

## 1993 Yılı 1. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

### Fizikokimya 1

Küp şeklinde bir kabın içinde 40°C ve 1.0 atm’de 1.0 mol CO gazı vardır. Gaz moleküllerinin bu kabın içinde komşu moleküller arasında eşit mesafe kalacak şekilde dağıldığını kabul edersek, kabın hacminin eşit hacimli ve her birinin merkezinde bir CO molekülü bulunan küçük hayali küplere bölündüğünü düşünebiliriz.

- Karbonmonoksitin ideal bir gaz gibi davrandığı varsayılırsa, homojen olarak dağılmış gaz molekülleri arasındaki en yakın mesafe ne kadardır?
- Karbonmonoksitin  $C_v$  ve  $C_p$  değerlerini bulunuz.
- Gazın sıcaklığı 1 atm sabit basınçta 513 K’e yükseltildiğinde gazın iç enerji ve entalpi değişimini hesaplayınız.
- Küpün üst yüzeyini hareketli, sürtünmesiz ve ağırlıksız bir piston ile değiştirdiğimizde, kabın içinde bulunan gaz, sabit  $P_2$  dış basıncına karşı izotermal olarak genişlemektedir. Bu genişleme sonucu, gazın h yüksekliğine kaldırabileceği maksimum M kütlesi için bir ifade bulunuz.
- Sistemin tek basamaklı sıkışma ile başlangıç konumuna getirilebilmesi için piston üzerine konulabilecek minimum kütle ne olmalıdır (ifadesi bulunacak)?
- $h=10.0$  cm,  $P_1=1.0$  atm,  $P_2=0.5$  atm ve  $T=313$  K olması durumunda, d ve e şıklarındaki kütlelerin sayısal değerlerini; ayrıca genişleme ve sıkışma basamaklarında yapılan iş ve çevreyle değişilen ısı miktarlarını ve iç enerji değişimini hesaplayınız.

### ÇÖZÜM

a. Kapta bulunan CO molekül miktarı =  $1 \text{ mol} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6.02 \times 10^{23}$

$$V_{\text{toplam}} = \frac{1.0 \text{ mol} \times 0.082 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \times 313 \text{ K}}{1.0 \text{ atm}} = 25.666 \text{ L} = 25.666 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{küçük küp}) = 25.666 \text{ dm}^3 / 6.02 \times 10^{23} = 4.26 \times 10^{-23} \text{ dm}^3$$

$$\text{moleküller arası en yakın mesafe} = \text{ayrıt uzunluğu} = \sqrt[3]{4.26 \times 10^{-23} \text{ dm}^3} = 3.49 \times 10^{-8} \text{ dm} = 3.49 \times 10^{-9} \text{ m}$$

b. Karbonmonoksit 2 atomlu bir gazdır.

$$C_v = 5/2 R = 2.5 \times 8.314 \text{ J/K.mol} = 20.785 \text{ J/K.mol}$$

$$C_p = 7/2 R = 3.5 \times 8.314 \text{ J/K.mol} = 29.099 \text{ J/K.mol}$$

$$c. \Delta U = nC_v\Delta T = 1 \text{ mol} \times 20.785 \text{ J/K.mol} \times (513 - 313)\text{K} = 4157 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_p\Delta T = 1 \text{ mol} \times 29.099 \text{ J/K.mol} \times (513 - 313)\text{K} = 5819.8 \text{ J}$$

$$d. \text{Kapağın alanı} = \left(\sqrt[3]{25.666 \text{ dm}^3}\right)^2 = 8.701 \text{ dm}^2 = 0.08701 \text{ m}^2 = A$$

Ağırlığın kaba yapacağı basınç + dış basınç, gaz basıncına eşit olmalıdır. g, yerçekimi ivmesi.

$$P_2 + \frac{Mg}{0.08701} = P_2' (\text{Pa}) = \text{gaz basıncı}$$

$$V_2 = V_1 + 0.08701h = 0.025666 + 0.08701h \text{ (m}^3\text{)}$$

İdeal gaz denkleminde gaz basıncı bulunur.  $P$ , *Pascal*;  $V$ ,  $\text{m}^3$ ;  $R$ ,  $8.314$ ;  $T$ , *Kelvin*

$$P_2' = \frac{n R T}{V_1 + 0.08701h}$$

$$\frac{n R T}{V_1 + Ah} = \frac{Mg}{A} + P_2$$

$$M = \left( \frac{n R T}{V_1 + Ah} - P_2 \right) \times \frac{A}{g}$$

e. Sistem başlangıç durumuna geldiğinde içerideki gazın basıncı 1 atm ve hacmi  $25.666 \text{ dm}^3$  olacaktır.

$$P_2 + \frac{(m')g}{A} = P_1 (\text{Pa}) = 101325 \text{ Pa}$$

$$m' = (P_1 - P_2) \frac{A}{g} = (P_1 - P_2) \times \frac{A}{g}$$

f.

$$\begin{aligned} M &= \left( \frac{n R T}{V_1 + Ah} - P_2 \right) \times \frac{A}{g} \\ &= \left( \frac{1 \times 8.314 \times 313}{(0.025666 + 0.08701 \times 0.1)} - \frac{101325}{2} \right) \times \frac{0.08701}{9.8} \\ &= 222 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$m' = \left( (1 - 0.5) \times 101325 \times \frac{0.08701}{9.8} \right) = 450 \text{ kg}$$

$$\text{Genleşme işlemi, } w = -(P_{\text{dış}} + \text{ağırlığın basıncı}) \Delta V = -P_2' (Ah) = -\frac{n R T}{V_1 + 0.08701h} \times 0.08701h = -658.7 \text{ J}$$

$$\Delta T = 0,$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T = 0$$

$$Q = \Delta U - w = 658.7 \text{ J}$$

Geri sıkıştırma işlemi,  $w = - P_1 \Delta V = - P_1 (-Ah) = - 101325 \times -0.08701h = 881.6 \text{ J}$

$$\Delta T = 0, \quad \Delta U = n C_v \Delta T = 0$$

$$Q = \Delta U - w = - 881.6 \text{ J}$$

## Fizikokimya 2

Hidrojen, oksijen ve su buharından oluşan bir gaz karışımı, içinde kurutucu bulunan bir cam balona konulduğu zaman başlangıç basıncı 760.00 torr'dur. Bir süre sonra basınç 750.00 torr'a düşmekte ve bu değerinde sabit kalmaktadır. Daha sonra; balondaki bu gaz karışımından 100.0 cm<sup>3</sup>, içinde CuO bulunan bir tüpten geçirilmektedir. Karışımda bulunan hidrojen, CuO'ı Cu'a indirgemekte; oksijen ise Cu'ı tekrar CuO'a yükseltmektedir. Karışımın geçmesinden sonra 25°C ve 750.0 torr'da sadece 85 cm<sup>3</sup> oksijen elde edildiğine göre, gaz karışımının başlangıç bileşimini bulunuz.

