

1994 Yılı 2. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

ANALİTİK KİMYA I

0.0100 M Fe^{2+} ve 0.0010 M Sn^{2+} iyonlarını içeren bir çözelti H_2S ile doyuruluyor ve bu iki katyonun, sülfürleri halinde ayrılması düşünülüyor.

- Önce hangi katyonun sülfürü çöker?
- Bu ayrılma kantitatif olarak yapılabilir mi? (kantitatif ayırma için katyonun derişiminin 1×10^{-6} M derişime inmesi gerektiğini düşününüz.)
- Ayrılma kantitatif ise bu iki iyonun birbirinden ayrılması için pH hangi değerler arasında tutulmalıdır?

$$K_{\text{çç}}(\text{SnS}) = 1.0 \times 10^{-28}$$

$$K_{\text{çç}}(\text{FeS}) = 6.0 \times 10^{-18}$$

$$K_{a1} \times K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 6.8 \times 10^{-23}$$

$$[\text{H}_2\text{S}]_{(\text{doygun})} = 0.1 \text{ M}$$

ÇÖZÜM

- İlk önce hangi katyonun çökeceğini bulmak için, çökmeleri için gerekli olan sülfür iyonu miktarları bulunur. Çünkü ortamdaki sülfür iyonu derişimizamanla artmaktadır.

$$\text{SnS çömesi için gereken } [\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-28} / 0.00100 = 1.0 \times 10^{-25} \text{ M}$$

$$\text{FeS çömesi için gereken } [\text{S}^{2-}] = 6.0 \times 10^{-18} / 0.0010 = 6.0 \times 10^{-16} \text{ M}$$

Dolayısıyla SnS ilk çöker.

- Çökeltilerin oluşumu arasındaki S^{2-} konsantrasyonu çok farklıdır. Dolayısıyla, ayırım kantitatif olabilir, fakat S^{2-} düşük tutulmalıdır.

$$[\text{Sn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-28} / 1.0 \times 10^{-6} = 1.0 \times 10^{-22} \text{ M}$$

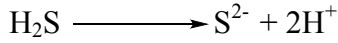
Fe^{2+} çökmesi için $6.0 \times 10^{-16} \text{ M}$ S^{2-} gerekir. Ama ortamdan Sn^{2+} ayrıldığında S^{2-} derişimi FeS çökmesi için gerekli olan derişimden daha azdır. Dolayısıyla kantitatif ayrılma yapılabilir.

c. Önce $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ hangi aralıkta $[\text{S}^{2-}]$ denk geliyor; onun hesaplanması gereklidir. Kalay katyonu tamamen çöktüğünde, demir katyonunun çökmeye başlamaması gereklidir.

$$\text{SnS için } [\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-28} / 1 \times 10^{-6} = 1.0 \times 10^{-22} \text{ M}$$

$$\text{FeS için } [\text{S}^{2-}] = 6.0 \times 10^{-18} / 0.01 = 6.0 \times 10^{-16} \text{ M}$$

H_2S için her iki ayrışma tepkimesi birleşince:



$$K_{a1} \times K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 6.8 \times 10^{-23} = [\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}]$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M ve } [\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-22} \text{ M alsak SnS için } [\text{H}^+] = 0.261 \text{ M}$$

$$\text{pH}(1) = 0.584$$

$$\text{FeS için ise } \text{H}_2\text{S yine } 0.1 \text{ M ve } [\text{S}^{2-}] = 6.0 \times 10^{-16} \text{ alırsak } [\text{H}^+] = 1.06 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH}(2) = 3.97$$

Ayrışma için gerekli pH aralığı aşağıdaki gibidir:

$$0.584 < \text{pH} < 3.97$$

ANALİTİK KİMYA II

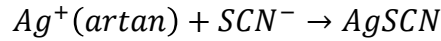
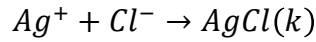
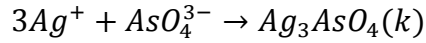
Na_3AsO_4 , NaCl ve safsızlık içeren, 0.3245 gram örnek, suda çözülüyor ve 50.0 mL 0.1312 M AgNO_3 ekleniyor. Oluşan Ag_3AsO_4 ve AgCl çökelekleri süzülüyor ve aşırı kalan Ag^+ iyonları 18.7 ml 0.0957 M KSCN ile titre ediliyor. Süzülerek ayrılan Ag_3AsO_4 ve AgCl çökeleği seyreltik HNO_3 ile muamele ediliyor. Böylece Ag_3AsO_4 çözülüyor ve AgCl çözünmeden kalıyor. AgCl süzülüp ayrılıyor. Süzüntü, 35.2 mL KSCN ile titre ediliyor. Buna göre örnekteki Na_3AsO_4 ve NaCl yüzdeleri nedir?

Formül Ağırlıklar: Na_3AsO_4 : 207.84 g.mol⁻¹

NaCl : 58.44g.mol⁻¹

ÇÖZÜM

Öncelikle prosedür sırasında gerçekleşen tepkimeleri yazalım.



Ag_3AsO_4 ve AgCl için gereken toplam Ag miktarı = 50 mL x 0.1312 M – 18.7 mL x 0.0957 M = 6.56 mmol – 1.79 mmol = 4.77 mmol

Nitrik asit ile çözünme ile ortamdaki Ag_3AsO_4 tamamen çözünürken, AgCl çözünmemektedir. Bu nedenle SCN^- titrasyon sonucunda ortamdaki yalnızca Ag_3AsO_4 'ın gelen Ag^+ iyonları bulunmaktadır. Katsayısı üç olduğu için ortamdaki Ag_3AsO_4 'ün üç katı kadar gümüş iyonu çözünecektir.

Ag_3AsO_4 içindeki Ag miktarı = 35.2 mL x 0.0957 M = 3.37 mmol, yani $n(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = 3.37/3 = 1.12$ mmol

Toplam harcanan Ag miktarından Ag_3AsO_4 bileşiği için harcanan gümüş iyonu miktarı çıkartılırsa, AgCl molekülü için harcanan gümüş iyonu miktarı bulunabilir.

