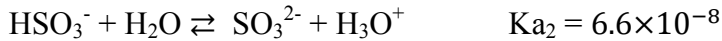
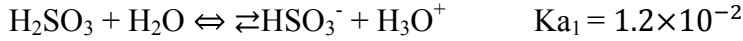


2003 Yılı 11. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

Analitik kimya 1

Kükürt dioksit'in (SO_2), 1 atm ve 25°C 'de su içindeki çözünürlüğü $33.9 \text{ L SO}_2 / \text{L çözelti}$ 'dir. Su içinde, SO_2 tamamen H_2SO_3 haline dönüşür. Daha sonra aşağıdaki dengeler oluşur.



Aşağıdakileri cevaplayınız:

- 25°C ve 1 atm de doymuş sulu $\text{SO}_{2(g)}$ çözeltisindeki toplam derişim nedir?
- Çözeltinin pH'ı nedir?
- Çözeltideki $\text{SO}_{3(suda)}^{2-}$ derişimi nedir?
- $\text{BaSO}_{3(k)}$ nın sudaki çözünürlüğü 0.016 g/100 mL 'dir. Buna göre 200 mL doymuş $\text{SO}_{2(suda)}$ çözeltisindeki bütün SO_2 'yi $\text{BaSO}_{3(k)}$ olarak çöktürmek için kaç gram katı BaCl_2 eklemek gerekir? Burada BaCl_2 hacmi ihmal edilecek.
- Denge durumunda (d) şıkkındaki çözeltide Ba^{2+} ve SO_3^{2-} iyon derişimleri nedir?

(Atom ağırlıkları= O= 16.00; S=32.00; Ba=137.34; H=1.008; Cl= 35.453)

ÇÖZÜM

- İdeal gaz yaklaştırması yapıldığında:

$$PV = nRT$$

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 33.9}{0.082 \times (25 + 273.15)} = 1.39 \text{ mol}$$

1 L çözeltide 1.39 mol SO_2 çözündüğünden derişimi 1.39 M'dır.

- K_{a2} değeri çok küçük olduğu için ikinci dengeden gelen $[\text{H}_3\text{O}^+]$ iyonları ihmal edilebilir. Bu durumda



1.39

-h	+h	+h
(1.39-h)	h	h

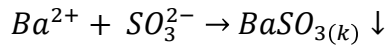
$$K_{a1} = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{[HSO_3^-][H_3O^+]}{[H_2SO_3]} = \frac{h^2}{(1.39-h)} \Rightarrow h = 0.129$$

$$[H_3O^+] = h = 0.129 \Rightarrow pH = -\log(0.129) = 0.89$$

c) $[H_3O^+] = 0.129 M$

$$[SO_3^{2-}] = \alpha_2 \times c_{toplam} = \frac{1.39 \times K_1 \times K_2}{[H_3O^+]^2 + K_1 \times [H_3O^+] + K_1 \times K_2} = 6.05 \times 10^{-8}$$

d)



SO_3^{2-} çöktükçe SO_2 'nin tamamı SO_3^{2-} 'ye dönüşür.

SO_3^{2-} 'nin tamamı çöktüğünde dengedeki $[SO_3^{2-}] \cong 10^{-6} M$

$$BaSO_3 \text{'ün çözünürlüğü} = \frac{0.016 \text{ gram}}{100 \text{ ml} \times \frac{1L}{1000 \text{ ml}}} \times \frac{1 \text{ mol}}{217 \text{ gram}} = 7.37 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{L}$$

$$K_{\text{çç}}(BaSO_3) = (7.37 \times 10^{-4})^2 = 5.44 \times 10^{-7} = [Ba^{2+}][SO_3^{2-}]$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{5.44 \times 10^{-7}}{10^{-6}} = 0.54 \frac{\text{mol}}{L}$$

	$Ba^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow BaSO_{3(k)} \downarrow$	
Başlangıç	C	1.39
Reaksiyon	-x	-x
Denge	0.54 M	10^{-6}

$$C = (1.39 - 10^{-6}) + 0.54 = 1.93 M$$

$$n(BaCl_2) = 1.93 \frac{\text{mol}}{L} \times 0.2 L = 0.386 \text{ mol}$$

$$m(BaCl_2) = 0.386 \text{ mol} \times 208 \frac{\text{gram}}{\text{mol}} = 80.29 \text{ gram}$$

e)

d) şıkkında bulunduğu üzere $[Ba^{2+}] = 0.54 M$ ve $[SO_3^{2-}] = 10^{-6} M$

Analitik kimya 2

Asitli ortamda Fe^{3+} , Cl^- ile iki aşamada toplam iki ligand içerene kadar kompleks oluşturur.
 $\log K_1 = 1.48$; $\log K_2 = 0.65$.

Bilinmeyen derişimde Fe^{3+} içeren bir çözeltiden, 25.00 mL alınarak 100.00 mL lik bir ölçülü balona koyuluyor. 1.00 mL %10 hidroksilamin çözeltisine katılarak demir iyonları +2 değerliğe indirgeniyor. pH 3.5 değerine ayarlanıyor. Yeterince kompleks yapıcı o-fenantrolin katılıp su ile hacim 100.00 mL'ye tamamlanıyor. Bu çözelti, 1.00 cm'lik cam hücrede, 508 nm dalgaboyunda 0.0800 absorbans değeri veriyor. Aynı koşullarda, son Fe^{2+} derişimi 1.00×10^{-5} M olan Standard çözelti ise 0.3200 absorbans değeri veriyor. Anılan derişimlerde Beer yasası ilişkisinin doğrusal olduğu bilinmektedir.

Yukarıdaki bilinmeyen derişimde Fe^{3+} içeren bu çözeltinin başka bir bölümüne, Cl^- son denge değeri 0.100 M olacak kadar NaCl katılıyor ve pH değeri HNO_3 ile 2.00'ye ayarlanıyor.

Çözeltide oluşan tüm demir türlerini yazınız ve molar derişimlerini yazınız.