## ÇÖZÜM

Sabit sıcaklıkta bir gazın mol miktarı basınç ve hacim çarpımı ile orantılıdır.  $n \propto PV$

$$\text{Başlangıçta, } P_{\text{H}_2}^0 + P_{\text{O}_2}^0 + P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 760 \text{ Torr}$$

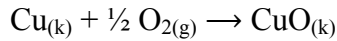
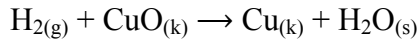
$$\text{Kurutucu sonrası, } P_{\text{toplam}} = 750 \text{ Torr} = P_{\text{H}_2}^0 + P_{\text{O}_2}^0; \quad P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 10 \text{ Torr}$$

H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>, 750 Torr ve 100 cm<sup>3</sup> hacimde CuO ile reaksiyona sokuluyor.

$$\text{Tepkime öncesi, } n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{O}_2}^0 \propto 100 \times 750 \text{ Torr cm}^3$$

$$\text{Tepkime sonrası, } n_{\text{O}_2} \propto 85 \times 750 \text{ Torr cm}^3$$

Gerçekleşen tepkimeler,



Hidrojen gazının tamamı harcanırken, oksijenin bir kısmı harcanıyor.

$$\text{Harcanan O}_2 \text{ miktarı} = \frac{1}{2} n_{\text{H}_2}^0$$

$$(100 - 85) 750 \text{ Torr cm}^3 \propto (1 + \frac{1}{2}) n_{\text{H}_2}^0$$

$$n_{\text{H}_2}^0 \propto 10 \times 750 \text{ Torr cm}^3$$

$$n_{\text{O}_2}^0 \propto (100 - 10) \times 750 \text{ Torr cm}^3$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^0 / (n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{O}_2}^0) = 10 \text{ Torr} / 750 \text{ Torr} = 1/75$$

Gaz karışımının başlangıç bileşeni

$$\text{H}_2\text{O}: 10/760 \times \%100 = \%1.32$$

$$\text{H}_2: (750 \times 0.1)/760 \times \%100 = \%9.87$$

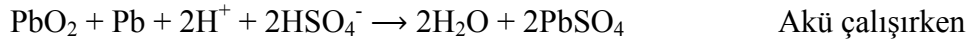
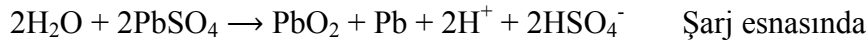
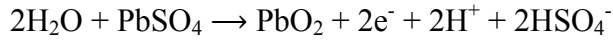
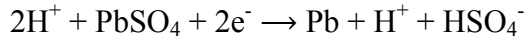
$$\text{O}_2: (750 \times 0.9)/760 \times \%100 = \%88.82$$

## Analitik Kimya I

Sülfürik asit çözeltisi içeren bir akünün doldurulması (şarj edilmesi) sırasında kurşun(II) sülfat ( $\text{PbSO}_4(\text{k})$ ) kısmen kurşuna ( $\text{Pb}$ ) indirgenirken, kısmen de kurşun (IV) oksite ( $\text{PbO}_2(\text{k})$ ) yükseltgeniyor. 1.0 M lık 1.0 L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içeren bir akünün doldurulması sırasında ortalama 10.09 amper bir akım 2 saat süre ile geçirildiği zaman ne kadar kurşun(II) sülfat bozunduğunu ve bu noktadaki spontane tepkimenin (akünün çalışması sırasındaki tepkime hücre gerilimini hesaplayınız.

	$\Delta G^\circ_f(\text{oluşum}), 298 \text{ K}$
$\text{PbSO}_4(\text{k})$	-813.2 kJ/mol
$\text{PbO}_2(\text{k})$	-217.4 kJ/mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-237.2 kJ/mol
$\text{Pb}(\text{k})$	0
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-744.5 kJ/mol

## ÇÖZÜM



Akü çalışma tepkimesi standard Gibbs enerji değişimi =

$$2(-813.2) + 2(-237.2) - 2(-744.5) - (-217.4) = -394.4 \text{ kJ/mol}$$

2 saat 10.09 A akım geçirilmesi sonrası

$$n(\text{e}^-) = n(\text{PbSO}_4) = (10.09 \times 2 \times 60 \times 60) / 96485 = 0.753 \text{ mol}$$

$$\Delta G' = \Delta G^0 + RT \ln Q = -394400 + 8.314 \times 298.15 \times \ln \frac{1}{(1-0.753)^2 \times (1-0.753)^2} = -380535 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G' = -nFE' = -2 \times 96485 \times E' = -380535 \text{ J/mol}$$

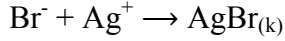
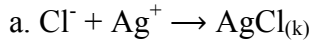
$$E' = -1.97 \text{ V}$$

## Analitik Kimya 2

KCl, KF ve KBr'den oluşan bir karışımın 3.85 gramı içindeki klorür ve bromür iyonlarını AgCl ve AgBr olarak çöktürmek için; 0.250 M AgNO<sub>3</sub> çözeltisinden 117.5 mL kullanmak gerekiyor ve bu deney sonunda 4.77 gram çökelek elde ediliyor.

- Yukarıdaki bilgileri kullanarak, bu karışımın içindeki maddelerin ağırlıkça yüzdeleri hesaplayınız.
- KF kristalinin yapısı NaCl yapısı ile aynıdır. Potasyum florürün yoğunluğu 2.48 g/cm<sup>3</sup> ve K kationunun yarıçapı da 138 pm olduğuna göre, F<sup>-</sup> iyonunun yarıçapını hesaplayınız.

