

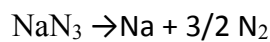
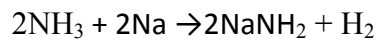
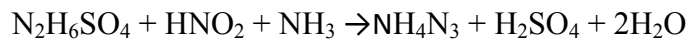
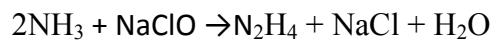
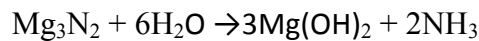
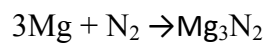
2004 Yılı 2. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

Anorganik 1

Magnezyum metali N_2 gazı içinde ısıtıldığında, açık sarı renkli bir “A” bileşiği elde edilmektedir. A bileşiği hidroliz olunca (su ile tepkimeye girince), renksiz “B” gazı oluşmakta ve bu gazın sudaki çözeltisi bazik özellik göstermektedir. “B” gazının sodyum hipoklorit ile tepkimesinden sodyum klorür, su ve basit formülü NH_2 olan renksiz bir “C” sıvısı oluşmaktadır. C bileşiğinin sülfürik asit ile 1:1 oranında tepkimesi kapalı formülü $N_2H_6SO_4$ olan “D” tuzunu meydana getirmektedir. “D” tuzunda bir anyon ve bir kation bulunmaktadır. “D” tuzunun sulu çözeltisine nitroz asit eklenip, amonyak ile nötürleştirildiğinde basit formülü NH olan ve her biriminde bir anyon ve bir amonyum iyonu bulunan “E” tuzu elde edilmektedir. “B” gazı sodyum metali ile ısıtılınca “F” katısı ve hidrojen gazı oluşmaktadır. “F” bileşiğinin N_2O ile $190^\circ C$ de 1:1 oranındaki tepkimesinden amonyak gazı, sodyum hidroksit ve “G” katısı oluşmaktadır. “G” katısı “E” ile aynı anyonu içermektedir. “G” katısı ısıtılınca sodyum ve azot elementlerine ayrışmaktadır.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında, “A” dan “G” ye kadar oluşan tüm bileşiklerinin formüllerini bulunuz ve her basamak için ilgili denk tepkimeleri yazınız.

ÇÖZÜM



A: Mg_3N_2 ; B: NH_3 ; C: N_2H_4 ; D: $N_2H_6SO_4$ ($N_2H_5^+$ ve HSO_4^-); E: $NH_4N_3(NH_4^+$ ve $N_3^-)$; F: $NaNH_2$; G: NaN_3

Anorganik 2

a) Sadece bor ve hidrojenlerden oluşan gaz halinde bir bileşiğin 0.596 gramı, 1 atm basınç ve 273.1 K de 484 cm^3 hacim kaplamaktadır. Bu gazın tamamı fazla miktarda oksijen ile yakıldığında 1.17 g su oluşmakta ve bor, B_2O_3 'e dönüşmektedir. Bu bileşiğin basit formülünü, molekül formülünü ve molekül ağırlığını hesaplayınız. Oluşan B_2O_3 ün kütlesini hesaplayınız

b) Atomların bir çok özellikleri valans elektronlarının etken çekirdek yükü ile belirlenir. Bir elektronun etken çekirdek yükü, Z^* , o elektrona net olarak etki eden çekirdek yükü olarak tanımlanır. Etken çekirdek yükü, atom numarasından, Z, perdeleme sabiti, S, çıkartılarak hesaplanır:

$$Z^* = Z - S$$

Bir elektron için perdeleme sabiti, aşağıda verilen Slater Kuralları kullanılarak hesaplanır. Perdeleme sabiti S, o elektronun dışında kalan her bir elektrondan gelen katkının söz konusu kurallar uygulanarak hesaplanması ve tüm bu katkıların toplanması ile bulunur.

Orbitaller, içten dışa doğru, aşağıdaki gibi gruplandırılır:

(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p).....

- Daha dıştaki(sağdaki) gruplarda bulunan elektronlar, daha içteki (soldaki) gruplarda bulunan elektronları perdelemez. Başka bir deyişle bu elektronların perdeleme sabitine katkısı sıfırdır.

•ns veya np elektronları için;

- (ns,np) grubunda bulunan her elektronun S'ye katkısı 0.35 tir. Sadece (1s) grubunda katkı 0,30 dur.
- (n-1) grubundaki her elektronun katkısı 0.85 tir.
- (n-2) ve daha içteki gruplardaki her elektrondan gelen katkı 1.00 dir.

• nd veya nf grubundaki elektronlar için;

- Aynı nd veya aynı nf grubundaki her elektrondan gelen katkı 0.35 tir.
- Daha içteki (soldaki) gruplarda bulunan her elektrondan gelen katkı 1.00 dir.

Örneğin, arsenik atomunun 4p orbitallerinde bulunan bir elektron için etken çekirdek yükü aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$(1s^2)(2s^2, 2p^6)(3s^2, 3p^6)(3d^{10})(4s^2, 4p^3)$$

$$Z^*_{4p} = Z - S = 33 - [10 \times (1.00) + 18 \times (0.85) + 4 \times (0.35)] = 33 - 26.70 = 6.30$$

Hidrojen atomu yaklaştırmayı yaparak, Slater çok elektronlu atom veya iyonlarda, her bir elektronun bağlanma enerjisinin aşağıdaki formül ile hesaplanabileceğini göstermiştir:

$$E = -13.6 (Z^*/n^*)^2 \text{ eV}$$

Bu denklemde n^* elektronun etken kuantum sayısı olup, $n \leq 3$ için $n^* = n$; $n=4$ için $n^*=3.7$; $n=5$ için $n^* = 4$; ve $n=6$ için ise $n^*=4.2$ dir. Bir atomun veya bir iyonun toplam enerjisi, her elektron için hesaplanan yukarıdaki enerji değerlerinin toplamına eşittir. Bu yaklaşım kullanılarak atomların iyonlaşma enerjileri eV cinsinden yaklaşık olarak hesaplanabilir. Örneğin, berilyumun birinci iyonlaşma enerjisi,

$$(I.E)_1 = (E_{Be^+}) - (E_{Be}) = -13.6 \times [(2.30/2)^2 - 2 \times (1.95/2)^2] = 7.87 \text{ eV}$$

olarak hesaplanır

Yukarıdaki yaklaşımı kullanarak fosforun, P, birinci, $(I.E)_1$, ve ikinci, $(I.E)_2$, iyonlaşma enerjilerini, eV cinsinden, hesaplayınız.

