

2008 Yılı 16. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

ANORGANİK KİMYA I

a) Çinko ve bakır atomları yerdeğiştirme alaşımı oluşturmaktadır: Yüzey merkezli küp yapısındaki alaşımda, köşelerdeki çinko atomları bakır atomları ile yer değiştirirken yüzey merkezlerindeki çinko atomları yerlerini korumaktadırlar.

i. Bu alaşımın en basit kimyasal formülü nedir?

ii. Birim hücre yapısını çizip atomların pozisyonlarını gösteriniz. Bakır ve çinko atomlarının birbirine değdiklerini düşünerek alaşımın yoğunluğunu hesaplayınız. $r(\text{Zn}) = 137 \text{ pm}$, $r(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$. Bu alaşımda boş kalan hacim ne kadardır? Hesaplayınız.

iii. Çinko ve bakır atomlarının koordinasyon sayıları nedir?

b) M metalinin bir bileşiği olan 1 gram beyaz A katısı kuvvetlice ısıtıldığında diğer bir beyaz katı olan B ye dönüşürken; 25°C de 450 mL lik balonda 209 mm basınç oluşturan C gazı açığa çıkıyor. C gazının $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisinden geçirilmesiyle beyaz D katısı çökelmektedir. B katısının sulu çözeltisi kırmızı turnusol kağıdını maviye çevirir ve bu çözeltiye seyreltik HCl katılıp kuruluğa kadar buharlaştırılırsa beyaz E katısı elde edilir. E, bunzen alevinde ısıtıldığında yeşil renk verir. B nin sulu çözeltisi H_2SO_4 ile muamele edilirse yine beyaz bir katı olan F elde edilir. A dan F'ye maddeleri tanımlayıp, kimyasal tepkimeleri yazınız. M'nin Na, Rb, Ca, Cu, Sn, ve Ba arasından hangi element olduğunu belirtiniz.

ÇÖZÜM

a.

i.

Köşedeki bir atomun birim hücreye katkısı: $\frac{1}{8}$

Yüzey merkezdeki bir atomun birim hücreye katkısı: $\frac{1}{2}$

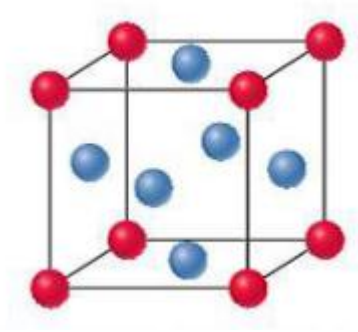
Birim hücredeki Zn sayısı: $6 \times \frac{1}{2} = 3$

Birim hücredeki Cu sayısı: $8 \times \frac{1}{8} = 1$

Alaşımlın basit formülü: Zn_3Cu

ii.

Birim hücrenin yapısı:



Kaynak: Petrucci, Ralph H. 2007. *General chemistry: principles and modern applications*. Upper Saddle River, N.J.: Pearson/Prentice Hall, 10th edition

kırmızı: **Bakır atomları**

mavi : **Zn atomları**

Birim hücrenin yoğunluğu = $d = \frac{\text{hücrenin kütlesi}}{\text{hücrenin hacmi}}$

Hücrenin hacmi = $V = a^3$

a: Birim hücrenin boyutu

$$(2 \times r_{Zn} + 2 \times r_{Cu})^2 = 2a^2$$

$$(2 \times 137 + 2 \times 128)^2 = 2a^2 \Rightarrow a = 374 \text{ pm} = 3.74 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$V = (3.74 \times 10^{-10})^3 = 5.23 \times 10^{-29} \text{ m}^3 = 5.23 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$m = 3 \times \left(\frac{M_A(Zn)}{N_A} \right) + \left(\frac{M_A(Cu)}{N_A} \right)$$

$$m = 3 \text{ atom} \times \frac{65.4 \text{ gram}}{6.02 \times 10^{23} \text{ atom}} + \frac{63.5 \text{ gram}}{6.02 \times 10^{23}} = 4.31 \times 10^{-22} \text{ gram}$$

Birim hücrenin yoğunluğu: $d = \frac{4.31 \times 10^{-22} \text{ gram}}{5.23 \times 10^{-23} \text{ dm}^3} = 8.24 \text{ gram/cm}^3$

Birim hücrenin boş olan hacmini bulabilmek için dolu olan hacmin toplam hacime oranı ele alınabilir:

$$f_v = \frac{\text{birim hücredeki atomların hacmi}}{\text{birim hücrenin hacmi}}$$

Birim hücrede 3 Zn, 1 Cu atomu vardır. Atomlar küre olarak düşünülürse atomun hacmi:

$$V_{atom} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Birim hücredeki atomların hacmi = $V_d = 3 \times V_{Zn} + V_{Cu}$

$$V_d = (3 \times \frac{4}{3} \pi \times r_{Zn}^3) + (\frac{4}{3} \pi \times r_{Cu}^3)$$

$$V_d = \left((3 \times \frac{4}{3} \pi \times 137^3) + (\frac{4}{3} \pi \times 128^3) \right) \times 10^{-36} m^3 = 4.11 \times 10^{-29} m^3$$

$$f_v = \frac{4.11 \times 10^{-29} m^3}{5.23 \times 10^{-29} m^3} = 0.7858$$

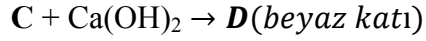
Boş olan hacim oranı = $1 - 0.7858 = 0.2142$

Birim hücrenin %21.42 boştur

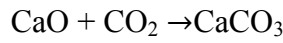
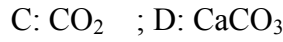
iii.

Yüzey merkezli yapıda, köşede bulunan bakır atomlarının koordinasyon numarası 12, yüzey merkezinde bulunan çinko atomlarının koordinasyon numarası 4'tür.

b.