### ÇÖZÜM



$$n(\text{Br}^-) + n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+) = n(\text{AgNO}_3) = 0.25 \text{ M} \times 117.5 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.0294 \text{ mol} \quad 1. \text{ denklem}$$

$$\text{MA}(\text{AgBr}) n(\text{Br}^-) + \text{MA}(\text{AgCl}) n(\text{Cl}^-) = 4.77 \text{ g}$$

$$187.8 n(\text{Br}^-) + 143.4 n(\text{Cl}^-) = 4.77 \quad 2. \text{ denklem}$$

İki bilinmeyenli iki denklem (1. ve 2.) çözülerek,  $n(\text{Br}^-)$  ve  $n(\text{Cl}^-)$  değerleri bulunur.

$$n(\text{Br}^-) = 0.0125 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 0.0169 \text{ mol}$$

$$m(\text{KBr}) = 0.0125 \text{ mol} \times 119.0 \text{ g/mol} = 1.49 \text{ g}; \quad \text{yüzdesi} = (1.49/3.85) \times \%100 = \%38.7$$

$$m(\text{KCl}) = 0.0169 \text{ mol} \times 75.6 \text{ g/mol} = 1.26 \text{ g}; \quad \text{yüzdesi} = (1.26/3.85) \times \%100 = \%32.7$$

$$m(\text{KF}) = 3.85 - 1.26 - 1.49 = 1.10 \text{ g}; \quad \text{yüzdesi} = (1.10/3.85) \times \%100 = \%28.6$$

b. NaCl yapısında, anyon ile kation hücrenin ayrıtında birleşirler. Bu nedenle  $a=2(r(\text{K}^+) + r(\text{F}^-))$  eşitliğini kullanacağız. Bir birim hücrede 4 anyon ve 4 kation vardır. Bu nedenle birim hücre kütlesi  $4 \times \text{MA}/N_A$ 'ya eşittir.

$$V_{\text{hücre}} = a^3$$

$$d = \frac{4 \times \text{MA}/N_A}{a^3 \text{ cm}^3} = \frac{4 \times (39.1 + 19.0) / 6.02 \times 10^{23}}{a^3 \text{ cm}^3} = 2.48 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$a^3 = 1.56 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$a = 5.38 \times 10^{-8} \text{ cm} = 538 \text{ pm} = 2 \times (r(\text{K}^+) + r(\text{F}^-)) = 2 \times (138 + r(\text{F}^-))$$

$$r(\text{F}^-) = 131 \text{ pm}$$

## Anorganik Kimya I

Alüminyumfosfür(ALP) sulandırılmamış sülfürik asit içinde çözöldüğünde açığa çıkan X gazının normal şartlar altında ( $P=1.0$  atm,  $T=0^{\circ}\text{C}$ ) yoğunluğu  $1.531$  g/L dir. Çözelti buharlaştırılarak, içinde %15.8 Al; %28.1 S ve %56.1 O bulunan bir tuz elde edilmektedir. X gazının  $0.158$  gramı yeteri kadar HI ile tepkimeye sokulduğunda  $0.752$  gram beyaz bir kristal katı elde edilmiştir. Bu katının bileşimi; %19.1 P, %2.5 H ve %78.4 I olarak tayin edilmiştir.

- X gazının ne olduğunu bulunuz.
- Söz konusu kimyasal tepkimeler için denkleştirilmiş denklemleri yazınız.

### ÇÖZÜM

a. Normal şartlar altında 1 mol gazın hacmi  $22.4$  L'dir.

Açığa çıkan gazın moleköl ağırlığı =  $22.4$  L/mol x  $1.531$  g/L =  $34.29$  g/mol

Tepkimeye giren maddeler de düşünöldüğünde bu gazın  $\text{PH}_3$ , fosfin gazı olduğu anlaşılır.

b. Sülfürik asitle gerçekleşen tepkime sonucu oluşan diğör madde, elementel yüzdesi verilmiş olan tuzdur.

$$n(\text{Al}) : n(\text{S}) : n(\text{O}) = (15.8 / 27.0) : (28.1 / 32.1) : (56.1 / 16.0) = 0.585 : 0.875 : 3.506 = 1 : 1.50 : 6.0$$

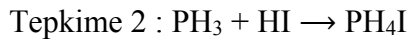
Basit formöl :  $\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12} : \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$



2. tepkime sonucu oluşacak katının formölü aşağıdaki şekilde bulunabilir.

$$n(\text{P}) : n(\text{H}) : n(\text{I}) = (19.1 / 31.0) : (2.5 / 1.0) : (78.4 / 126.9) = 0.616 : 2.5 : 0.618 = 1 : 4 : 1$$

Formöl :  $\text{PH}_4\text{I}$



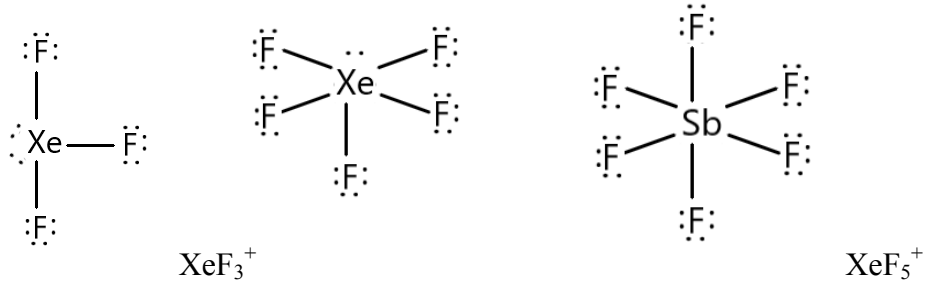
## Anorganik Kimya 2

$\text{XeF}_4$  ve  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{SbF}_5$  ile kimyasal tepkimeye girdiklerinde sırasıyla,  $(\text{XeF}_3^+\text{SbF}_6^-)$  ve  $(\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-)$  formüllerindeki iyonik kristalleri meydana getirirler.

- Bu iyonik katılardaki her iyon için Lewis elektron yapılarını çiziniz
- VSEPR kuramını kullanarak geometrik yapılarını bulunuz.
- Geometrik yapıda, bağlar arasındaki açılarla ilgili tahminlerinizi belirtiniz.

## ÇÖZÜM

a.



$\text{SbF}_6^-$

b.  $\text{XeF}_3^+$  :  $\text{AX}_3\text{E}_2$  – T şekli

$\text{XeF}_5^+$  :  $\text{AX}_5\text{E}$  – Kare piramit

$\text{SbF}_6^-$  :  $\text{AX}_6$  – Düzgün sekizyüzlü (oktahedral)

c.  $\text{XeF}_3^+$  :  $<90^\circ$  Elektron çiftlerinin itme etkisinden dolayı, T şeklinde F atomları birbirine yaklaşacaktır.