AgCl içindeki Ag miktarı = 4.77 mmol – 3.37 mmol = 1.40 mmol, yani $n(\text{NaCl}) = 1.40$ mmol

Kütleleri bulmak için bileşiklerin mol sayısı ile molekül kütlelerini çarpmamız yeterli

olacaktır. Mmol değeri ile g/mol cinsinden çarpım yapılınca miligram cinsinden sonuç çıkacağı unutulmamalıdır.

$$m(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = 207.84 \text{ g/mol} \times 1.12 \text{ mmol} = 232.8 \text{ mg} = 0.2328 \text{ g}$$

$$m(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g/mol} \times 1.40 \text{ mmol} = 81.82 \text{ mg} = 0.08182 \text{ g}$$

Son olarak sodyum bileşiklerinin yüzdesini bulmak için, bileşiklerin kütlelerini toplam örnek kütlesine bölmek bize doğru sonucu verecektir.

$$\% \text{Na}_3\text{AsO}_4 = 0.2328 / 0.3245 \times 100 = 71.7 \%$$

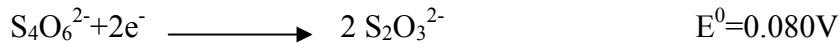
$$\% \text{NaCl} = 0.08182 / 0.3245 \times 100 = 25.2 \%$$

ANALİTİK KİMYA III

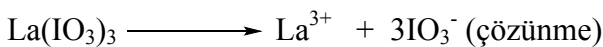
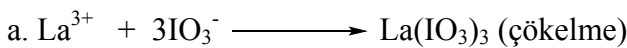
Bir miktar lantanyum (La) içeren 0.4418 g örnek suda çözülüyor ve La^{3+} iyonları $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ (lantanyum iyodat) halinde çöktürülüyor. Çökelek süzülüp yıkandıktan sonra asitte tam olarak çözülüyor. Çözeltiye aşırı miktarda KI eklenerek açığa çıkan I_2 32.1 mL 0.0241 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile titre ediliyor.

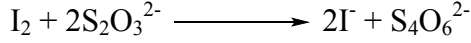
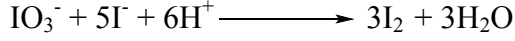
- d. İşlemdeki tepkime denklemlerini yazınız ve denkleştiriniz.
- e. Örnekteki lantanyum ağırlık yüzdesini bulunuz ($\text{La}: 138.9 \text{ g.mol}^{-1}$)
- f. I_2 'nin $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile titrasyonu potansiyometrik titrasyonla gerçekleştirilirse, dönüm noktasındaki potansiyel değeri kaç volt olur?

Standart elektrod potansiyelleri:



ÇÖZÜM





b. $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.0241 \text{ M} \times 32.1 \text{ mL} = 0.7736 \text{ mmol}$

Titrasyon sonucunda harcanan tiyosülfat miktarı molarite ile kullanılan hacmi çarparak bulunur. Tepkimelerin stokiyometrik katsayılarını kullanarak başlangıçtaki lantanyum miktarı bulunabilir. Tiyosülfatın iki katı kadar iyot bulunmaktadır. Bu miktarda iyotun oluşabilmesi için bunun üçte biri kadar iyodat iyonu olmalıdır. Ayrıca iyodat iyonunun üçte biri kadarda lantanyum iyonu ortamda bulunmaktadır.

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2n(\text{I}_2)$$

$$n(\text{I}_2) = 3n(\text{IO}_3^-)$$

$$n(\text{IO}_3^-) = 3n(\text{La}^{3+})$$

$$n(\text{La}^{3+}) = 0.7736 / (3 \times 3 \times 2) = 0.043 \text{ mmol}$$

Lantanyum katyonunun mol sayısını bulduktan sonra, mol kütlesi ile çarparak bu iyonunun örnekteki kütlesini bulabiliriz. Ardından toplam örnek kütlesine bölerek, örnek içerisindeki yüzdesi bulunur.

$$m(\text{La}^{3+}) = 0.043 \text{ mmol} \times 138.9 \text{ g/mol} = 5.97 \text{ mg} = 0.00597 \text{ g}$$

$$\%(\text{La}^{3+}) = 0.00597 / 0.4418 \text{ g} \times 100 = 1.35 \%$$

c. Dönüm noktasında $E_{\text{katot}} = E_{\text{anot}}$ olur. Yani $E_{\text{pil}} = 0$ 'dır

ANORGANİK KİMYA I

Lityum atomları (${}^7\text{Li}$), dalga boyu 8.481 nm olan X ışınları ile ışınlandığında, kinetik enerjileri 7.85 MJ/mol ve 13.59 MJ/mol olan elektronların oluştuğu gözlenmiştir.

Lityumun iki iyonlaşma enerjisini eV biriminde hesaplayınız ve böylece lityum

atomundaki orbital enerjilerini bulunuz.

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s} \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \quad 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \quad 1 \text{ MJ} = 10^6 \text{ J}$$

(Sınava X ışınları dalga boyu birimi için milimetre kullanılmıştır. Fakat bu dalga boyundaki bir ışın X ışını değildir ve lityum atomundan elektron koparabilecek enerjisi bulunmamaktadır. Bu nedenle dalga boyu birimi olarak nanometre olarak güncellenmiş ve çözüm buna göre yapılmıştır.)

ÇÖZÜM

$$\Delta E = hc/\lambda = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m/s} / (8.481 \times 10^{-9} \text{ m}) = 2.34 \times 10^{-17} \text{ J} = 146 \text{ eV}$$

$$7.85 \text{ MJ/mol} = 7.85 \times 10^6 \text{ J/mol} \times (1/6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (1 \text{ eV} / 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}) = 81.4 \text{ eV}$$

$$13.59 \text{ MJ/mol} = 13.59 \times 10^6 \text{ J/mol} \times (1/6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (1 \text{ eV} / 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}) = 140.9 \text{ eV}$$