Ca'un beyaz katı olan bileşiği $CaCO_3$ olabilir. O halde C gazı karbondioksittir.



B katısı bazik özellik gösteriyor. Verilen elementlerin oksitleri bazik oksitler'dir. A bileşiği M metalinin karbonatı'dır **A: M_xCO_3 ($x = 1,2$)**

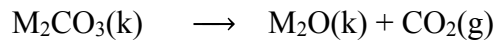
Çıkan CO_2 gazının mol sayısı bulunabilir:

$$PV = nRT$$

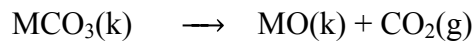
$$P = (209/760) = 0.275 \text{ atm}$$

$$n(CO_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{0.275 \times 0.450}{0.082 \times 298.15} = 5.06 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

M: 1A grubu elementi olursa:



M: 2A grubu elementi olursa



Reaksiyonlardan görüldüğü gibi, A katısının mol sayısı oluşan CO_2 gazının mol sayısına eşittir.

$$n(A) = n(CO_2) = 5.06 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

A katısının molar ağırlığı (M_A) aşağıdaki gibi bulunabilir:

$$M_A(A) = \frac{1 \text{ gram}}{5.06 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 197.63 \frac{\text{gram}}{\text{mol}}$$

M: 1A grubu elementi olursa : $A = M_2CO_3$

$$M_A(M) = (M_A(A)) - (M_A(CO_3))/2 = (197.63 - (12.011 + 3 \times 15.99))/2$$

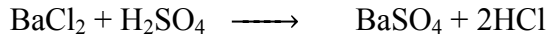
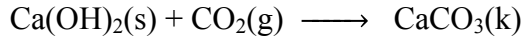
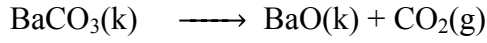
$M_A(M) = 68.82 \text{ gram/mol}$: 1A grubunda Molar ağırlığı 68.82 gram/mol olan element **bulunmuyor**.

M: 2A grubu elementi olursa : $A = MCO_3$

$$M_A(M) = (M_A(A)) - (M_A(CO_3)) = (197.63 - (12.011 + 3 \times 15.99))$$

$M_A(M) = \mathbf{137.065 : Ba \text{ elementi}}$

Tepkimeler:



M: Ba; A: BaCO₃ ; B: BaO; C:CO₂; D: CaCO₃;E: BaCl₂;F: BaSO₄

ANORGANİK KİMYA II

a) Kromun iş fonksiyonu 4.5 eV 'tur. Dalga boyu 250 nm olan fotonlar ince bir krom plaka üzerine yönlendirildiği zaman kopan elektronların de Broglie dalga boyunu hesaplayınız. Kullanılan ışık kaynağının gücü 4.782 kJ/s ve iyonlaşma verimi %85 ise, 5.0 s süresince ışınlama devam ettiği takdirde ne kadar mol Cr^+ oluşur?

b) Cr ve Cr^+ da, kaç tane elektronun kuantum sayılarından biri $l=0$ 'dır?

c) Cr, Cr^+ , Cr^{2+} nın iyonlaşma enerjileri ve yarıçapları ne şekilde değişir?

ÇÖZÜM

İş fonksiyonu bir elektronu koparmak için gereken enerjidir ve bağlanma enerjisi(B.E) olarak bilinir. Gönderilen fotonların enerjisi iş fonksiyonundan fazla olduğu zaman elektron kopar.

Gönderilen fotonların enerjisi ile bağlanma enerjisi arasındaki fark kopan elektronun Kinetik enerjisi olur.

$$E = B.E + K.E$$

E: verilen enerji, B.E: Bağlanma Enerjisi, K.E: Kinetik Enerji

Gönderilen fotonların enerjisi:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

E: enerji[J], h: Plank sabiti[J/s], c: ışığın hızı[m/s], λ :fotonun dalga boyu [m]

a.

$$E_{250} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}) \times (2.99 \times 10^8)}{250 \times 10^{-9}} = 7.95 \times 10^{-19} J$$

$$\text{Bağlanma Enerjisi} = B.E = 4.5 \text{ eV} = 4.5 \text{ eV} \times \frac{1.60217 \times 10^{-19} J}{1 \text{ eV}} = 7.21 \times 10^{-19} J$$

$$E_{250} = B.E + K.E$$

$$7.95 \times 10^{-19} = 7.21 \times 10^{-19} + K.E$$

$$K.E = 7.4 \times 10^{-20} J$$

Elektronların dalga olduğu düşünülerek dalga boyu hesaplanabilir

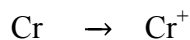
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$7.4 \times 10^{-20} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}) \times (2.99 \times 10^8)}{\lambda}$$

$$\lambda = 2.67 \times 10^{-6} m$$

Oluşan Cr^+ için mol sayısı aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

Önce Cr^+ oluşması için gereken enerji kJ/mol cinsinden bulunabilir:



$$E = 7.95 \times 10^{-19} \frac{J}{foton} \times \frac{6.02 \times 10^{23} foton}{mol} \times \frac{kJ}{1000J} = 478.59 \frac{kJ}{mol}$$

Verilen Enerji:

$$4.782 \frac{kJ}{saniye} \times 5 saniye \times \frac{85}{100} = 20.32 kJ$$

Oluşan Cr^+ için mol sayısı:

$$n = 20.32 kJ \times \frac{1 mol}{478.59 kJ} = 0.042 mol$$

b.

kuantum sayısı, $l = 0$: s orbitali

Cr ve Cr^+ için elektron dizilimleri aşağıdaki gibidir:

$_{24}Cr: (1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^63d^5)(4s^1) \Rightarrow$ s orbitalindeki elektron sayısı = 7

$_{24}Cr^+: (1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^63d^5) \Rightarrow$ s orbitalindeki elektron sayısı = 6

c.