$\text{XeF}_5^+$  :  $<90^\circ$  Elektron çiftinin itme etkisinden dolayı, dört köşedeki F atomları aksiyeldeki diğer F atomuna yaklaşacaktır.

$\text{SbF}_6^-$  :  $90^\circ$  Molekül oktahedral yapıdadır ve apolardır. Tam  $90^\circ$  olmalıdır.

## Fizikokimya 3

26 Nisan 1986 tarihinde olan Chernobil nükleer reaktör kazasını takiben çevreyi kirleten iki önemli izotop  $^{134}\text{Cs}$  ( $t_{1/2} = 2.1$  yıl) ve  $^{137}\text{Cs}$  ( $t_{1/2} = 30$  yıl)'dır. Bu kaza sonucunda 50 PBq sezyum-134 ve 100 PBq sezyum-137 aktivitesi çevreye yayılmıştır.

a. Her iki izotopun 26 Nisan 1994 tarihindeki aktivitelerini ve toplam sezyum aktivitesini hesaplayınız.

b. İlk şıktaki aktiviteleri Curie birimine çeviriniz.

c.  $^{137}\text{Cs}$  aktivitesinin 1986'daki düzeyin yüzde 10'una inmesi için kaç yıl geçmesi gerekmektedir?

1 Bq = saniyede bölünme

$$1 \text{ PBq} = 10^{15} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ Curie} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

### ÇÖZÜM

$$a) t = 1994 - 1986 = 8 \text{ sene}$$

Sezyum-134 :

$$k = \ln 2 / 2.1 = 0.33 \text{ yıl}^{-1}$$

$$\ln(50 \text{ PBq} / \text{aktivite}') = 0.33 \times 8$$

$$\text{aktivite}' = 3.566 \text{ PBq}$$

Sezyum-137 :

$$k = \ln 2 / 30 = 0.0231 \text{ yıl}^{-1}$$

$$\ln(100 \text{ PBq} / \text{aktivite}') = 0.0231 \times 8$$

$$\text{aktivite}' = 83.12 \text{ PBq}$$

$$\text{Toplam aktivite} = 86.69 \text{ PBq}$$

$$b) 3.566 \text{ PBq} \times (10^{15} / 3.7 \times 10^{10}) \text{ Curie/PBq} = 9.64 \times 10^4 \text{ Curie}$$

$$83.12 \text{ PBq} \times (10^{15} / 3.7 \times 10^{10}) \text{ Curie/PBq} = 2.25 \times 10^6 \text{ Curie}$$

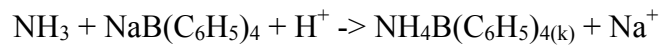
$$86.69 \text{ PBq} \times (10^{15} / 3.7 \times 10^{10}) \text{ Curie/PBq} = 2.34 \times 10^6 \text{ Curie}$$

$$c) \ln(100/10) = 0.0231 \text{ yıl}^{-1} \times t$$

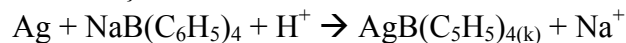
$$t = 99.68 \text{ yıl}$$

### Analitik Kimya 3

$\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ve tepkimeye girmeyen başka maddeler içeren bir örnekten 4.218 g alınıp 500 mL suda çözölmüştür. Bu çözeltiden alınan 50.0 mL'lik örnekte  $\text{Cl}^-$  tayini için 24.04 mL 0.0642 M  $\text{AgNO}_3$  kullanılmıştır. 25.0 mL'lik ikinci bir örnekte  $\text{NH}_4^+$  katyonu  $\text{NH}_3$ 'e çevrilip 100 mL 0.03050 M sodyumtetrafenilboron ( $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ) çözeltisinde tutulmuştur.



Katı madde süzölüp yıkanarak ayrılmıştır. Süzöntü (filtrate) ve yıkama suları birleştirilmiş ve 7.60 mL  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ile titre edilmiştir.





Buna göre aşağıdakileri hesaplayınız:

- $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile tepkimeye giren  $\text{AgNO}_3$ 'ün milimol olarak miktarı
- Örnekteki  $\text{NH}_4\text{Cl}$  yüzdesi
- $\text{NH}_4\text{Cl}$ 'nin ağırlığı
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ile tepkimeye giren  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  'ün milimol olarak miktarı

### ÇÖZÜM

a.  $n_{\text{Cl}} = n_{\text{AgNO}_3} = 24.04 \text{ ml} \times 0.0642 \text{ M} = 1.54 \text{ mmol}$

b.  $m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1.54 \text{ mmol} \times 10^{-3} \text{ mol/mmol} \times 53.5 \text{ g/mol} = 0.0824 \text{ g}$

$m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = m^{\circ}_{\text{NH}_4\text{Cl}} \times (50 \text{ ml}/500\text{ml})$

$m^{\circ}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0.0824 \text{ g} \times (500/50) = 0.824 \text{ g}$

$(0.824 \text{ g} / 4.218 \text{ g}) \times \%100 = \%19.54$

c.  $m^{\circ}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0.0824 \text{ g} \times (500/50) = 0.824 \text{ g}$

d. 25 ml çözelti içinde;

$n_{\text{NH}_4^+} = (100 \times 0.03050 - 7.60 \times 0.0642) = 2.56 \text{ mmol}$

$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1.54 \text{ mmol} \times (25 \text{ ml} / 50 \text{ ml}) = 0.77 \text{ mmol}$

$n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = (2.56 - 0.77) \text{ mmol} / 2 = 0.895 \text{ mmol}$

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ile  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  1 : 2 oranında tepkimeye girmişlerdir.

$n_{\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4} = 0.895 \text{ mmol} \times 2 = 1.79 \text{ mmol}$

### Analitik Kimya 4

a. 50.0 mL 0.080 M sülfüroz asidi ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $K_1=1.7 \times 10^{-2}$ ,  $K_2=6.43 \times 10^{-6}$ ) aşağıdaki çözeltilerle karıştırılmıştır. Çözeltilerin pH'larını hesaplayınız.

i. 40.0 mL 0.050 M NaOH

ii. 43.0 mL 0.200 M NaOH

b. 0.600 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ve 3.0 M HCl'den başlayarak, pH değeri 3.0 olan 500.0 mL tampon (buffer) çözeltiyi nasıl hazırlarsınız?

