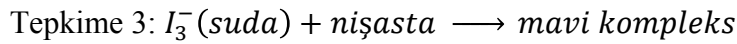
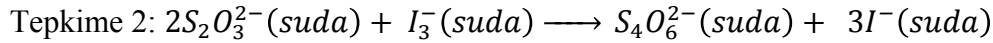
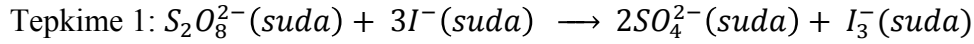


## 2005 Yılı 13. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

### Fizikokimya 1

Peroksidisülfat,  $S_2O_8^{2-}$ , ve iyot,  $I^-$ , iyonları arasındaki tepkimenin hızı, iyot saati adı ile adlandırılan bir yöntemle çalışılmıştır.



Bu yöntemde, Tepkime 1’de oluşan  $I_3^-$  iyonları, ortamda bulunan tiyosülfat iyonları ile hemen tepkimeye girerek  $I^-$  iyonunu oluşturmaktadır (Tepkime 2). Ortamda bulunan tiyosülfat iyonlarının tamamı harcandığında, Tepkime 1’de oluşan  $I_3^-$  iyonları yine ortamda bulunan nişasta ile mavi renkli bir kompleks oluşturmaktadır (Tepkime 3). 24°C’de 25.0 mL  $(NH_4)_2S_2O_8$ , 25.0 mL KI, 10.0 mL 0.01 M  $Na_2S_2O_3$  ve 5.0 mL nişasta çözeltisi,  $S_2O_8^{2-}$  ve  $I^-$  iyonunun başlangıç derişimleri aşağıdaki tabloda verildiği şekilde karıştırılmıştır.

	Başlangıç derişimler (mol/L)		Mavi rengin görünmesi için geçen süre (saniye)
Deney	$[(NH_4)_2S_2O_8]_0$	$[KI]_0$	
1	0.20	0.20	20.5
2	0.10	0.20	41.0
3	0.05	0.20	82.0
4	0.20	0.10	41.0

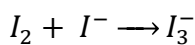
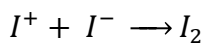
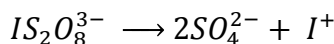
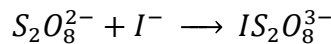
a) Tepkime 1’in derecesini bulunuz.

b) Deney 1’in verilerini kullanarak, Tepkime 1 için başlangıç (ilk) hızını mol/L·sn cinsinden hesaplayınız. (İp ucu: Çözeltilerin karıştırılması ile oluşan seyreltme faktörünü ve Tepkime 1, Tepkime 2, Tepkime 3’ün stokiometrilerini dikkate alınız)

c) Tepkime 1’in hız sabiti,  $k$ ’yı hesaplayınız.

d) Bu deney, 4. deney koşullarında 33 °C’de tekrarlandığında mavi rengin görünmesi için geçen süre 20.5 saniye olmuştur. Bu verilerden yararlanarak, Tepkime 1’in aktivasyon enerjisini kJ/mol olarak hesaplayınız.

e) Tepkime 1 için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir.



Önerilen mekanizmanın 1. basamağının en yavaş basamak olduğu bilindiğine göre, bu mekanizmanın a şikkında bulduğunuz hız ifadesi ile uyumlu olduğunu gösteriniz.

f)  $Pb(k)|Pb^{2+}(PbI_2, doymuş\ çözelti)||Pb^{2+}(0.1\ M)|Pb(k)$  hücresinin 25°C’de ölçülen

potansiyeli +0.0567 V olduğuna göre,  $PbI_2$ 'nin çözünürlüğünü mol/L olarak bulunuz. Deney 1 için kaç gram  $PbI_2$  çözünmesi gerektiğini hesaplayınız ve  $PbI_2$ 'nin çözünürlüğünü dikkate alarak deney 1 için gerekli miktardaki  $I^-$  iyonunun  $PbI_2$  nin çözünmesi ile sağlanıp sağlanamayacağını irdelleyiniz.

## ÇÖZÜM

a)

Mavi rengin görünmesi için geçen süre ile reaksiyon hızı ters orantılıdır.

$$\text{Reaksiyon hızı } R = k[S_2O_8^{2-}]^a[I^-]^b$$

$$\text{Deney 1 ve 2'den: } \frac{R_1}{R_2} = \frac{\frac{1}{20.5}}{\frac{1}{41}} = \frac{k(0.20)^a(0.20)^b}{k(0.10)^a(0.20)^b} = > 2^a = 2 \Rightarrow a = 1$$

$$\text{Deney 1 ve 4'den: } \frac{R_1}{R_4} = \frac{\frac{1}{20.5}}{\frac{1}{41}} = \frac{k(0.20)^a(0.20)^b}{k(0.20)^a(0.10)^b} = > 2^b = 2 \Rightarrow b = 1$$

$$R = k[S_2O_8^{2-}][I^-] \text{ tepkime 2. Derecedendir}$$

$$b) \text{ Toplam hacim } 25+25+10+5 = 65 \text{ ml}$$

$$\text{Reaksiyon 1 için başlangıç hız} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[I^-]}{\Delta t}$$

$$n(I^-) = 3n(I_3^-) = \frac{3}{2}n(S_2O_3^{2-})$$

$$n(S_2O_3^{2-}) = 10\text{ml} \times 0.01 \frac{\text{mol}}{L} = 0.1 \text{ mmol} \Rightarrow n(I^-) = 0.15 \text{ mmol}$$

$$[S_2O_3^{2-}] = \frac{0.15 \text{ mmol}}{65 \text{ ml}} = 2.31 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{L}$$