ÇÖZÜM

Beer yasası: $A = \epsilon lc$

$$\epsilon_{kompleks} = \frac{A}{lc} = \frac{0.3200}{1 \times 1.00 \times 10^{-5}} = 32000 \text{ L}/(\text{mol} \times \text{cm})$$

Bu molar absorptivite değeri kullanılarak çözeltideki Fe^{3+} derişimi bulunabilir

100 ml'lik çözeltideki Fe^{3+} derişimi (kompleks derişimi):

$$c_{kompleks} = \frac{0.0800}{32000 \times 1} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$25 \text{ ml'lik çözeltideki } Fe^{3+} \text{ derişimi} = (2.5 \times 10^{-6}) \times \frac{100}{25} = 1.0 \times 10^{-5}$$

$$\text{İlk çözeltideki } Fe^{3+} \text{ derişimi} = 1.0 \times 10^{-5}$$

Fe^{3+} içeren çözeltiye NaCl eklendiği zaman olan reaksiyonlar:



$$c_{\text{toplam}} = 1.0 \times 10^{-5} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeCl}^{2+}] + [\text{FeCl}_2^+]$$

$$[\text{FeCl}^{2+}] = K_1[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{FeCl}_2^+] = K_2[\text{FeCl}^{2+}][\text{Cl}^-] = K_2K_1[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.100 \text{ M}$$

$$1.0 \times 10^{-5} = [\text{Fe}^{3+}] + K_1[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-] + K_2K_1[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$1.0 \times 10^{-5} = [\text{Fe}^{3+}] + 30.2[\text{Fe}^{3+}][0.100] + 4.47 \times 30.2[\text{Fe}^{3+}][0.100]^2$$

Çözültide oluşan demir türleri ve derişimleri:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1.86 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{FeCl}^{2+}] = 5.62 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{FeCl}_2^+] = 2.51 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Anorganik Kimya 1

- Elementel fosfor ile azot, fosforik asit ile nitrik asit ve fosfin ile amonyak arasındaki farkları belirtiniz.
- 135 gram beyaz fosfor üzerine derişik sodyum hidroksit çözültisi eklenmesiyle 24 °C'ta ve 732 mm Hg basıncında kaç litre fosfin elde edilir? Bu fosfinin yanmasıyla kaç gram fosforik asit oluşur?
- 34 gram N_2O 'nun bozunmasıyla 75 °C ve 740 mm Hg'da kaç gram azot elde edilir?
- Silisyum dioksit ve karbon dioksitin yapılarını karşılaştırınız.

ÇÖZÜM

a)

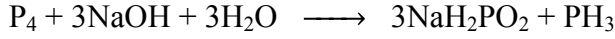
- Fosfor: Doğada katı halde bulunur, 5 bağ yapabilir

Azot: Doğada gaz halinde bulunur, 5 bağ yapamaz, en fazla 4 bağ yapabilir.

Azot, Fosfordan daha elektronegatiftir.

- HNO_3 : Yükseltgeyici özellik gösterir, monoproitik asittir, kuvvetli asittir
 H_3PO_4 : Yükseltgeyici özellik göstermez, triprotik asittir, zayıf asittir
- NH_3 : Daha fazla bazik özellik gösterir, Elementlerinden elde edilebilir, daha zayıf indirgeyicidir
 PH_3 : Daha az bazik özellik gösterir, Elementlerinden elde edilemez, daha güçlü indirgeyicidir

- b) Beyaz fosfor (P₄) üzerine derişik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi eklendiğinde aşağıdaki tepkime olur:

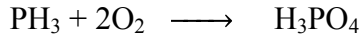


$$Ma(P_4) = 123.88 \text{ gram/mol}$$

$$n(PH_3) = n(P_4) = \frac{135 \text{ gram}}{123.88 \text{ gram/mol}} = 1.09 \text{ mol}$$

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{1.09 \text{ mol} \times \frac{0.082 \text{ Latm}}{\text{Kmol}} \times (273.15 + 24)}{732 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}} = 27.57 \text{ L}$$

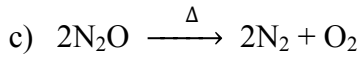
Fosfinin yanmasıyla Fosforik asit elde edilmesi reaksiyonu:



$$Ma(H_3PO_4) = 97.95 \text{ gram/mol}$$

$$n(H_3PO_4) = n(PH_3) = 1.09 \text{ mol}$$

$$m(H_3PO_4) = 1.09 \text{ mol} \times 97.95 \frac{\text{gram}}{\text{mol}} = 106.8 \text{ gram}$$



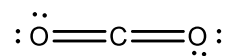
$$Ma(N_2O) = 44 \text{ gram/mol}$$

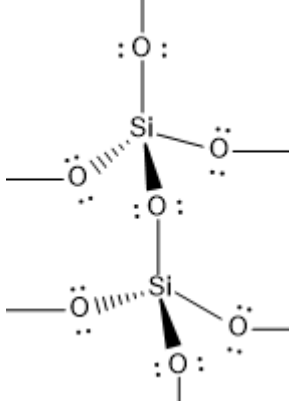
$$Ma(N_2) = 28 \text{ gram/mol}$$

$$n(N_2) = n(N_2O) = \frac{34 \text{ gram}}{44 \frac{\text{gram}}{\text{mol}}} = 0.77 \text{ mol}$$

$$m(N_2) = 0.77 \text{ mol} \times 28 \frac{\text{gram}}{\text{mol}} = 21.6 \text{ gram}$$

- d) C oksijenle iki çift bağ yapar (Oksijen ve Karbonun π orbitalleri arasında örtüşmeden dolayı), molekül yapıdadır. Silikon oksijenle 4 tek bağ yapar, örgü yapısındadır. Yapılar aşağıda gösterilmiştir.





Anorganik Kimya 2

- a) Sıcak cisimler kırmızı ötesi (IR) alanda elektromanyetik dalga (ışın) yayarak çevrelerini ısıtırlar. Örneğin ısı lambaları bu prensibe göre etrafa kırmızı ötesi ışın yayarlar. Su molekülü $2.80 \mu\text{m}$ dalga boyunda kırmızı ötesi ışını soğurur ve bunu ısı enerjisine dönüştürür. Buna göre bir litre suyun sıcaklığını 20.0°C 'tan 30.0°C 'a çıkarabilmek için kaç tane foton gerekir, hesaplayınız. (Suyun özgül ısısı= 4.18 J/g.derece ;
 $h= 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; $c= 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$)
- b) Atom numarası 40 olan elementin elektron konfigürasyonunu (elektron dizilişini) yazarak aşağıdaki sorulara cevap veriniz.
- Bu atom manyetik alan tarafından çekilir mi yoksa itilir mi?
 - Bu atomda:
 - $m_l = 0$ olan kaç elektron vardır?
 - $m_l = 0$ ve $l=1$ olan kaç elektron vardır?
 - $m_l = 0$, $l=1$ ve $m_s = +1/2$ olan kaç eletron vardır?
 - $m_l = -1$ ve $l=2$ olan kaç eletron vardır?
 - $m_l = +1$, $l=1$ ve $n=4$ olan kaç elektron vardır?
- c) Molibden, Mo, kristalinin birim hücresi hacim merkezli küptür. Molibdenin atom ağırlığı 95.94 ve yoğunluğu 10.22 g/cm^3 olduğuna göre atom yarıçapını hesaplayınız.

