereken NaOH hacmi ne kadardır?
d) Gerçekte harcanacak NaOH hacmini hesaplayarak titrasyonda yapılan yüzde hatayı bulunuz.

<u>Bilgiler</u>

H_3A için $pKa_1 = 2.22$, $pKa_2 = 7$, $pKa_3 = 11$

İndikatör	Geçiş aralığı (pH)	Renk
Timolftalein	9.3-10.5	Renksiz-Mavi
Alizarin Sarısı	10.2-12.0	Sarı-Kırmızı

*Renk geçişlerinde indikatörün renginin tamamen değiştiği noktayı dikkate alınız. İlk değişikliğin başladığı noktayı değil.

*Alizarin sarısı kullanılan 2.titrasyonda ihmallere dikkat ediniz.

ÇÖZÜM

a) H_3A asidinin olası sodyum tuzları NaH_2A, Na_2HA ve Na_3A'dır. Na_3A tuzunun asidik protonu olmadığı için ve sulu çözeltisinin pH değerinin dönüm noktasının pH değerinden yüksek olması nedeniyle Na_3A tuzu olasılıklar dışındadır. Geriye kalan iki tuzun birinden 7.5 g alınıp öncelikle suda çözülmüştür. Ardından bu kısmın 10'da 1'lik bir kısmı alınarak NaOH ile titre edilmiştir. Bu nedenle hesaplamalarda bu seyreltme etkisi göz önünde bulundurulmalıdır.

Titrasyonda timolftalein indikatörü kullanılmıştır. Sorunun altında verilen bilgiler göz önüne alındığında titrasyon sonucunda pH değeri indikatörün renginin tamamen değiştiği nokta olan 10.5 olacaktır. Bu durumda dönüm noktasındaki A^{3-} ve HA^{2-} türlerin derişimlerinin oranı bulunabilir.

$$pK_{a3} = 11 \rightarrow K_{a3} = 10^{-11}$$

$$K_{a3} = \frac{[A^{3-}][H_3O^+]}{[HA^{2-}]} = \frac{[A^{3-}]10^{-10.5}}{[HA^{2-}]}$$

$$\frac{[A^{3-}]}{[HA^{2-}]} = \frac{10^{-11}}{10^{-10.5}} = 0.316$$

Ayrıca titrasyon sonucunda harcanan NaOH'ın mol sayısını bulabiliriz.

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow 0.56M = \frac{n_{NaOH}}{10.20\times10^{-3}L}$$

$$n_{NaOH} = 5.712\times10^{-3}\ mol$$

Elimizdeki olasılıkları değerlendirelim. **Öncelikle tuzun NaH_2A olduğunu varsayalım.** Bu durumda titrasyonda gerçekleşen tepkimeler aşağıdaki gibi olacaktır.

H_2A^-	$+$	OH^-	$\rightarrow$	HA^{2-}	$+$	H_2O
x mol		---				
-x mol		-x mol		+x mol		

HA^{2-}	$+$	OH^-	$\rightarrow$	A^{3-}	$+$	H_2O
x mol		---				
-y mol		-y mol		+y mol		

Bu durumda harcanan NaOH miktarı x+y mol olacaktır. y değerini x değerinden ifade edebilmek için yukarıda bulduğumuz iki asit türünün dönüm noktasındaki oranını kullanabiliriz.

$$\frac{[A^{3-}]}{[HA^{2-}]} = \frac{y}{x-y} = 0.316 \rightarrow 1.316y = 0.316x$$

$$y = \frac{0.316}{1.316}x$$

$$n_{NaOH} = x + y = x + 0.240x = 1.240x$$

$$1.240x = 5.712\times10^{-3}\ mol$$

$$x = 4.606\times10^{-3}\ mol$$

Bu durumda titrasyonun başındaki H_2A^- miktarının 4.606 x 10^{-3} mol olduğunu söyleyebiliriz. Buna göre bu sodyum tuzunun mol kütlesini hesaplayalım.

$$n_{NaH_2A} = \frac{7.5\ g}{M_{NaH_2A}} \times \frac{1}{10} = 4.606\times10^{-3}\ mol$$

$$M_{NaH_2A} = 162.83\ g/mol$$

$$162.83 = 23 + 2 + M_A$$

$$M_A = 137.83\ g/mol$$

Eğer sodyum tuzu olarak Na_2HA kullanılmış olsaydı. Bu sefer A kökünün molekül formülü aşağıdaki gibi hesaplanacaktı. Bu durumda yapılan hesaplamalar yukarıdaki hesaplamalarla benzerdir. Aşağıdaki nötrleşme tepkimesi gerçekleşecektir.

HA^{2-}	$+$	OH^-	$\rightarrow$	A^{3-}	$+$	H_2O
x mol		---				
-y mol		-y mol		+y mol		

Bu durumda harcanan NaOH miktarı y mol olacaktır. y değerini x değerinden ifade edebilmek için yukarıda bulduğumuz iki asit türünün dönüm noktasındaki oranını kullanmıştık. Bu bilgiyi kullanarak kullanılan asidin başlangıçtaki mol sayısını bulabiliriz.

$$n_{NaOH} = y = 0.240x = 0.240x$$

$$0.240x = 5.712\times10^{-3}\ mol$$

$$x = 2.38\times10^{-2}\ mol$$

Buna göre bu sodyum tuzunun mol kütlesini hesaplayalım.

$$n_{Na_2HA} = \frac{7.5\ g}{M_{Na_2HA}} \times \frac{1}{10} = 2.38\times10^{-2}\ mol$$

$$M_{Na_2HA} = 31.51\ g/mol$$

$$31.51 = 23\times2 + 1 + M_A$$

$$M_A = -15.49\ g/mol$$

Kütlenin negatif çıkması imkânsız olduğundan ötürü kullanılan tuzun formülünün **NaH_2A** olduğunu söyleyebiliriz.

b) Z elementini bulmak için a şıkkında bulunan M_A değeri kullanılır.

$$M_A = 137.83\ g/mol$$

Molekülde üç tane hidrojen olduğu bilinmektedir. Buna göre H_yZO_x şeklinde bir bileşik yazmak için farklı x değerleri için Z'nin element kütlesini bulup karşılığında uygun bir element bulmaya çalışalım.

$$x = 1 \rightarrow M_Z = 121.83\ g/mol$$

$$x = 2 \rightarrow M_Z = 105.83\ g/mol$$

$$x = 3 \rightarrow M_Z = 89.83\ g/mol$$

$$x = 4 \rightarrow M_Z = 73.83\ g/mol$$

Hesaplamalar sonucunda x değeri 1,2 ve 3 olduğunda bu kütlelere denk gelen uygun bir element bulunamazken, x değeri 4 olduğunda Z'ye karşılık gelen arsenik (As) elementi vardır. Bu durumda asidin formülü **H_3AsO_4** olmaktadır. Bu asidin var olması ve gerecekten de 3 protonlu zayıf bir asit olması bulunan cevabı desteklemektedir.

c) Na_2HA asidinin NaOH ile nötrleşme tepkimesi aşağıdaki gibidir. Teorik olarak alınan 10 mmol tuzun hepsinin nötrleşmesi gereklidir. Bu nedenle de teorik olarak titrasyonun tamamlandığı noktada harcanması gereken NaOH miktarı yine 10 mmol'dür

HA^{2-}	+	OH^-	→	A^{3-}	+	H_2O
10 mmol		---				
-10 mmol		-10 mmol				

Bu durumda harcanacak NaOH hacmi, derişimini de bildiğimiz için kolaylıkla hesaplanabilir.

$$0.56\ M = \frac{10\ mmol}{V\ mL}$$

$$\boldsymbol{V = 17.86\ mL}$$

d) Fakat titrasyon sonucunda dönüm noktasında kullanılan NaOH miktarı bu miktara eşit olmayacaktır. Çünkü kullanılan alizarin sarısı indikatörü renk değişimini pH değeri 12'ye eşit olduğunda tamamlamaktadır. Fakat hesaplamaları yaparken A^{3-} anyonun hidrolizinden gelen hidroliz tepkimesini ihmal etmek doğru olmayacaktır. Çünkü bu tepkimenin K değeri oldukça büyüktür.

$$A^{3-} + H_2O \rightarrow HA^{2-} + OH^-$$

$$K_{b3} = \frac{K_{su}}{K_{a3}} = 10^{-3}$$

Titrasyon sonucundaki A^{3-} ve HA^{2-}'nin mol sayılarını ifade edelim.