ÇÖZÜM

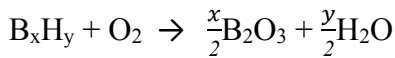
a)

Bileşiğin formülü: B_xH_y olsun

İdeal gaz denklemini ($PV = nRT$) kullanarak mol sayısı bulunabilir:

$$P = 1 \text{ atm}, V = 484 \text{ cm}^3 = 0.484 \text{ L}, T = 273.1 \text{ K}, R = 0.08206 \text{ L atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

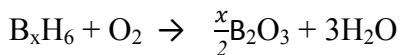
$$1 \times 0.484 = n \times 0.082 \times 273.1 \Rightarrow n(B_xH_y) = 0.0216 \text{ mol}$$



$$n(H_2O) = 0.0216 \times \frac{y}{2} = 0.0108y \text{ mol}$$

$$m(H_2O) = 0.0108y \text{ mol} \times \frac{18.01 \text{ gram}}{\text{mol}} = 1.17 \Rightarrow y = 6$$

Bu yolla bileşik B_xH_6 olarak bulunur



$$M_A(H_2O) = 18.01 \text{ gram/mol}$$

oluşan suyun mol sayısı = $\frac{1.17}{18.01} = 0.0648 \text{ mol} = 3 \times n(\text{B}_x\text{H}_6) \Rightarrow 1 \text{ mol B}_x\text{H}_6$ reaksiyona girmiştir.

Tepkimeye giren 0.596 gram B_xH_6 bileşiğinin mol miktarı 0.0216 mol olarak bulunmuştur.

$$\text{Bu durumda molekül ağırlığı} = \frac{0.596 \text{ g}}{0.0216 \text{ mol}} = 27.6 \text{ g/mol}$$

Bu bilgiyle de $x = 2$ olarak bulunur.

$$x = (27.6 - 6) / 10.8 = 2$$

Bileşiğin formülü = B_2H_6

$$M_A(\text{B}_2\text{O}_3) = 69.732 \text{ gram/mol}$$

$$m(\text{B}_2\text{O}_3) = 0.0216 \times 69.732 = 1.506 \text{ gram}$$

b)

$$_{15}\text{P} = (1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^3)$$

$$Z(_{15}\text{P}_{3p}) = 15 - (4 \times 0.35) - 8 \times (0.85) - 2 = 4.8$$

3p orbitalinde 3 elektron vardır:

$$^3\text{P}_{\text{toplam}} = -13.6 \times (3 \times (\frac{4.8}{3})^2) = -104.45 \text{ eV}$$

$$_{15}\text{P}^+ = (1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^2)$$

$$Z(_{15}\text{P}_{3p}^+) = 15 - 3 \times 0.35 - 8 \times 0.85 - 2 \times 1.00 = 5.15$$

3p orbitalinde 2 elektron vardır:

$$^3\text{P}_{\text{toplam}}(\text{P}^+) = -13.6 \times (2 \times (\frac{5.15}{3})^2) = -80.15 \text{ eV}$$

$$_{15}\text{P}^{2+} = (1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^1)$$

$$Z(_{15}\text{P}_{3p}^{2+}) = 15 - 2 \times 0.35 - 8 \times 0.85 - 2 \times 1.00 = 5.5 \text{ eV}$$

3p orbitalinde 1 elektron vardır:

$$^3\text{P}_{\text{toplam}}(\text{P}^{2+}) = -13.6 \times (\frac{5.5}{3})^2 = -45.71 \text{ eV}$$

$$(\text{İ.E})_I = E(\text{P}^+) - E(\text{P}) = -80.15 - (-104.45) = 24.3 \text{ eV}$$

$$(\text{İ.E})_{II} = E(\text{P}^{2+}) - E(\text{P}^+) = -45.71 - (-80.15) = 34.44 \text{ eV}$$

Analitik 1

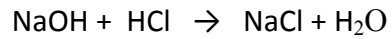
250.0 mL hacminde bir beher içerisinde, 10.0 mL 0.200 M H_3PO_4 , 20.0 mL 0.400 M Na_3PO_4 , 10.0 mL 0.200 M NaOH ve 70.0 mL 0.300 M HCl katılıyor. Çözeltiler karıştırıldıktan sonra

toplam hacim 200.0 mL'ye tamamlanıyor. Bu karışımda $\text{Mg}(\text{OH})_2$ için molar çözünürlüğü hesaplayınız.



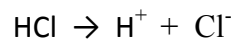
ÇÖZÜM

	V(ml)	M(mol/L)	n(mmol)
H ₃ PO ₄	10	0.2	2.0
Na ₃ PO ₄	20	0.4	8.0
NaOH	10	0.2	2.0
HCl	70	0.3	21.0



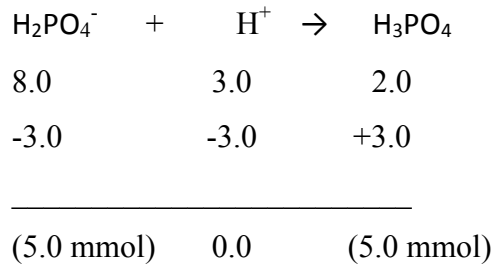
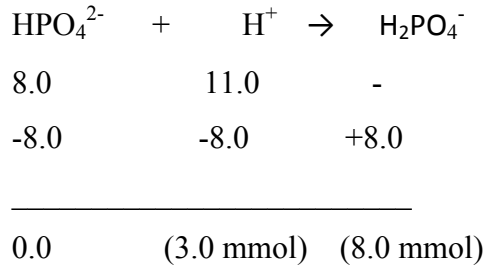
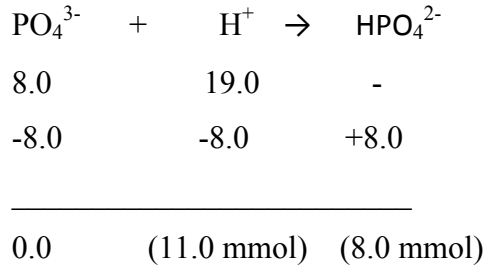
$$\begin{array}{cccc} 2.0 & 21.0 & & \\ -2.0 & -2.0 & +2.0 & +2.0 \end{array}$$

$$0.0 \quad (19.0 \text{ mmol})$$



$$\begin{array}{ccc} 19.0 & & \\ -19.0 & 19.0 & 19.0 \end{array}$$

$$0.0 \quad (19.0 \text{ mmol})$$



H_2PO_4^- ve H_3PO_4 çözelti içinde eşit miktarda bulunur ve tampon çözelti oluşturur. $\text{pH}=\text{pK}_a1$
 $[\text{H}^+]=7.11 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OH}^-]=1.41 \times 10^{-12} \text{ M}$, tampon çözelti olduğundan hidroksit iyonu derişiminin değişmediği varsayılır.

$$s = \text{çözünürlük} = K_{\text{çç}} / [\text{OH}^-]^2 = 3.57 \times 10^{12} \text{ M}$$

Analitik 2

a) Mangan hidroksitin ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) sudaki doygun çözeltisinin pH sı nedir?

100 mL de kaç mg $\text{Mn}(\text{OH})_2$ çözünür? $\text{Mn}(\text{OH})_2 = 89 \text{ g/mol}$

b) 0.10 M amonyak (NH_3) ve 0.20 M amonyum klorür (NH_4Cl) ile dengede bulunan $\text{Mn}(\text{OH})_2$ in molar çözünürlüğü nedir?

c) Mangan hidroksitin $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ NaOH çözeltisindeki molar çözünürlüğü nedir?

d) Çözünürlükteki değişimin nedenini belirtiniz.

$$K_{\text{çç}} (\text{Mn}(\text{OH})_2) = 2.0 \times 10^{-13}$$

$$K_b (\text{NH}_3) = 1.75 \times 10^{-5}$$

Aşağıda verilen çözeltiler HCl, H₃PO₄ ve NaH₂PO₄ den birini veya ikisini içermektedir. Çözeltiden alınan 25.0 mL'lik kısımlar (1) bromkrezol yeşili ve (2) timolftaleyn indikatörleri kullanılarak 0.1202 M NaOH ile titre ediliyor. Kullanılan NaOH hacimleri (mL) aşağıda verilmektedir.