ÇÖZÜM

- a) $2.80 \mu\text{m}$ dalga boyundaki bir fotonun enerjisi:

$$E_{foton} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times 2.99 \times 10^8 \frac{m}{s}}{2.8 \times 10^{-6} m} = 7.1 \times 10^{-20} \text{ J/foton}$$

Bir litre (1 kg) suyun sıcaklığını 20.0 °C'tan 30.0 °C'a çıkarabilmek için gereken enerji:

$$Q = mc\Delta T = 1000 \text{ gram} \times 4.18 \frac{J}{\text{gram } ^\circ\text{C}} \times (30 - 20)^\circ\text{C} = 41800 \text{ J}$$

Bir litre (1 kg) suyun sıcaklığını 20.0 °C'tan 30.0 °C'a çıkarabilmek için gereken foton sayısı:

$$N = \frac{41800 \text{ J}}{7.1 \times 10^{-20} \text{ J/foton}} = 5.89 \times 10^{23} \text{ foton}$$

b) $_{40}\text{A}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 3d^2$

i) d orbitallerinde eşleşmemiş elektron bulunuyor. Bu durumda bu atom paramanyetikdir ve manyetik ortamda çekilir.

ii) 3d orbitali hariç diğer her orbitalde $m_l = 0$ olan iki elektron bulunur. $9 \times 2 = 18$

$l = 1 \Rightarrow$ p orbitalleri. (2p, 3p ve 4p orbitallerinden 1'er orbital) $3 \times 2 = 6$

$m_l = 0, l = 1$ ve $m_s = +1/2 : \frac{6}{2} = 3$

$m_l = -1$ ve $l = 2$ (d orbitali) $= 2 + 1 = 3$, 3d orbitalinden 1 dolu, 4d orbitalinden 1 yarı-dolu orbital

$m_l = +1, l = 1$ (p orbitali) ve $n = 4$ (4 p): 2

c) Hacim merkezli kubik yapısına sahip hücre'nin boyutu $a = \frac{4r_{atom}}{\sqrt{3}}$ ve hacmi $V = a^3$

Hacim merkezli kubik yapısına sahip hücrede $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atom bulunmaktadır}$

Bir Mo atomunun kütlesi $= \frac{95.94}{6.02 \times 10^{23}} \frac{\text{gram}}{\text{atom}}$

$$\text{Hücrenin yoğunluğu} = d = 10.22 \frac{\text{gram}}{\text{cm}^3} = \frac{m}{V_{hücre}} = \frac{2 \text{ atom} \times \frac{95.94}{6.02 \times 10^{23}} \frac{\text{gram}}{\text{atom}}}{V_{hücre}}$$

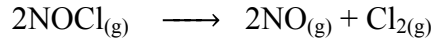
$$\Rightarrow V_{hücre} = 3.12 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$a = \sqrt[3]{3.12 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 3.15 \times 10^{-8} = \frac{4r_{atom}}{\sqrt{3}} \Rightarrow r_{atom} = 1.36 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$r_{atom} = 136 \text{ pm}$$

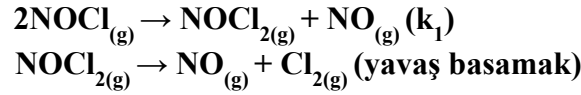
Fizikokimya 1

NOCl(g) nin 310 K'de bozunma tepkimesi için aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

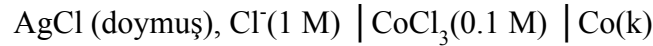


Süre (dak)	[A] (mol/L)
0	0.800
8	0.659
24	0.487
40	0.387
60	0.302
100	0.218

- a. Tepkimenin derecesini ve 310 K'deki hız sabitinin değerini grafik yöntemini kullanarak bulunuz.
- b. Bozunma tepkimesi için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir. Önerilen mekanizmanın a şıkında bulunan tepkime derecesi ile uyumlu olduğunu gösteriniz.



- c. Önerilen mekanizmanın birinci ve ikinci basamakları için aktivasyon enerjileri sırası ile 15 kJ/mol ve 22 kJ/mol olarak verilmiştir. Bozunma tepkimesinin aktivasyon enerjisini hesaplayınız.
- d. Tepkime sonucu oluşan gazlardan $\text{Cl}_{2(g)}$ sodyum metali ile tepkimeye girerek NaCl oluşturmuş ve oluşan NaCl nin tamamı suda çözünmüştür. Daha sonra bu çözeltiye AgNO_3 çözeltisi ilave edilerek Cl^- iyonlarının tamamının AgCl olarak çökmesi sağlanmıştır. Oluşan AgCl aşağıda gösterilen pilin yapılmasında kullanılmıştır.



Pil tepkimesini yazınız, tepkimenin ΔG° ve pilin E° değerlerini hesaplayınız.

$$(E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})= 1.81 \text{ V}, E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co})= -0.28 \text{ V}, E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-)= 0.22 \text{ V})$$