HA^{2-}	+	OH^-	→	A^{3-}	+	H_2O
10 mmol		---				
-x mmol		-x mmol		+x mmol		

Ayrıca x değerinin NaOH'ın kullanılan hacmi cinsinden ifade edebiliriz.

$$x = 0.56M \times V_{NaOH}$$

Hidroliz tepkimesi için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz.

A^{3-}	$+$	H_2O	$\rightarrow$	HA^{2-}	$+$	OH^-
(x)/(50+V)-y				(10-x)/(50+V)+y		+y

$$y = [OH^-] = 0.01M$$

$$K_{b3} = \frac{\left(\frac{10-x}{50+V} + 0.01\right) \times 0.01}{\frac{x}{50+V} - 0.01} = 10^{-3}$$

$$\frac{\frac{10-0.56V}{50+V} + 0.01}{\frac{0.56V}{50+V} - 0.01} = 0.1$$

$$V_{NaOH} = 17.44\ mL$$

Bu durumda A^{3-} hidroliz olarak OH^- derişimini arttırdığı için gerekenden daha az NaOH harcanmıştır. Bu da yapılan hesaplamayı doğrulamaktadır. Ayrıca A^{3-} başlangıç derişimini hesapladığımızda 0.00346 M olduğu bulunmuştur. Bu nedenle bu hidroliz tepkimesindeki 0.01 değerlerini ihmal etmek doğru değildir. Yapılan titrasyon hatası aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

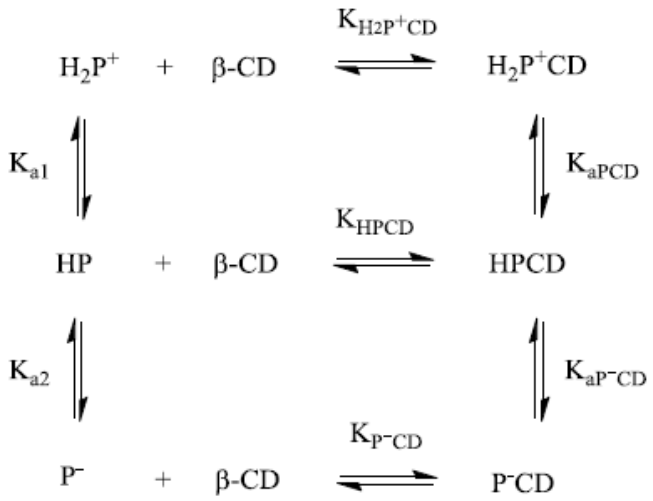
$$Hata = \frac{Deneysel - Teorik}{Teorik}$$

$$Hata = \frac{17.44\ mL - 17.86\ mL}{17.86\ mL}$$

$$Hata = -0.0235 \rightarrow \% - \mathbf{2.35}$$

Analitik Kimya 2

Bir çözeltide süspansiyon halinde asılı bir şekilde bulunana taneciklerin elektrik alanı etkisi ile birbirinden ayrılmasına elektroforez tekniği adı verilir. Çözeltide karışım halinde bulunan yüklü taneciklerin elektrik alanı ve etkileşimleri birbirinden farklı olduğu için farklı hızlarda hareket edecekler ve belirli bir zaman sonrasında birbirinden ayrılacaklardır. Birçok farklı molekül üzerinde farklı teknikleri kullanılarak uygulanabilen bu ayırma yöntemi ile rasemik halde bulunan bir dipeptid stereoizomerlerine ayrılmak isteniyor. Bunun için gerekli temek maddeler kiral seçici bir madde, üre ve β-cyclodextrin (CD) adı verilen bir katkı maddesidir. Peptitlerin CD ile etkileşimleri ayırmada önemli bir rol oynamaktadır. Negatif (P^-), nötral (HP) ve pozitif yüklü (H_2P^+) peptitlerin CD ile etkileşimleri aşağıda gösterilmektedir.



Bu sistem için tanımlı bağıl denge sabiti ise;

$$K' = \frac{[P'CD]}{[P'][CD]}$$

$$[P'CD] \rightarrow CD\ ile\ kompleksleşmiş\ toplam\ peptid\ konsantrasyonu$$

$$[P'] \rightarrow CD\ ile\ komplekleşmemiş\ toplam\ peptid\ konsantrasyonu$$

a) Yeterince düşük pH'larda (yani P^- derişiminin düşük olduğu) aşağıdaki eşitliğin nasıl türetildiğini gösteriniz.

$$K' = K_{HPCD} + \frac{K_{H2P^+CD} - K_{HPCD}}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]}}$$

b) Elektroforezde hareket eden maddelerin uygulanan elektrik alanına göre hızları ile ilintili olan mobilite (μ) kavramı, farklı yükleri ile denge içerisinde olabilen multi-yüklü moleküller için efektif mobilite altında aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\mu_{ef,P'} = \alpha_{H2P^+}\mu_{H2P^+} + \alpha_{HP}\mu_{HP} + \alpha_{P^-}\mu_{P^-}$$

Bu denklemdeki α molar fraksiyonu simgelemektedir. Örneğin HP için;

$$\alpha_{HP} = \frac{[HP]}{[H_2P^+] + [HP] + [P^-]}$$

Bizim durumumuzda HP nötr olduğu için katkısı sıfır, P^- 'nin ise katkısı ihmal edilebilecek kadar azdır (düşük pH'da derişimi çok az olduğu için). Bu bilgileri de hesaba katarsak eşitlik aşağıdaki halini alır;

$$\mu_{ef,P'} = \alpha_{H2P^+}\mu_{H2P^+} + \cancel{\alpha_{HP}\mu_{HP}} + \cancel{\alpha_{P^-}\mu_{P^-}}$$

$$\boldsymbol{\mu_{ef,P'} = \alpha_{H2P^+}\mu_{H2P^+}}$$

Gerekli dönüşümler yapıldığında türetilen y=mx+c formatındaki denkleme göre $1/\mu_{ef,P'}$'ye karşı $1/H^+$'nın grafiği çizilmiş ve lineer bir grafik elde edilmiştir. Bu grafikten rastgele seçilen iki noktanın bilgileri;

	Nokta 1	Nokta 2
$\mu_{ef,P'}$	10^{-8}	4.21×10^{-9}
pH	2	2.5

Bu bilgileri kullanarak, peptidin Ka1'ini hesaplayınız.

c) B molekülleri konsantrasyona bağlı olarak B ya da BB dimeri halinde bulunabilmektedir. Seyreltik çözeltilerde B'lar birbirinden yeteri kadar uzak olacağı için baskın tür B monomeridir, derişim belli bir seviyeye çıkınca ise B'lar arası mesafe azalacak ve kendi arasında hidrojen bağı yapabilen bir tür olan B diğer bir B ile BB hidrojen bağı kompleksini oluşturacaktır. B'nın tek başına 450 nm deki ışığı absorblamadığı, BB kompleksinin ise absorbladığı bilinmektedir. Seyreltik bir B çözeltisi alınıyor ve yavaşça solvent uçuruluyor. B'nin derişimi tam olarak 2.0×10^{-3} M olduğunda BB oluşmaya başlıyor ve baskın tür oluyor. 1 cm'lik hücrede 450 nm de 0.426 absrobans değeri verdiğine göre BB'nın molar absorblama katsayısı nedir?

ÇÖZÜM

a) Bu şıkta bizden formül türetmemiz istenmiştir. Eğer çıkarılmış formülde sabitleri yerine koyarak ifadenin K'ne eşit olduğunu gösterirsek bu yanlış olacaktır. Tersten gitmek formülün doğru olduğunu göstermektedir ama çıkarılma işlemini yapmamaktadır.