	(1)	(2)
A	18.15	18.15
B	30.10	42.13
C	16.12	32.24
D	0.00	22.30
E	15.67	43.10

- Verilen her çözeltinin bileşimini bulunuz.
- Bulunan maddelerin orijinal çözeltideki molar derişimlerini hesaplayınız.

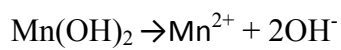
$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad K_{a1} = 7.11 \times 10^{-3} \quad K_{a2} = 6.32 \times 10^{-8} \quad K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$$

Timolftaleyn pH aralığı: 9.3-10.5

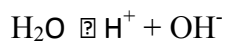
Bromokrezol yeşili pH aralığı: 3.8-5.4

ÇÖZÜM

a)



$$K_{\text{çç}} = 2.0 \times 10^{-13} = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$



$$\text{Kütle Denkliği :} \quad [\text{OH}^-] = 2[\text{Mn}^{2+}] + [\text{H}^+]$$

$[H^+] \ll 2[Mn^{2+}]$ varsayımını yapalım:

$$[OH^-] = 2[Mn^{2+}]$$

$$[Mn^{2+}] (2[Mn^{2+}])^2 = 2.0 \times 10^{-13} \Rightarrow [Mn^{2+}] = 3.68 \times 10^{-5} M$$

$$[OH^-] = 2 \times 3.68 \times 10^{-5} = 7.36 \times 10^{-5} M$$

$$pOH = -\log([OH^-]) = -\log(7.36 \times 10^{-5}) = 4.13$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4.13 = 9.87$$

$$[H^+] = 10^{-9.87} = 1.35 \times 10^{-10} \ll 7.36 \times 10^{-5} = 2[Mn^{2+}] \Rightarrow \text{Varsayım doğru}$$

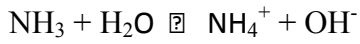
$$\text{Molar çözünürlük: } 3.68 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{L} \times \frac{89 \text{ gram}}{\text{mol}} = 3.28 \times 10^{-3} \text{ gram/L} = \frac{0.328 \text{ mg}}{100 \text{ ml}}$$

100 ml'de 0.328 mg $Mn(OH)_2$ çözünür.

b)



$$[NH_4^+] = 0.2M$$



$$0.1 \qquad \qquad 0.2$$

$$-a \qquad \qquad +a \quad +a$$

$$(0.1-a) \qquad (0.2+a) \quad (a)$$

$$K_b = \frac{(0.2+a)(a)}{(0.1-a)} = 1.75 \times 10^{-5} \Rightarrow a = 8.75 \times 10^{-6}$$

(Burada $a \ll 0.1$ varsayımı yapılabilir)

$a = [OH^-] = 8.75 \times 10^{-6}$ olan çözeltide $Mn(OH)_2$ çözünürlüğü (s) hesaplanmalıdır.

NH_3 ve NH_4Cl dengesinden oluşan çözelti, tampon çözeltidir ve pH'ın değişmediği, hidroksit iyonu derişiminin sabit kaldığı varsayılır.



$$K_{\text{çç}} = [Mn^{2+}][OH^-]^2$$

$$c \qquad \qquad 8.75 \times 10^{-6}$$

$$-s \qquad \qquad +s$$

$$(s) \quad (8.75 \times 10^{-6})$$

$$K_{\text{çç}} = 2.0 \times 10^{-13} = (8.75 \times 10^{-6})^2(s) \Rightarrow s = 2.61 \times 10^{-3} M$$

Çözünürlük, çözeltide bulunan amonyak ve amonyum klorür derişimin altında bir değerdir, pH değişimi ihmal edilebilir.

c)



$$[\text{Na}^+] = c(\text{NaOH}) = 1.0 \times 10^{-2} M$$



$$\begin{array}{ccc} c & & 0.01 \\ -s & +s & +2s \end{array}$$

$$(s) \quad (0.01+2s)$$

$$K_{\text{çç}} = 2.0 \times 10^{-13} = (0.01+2s)^2(s) \Rightarrow s = 2.0 \times 10^{-9} M$$

Burada $2s \ll 0.01$ varsayımı yapılabilir.

d)

Bu etki ortak iyon etkisi olarak biliniyor. Le Châtelier yasasına dayalıdır. Tarif edilecek olursa İyonik çökeleğin çözünürlüğünün ortama çökeleğin iyonlarından birini içeren çözünebilen bileşik eklenmesiyle azalmasıdır.

V(bk) = Bromokrezol yeşil'in bitiş noktasında kullanılan NaOH hacmi

V(tf) = Timoftaleyn'in bitiş noktasında kullanılan NaOH hacmi

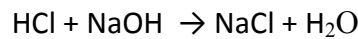
pH aralıklarından da belli olacağı gibi Bromokrezol yeşil asidik bölgede, Timoftaleyn ise bazik bölgede kullanılıyor. A çözeltisinde bu ikisi eşit olduğundan titrasyonun bir bitiş noktası vardır. Bu da ortamda sadece güçlü asitin (HCl) olabileceğini gösteriyor. B çözeltisinde asidik bölgenin daha geniş olmasıyla beraber bazik bölgede de bitiş noktası gözlemlenmiştir. Bu örnek ortamda güçlü asit (HCl) ve zayıf asitin (H_3PO_4) olduğunu gösteriyor. C çözeltisinde her iki bitiş noktası için de aynı hacim NaOH kullanılması ortamda sadece bir zayıf türün olduğunu gösteriyor (H_3PO_4). D çözeltisinde asidik bölgede bitiş noktası

gözlemlenmemesi, ortamda sadece bazik türlerin olduğunu gösterir. E çözeltisinde bazik bölge daha geniş olduğundan ortamda iki zayıf tür vardır. Aşağıdaki tabloda bu bilgilerin özeti yer alıyor.