İ. E: İyonlaşma Enerjisi

r: yarıçap

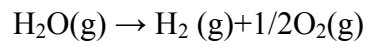
Atomlar/iyonlar elektron verdikçe yarıçapları küçülür, yük/yarıçap oranı artar ve elektron koparmak zorlaştığı için İyonlaşma enerjisi artar

$$r(Cr) > r(Cr^+) > r(Cr^{2+})$$

$$İ.E(Cr) < İ.E(Cr^+) < İ.E(Cr^{2+})$$

FİZİKOKİMYA I

a) Gaz fazındaki suyun (298 K'deki) standart oluşum entalpisi -241.83 kJ/mol'dür. Aşağıdaki tepkime için 298 K'deki entalpi değişimini bulunuz.



b) 298.00 K ve 4 bar'daki O_2 gazı adyabatik ve tersinir olarak genişletildiğinde basıncının 2 bar ve sıcaklığının 244.36 K olduğu gözlenmiştir. Bu işlem için q, w ve ΔU 'nun değerlerini

ve O₂ gazının Cp değerini bulunuz. (Cp'nin sıcaklıktan bağımsız olduğunu ve O₂ gazının ideal davrandığını varsayınız)

c) H₂O(g) ve H₂(g) için (298 K'deki) C_p değerleri sırasıyla 33.58 J/K mol ve 28.824 J/K mol'dür.

Cp değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayarak ve (b) şıkında O₂ gazı için bulduğunuz Cp değerini kullanarak, (a) şıkındaki tepkimenin 388 K'deki entalpisini bulunuz.

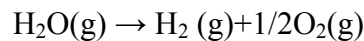
d) 1 bar basınç altında 3 dm³ 'lük bir hacim kaplayan ideal bir gaz sabit sıcaklıkta 2 dm³ 'lük bir hacme sıkıştırılmaktadır.

i. Sıkıştırma işlemi 2 bar'lık sabit dış basınçta gerçekleştirildiğinde yapılan işi bulunuz.

ii. Aynı sıkıştırma işlemi en az miktarda iş yaparak gerçekleştirmek için nasıl bir yol izlenmelidir. Bu yolla yapılacak iş miktarını bulunuz.

ÇÖZÜM

a.



$$\Delta_{\text{reaksiyon}} H^\circ = \sum \Delta_{\text{oluşum}} H^\circ(\text{ürünler}) - \sum \Delta_{\text{oluşum}} H^\circ(\text{reaktifler})$$

$$\Delta_{\text{reaksiyon}} H^\circ = \Delta_{\text{oluşum}} H^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2} \times \Delta_{\text{oluşum}} H^\circ(\text{O}_2) - \Delta_{\text{oluşum}} H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_{\text{reaksiyon}} H^\circ = 0 + 0 - 241.83 = \mathbf{241.83 \frac{kJ}{mol}}$$

b.

Adiyabatik tersinir genişleme için:

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c \quad c = C_v/R$$

$$PV = nRT \Rightarrow V = nRT/P$$

$$\left(\frac{nRT_1}{P_1}\right) T_1^c = \left(\frac{nRT_2}{P_2}\right) T_2^c \Rightarrow \frac{T_1^{c+1}}{P_1} = \frac{T_2^{c+1}}{P_2}$$

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{c+1} = \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{298.00}{244.36}\right)^{c+1} = \frac{4}{2} \Rightarrow c + 1 = 3.5 \Rightarrow c = 2.5$$

$$c = \frac{C_v}{R} \Rightarrow C_v = R \times c = 8.3145 \times 2.5 = 20.78 \frac{J}{K \text{ mol}}$$

$$C_p = C_v + R = 20.78 + 8.3145 = 29.1 \frac{J}{K \text{ mol}}$$

Adyabatik değişimlerde ısı değişimi, $Q = 0$

$w = \Delta U = n C_v \Delta T = 20.78 \times (244.36 - 298) \times n = -1114.6n \text{ J}$ (n veya V değerleri verilmediğinden n'i bir sabit olarak kabul ediyoruz)

c.

Sıcaklık değişiminden gelen entalpi değişimi : $\Delta H = C_p \times \Delta T$

298 K'deki tepkime entalpisi: $\Delta_{298}H = 241.83 \text{ kJ/mol}$

388 K'deki tepkime entalpisi aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\Delta_{388}H = \Delta_{298}H + \sum C_p \times \Delta T$$

$$\Delta_{388}H = \Delta_{298}H + (C_p(H_2) + \frac{1}{2} C_p(O_2) - C_p(H_2O)) \times \Delta T$$

$$\Delta_{388}H = 241.83 + (28.824 + 29.1/2 - 33.58) \times (388 - 298)$$

$$\Delta_{388}H = 1123.29 \text{ kJ/mol}$$

d.

$$P = 1 \text{ bar}, V = 3 \text{ dm}^3 \rightarrow V = 2 \text{ dm}^3$$

i. Yapılan iş = $w = -P_{dış} \times \Delta V = -2 \times (2 - 3) = 2 \text{ bar} \times \text{dm}^3 = 200 \text{ Pa} \times \text{m}^3 = 200 \text{ J}$

ii. Önce (1) sabit basınç altında gaz sıkıştırılır (bu basamakta sıcaklık azalır). Sonra (2) sabit hacimde basıncın artmasında izin verilir.