Bu nedenle en başta verilen formülden başlayarak, son formülü elde etmeye çalışalım.

$$K' = \frac{[P'CD]}{[P'][CD]}$$

$$[P'CD] \rightarrow CD\ ile\ kompleksleşmiş\ toplam\ peptid\ konsantrasyonu$$

$$[P'] \rightarrow CD\ ile\ komplekleşmemiş\ toplam\ peptid\ konsantrasyonu$$

$$K' = \frac{([H_2P^+CD] + [HPCD] + [P^-CD])}{([H_2P^+] + [HP] + [P^-])[CD]}$$

Formülün açık halini yazdıktan sonra, pH düşük olduğu için P^- derişimi az olduğu için denklemdeki P^- derişiminin diğer peptit türlerine kıyasla az olacağını söyleyebiliriz Yine aynı nedenle P^-CD türlerinin derişimlerinin diğer komplekslere göre az olacağını söyleyebiliriz. Bu nedenle bu iki türün derişimi ihmal edilir. Yeni durumda;

$$K' = \frac{([H_2P^+CD] + [HPCD])}{([H_2P^+] + [HP])[CD]}$$

Aşağıdaki kompleks oluşum sabitlerini kullanarak kompleks türlerini peptit türleri cinsinden yazabiliriz. Ayrıca son ifadede CD türü olmadığı için eşitlikten CD derişimini yok etmek gereklidir.

$$K_{H2P^+CD} = \frac{[H_2P^+CD]}{[H_2P^+][CD]} \rightarrow [H_2P^+CD] = K_{H2P^+CD}[H_2P^+][CD]$$

$$K_{HPCD} = \frac{[HPCD]}{[HP][CD]} \rightarrow [HPCD] = K_{HPCD}[HP][CD]$$

$$K' = \frac{K_{H2P^+CD}[H_2P^+][CD] + K_{HPCD}[HP][CD]}{([H_2P^+] + [HP])[CD]}$$

$$K' = \frac{K_{H2P^+CD}[H_2P^+] + K_{HPCD}[HP]}{[H_2P^+] + [HP]}$$

Eşitliğin son halinde peptit derişimleri de olmadığı için onları da yok etmek gereklidir. Bu nedenle peptit için Ka1 değerini kullanarak HP derişimlerini H_2P^+ derişimi cinsinden yazabiliriz.

$$K_{a1} = \frac{[HP][H^+]}{[H_2P^+]} \rightarrow [HP] = \frac{K_{a1}[H_2P^+]}{[H^+]}$$

$$K' = \frac{K_{H2P^+CD}[H_2P^+] + \frac{K_{HPCD}K_{a1}}{[H^+]}[H_2P^+]}{[H_2P^+] + \frac{K_{a1}}{[H^+]}[H_2P^+]}$$

$$K' = \frac{K_{H2P^+CD} + \frac{K_{HPCD}K_{a1}}{[H^+]}}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]}}$$

Şu anda eşitlikte yalnızca son durumda verilen eşitlikte bulunan sabitler ve parametreler kalmıştır. Uzak bir düzeltme ile soruda verilen eşitliği elde edebiliriz. Bunun için sağ tarafa hem K_{HPCD} ekleyip hem de K_{HPCD} çıkarmalıyız. Bunu görebilmek için eşitliğin son haline bakarak çıkarım yapmak mümkündür.

$$K' = K_{HPCD} - K_{HPCD} + \frac{K_{H2P^+CD} + \frac{K_{HPCD}K_{a1}}{[H^+]}}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]}}$$

$$K' = K_{HPCD} + \frac{K_{H2P^+CD} + \frac{K_{HPCD}K_{a1}}{[H^+]} - K_{HPCD}(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]})}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]}}$$

$$\boldsymbol{K' = K_{HPCD} + \frac{K_{H2P^+CD} - K_{HPCD}}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]}}}$$

Böylelikle eşitliğin çıkarımı tamamlanmıştır.

b) Soruda verilen efektif mobilite eşitliğini kullanarak y=mx+c formunda bir eşitlik türetmemiz gereklidir. Bu eşitliği türettikten sonra tablodaki verileri kullanarak Ka1 değerini bulabiliriz.

Formüle göre pH düşük olduğu için P^- türlerinin derişimi ihmal edilmektedir. HP ise yüksüz olduğu için mobilite formülünden çıkarılsa da derişimi hala yüksek olabilir. Ayrıca soruda doğrusal denklemdeki y ve x ifadeleri verilerek ipucu verilmiştir. Bu denklemde y değeri $1/\mu_{ef,P'}$ iken, x ise $1/[H^+]$'dır. Buna göre eşitliği türetelim.

$$\mu_{ef,P'} = \alpha_{H2P^+}\mu_{H2P^+}$$

$$\mu_{ef,P'} = \frac{[H_2P^+]}{[H_2P^+] + [HP] + [P^-]}\mu_{H2P^+}$$

Paydadaki P^- ihmal edilir.

$$\mu_{ef,P'} = \frac{[H_2P^+]}{[H_2P^+] + [HP]}\mu_{H2P^+}$$

HP'yi H_2P^+ cinsinden yazarak sadeleştirelim.

$$\mu_{ef,P'} = \frac{[H_2P^+]}{[H_2P^+] + \frac{K_{a1}[H_2P^+]}{[H^+]}}\mu_{H2P^+}$$

$$\mu_{ef,P'} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]}}\mu_{H2P^+}$$

$$\mu_{ef,P'} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}}\mu_{H2P^+}$$

y değeri $1/\mu_{ef,P'}$ olduğu için yukarıdaki ifadeyi ters çevirmek gereklidir.

$$\frac{1}{\mu_{ef,P'}} = \frac{[H^+] + K_{a1}}{[H^+]\mu_{H2P^+}}$$

$$\frac{1}{\mu_{ef,P'}} = \frac{1}{\mu_{H2P^+}} + \frac{K_{a1}}{\mu_{H2P^+}} \times \frac{1}{[H^+]}$$

Son durumda y=mx+c şeklindeki denklemi elde etmiş bulunmaktayız. Bu denkleme göre c değeri $1/\mu_{H2P^+}$ ve m değeri ise K_{a1}/μ_{H2P^+}'dir. Buradan doğrunun y eksenini kestiği noktayı kullanarak μ_{H2P^+} değerini hesaplayabiliriz. Ardından bu bilgiyi ve eğim bilgisini kullanarak da asit için Ka1 değeri hesaplanabilir.

Noktaları doğrusal denkleme koyarak iki bilinmeyenli iki denklemi çözebiliriz. İlk nokta ve ikinci nokta için eşitlikler sırasıyla aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{10^{-8}} = \frac{1}{\mu_{H2P^+}} + \frac{K_{a1}}{\mu_{H2P^+}} \times \frac{1}{10^{-2}}$$

$$\frac{1}{4.21\times10^{-9}} = \frac{1}{\mu_{H2P^+}} + \frac{K_{a1}}{\mu_{H2P^+}} \times \frac{1}{10^{-2.5}}$$

Bu denklem sistemi çözdüğümüzde ise aşağıdaki sonuçlar elde edilir.

$$\frac{1}{\mu_{H2P^+}} = 3.64\times10^{7}$$

$$\frac{K_{a1}}{\mu_{H2P^+}} = 6.36\times10^{5}$$

$$\boldsymbol{K_{a1} = 0.0175}$$

c) Lambert-Beer kanununu kullanarak bileşiklerin absorbanslarını hesaplayabiliriz. B monomeri 450 nm de herhangi bir absorblama yapmamaktadır. Fakat BB dimerinin 450 nm de absorblama yaptığı bilinmektedir. Öncelikle Lambert Beer kanunun tanıyalım.

$$A = \varepsilon\times b\times c$$

Burada epsilon değeri absorblama katsayısıdır. b değeri kullanılan hücrenin uzunluğu, ve c değeri ise absorblama yapan maddenin derişmidir.

$2x10^{-3}$ molar B bileşiğinin BB bileşiği oluşturma reaksiyonu ve son durumdaki BB dimeri miktarı aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$2B$	$\rightarrow$	BB
0.002 M		---
---		0.001 M

Absorblamayı, hücre uzunluğunu ve derişimi bildiğimize göre, absorblama katsayısı hesaplanabilir.

$$0.426 = \varepsilon \times 1cm \times 0.001M$$

$$\boldsymbol{\varepsilon = 426\ cm^{-1}M^{-1}}$$

İnorganik Kimya 1

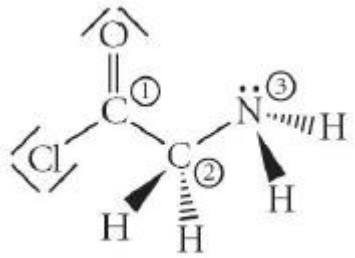
i) 531 nm dalga boyundaki elektromanyetik ışık insanlar tarafından yeşil renkte görülür. Bu ışıktaki bir fotonun enerjisi 3.74 x 10^{-19} J'dur. Eğer lazer bir vuruşta 1.3 x 10^{-2} J enerji harcıyorsa her vuruşta kaç foton vardır, hesaplayınız.

ii) Aşağıdaki grupta verilenlerde X merkez atomu belirtmektedir. XO bağ uzunluklarını azalan düzende sıralayınız.

SiO_3^{2-}, CO_2, CO_3^{2-}

iii) BrO_4^- iyonu için tercih edilen Lewis yapısında brom atomunun formal yükü nedir?

iv) Aşağıdaki molekülde işaretlenen atomların hibritleşme çeşidini yazınız.



v) Aşağıdaki molekülleri <u>azalan</u> dipol moment değerlerine göre sıralayınız.