A	$V(bk) = V(tf)$	HCl
B	$V(bk) > 1/2 V(tf)$	HCl + H_3PO_4
C	$V(bk) = 1/2 V(tf)$	H_3PO_4
D	$V(bk) = 0, V(tf) > 0$	NaH_2PO_4
E	$V(bk) < 1/2 V(tf)$	H_3PO_4, NaH_2PO_4

Bu noktada çözeltilerdeki maddelerin molar derişimleri bulunabilir

A çözeltisinde:

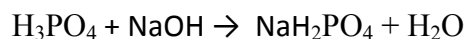
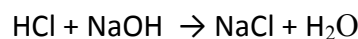


$$n(HCl) = n(NaOH) = M(HCl)V(HCl) = M(NaOH)V(NaOH)$$

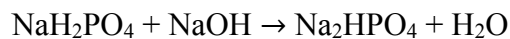
$$M(HCl) \times 25 = 0.1202 \times 18.15 \Rightarrow M(HCl) = 0.0865 M \Rightarrow c(HCl) = 0.0865 M$$

B çözeltisinde

1. bitiş noktasına kadar:



2. bitiş noktasına kadar:



$$2. \text{ bitiş noktası için kullanılan NaOH hacmi} = 42.13 - 30.10 = 12.03 \text{ ml}$$

$$2. \text{ bitiş noktası için kullanılan NaOH mol sayısı} = 12.03 \text{ ml} \times \frac{0.1202 \text{ mol}}{L} = 1.446 \text{ mmol}$$

stokiyometrik ilişkileri kullanarak:

$$n(H_3PO_4) = n(NaH_2PO_4) = n(NaOH) = 1.446 \text{ mmol}$$

$$c(H_3PO_4) = \frac{1.446 \text{ mmol}}{25 \text{ ml}} = 0.05784 M$$

$$1. \text{ bitiş noktası için kullanılan NaOH mol sayısı} = 30.10 \text{ ml} \times \frac{0.1202 \text{ mol}}{L} = 3.618 \text{ mmol}$$

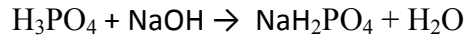
1. bitiş noktasına kadar kullanılan NaOH'ın mol sayısının HCl ve H₃PO₄'in toplam mol sayısına eşit olması gerekir:

$$3.618 = 1.446 + n(\text{HCl}) \Rightarrow n(\text{HCl}) = 2.172 \text{ mmol}$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{2.172 \text{ mmol}}{25 \text{ ml}} = 0.08688 \text{ M}$$

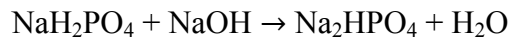
C çözeltisinde

1. bitiş noktasına kadar:



bu tepkimede oluşan NaH₂PO₄ NaOH ile reaksiyona girer

2. bitiş noktasına kadar:



$$n(\text{NaOH}) = n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 16.12 \text{ ml} \times \frac{0.1202 \text{ mol}}{\text{L}} = 1.938 \text{ mmol}$$

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1.938 \text{ mmol}}{25 \text{ ml}} = 0.0775 \text{ M}$$

D çözeltisinde

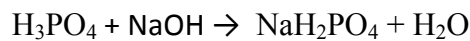


$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = n(\text{NaOH}) = 22.30 \text{ ml} \times \frac{0.1202 \text{ mol}}{\text{L}} = 2.68 \text{ mmol}$$

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = \frac{2.68 \text{ mmol}}{25 \text{ ml}} = 0.1072 \text{ M}$$

E çözeltisinde

1. bitiş noktasına kadar



$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH}) = 15.67 \text{ ml} \times \frac{0.1202 \text{ mol}}{\text{L}} = 1.880 \text{ mmol}$$

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1.88 \text{ mmol}}{25 \text{ ml}} = 0.0752 \text{ M}$$

$$\text{Oluşan NaH}_2\text{PO}_4 \text{ 'in mol sayısı} = n(\text{NaOH}) = 1.880 \text{ mmol}$$

2. bitiş noktasına kadar



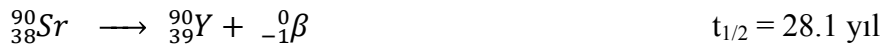
$$\text{Kullanılan NaOH'ın mol sayısı} = (43.10 - 15.67) \text{ ml} \times \frac{0.1202 \text{ mol}}{\text{L}} = 3.297 \text{ mmol}$$

$$\text{Çözeltide önceden varolan NaH}_2\text{PO}_4 \text{ mol sayısı} = 3.297 - 1.880 = 1.417 \text{ mmol}$$

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = \frac{1.417 \text{ mmol}}{25 \text{ ml}} = 0.0567 \text{ M}$$

Fizikokimya 1

a) Nükleer atıklar önemli bir çevre sorunu olmaya devam etmektedir ve taşıdıkları radyasyon kapasitesine göre yüksek veya düşük enerji riskli olarak sınıflandırılırlar. Yüksek riskli olanlardan birisi ^{90}Sr (89.907738 akb) aşağıdaki bozunma tepkimesi ile β -ışınması yapar.



Oluşan ^{90}Y (89.907152 akb) izotopu da radyoaktif olup aşağıdaki bozunmaya uğrar:



Bozunma sonunda oluşan ^{90}Zr (89.904703 akb) izotopu radyoaktif değildir. Buna göre, 1 g ^{90}Sr izotopunun bozunması sonucunda bir yıl içinde açığa çıkan toplam ısı miktarı nedir? (Elektronun kütlesi = 5.4857×10^{-4} akb ve $c = 3.0 \times 10^8$ m/s)

b) Radyoaktif bozunma tepkimeleri birinci dereceden bozunmalar olup, aşağıda eşitliği verilen kimyasal tepkime de birinci dereceden bir tepkimedir; $2A \rightarrow B$ Bu tepkime için 300 K de aşağıdaki değerler bulunmuştur.

t(dak)	0	10	20	30	40	∞
[B] mol/L	0	0.09	0.15	0.20	0.23	0.31

- Grafiksel yöntem kullanarak tepkimenin birinci dereceden olduğunu gösteriniz.
- Bozunma tepkimesi için $E_a = 20 \text{ kJ/mol}$ dür. Aynı tepkime 320 K'de gerçekleştirildiğinde, 10 dakika sonrasında oluşan B miktarını hesaplayınız.

ÇÖZÜM

Nükleer bozunma tepkimeleri birinci dereceden tepkimelerdir. Zamanla değişim:

$$[I]_t = [I]_0 - kt$$

Birinci tepkimenin yarılanma süresi daha büyük olduğu için toplam bozunmanın yarılanma süresini ilk tepkime belirler, $t_{1/2} = 28.1$ yıl

Birinci dereceden tepkimeler için:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad k = \text{hız sabiti}$$

$$k = \frac{0.693}{28.1} = 0.02466 \text{ yıl}^{-1}$$

$$[I]_{t=1 \text{ yıl}} = 1 \text{ gram} - 0.02466 \times 1$$

$$[I]_{t=1 \text{ yıl}} = 0.9754 \text{ gram} \quad 1 \text{ yıl sonra kalan Sr miktarı}$$

1 yıl sonunda kütledeki azalma: $\Delta m = 0.0243654 \text{ gram}$

1 mol Sr'un Zr'a dönüşümündeki kütle kaybı aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$89.907738 \text{ gram/mol} - 89.904703 \text{ gram/mol} = 3.035 \times 10^{-3} \text{ gram/mol}$$

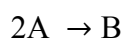
1 gram Sr'un Zr'a dönüşümünden açığa çıkan enerji:

$$\Delta E = mc^2 = \frac{\Delta m_{Sr}}{M(Sr)} \times \Delta m_{\text{kütle kaybı}} \times c^2$$

$$\Delta E = \frac{0.0243654}{89.9077880} [\text{mol}] \times 3.035 \times 10^{-3} [\text{gram/mol}] \times 10^{-3} [\text{kg/g}] \times (3.0 \times 10^8)^2 [\text{m}^2/\text{s}^2]$$

$$\Delta E = 74024839.8 \text{ J}$$

b)



$$\text{Hız} = k[A]$$

A'nın zamana bağılı konsantrasyon değişimi:

t(dak)	0	10	20	30	40	∞
[A] mol/L	0.62	0.44	0.32	0.22	0.16	0

Birince dereceden kinetiğe uyan tepkimeler için konsantrasyonun zamanla değişimi aşağıdaki gibidir:

