

2009 Yılı 2. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

ANORGANİK KİMYA I

i. SrF_2 bileşiği, katyonların yüzey merkezli küp iskelet yapısındaki florit yapısındadır.

Aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

- Bir birim hücrede kaç tane katyon bulunur?
- Bir birim hücrede kaç tane anyon bulunur?
- Birim hücrede bulunan boşlukların çeşitleri ve sayıları nedir?
- Birim hücredeki boşlukların doluluk oranları nedir?
- Anyon ve katyonun koordinasyon sayıları nedir?
- Birim hücrenin şeklini çizin.

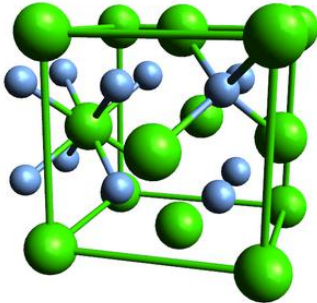
ii. Aşağıdaki olaylarda gerçekleşen tepkimeleri denkleştirerek yazınız.

- Suyun sertliğinin giderilmesi
- Kireç taşından kirecin eldesi, söndürülmesi ve havada sertleşmesi
- Diboran bileşiğinin havada yanması ve hidrolizi
- Bor nitrür eldesi.

ÇÖZÜM

i.

f) Florit yapısı aşağıdaki gibidir:



Kaynak: <https://minerva.mlib.cnr.it/mod/book/view.php?id=269&chapterid=107>

Sr: Yeşil, F: açık mavi

Katyonlar birim hücrenin köşelerinde ve yüzey merkezlerinde yer alır

Anyonlar katyonların oluşturduğu tetrahedral boşluklarda yer alır

Birim hücreye köşedeki atomun $\frac{1}{8}$ 'i, yüzey merkezdeki atomun $\frac{1}{2}$ 'si aittir.

- katyon sayısı: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
- anyon sayısı = 8 (Birim hücrede 8 tetrahedral boşluk vardır)
- Birim hücrede 8 tetrahedral 4 oktahedral boşluk vardır
- Oktahedral boşlukların doluluk oranı %0, tetrahedral boşlukların doluluk oranı %100'dür.
- Her flor atomuna 4 Ca atomu bağlı. Her Ca atomuna 8 F atomu bağlı
Koordinasyon sayısı: Anyon için: 8, Katyon için: 4

ii.

- Suyun sertliğinin giderilmesi:
$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3\downarrow$$
$$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3\downarrow$$
$$\text{Ca(HCO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Kireç taşından kirecin eldesi, söndürülmesi ve havada sertleşmesi:
$$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$$
$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$$
$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$$
- Diboran bileşiğinin havada yanması (1) ve hidrolizi(2):
(1)
$$\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$

(2)
$$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{B(OH)}_3 + 6\text{H}_2$$
- Bor nitrür eldesi:
$$\text{BCl}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{BN} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$$

- a. İdeal gaz olarak davrandığı varsayılan **200.0 °C** ve **1.00 atm**'deki bir aldehit'in **8.8 gramı**, **7.76 L** hacim kaplamaktadır. Bu organik molekülün 2.20 gramı stokiyometrik miktarda $O_2(g)$ ile yakıldığında 4.40 g $CO_2(g)$ ve 1.8 g $H_2O(s)$ oluşmaktadır. Molekülün formülünü bulunuz.
- b. Molekülün ve CO_2 'in Lewis yapılarını çiziniz. Molekülde ve CO_2 'te yer alan C atomlarının hibridleşmelerini açıklayınız.
- c. Bu organik molekülün 0.10 molü bilinmeyen bir dalga boyundaki ışıkla etkileştiği zaman, yapıda yer alan C-C bağı (bağları) kopmaktadır.
- i. C-C bağ enerjisi 368 kJ/mol olduğuna göre kullanılan fotonun dalga boyunu hesaplayınız.
- ii. Fotokimyasal bozunumun verim %90.0 ise 0.10 mol organik madde yer alan C-C tek bağının (bağlarının) kopması için kullanılması gereken foton sayısını hesaplayınız