146 eV'luk enerji kaynağı lityumun 1. ve 2. yörüngelerinden birer elektron koparmaya yetiyor. Li elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^1$ 'dir. 1s orbitalinden çıkan elektronun kinetik enerjisi 140.9 eV ve 2s orbitalinden çıkan elektronun enerjisi de 81.4 eV'dur. Dolayısıyla

$$E_{\text{toplam}} = E_V + E_{\text{kin}}$$

$$146 \text{ eV} = \text{İE}(1s) + 81.4 \text{ eV}$$

$$\text{İE}(1s) = 64.6 \text{ eV}$$

$$146 \text{ eV} = \text{İE}(2s) + 140.9 \text{ eV}$$

$$\text{İE}(2s) = 5.1 \text{ eV}$$

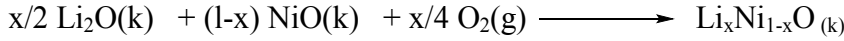
Orbital enerjileri kararlı oldukları için ve artı ile eksi yüklerin çarpımı sonucunda işaret aldıkları için:

$$E(1s) = -64.6 \text{ eV}$$

$$E(2s) = -5.1 \text{ eV}$$

ANORGANİK KİMYA II

Nikel(II)oksit'in, NiO, kristal yapısı kaya tuzu yapısının aynıdır. O²⁻ iyonları en sıkı istifleşmeyi oluşturmakta, oktahedral boşlukların tamamını da Ni²⁺ iyonları doldurmaktadır. Saf NiO'nun yoğunluğu 6.67 g/cm³ dür. Nikel(II) oksit aşağıdaki denkleme göre Li₂O ve oksijen gazı ile reaksiyona girdiğinde, iyi bir yan iletken olan Li_xNi_{1-x}O kristali oluşmaktadır.



Bu kristalin yapısı NiO ile aynı olup, bir kısım Ni²⁺ iyonu Li⁺ iyonları ile yer değiştirmiş ve buna karşılık yük nötrülüğünü sağlayacak şekilde bazı Ni²⁺ iyonları Ni³⁺ e yükseltgenmiştir.

Yukarıdaki yöntemle hazırlanan bir yarı iletkenin yoğunluğu 6.21 g/cm³ olduğuna göre, formüldeki x'in değerini hesaplayınız.

- Kristaldeki Ni³⁺ iyonlarının toplam Ni atomlarına göre yüzdesini hesaplayınız,
- Ni(II) ve Ni(III)'leri kullanarak bu yarı iletkenin basit formülünü tam sayılar kullanarak yazınız.

Atom Ağırlıkları: Ni:58.69 Li: 6.941 O:16.00

ÇÖZÜM

a. NiO yapısındaki nikel tüm oktahedral boşlukları doldurduğu için her hücre birimine 4 atom sağlıyor. Oksijenler yüzey merkezli kubik yapıdadır. Ni:O = 1:1 olduğu için sıkı istiflenmiş oksijenin 4 atom katkıda bulunduğu sonucu ortaya çıkıyor. Net olarak NiO bileşiği NaCl yapısı ile aynı yapı olan kübik sıkı istiflenme yapısındadır. Dolayısıyla, yoğunluk hesabında:

$$\rho(\text{NiO}) = 6.67 \text{ g/cm}^3 = (58.69 + 16) \times 4 / (6.02 \times 10^{23} \times a_0^3)$$

Latis parametresi $a_0 = 4.2 \times 10^{-8} \text{ cm} = 420 \text{ pm}$ olarak bulunmaktadır.

Li ile reaksiyondan sonra yapı değişmediği için, latis parametresi de sabit kalıyor. Bu yüzden yoğunluk hesabında:

$$\rho(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}) = 6.21 \text{ g/cm}^3 = (58.69 \times (1-x) + 6.941x + 16) \times 4 / (6.02 \times 10^{23} \times (4.2 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3)$$

Ayrılan Ni atomu kadar Li ekleniyor. Bu yüzden toplam katyon atom sayısı her birim hücresinde 4 olarak kalıyor. Oksijeni nötrlemek için bazı Ni iyonları Ni^{3+} oksitlenme derecesine yükseliyor:

$$206.996x = 20.614$$

$$x = 0.1$$

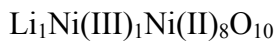
Li +1 yük sağladıkça aynı oranda atom Ni^{3+} atom sayısı olmalıdır ki ortalama +2 yük sağlayabilsinler. Bu yüzden $n(\text{Li}^+) = n(\text{Ni}^{3+}) = 0.1$.

$$\text{Toplam Ni atomu} = 1 - 0.1 = 0.9$$

$$\% \text{Ni}^{3+} = 0.1/0.9 \times 100 = 11.1 \%$$

$$\text{b. Li}_{0.1}\text{Ni(III)}_{0.1}\text{Ni(II)}_{0.8}\text{O}$$

Tam sayılı formunu bulmak için basit formülü on ile çarpmak gereklidir.



ANORGANİK KİMYA III

a) Aşağıdaki moleküllerin geometrilerini çizerek gösteriniz.



b) Siyanat (NCO^-) iyonunun Lewis diyagramını yaparak rezonans formlarını gösteriniz, en kararlı rezonans formunu bulunuz ve molekül geometrisini belirtiniz.

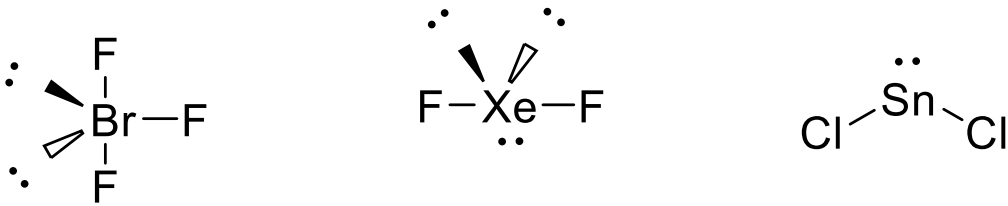
c) “Değerlik” ve “formal yük” kavramlarını tanımlayınız ve aralarındaki farkı NCO^- örneğini kullanarak açıklayınız

Atom numaraları:

C	N	O	F	Cl	Br	Sn	Xe
6	7	8	9	17	35	50	54

ÇÖZÜM

a.

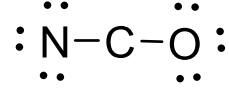


BrF_3 molekülü T-şeklindedir. XeF_2 molekülü doğrusal yapıdadır. SnCl_2 molekülü açısall yapıdadır.

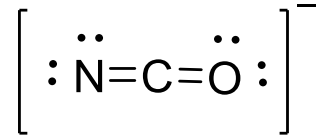
b. NCO^- yapısında toplam $5+4+6+1 = 16$ değerlik elektron bulunuyor.