I. cis-CHCl=CHCl
II. trans-CHCl=CHCl
III. cis-CHF=CHF

ÇÖZÜM

i) Dalga boyu 531 nm olan bir fotonun enerjisi aşağıdaki formül ile hesaplanabilir.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{6.626 \times 10^{-34} J.s \times 3 \times 10^{8} m.s^{-1}}{531 X 10^{-9} m}$$

$$E = 3.74 \times 10^{-19} J$$

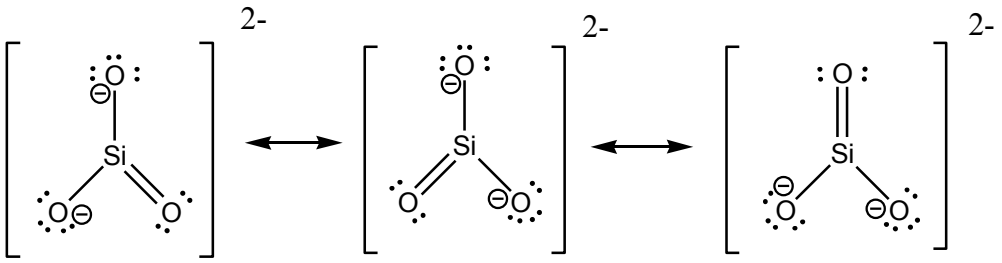
Bir fotondaki enerji miktarı 3.74 x 10^{-19} J ise 1.3 x 10^{-2} J 'luk bi lazar vuruşundaki foton sayısı basit bir doğru orantılı ile bulunabilir.

$$n = \frac{1.3\times10^{-2}}{3.74\times10^{-19}} = \mathbf{3.47\times10^{16}}\boldsymbol{foton}$$

ii) Bileşiklerde XO bağ uzunluklarını anlayabilmek için öncelikle Lewis yapılarının çizilmesi gereklidir.

<u>SiO_3^{2-}</u>

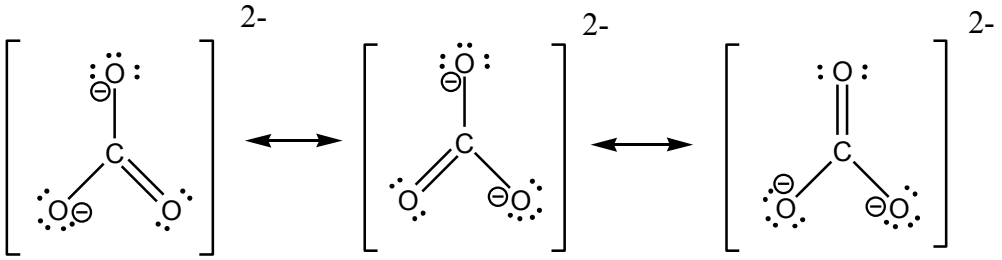
Bu bileşikte 4 + 3 x 6 + 2 = 24 tane değerlik elektronu bulunmaktadır. Buna göre SiO_3^{2-}'nin Lewis yapısı aşağıdaki gibi olacaktır.



SiO_3^{2-} kökündeki Si-O bağları arasında rezonans vardır. Yani buradaki p-orbitallerinde elektronlar bütün bağlar üzerinde hızlıca dönmektedir. Bu da Si-O bağ uzunluğunu bütün bağlarda eşit yapmaktadır.

<u>CO_3^{2-}</u>

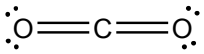
Bu bileşikte 4 + 3 x 6 + 2 = 24 tane değerlik elektronu bulunmaktadır. Buna göre CO_3^{2-}'nin Lewis yapısı aşağıdaki gibi olacaktır.



CO_3^{2-} kökündeki C-O bağları arasında rezonans vardır. Yani buradaki p-orbitallerinde elektronlar bütün bağlar üzerinde hızlıca dönmektedir. Bu da C-O bağ uzunluğunu bütün bağlarda eşit yapmaktadır.

<u>CO_2</u>

Bu bileşikte 4 + 2 x 6 = 16 değerlik elektronu bulunmaktadır. Buna göre CO_2 Lewis yapısı aşağıdaki gibi olacaktır.



Bütün bileşiklerin Lewis yapılarını bulduğumuza göre bağ uzunluklarını kıyaslayabiliriz. Aynı merkez atomdan oluşan CO_2 ve CO_3^{2-} atomlarına baktığımızda CO_2 bileşiğinde C-O arasında ikili bağlar bulunmaktadır. CO_3^{2-} bileşiğinde ise bütün bağlar eşit uzunluktadır. Burada C-O arasında 4/3'lü bağ varmış gibi düşünülebiliriz. İki atom arasında bağ sayısının artması, iki atom arasındaki çekim miktarını arttırarak bağı daha kısa yapmaktadır. Bu nedenle CO_2 bileşiğindeki X-O bağ uzunluğu CO_3^{2-} bileşiğindekinden kısadır.

$$CO_3^{2-} > CO_2$$

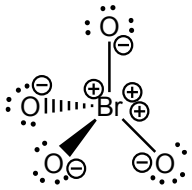
Şimdi ise aynı Lewis yapılarında bulunan SiO_3^2 ile CO_3^2 arasındaki X-O bağ uzunluğunu kıyaslayalım. Bu iyonların Lewis yapıları aynıdır. İki iyon arasındaki fark merkez atomlarıdır. Burada silisyum atomu karbon atomu ile aynı grupta yer almaktadır. Silisyum atomunun yarıçapı karbon atomundakinden büyüktür. Bağ uzunluğu iki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklık olduğı için SiO_3^{2-}'deki X-O bağ uzunluğu CO_3^{2-}'deki X-O bağ uzunluğundan uzundur.

$$\boldsymbol{SiO_3^{2-} > CO_3^{2-} > CO_2}$$

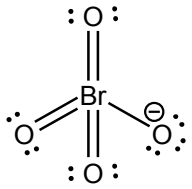
iii) BrO_4^- atomunun Lewis yapısını çizmek için öncelikle değerlik elektron sayısını bulalım.

$$D.e.s = 7 + 4\times6 + 1 = 32e^-$$

Öncelikle yapının iskeletini merkez atomu bromun etrafına oksijen atomlarını koyarak oluşturalım. Ardından değerlik elektronlarını kullanarak oksijenlerin oktetini tamamlayalım.

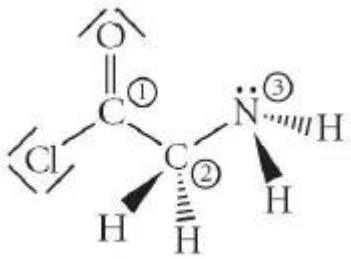


Oluşan molekülün yapısı oldukça kararsızdır. Brom atomu üzerindeki +3 formal yükü oksijenler ile çiftli bağ yaparak azaltabiliriz. Ayrıca brom atomu 4.periyotta olduğu için oktetini aşabilmektedir.



Oksijen atomu brom atomuna göre daha elektronegatif olduğu için eksi yük oksijen atomunun üzerinde olacaktır. **Bu durumda brom atomu üzerindeki formal yük ise sıfırdır.**

iv) Bu şıktaki bileşik bir organik bileşiktir. Bileşiklerdeki atomların hibritleşmesini bulmak için elektron geometrilerine bakılmalıdır. Elektron geometrilerini bulmak için etraflarındaki tekli bağ sayısı ile bağ yapmamış elektron çifti sayısı toplanmalıdır.

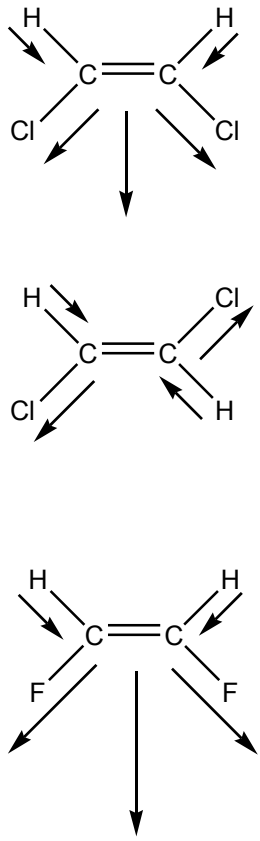


1 numaralı karbon atomunun elektron geometrisi AX_3 şeklindedir. Bu tarz elektron geometrisinde atomun hibritleşmesi sp^2'dir. Üstlerin toplamı 3 olmalıdır.

2 numaralı karbon atomunun elektron geometrisi AX_4'tür. Bu tarz elektron geometrisinde atomun hibritleşmesi sp^3'dir. Üstlerin toplamı 4 olmalıdır.