$$\text{Deney 1'de geçen süre} = 20.5 \text{ saniye}$$

$$\text{Reaksiyon 1 için başlangıç hız} = -\frac{1}{3} \times \frac{2.31 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{L}}{20.5 \text{ saniye}} = 7.7 \times 10^{-4} \frac{M}{\text{saniye}}$$

$$c) \text{ Tepkime 1 için } R = k[S_2O_8^{2-}][I^-] = 7.7 \times 10^{-4} \frac{M}{\text{saniye}} = k[0.20 \times \frac{25}{65}][0.20 \times \frac{25}{65}]$$

$$k = 0.128 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{saniye}}$$

d) Tepkime 33 °C'de yapıldığında mavi rengin görünmesi için geçen süre 20.5 saniye olduğuna göre tepkime hızı 2 katına çıkmıştır. Derişimler değişmediği için hız sabiti k'nın iki katına çıkması gerekir. Hız sabitinin sıcaklıkla nasıl değişeceğini Aktivasyon enerjisi belirler ve ilgili denklem aşağıda gösterilmiştir.

$$\ln\left(\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{2k_{297}}{k_{297}}\right) = \frac{E_a}{8.3145} \left(\frac{1}{297} - \frac{1}{306}\right)$$

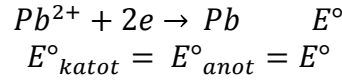
$$E_a = 58.2 \frac{kJ}{mol}$$

- e) Yavaş olan basamak tepkimenin hızını belirleyen basamaktır. Dolayısıyla tepkimenin hız ifadesi yavaş basamağın hız ifadesiyle aynıdır.

$$R = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

f)

Bu pil için katot ve anot tepkimeleri aynıdır



*Hatırlatma:* Standard potansiyeller indirgenme potansiyelleridir

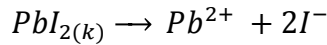
$$E_{katot} = E^\circ_{katot} + \frac{RT}{2F} \ln [Pb^{2+}]_{katot}$$

$$E_{anot} = E^\circ_{anot} + \frac{RT}{2F} \ln [Pb^{2+}]_{anot}$$

$$E_{pil} = E_{katot} - E_{anot}$$

$$E_{pil} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Pb^{2+}]_{katot}}{[Pb^{2+}]_{anot}} = 0.0567 V$$

$$0.0567 V = \frac{8.3145 \times 298.15}{2 \times 96485} \ln \frac{0.1}{[Pb^{2+}]_{anot}} \Rightarrow [Pb^{2+}]_{anot} = 1.21 \times 10^{-3} M$$

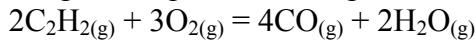


$$\text{Çözünürlük} = [Pb^{2+}] = [Pb^{2+}]_{anot} = 1.21 \times 10^{-3} M$$

$[I^-] = 2[Pb^{2+}] = 2.42 \times 10^{-3} M$  Deney 1 için gerekli olan 0.20 M  $[I^-]$   $PbI_2$ 'nin çözünmesi ile sağlanamaz

## Fizikokimya 2

Asağıdaki tepkimenin denge sabiti,  $K_p$  298 K'de  $1.1 \times 10^2$ 'dir.



a) Tepkimenin  $K_c$ 'sini hesaplayınız.

b) Tepkimenin iç enerji değişimini hesaplayınız.

c) Tepkimenin denge sabiti  $K_p$  yi 400 K de hesaplayınız.

	$\Delta S^\circ_{oluşma}$ (J/Kmol)
$C_2H_2(g)$	200.8
$O_2(g)$	205.0
$CO(g)$	197.6
$H_2O(g)$	232.9

## ÇÖZÜM

a)

$$K_c = \frac{[CO]^4 [H_2O]^2}{[C_2H_2]^2 [O_2]^3} \quad K_p = \frac{p(CO)^4 p(H_2O)^2}{p(C_2H_2)^2 (p(O_2))^3}$$

Not: basınçlar bar cinsinden ifade edilmiştir (R = 0.082 Lbar/mol K)

Derişim ve basınç arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} RT \Rightarrow P = MRT \Rightarrow M = \frac{P}{RT}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n_{gaz}} \Rightarrow 1.1 \times 10^2 = K_c(0.082 \times 298)^{(6-5)} \Rightarrow 4.5$$

b)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_p) = -8.3145 \times 298 \times \ln(1.1 \times 10^2) = -11.646 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = 4\Delta S^\circ_{oluşma}(CO) + 2\Delta S^\circ_{oluşma}(H_2O) - 2\Delta S^\circ_{oluşma}(C_2H_2) - 3\Delta S^\circ_{oluşma}(O_2)$$

$$\Delta S^\circ = 4 \times 197.6 + 2 \times 232.9 - 2 \times 200.8 - 3 \times 205 = 239.6 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow -11646 = \Delta H^\circ - 298 \times 239.6 \Rightarrow \Delta H^\circ = 59.76 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E^\circ = \Delta H^\circ - RT\Delta n = 59760 - 8.3145 \times 298 \times (6 - 5) = 57.28 \text{ kJ/mol}$$

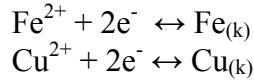
c) Denge sabitinin sıcaklıkla nasıl değişeceğini tepkimenin entalpi değeri belirler (van't Hoff denklemi)

$$\ln\left(\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{K_{400}}{K_{110}}\right) = \frac{59760}{8.3145} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{400}\right) \Rightarrow K_{400} = 5.16 \times 10^4$$

## Analitik Kimya 1

Yarı pil tepkimeleri aşağıda verilen bir galvanik pil oluşturuluyor.



$$E^\circ = -0.447 \text{ V}$$

$$E^\circ = +0.342 \text{ V}$$

Bakır yarı hücresine 100 mL 1.00 M CuSO<sub>4</sub> konuyor. Demir yarı hücresine ise başlangıçta var olan 50.0mL 0.100 M FeSO<sub>4</sub> üzerine 50.0 mL 0.500 M NaOH ekleniyor ve karıştırılıyor. Pil potansiyeli 1.175 V olarak ölçülüyor.

a) Pili şematik olarak gösteriniz.

b) NaOH eklenmeden önceki pil potansiyelini hesaplayınız. T= 298 K

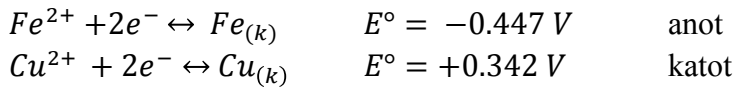
c) K<sub>çç</sub> (Fe(OH)<sub>2</sub>) yi hesaplayınız.