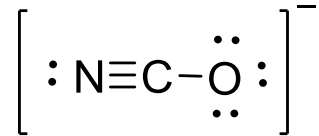
İki elektronegatif atom köşeler koyulup ve ilk bağlar kurulursa, 4 elektron harcanmış olur. Daha sonra geriye kalan $16-4 = 12$ elektron azot ve oksijen üzerinde paylaştırılır.



Formal yükü azaltmak için ve karbonun oktetini tamamlamak için her köşeden birer çift elektronlar ikinci ikili bağ yapar:



Veya



Formal yük oksijenin üzerinde olunca yapı daha kararlı oluyor. Çünkü oksijen azottan daha elektronegatifdir ve elektronları daha fazla çeker. Bu yüzden ikinci rezonans yapısı daha kararlıdır. Bu şeklin molekül geometrisi, merkez atom olan karbon atomu sp hibritleşmesi yaptığı için doğrusaldır.

c. Değerliklerin de toplamı formal yüklerin de toplamı molekül yükünü çıkarır. Yani formal yük değerliğin indirgenmiş halidir. Bu yüzden formal yük ne kadar sıfıra yakın olursa, rezonans yapısı da o kadar kararlı olur. Değerlik o atomun gerçek yüküdür ve proton – elektron sayısına eşittir. Formal yük ise yapının hangi şekilde daha kararlı olmasını gösteren, moleküldeki elektron akımının en iyi dengede olduğu hali belirtmek için hesaplanır. NCO^- yapısında tekli, ikili ve üçlü bağlarla birçok rezonans yapısı

çizilebilirken, oktet kuralı, sterik engeller, elektronegatiflik ve üzerindeki nisbi yük gibi sebeplere esasen tek bir yapının daha kararlı olması bu sayede gösterilebiliyor.

ANALİTİK KİMYA IV

Çinko levhanın seyreltik $ZnCl_2$ çözeltisine daldırılması ile oluşturulan iki yarı hücrenin birleştirilmesi ile bir derişim hücresi hazırlanmıştır. Birinci yarı hücredeki donma noktası $-4.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve ikinci yarı hücredeki donma noktası $-0.002\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür.

- a) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, söz konusu derişim hücresinin potansiyeli,



hücresinde elektrolizi başlatmak için gerekli olan minimum potansiyele eşittir.

$Pb^{2+}|Pb$ elektrodunun standart elektrod potansiyeli -0.126 V olduğuna göre

$PbSO_4|Pb$ elektrodu için

I. Standart elektrod potansiyelini,

II. ΔG° 'yi,

III. $PbSO_4$ 'ın çözünürlük çarpımını hesaplayınız.

- b) Elektrolit çözeltilerde öz direncin tersi olarak tanımlanan iletkenlik, deneysel olarak iletkenlik hücreleri kullanılarak saptanır. Bir iletkenlik hücresi, kesit alanı (α) ve aralarındaki uzaklık (l) olan iki platin elektrottan oluşmuştur. Hücre değişmediği sürece elektrodların kesit alanı ve aralarındaki uzaklık değişmeyeceği için α/l oranı sabit kalacaktır. Bu oran hücre sabiti olarak adlandırılır. Elektrolit çözeltinin öz iletkenliği $K=l/(\alpha R)$ şeklinde ifade edilir. Burada R hücre direncini gösterir.

Yukarıda belirtilen derişim hücresinin oluşturduğu akım 1 saat süre ile sabit kalabilmektedir. Bu akım, hücre sabiti 21.5 cm^{-1} olan bir hücrede, öz iletkenliği $2.15\text{ }\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak ölçülen seyreltik H_2SO_4 çözeltisinden geçirildiğinde, 1 saat sonunda $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve 740 mmHg da toplanan H_2 gazının hacmini hesaplayınız.

Veri

$$k_f(H_2O) = -1.86\text{ }^{\circ}\text{C/m}$$

$$1\text{ F} = 96500\text{ C}$$

Seyreltik ZnCl_2 çözeltisi için, molalite molariteye eşit kabul edilecektir.

ÇÖZÜM

$$a. \Delta T(1) = K_f \times m$$

$$\Delta T(2) = K_f \times m$$

$$4.000 = 1.86 \times m$$

$$0.002 = 1.86 \times m$$

$$m = 2.15 \text{ molal} = 2.15 \text{ mol/L}$$

$$m = 0.00107 \text{ molal} = 1.07 \times 10^{-3} \text{ M}$$

İki hücrede de ZnCl_2 olduğu için toplamda 3 mol iyon geldiğinden bu sayılar üçe bölünüyor ve Zn^{2+} derişimi bulunuyor:

$$\text{Zn}^{2+}(\text{sol}) = 1.07 \times 10^{-3} \text{ M} / 3 = 3.56 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Zn}^{2+}(\text{sağ}) = 2.15 \text{ M} / 3 = 0.716 \text{ M}$$

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{sağ}} - E_{\text{sol}}$$

$$E_{\text{sağ}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - 0.059/2 \times \log(1/0.716)$$

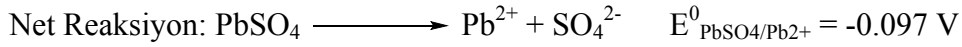
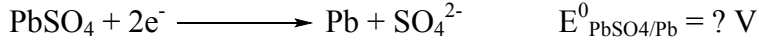
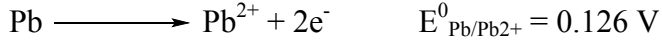
$$E_{\text{sol}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - 0.059/2 \times \log(1/3.56 \times 10^{-4})$$

E_{pil} hesaplanmasında çinkonun standart indirgenme potansiyeli hem $E_{\text{sağ}}$ 'da hem de E_{sol} 'da bulunduğu için ve bir-birlerin götürdüğü için, bilinmesine gerek yoktur.

$$E_{\text{pil}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - 0.059/2 \times \log(1/0.716) - [E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - 0.059/2 \times \log(1/3.56 \times 10^{-4})] =$$

$$0.059/2 \times \log(0.716/3.56 \times 10^{-4}) = 0.097 \text{ V}$$

0.097 V güçle PbSO₄ elektroliz edilebilir. Demek ki, galvanik olarak spontane olmayan bu reaksiyon için $E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}^{2+}} = -0.097 \text{ V}$



$$E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}^{2+}} = E^0_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} + E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}$$

$$-0.097 \text{ V} = 0.126 \text{ V} + E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}$$

$$E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = \mathbf{-0.223 \text{ V}}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = 2 \times 96500 \text{ C/mol} \times 0.223 \text{ J/C} = \mathbf{43039 \text{ J/mol}}$$

$$E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} - 0.0592/2 \times \log([\text{SO}_4^{2-}])$$

$$E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = E^0_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} - 0.0592/2 \times \log(1/[\text{Ag}^+])$$