Basamak (1)'de görülen iş = $-1(-2-3) = 1 \text{ bar} \times \text{dm}^3$

Basamak (2)'de görülen iş = 0

Toplam iş = $1 \text{ bar} \times \text{dm}^3 = 100 \text{ J}$

FİZİKOKİMYA II

Bazı değerleri aşağıdaki tabloda verilen, hidrazin, N_2H_4 , yanma tepkimesi yüksek miktarlarda ısı açığa çıkardığı için roket yakıtı olarak da kullanılmaktadır.

Donma noktası	2.0 °C	Erime Entalpisi	12.66 kJ/mol
Kaynama noktası	113.5 °C	Yanma entalpisi	-667.2 kJ/mol
Kritik sıcaklık	380 °C	Kritik basınç	145.4 atm
25 °C yoğunluk	1.0045 g/mol	Buhar basıncı (25 °C'de)	14.4 mmHg

a) Hidrazin için faz diyagramını çizerek önemli noktaları işaretleyiniz. Hidrazin için erime noktasında süblimleşme entalpisini, $\Delta H_{\text{süblimleşme}}^\circ$ ve 5°C'de buhar basıncını (mmHg) hesaplayınız.

b) Atmosferde bulunan ozon, hidrazin ile tepkimeye girdiğinde azot ve su oluşmaktadır. Suyun oluşma hızı $2.0 \times 10^4 \text{ M/san}$ olduğuna göre, ozonun harcanma hızını hesaplayınız.

c) Hidrazin, rodyum(IV)'in rodyum(III)'e indirgenmesinde kullanılmaktadır. Aşağıdaki tabloda, bu indirgenme tepkimesi için 40 °C de yapılan farklı deneylerde bulunan ilk hızlar verilmiştir.

Deney	$[\text{Rh(IV)}]$ (M)	$[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ (M)	$[\text{H}^+]$ (M)	$d[\text{Rh(IV)}] / dt$ (1/san)
-------	-----------------------	--------------------------------	--------------------	---------------------------------

1	0.0100	0.0100	0.0100	-0.00010
2	0.0200	0.0100	0.0100	-0.00020
3	0.0200	0.0200	0.0100	-0.00040
4	0.0200	0.0100	0.0200	-0.00010

Bu tablodan yararlanarak indirgenme tepkimesi için hız ifadesini yazınız ve hız sabitini hesaplayınız. Tepkime koşullarında, hidrazinin niçin hidrazinyum iyonu, $N_2H_5^+$, şeklinde bulunduğunu açıklayınız.

d) Bu tepkime için iki olası mekanizma düşünülmüştür. Birinci mekanizmaya göre tepkime tek basamaklı olup bu basamakta hidrazinyum iyonu Rh(IV) ile tepkimeye girip Rh(III) oluşturmaktadır. Bu tepkime için aktivasyon enerjisi 70 kJ/mol dür. İkinci mekanizma da ise birinci basamakta hidrazinyum iyonu hidrazinle hızlı bir denge oluşturmakta ve hidrazin ikinci basamakta Rh(IV) ile tepkimeye girip Rh(III) oluşturmaktadır. İkinci mekanizmanın basamakları için aktivasyon enerjileri birinci basamak ileri tepkime için 30, birinci basamak geri tepkime için 50 ve ikinci basamak için 70 kJ/mol dür. Bu mekanizmalardan hangisi c şikkında bulduğunuz hız ifadesi ile uyumludur, gösteriniz ve tepkimenin aktivasyon enerjisini hesaplayınız.

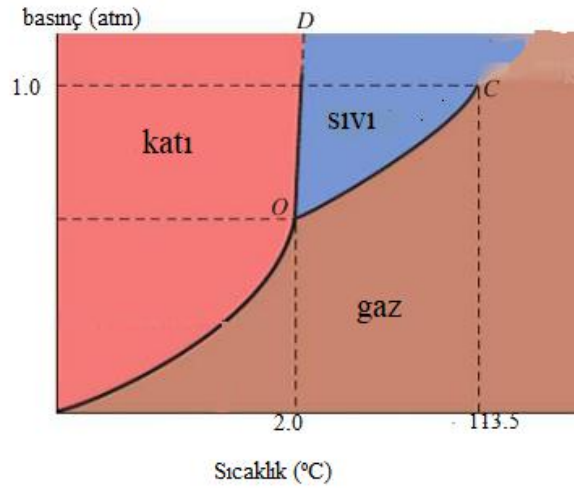
e) Hidrazin yüksek yanma enerjisi nedeni ile yakıt pillerinde de kullanılabilir. Hidrazin yüksek yanma enerjisi nedeni ile yakıt pillerinde de kullanılabilir.

N_2H_4 / O_2 yakıt pillerinde ortam bazik olup bu ortamda hidrazinin yükseltgenmesinde su ve $N_2(g)$ çıkmaktadır. Diğer yarı tepkime ise O_2 (nin) indirgenmesi olup bu yarı tepkime için $E^\circ = +1.23V$ dur. Bu pil için katot ve anot tepkimelerini yazınız, pil potansiyelini ve anot tepkimesi için standart elektrot potansiyeli hesaplayınız.

($S^\circ(O_2(g))=205.0$, $S^\circ(N_2(g))=191.5$, $S^\circ(H_2O(l))=69.9$, ve $S^\circ(N_2H_4(l))=237.5$ J/K.mol)

ÇÖZÜM

a) Faz diyagramı:



İlk olarak buharlaşma entalpisi($\Delta_v H$) bulunabilir:

Kaynama sıcaklığında (113.5 °C = 386.15 K) buhar basıncı 1 atm'dir.