## ÇÖZÜM

- a) Pil şeması, **anot tepkimesi** | | **katot tepkimesi** şeklinde yazılır ve burada “| |” tuz köprüsünü ifade eder.

Galvanik pil için

$$E^\circ_{pil} = E^\circ_{katot} - E^\circ_{anot} > 0$$



Pil şeması: **Fe(k) / FeSO<sub>4</sub>(0.05 M), NaOH(0.25 M) // CuSO<sub>4</sub>(1.00 M) / Cu(k)**

Anot hücresinde FeSO<sub>4</sub> ve NaOH çözeltilerinin karıştırılması sonrası pil elde edilmiştir. Bu nedenle seyrelme faktörü hesaba katılarak pil şematik olarak gösterilmiştir.

b)  $E_{pil} = E_{katot} - E_{anot}$

$$E_{katot} = E^\circ_{katot} = +0.342 \text{ V}$$

$$E_{anot} = E^\circ_{anot} + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Fe}^{2+}] = -0.447 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96485} \ln(0.1) = -0.477 \text{ V}$$

$$E_{pil} = 0.342 - (-0.477) = \mathbf{0.819 \text{ V}}$$

c)

$$E_{pil} = E_{katot} - E_{anot} = 1.175 \text{ V}$$

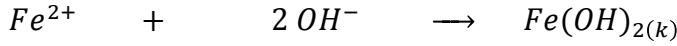
$$E_{katot} = E^\circ_{katot} = +0.342 \text{ V} \Rightarrow E_{anot} = 0.342 - 1.175 = -0.833 \text{ V}$$

$$E_{anot} = -0.833 = E^\circ_{anot} + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Fe}^{2+}]$$

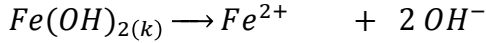
$$-0.833 = -0.477 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96485} \ln[\text{Fe}^{2+}] \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = \mathbf{9.1 \times 10^{-13}}$$

$$K_{\text{çç}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$V(\text{toplama}) = 100 \text{ ml}$$



5mmol	25 mmol	
-5 mmol	-10 mmol	+5 mmol
<hr/>		
-	15 mmol	5 mmol



$$[OH^{-}] = \frac{15}{100} + 2[Fe^{2+}] = 0.15 \text{ M}$$

$$K_{\text{çç}} = [Fe^{2+}][OH^{-}]^2 = (9.1 \times 10^{-13}) \times (0.15)^2 = 2.05 \times 10^{-14}$$

## Analitik Kimya 2

HIn yapısında bir asit baz indikatörünü  $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$  derişimde içeren bir çözelti, 0.1 M HCl içinde hazırlanırsa 290 nm dalgaboyunda 0.320, 600 nm’de ise 0.005 absorbens değeri veriyor. Aynı HIn derişimi içeren çözelti, 0.1 M NaOH içerisinde hazırlanırsa, 290 nm’de 0.004, 600 nm’de ise 0.470 absorbens değeri veriyor. Ölçümlerin tümünde 1.0 cm ışık yollu kuvars hücreler kullanılıyor.

a) Bu görsel indikatörün asidik ve bazik ortamdaki rengini yazınız. Her iki durumda da bu türlerin, yukarıda verilenler dışında ışık absorplamadığı bilinmektedir.

b) Aynı indikatörün bilinmeyen fakat düşük bir M derişimde bulunduğu diğer bir çözelti ise pH 9.00 değerinde tamponlandığı zaman 290 nm’de 0.01620, 600 nm’de ise 0.02375 absorbens değeri vermektedir. Bu indikatörün asidik, bazik renkleri taşıdığı ve renk değıştirdiğı pH değerlerini tanımlayınız.

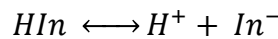
## ÇÖZÜM

- a) HIn asidik ortamda görünür bölgede (390-760 nm) çok az (0.005) absorplama yaptığı için renksizdir. Aynı madde bazik ortamda 600 nm’de(görünür bölgede) absorplama yapıyor. 595-650 nm aralığında turuncu ışık dalgalarını absorplayarak mavi-yeşil rengi yayar.

Asidik ortamda: renksiz

Bazik ortamda: mavi-yeşil renkli

- b) Beer-Lambert yasası:  $A = \epsilon lc$ ,  $c = 1 \text{ cm}$



$$c_{HIn} = [HIn] + [In^{-}] = 1 \times 10^{-4}$$

$$0.1 \text{ M HCl içinde} \quad pH = 1, c_{HIn} = [HIn] = 1 \times 10^{-4}$$

$$\epsilon_{HIn}^{290} = \frac{0.320}{1 \times 10^{-4}} = 3200 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \epsilon_{HIn}^{600} = \frac{0.005}{1 \times 10^{-4}} = 50 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

0.1 M NaOH içinde  $\text{pH} = 13$ ,  $c_{HIn} = [In^-] = 1 \times 10^{-4}$

$$\epsilon_{In^-}^{290} = \frac{0.004}{1 \times 10^{-4}} = 40 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \epsilon_{In^-}^{600} = \frac{0.470}{1 \times 10^{-4}} = 4700 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

