

## 2000 Yılı 8. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

### ANALİTİK KİMYA I

Verilen sulu çözeltide NaOH ve  $\text{NH}_3$  ( $K_b = 1.76 \cdot 10^{-5}$ ) bulunmakta ve çözeltinin yoğunluğu  $1.060 \text{ g/cm}^3$  tür. Bu çözeltiden 50 mL alınarak birkaç damla metil oranj indikatör eklendikten sonra 0.05 M HCl standart çözeltisi ile titre ediliyor. Titrasyon için 75.4 mL asit kullanılıyor. Verilen çözeltiden başka bir 50 mL örnek alınıyor ve çözelti içindeki  $\text{NH}_3$  distilasyon ile uzaklaştırılıyor. Daha sonra distile edilen çözeltiye birkaç damla fenolftaleyn ( $\text{pH}=8.0-10.0$ ) eklenerek 0.05 M HCl ile titre ediliyor. Bunun için 26.8 mL asit kullanılıyor. Aşağıdakileri hesaplayınız:

- Çözelti içindeki NaOH ve  $\text{NH}_3$  derişimleri nedir?
- Çözeltinin başlangıçtaki pH'ı nedir?
- Verilen çözeltiden 50 ml, 0.05 M HCl çözeltisi ile titre edildiğinde kaç son nokta elde edilir ve bu noktalarda pH değeri veya değerleri ne olur?
- Çözeltinin donma sıcaklığı nedir? ( $K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1.86 \text{ K.kg.mol}^{-1}$ ).Çözeltinin ozmotik basıncı  $P_a$  cinsinde ne olur?

### ÇÖZÜM

- Önce karışımdaki NaOH ve  $\text{NH}_3$  mol miktarları bulunması gerekiyor. Her iki titrasyonda 50 mL numune çözeltisi kullanıldığı içindeki NaOH ve  $\text{NH}_3$  mol miktarları aynıdır.  $\text{NH}_3$  uçurulduktan sonra geriye kalan NaOH miktarı harcanan HCl kadardır. İlk titrasyonda ise hem  $\text{NH}_3$  hem de NaOH harcanıyor. İki bilgi kullanılarak mol miktarları bulunabilir.

$$n(\text{NaOH}) + n(\text{NH}_3) = 75.4 \text{ mL} \times 0.05 \text{ M} = 3.77 \text{ mmol}$$

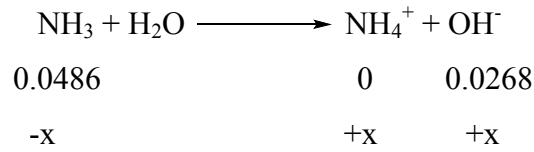
$$n(\text{NaOH}) = 26.8 \text{ mL} \times 0.05 \text{ M} = 1.34 \text{ mmol}$$

$$n(\text{NH}_3) = 3.77 \text{ mmol} - 1.34 \text{ mmol} = 2.43 \text{ mmol}$$

$$[\text{NaOH}] = 1.34 \text{ mmol} / 50 \text{ mL} = 0.0268 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 2.43 \text{ mmol} / 50 \text{ mL} = 0.0486 \text{ M}$$

b) NaOH'ten gelen 0.0268 M OH<sup>-</sup> iyonlarına ek NH<sub>3</sub>'ün suyla oluşturduğu OH<sup>-</sup> pOH'a katkıda bulunacak.



$$K_b = [\text{OH}^-] [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3] = 1.76 \cdot 10^{-5}$$

$$x(0.0268 + x) / (0.0486 - x) = 1.76 \cdot 10^{-5}$$

$$x = 4.08 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.0268 + x = 0.0268 + 4.08 \times 10^{-5} = 0.02684$$

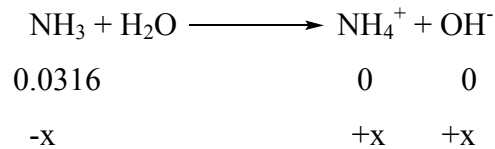
$$\text{pOH} = 1.57$$

$$\text{pH} = 14 - 1.57 = 12.43$$

c) İki farklı baz olduğu için önce kuvvetli bazın titrasyonunda son noktaya gelinecek ve sonra zayıf bazın tükendiği son noktaya gelinecek.

İlk 26.8 mL 0.05 M HCl NaOH'i nötrleştirmek için kullanılacak. Bu zaman pH su protolizine ve amonyak protolizine bağlı olacak.

50 mL karışım üzerine 26.8 mL eklendiği için amonyak molaritesi azalacak. Yeni hacim 76.8 mL olacağından:  $[\text{NH}_3] = 0.0486 \text{ M} \times 50 \text{ mL} / 76.8 \text{ mL} = 0.0316 \text{ M}$



$$K_b = [\text{OH}^-] [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3] = 1.76 \cdot 10^{-5}$$

$$K_b = x^2 / (0.0316 - x)$$

$$x = 7.45 \times 10^{-4} = [\text{OH}^-]$$

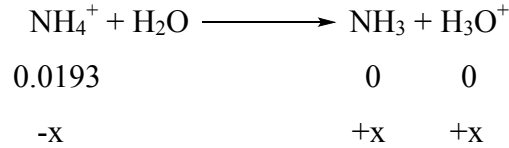
$$\text{Ayrışma fraksiyonu} = \alpha = 7.45 \times 10^{-4} / 0.0316 = 0.0236$$

$$\text{pOH} = 3.12$$

$$\text{pH} = 14 - 3.12 = 10.87$$

Bundan sonra  $\text{NH}_3$ 'ün de tüketilmesi için toplamda 75.4 mL NaOH harcanmış oluyor.