Buhar basıncının sıcaklıkla değişimi $\Delta_v H$ 'ye bağlıdır:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

1 atm = 760 mmHg

$$\ln \frac{1.0}{(14.4/760)} = \frac{\Delta_v H}{8.3145} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{386.15} \right)$$

Buharlaşma entalpisi:

$$\Delta_v H = 43142.66 J/mol$$

Aynı eşitliği kullanarak **5 °C(278.15 K)**'deki buhar basıncı hesaplanabilir:

$$\ln \frac{1.0}{P_{278.15}} = \frac{43142.66}{8.3145} \left(\frac{1}{278.15} - \frac{1}{386.15} \right)$$

5 °C(278.15 K)'deki buhar basıncı:

$$P_{278.15} = 5.42 \times 10^{-3} \text{ atm} = 4.12 \text{ mmHg}$$

$$\Delta H_{\text{süblimleşme}}^{\circ} = \Delta H_{\text{erime}}^{\circ} + \Delta H_{\text{v}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{süblimleşme}}^{\circ} = 12.66 + 43.14 = 55.8 \text{ kJ/mol}$$



$$\frac{\text{Suyun oluşma hızı}}{3} = -\text{Ozonun harcanma hızı} = R(\text{O}_3)$$

$$R(\text{O}_3) = \frac{2.0 \times 10^4 \text{ M/san}}{3} = 6.67 \times 10^3 \text{ M/san}$$

c) Rh(IV) reaktif olduğu için, $d[\text{Rh(IV)}] / dt < 0$

$$\text{Reaksiyon Hızı} = -d[\text{Rh(IV)}] / dt$$

$$\text{Hız} = k[\text{Rh(IV)}]^a [\text{N}_2\text{H}_5^+]^b [\text{H}^+]^c$$

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{0.00020}{0.00010} = 2 = \frac{(0.0200)^a (0.0100)^b (0.0100)^c}{(0.0100)^a (0.0100)^b (0.0100)^c} = 2^a \Rightarrow 2^a = 2 \Rightarrow a = 1$$

$$\frac{R_3}{R_2} = \frac{0.00040}{0.00020} = 2 = \frac{(0.0200)^a (0.0200)^b (0.0100)^c}{(0.0200)^a (0.0100)^b (0.0100)^c} = 2^b \Rightarrow 2^b = 2 \Rightarrow b = 1$$

$$\frac{R_2}{R_4} = \frac{0.00020}{0.00010} = 2 = \frac{(0.0200)^a (0.0100)^b (0.0100)^c}{(0.0200)^a (0.0100)^b (0.0200)^c} = \left(\frac{1}{2}\right)^c \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^c = 2 \Rightarrow c = -1$$

$$\text{Hız} = \frac{k[\text{Rh}][\text{N}_2\text{H}_5^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$0.00010 = k \frac{(0.0100)(0.0100)}{(0.0100)} \Rightarrow k = 0.0100 \text{ s}^{-1}$$

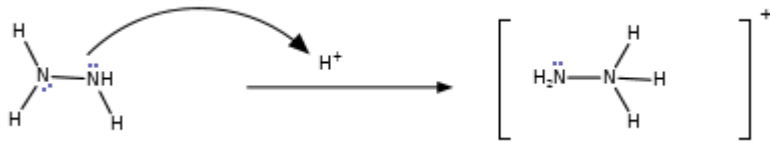
$$0.00020 = k \frac{(0.0200)(0.0100)}{(0.0100)} \Rightarrow k = 0.0100 \text{ s}^{-1}$$

$$0.00040 = k \frac{(0.0200)(0.0200)}{(0.0100)} \Rightarrow k = 0.0100 \text{ s}^{-1}$$

$$0.00020 = k \frac{(0.0200)(0.0100)}{(0.0200)} \Rightarrow k = 0.0100 \text{ s}^{-1}$$

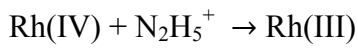
Reaksiyon Hız sabiti = $k = 0.0100 \text{ s}^{-1}$

Tepkime koşullarında H^+ bulunduğu için hidrazin protonlanır:



d)

1. Mekanizma



$$\text{Hız} = k[\text{Rh(IV)}][\text{N}_2\text{H}_5^+]$$

2. Mekanizma



Mekanizmalarda hız eşitliği ürünün oluştuğu basamak için yazılır

$$\text{Hız} = k_2[\text{Rh(IV)}][\text{N}_2\text{H}_4]$$

N_2H_4 ara ürün olduğu için değişim hızı sıfırdır

$$\frac{d[N_2H_4]}{dt} = k_1[N_2H_5^+] - k_{-1}[N_2H_4][H^+] - k_2[Rh(IV)][N_2H_4] \simeq 0$$

$$k_1[N_2H_5^+] = k_{-1}[N_2H_4][H^+] + k_2[Rh(IV)][N_2H_4]$$

$$[N_2H_4] = \frac{k_1[N_2H_5^+]}{k_{-1}[H^+] + k_2[Rh(IV)]}$$

$$Hız = \frac{k_2 k_1 [N_2H_5^+][Rh(IV)]}{k_{-1}[H^+] + k_2[Rh(IV)]}$$

$k_2 \ll k_{-1}$ koşulunda Hız, c şıkkındaki Hız ifadesiyle aynı

$$Hız = \frac{k[Rh][N_2H_5^+]}{[H^+]} \quad k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

Reaksiyon hız sabiti ile Aktivasyon Enerjisi arasındaki ilişki Arrhenius eşitliğine göre hesaplanabilir:

$$\text{Arrhenius eşitliği: } k = Ae^{-(E_a/RT)}$$

$$k_1 = A_1 e^{-(E_{a1}/RT)}$$

$$k_{-1} = A_{-1} e^{-(E_{a-1}/RT)}$$

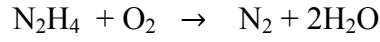
$$k_2 = A_2 e^{-(E_{a2}/RT)}$$

$$k = \frac{A_2 A_1}{A_{-1}} e^{-(E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1})/RT}$$

$$\text{Reaksiyonun aktivasyon enerjisi} = E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1} = 30 + 70 - 50 = 50 \text{ kJ/mol}$$

e)