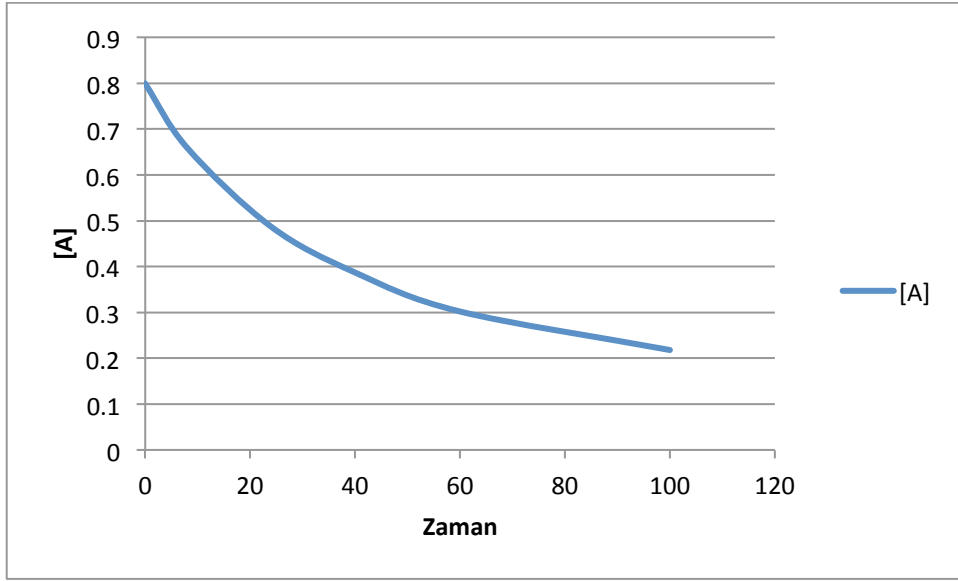
- e. Eğer $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})= 0.80 \text{ V}$ ise AgCl için 298 K de çözünürlük çarpımı K_ϕ yi hesaplayınız. ($1F= 96485 \text{ C}$)

ÇÖZÜM

Sıfırıncı dereceden reaksiyonlar için kinetik denklem:

$$A = A_0 - kt$$

[A]'nın t'ye karşı grafiği:

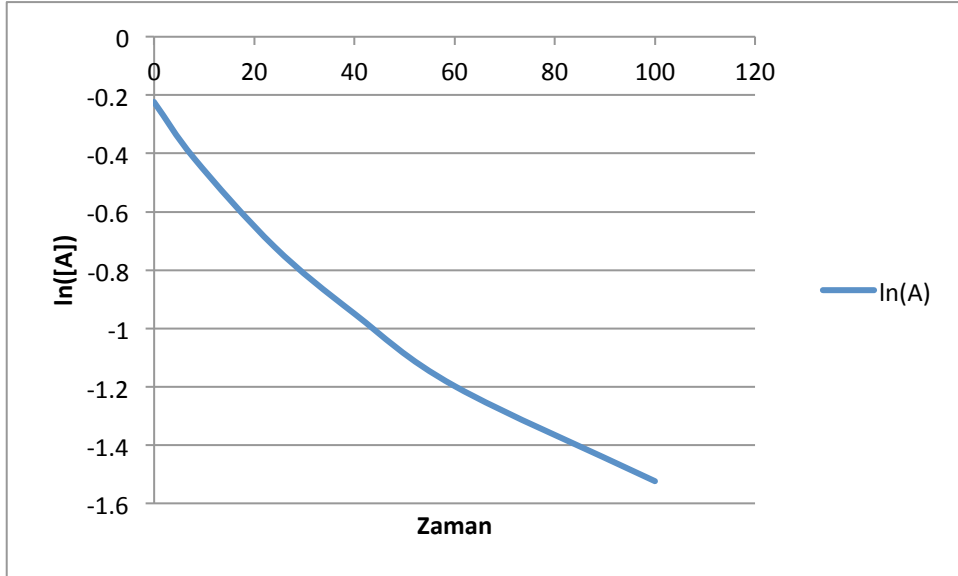


Grafikten de anlaşılacağı gibi tepkime sıfırıncı dereceden değildir.

Birinci dereceden reaksiyonlar için kinetik denklem:

$$\ln(A) = \ln(A_0) - kt$$

$\ln([A])$ 'nın t'ye karşı grafiği:

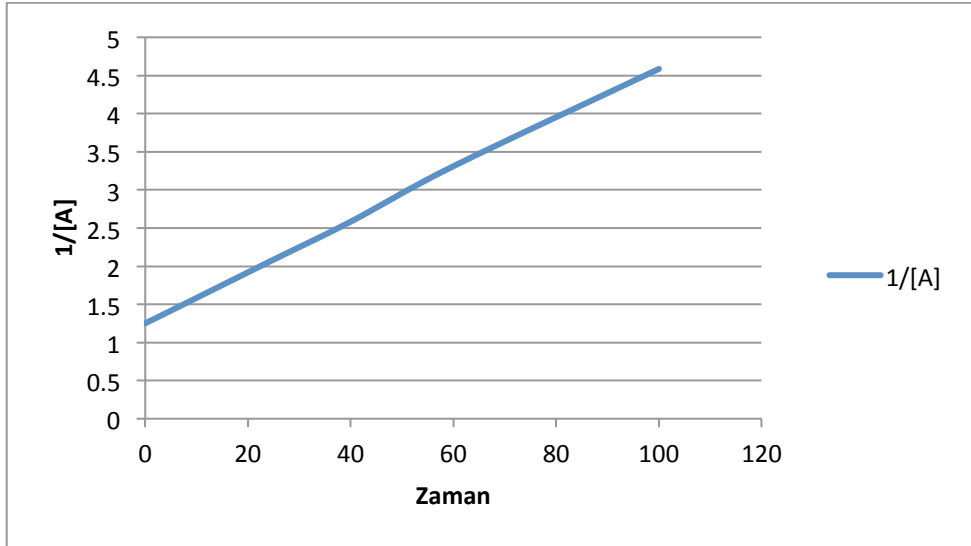


Grafikten de anlaşılacağı gibi tepkime birinci dereceden değildir.

İkinci dereceden reaksiyonlar için kinetik denklem:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt$$

$(\frac{1}{[A]})$ 'nın t'ye karşı grafiği:



Grafik doğrusaldır ($y = mx + b$) ve eğim = $k = 4.1 \times 10^{-2} \frac{L}{mol \times saniye}$

Tepkime NOCl'ye göre ikinci derecedendir. $R = k[NOCl]^2$

b) Tepkimin hızı, hız belirleyici basamak olan yavaş basamağın hızına eşittir.

$$Hız = k_2[NOCl_2]$$

[NOCl₂] ara ürün olduğu için hız ifadesinde yer alamaz ve bu durumda [NOCl₂] için durgun hal yaklaşması yapılabilir

$$-\frac{d[NOCl_2]}{dt} = k_1[NOCl]^2 - k_2[NOCl_2] \cong 0$$

$$k_1[NOCl]^2 = k_2[NOCl_2]$$

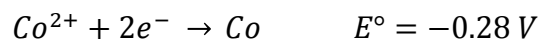
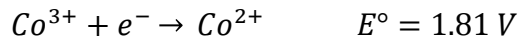
$$Hız = k_2[NOCl_2] = k_1[NOCl]^2$$

$$Hız = k_1[NOCl]^2$$

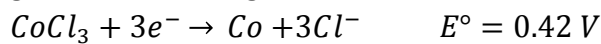
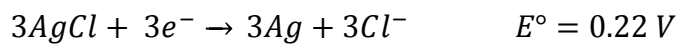
c) Reaksiyon hız sabiti $k = k_1$