Tüm  $\text{NH}_3$  miktarı  $\text{NH}_4^+$ 'e geçiyor. Yeni hacim =  $50 + 75.4 = 125.4$  mL olduktan sonra oluşmuş olan  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonu da değişiyor:  $0.0486 \text{ M} \times 50 \text{ mL} / 125.4 \text{ mL} = 0.0193 \text{ M}$ .



$$K_a = K_{\text{su}} / K_b = 10^{-14} / 1.76 \times 10^{-5} = 5.68 \times 10^{-10}$$

$$K_a = [\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+] = x^2 / (0.0193 - x)$$

$$x = 3.31 \times 10^{-6} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 5.48$$

d) 1.06 g/mL 50 mL'lik çözeltinin kütlesi:

$$m = d \times V = 1.06 \text{ g/mL} \times 50 \text{ mL} = 53 \text{ g} = 0.053 \text{ kg}$$

$$n(\text{NaOH}) = 1.34 \text{ mmol}$$

$$n(\text{NH}_3) = 2.43 \text{ mmol}$$

Sodyum hidroksitten 2 mol iyon oluşuyor amonyaktan ise  $1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$  sayısı kadar iyon fraksiyonu oluşuyor. C şıkkında hesaplandığı üzere amonyak için  $\alpha = 0.0236$ . Yani amonyaktan çözeltiye gelen toplam mol iyon = 2.43

$$\text{mmol}(1+0.0236) = 2.48 \text{ mmol}$$

$$n_T = 1.34 \text{ mmol} \times 2 + 2.48 \text{ mmol} = 5.16 \text{ mmol} = 0.00516 \text{ mol}$$

$$m = 0.00516 \text{ mol} / 0.053 \text{ kg} = 0.0973 \text{ molal}$$

$$\Delta T = -K_f \times m = -1.86 \text{ K.kg.mol}^{-1} \times 0.0973 \text{ molal} = -0.18 \text{ K veya } -0.18 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T = T_d - 0.00 \text{ }^{\circ}\text{C} = -0.18 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_d = -0.18 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

e) Ozmotik basınç çözelti içerisindeki aktif iyon miktarıyla doğru orantılıdır.

$$pV = nRT$$

$$p = (n/V)RT$$

$$p = MRT$$

Buradaki M daha önce hesaplanmış  $n_T$  miktarının hacme olan oranıdır:

$$M = 5.16 \text{ mmol} / 50 \text{ mL} = 0.1032 \text{ mol/L}$$

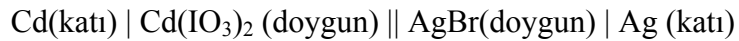
$$p = 0.1032 \text{ mol/L} \times 0.082 \text{ L.atm/mol.K} \times 298 \text{ K} = 2.52 \text{ atm} = 255520 \text{ Pa}$$

Not: Buradaki M tüm iyonların toplam konsantrasyondur. Burada iyon sadece + ve – yüklü anlamında kullanılmamaktadır. van't Hoff faktörünü ( $i$ ) belirterek de formül hesaplaması mümkündür. Yine aynı sonuca ulaşılır.

$$\Delta T = -i_{NaOH} \times K_f \times m_{NaOH} - i_{NH_3} \times K_f \times m_{NH_3}$$

$$p = i_{NaOH} \times M_{NaOH} \times RT + i_{NH_3} \times M_{NH_3} \times RT$$

## ANALİTİK KİMYA II



Yukarıda verilen galvanik pilde, Ag elektrotu AgBr ile doygun hale getirilmiş sulu çözeltiye Cd elektrotu ise  $\text{Cd(IO}_3)_2$  ile doygun hale getirilmiş sulu çözeltiye batırılmıştır. Her iki hücrede de çözelti miktarı 100.00 mL' dir.

a) Anot ve katot tepkimelerini yazınız.

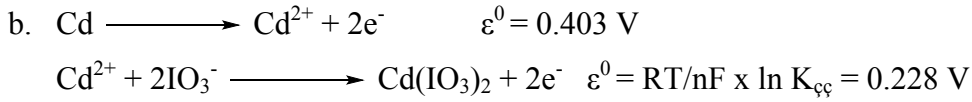
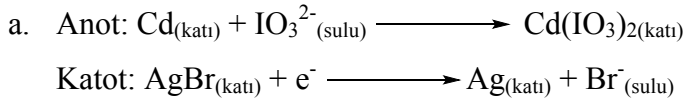
b)  $E^\circ(\text{AgBr})$  ve  $E^\circ(\text{Cd(IO}_3)_2)$  hesaplayınız.

- c) 25°C'daki pil potansiyelini ve  $\Delta G^\circ$  hesaplayınız.
- d) Cd yarı pil hücresine 20.0 mmol katı  $\text{KIO}_3$  katıldığında pil potansiyeli nasıl değişir açıklayınız. Çözelti hacminin değişmediğini varsayarak yeni pil potansiyelini hesaplayınız.