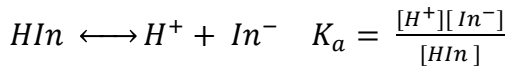
$\text{pH} = 9$  tampon çözelti içine  $c_{HIn} = [HIn] + [In^-] = M$

290nm'de  $A^{290} = 0.01620$  ve 600 nm'de  $A^{600} = 0.02375$

$$A^{290} = \epsilon_{HIn}^{290} \times [HIn] + \epsilon_{In^-}^{290} \times [In^-] = 3200 \times [HIn] + 40 \times [In^-] = 0.01620$$

$$A^{600} = \epsilon_{HIn}^{600} \times [HIn] + \epsilon_{In^-}^{600} \times [In^-] = 50 \times [HIn] + 4700 \times [In^-] = 0.02375$$

$$[HIn] = [In^-] = 5.0 \times 10^{-6} M$$



$[HIn] = [In^-] = 5.0 \times 10^{-6} M$  olduğunda  $K_a = [H^+] = 1.0 \times 10^{-9}$

$\text{pKa} = 9$

İndikatörün renk değiştirme aralığı =  $\text{pH} = 8-10$  arası

$\text{pH} < 8$  olduğunda asidik renk

$\text{pH} > 10$  olduğunda bazik renk

## Anorganik Kimya 1

Çinko blendi,  $\text{ZnS}$ , mineralinin kristal yapısı kübik-ensıkı istiflenmedir. Bu yapıda  $\text{S}^{2-}$  anyonları yüzey merkezli küp oluşturmakta,  $\text{Zn}^{2+}$  katyonları ise tetrahedral boşluklarda bulunmaktadır. Her iki iyonun koordinasyon sayısı da 4 olup, en kısa sülfür-sülfür mesafesi 382 pm dir. Verilen bu bilgileri ve ensıkı istiflenme ile ilgili bilgilerinizi kullanarak aşağıdakileri cevaplandırınız.

a) Çinko blendi,  $\text{ZnS}$ , kristalinin,  $\text{g/cm}^3$  cinsinden, yoğunluğu nedir?

b)  $\text{Li}^+$  iyonlarının da bulunduğu bir ortamda oluşan çinko blendi kristalinde,  $\text{Li}^+$  iyonları safsızlık olarak bulunmakta ve stokiometrik olmayan bir bileşik olarak tanımlayabileceğimiz,  $\text{Zn}_x\text{Li}_y\text{S}$  basit fomüllü mineral oluşmaktadır. X-ışınları ile yapılan tek-kristal yapı tayininden, lityum içeren kristalin birim hücresinin kenar uzunluğu, lityum içermeyenle aynı olduğu ve sadece bazı  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarının yerine, oktahedral boşluklara,  $\text{Li}^+$  iyonlarının girdiği saptanmıştır. Lityum içeren bu kristalin yoğunluğu  $3.586 \text{ g/cm}^3$  ise, basit fomüldeki “x” ve “y” değerleri ne olur?

c) Bu kristalde tetrahedral ve oktahedral boşlukların yüzde kaç doludur?

d) Oktahedral boşlukta bulunan  $\text{Li}^+$  katyonun yarı çapı kaç pm dir?(İpucu:  $\text{Li}^+$  ve  $\text{S}^{2-}$  iyonlarının birbirine değdiğini varsayınız.)

### ÇÖZÜM

- a) Yüzey merkezli kubik yapılarda 8 tetrahedral boşluk (köşelerde) ve 4 oktahedral boşluk (Merkez ve yüzey merkezlerinin yarısı) bulunmaktadır  $\text{S}^{2-}$  iyonları yüzey diyagonalı üzerinde birbirine dokunmaktadır. Bu durumda birim hücre uzunluğu ( $a$ ) ve  $\text{S}^{2-}$  iyon yarıçapı ( $r_{\text{S}^{2-}}$ ) arasındaki ilişki :  $a = \frac{4r_{\text{S}^{2-}}}{\sqrt{2}}$   
En kısa sülfür-sülfür mesafesi 382 pm olduğuna göre:  $2r_{\text{S}^{2-}} = 382 \text{ pm}$

$$a = \frac{2 \times 382}{\sqrt{2}} = 540 \text{ pm} \quad \text{Hücre hacmi } V = a^3 = 1.57 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

Birim hücredeki  $\text{S}^{2-}$  iyonları yüzey merkezlerde(1/2) ve köşelerde(1/8) bulunmaktadır  
Birim hücredeki  $\text{S}^{2-}$  sayısı  $= 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$

Molekul formulu  $\text{ZnS}$  olduğu için birim hücrede 4  $\text{Zn}^{2+}$  iyonu bulunmaktadır (tetrahedral boşlukların yarısı  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları ile doludur)

$$\text{Hücrenin kütlesi} = \frac{4 M_a(\text{S}) + 4 M_a(\text{Zn})}{N_A} = \frac{4 \times 32.06 + 4 \times 65.4}{6.02 \times 10^{23}} = 6.47 \times 10^{-22} \text{ gram}$$

$$\text{Hücrenin yoğunluğu} = d = \frac{m}{V} = \frac{6.47 \times 10^{-22} \text{ gram}}{1.57 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} = 4.12 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

- b) Birim hücre boyutu dolayısıyla birim hücre hacmi değişmemiştir. Bu durumda  
 $M(\text{Zn}_x\text{Li}_y\text{S}) = \frac{3.586}{4.12} \times (32.06 + 65.4) = 84.8 \text{ gram/mol}$

$$\begin{array}{ll} 65.4x + 6.94y + 32.06 = 84.8 & \text{kütle eşitliği} \\ 2x + y - 2 = 0 \Rightarrow 2x + y = 2 & \text{yük eşitliği} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 65.4x + 6.94y = 52.8 \\ 2x + y = 2 \end{array}$$