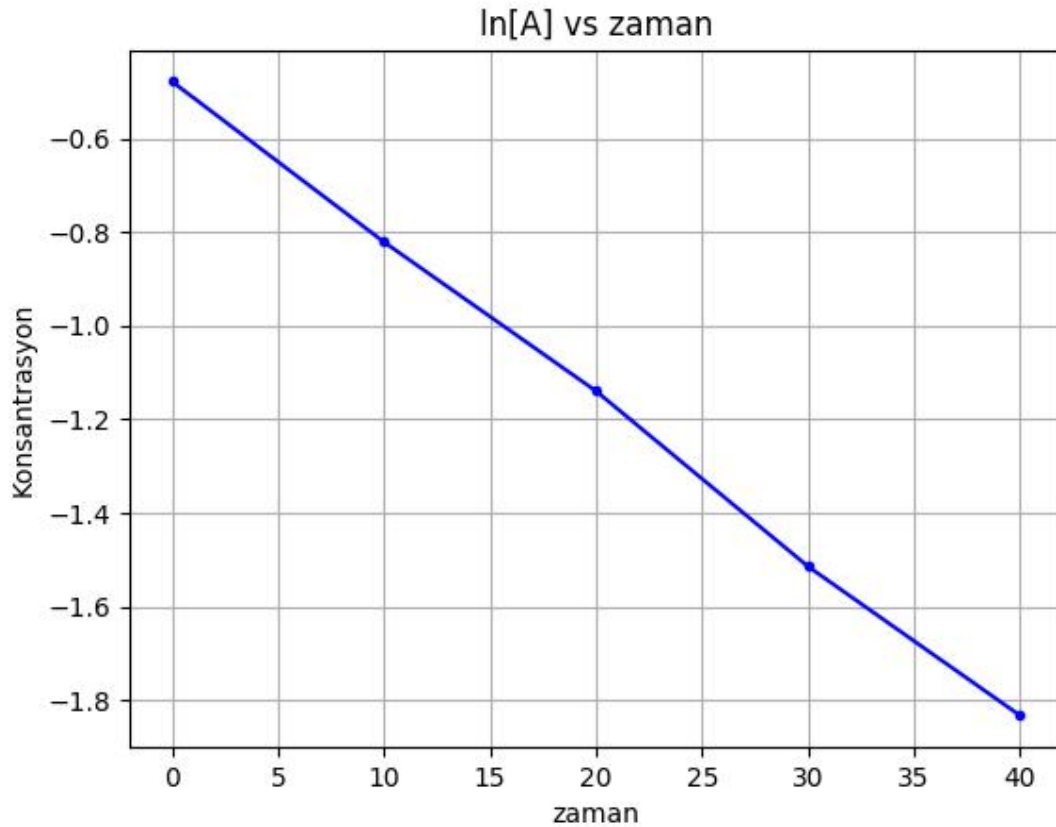
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$[A]_0$ = başlangıçtaki konsantrasyon

$[A]$ = t zamanındaki konsantrasyon

k = reaksiyon hız sabiti

Başka bir ifadeyle $\ln[A]$, t'ye karşı çizildiğinde, doğrusal grafiğin görülmesi bekleniyor:



Grafikte görüldüğü üzere tepkime birinci derecedendir

Bu grafiğin eğimi $-k$ (reaksiyon sabitine)'ya eşittir

$$k = 0.03395 \text{ dak}^{-1} \quad T = 300 \text{ K}$$

Önce, 320 K'deki reaksiyon sabitinin bulunması gerekir

$$\ln \frac{k(300)}{k(320)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{320} - \frac{1}{300} \right)$$

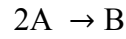
$$\ln \frac{0.03395}{k(320)} = \frac{20000}{8.3145} \left(\frac{1}{320} - \frac{1}{300} \right)$$

$$\Rightarrow k(320) = 0.05604 \text{ dak}^{-1}$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \Rightarrow \ln[A] = \ln[0.62] - 0.05604 \times 10 \Rightarrow [A] = 0.35 \text{ M}$$

10 dakika sonra kalan A miktarı = 0.35 M

$$10 \text{ dakika sonra kullanılan A miktarı} = 0.62 - 0.35 = 0.27 \text{ M}$$



Kullanılan A'nın mol miktarının yarısı kadar B'ye oluştuğuna göre:

$$10 \text{ dakika sonra oluşan B miktarı} = 0.27/2 = 0.135 \text{ M} = 0.14 \text{ M}$$

Fizikokimya 2

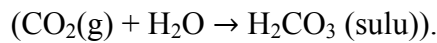
a) İzole edilmiş 25 °C'deki sabit hacimli bir kapta bulunan karbon monoksit gazının %10.0'u yeterli miktarda O₂ ile tepkimeye giriyor. Tepkime tamamlandığındaki sıcaklık değerini ve basınçtaki değişim oranını hesaplayınız.

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO(g)}) = -108.9 \text{ kJ/mol} \quad C_p(\text{CO(g)}) = 29.2 \text{ J/(K.mol)};$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) = -393.3 \text{ kJ/mol} \quad C_p(\text{CO}_2(\text{g})) = 33.4 \text{ J/(K.mol)};$$

$$C_p(\text{O}_2(\text{g})) = 28.429 \text{ J/(K.mol)}$$

b) Tepkime sonucu oluşan CO₂ (g) oda sıcaklığına soğutulduktan sonra içi su dolu bir kabın içinden geçirilerek bir kısmı H₂CO₃ (sulu) e dönüştürülüyor



Daha sonra bu çözeltiye CaCl₂ çözeltisi ilave edilerek CO₃²⁻ ın tamamı CaCO₃ olarak çöktürülüyor. Çözeltiden süzülerek ayrılan CaCO₃ boş bir kapalı kaba konularak sıcaklığı 800 K yükseltildiğinde aşağıda eşitliği verilen denge kuruluyor.

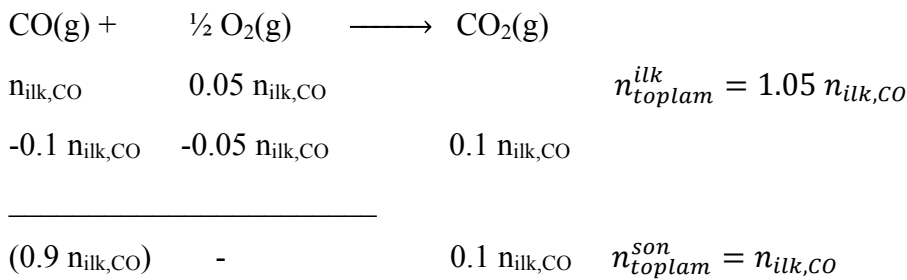


800 °C de CO₂ (g) basıncı 0.22 bar olduğuna göre, bu sıcaklıktaki denge sabitinin , K_p , değerini ve tepkime için $\Delta G_{tepkime}^{\circ}$ hesaplayınız.