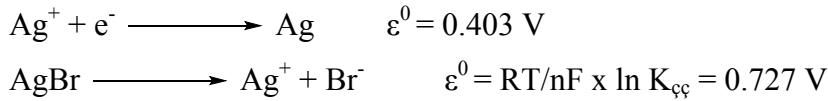
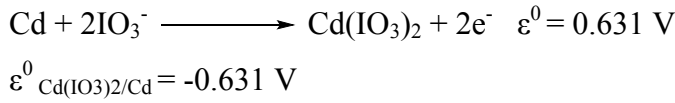
$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V} \quad K_{\text{çç}}(\text{Cd}(\text{IO}_3)_2) = 2.0 \times 10^{-5} \quad E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = 0.403 \text{ V}$$

$$K_{\text{çç}}(\text{AgBr}) = 5.0 \times 10^{-13} \quad 1 \text{ F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

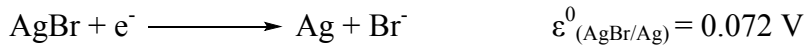
### ÇÖZÜM



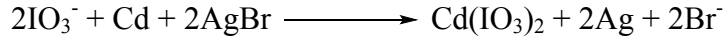
Bu iki reaksiyon toplandığında:



Bu iki reaksiyon toplandığında:



c.  $\varepsilon^0_{(\text{pil})} = \varepsilon^0_{(\text{katot})} - \varepsilon^0_{(\text{anot})} = 0.072 - (-0.631) = 0.703 \text{ V}$   
 $\Delta G^\circ = -nF\varepsilon^0_{(\text{pil})} = -135.58 \text{ kJ/mol}$



$$\varepsilon_{(\text{pil})} = 0.703 - 0.0592/2 \log (\text{Br}^-)^2/(\text{IO}_3^{2-})^2 \quad [\text{Br}^-] = \sqrt{K_{\text{çç}}} = 7.07 \times 10^{-7}$$

$$[\text{IO}_3^{2-}] = \sqrt[3]{K_{\text{çç}}/4} = 0.0171 \text{ M}$$

$$\varepsilon_{(\text{pil})} = 0.703 - 0.0592/2 \times \log (7.07 \times 10^{-7})^2 / (0.017)^2 = 0.962 \text{ V}$$

$$\text{d. } \varepsilon_{(\text{pil})} = 0.703 - 0.0592 \times \log \sqrt{K_{\text{çç}}(\text{AgBr})} / (20/100) = 1.026 \text{ V}$$

Le Chatelier prensibine göre girenler artarsa ileri yönde reaksiyon hızı artar ve spontanlık de artar. Bu yüzden hücrenin pil voltajı da artmalıdır.

## ANORGANİK KİMYA I

a. Bir atomun 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,  $S$ , çıkarılarak hesaplanır.

$$Z^* = Z - S$$

Bir elektron için perdeleme sabiti, aşağıda verilen *Slater kuralları* kullanılarak hesaplanır. Perdeleme sabitine, o elektronun dışında kalan her bir elektrondan gelen katkı, söz konusu kurallar uygulanarak hesaplanır ve bu katkılar toplanarak  $S$  değeri bulunur.

i. Orbitaller içten dışa doğru gruplandırılır:  $(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)...$

ii. Daha dıştaki (sağdaki) gruplarda bulunan elektronlar, daha içteki (soldaki) gruplarda bulunan elektronları perdelemez. Başka bir deyişle bu elektronların perdeleme sabitine katkısı 0 dır.

iii.  $ns$  veya  $np$  elektronları için;

iv. Aynı  $(ns, np)$  grubunda bulunan her elektronun  $S$ 'ye katkısı 0.35 tir.

Sadece  $(1s)$  grubunda katkı 0.30 dur.

1. (n-1) grubundaki her elektronun katkısı 0.85 tir.
2. (n-2) ve daha içteki gruplardaki her elektrondan gelen katkı 1.00 dır.
3. Örneğin, arsenik atomunun 4p orbitallerinde bulunan bir elektronun etken çekirdek yükü aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$(1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^{10})(4s^24p^3)$$

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

I. Yukarıda verilen bilgileri kullanarak,  $_{21}\text{Sc}$  ve  $_{28}\text{Ni}$  atomlarında bulunan 3d ve 4s orbitallerindeki elektronların etken çekirdek yüklerini ayrı ayrı hesaplayınız.

II. Sc ve Ni elementlerinin bileşiklerindeki en kararlı değerlikleri nedir? Nedenini açıklayabilir misiniz?

b. Pd metalinin kristal yapısı kübik en sıkı istiflenme türü olup  $20^\circ\text{C}$  ta yoğunluğu  $12.02 \text{ g/cm}^3$  tür. Bu metalin en ilginç özelliklerinden biri hidrojen gazını tersinir olarak soğurmasıdır. Başka bir deyişle hidrojen gazı bu metalin içinde çözünür. Hidrojen Pd metali içinde  $\text{H}^-$  anyonu halinde bulunur (çözünme sırasında  $\text{H}_2$  molekülü Pd'dan elektron alarak  $2\text{H}^-$  dönüşür.) ve oktahedral boşlukları doldurur. Buna göre (sıcaklık  $20^\circ\text{C}$  ve basıncı 1.00 atm, Pd nin atom ağırlığı= 106.4)

i. Pd metalinin birim hücresinin kenar uzunluğunu hesaplayınız.

ii. Oktahedral boşlukların %50 si  $\text{H}^-$  iyonları tarafından doldurulduğunda bu katının basit formülü ne olur?

iii. Bu durumda Pd metalinin hacminin kaç katı hidrojen gazı soğurulduğunu hesaplayınız.

c. Bir atomun 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, çıkarılarak hesaplanır.