---

$$\begin{array}{l} 65.4x + 6.94y = 52.8 \\ -13.88x - 6.94y = -13.88 \end{array}$$

$$x = 0.755 \text{ ve } y = 0.49$$

- c) Birim hücrede 4  $\text{S}^{2-}$  iyonu olduğuna göre  $4 \times 0.755 = 3.02 \text{ Zn}^{2+}$  (Tetrahedral boşluklarda) ve  $4 \times 0.49 = 1.96 \text{ Li}^+$  iyonu (Oktahedral boşluklarda) bulunmaktadır.  
Birim hücredeki tetrahedral boşluk sayısı 8 olduğuna göre  $\frac{3.02}{8} \times 100 = \%38$ 'i doludur  
Birim hücredeki oktahedral boşluk sayısı 4 olduğuna göre  $\frac{1.96}{4} \times 100 = \%49$ 'i doludur



- d) Oktahedral boşluklar hücrenin ayırıtının merkezinde ve hücre merkezinde yer almaktadır. Bu durumda birim hücrenin bir kenarı  $(S^{2-})(Li^+)(S^{2-})$  şeklindedir.

$$2(r_{S^{2-}} + r_{Li^+}) = a = 540 \text{ pm}$$

$$2(r_{S^{2-}}) = 382 \text{ pm (Bu bilgi soruda verilmiştir)}$$

$$r_{Li^+} = 79 \text{ pm}$$

## Anorganik Kimya 2

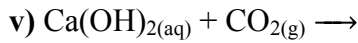
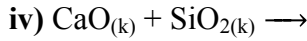
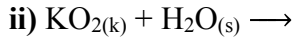
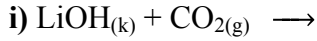
- a) Aşağıdakilerden hangisi daha kararlıdır? Cevabınızı açıklayınız.

- i)  $O_2, O_2^+$
- ii)  $Cl, Cl^-$
- iii)  $NO^+, NO^-$
- iv)  $Na, Na^+$
- v)  $N_2, N_2^+$
- vi)  $He_2, He_2^+$

- b) Aşağıdakilerin en kararlı Lewis yapılarını yazınız, molekül geometrilerini bulunuz, her atomun formal yüklerini ve değerliklerini hesaplayınız. Polar veya apolar olduğunu belirtiniz.

- i)  $NO_2^+$
- ii)  $N_2O$
- iii)  $NO_2^-$
- iv)  $P_2O_7^{4-}$
- v)  $S_2O_3^{2-}$

- c) Aşağıda verilen tepki denklemlerini, denk olacak şekilde, tamamlayınız.



## ÇÖZÜM

a)

i)

$O_2$  Moleküler orbitalleri:  $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(2)\sigma_{2p}(2)\pi_{2p}(4)\pi_{2p}^*(2)$

$$\text{Bağ Derecesi} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

$O_2^+$  Moleküler orbitalleri:  $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(2)\sigma_{2p}(2)\pi_{2p}(4)\pi_{2p}^*(1)$

$$\text{Bağ Derecesi} = \frac{8 - 3}{2} = 2.5$$

Bağ derecelerinden anlaşılacağı üzere  $O_2^+$  daha kararlıdır.

- ii) Cl atomu  $\text{Cl}^-$  iyonuna dönüşürken enerji açığa çıkar.  $\text{Cl}^-$  daha düşük enerjiye sahip olduğu için daha kararlıdır.  
Cl atomu 1 elektron alarak  $3s^2 3p^6$  elektron konfigürasyonuna sahip olur ve daha kararlı hale gelir.

iii)

$\text{NO}^+$  moleküler orbitalleri:  $1\sigma(2)2\sigma^*(2)1\pi(4)3\sigma(2)$

$$\text{Bağ Derecesi} = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

$\text{NO}^-$  moleküler orbitalleri:  $1\sigma(2)2\sigma^*(2)1\pi(4)3\sigma(2)2\pi^*(2)$

$$\text{Bağ Derecesi} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

Bağ derecelerinden anlaşılacağı üzere  $\text{NO}^+$  daha kararlıdır.

- iv) Na atomu 1 elektron vererek  $\text{Na}^+$  iyonuna dönüşür. Elektron koparak için enerji verilmesi gerekiyor. Na daha düşük enerjiye sahip ve daha kararlıdır.

v)

$\text{N}_2$  moleküler orbitalleri:  $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(2)\pi_{2p}(4)\sigma_{2p}(2)$

$$\text{Bağ Derecesi} = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

$\text{N}_2^+$  moleküler orbitalleri:  $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(2)\pi_{2p}(4)\sigma_{2p}(1)$

$$\text{Bağ Derecesi} = \frac{7 - 2}{2} = 2.5$$

Bağ derecelerinden anlaşılacağı üzere  $\text{N}_2$  daha kararlıdır.

vi)