ÇÖZÜM

a)

Aldehitler -CHO fonksiyonel grubunu içermektedirler

Aldehit: R-CHO

İdeal gaz eşitliğini kullanarak aldehitin mol sayısı bulunabilir:

$$PV = nRT$$

$$(1 \text{ atm}) \times (7.76 \text{ L}) = n \times 0.082 \frac{\text{L} \times \text{atm}}{\text{K} \times \text{mol}} \times (200 + 273.15 \text{ K})$$

$$n = 0.2 \text{ mol}$$

$$\text{Aldehit'in molar ağırlığı : } M_A(R - CHO) = \frac{8.8 \text{ gram}}{0.2 \text{ mol}} = 44 \text{ gram/mol}$$

-CHO fonksiyonel grubunun Molar ağırlığı = 29.018

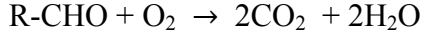
-R grubunun Molar ağırlığı = 44-29 = **15 gram/mol**

Oluşan su, CO_2 ve yanan aldehitin mol sayılarını kullanarak reaksiyon stokiyometrisi dolayısıyla da aldehit'deki Karbon ve Hidrojen sayısı bulunabilir:

$$n(R-CHO) = \frac{2.2 \text{ gram}}{44 \text{ gram/mol}} = 0.05 \text{ mol}$$

$$n(CO_2) = \frac{4.40}{44} = 0.1 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.8 \text{ gram}}{18 \text{ gram/mol}} = 0.1 \text{ mol}$$

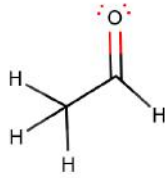


Aldehit 2 karbon ve 4 Hidrojen atomu içeriyor.

Aldehit: CH_3CHO

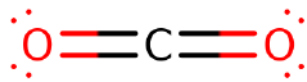
b.

Aldehit için Lewis yapısı:



Yapıda iki farklı karbon atomu vardır. Bunlardan biri ($-\text{CH}_3$) 4 elektron grubuna bağlı olduğu için sp^3 hibritleşmesi yapmıştır. Diğer karbon atomu ($-\text{CHO}$) 3 elektron grubuna bağlı olduğu için hibritleşmesi sp^2 'dir.

CO_2 için Lewis yapısı:



Bu yapıdaki karbon atomu iki elektron grubuna bağlı. Hibritleşmesi: sp

c.

i. Fotonun dalga boyu ve Enerjisi arasındaki eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$E_\lambda = \frac{h \times c}{\lambda}$$

$E\lambda$: dalga boyu λ olan fotonun Enerjisi

h: Planck sabiti = $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \times \text{s}$

c: ışığın hızı = 3.0×10^8

1 tane C-C bağ enerjisi =

$$= 368 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.02 \times 10^{23}} = 6.11 \times 10^{-22} \text{kJ/foton}$$

$$6.11 \times 10^{-19} \text{J} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}) \times 3.0 \times 10^8}{\lambda} \Rightarrow \lambda = 3.25 \times 10^{-7} \text{m}$$

ii.

Dalga boyu $\lambda = 3.25 \times 10^{-7} \text{m}$ olan bir fotonun enerjisi = $6.11 \times 10^{-19} \text{J}$

Fotokimyasal bozunumun verim %90.0 ise 0.10 mol organik maddede yer alan C-C tek bağının (bağlarının) kopması için kullanılması gereken enerji aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

Bu organik molekölü bir adet C-C bağı içermektedir. Dolayısıyla 0.1 mol molekülde 0.1 mol C-C bağı kırılmalıdır.

$$\text{Gerekli foton miktarı} = 0.1 \text{ mol} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times \frac{100}{90} = 6.69 \times 10^{22} \text{ foton}$$

FİZİKOKİMYA I

Yanıcı ve kokusuz bir gaz olan fosfin, PH_3 , aynı zamanda oldukça zehirlidir. Fosfinin normal kaynama noktası -88°C olup, 20°C de buhar basıncı ise 41 86 kPa dır.

a. Fosfin'in buharlaşma entalpisini hesaplayınız.