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad K_1=7.11 \times 10^{-3}, \quad K_2=6.34 \times 10^{-8}, \quad K_3=4.2 \times 10^{-13}$$

## ÇÖZÜM

a.  $n(\text{H}_2\text{SO}_3) = 50\text{ml} \times 0.08\text{M} = 4 \text{ mmol}$

i.  $40\text{ml} \times 0.05\text{M} = 2 \text{ mmol NaOH}$

	$\text{H}_2\text{SO}_3$	+	$\text{NaOH}$	$\rightarrow$	$\text{NaHSO}_3$
Başlangıç(mmol)	4		2		-
Değişim(mmol)	-2		-2		+2
Sonuç(mmol)	2		-		2
Sonuç(M)	2/90				2/90

	$\text{H}_2\text{SO}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{HSO}_3^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Başlangıç(M)	2/90				2/90		-
Değişim(M)	-h				+h		+h
Sonuç(M)	2/90 - h				2/90+h		h

$$\frac{h(0.0222+h)}{0.0222-h} = 1.7 \times 10^{-2} = K_{a1}$$

$$h^2 + (0.0222 + 1.7 \times 10^{-2})h - (0.0222 \times 1.7 \times 10^{-2}) = 0$$

$$h = 8 \times 10^{-3} = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2.10$$

ii.  $43\text{ml} \times 0.20\text{M} = 8.6 \text{ mmol NaOH}$

	$\text{H}_2\text{SO}_3$	+	$2\text{NaOH}$	$\rightarrow$	$\text{Na}_2\text{SO}_3$
Başlangıç(mmol)	4		8.6		-
Değişim(mmol)	-4		-8		+4
Sonuç(mmol)	-		0.6		4
Sonuç(M)	-		0.6/93		4/93

	$\text{SO}_3^{2-}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{HSO}_3^-$	+	$\text{OH}^-$
Başlangıç(M)	4/93				0.6/93		
Değişim(M)	-k				+k		+k
Sonuç(M)	4/93 - k				k		0.6/93+k

$$\frac{k(0.6/93+k)}{4/93 - k} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.43 \times 10^{-6}} = 1.555 \times 10^{-9} = K_{b1}$$

$$k^2 + (0.6/93 + 1.555 \times 10^{-9})k - (4/93 \times 1.555 \times 10^{-9}) = 0$$

$$k = 1.04 \times 10^{-8}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.04 \times 10^{-8} + 0.6/93$$

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] = 11.81$$

b. pH=3 çözeltideki ana türlerin oranı,  $\frac{\text{H}_2\text{PO}_4^-}{\text{H}_2\text{PO}_4} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{7.11 \times 10^{-3}}{10^{-3}} = 7.11$

V hacimde  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ve  $(500 - V)$  hacimde HCl çözeltileri karıştırılıyor

$$n_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}^0 = 0.6\text{M} \times V(\text{ml}) = \text{Tüm fosfat türleri miktarı}$$

$$\text{eklenmesi gereken } n_{\text{HCl}} = n_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}^0 + \frac{1}{(1+7.11)} n_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}^0$$

$$n_{\text{HCl}} = 1.1233 n_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}^0 = 3\text{M} \times (500 - V)\text{ml}$$

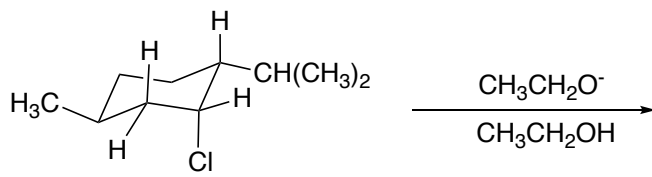
$$n_{\text{HCl}} = 1.1233 \times 0.6\text{M} \times V\text{ml} = 3\text{M} \times (500 - V)\text{ml}$$

$$V = 408 \text{ ml}$$

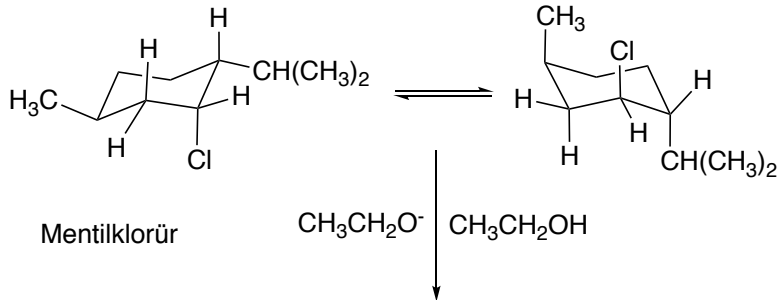
408 ml 0.6 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ve 92 ml 3.0M HCl çözeltileri karıştırıldığında pH=3 olan çözelti elde edilir.

## Organik Kimya I

Aşağıda yapıları verilen mentilklorür ve neomentilklorürün gösterilen tepkime koşullarında eliminasyon ürünlerini yazıp oluşum nedenlerini açıklayınız



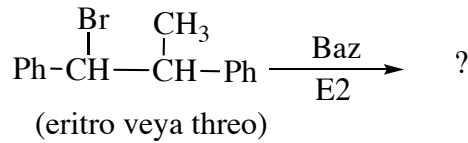
Neomentylklorür



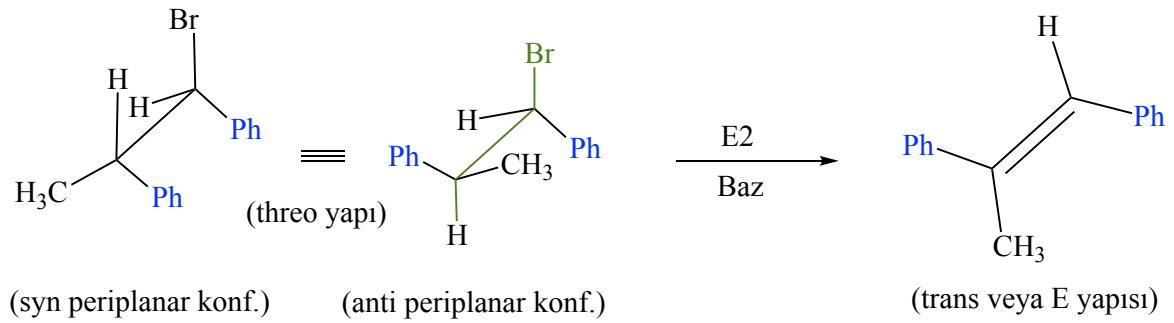
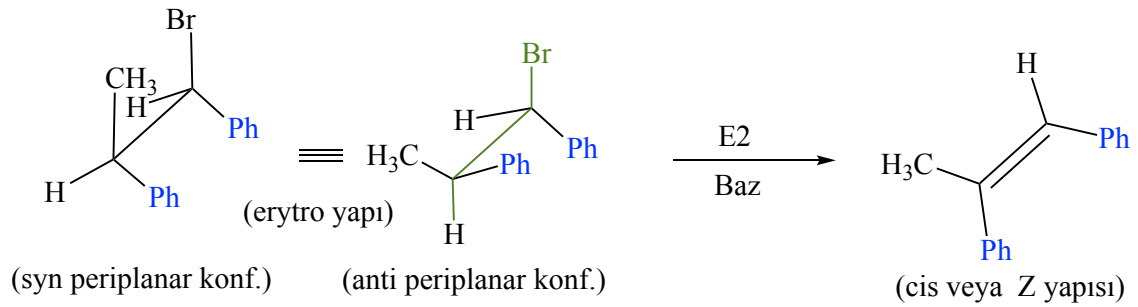
Mentylklorür