Reaksiyon aktivasyon enerjisi $E_a = E_{a1} = 15 \text{ kJ/mol}$

d)

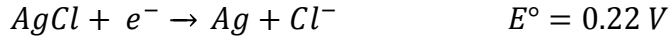


$$Co^{3+} + 3e^- \rightarrow Co \quad E^\circ = \frac{1.81 + 2 \times (-0.28)}{2 + 1} = 0.42 \text{ V}$$



$$E_{pil}^\circ = 0.42 - 0.22 = 0.20 \text{ V}$$

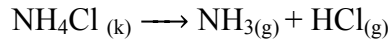
$$\Delta G_{tepkime}^\circ = -nFE_{pil}^\circ = -57.89 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -1 \times 96485 \times (-0.58) = -RT \ln(K_{\text{çç}}) = -8.3145 \times 298 \times \ln(K_{\text{çç}})$$

$$K_{\text{çç}} = 1.55 \times 10^{-10}$$

Fizikokimya 2



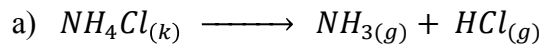
NH_4Cl 'nin bozunmasında 427 °C'ta, denge toplam basıncı 608 kPa, 459 °C'ta 1115 kPa'dır. 427°C'ta, 200 gram NH_4Cl 2 litrelik bir kaba konuluyor

a. Dengede toplam basınç nedir?

b. 450 °C'ta reaksiyon için ΔH , ΔG , ΔS 'i hesaplayınız.

c. Kaba hacmi ihmal edilen bir muslukla 10 litre boş bir kap bağlanıyor. Gazın izoterm genleşmesi sağlanıyor. ΔH , ΔE , ΔS , w ve q 'yu hesaplayınız.

ÇÖZÜM



427 °C'ta denge toplam basıncının 608 kPa olduğu belirtilmiştir. 200 gram NH_4Cl 'nin bunun için yeterli olduğu gösterilirse sorunun cevabı 608 kPa olur.

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{200 \text{ gram}}{53.5 \frac{\text{gram}}{\text{mol}}} = 3.74 \text{ mol}$$

$$n(\text{NH}_3) = 3.74 \text{ mol ve } n(\text{HCl}) = 3.74 \text{ mol}$$

200 gram NH_4Cl 'nin tamamı bozunduğunda dengede toplam 7.48 mol gaz olur.

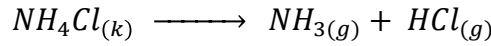
Kabın hacmi = 2 L

$$\text{Toplam Denge basıncı } P_{\text{toplam}} = \frac{7.48 \text{ mol} \times 8.3145 \frac{\text{kPa L}}{\text{mol K}} \times (427 + 273) \text{ K}}{2 \text{ L}} = 21767.4 \text{ kPa}$$

200 gram NH_4Cl toplam basıncı 608 kPa'a çıkarmak için yeterlidir.

427°C'ta, 200 gram NH_4Cl 2 litrelik bir kaba konulduğunda toplam denge basıncı = 608 kPa

b) 427°C'ta (700 K) $p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) = 608/2 = 304 \text{ kPa} = 3.0 \text{ atm}$



$$K = p(\text{NH}_3)p(\text{HCl}) = 9.0$$

459 °C'ta (732 K) $p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) = 1115/2 = 557.5 \text{ kPa} = 5.5 \text{ atm}$

$$K = p(\text{NH}_3)p(\text{HCl}) = 30.3$$

$$\ln \frac{9.0}{30.3} = \frac{\Delta H^\circ}{8.3145} \left(\frac{1}{732} - \frac{1}{700} \right)$$

$$\Delta H^\circ = 161.6 \text{ kJ}$$

Entalpinin sıcaklığa göre değişmediği varsayımı yapılırsa 450 K'de reaksiyonun denge sabiti bulunabilir

$$\ln \frac{K_{450}}{30.3} = \frac{161616}{8.3145} \left(\frac{1}{732} - \frac{1}{723} \right) \Rightarrow K_{450} = 21.8$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) = -8.3145 \times 723 \times \ln(21.8) = -18.52 \text{ kJ/mol}$$

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

$$-18520 = 161616 - 723 \times \Delta S^\circ \Rightarrow \Delta S^\circ = 249.2 \text{ J/mol}$$

c) Sıcaklık değişmediği için K_p sabit kalır ve genişleme süresince basınç sabit kalması için denge sağa doğru kayar. $P_{\text{toplam}} = 608 \text{ kPa} = 6 \text{ atm}$

Genişleme öncesi : $n_i = \frac{PV}{RT} = \frac{6 \text{ atm} \times 2L}{0.082 \text{ L atm/K mol} \times 700K} = 0.21 \text{ mol}$

$$n_{\text{son}} = \frac{PV}{RT} = \frac{6 \text{ atm} \times 12L}{0.082 \text{ L atm/K mol} \times 700K} = 1.26 \text{ mol}$$

$$n_{\text{tepkime}} = \frac{1.26 - 0.21}{2} = 0.525 \text{ mol}$$

Genişleme izoterm olduğu için sıcaklık değişmemiştir ($\Delta T = 0$)

$$\Delta E = nC_v\Delta T \text{ ve } \Delta H = nC_p\Delta T \text{ olduğu için } \Delta E(\text{genleşme}) = \Delta H(\text{genleşme}) = 0$$

Genişleme boşluğa karşı yapılmıştır ($P_{\text{dış}} = 0$) ve $w = -P_{\text{dış}}\Delta V = 0$

$$\Delta E(\text{genleşme}) = q + w = 0 \Rightarrow q = 0$$

$$\begin{aligned}
\Delta H_{toplam} &= \Delta H(\text{genleşme}) + \Delta H(\text{reaksiyon}) \\
&= 0 + 0.525 \text{ mol} \times 161.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 84.8 \text{ kJ} \\
\Delta S &= nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \Delta S(\text{reaksiyon}) = \\
&= 0 + nR \ln \frac{V_2}{V_1} + n_{tepkime} \frac{\Delta H(\text{reaksiyon})}{700K} \\
&= 1.26 \times 8.3145 \times \ln \left(\frac{12}{2} \right) + 0.525 \times \frac{161616}{700} = (18.78 + 121.21) \frac{J}{K} = 139.99 \text{ J/K}
\end{aligned}$$