b. Fosfin'in fosfor ve hidrojene ısıl bozunumu, 900 K de basınç değişiminin ölçülmesi ile takip edilmiştir; $4\text{PH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g})$

süre	0	40	80	120
P _{toplam} (mmHg)	100	150	166.7	172.2

Tepkimenin 1. dereceden olduğunu grafik yöntemini kullanarak gösteriniz ve hız sabiti k nın değerini, ve fosfinin % 95 inin harcanması için gerekli süreyi hesaplayınız.

c. Fosfin'in 20°C de suda çözünürlüğü 26 mL/100 mL ve PH₃ (g)' in yoğunluğu 1.38 g/L olduğuna göre bu miktarın suyun donma noktasını ne kadar değiştireceğini hesaplayınız. ($K_d = 1.86$ °C/m, çözeltinin yoğunluğunu 1.0 g/mL kabul ediniz)

d. Fosfin'in bozunum tepkimesinde oluşan ürünlerden P₄(g) 1050 K de kısmen P₂(g) ye bozunur; **P₄(g) → 2P₂(g)**

i. P-P ve P≡P bağ enerjileri sırası ile 198 kJ/mol ve 489 kJ/mol olduğuna göre tepkime için $\Delta H^\circ_{\text{tepkime}}$ yi hesaplayınız.

ii. Normal sıcaklıklarda fosfor P₄ formunda bulunmakta ve yüksek sıcaklıklarda P₂ ye dönüşmektedir. Bu davranışı açıklayınız.

e. Fosforun bir radyo izotopu olan ³²P, β yayarak bozunur. Bozunma tepkimesinin yarılanma süresi 14.3 gündür. Aktivitesi 0.10 Curie olan P örneğinin ağırlığını hesaplayınız. (1Ci=3.7x10¹⁰ bozunma/saniye)

ÇÖZÜM

a.

Kaynama noktasındaki buhar basıncı 1 atm'dir.

Buhar basıncının sıcaklıkla değişimi Buharlaşma entalpisinin değerine bağlıdır:

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

$$P_1 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$P_2 = 4186000 \text{ Pa}$$

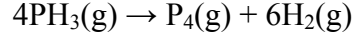
$$T_1 = 273 - 88 = 185 \text{ K}$$

$$T_2 = 273 + 20 = 293 \text{ K}$$

$$\ln \frac{101325}{4186000} = \frac{\Delta H}{8.3145} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{185} \right)$$

$$\Delta H = 15528.5 \text{ J/mol}$$

b.



1.dereceden tepkime: **Hız = k[PH₃]**

PH₃ gazının basıncının zamanla değişimi:

$$\ln[p_{\text{PH}_3}]_t = \ln[p_{\text{PH}_3}]_0 - kt$$

Önce PH₃ gazının basıncının zamanla değişimi için tablo oluşturalım



100

-a + a/4 + 3a/2

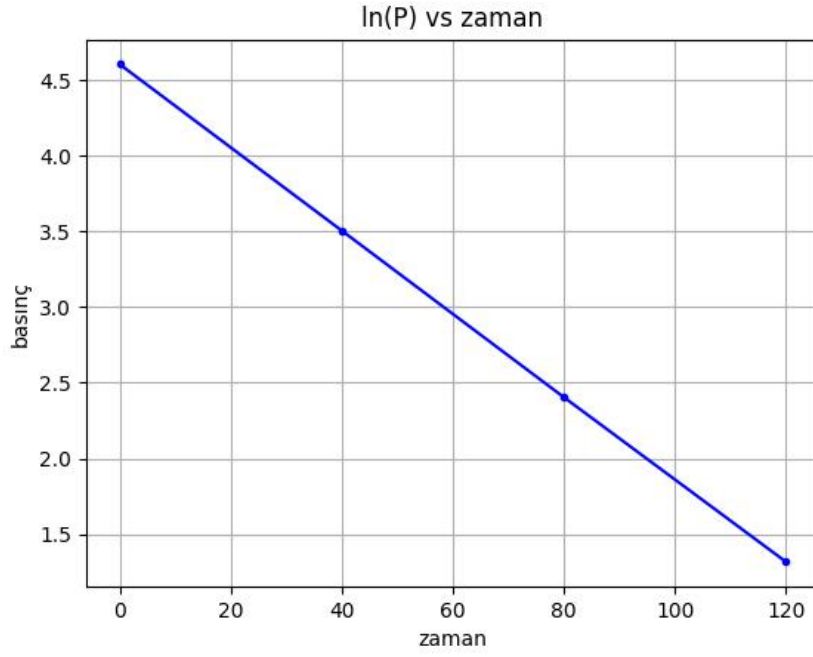
(100-a) (a/4) (3a/2)