Yanma tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Reaksiyon için:

Entalpi değişimi = Yanma Entalpisi: $\Delta_r H^\circ = -667.2 \text{ kJ/mol}$

Entropi değişimi : $\Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r S^\circ = \Delta S^\circ(\text{N}_2) + 2 \times \Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - (\Delta S^\circ(\text{N}_2\text{H}_4) + \Delta S^\circ(\text{O}_2))$$

$$\Delta_r S^\circ = (191.5 + 2 \times 69.9 - (237.5 + 205)) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

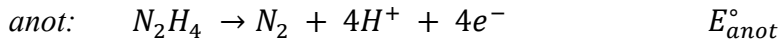
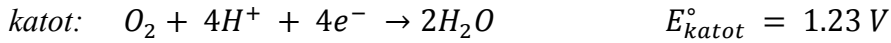
$$\Delta_r S^\circ = -111.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Reaksiyonun Gibbs enerji değişimi: $\Delta_r G^\circ$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - 298 \times \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -667200 - 298 \times (-111.2) = -634062.4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -634.06 \text{ kJ/mol}$$

Yarı pil tepkimeleri:



Reaksiyonun Gibbs enerji değişimi ile pil potansiyeli arasındaki eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\Delta_r G^\circ = -nFE_{\text{pil}}^\circ \quad \text{F: Faraday sabiti, } n = \text{elektron sayısı}$$

$$-634062.4 = -4 \times 96485 \times E_{\text{pil}}^\circ$$

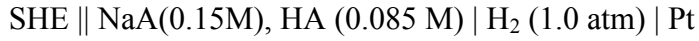
$$E_{\text{pil}}^\circ = 1.64 \text{ V}$$

$$E_{\text{pil}}^\circ = E_{\textit{katot}}^\circ - E_{\textit{anot}}^\circ$$

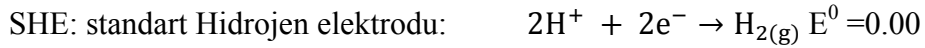
$$1.64 = 1.23 - E_{\text{anot}}^{\circ} \Rightarrow E_{\text{anot}}^{\circ} = -0.41 \text{ V}$$

ANALİTİK KİMYA I

Aşağıdaki hücrenin gerilimi **-0.47 V** olduğuna göre zayıf asit HA'nın **K_a** sabitini hesaplayınız.



ÇÖZÜM



H⁺ iyonu derişiminin veya H₂ gazının basıncının (p(H₂)) 1'den farklı olduğu durumlarda hücre gerilimi aşağıdaki gibi Nernst denkleminde göre değişir

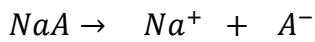
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{p(\text{H}_2)}$$

F = Faraday sabiti = 96485 C/mol , n= elektron sayısı = 2

$$-0.47 = 0.00 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96485} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{1}$$

$$[\text{H}^+] = 1.13 \times 10^{-8} \text{ M}$$

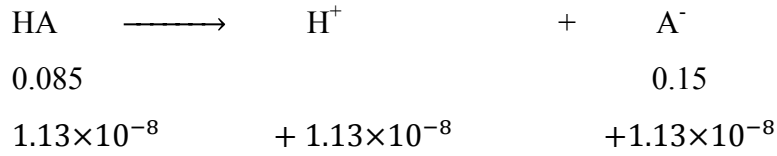
H⁺ iyonlarının derişiminden HA'nın K_a sabiti bulunabilir:



0.15 M

-0.15 M +0.15M +0.15M

0.00 0.15 M 0.15 M



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(0.15 + 1.13 \times 10^{-8})(1.13 \times 10^{-8})}{(0.085 - 1.13 \times 10^{-8})} = 1.99 \times 10^{-8}$$

ANALİTİK KİMYA II

$\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ suda az çözünen bir tuzdur; $K_{\text{çç}} = 3.2 \times 10^{-10}$. 50.00 mL, 0.0500 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ile 50.00 mL KIO_3 sulu çözeltileri karıştırılıyor. Sonuçta oluşan karışımda Ce^{3+} derişiminin 1.64×10^{-7} M olabilmesi için KIO_3 çözeltisinin molar derişimi ne olmalıdır?

ÇÖZÜM

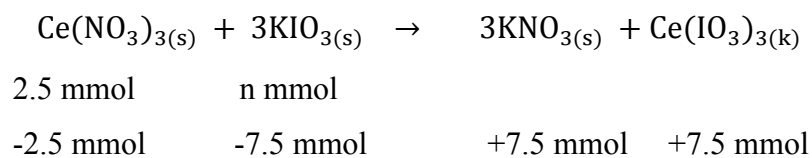
KIO_3 çözeltisinin mol sayısı = n olsun

Çözeltiler karıştırıldığında toplam hacim = 50 + 50 = 100 ml

$$n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3) = 50 \text{ ml} \times \frac{0.0500 \text{ mol}}{\text{L}} = 2.5 \text{ mmol}$$

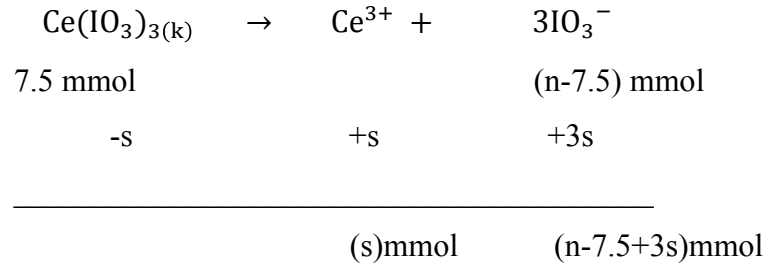
$$n(\text{KIO}_3) = n \text{ mmol}$$

Önce $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ve KIO_3 reaksiyona girer



$$0.0 \qquad (n-7.5) \text{ mmol} \qquad (7.5)\text{mmol} \qquad (7.5) \text{ mmol}$$