## ÇÖZÜM

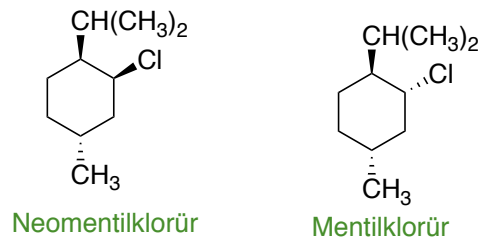
Sekonder alkil halojenürlerin kuvvetli bazlar eşliğindeki tepkimesi E2 (bimoleküler eliminasyon) mekanizması üzerinden yürür. E2 eliminasyonu aynı zamanda *trans* (anti) eliminasyon olarak bilinir ve tepkime stereospesifik (stereo özgü) olarak gerçekleşir. Yani tepkime sonunda oluşan ürünün yapısı çıkış molekülünün stereokimyasına bağlıdır. Bu tepkimeyi hem anti eliminasyonun (E2) stereo kimyasını hem de hem tepkimenin stereo spesifik olduğunu daha iyi anlamak için, önce asiklik (halkalı olmayan) bir sistem üzerinde E2 tepkimesini inceleyelim. Örneğin aşağıdaki molekülde iki tane stereojenik merkez olduğu için bu molekülün dört tane stereo izomeri vardır. Bunlardan iki tanesi eritro\* yapıda diğer ikisi de threo\* yapıdadır.



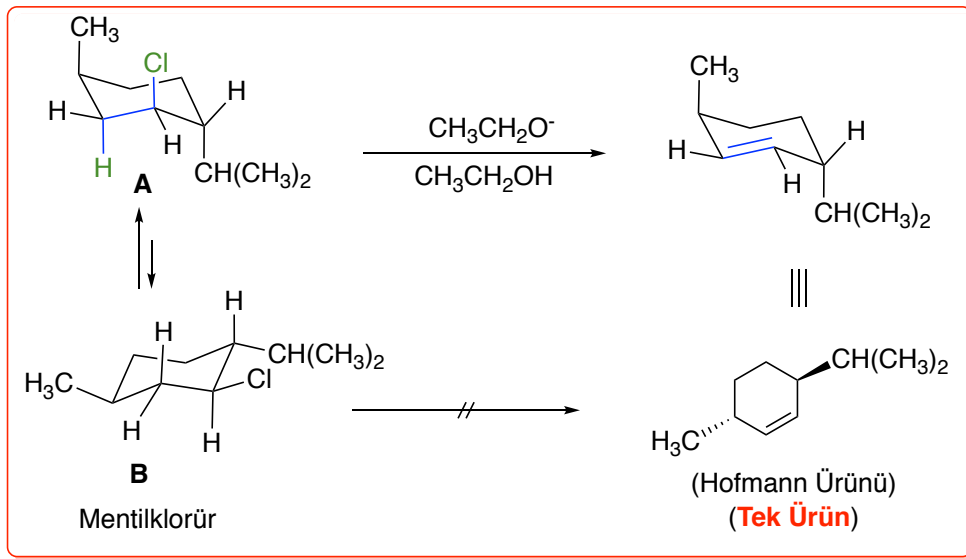
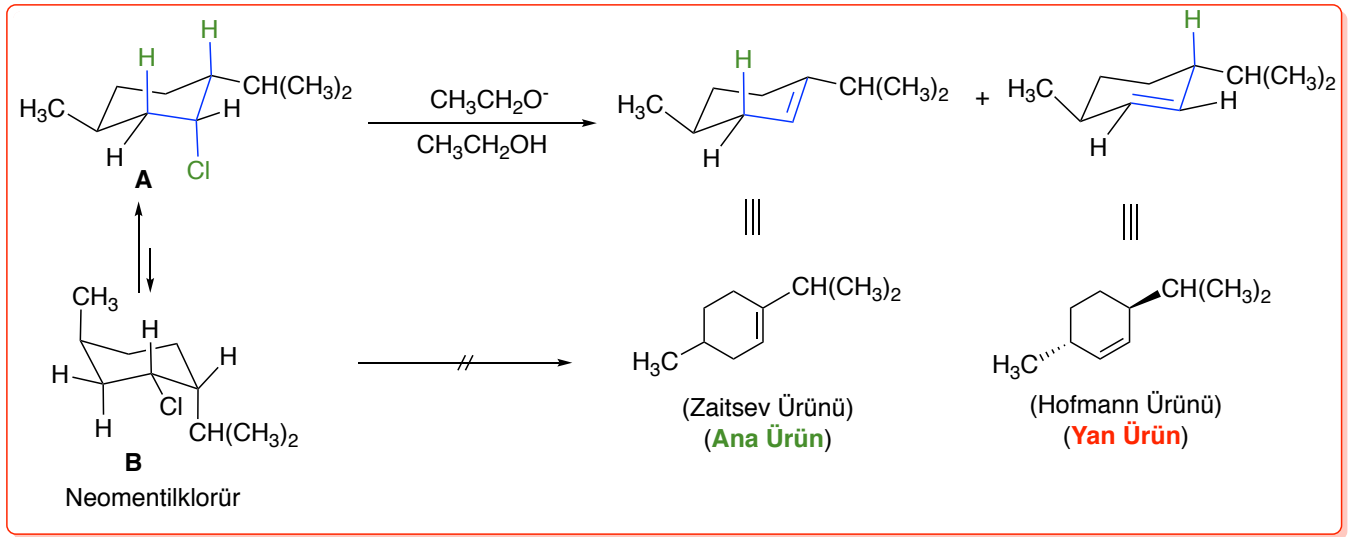
Önce eritro yapıyı inceleyecek olursak, baz eşliğindeki tepkimede, HBr iliminasyonu olacağı için, elimine olacak hidrojen ve brom atomlarının anti periplanar (*trans* yapı ve elimine olacak gruplar arasında 180°'lik bağ açısı) pozisyona gelmesi gerekir. Asiklik sistemlerde sp<sup>3</sup> hibritleşmesine sahip karbon atomları C-C bağı çevresinde serbest dönmeye sahip olduğu için, bu konformasyon kolaylıkla sağlanır. Eritro yapısında *syn*-periplanar konformasyonda elimine olacak hidrojen ve brom atomları anti konumda olmadığı için bu konformasyon ideal anti eliminasyon uygun değildir. Molekülde C-C- bağı çevresinde 60°'lik bir dönme ile hidrojen ve brom atomları anti konformasyona gelir ve bu konformasyon üzerinden eliminasyon sonucu sadece Z konfigürasyonuna sahip alken oluşur. Eğer threo yapısındaki molekül aynı şartlarda eliminasyona tabi tutulursa, oluşan ürünün konfigürasyonuna E'dir. Verilen örnekte ana ürün olarak oluşacak Zaitsev ürününün oluşum mekanizması üzerinde durulmuştur. Bu tepkimede yan ürün olarak Hofmann ürününün de oluşabileceği göz ardı edilmemelidir.