$$P_{\text{toplam}} = 100 - a + a/4 + 3a/2 = 100 + 3a/4$$

süre(dakika)	0	40	80	120
$P_{\text{toplam}} = 100 + 3a/4$ (mmHg)	100	150	166.7	172.2
a	0	66.7	88.93	96.27
$P(\text{PH}_3) = 100 - a$ (mmHg)	100	33.3	11.07	3.73

Tepkime 1. derecedense **$\ln(p_{\text{PH}_3})$** 'ün zamana karşı grafiğinin doğrusal

(y =mx + b) olması beklenir.



Bu grafiğin eğimi $m = -k$ (Bunu anlamak için aşağıdaki eşitlikler incelenmelidir)

$$\ln[p_{\text{PH}_3}]_t = \ln[p_{\text{PH}_3}]_0 - kt$$

$$y = b + mx$$

Reaksiyon hız sabiti = 0.02745 dak^{-1}

Fosfinin %95'nin harcanması için geçen sürede kalan PH_3 miktarı başlangıç miktarının %5'idir:

$$\ln[0.05\text{PH}_3] = \ln[\text{PH}_3] - 0.02745t$$

$$\ln \frac{1}{0.05} = 0.02475t$$

$$t = 121 \text{ dakik}$$

c.

Donma noktasındaki değişme: ΔT

$$\Delta T = K_d \times m$$

K_d = donma noktası değişim sabiti

m = çözeltinin molalitesi (mol/kg)

$$m = \frac{\text{çözünenin mol sayısı}}{\text{çözücünün ağırlığı}}$$

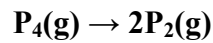
$$m = \frac{26 \text{ ml} \times \frac{1.38 \text{ gram}}{1} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ mol}}{34 \text{ gram}}}{100 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ gram}}{\text{ml}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ gram}}} = 0.01055 \text{ molal}$$

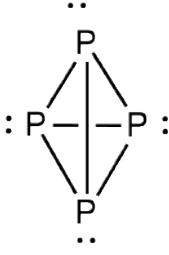
Çözünen maddenin kütlesi çözücünün kütlesinin yanında ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bu nedenle paydada çözücünün kütlesi yerine direk çözeltinin kütlesi kullanılmıştır.

$$\Delta T = -1.86 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{molal}} \times 0.01055 \text{ molal} = -0.0196 ^{\circ}\text{C}$$

d.

i.





P_4 , 6(P-P) bağı içerir.

Gereken ve açığa çıkan enerji miktarı bağ enerjileri (B.E) kullanılarak bulunabilir

$$B.E(P - P) = 198 \text{ kJ/mol}$$

$$B.E(P \equiv P) = 489 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Bağ kırılması için gereken Enerji} = 6 \times B.E(P - P) = 1188 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Bağ oluşması ile açığa çıkan Enerji} = 2 \times B.E(P \equiv P) = 978 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{tepkime}}H = 1188 + (-978) = 210 \text{ kJ/mol}$$

ii.

$P_4(g) \rightarrow 2P_2(g)$ tepkimesi Endotermik ($\Delta_{\text{tepkime}}H > 0$) olduğu için yüksek sıcaklıklarda P_2 oluşur.

e.