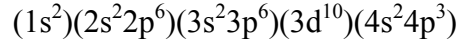
$$Z^* = Z - S$$

Bir elektron için perdeleme sabiti, aşağıda verilen *Slater kuralları* kullanılarak

hesaplanır. Perdeleme sabitine, o elektronun dışında kalan her bir elektrondan gelen katkı, söz konusu kurallar uygulanarak hesaplanır ve bu katkılar toplanarak S değeri bulunur.

- i. Orbitaler içten dışa doğru gruplandırılır:  $(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)...$
- ii. Daha dıştaki (sağdaki) gruplarda bulunan elektronlar, daha içteki (soldaki) gruplarda bulunan elektronları perdelemez. Başka bir deyişle bu elektronların perdeleme sabitine katkısı 0 dır.
- iii. ns veya np elektronları için;
- iv. Aynı (ns,np) grubunda bulunan her elektronun S'ye katkısı 0.35 tir.  
Sadece (1s) grubunda katkı 0.30 dur.

1. (n-1) grubundaki her elektronun katkısı 0.85 tir.
2. (n-2) ve daha içteki gruplardaki her elektrondan gelen katkı 1.00 dır.
3. Örneğin, arsenik atomunun 4p orbitallerinde bulunan bir elektronun etken çekirdek yükü aşağıdaki gibi hesaplanır.



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

III. Yukarıda verilen bilgileri kullanarak,  $_{21}\text{Sc}$  ve  $_{28}\text{Ni}$  atomlarında bulunan 3d ve 4s orbitallerindeki elektronların etken çekirdek yüklerini ayrı ayrı hesaplayınız.

IV. Sc ve Ni elementlerinin bileşiklerindeki en kararlı değerlikleri nedir? Nedenini açıklayabilir misiniz?

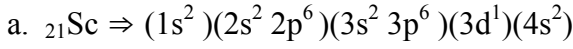
d. Pd metalinin kristal yapısı kübik en sıkı istiflenme türü olup  $20^\circ\text{C}$  ta yoğunluğu  $12.02 \text{ g/cm}^3$  tür. Bu metalin en ilginç özelliklerinden biri hidrojen gazını tersinir olarak soğurmasıdır. Başka bir deyişle hidrojen gazı bu metalin içinde çözünür. Hidrojen Pd metali içinde  $\text{H}^-$  anyonu halinde bulunur (çözünme sırasında  $\text{H}_2$  molekülü Pd'dan elektron alarak  $2\text{H}^-$  dönüşür.) ve oktahedral boşlukları doldurur. Buna göre (sıcaklık  $20^\circ\text{C}$  ve basıncı 1.00 atm, Pd nin atom ağırlığı=



106.4)

- i. Pd metalinin birim hücresinin kenar uzunluğunu hesaplayınız.
- ii. Oktahedral boşlukların %50 si  $H^-$  iyonları tarafından doldurulduğunda bu katının basit formülü ne olur?
- iii. Bu durumda Pd metalinin hacminin kaç katı hidrojen gazı soğurulduğunu hesaplayınız.

### ÇÖZÜM

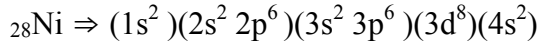


$$S_{4s} = 0.35 + 0.85 \times 9 + 10 \times 1 = 18$$

$$Z_{4s}^* = 21 - 18 = 3$$

$$S_{3d} = 18 \times 1 = 18$$

$$Z_{3d}^* = 21 - 18 = 3$$



$$S_{4s} = 0.35 + 0.85 \times 16 + 10 \times 1 = 23.95$$

$$Z_{4s}^* = 28 - 23.95 = 4.05$$

$$S_{3d} = 0.35 \times 7 + 18 \times 1 = 20.45$$

$$Z_{3d}^* = 28 - 20.45 = 7.55$$

$Sc^{3+}$  halini tercih ediyor. Çünkü 3d ve 4s orbitallerine uygulanan çekim aynı ve çok düşük. Bu yüzden bu orbitallerden toplamda 3 elektron kolayca uzaklaşabilir.

$Ni^{2+}$  halini tercih ediyor. Çünkü 4s orbitaline uygulanan çekim 3d orbitaline uygulanan çekimden daha düşüktür. Dolayısıyla 4s orbitalindeki 2 elektron kolayca uzaklaşabilir.

b.

i.  $d_{Pd} = 12.02 \text{ g/cm}^3 = M_A \times 4 / N_A \times V$

$$V = [(12.02 \times 6.02 \times 10^{23}) / (106.4 \times 4)]^{-1} = 5.88 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$a = \sqrt[3]{5.88 \times 10^{-23}} = 3.89 \times 10^{-9} \text{ cm} = 389 \text{ pm}$$

ii. Birim hücrede 4 Pd ve 2 H olur  $\Rightarrow \text{Pd}_4\text{H}_2$

iii. 1 mol  $\text{Pd}_4\text{H}_2 \Rightarrow 1 \text{ mol H}_2$  içeriyor.