3 numaralı azot atomunun elektron geometrisi AX_4'tür. Bu tarz elektron geometrisinde atomun hibritleşmesi sp^3'dir. Üstlerin toplamı 4 olmalıdır.

v) Dipol momentlerini bulmak için öncelikle üç molekülün Lewis yapılarını ve molekül geometrilerini bulalım.



Dipol momentleri vektörler şeklinde gösterebiliriz. İlk bileşikte karbon atomları hidrojen atomlarından daha elektronegatif olduğu için elektronları üzerine çekerken, karbondan çok daha

elektronegatif olan klor atomları karbon atomları üzerindeki elektron yoğunluğunun çoğunu üstünde bulundurur. Bu nedenle bu bileşikte klorların tarafına doğru net bir dipol moment vardır.

İkinci bileşikteki net dipol moment neredeyse sıfırdır. Klorların karbonlar üzerinden elektron çekme etkileri birbirini nötrlerken, karbon atomlarının hidrojen atomlarından elektronları çekme istekleri birbirini nötrlemektedir. Bu nedenle 3 bileşik arasından en düşük dipol moment ikinci bileşiktedir.

Son bileşik ise birinci bileşik ile benzerdir. Aradaki fark ise klor atomları yerine flor atomları yerleşmiştir. Flor atomları klor atomlarına göre daha elektronegatif olduğu için, flor atomları karbon üzerindeki elektronların büyük bir kısmını üzerinde bulunduracaktır. Bu nedenle de üçüncü bileşiğin net dipol momenti birinci bileşikten daha fazladır. Son durumda dipol momentin azalan sıralaması aşağıdaki gibi olacaktır.

$$\mathrm{cis-CHF=CHF} > \mathrm{cis-CHCl=CHCl} > \mathrm{trans-CHCl=CHCl}$$

İnorganik Kimya 2

A elementinin uygun oranlarda **X** elementi ile tepkimesinden **B** veya **C** bileşiği elde edilebilmektedir. Normal şartlarda kararlı olan **B** bileşiğinin aksine, **C** bileşiği hava veya nem ile temas ettiğinde dumanlaşarak keskin bir koku oluşturur ve bu özelliği nedeniyle 1.Dünya Savaşı'nda kullanılmıştır. **A** elementi ile aynı grupta bulunan **F** ve **K** elementlerinin **X** ile tepkimesi sonucunda sırasıyla **G** ve **L** bileşikleri elde edilmektedir. 5.00 gram **L** bileşiğinin suyla tepkimesi sonucu oluşan 1.76 gram **M** bileşiği uygun şartlarda ısıtıldığında çok düşük öz kütleye sahip aerojel olarak bilinen katılar elde edilebilmektedir. Bu bilgiler ışığı altında;

i) **X** hangi elementtir? Gerekçenizi açıklayınız.
ii) **A, F** ve **K** hangi elementlerdir? Erime noktasındaki değişimi bu elementlerin yapılarını göz önünde bulundurarak açıklayınız.
iii) **B, C, G** ve **L** bileşiklerini bulunuz. Bu bileşiklerin erime noktalarını karşılaştırarak yapılarını açıklayınız.
iv) **C** bileşiğinin havayla temas ettiğinde neden keskin bir koku oluşturduğunu girdiği tepkime ile birlikte açıklayınız.
v) Isıtıldığında aerojel oluşturan **M** bileşiğini bu soruda geçen tepkimeleriyle birlikte gösteriniz.

Element/ Bileşik	Erime Noktası (□)
A	505
B	2247
C	-33
F	327
G	501
K	1414
L	-69

ÇÖZÜM

Soruda verilen bilgileri aşağıdaki gibi formüle edebiliriz. Bu yaklaşım bazı bilgileri daha net bir şekilde görmekte oldukça faydalı olacaktır.

$$A + X \rightarrow B$$

$$A + X \rightarrow C$$

$$C + hava(O_2) - nem \rightarrow Keskin\ kokulu\ zehirli\ bir\ gaz$$

A, F ve K elementleri aynı gruptadırlar.

$$A \rightarrow 505\ ℃$$

$$F \rightarrow 327\ ℃$$

$$K \rightarrow 1414\ ℃$$

$$F + X \rightarrow G$$

$$K + X \rightarrow L$$

Ayrıca sayısal olarak verilen reaksiyonu da kullanabiliriz.

$$L\ (5\ gram) \rightarrow M\ (1.76\ gram)$$

1.Dünya Savaşı sırasında kullanılan zehirli gazlar arasında fosgen, klor, HCl gazları bulunmaktadır. C bileşiğinin hava ve nem ile tepkimesi sonucunda bu gaz oluştuğuna göre, oluşan gazın klor veya HCl gazı olması oldukça olasıdır.

Ayrıca A, F ve K elementlerinin erime noktalarını kıyasladığımızda K elementinin erime noktasının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu tarz yüksek bir erime noktasına sahip olabilmesi için bu elementin ağ örgü yapısında olması gereklidir. Bu tarz yüksek erime noktasına sahip elementler karbon, silisyum ve tungstendir. K elementinin bileşiğinin aerojel olarak kullanılması bu elementin Si olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bu elementlerin hepsi 4A grubunda bulunmaktadırlar. Ayrıca diğer elementlerin erime noktaları çok yüksek olmadığı için aralarında karbon bulunmamaktadır. A'nın erime noktası F'den yüksek olduğuna göre, A elementi grupta daha yukarıdadır. İlk tepkimelerde A bileşiğinin olası bir X elementi ile iki farklı ürün çıkarması A bileşiğinin Sn ve X elementinin Cl olduğunu göstermektedir. Ayrıca bunlar savaşta kullanılan gaz olan klor gazı ile de uyuşmaktadır. Sayısal verileri kullanarak hipotezi sunulan elementlerin doğru olduğu kontrol edilebilir. L bileşiği Si ile Cl_2 tepkimesinden oluşan $SiCl_4$ olacaktır. M bileşiği ise $SiCl_4$ ile suyun tepkimesi sonucu oluşan SiO_2 olacaktır.

$$5\ g\ SiCl_4 \rightarrow \frac{5}{28 + 35.5 \times 4} = 0.0294\ mol$$

$$0.0294\ mol\ SiCl_4 \rightarrow 0.0294\ mol\ SiO_2$$

$$0.0294\ mol\ SiO_2 \rightarrow 1.76\ g\ SiO_2$$

Hipotezin doğru olduğunu gördüğümüze göre sorudaki şıkları cevaplayalım.

i) X elementi Cl_2 gazıdır. X elementinin 3 farklı element ile doğrudan tepkimeye girebilmesi bu elementin oldukça aktif olduğunu göstermektedir. Ayrıca 1.Dünya Savaşında kullanılan zehirli gaz ipucu bu çıkarımda yardımcı olmuştur.

ii) K elementi Si elementidir. A elementinin ise Sn elementi olduğu klor ile tepkimesinden ortaya çıkan iki farklı bileşikten anlaşılmıştır. Bu bileşikler $SnCl_2$ ve $SnCl_4$'tür. F elementi periyodik tabloda A'ya göre daha aşağıda bulunduğundan bu element ise Pb elementidir.

iii) Kararlı olan B bileşiği yapısı $SnCl_2$'dir. Kararsız olan C bileşiği yapısı ise $SnCl_4$'tür. $SnCl_2$ molekülü kristal yapıda bulunmaktadır. Bu nedenle erime noktası kovalent bağlı yapıda bulunan C bileşiğine göre oldukça fazladır. Bu bileşik hava veya nem ile temas ettiğinde ortaya klor gazı çıkartarak ölümcül olabilmektedir. G bileşiği ile $PbCl_2$'dir. 4A grubu elementleri aşağıya doğru gidildikçe daha kararlı olmaktadırlar. Bu nedenle Pb elementi klor ile $PbCl_2$ yapısını oluşturmaktadır. Bu bileşik kristal yapısında bulunduğu

için erime noktası oldukça yüksektir. G bileşiği $PbCl_2$'dir. L bileşiği ise kovalent yapıda bulunan $SiCl_4$ bileşiğidir. Silisyum ile klor arasındaki tepkimeden $SiCl_4$ oluşmaktadır.

iv) Tepkime sonucunda oluşan gaz HCl gazıdır. HCl gazının oldukça keskin bir kokusu bulunmaktadır ve koklandığı zaman solunum sistemini tahriş etmektedir.

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightarrow SnO_2 + 4HCl$$

v) L bileşiğinden M bileşiğinin oluşma tepkimesi aşağıdaki gibidir.