$E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} - E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}}$ değeri çözünürlük dengesinde 0 olacaktır.

$$E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} - E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} - E^0_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} - 0.0592/2 \times \log(K_{\text{çç}})$$

$$0 = -0.097 - 0.0592/2 \times \log(K_{\text{çç}})$$

$$K_{\text{çç}} = 5.28 \times 10^{-4}$$

b.

$$K = l/(\alpha R) \quad l/\alpha = 21.5 \text{ sm}^{-1}$$

$$2.15 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{sm}^{-1} = 21.5 \text{ sm}^{-1} / R$$

$$R = 10 \text{ } \Omega$$

$$I = V/R = 0.097 \text{ V} / 10 \text{ } \Omega = 0.0097 \text{ A}$$

$$Q = I \times t = 0.0097 \text{ A} \times 60 \text{ dk/1 saat} \times 60 \text{ san/dk} = 34.9 \text{ C}$$

$$pV = nRT$$

1 mol H₂ toplanması için 96500 x 2 = 193000 C yük gerekiyor

34.9 C yük – 1.8 x 10⁻⁴ mol H₂ toplanmasına denk geliyor

$$740 / 760 \text{ atm} \times V = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 0.082 \text{ L.atm/mol.K} \times 300 \text{ K}$$

$$V = 4.55 \times 10^{-3} \text{ L}$$

FİZİKOKİMYA I

Bir tepkimenin oluşumu incelenirken sadece termodinamiğin kuramlarını değil tepkimenin kinetiğini de göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Örneğin, termodinamik olarak, hidrojen H_{2(g)} ve oksijenin O_{2(g)} tepkimesiyle oluşması beklenen su H₂O, normal şartlarda tepkime çok yavaş olduğu için gözlenmez.

Bu tepkimedeki iç enerji değişimi, hidrojenin bir kalorimetre içinde stokiometrik miktarda oksijenle yakılmasıyla elde edilebilir.

Aşağıdaki verileri kullanarak 1 mol H₂ gazının 125 °C de yanması sonucundaki iç enerji değişimini hesaplayınız.

	$\Delta H^0_{\text{oluşum}}(298 \text{ K}), \text{ kJ/mol}$	$C_p, \text{ J/K.mol}$
H ₂	-	28.82
O ₂	-	29.36
H ₂ O _(s)	-285	75.29
H ₂ O _(k)	?	36.18

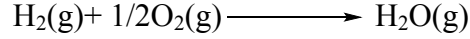
$$\Delta H_{\text{buharlaşma}} (\text{H}_2\text{O}, 100 \text{ °C}) = 40.67 \text{ kJ/mol}$$

ÇÖZÜM

C_p'nin 25-125 °C arası değişmediğini varsayarak

$$\Delta H(125^\circ\text{C}) = \Delta H^0(25^\circ\text{C}) + \Delta H_{\text{buharlaşma}} + \int_{25}^{125} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H^0(298\text{ K}) = -285\text{ kJ/mol}$$



Katı ve sıvı su için C_p değerleri verilmiştir. 25-125 $^\circ\text{C}$ arası C_p değerlerinin değişmediği varsayılır. Bu yüzden su için $C_p = 75.29\text{ J/mol.K}$ kullanılır.

$$\Delta C_p(25-125^\circ\text{C}) = 75.29 - 28.82 - 1/2 \times 29.36 = 31.79\text{ J/mol.K}$$

$$\Delta H(125^\circ\text{C}) = -285 \times 10^3\text{ J/mol} + 40.67 \times 10^3\text{ J/mol} + 31.79\text{ J/mol.K} \times 100\text{ K}/1000 = -241151\text{ J/mol} = \mathbf{-241.2\text{ kJ/mol}}$$

1 mol hidrojen için entalpi 241.2 kJ yapıyor

$$\Delta n^{\text{gaz}} = -0.5\text{ mol}$$

Entalpi değişimini kullanarak i enerji değişimini bulmak için aşağıdaki formül kullanılmalıdır. N değeri tepkimedeki değişen gaz moleküllerinin mol sayısını göstermektedir. T ise tepkimenin gerçekleştiği sıcaklığı göstermektedir.

$$\Delta U = \Delta H - \Delta PV = \Delta H - \Delta nRT = -241151\text{ J} + 0.5\text{ mol} \times 8.314\text{ J/mol.K} \times 398\text{ K} = -239464\text{ J} = \mathbf{-239.5\text{ kJ}}$$

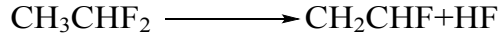
FİZİKOKİMYA II

Bir tepkimenin hız sabiti k'nın sıcaklığa bağımlılığı

$$\ln k = \ln A - \Delta E^0/RT$$

ifadesiyle verilir. Denklemden T, Kelvin biriminde sıcaklık, ΔE^0 aktivasyon enerjisi ve $R=8.314\text{ J/K.mol}$ gaz sabitidir. A ise sıcaklıktan bağımsız başka bir sabittir. Noble, Carmichael ve Baumgardner 1,1-difloroetanın (CH_3CHF_2) bozunumu için

hız sabitini değişik sıcaklıklarda ölçmüşlerdir.