$$V_{\text{H}_2} = 1 \times 0.082 \times 293 / 1.00 = 24.026 \text{ L}$$

$$V_{\text{Pd}} = 106.4 \times 4 / 12.02 = 35.41 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{H}_2} / V_{\text{Pd}} = 24.026 / 0.0354 = 679 \text{ kat}$$

## ANORGANİK KİMYA II

A metalinin sınırlı miktardaki oksijenle tepkimesi sonucunda B katısı, aşırı miktardaki oksijenle tepkimesi sonucunda da C katısı oluşmaktadır. C nin sulu çözeltisi D ve E maddelerini içerir. D nin sulu çözeltisi kırmızı turnusolu maviye çevirir. E ise yükseltgeyen bir maddedir. D nin sulu çözeltisinden  $\text{CO}_2$  geçirildiğinde F katısı oluşmaktadır. F, günlük hayatta kabartma tozu olarak kullanılan bir maddedir. F nin ısıtılması ile G katısı, G nin daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılması ile tekrar B elde edilir.

Yukarıda söz edilen tüm kimyasal tepkimeleri yazarak A, B, C, D, E, F ve G' yi tanımlayınız.

## ÇÖZÜM

D turnusolu maviye boyadığına göre bazdır ve sulu çözeltisinden  $\text{CO}_2$  geçirildiğinde  $\text{HCO}_3^-$  oluşuyor ki bu da ısıtıldığında karbonat elde ediliyor. Daha yüksek sıcaklıklarda ise oksit ve karbondioksit elde ediliyor. Yani B bir oksittir. E'nin yükseltgen olması hidrojen peroksidi akla getiriyor. Peroksit eldesi ise genelde sodyum ile yapılır.

Yani bahsi geçen metal sodyumdur.

A = Na

B = Na<sub>2</sub>O

C = Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

D = NaOH

E = H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

F = NaHCO<sub>3</sub>

G = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

- $4\text{Na} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{O}$
- $2\text{Na} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$
- $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{NaHCO}_3$
- $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} + 3\text{CO}$

1)

$\text{SOCl}_{2(g)} \rightarrow \text{SO}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$  tepkimesi için 300 K’de aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

Süre, s	P (SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), atm
0	1.000
2500	0.947
5000	0.895
7500	0.848
10000	0.803

---

a. Tepkimenin 1. dereceden olduğunu grafiksel yöntem kullanarak ispatlayınız ve hız sabiti  $k$ 'nın nümerik değerini hesaplayınız.

b. Tepkime 310 K de gerçekleştiğinde bir süre sonra tepkime kabında (kapalı kap) toplam basınç 1.55 atm olduğuna göre aktivasyon enerjisini hesaplayınız.

c. 100 saat sonunda ihmal edilebilecek düzeyde  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (g) kalacağından kaptaki gaz karışımının  $\text{SO}_2$  ve  $\text{Cl}_2$  den ibaret olduğunu varsayabiliriz. Bu karışım önce  $\text{O}_2$  ve arkasından  $\text{H}_2\text{O}$  ile etkileştirilerek  $\text{SO}_2$  nin tamamı  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e dönüştürülmüş ve bu şekilde diğer gazlardan ayrılan  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  çözeltisine batırılmış Pt elektrot üzerine gönderilerek bir yarı hücre oluşturulmuştur. Bu yarı hücre tuz köprüsü yardımı ile  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}$  yarı hücresi ile birleştirilerek bir pil elde edilmiştir. Her iki yarı hücre için standart elektrot potansiyelleri  $E^0(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) = 0.36 \text{ V}$  ve  $E^0(\text{Pt}/\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$  olduğuna göre hangi elektrotun katot olarak seçilmesi gerektiğini belirtiniz.

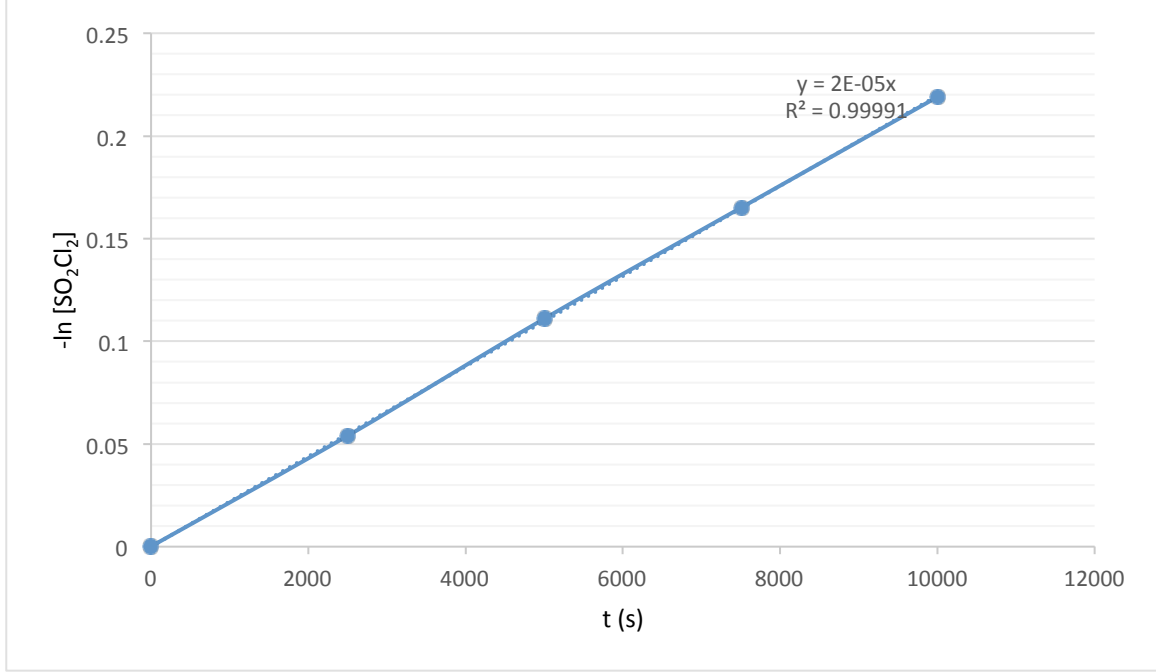
d. Hücre tepkimesi için  $\Delta G^0$  ı hesaplayınız.