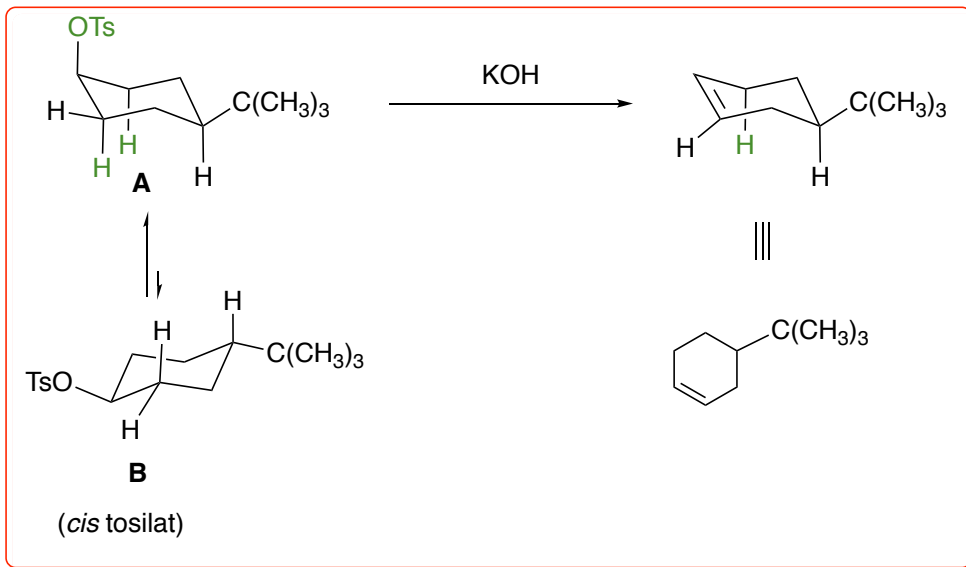
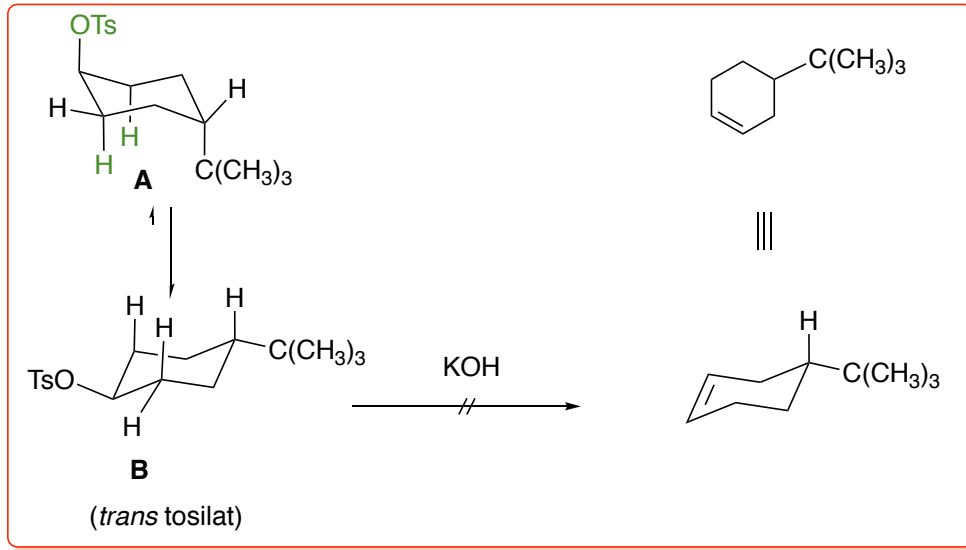
Soruya dönecek olursak



%77 Zaitsev %23 Hoffmann



Neomentil klorürün bu tepkimedeki hızı, mentil klorürün aynı şartlardaki tepkime hızının 200 katıdır. Aşağıda örnekleri verilen izomerik tosilat bileşiklerinin E2 şartlarındaki tepkimelerinde de büyük farklılıklar vardır. E2 eliminasyonun olması için gerekli konformasyonu sağlayamadığı için *trans* tosilat ile tepkime olmaz iken *cis* tosilat eliminasyon ile beklenen alkene verir.