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

Soruda bulunan bütün tepkimeleri yazarsak aşağıdaki gibi olacaktır.

$$Sn + Cl_2 \rightarrow SnCl_2$$

$$Sn + 2Cl_2 \rightarrow SnCl_4$$

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightarrow SnO_2 + 4HCl$$

$$Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$$

$$Pb + Cl_2 \rightarrow PbCl_2$$

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

FİZİKOKİMYA 1

$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow I_2 + 2H_2O$ reaksiyonu asidik ortamda iki farklı mekanizma ile gerçekleşebilir.

Hız = $k[H_2O_2][H^+][I^-]$ ifadesiyle uyumlu mekanizmayı öneriniz. Yavaş, hızlı ve denge adımlarını belirtiniz ve mekanizmanın verilen hız ifadesini sağladığını gösteriniz.

ÇÖZÜM

Kimyasal tepkimelerdeki stokiyometrik katsayılar ile hız ifadesinde denk gelen ifadelerin üsleri faklı olduğunda tepkimenin tek bir aşamada gerçekleşmediğini anlayabiliriz. Tepkime tek aşamada gerçekleşmediğine göre bir mekanizma üzerinden yürüdüğünü söyleyebiliriz. Bu soruda istenen ise sorudaki kimyasal denklem için uygun bir mekanizma önermektir. Dipnot olarak bu soruda birden fazla önerilebilecek mekanizma örnekleri bulunabilir. Aşağıdaki gibi bir mekanizma önerilebilir.

$$H_2O_2 + I^- \rightleftharpoons H_2O + IO^- \ (Hızlı\ denge, k_1)$$

$$IO^- + H^+ \rightarrow HIO \ (Yavaş, k_2)$$

$$HIO + H^+ + I^- \rightarrow H_2O + I_2 \ (Hızlı, k_3)$$

Bu durumda tepkime hızı, akışı sınırlandıran yavaş basamağın hızına eşit olacaktır. Fakat IO^- ürünü ara ürün olduğu için tepkimenin en son hız ifadesinde yer alamayacaktır. Bu nedenle

ilk basamaktaki hızlı denge tepkimesinden bu türün derişimi için tepkimedeki bileşenleri içeren bir ifade yazılabilir. Burada tepkimenin denge halinde olduğu varsayımını kullanabiliriz. Ayrıca su sıvı olduğu için hız ifadesine yer almayacaktır.

$$r = k_2[IO^-][H^+]$$

$$k_1[H_2O_2][I^-] = k_{-1}[IO^-]$$

$$\frac{k_1[H_2O_2][I^-]}{k_{-1}} = [IO^-]$$

En son elde edilen ifadeyi, hız ifadesinde yerine koyarsak tepkimenin hız ifadesini elde edebiliriz.

$$r = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}[H_2O_2][I^-][H^+] = k[H_2O_2][I^-][H^+]$$

Böylelikle önerilen mekanizmanın, hız ifadesi ile uyumlu olduğu gösterilmiş oldu. Bu nedenle önerilen mekanizma bu soru için yeterlidir.

Fizikokimya 2

Gazların özelliklerini, ideal koşullardan uzakta olduklarında, hesaplamak için kullanılan van der Waals denklemi aşağıdaki gibi verilir:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Burada V_m molar hacim, a ve b ise van der Waals sabitleridir.

Bir gaz karışımı için ortalama van der Waals sabitleri bileşenlerin mol kesirlerine (x_i, x_j) bağlı olarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$a_{karışım} = x_i^2a_1 + 2x_ix_ja_{12} + x_j^2a_2$$

$$b_{karışım} = x_i^2b_1 + 2x_ix_jb_{12} + x_j^2b_2$$

$$a_{12} = (a_1a_2)^{1/2}$$

$$b_{12} = 0.125(b_1^{1/3} + b_2^{1/3})^3$$

Burada a_1, a_2, b_1, b_2 aynı cins moleküllerin etkileşimini; a_{12}, b_{12} ise farklı cins moleküllerin etkileşimlerini gösterir. Metan ve etan molekülleri için a ve b sabitleri sırasıyla; 2.25 atmL^2 mol^{-2}, 0.0428 L mol^{-1}; 5.49 atm L^2 mol^{-2}, 0.0638 L mol^{-1} ise:

a) Molce %60 metan içeren bir metan – etan karışımı için ortalama van der Waals sabitlerini hesaplayınız.
b) 50 □ sıcalıkta yarım litre molar hacme sahip saf metan gazının basıncını van der Waals denklemi ile hesaplayınız.

c) 50 □ sıcaklıkta yarım litre molar hacme sahip saf etan gazının basıncını van der Waals denklemi ile hesaplayınız.
d) b ve c şıklarındaki cevaplarınızı kullanarak, molce %60 metan içeren bir metan – etan karışımın toplam basıncını 50 □ sıcaklıkta hesaplayınız.
e) a şıkkında bulduğunuz ortalama van der Waals sabitlerini kullanarak, molce %60 metan içeren bir metan – etan karışımın toplam basıncını 50 □ sıcaklıkta van der Waals denklemi ile hesaplayınız. (Hacim = 0.5 L mol^{-1})
f) d ve e şıklarındaki cevaplarınızın sayısal yakınlığı/uzaklığını kıyaslayıp sebeplerini yorumlayınız.

ÇÖZÜM

Bu soruda molar hacim, bir mol gaz başına düşen hacim olarak ifade edilmektedir. Matematiksel olarak ifade etmek gerekirse $V_m = V/n$ olarak yazılabilir. Soruda kullanılması gereken bütün formüller verilmiştir. Çözüm sırasında birimlere dikkat edildiği sürece herhangi bir hata yapmak zordur.

a) Ortalma van der Waals sabitlerini hesaplamak için öncelikle gazların mol kesirleri bulunur.

$$x_{metan} = 0.6 \ \& \ x_{etan} = 0.4$$

Sorudaki ortalama sabitleri bulabilmek için a_{12} ve b_{12} olarak ifade edilen etkileşim sabitlerini hesaplamak gereklidir.

$$a_{me} = (a_m a_e)^{\frac{1}{2}}$$

$$a_{me} = (2.25\ atm.L^2.mol^{-2} \times 5.49\ atm.L^2.mol^{-2})^{\frac{1}{2}}$$

$$a_{me} = 3.514\ atm.L^2.mol^{-2}$$

$$b_{me} = 0.125\left(b_m^{\frac{1}{3}} + b_e^{\frac{1}{3}}\right)^3$$

$$b_{me} = 0.125\left[(0.0428\ L.mol^{-1})^{\frac{1}{3}} + (0.0638\ L.mol^{-1})^{\frac{1}{3}}\right]^3$$

$$b_{me} = 0.0526\ L.mol^{-1}$$

Etkileşim sabitleri bulunduğuna göre ortalama van der Waals sabitleri sorudaki formülleri kullanarak bulunabilir.

$$a_{karışım} = x_m^2 a_m + 2x_m x_e a_{me} + x_e^2 a_e$$

$$a_{karışım} = 0.6^2 \times 2.25\ atm.L^2.mol^{-2} + 2 \times 0.6 \times 0.4 \times 3.514\ atm.L^2.mol^{-2} + 0.4^2 \times 5.49\ atm.L^2.mol^{-2}$$

$$a_{karışım} = 3.375\ atm.L^2.mol^{-2}$$

$$b_{karışım} = x_m^2 b_m + 2x_m x_e b_{me} + x_e^2 b_e$$

$$b_{karışım} = 0.6^2 \times 0.0428\ L.mol^{-1} + 2\times 0.6\times 0.4\times 0.0526\ L.mol^{-1} + 0.4^2\times 0.0638\ L.mol^{-1}$$

$$b_{karışım} = 0.0509\ L.mol^{-1}$$

b) Bu şıkta saf metan için basınç hesaplanması istenmiştir. Gerekli sabitler ve molar hacim bulunduğu için van der Waals denklemini kullanabiliriz.

$$V_m = 0.5\ L.mol^{-1}, a_m = 2.25\ atm.L^2.mol^{-2},\ b_m = 0.0428\ L.mol^{-1}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$P = \frac{0.082\ {}^{atm.L}/_{mol.K} \times (273+50)K}{0.5\ L.mol^{-1} - 0.0428\ L.mol^{-1}} - \frac{2.25\ atm.L^2.mol^{-2}}{0.5^2 L^2.mol^{-2}}$$

$$P = 48.931\ atm$$

c) Bu şıkta saf etan için basınç hesaplanması istenmiştir. Gerekli sabitler ve molar hacim bulunduğu için van der Waals denklemini kullanabiliriz.