Organik Kimya I

Sikloheksan bileşeni ısı ya da ışık ortamında brom ile tepkime vererek **A**(C₆H₁₁Br) bileşenine, **A** bileşeni de KOH ile tepkime vererek **B**(C₆H₁₂O) bileşenine dönüşüyor. **B** bileşeni SOCl₂ ile tepkime verince **C**(C₆H₁₁Cl) bileşenine, asit ortamında ısıtılınca **D**(C₆H₁₀) bileşenine ve PCC ya da kromik asitle tepkime verince **E**(C₆H₁₀O) bileşenine dönüşüyor. **E** bileşeni HCN ile tepkime vererek **F** (C₇H₁₁NO) bileşenine, bu bileşen de HCl, H₂O ortamında ısıtılarak **G**(C₇H₁₂O₃) bileşenine dönüşüyor.

Diğer taraftan **E** bileşeni önce MeMgBr arkasından H₂O ile hidroliz edildiğinde **H** (C₇H₁₄O) bileşeni oluşuyor. Bu bileşen asit ortamında ısıtılarak **I** (C₇H₁₂) bileşeni elde ediliyor.

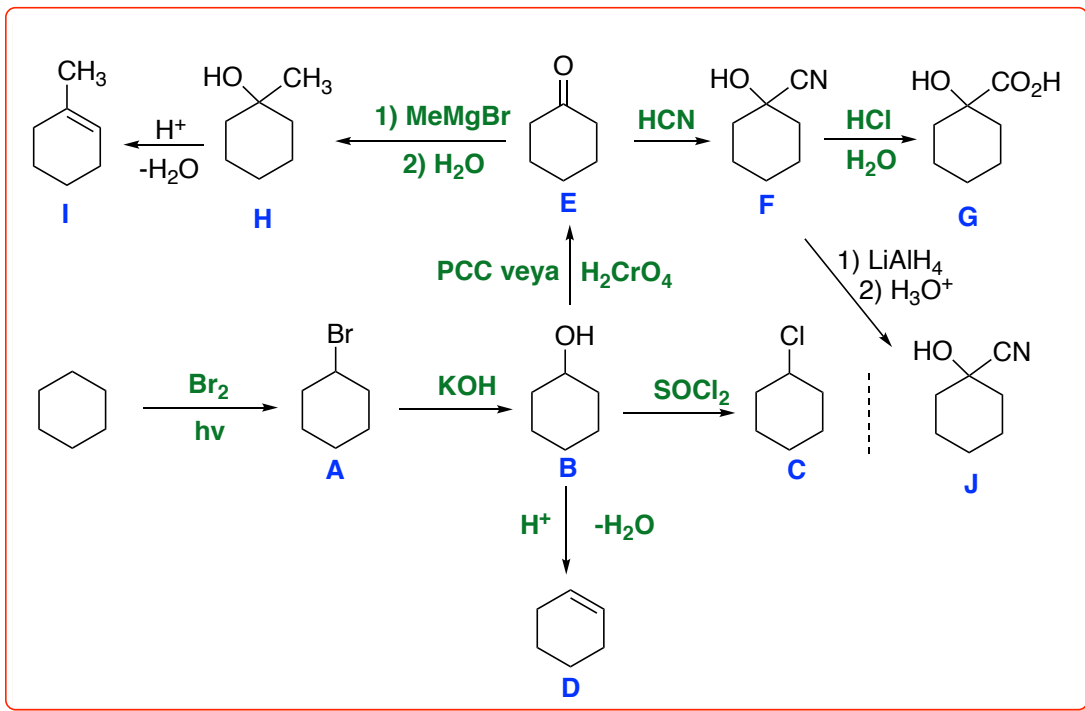
Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda aşağıdaki soruları cevaplayınız:

- A, B, C, D, E, F, G, H** ve **I** bileşenlerinin yapılarını çizerek gösteriniz.
- F** bileşeni önce LiAlH₄ ile tepkimeye girip arkasından su ile hidroliz edildiğinde hangi ürün (**J**) oluşur? Yapısını çizerek gösteriniz.
- I** bileşeni düşük sıcaklıkta ve bazik ortamda KMnO₄ ile tepkime verdiğinde oluşacak ürünün yapısını ve olası stereoizomerlerini çizerek gösteriniz. Ayrıca stereoizomerler arasındaki ilişkiyi (enantiomer, diastereomer, mezo, gibi)

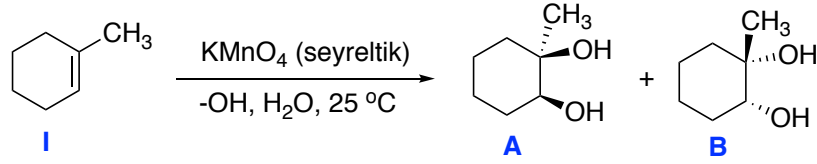
d) **I** bileşeni peroksi asit (RCOOOH) ile tepkime verip **J** bileşenini, bu bileşen de asit ortamında su ile tepkime verip **K** bileşenini oluşturmaktadır. **J** ve **K** bileşenlerinin yapılarını çizerek gösteriniz. Ayrıca her iki tepkime sonucunda kaç tane stereoizomer oluştuğunu sayı ile belirtiniz.

e) **I** bileşeni önce ozonlanır sonra da çinko ve asetik asitle muamele edilirse hangi ürün açığa çıkar?