$$(R = 8.314 \text{ J/K.mol; } 1 \text{ F} = 96485 \text{ C/mol})$$

## ÇÖZÜM

a.  $\text{Hız} = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2] \Rightarrow -d[\text{SO}_2\text{Cl}_2] / dt = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$

$$-d[\text{SO}_2\text{Cl}_2] / [\text{SO}_2\text{Cl}_2] = k dt$$



Grafikte de gösterildiği gibi  $\ln[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$  ve zaman arasında lineer bir ilişki var.

$$b. \quad P_T = P^{\circ}_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} + (P^{\circ}_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} - P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}) = 2 P^{\circ}_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} - P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$$

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 2 - 1.55 = 0.45 \text{ atm}$$

$$\ln(1/0.45) = k \times 3600 \Rightarrow k = 2.22 \times 10^{-4}$$

$$\ln(2.22 \times 10^{-4} / 2.16 \times 10^{-5}) = E_A / 8.314 (1/300 - 1/310)$$

$$E_A = 180.088 \text{ kJ/mol}$$

c. Galvanik hücre için  $\text{Pt}/\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  yarı hücresi katot olmalıdır. Çünkü bu yarı hücrenin redoks potansiyeli yüksektir.

$$d. \quad \varepsilon^{\circ}_{(\text{pil})} = \varepsilon^{\circ}_{(\text{katot})} - \varepsilon^{\circ}_{(\text{anot})} = 1.36 \text{ V} - 0.36 \text{ V} = 1.00 \text{ V}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nF\varepsilon^{\circ}_{(\text{pil})} = -192.97 \text{ kJ/mol}$$

## FİZİKOKİMYA I

N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gazı ile NO<sub>2</sub> arasındaki denge tepkimesi aşağıda verilmiştir.



Başlangıçta basıncı 1.00 bar N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) içeren bir reaktörde sistem dengeye eriştiği zaman N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve NO<sub>2</sub> kısmi basınçlarının eşit olduğu saptanıyor. Reaktördeki sıcaklığı K cinsinden hesaplayınız. Hesaplarınızda kullandığınız, yaptığınız varsayımı açıklayınız. (R = 8.314 J/K.mol)

	<b>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (g)</b>	<b>NO<sub>2</sub> (g)</b>
$\Delta H^0_{298} \text{ kJ mol}^{-1}$	9.16	33.18
$S^0_{298} \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	304.29	240.06

### ÇÖZÜM

$$\Delta H^0 = 2 \times 33.18 - 9.6 = 57.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 = 240.06 \times 2 - 304.29 = 175.83 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT\ln K_p$$



$$1-x \qquad \qquad +2x$$

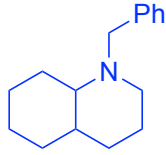
$$1-x = 2x \Rightarrow x = 0.33 \qquad K_p = (0.66)^2 / 0.66 = 0.66$$

$$\Delta G^0 = 3.73 T = 52000 - 175.83T \Rightarrow T = 319.2 \text{ K} = 46.2 \text{ }^\circ\text{C}$$

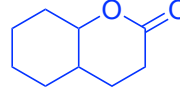
$\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  parametrelerinin 298 – 319.2 K arasında değişmediğini varsayımı kullanıldı.

## ORGANİK KİMYA I

Aşağıda siklo hekzanon bileşiğinden başlayarak 1-benzil-dekahidro-kinolin ve oktahidro-kromen-2-one bileşenlerinin laboratuvar ortamında nasıl sentezlendikleri anlatılmıştır.