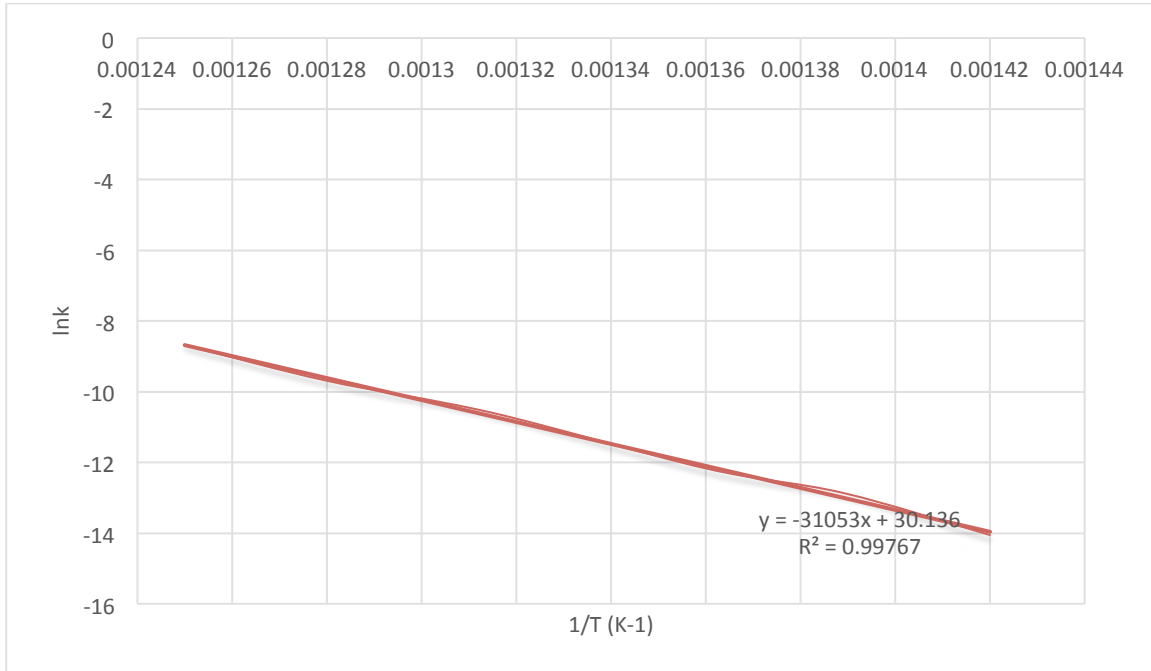
k(s ⁻¹)	7.9.10 ⁻⁷	26.10 ⁻⁷	52.10 ⁻⁷	250.10 ⁻⁷	620.10 ⁻⁷	1700.10 ⁻⁷
T(K)	702	720	733	760	780	795

Grafiksel yöntem kullanarak verilerin tamamına olabildiğince uyum aktivasyon enerjisini (ΔE^0) hesaplayınız.

ÇÖZÜM

ln k sayılarıyla 1/T sayılarını koyarak doğrusal bir grafik elde etmek mümkündür.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{\Delta E^0}{R} \times \frac{1}{T}$$
$$y = c + mx$$



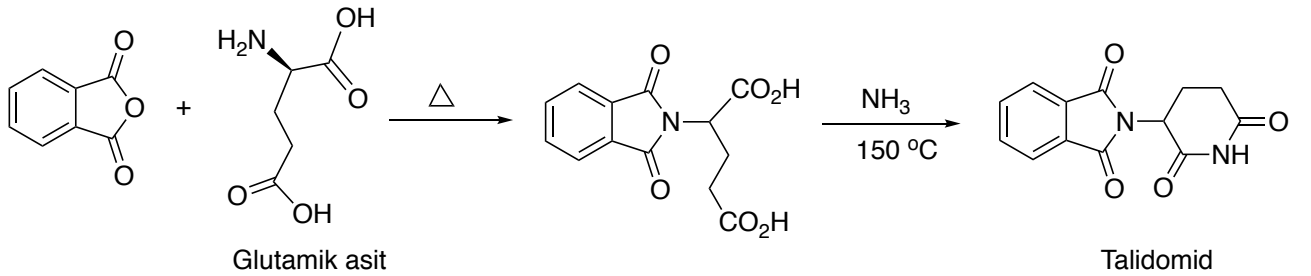
Formülden de görüldüğü gibi ln k ve 1/T grafiğinden $-\Delta E^0/R$ eğim olarak elde ediliyor.

$$m (\text{eğim}) = -\Delta E^\circ/R = -31053$$

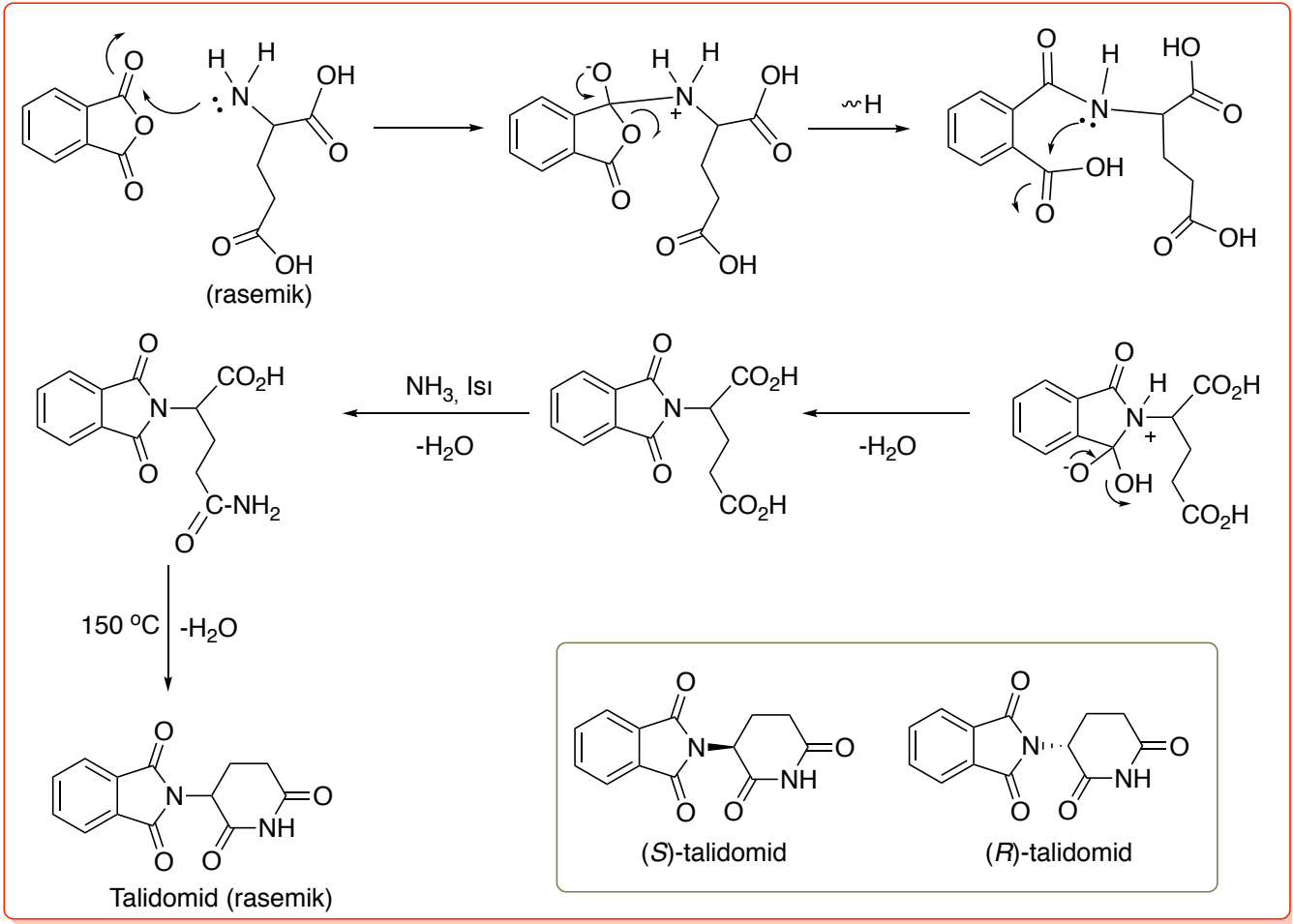
Yukarıda gösterilen reaksiyonun aktivasyon enerjisi $-\Delta E^\circ = 31053 \times 8.314 \text{ J/mol.K} = 258174 \text{ J/mol} = \mathbf{258.2 \text{ kJ/mol}}$