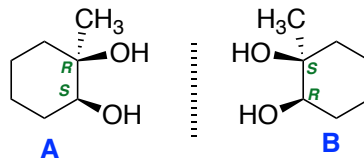
a v e b



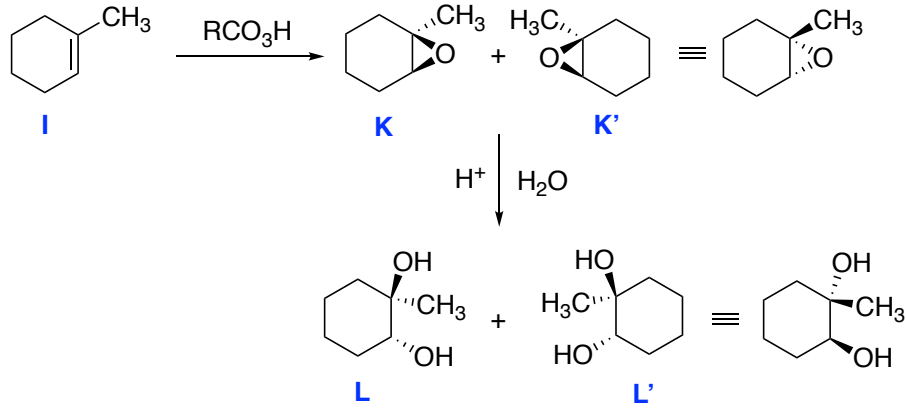
c) Alkenlerin soğuk, seyreltik KMnO_4 ile (alternatif tepkime için bakınız OsO_4 oksidasyonu) tepkimesi *cis*-diollerin oluşumu ile sonuçlanır.



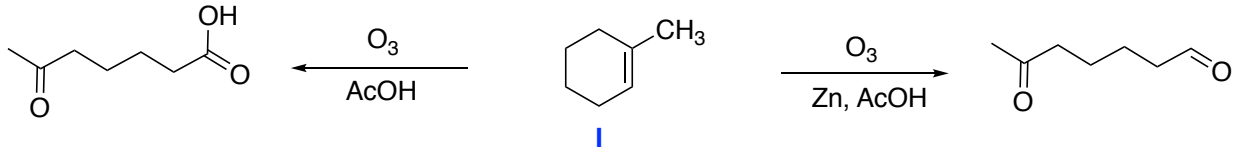
Oluşan üründe stereojenik karbon atomları olduğu için stereoizomerlerden bahsetmek mümkündür. *cis*-Diolleme tepkimesinde permanganat alkendeki çift bağ düzlemine iki farklı yüzden yaklaşabilir. Çift bağı kağıt düzleminde düşünürsek, eğer KMnO_4 alkene bize doğru olan yüzden yaklaşırsa **A** molekülü, kağıt düzleminin arka yüzünden yaklaşırsa **B** molekülü oluşacaktır. Bu iki ürün stereokimyasal açıdan birbirinden farklıdır; **A** Molekülü (1*R*,2*S*)-1-metilsikloheksan-1,2-diol iken, **B** molekülü (1*S*,2*R*)-1-metilsikloheksan-1,2-diol'dür. Aşağıda gösterildiği gibi bu iki molekül birbirinin ayna görüntüsü olduğu için, bunlar birbirinin enantiyomeridir.



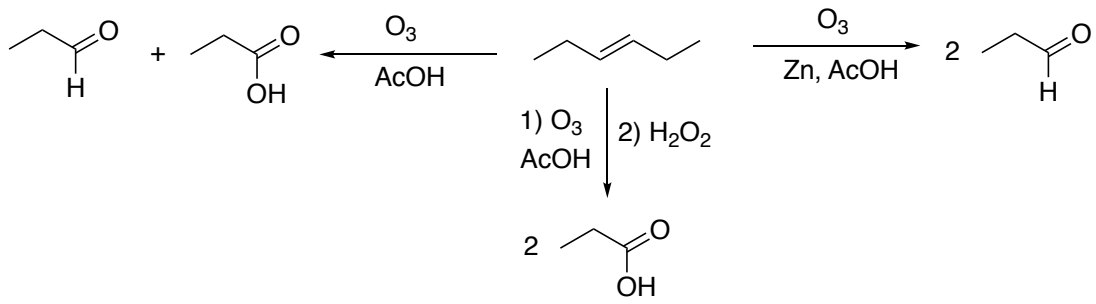
d) Yukarıdaki tepkime sonucu oluşan moleküllerde iki tane stereojenik merkez vardır. İki stereojenik merkeze sahip, herhangi bir simetri düzlemi olmayan moleküllerde 2^n formülüne göre 4 izomer mevcuttur. Ancak KMnO_4 ile yapılan tepkimenin tabiatı gereği *cis* katılma olacağı için, diğer iki stereoizomerin (*trans* dioller) bu tepkimede oluşması söz konusu değildir. Alkenin önce perasit ile epoksidasyonu ve daha sonra oluşan epoksitin asidik yada bazik ortamda açılması tepkimesi uygulanırsa, bu tepkime sonucu *trans* dioller yani diğer iki stereoizomer oluşacaktır. Bu stereoizomerlerden **L**; (1*R*,2*R*)-1-metilsikloheksan-1,2-diol iken, **L'** (1*S*,2*S*)-1-metilsikloheksan-1,2-diol'dür. Bu iki stereoisomer birbirinin enantiyomeridir. Epoksidasyon tepkimesi sonucu da iki stereoizomer oluşur (**K** ve **K'**). Bu stereoisomer de birbirinin enantiyomeridir.



e) Alkenlerin ozonolizi sonucu karbon-karbon ikili bağı parçalanır. Tepkime sonucu alkenin yapısı ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak keton, aldehit yada asit işlevsel grupları oluşur. Çift bağ karbonlarında hidrojen içermeyen (örneğin tetrasubstitüe) alkenlerin ozonolizi sonucu ketonlar oluşur. Bir hidrojen atomu taşıyan (CH) çift bağların ozonolizi eğer metalik çinko (Zn), dimetilsülfür ((CH₃)₂S) gibi bir indirgeyici varlığında gerçekleştirilirse ilgili karbon atomu aldehite parçalanır. Her ozonoliz tepkimesinde ortamda alkenin mol sayısı kadar H₂O₂ oluşur ve indirgeyici reaktifler bunu su molekülüne dönüştürür. Eğer ortamda indirgeyici reaktif yoksa oluşan H₂O₂ aldehiti asite yükseltgeyecektir.