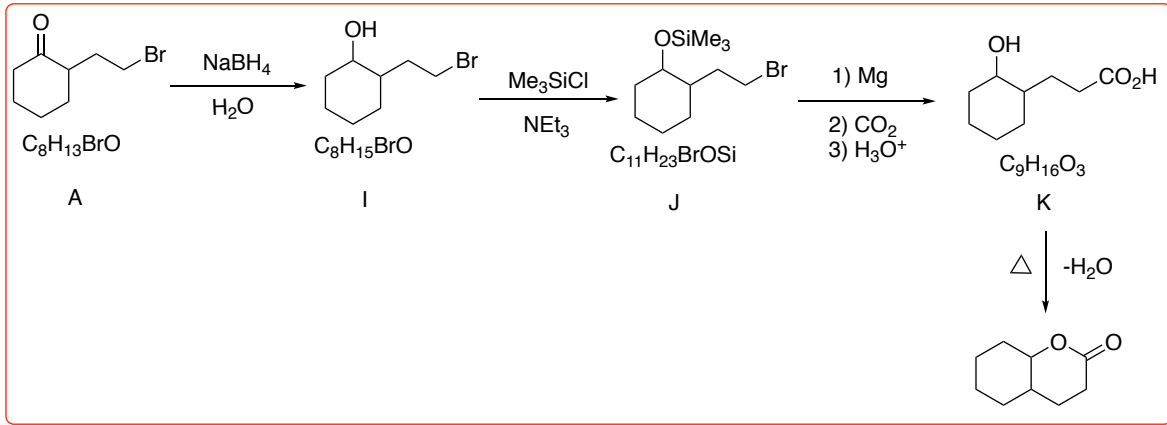
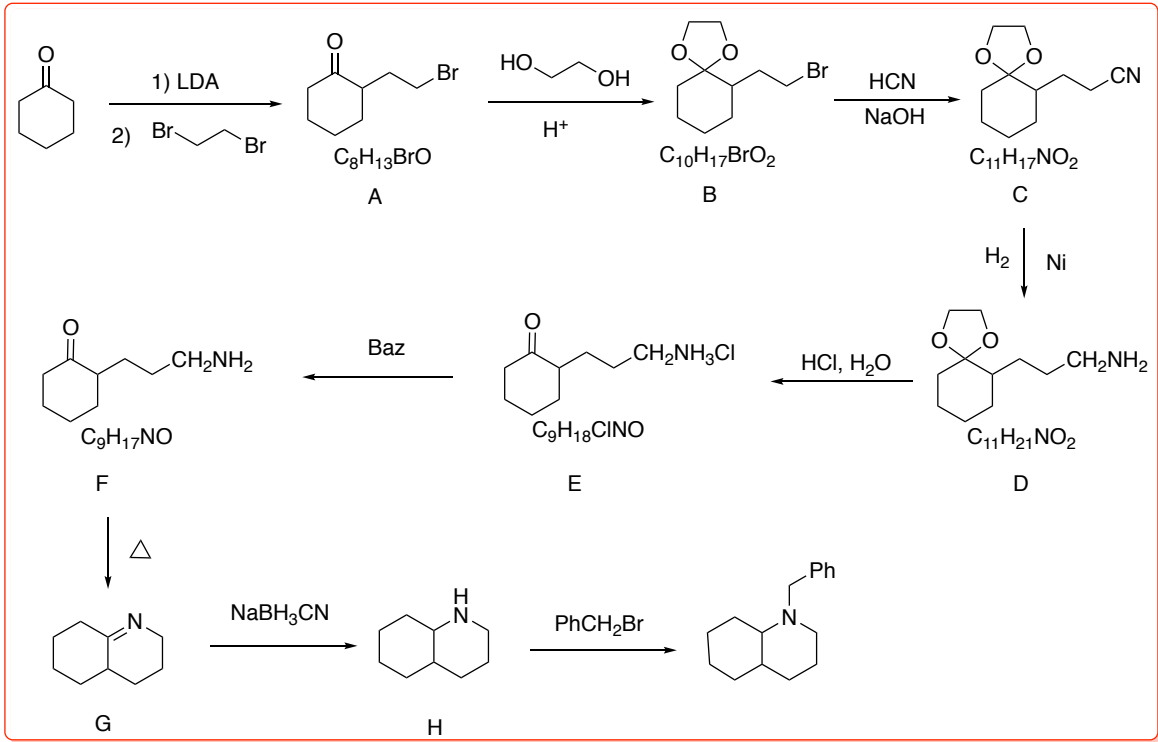
1-benzil-dekahidro-kinolin



oktahidro-kromen-2-on

Bu sentez planına göre sikloheksanon önce kuvvetli bir baz olan  $\text{LiN}(\text{CHMe}_2)_2$  ile tepkimeye tabi tutularak geçiş ürünü olan enolat oluşturuluyor ve aynı tepkime ortamına 1,2-di bromoetan eklenerek sikloheksanonun  $\alpha$  pozisyonunda süstitüsyon gerçekleşiyor ve A ( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}$ ) bileşeni elde ediliyor. A bileşeni asit katalizörlüğünde etilen glikol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) ile tepkime vererek asetal yapısı içeren B ( $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$ ) bileşenine dönüşüyor. Bu bileşen  $\text{HCN}/\text{NaOH}$  ile tepkime vererek C ( $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ ) bileşenini, C bileşeni de  $\text{H}_2/\text{Ni}$  ile indirgendiğinde D ( $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ ) bileşenini oluşturuyor. Bu bileşen önce asidik ortamda hidroliz edilerek E ( $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ClNO}$ ) ye, hemen arkasından ortam bazik yapılarak F ( $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$ )'ye dönüştürülüyor. F bileşeni ısıtıldığında G ( $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ ) bileşenini, bu bileşen de  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  ile indirgendiğinde H ( $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ ) bileşenini oluşturuyor. Son olarak H bileşeni  $\text{PhCH}_2\text{Br}$  ile tepkime vererek istenilen ürün olan 1-benzil-dekahidrokinolini oluşturuyor.