Sonra oluşan $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ iyonlarına ayırışır:



$$s / 100 \text{ ml} = \text{çözünürlük} = [\text{Ce}^{3+}] = 1.64 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{IO}_3^-] = \frac{(n - 7.5)}{100} + (1.64 \times 10^{-7} \times 3)$$

$$K_{\text{çç}} = [\text{Ce}^{3+}] [\text{IO}_3^-]^3$$

$$3.2 \times 10^{-10} = (1.64 \times 10^{-7}) \left(\frac{(n - 7.5)}{100} + (1.64 \times 10^{-7} \times 3) \right)^3$$

$$(1.64 \times 10^{-7} \times 3) \ll \frac{(n-7.5)}{100} \text{ varsayımı yapılabilir:}$$

$$3.2 \times 10^{-10} = (1.64 \times 10^{-7}) \left(\frac{(n - 7.5)}{100} \right)^3$$

$$n = 20 \text{ mmol}$$

$$M(\text{mol/L}) = \frac{n(\text{mmol})}{V(\text{ml})} \Rightarrow n = M \times V$$

$$20 = M(\text{KIO}_3) \times 50$$

$$M(\text{KIO}_3) = 0.4 \text{ mol/L}$$


KIO_3 çözeltisinin molar derişimi = 0.4 mol/L

ORGANİK KİMYA I

1-Metilsiklopenten'in aşağıdaki reaktiflerle tepkimesi sonucunda oluşacak ürünlerin stereo izomerlerini (a ve b şıkları için) belirterek ve R,S-sistemini kullanarak yapılarını ve isimlerini yazınız.

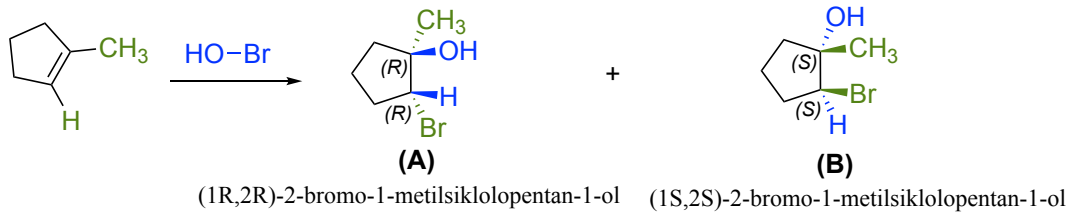
a) HOBr

b) 1) BH_3 2) H_2O_2 , ^-OH

c) 1) HBr , 2) Mg , 3)  4) H_2O , 5) PBr_3 , 6) Ph_3P 7) CH_3ONa , 8) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, 9) H_2O_2

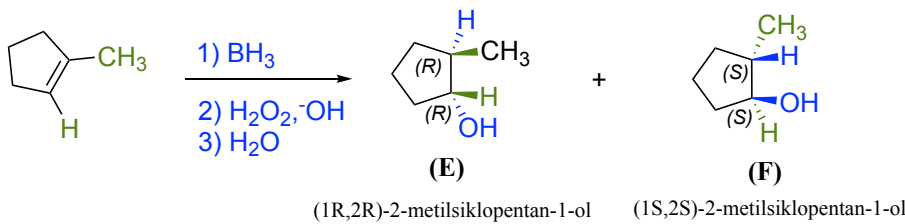
ÇÖZÜM

a) HOBr 'ün alkenlere katılması stereoselektif bir tepkimedir ve tepkimede önce, tıpkı alkenlerin halojenasyonunda olduğu gibi önce bromonyum iyonu oluşur ve oluşan üçlü halka, nükleofilin zıt yüzden atak yapması açılır ve trans katılma ürünleri oluşur. Tepkimede brom elektrofili düzlemsel yapıya sahip alkene her iki yüzden eşit oranlarda yaklaşacağı için tepkime enantiyoselektif bir tepkime değildir ve tepkime sonunda enantiyomerler karışımı (rasemik karışım oluşur). Bu tepkime aynı zamanda regioselektif bir tepkimedir. Oluşan bromonyum iyonu özdeş yapıda değildir, daha kararlı karbokatyonu oluşturacak şekilde polarize olmuştur. Bu durumda $-\text{OH}$ nükleofili, daha çok sterik engelli olmasına rağmen daha güçlü elektrofilik merkez olan metilin bağlı olduğu karbon merkezine atak yapar.



Mekanizma eklenebilir

b) Alkenlerin hidroborasyonu da hem regio- hem de stereoselektif bir tepkimedir. Alkenlerin hidrobroasyonu sonucu alkoller oluşur ve tepkimede oluşan ürün anti Markovnikov katılma ile sonuçlanır. Tepkime mekanizması incelendiğinde BH_3 molekülünde H_2B-H 'ın çift bağa aynı yüzden (*cis*) katıldığı görülür. Katılma sonunda yapıdaki trialkilboranlarda oksidasyon aşamasında, bor atomunun oksijenle değişiminde stereokimya korunduğu için (retensiyon), toplam tepkimede moleküle su katılmasında H atomu ve OH *cis* olarak yapıya dahil olmaktadır. Tepkimede düzlemsel yapıya sahip alkençift bağına BH_3 , her iki yüzden eşit oranlarda yaklaşacağı için tepkime enantiyoselektif bir tepkime değildir ve tepkime sonunda enantiyomerler karışımı (rasemik karışım oluşur).