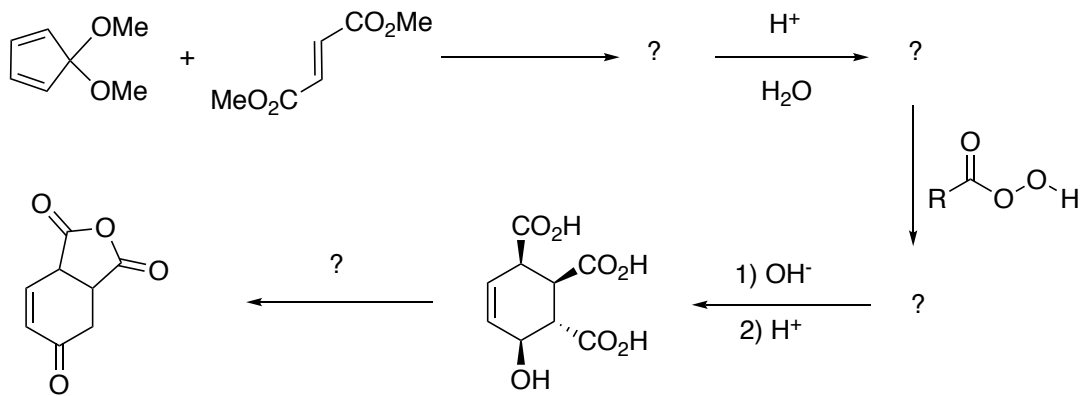


Bunu halkalı olmayan bir alken üzerinde anlatacak olursak, 3-heksenin indirgeyici reaktif eşliğinde (redüktif ozonoliz) tepkimesi 2 mol aldehit verirken, eğer indirgeyici reaktif kullanılmaz ise, oluşan 1 mol hidrojen peroksit, aldehitin 1 molünü asite yükseltgeyeceği için tepkimeden asit ve aldehit karışımı oluşur. Tepkimede oluşan hidrojen peroksitin miktarı aldehitin tamamını yükseltgeyecek miktarda değildir çünkü tepkimeden 2 mol aldehit ve bir mol H₂O₂ oluşmuştur. Eğer tepkime sonucu tamamen asit oluşması arzu ediliyorsa, ozonoliz tepkimesinden sonra ortama, ilave olarak H₂O₂ vb bir oksidasyon ajanı eklenebilir ve bu tepkime oksidatif ozonoliz olarak nitelendirilir.



Organik Kimya 2

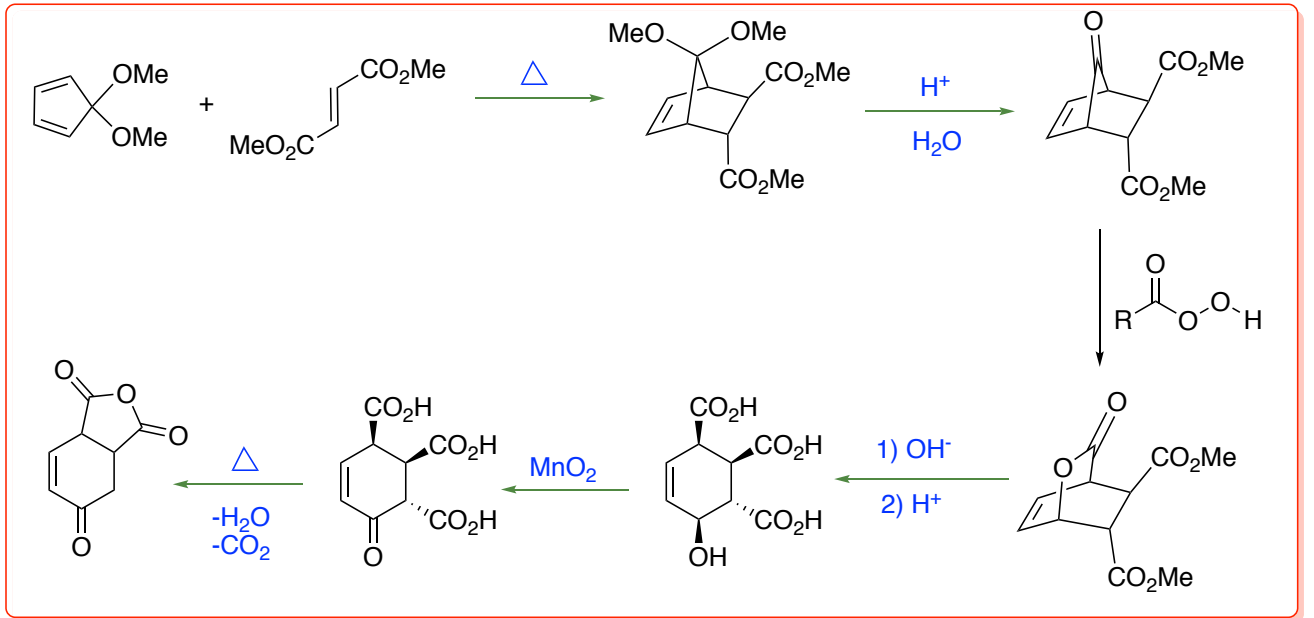
- a) Aşağıda verilen sentezde, soru işareti ile gösterilen kısımlardaki reaktif ya da bileşiklerin yapılarını çiziniz.



- b) İkinci tepkimenin ($\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$) mekanizmasını oklarla gösteriniz.

çözüm

a) Birinci kademe termal olarak gerçekleşen bir Diels-Alder [4+2] siklo katılma tepkimesidir. Bu tepkime stereospesifik bir tepkimedir ve buna bağlı olarak, dienofildeki ester grupları trans olduğu için, üründe de bu substitütlerin yönü transtır. İkinci aşama bir ketal hidroliz tepkimesidir ve ketallerin hidrolizi ketonlara dönüşür. Perasitler alkenlerden epoksitlere, ketonları ise ester yada laktonlara okside eden bir reaktiftir. Eğer molekülde her iki işlevsel grup varsa çoğu durumda keton fonksiyonel grubunun tepkimesi daha etkin yürür. Böylelikle, pearsitin miktarını ayarlayarak alken üzerinden herhangi bir tepkime yapmadan, kontrollü olarak karbonil grubunun oksidasyonu mümkün olabilmektedir. Bazık yada asidik ortamda laktonlar hidrolize uğrar (ester hidrolizi). Bu şartlarda lakton ile birlikte diğer ester grupları da aside hidroliz olur. Alilik alkoller zayıf bir yükseltgeyici olan MnO_2 ile bile kolaylıkla ketonlara (konjüge enonlara) yükseltgenebilir. Elde edilen tri asit ısıtıldığında birbirine göre cis konumda olan 1,2-diasitlerde bir mol su çıkışıyla anhidritler oluşur. α keto asitler ise termal şartlarda çok kolay karbondioksit çıkarabilir.



b)