Diğer taraftan oktahidro-kromen-2-one bileşiğini sentezlemek için A bileşeni  $\text{LiAlH}_4$  ile tepkime vererek I ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}$ ) bileşenine dönüştürülüyor. Bu bileşen  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (alkolü silil eter olarak koruma) ile tepkime vererek J ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{BrOSi}$ ) bileşenini oluşturuyor. Bu bileşen önce kuru eter içerisinde  $\text{Mg}$  ile tepkimeye tabi tutuluyor ve oluşan geçiş ürünü  $\text{CO}_2$  ile tepkime verdikten sonra asidik ortamda hidroliz edilerek K ( $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ ) bileşeni elde ediliyor. (asidik ortamda hidroliz aşamasında  $\text{SiMe}_3$  grubu da yok oluyor) Bu bileşenin ısıtılması sonucunda beklenen ürün olan oktahidro-kromen-2-on oluşuyor.



## ORGANİK KİMYA II

a) Krotonaldehit ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ ) bileşiğinde en asidik proton hangisidir, niçin? Açıklayınız.

b)



b) Aşağıda verilen bileşiklerin asitliklerini karşılaştırınız ve bu karşılaştırmayı açıklayınız.

- i. Formik asit
- ii. Asetik asit
- iii. 2-kloro asetik asit
- iv. Etil alkol
- v. Propanoik asit
- vi. Benzen

c) Krotonaldehit; 1,3-bütadien, siklopentadien ve 1,3-sikloheksadien gibi bileşenlerle çok kolay katılma tepkimeleri verir.

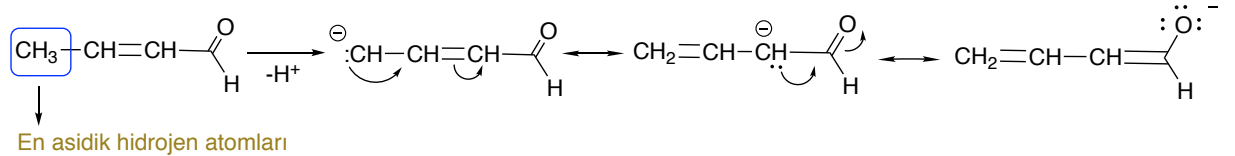
- i) Bu tür katılma tepkimelerinin genel adını yazınız.
- ii) Krotonaldehitin (E ve Z geometrik yapılarını göz önünde bulundurarak) 1,3-siklo heksadien ile vereceği katılma tepkimesinden beklenen ürün/ürünlerin yapısını/yapılarını çiziniz.

## ÇÖZÜM

a) Asitlik kuvvetini belirleyen en önemli etken, proton ( $H^+$ ) ayrıldıktan sonra geriye kalan anyonun kararlı kılınmasıdır. Bir karbanyon iki şekilde kararlı kılınır

i) Elektron çekici gruplar karbanyonları kararlı kılar

ii) Karbanyonlarda negatif yük rezonans ile farklı atomlara dağıldığında kararlı kılınır. Aşağıda gösterildiği gibi metil hidrojenlerinden biri ayrıldığında oluşan karbanyon rezonans ile kararlı kılındığı için metil hidrojenleri moleküldeki en asidik hidrojenler olarak karşımıza çıkmaktadır.



b) Yukarıda bahsedildiği gibi asitlik kuvvetini belirleyen en önemli etken, proton ( $H^+$ ) ayrıldıktan sonra geriye kalan anyonun kararlı kılınmasıdır. Elektron çekici

gruplar da asitliği artırmaktadır. Verilen örnekler içinde, benzen asitliği en düşük olan moleküldür çünkü proton ayrıldıktan sonra oluşan karbanyondaki negatif yük ve elektron çifti lokalizedir ve başka atomlar üzerine dağılmaz. Benzende asitliği artıracak elektronegatif bir atom da yoktur.\*Halojenli karboksilik asitlerde, halojenin elektronegatifliği, halojen atomlarının sayısı ve halojen atomunun karboksil (-COOH) grubuna yakınlığı nispetinde asitlik artmaktadır. \*Sikloheksan ile kıyaslandığında benzendeki hidrojen atomları daha asidik karakterdedir. Hibritleşmeyi dikkate alarak bunun sebebini araştırınız

c)

i) Bir dien ve dienofil termal şartlarda (4+2) siklo katılma tepkimesi verir ve tepkime sonunda sikloheksen veya dienofilin yapısına göre 1,4-sikloheksadienler oluşur. Bu tepkime genel olarak Diels-Alder siklokatılma tepkimesi olarak adlandırılır.

ii) Diels-Alder siklo katılma tepkimesi sinkron yürüyen bir prosestir. Yani pi bağının kırılması ve halkalaşmayı sağlayan sigma bağının oluşması aynı anda gerçekleşir. Bu yüzden dien ve dienofilin tepkimeye giren merkezlerindeki substitüentlerin stereokimyası korunur. Diğer bir ifadeyle tepkime stereospesifik bir tepkimedir. E yapısında H atomları (ve dolayısı ile geriye kalan iki substitüent) birbirine göre transtır ve üründe de bu gruplar trans olmak durumundadır. Trans yapı için de, substitüentlerin endo veya exo olması şeklinde iki ihtimal vardır. (Bu tepkimede aldehitin endo olduğu ürün ana üründür sebebini araştırınız).

(Z) yapısındaki alkenin katılması sonucu ise *endo* ve *exo* olmak üzere, substitüentlerin cis olduğu iki farklı ürün oluşur. (Bu tepkimeden de ana ürün olarak *endo* yapıdaki siklo katılma ürünün ana ürün olarak oluşması beklenmektedir).