$\text{He}_2$  moleküler orbitalleri:  $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(2)$

$$\text{Bağ Derecesi} = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

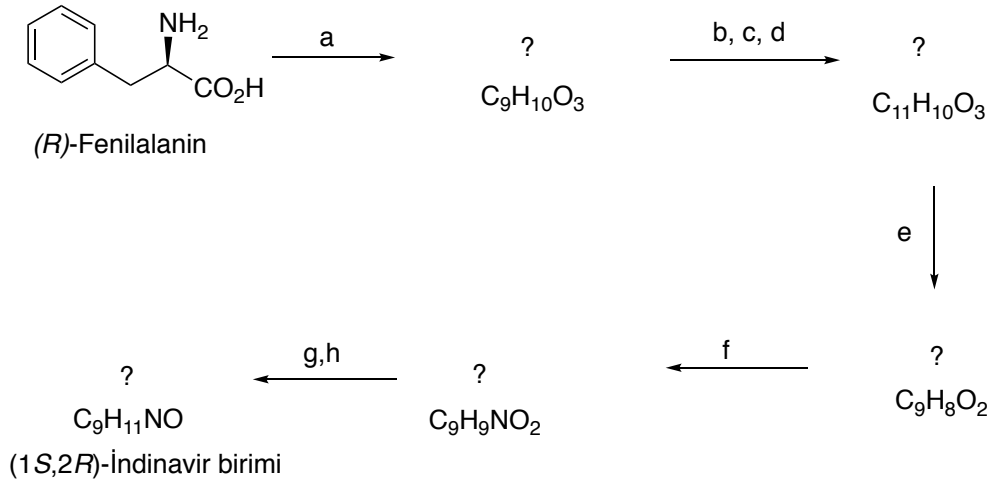
$\text{He}_2^+$  moleküler orbitalleri:  $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(1)$

$$\text{Bağ Derecesi} = \frac{2 - 1}{2} = 0.5$$

Bağ derecelerinden anlaşılacağı üzere  $\text{He}_2^+$  daha kararlıdır.

- b) Formal yükler Lewis yapılarında gösterilmiştir. Üzerinde formal yükü yazılmayan atomların formal yükü sıfırdır.





a:  $NaNO_2$ , 2M  $H_2SO_4$ , 0 °C

b: Asetik anhidrit, piridin, 0 °C

c:  $SOCl_2$ , oda sıcaklığı

d:  $AlCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ , oda sıcaklığı

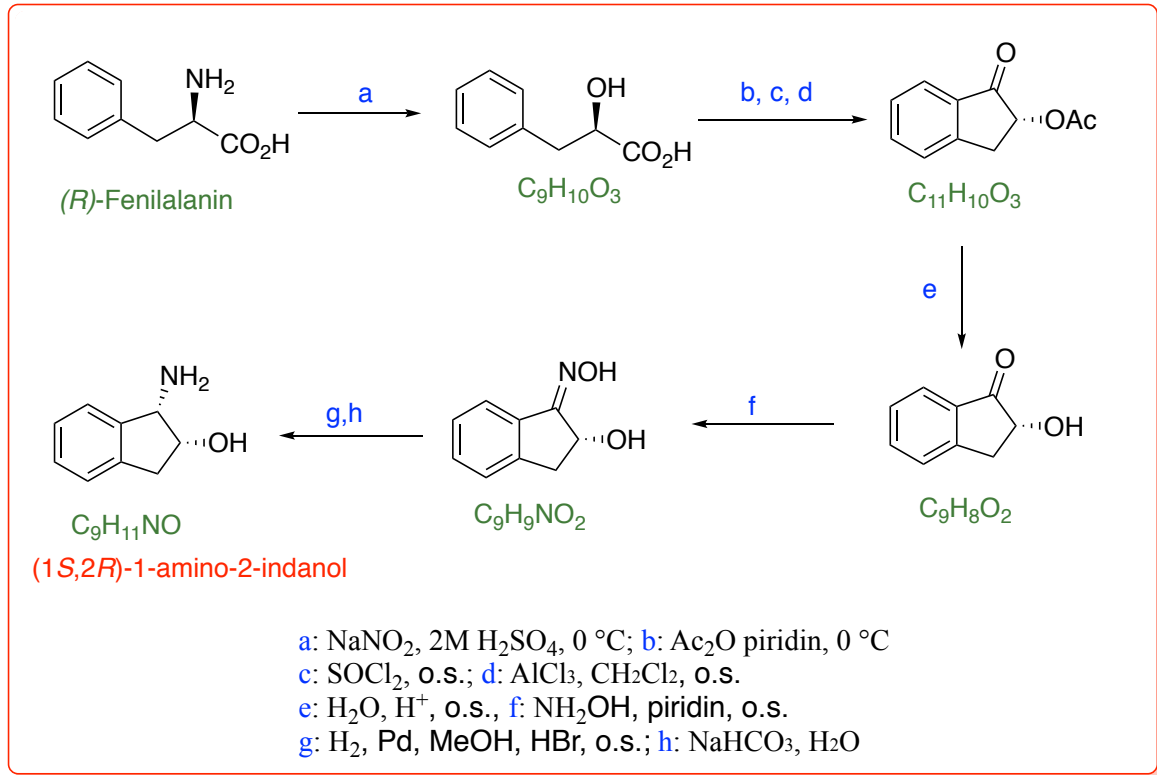
e:  $H_2O$ ,  $H^+$ , oda sıcaklığı, (rasemizasyon olmuyor)

f:  $NH_2OH$ , piridin, oda sıcaklığı

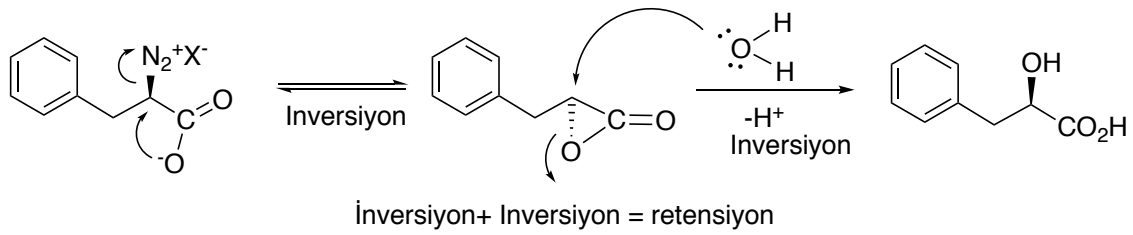
g:  $H_2$ , Pd, MeOH, HBr, oda sıcaklığı