$$V_m = 0.5\ L.mol^{-1}, a_m = 5.49\ atm.L^2.mol^{-2},\ b_m = 0.0638\ L.mol^{-1}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$P = \frac{0.082\ {}^{atm.L}/_{mol.K} \times (273+50)K}{0.5\ L.mol^{-1} - 0.0638\ L.mol^{-1}} - \frac{5.49\ atm.L^2.mol^{-2}}{0.5^2 L^2.mol^{-2}}$$

$$P = 38.760\ atm$$

d) Gazların kısmı basıncını kullanarak kaptaki toplam basıncı ideal gaz denklemine göre hesaplayabiliriz.

$$P_{toplam} = x_m P_m + x_e P_e$$

$$P_{toplam} = 0.6\times 48.931\ atm + 0.4\times 38.760\ atm$$

$$P_{toplam} = 44.863\ atm$$

e) Bu şıkta saf metan – etan karışımı için basınç hesaplanması istenmiştir. Gerekli sabitler ve molar hacim a şıkkında bulunduğu için van der Waals denklemini kullanabiliriz.

$$V_m = 0.5\ L.mol^{-1}, a_m = 3.514\ atm.L^2.mol^{-2}\ ,\ b_m = 0.0526\ L.mol^{-1}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

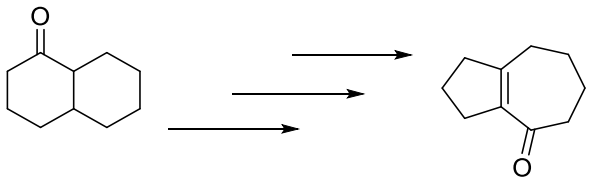
$$P = \frac{0.082\ {}^{atm.L}/_{mol.K} \times (273+50)K}{0.5\ L.mol^{-1} - 0.0526\ L.mol^{-1}} - \frac{3.514\ atm.L^2.mol^{-2}}{0.5^2 L^2.mol^{-2}}$$

$$P_{toplam} = 45.144\ atm$$

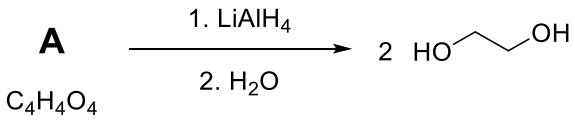
f) d ve e şıkkında bulunan değerler bağıl olarak birbirinden oldukça farklı değildir. d şıkkındaki sonuçta metan ve etan gazları arasındaki etkileşim hesaplamalara katılmamıştır. Fakat e şıkkındaki hesaplamalarda metan ve etan arasındaki etkileşimler ortalama van der Waals sabitlerinde dikkate alınmıştır.

Organik Kimya I

a. Aşağıdaki dönüşümü tüm basamakları ile gösteriniz (Mekanizmalarını göstermenize gerek yoktur).

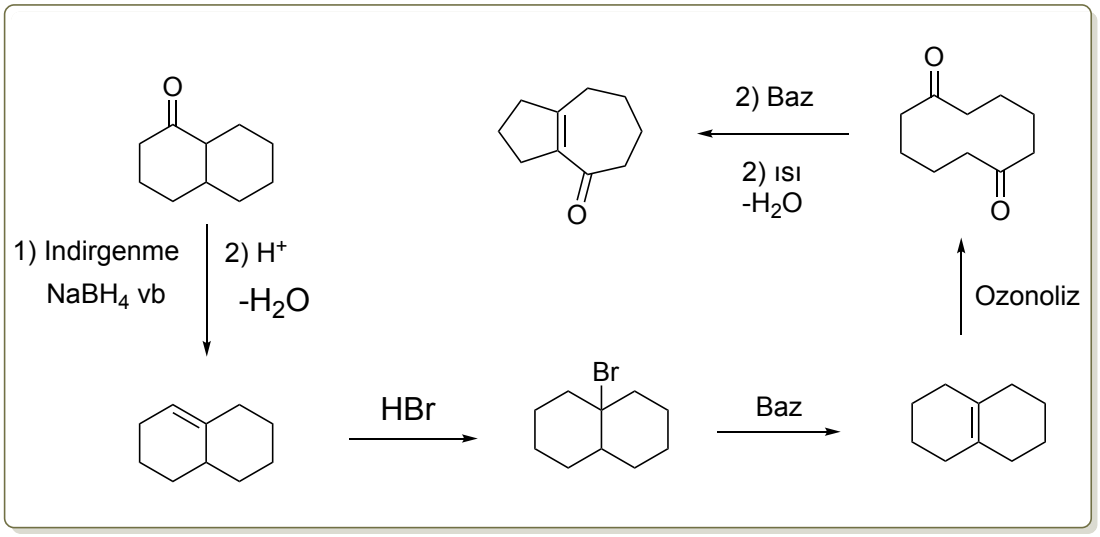


b. A bileşiğinin açık yapısını çiziniz.

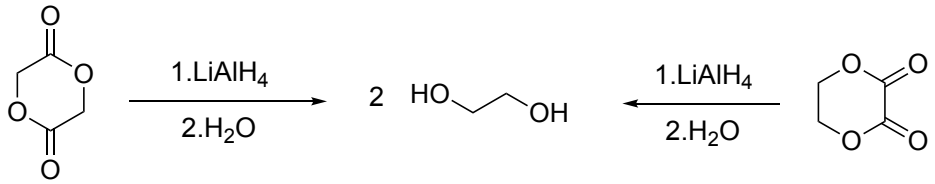


ÇÖZÜM

a.

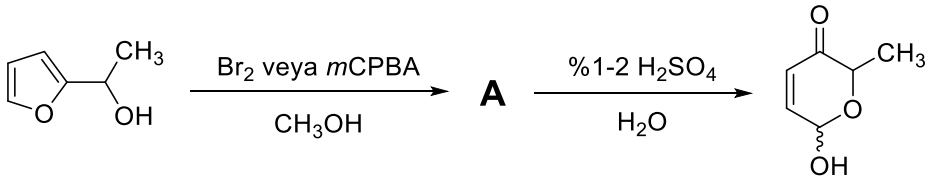


b.



Organik Kimya II

Achmatowicz tepkimesi, kökeni Kırım Tatarlarına dayanan ünlü Polonyalı kimyager Osman Achmatowicz'in yine kendisi gibi kimyager olan oğlu Osman Achmatowicz, Jr tarafından 1971 yılında geliştirilen ilginç bir tepkimedir. Bu tepkime, furfuril alkol türevlerinin Br_2 veya *m*CPBA gibi yükseltgenler ile metanol içerisindeki tepkimesi sonucu oluşan ürünün, seyreltik asit ile düzenlenme tepkimesine girmesi sonucu dihidropiran türevlerini oluşturmasıdır.



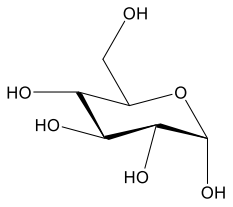
Br_2 veya *m*CPBA ile gerçekleşen tepkimenin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte oluşan ürünün kapalı formülü $C_8H_{14}O_4$'dür. Yapılan yapısal analizler sonucu furfuril alkol karbon

iskeletine ve bis-asetal, alkol ve çift bağ fonksiyonel gruplarına sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca tepkimenin $^{13}CH_3OH$ içerisinde yapılması durumunda A ürününde ^{13}C izotopuna rastlanırken, oluşan dihidropiran türevinde ^{13}C izotopuna rastlanmamıştır.

a. Bu bilgiler ışığında **A** bileşiğinin yapısını bulunuz.

A bileşiğinin seyreltik asit çözeltisi ile tepkimesi sonunda yeniden düzenlenme tepkimesine girerek yukarıda yapısı görülen dihidropiran türevi oluşmaktadır.

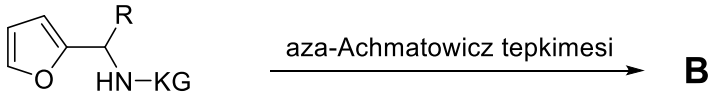
b. Bu tepkimenin mekanizmasını detaylı bir şekilde basamak basamak gösteriniz. Achmatowicz tepkimesinin bir sentetik uygulaması da karbohidrat türevlerinin (örneğin Glikoz) uygun furfuril alkol türevleri ile başlanarak sentezlenmesidir.



Glukoz

c. Glikoz sentezi için kullanılması gereken furfuril alkol türevinin yapısını stereokimyasını göz önünde bulundurarak çiziniz.