ORGANİK KİMYA I

Sakinleştirici ve uyku ilacı özelliği gösterdiği bilinen talidomid, 1960'lı yıllarda hamile kadınlar tarafından kullanıldığında özürlü çocukların doğumuna neden olmuştur. Daha sonra yapılan araştırmalar özürlü çocuk doğumuna talidomidin S izomeri sebep olduğunu göstermiştir. İlaçlar o yıllarda rasemik olarak kullanılmaktaydı. Bu ve benzeri olaylar sonucu araştırmalar, sentetik organik kimyacıları enantiyoseçici sentezler geliştirmeye yöneltmiştir. Talidomid'in uyku ilacı olarak R enantiomeri kullanılmaktadır. Aşağıda talidomidin genel sentezi verilmiştir.. Bu sentezin mekanizmasını gösteriniz ve talidomidin R enantiomerinin yapısını çiziniz.



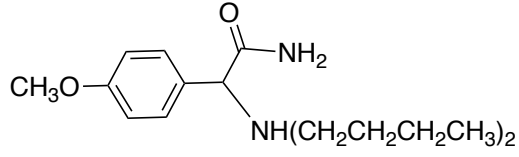
ÇÖZÜM



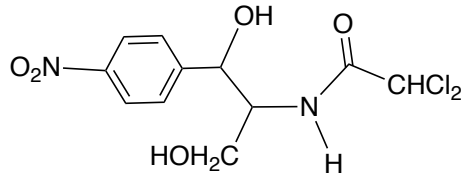
ORGANİK KİMYA II

Aşağıda yapıları verilen bileşikler önemli biyolojik aktivitelere sahiptirler. Bu yapılardaki bütün kiral merkezleri gösteriniz ve her bir bileşiğin kaç tane stereoizomeri olabileceğini belirtiniz.

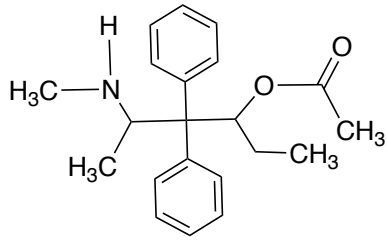
a) Ambusetamid (gevşetici)



b) Kloramfenikol (mikrop öldürücü)



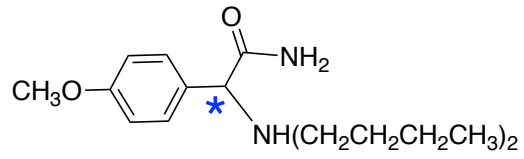
c) Norsimetadol (agrı giderici)



ÇÖZÜM

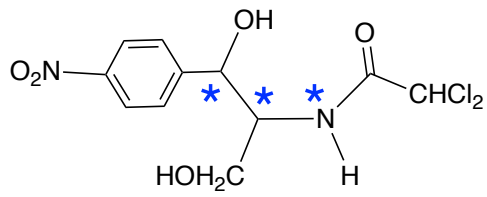
Kiral merkezler yıldız (*) ile işaretlenmiştir. n sayıda stereojenik merkeze sahip ve bir molekülde 2^n kadar stereoisomer mümkündür. Buna göre verilen moleküllerin stereoisomer sayısı sırasıyla 2, 8 ve 8'dir.

a) Ambusetamid (gevşetici)



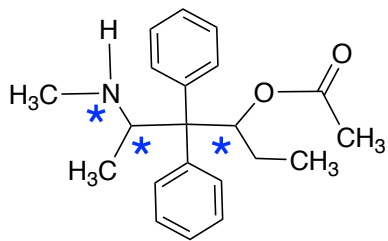
2 stereoizomer

b) Kloramfenikol (mikrop öldürücü)



8 stereoizomer

c) Norsimetadol (agrı giderici)