ÇÖZÜM

a)

Reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Tepkime sonunda açığa çıkan enerji miktarı:

$$\Delta_{\text{reaksiyon}} H = \Delta_{\text{oluşum}} H(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_{\text{oluşum}} H(\text{CO}(\text{g})) = \Delta_{\text{reaksiyon}} U + \Delta n_{\text{gaz}} RT$$

$$\Delta_{\text{reaksiyon}} U = \Delta_{\text{reaksiyon}} H - \Delta n_{\text{gaz}} RT$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{reaksiyon}} U &= (-393.3 + 108.9) \text{ kJ} \times \frac{10^3 \text{ J}}{\text{kJ}} - (1 - 1.5) \times 8.314 \times 298.15 \text{ J} \\
 &= -283160.0 \text{ J/mol}
 \end{aligned}$$

$$\text{Açığa çıkan enerji} = 283160.0 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \times 0.1 n_{\text{ilk,CO}}$$

$$283160.6 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \times 0.1 n_{\text{ilk,CO}} = [n(\text{son, CO}) \times C_v(\text{CO}(\text{g})) + n(\text{son, CO}_2) \times C_v(\text{CO}_2(\text{g}))] \times \Delta T$$

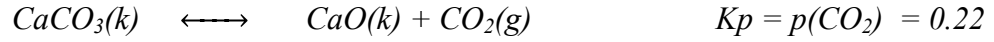
$$28316.06 n_{\text{ilk,CO}} = [0.9 n_{\text{ilk,CO}} \times (29.2 - 8.314) + 0.1 n_{\text{ilk,CO}} \times (33.4 - 8.314)] \Delta T$$

Sıcaklık değişimi:

$$\Delta T = 1329 \text{ K}, \quad T_{\text{son}} = 1627 \text{ K}$$

$$P_{\text{son}} = (T_{\text{son}} / T_{\text{ilk}}) \times (n_{\text{son}} / n_{\text{ilk}}) \times P_{\text{ilk}} = (1627 \text{ K} / 298 \text{ K}) \times (1.00 / 1.05) \times P_{\text{ilk}} = 5.2 P_{\text{ilk}}$$

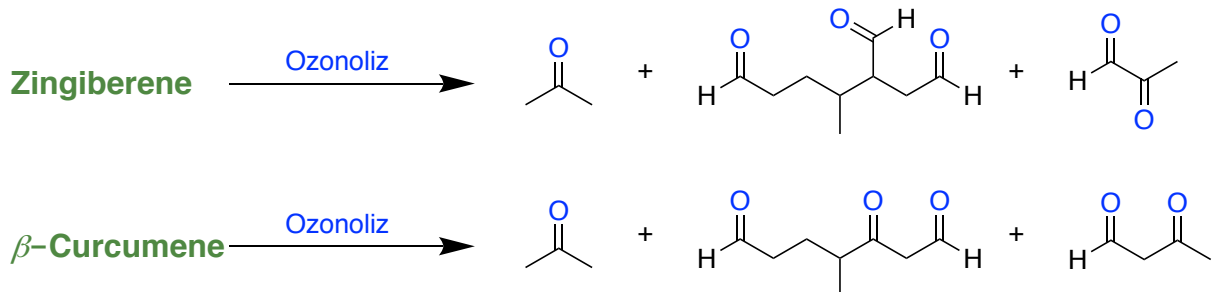
b)



$$\Delta G_{\text{reaksiyon}}^{\circ} = -RT \ln K_p = -(8.3145) \times 800 \times (\ln(0.22)) = 10.07 \text{ kJ/mol}$$

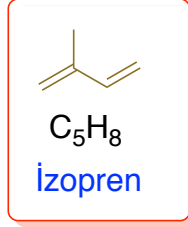
Organik Kimya I

İki izomerik seskuiterpen sınıfı bileşik zingiberene ve β -curcumene, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ kapalı formülüne sahiptir. Bu bileşiklerden zingiberene, 260 nm’de UV soğurması gösterirken, diğeri göstermemektedir. Her iki bileşik ayrı ayrı ozonlanıp indirgeme koşullu hidroliz edildiklerinde, aşağıda yapıları verilen bileşikleri oluşturmaktadır. Verilen bu bilgiler ışığında heriki bileşiğinde yapısını bulunuz. Her iki bileşik bağımsız olarak maleik anhidrit ile ısıtılarak tepkimeye sokulmakta, ancak bunlardan sadece bir tanesi ürün oluşturmaktadır. Oluşan bu ürünün yapısını da gösteriniz.



ÇÖZÜM

- a) Terpenler beş karbonlu izopren birimlerinin birleşmesi sonucu oluşan hidrokarbonlardır. Başlıca bitkiler, özellikle iğne yapraklılar, tarafından üretilmekle beraber bazı böcekler tarafından da salgılanan hidrokarbonlardır. Reçinenin ve ondan elde edilen terebentinin ana bileşeni de bir terpendir.



Terpenler sahip oldukları izopren birimi diğer bir ifadeyle karbon atomu sayısına göre çeşitli sınıflara ayrılır.

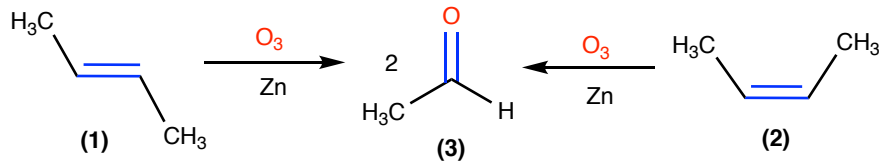
Tablo. Terpenlerin sınıflandırılması

Terpenler	İzopren Birimi Sayısı	Karbon Sayısı
Hemiterpenler	1	5
Monoterpenler	2	10
Seskitерpenler	3	15
Diterpenler	4	20
Sesterpenler	5	25
Triterpenler	6	30
Karotenoidler	8	40
Kauçuk	>100	>500

Ozonoliz Tepkimesi ve Yapı Tayini

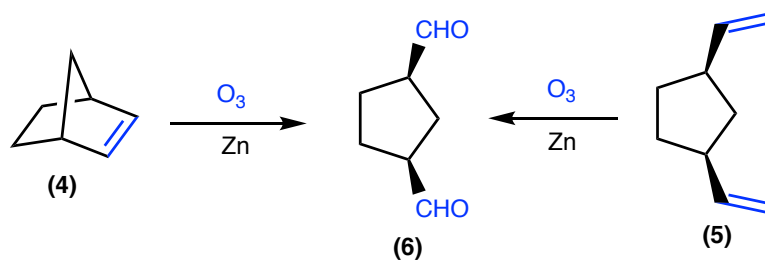
(Ref. TÜBİTAK Bilim teknik Haziran 2017)

Karbon-karbon ikili ve üçlü bağlarının ozon (O_3) ile tepkimesi sonucu, C-C bağları parçalanır ve bu tepkime organik kimyada ozonoliz tepkimesi olarak adlandırılır. Örneğin aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibi (1) ve (2) yapısındaki izomerik 2-büten moleküllerinin ozonoliz tepkimesinden (3) numaralı etanal oluşur.