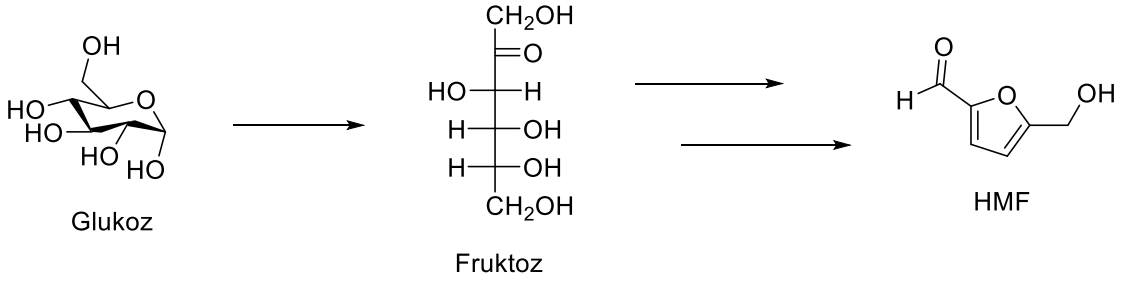
Achmatowicz tepkimesinin furfuril amin türevleri ile de gerçekleştirilmesi mümkün olup bu durumda azot içeren aromatik, zwitter iyonik bir bileşik oluşmaktadır. Buna aza-Achmatowicz tepkimesi denmektedir.



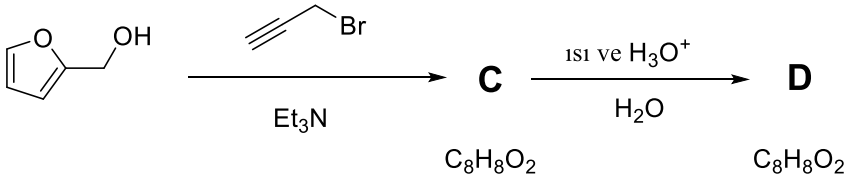
KG: Koruma grubu

d. Klasik Achmatowicz tepkimesi ile aynı mekanizmada gerçekleşen bu tepkimede çıkan aromatik **B** ürününün yapısını gösteriniz.

Hidroksimetil furfural (HMF), balın içerisinde çok az miktarda bulunan doğal bir bileşiktir. Glikozun fruktoza dönüşmesi ve ardından da fruktozun su kaybına uğraması sonucu oluşur. Ancak HMF miktarı saklama koşulları kötü olan ballarda, çok ısıtılan ballarda veya sahte ballarda 100 kat kadar daha fazla olmaktadır ve sağlığı tehdit eder boyuta ulaşabilmektedir. Bu nedenle balın kalitesi ve gerçekliği, içeriğindeki HMF miktarı ölçülerek tayin edilebilmektedir.



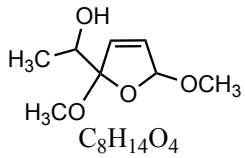
e. HMF'nin fruktozun asit çözeltisi ile muamelesi sonucu oluşum tepkimesinin mekanizmasını gösteriniz. Furanil alkolün proparjil bromür ile tepkimesi sonucu oluşan ürünün (**C**) ısıtılması ve ardından asit ile muamelesi sonucu fenol türevi bir bileşik (**D**) oluşmaktadır.



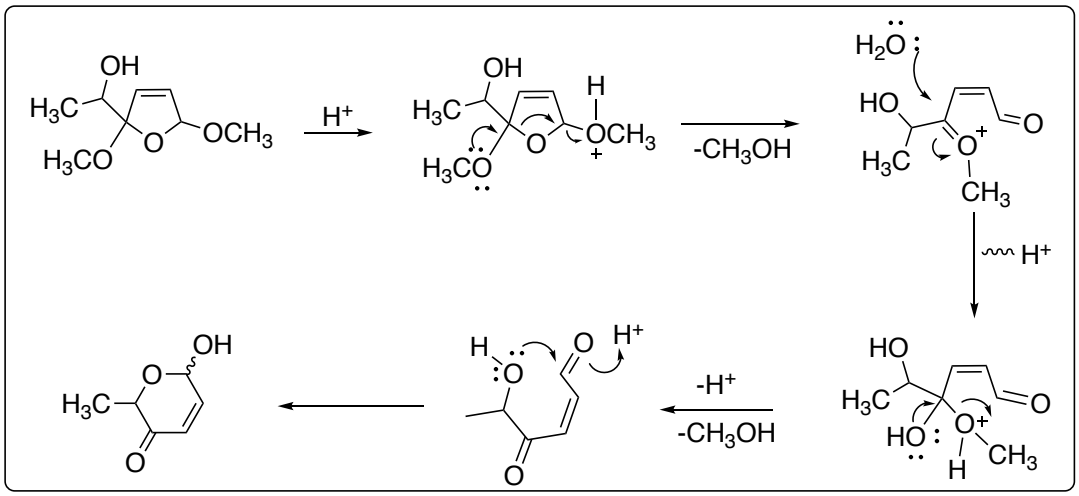
f. C ve **D** bileşiklerinin yapısını çiziniz.

ÇÖZÜM

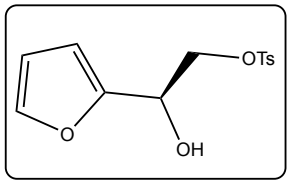
a.


OH
H3C
OCH3
H3CO
O
C8H14O4
A

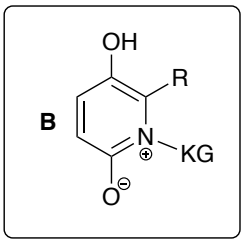
b.


OH
H3C
OCH3
H3CO
O
H+
H
OCH3
-CH3OH
H2O
HO
CH3
H+
-H+
-CH3OH
H
O
H+
OH
H3C
O

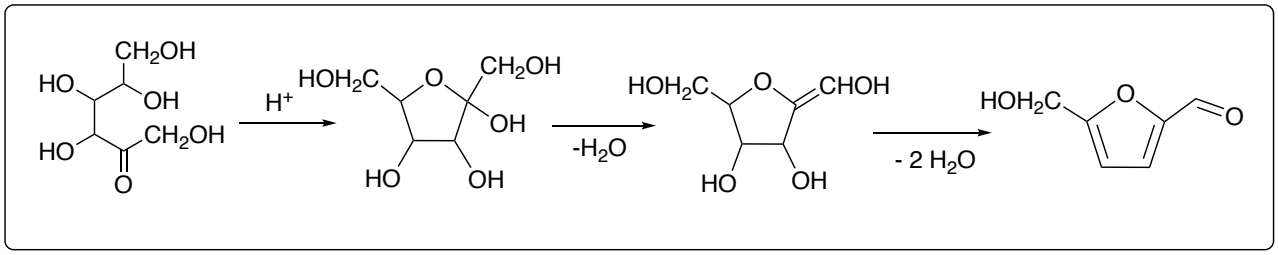
c.


OTs
O
OH

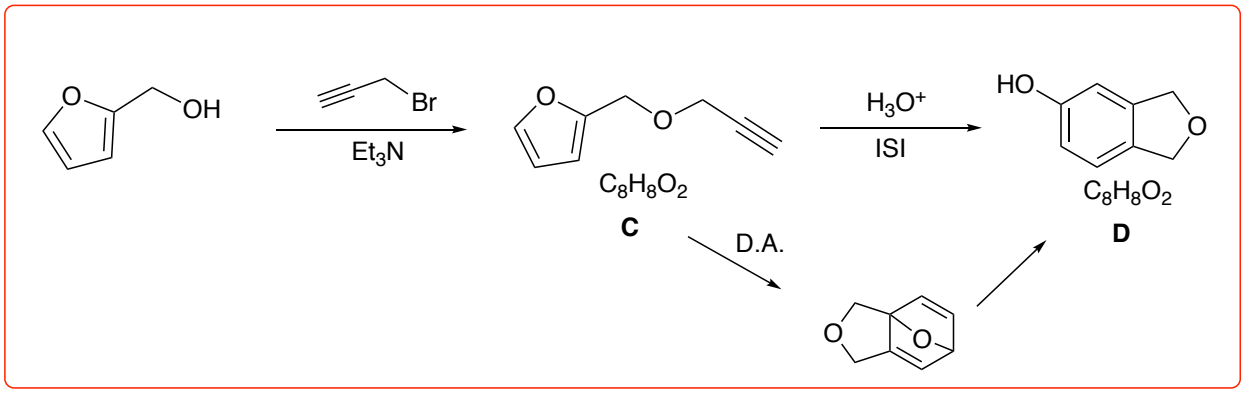
d.


OH
R
B
N
KG
O

e.


CH2OH
HO
OH
CH2OH
HO
O
H+
HOH2C
O
CH2OH
OH
HO
OH
-H2O
HOH2C
O
CHOH
HO
OH
- 2 H2O
HOH2C
O
O

f.


O
OH
Br
Et3N
O
O
C8H8O2
C
H3O+
ISI
HO
O
C8H8O2
D
D.A.
O
O