ORGANİK KİMYA II

Yapısında halka içeren C_6H_{10} kapalı formülüne sahip alken bileşeninin olası izomerlerinden 5 tanesi *cis-trans* geometrik izomer yapısına sahiptir. Bu izomerler **A**, **B**, **C**, **D** ve **E** olarak işaretlenmiş, 5 ayrı şişede bulunmaktadır. Ancak hangi şişede hangi izomer olduğu bilinmemektedir. Bu şişelerin hangi izomeri içerdiğini bulmak için her birinden numuneler alınarak ayrı ayrı ozonlama tepkimesi (O_3 , sonra Zn/H^+) yapıldığında, **A** molekülünden tek bir ürün elde edilmektedir. Diğer taraftan, aynı tepkime sonucunda **B**, **C**, **D** ve **E** izomerlerinden iki ürün oluşmaktadır. **B** izomerinden elde edilen ürünlerden biri asetaldehit (etanal), diğeri ise dört karbonlu bir aldehittir. **C** izomerinden elde edilen ürünlerden biri halka keton (sikloketon) yapısına sahip iken, diğer molekül ise asetaldehittir (etanal). **D**

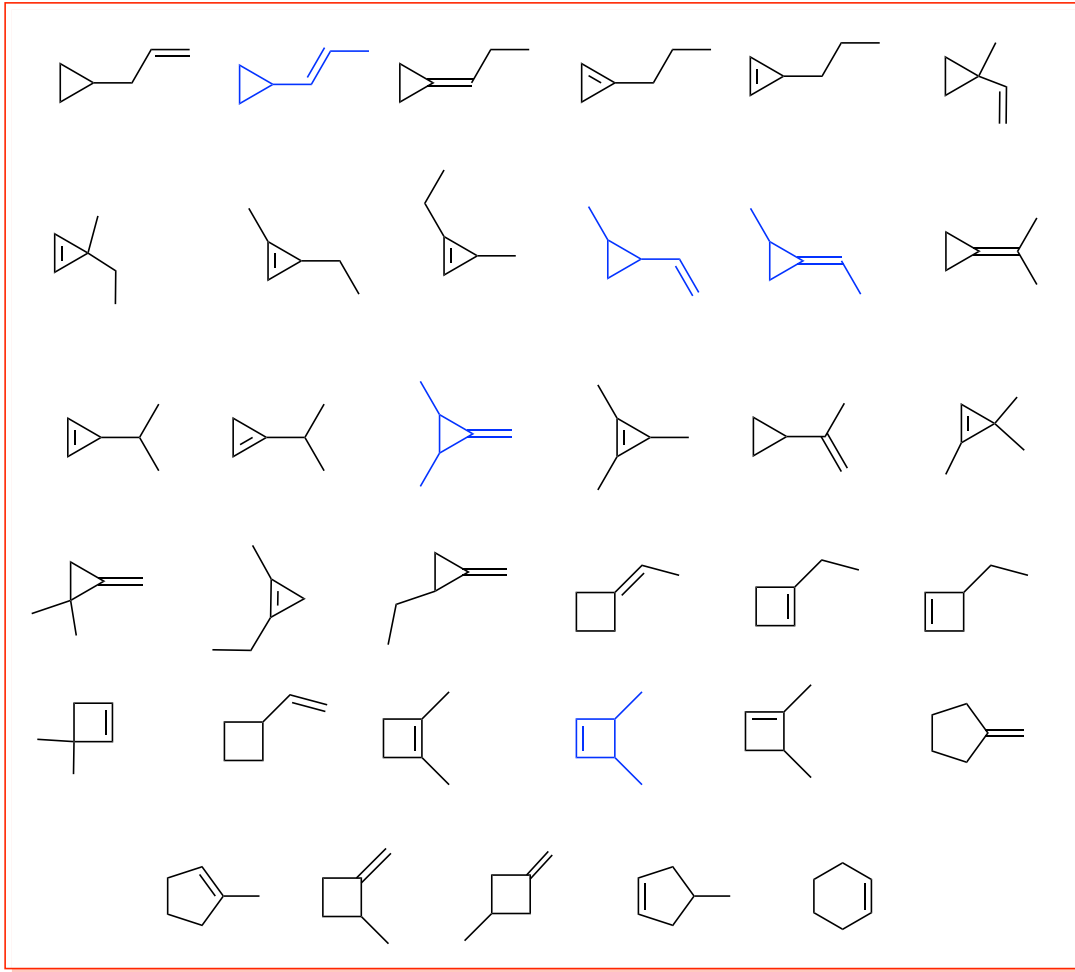
izomerinden elde edilen ürünlerden biri formaldehit (metanal) diğeri ise beş karbonlu bir aldehittir. E izomerinden elde edilen ürünlerden biri formaldehit (metanal) diğeri ise halka ketondur (sikloketon). Buna göre **A**, **B**, **C**, **D** ve **E** izomerlerinin yapılarını yazınız.

ÇÖZÜM

Kapalı formüle bakıldığında çift bağ indisinin iki olduğu görülür. Bu ise molekül yapısında;

- i) İki çift bağ (dien)
- ii) Üçlü bağ (alkin)
- iii) İki halka (bisiklik bir bileşik)
- iv) Bir halka + 1 çift bağ (siklo alken, yada halkalı alkil grubu taşıyan alken)

işlevsel gruplarından birinin olabileceği söylenebilir. Soruda halkalı bir alken olduğu verildiğine göre sadece bu şartı sağlayan izomerleri dikkate alacağız. Muhtemel yapılar aşağıda verilmiştir. Bu yapılardan mavi ile işaretli olanlarda cis/trans (E/Z) geometrik izomerliği söz konusudur.



Geometrik izomerleri olan bu moleküllerin ozonoliz tepkimelerinden oluşan ürün yapılarından hareketle yapılar aşağıdaki gibidir.