h:  $NaHCO_3$ ,  $H_2O$

**ÇÖZÜM**



Sentez basamakları yukarıda verilmiştir. (a) basamağında a:  $NaNO_2$ , 2M  $H_2SO_4$ , 0 °C şartlarında amin grubu diazonyum tuzuna dönüşmekte ve kolay çıkan grup olan  $-N_2^+$  ile ortamdaki su nükleofilinin yer değiştirme tepkimesi sonucu alfa hidroksi asit molekülü elde edilmiştir. Bu aşamada konfigürasyonun korunmasını komşu grup etkisiyle açıklamak mümkündür. Moleküldeki asit anyonu, molekül içi yer değiştirme tepkimesi ile, laktona dönüşür. Bu aşamada bir inversiyon (konfigürasyon çevrilmesi) olmuştur. Oluşan lakton gerilimlidir ve nükleofilik ortamda kolaylıkla açılır (Bakınız: Ester Hidrolizi Bazik bi moleküler Ak mekanizması). Bu aşamadaki tepkimede bir  $SN'$  tepkimesidir ve bu aşamada da bir inversiyon olmaktadır. İki kademede toplam iki kez asimetric merkezde inversiyon olduğu için, toplam tepkime retensiyon (konfigürasyonun korunması) ile neticelenmiştir.



(b) Kademesi alkolün korunması, (c) kademesi asitten açıl klorür sentezini, (d) kademesi ise molekül içi Friedel-Craft açılasyon aşamaları içermektedir. (e) Kademesinde ester hidrolizi (alkol koruma grubunun uzaklaştırılmasını) tepkimesinden oluşmaktadır. Ketonlardan amin sentezi için redüktif aminasyon başta olmak üzere pek çok sentez yöntemi bulunmaktadır. Bir sentez yönteminde keton karbonilin önce oksime (f kademesi) ve daha sonra oksimin indirgenmesi (g kademesi) ile amine geçilmiştir. Son aşama aminin asit tuzunun nötralize edilmesi kademesini içermektedir. Hidrojenasyon aşamasında HBr kullanılması, tamamen asimetrik merkezlerdeki rasemleşmenin (yada epimerleşmenin) engellenmesi amacını taşımaktadır.

## Organik Kimya 2

Fenil vinil keton ( $\text{PhCOCH=CH}_2$ ) karbontetraklorür içerisinde  $\text{Br}_2$  ile tepkime vererek A bileşenine ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$ ) dönüşmektedir. Daha sonra bu bileşen  $\text{Et}_3\text{N}$  ile tepkime vererek B bileşenine ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrO}$ ), B bileşeni de  $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$  ile tepkime vererek C bileşenine ( $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$ ) dönüşmektedir.

a) A'dan C'ye kadar olan tepkimeleri yazarak tüm ürünleri gösteriniz. Eğer C bileşeni  $\text{NaBH}_4$  ile tepkime verirse hangi ürün oluşur? Yapısını çizerek gösteriniz.

b) Her bir basamak için tepkime mekanizmasını oklarla gösteriniz.

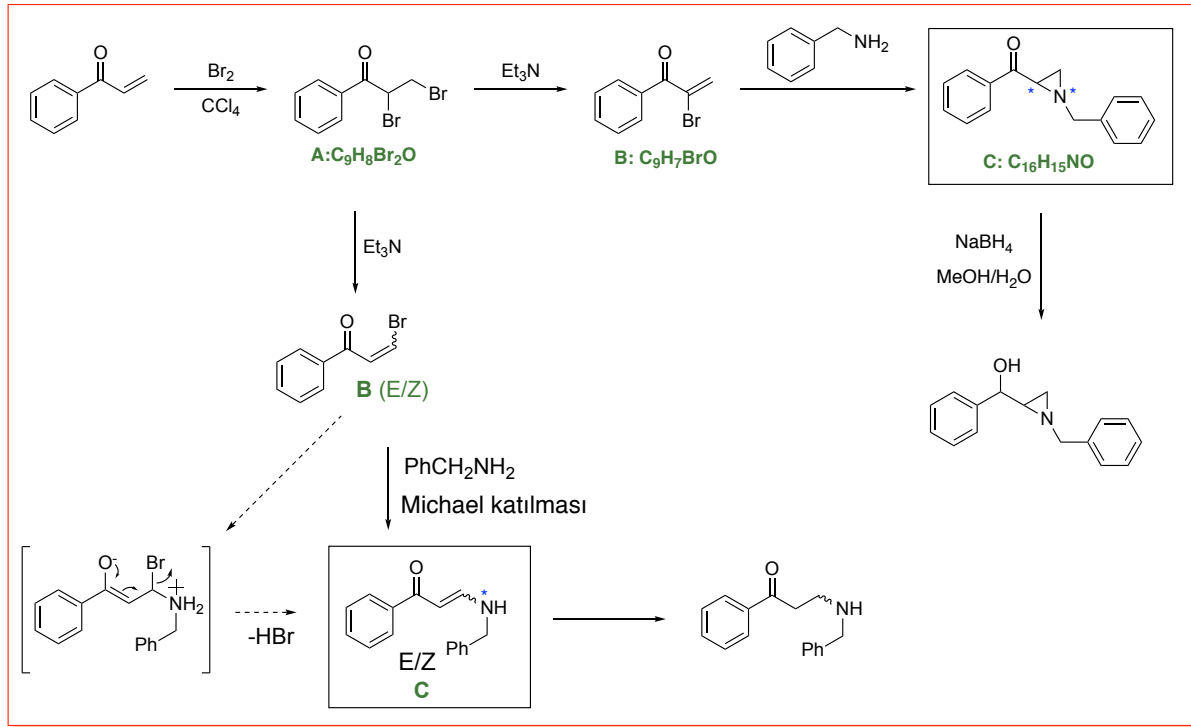
c) C bileşiğinde kaç kiral merkez vardır? Yapı üzerinde yıldız işareti koyarak belirtiniz.