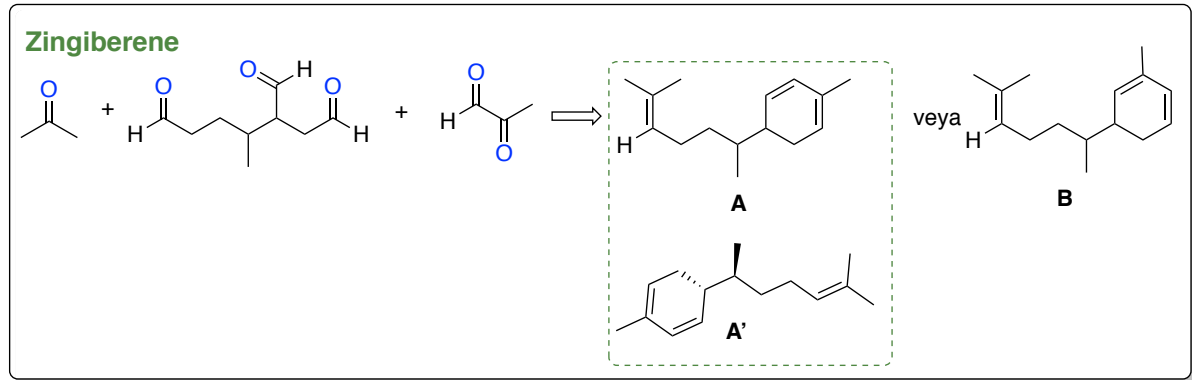
Bu tepkimede kullanılan alken simetrik yapıda olduğu için tek ürün oluşmuştur. Simetrik yapıda olmayan alkenlerin ozonoliz tepkimesinden birden fazla sayıda aldehit yada keton oluşur.

Ozonoliz tepkimesi günümüzde organik sentezlerde yaygın olarak kullanılmakta iken, spektroskopik yöntemlerin gelişmediği yıllarda bu tepkime aynı zamanda yapı analizi için de kullanılırdı. Yapısı bilinmeyen organik molekül ozonoliz tepkimesine tabi tutulur ve oluşan ürünlerin yapıları teşhis edildikten sonra ilgili molekülün yapısının ne olduğu tahmin edilirdi. Örneğin bu yöntem ile, ozonoliz tepkimesi sonucu (6) molekülünü veren alkenin muhtemelen (4) veya (5) yapısında olabileceği öngörülebilir.

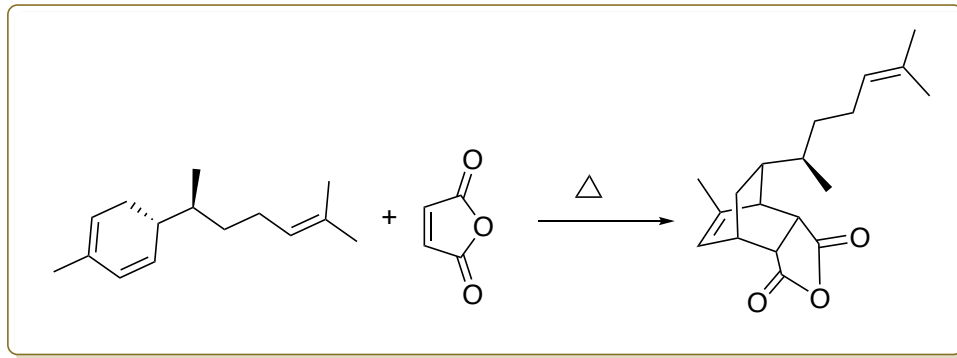


Soruda verilen terpenler 15 karbonlu yani seskiterpen sınıfına girmektedir. Bu bileşiklerden zingiberene, 260 nm'de UV soğurması gösterirken, diğeri göstermemesi, zingiberene'de konjuge çift bağlar varken, curcumene'de çift bağların akonjuge olduğunu göstermektedir. Bu iki terpenden sadece birinin maleik anhidritle tepkime vermesi ([4+2] Diels-Alder siklo katılma tepkimesi) bu bilgileri doğrulamaktadır. Verilen bilgilere göre **A** ve **B** olmak iki farklı yapı olasıdır ve bunların herhangi birinin yazılması doğru soru için doğru cevap olarak

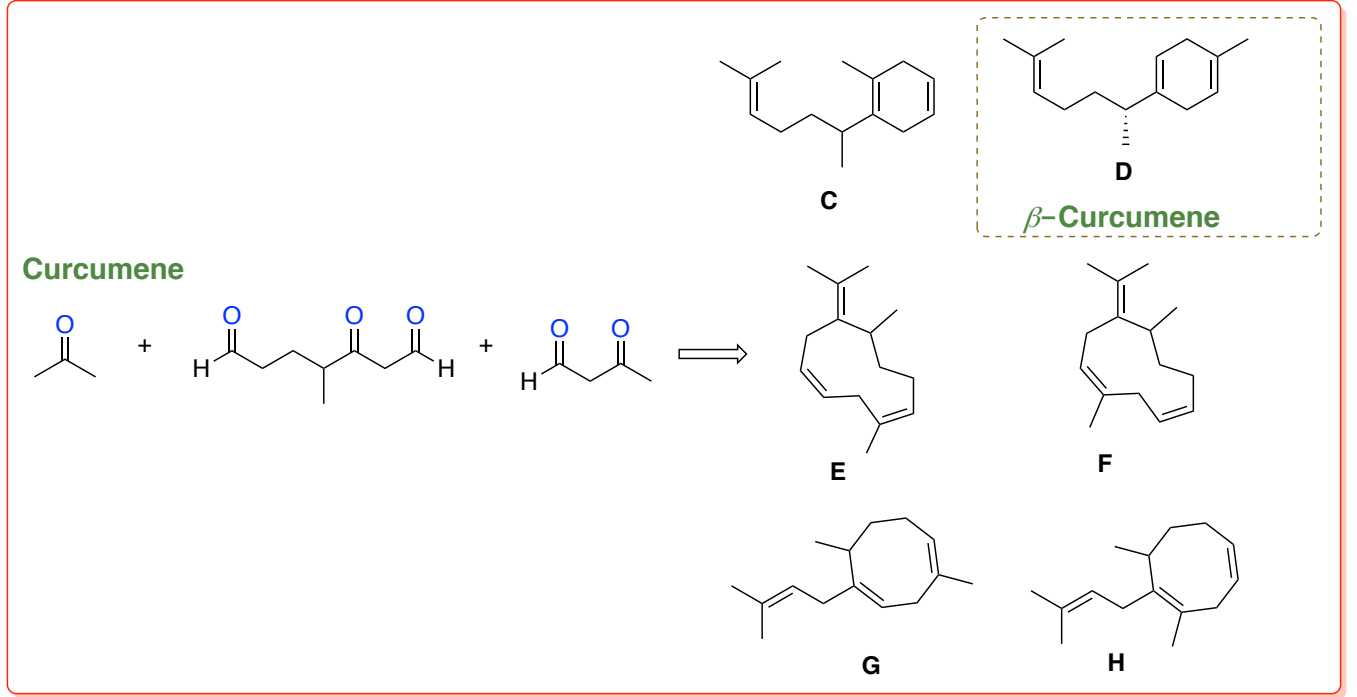
kabul edilmelidir. Literatür bilgilerine bakıldığında molekülün **A** yapısında olduğu görülmektedir. Verilen bilgilerden moleküldeki stereojenik merkezlerin konfigürasyonunu belirlemek imkandır. Literatür kaynakları incelendiğinde Zingiberen'in **A'** konformasyonuna sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Konjuge yapıdaki bu moleküller bir dienofil ile Diels-Alder katılma tepkimesi sonucu aşağıda gösterildiği gibi, bisiklik yapıdaki molekülü oluşturur.