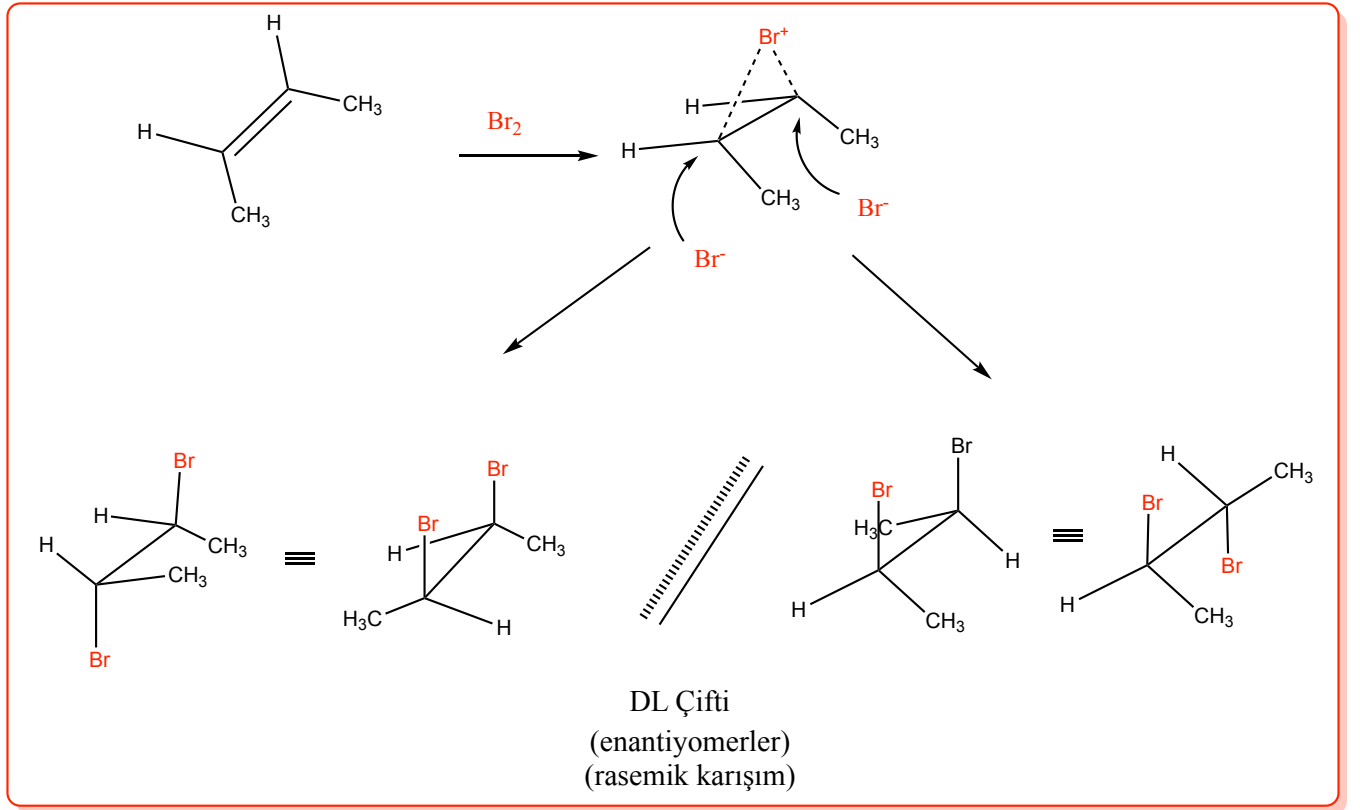


(\*Eritro ve threo yapılar için bkz 2018 1. Aşama A kitapçığı 6-8. Sorular)



## Organik Kimya 2

*cis*-2-Buten ve *trans*-2-buten'in brominasyon tepkimelerinde oluşan ürünlerindeki stereoizomerik ilişkileri gösteriniz.



12. Aşağıda  $^1\text{H}$  NMR, IR ve MS verileri gösterilen molekülün yapısını belirleyiniz C: %70.6 H: %5.9  
IR (KBr):  $1700\text{ cm}^{-1}$

NMR 3.5 ppm singlet, 2H; 7.25 ppm broad (geniş) singlet, 5H; 15 ppm singlet, 1H

MS:  $136\text{ M}^+$ , 118, 91.

## ÇÖZÜM

$^1\text{H}$ -NMR spektrumunda 7.25 ppm'deki geniş singlet (5 hidrojen), yapıda fenil ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -) grubunun olabileceğini işaret etmektedir. Spektrumda 3.5 ppm'de gözlenen singlet, izole (komşusundaki karbonlarda hidrojen atomu içermeyen) ve oksijen gibi elektronegatif bir atoma bağlı veya karbonil ve aril gibi kimyasal kayma değerini aşağı alana kaydırabilecek iki gruba bağlı bir metilen grubunu ( $-\text{CH}_2-$ ) grubunu göstermektedir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda 15 ppm singlet yapıda bir asit ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ) hidrojeni olduğunu ifade etmektedir. IR spektrumunda  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'deki band yapıda bir karbonil grubunun olduğunu net olarak ortaya koymaktadır. Kütle spektrumundan molekülün, molekül ağırlığının  $136\text{ gr/mol}$  olduğunu,  $118$ 'deki sinyal yapıdan bir su ( $-18\text{ gr}$ ) ayrılacağını ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ) ve dolayısıyla yapıda bir  $-\text{OH}$  grubunun olabileceğini,  $91$ 'deki sinyal ise molekülden bir  $\text{CO}_2$  grubunun ayrılmış olabileceğini göstermektedir. Bütün bu bilgiler molekülde bir karboksil grubunun ( $-\text{COOH}$ ) olabileceğine işaret etmektedir. Molekülün elementel analizinde C: %70.6 H: % 5.9 olarak verilmiştir geriye kalan atomun sadece oksijen atomundan oluştuğu düşünülürse molekülün empirik formülü

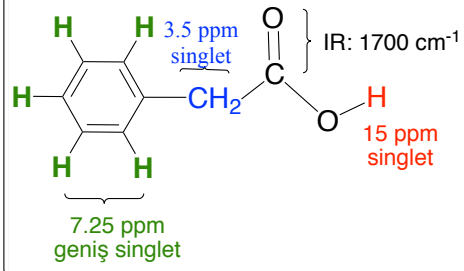
$$\text{C: \%70.6; } 70.6/12 = 5.90$$

$$\text{H: \%5.9; } 5.9/1 = 5.90$$

$$\text{O: \%23.5; } 23.5/16 = 1.47$$

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$  empirik formülü olarak bulunur.  $n \times (12 \times 4 + 1 \times 4 + 16 \times 1) = 136$  eşitliğinden  $n=2$  ve molekülün kapalı formülü  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  olarak bulunur. Yukarıdaki verilen bilgilerin ışığı altında ilgili molekülün 2-fenilasetik asit olduğu kesin olarak söylenebilir.

### NMR ve IR



### Kütle