d) Eğer  $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$  yerine  $\text{PhCH(Me)NH}_2$  bileşeninin R-stereoizomeri kullanılsaydı, oluşan

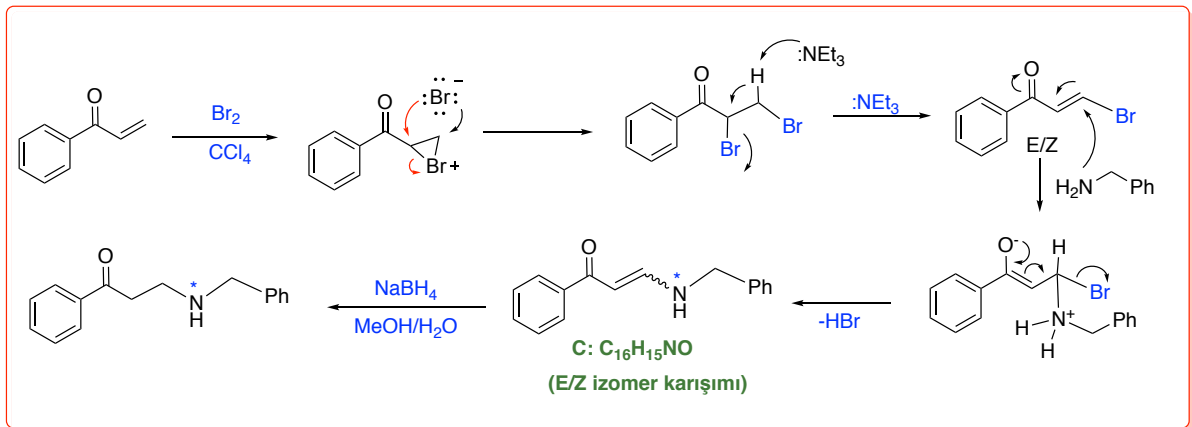
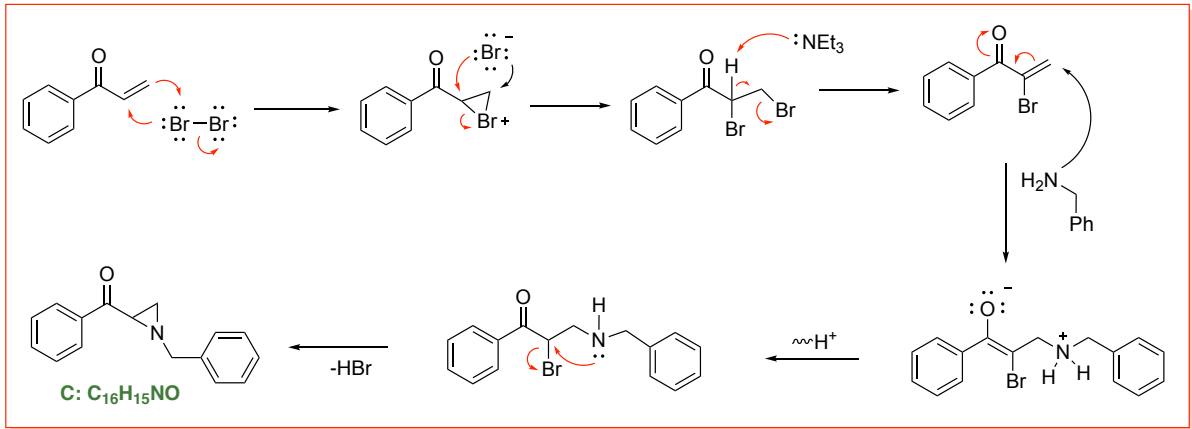
ürünün kaç stereoizomeri olurdu? Bu stereoizomerler arasındaki ilişki (enantiomer, diastereomer gibi) ne olurdu? Yazınız.

### ÇÖZÜM

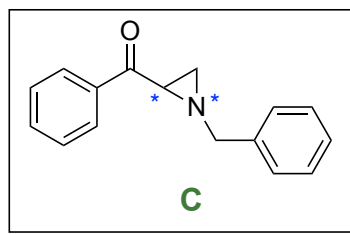
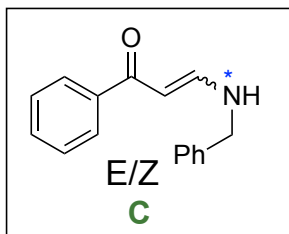
a) Brom katılma ürünü A'nın  $\text{NEt}_3$  ile eliminasyonu sonucu iki farklı ürün oluşabilir. Her ne kadar karbonile komşu  $\alpha$  protonu daha asidik olsa da,  $\beta$  hidrojeni sterik açıdan daha uygundur. Bu yüzden tepkimeden iki ürünün de oluşması olasıdır. Soruda B ve C yapıları için ilave ipuçları olmadığı için, olası iki farklı B ürününün, verilen tepkime şartlarındaki tepkimelerinin incelenmesi gerekir.



b) Tepkimede oluşması muhtemel B ve C yapılarının oluşumunda, tepkime adımları halojen katılması, eliminasyon ve Micheal tipi katılma basamaklarından oluşmaktadır.



**c)** Olası yapılardan biri iki (N atomu da dahil edildiğinde), diğeri ise bir tane kiral (stereojenik veya asimetrik) merkeze\* sahiptir.



**d)** Olası yapılardan her ikisinde de 4 stereo izomer mümkündür ve bunların hepsi birbirinin diastereoizomeridir.