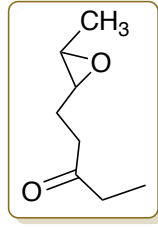
Verilen bilgilerden hareketle Curcumen'in için önerilecek yapı alternatifleri daha fazladır. **C-H** yapılarındaki hidrokarbonların ozonolizi soruda bahsi geçen parçalanma ürünlerini verir. Literatür bilgilerine bakıldığında molekülün **D** yapısında olduğu görülmektedir. Verilen bilgilerden moleküldeki stereojenik merkezlerin konfigürasyonunu belirlemek imkansızdır. Moleküldeki mutlak konfigürasyonu literatür kaynakları incelenerek yazılmıştır.



Organik Kimya 2

Aşağıda yapısı verilen, *trans* geometriye sahip hedef bileşiğin sentezi için propin (alkin) bileşiğinden başlanmaktadır. Seçeceğiniz organik bileşikler en çok iki karbon içermelidir. Çok basamaklı bu sentez çalışmasında gerekli olan bazı kimyasallar aşağıda verilmektedir. Bunlar haricinde gerekli olan diğer anorganik kimyasalları da (baz, asit v.b.) kullanabilirsiniz.

Gerekli kimyasallar: Etilen oksit (epoksit), PBr_3 , NaCN , Na , NH_3 , *m*-kloroperbenzoik asit.



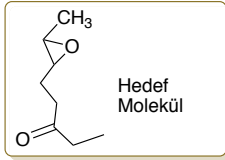
ÇÖZÜM

1. Yöntem: Terminal Alkinlerde asetilenik hidrojen, alkan ve olefin hidrojenlerine göre daha asidik karakterdedir ve kuvvetli bir baz ile bu hidrojen atomunu koparmak mümkündür. Böyle bir tepkime ile propinin (1) NaNH_2 bazı ile tepkimesi sonucu oluşan anyonun, önce etilen oksit ile tepkimesi sonucu alkol bileşiği 2 oluşur. Alkinlerin Lindlar katalizi ile kontrollü indirgenmesi mümkündür ancak bu şartlarda indirgenme *cis* olarak gerçekleşir. Hedef molekülde oksiran halkasına bağlı sübstitüentlerin *trans* olması, bu kademede indirgenme sonucu oluşacak alkende de grupların *trans* olması gerektirir. Böyle bir dönüşüm Na/NH_3 eşliğinde indirgeme ile mümkün olmaktadır. Bu şartlarda yapılan tepkimenin akabinde, alkol işlevsel grubunun PBr_3 ile tepkimesinden 3 nolu molekül elde edilir. Verilen reaktiflerden NaCN ile bir SN_2 tepkimesi sonucu nitril bileşiği 4 elde edilir. Bu bileşiğin asidik yada bazik şartlarda hidrolizi sonucu asit molekülü 5 oluşur. Asitin PBr_3 ile tepkimesi sonucu açıl bromür 6, bu molekülün etildialkilkuprat (Et_2CuLi) (Gilman reaktifi) ile tepkimesi sonucu ise, enon 7 molekülünün sentezi mümkündür. Enon 7 bileşiğinin kontrollü olarak perasit ile oksidasyonu sonucu hedef molekül 8 elde edilebilir.

2. Yöntem: Diğer bir yaklaşımda ise, NaCN 'ün sentezde kullanılacak olması benzoin kondenzasyonunu akla getirmektedir. Oysa benzoin kondenzasyonu aril aldehitlerde etkin olarak yürüyen bir tepkimedir. Alifatik aldehitlerde bu tepkimenin yürümesi sınırlıdır ve literatürde çok az örnekleri mevcuttur. Böyle bir yaklaşımla, propinin hidroborasyon tepkimesi propanal (9) elde edilir. Propanal (9) bileşiğinin NaCN ile tepkimesi sonucu 10 molekülü üzerinden 11 nolu molekül elde edilir. Bu aşama bir nevi umpolung (kutupların değiştirilmesi) tepkimesidir ve daha önceden ifade edildiği gibi tepkime alifatik aldehitlerden ziyade aromatik aldehitler ile çok daha etkin olarak yürür. Anyon 11'in daha önceki sentez aşamalarında elde edilen 3 ile tepkimesi sonucu 12 bileşiği üzerinden 7 nolu molekül oluşur bu molekülün kontrollü olarak perasit ile oksidasyonu sonucu hedef molekül 8 elde edilebilir.

3. Yöntem: Umpolung tepkimesi stratejisi kullanılarak da bu dönüşüm gerçekleştirilebilir. Bu sentez yöntemi, 1,3-ditiyolun kullanılması sebebiyle her ne kadar sorudaki en fazla iki karbonlu organik reaktif kullanılması şartına uymasa da, öğretici olması açısından alternatif bir yöntem olarak örneklendirilmiştir. Propanal (**9**) bileşiğinin tiyoketalizasyonu sonucu **13** molekülü elde edilir. Bu tür bir molekülde, kuvvetli bir baz ile tiyoketal karbonundaki hidrojeni koparmak mümkündür. Böyle bir tepkime sonucu elde edilen anyon **14**'ün daha önceki sentez aşamalarında elde edilen **3** ile tepkimesi sonucu **15** bileşiğinin sentezi mümkündür. Tiyoketal hidrolizi, asidik ortamda gerçekleştirilen normal bir ketal hidrolizinden farklıdır çünkü H^+/H_2O karbon-kükürt bağı kırılmaz. Bu yüzden bu tür tepkimelerde civa bileşikleri kullanılır. Tiyoketalin HgO/H_2O ile hidrolizi sonucu **7** nolu molekül oluşur. Bu molekülün kontrollü olarak perasit ile oksidasyonu sonucu hedef molekül **8** elde edilebilir

4. Yöntem: Diğer bir yöntemde ise ilk yöntem ile sentezi yapılan **3** nolu molekül eter içerisinde Mg metali ile etkinleştirilerek, grignard reaktifi **16**'ya dönüştürülür. Grignard reaktifinin daha önceki yöntemler ile elde edilen propanal (**3**) ile etkinleştirilmesi ve daha sonra oluşan tuzun hidrolizi sonucu enon **7** oluşur. Bu molekülün kontrollü olarak perasit ile oksidasyonu sonucu hedef molekül **8** elde edilebilir



Saved as ChemD