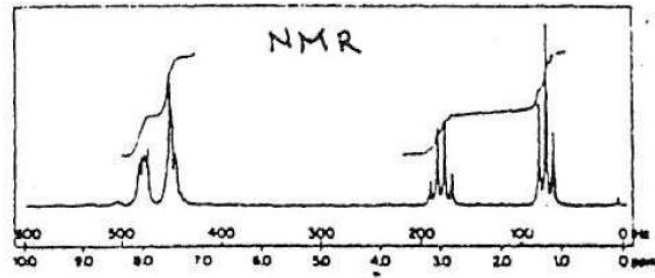
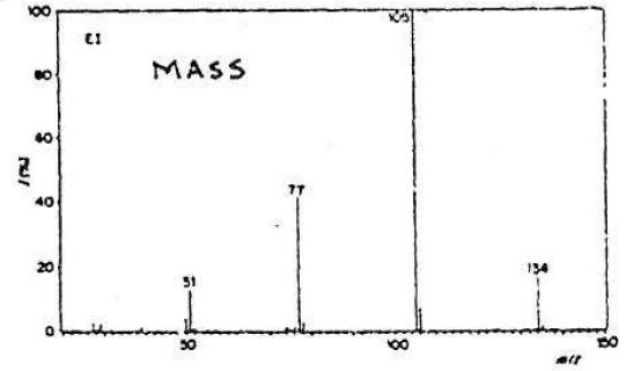
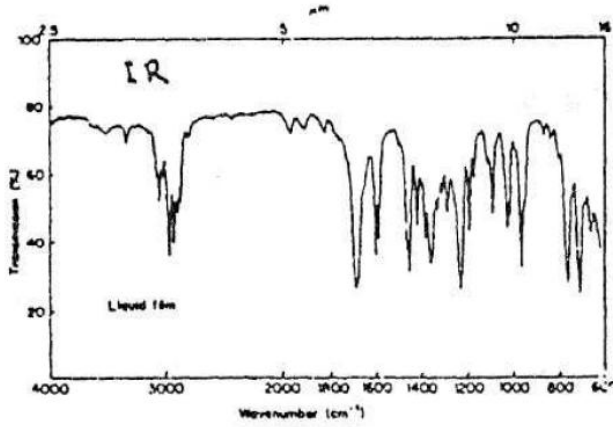


8 stereoizomer

ORGANİK KİMYA III

Aşağıda C, H yüzdeleri, ^{13}C NMR değerleri ve IR, Mass, ^1H NMR spektrumları verilen bileşiğin açık yapısını bulunuz.

C, H %	^{13}C Verileri		Etkileşmiş (Coupled) Yarılımları
C: %80,6	1	8.2	q
H: %7,5	2	31.6	t
	3	127.9	d
	4	128,6	d
	5	132.8	d
	6	137.1	s
	7	200.2	s



ÇÖZÜM

İnfrared spektrumunda 1700 cm^{-1} civarındaki şiddetli bant, yapıda karbonil grubunun olduğunu gösterir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumunda 200.2 ppm 'deki sinyal de molekülde bir karbonil grubu olduğunu, ve bu karbonil grubuna doğrudan bağlı O, N vb mezomerik etkiyle elektron sağlayan atomun bağlı olmadığını gösterir. Eğer karbonil grubuna oksijen (ester, asit yapısı) veya azot (amit yapısı) bağlı olsaydı karbonil grubunun daha yukarı alanda rezonans olması gerekirdi. Yapıda karbonil grubunun olduğunun netleşmesi ile molekülde, C, ve H atomları dışındaki atomun O atomu olduğu bilgisini vermektedir. Molekülün elementel analizinde C: %80.6, H: % 7.5 olarak verilmiştir. Geriye kalan atomun sadece oksijen atomundan oluştuğu düşünülürse molekülün empirik formülü;

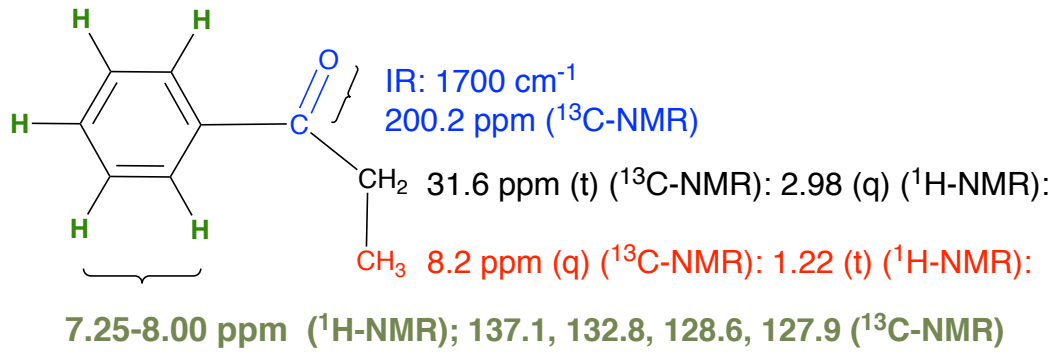
$$\text{C: \%70.6; } 80.6/12 = 6.72$$

$$\text{H: \%7.50; } 7.5/1 = 7.50$$

$$\text{O: \%11.9; } 11.9/16 = 0.74$$

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ empirik formülü olarak bulunur. Molekülün kütle spektrumunda molekül ağırlığı 134 gr/mol olarak verildiğine göre $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ aynı zamanda molekülün kapalı formülüdür. Molekülün ^1H -NMR spektrumunda $7-8\text{ ppm}$ civarındaki sinyal molekülde bir benzen halkasının olduğuna işaret eder. Yine ^1H -NMR spektrumunda 3 ppm civarındaki kuvartet ve 1.3 civarındaki triplet ve sinyallerin integrasyon oranı ($2:3$ oranı) yapıda bir etil grubunun olduğunu ve bu etil (CH_3CH_2-) grubunun elektron çekici bir gruba bağlı olduğunu gösterir. Aromatik halkadaki hidrojenlerin integrasyonunun, etil deki beş hidrojen atomu ile aynı olması benzen halkasında da beş hidrojen atomunu olduğunu yani molekülün mono sübstitüe benzen olduğunu doğrulamaktadır. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumunda 1 karbonil, 4 olefinik ve 2 alifatik karbon atomu olması, etkileşmiş (coupled) NMR sinyallerinde yapıda 2 kavarterner (singlet), 3 CH (dublet), bir metilenik (CH_2) (triplet) ve bir metil (CH_3) karbonu (kuvartet) olduğunu göstermektedir. Molekülün kütle spektrumunda parçalanmış iyonların molekül ağırlığına bakıldığında yapıdan önce bir karbonil grubu ($28-29\text{ gr}$) ayrıldığını ($105, \text{M}^+-\text{CO}$) daha sonra yapıdan etil grubunun ayrılarak benzen katyonuna dönüştüğünü ($77, \text{M}^+-\text{CO}-\text{etil}$) görmekteyiz. Bütün bu bilgilerin ışığı altında molekülün etilfenil keton olduğu açık olarak görülmektedir.

NMR ve IR



Kütle