Radioaktif bozunma yasasına göre, maddenin bozunma hızı(aktivite)-A, atomların sayısı ile doğru orantılıdır:

$$\text{Bozunma hızı(aktivite)} = A = \lambda \times N \text{ } (\lambda: \text{bozunma sabiti})$$

Radioaktif bozunmalar birinci dereceden tepkimelerdir. Bozunma hızını kinetik denklem olarak yazabilmek aktivitenin reaksiyon hızı gibi düşünülmesi ile mümkün.

$$\ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = -\lambda t$$

yarılanma süresi: $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$

aktivitesi 0.10 Curie olan ^{32}P örneği için:

$$A = 0.1 \times \text{Ci} \times \frac{3.7 \times 10^{10} \text{ atom/saniye}}{\text{Ci}} = 3.7 \times 10^9 \text{ atom/saniye}$$

$$t_{1/2} = 14.3 \text{ gün} \times \frac{24 \text{ saat}}{1 \text{ gün}} \times \frac{3600 \text{ saniye}}{1 \text{ saat}} = 1235520 \text{ saniye}$$

$$\lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1235520} = 5.61 \times 10^{-7} \text{ saniye}^{-1}$$

Örnekteki atom sayısı:

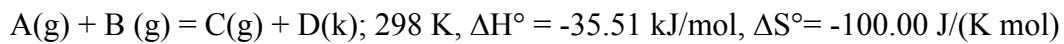
$$A = \lambda \times N$$

$$3.7 \times 10^9 = 5.61 \times 10^{-7} \times N$$

$$N = 6.60 \times 10^{15} \text{ atom}$$

$$\text{Örneğin ağırlığı: } 6.60 \times 10^{15} \text{ atom} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ atom}} \times \frac{32 \text{ gram}}{1 \text{ mol}} = 3.51 \times 10^{-7} \text{ gram}$$

FİZİKOKİMYA II



i. Bu tepkime için 298 K’de ΔG° ve K_p değerini hesaplayınız.

ii. Bu tepkime 298 K’de hangi yönde istemlidir?

iii. İstemlilik yönü hangi sıcaklıkta değişecektir? (ΔH° ve ΔS° değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayınız.)

iv. Bu tepkime için 298 K'de K_c değerini hesaplayınız.

v. Sabit hacimli bir kapta, 298 K'de, 0.5 bar A ve 1 bar B ile karıştırılıyor. Tepkime dengeye ulaştığında ortamdaki gazların kısmi basınçlarını hesaplayınız.

ÇÖZÜM

i. Gibbs enerji, Entropi ve Entalpi değişimi arasındaki eşitlik: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$\Delta G^\circ = -35.51 \times 10^3 - 298 \times (-100) = -5710 \text{ J/mol}$$

Tepkimenin denge sabiti ve standart Gibbs enerji değişimi arasındaki eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{5710}{8.3145 \times 298}}$$

Tepkimenin denge sabiti = $K_p = 10.02$

ii. Tepkimenin hangi yöne istemli olduğu Gibbs Enerji değişime göre belirlenir:

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ tepkime sağ tarafa istemli

$\Delta G > 0 \Rightarrow$ tepkime sol tarafa istemli

$\Delta G = 0 \Rightarrow$ tepkime dengede

iii. Tepkimenin istemlilik yönü $\Delta G > 0$ olduğunda değişir

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$0 < -35.5 \times 10^3 - (-100)T$$

$$35.5 \times 10^3 < 100T$$

$$T > 355 \text{ K}$$

v.

K_c ve K_p arasındaki ilişki İdeal gaz yasasından bulunabilir:

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

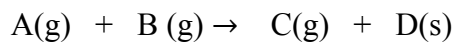
$$M = P/RT$$

$$K_c = \frac{[C]}{[A][B]}, \quad K_p = \frac{P_C}{P_A P_B}$$

$$[A] = P_A/(RT), \quad [B] = P_B/(RT) \quad [C] = P_C/(RT)$$

$$K_c = K_p(RT) = 10.02 \times (8.3145 \times 298) = 24827$$

v.



$$0.5 \quad 1$$

$$-p \quad -p \quad +p$$

$$(0.5 - p) \quad (1 - p) \quad (p)$$

$$K_p = \frac{P(C)}{P(A) \times P(B)} = \frac{p}{(0.5 - p) \times (1 - p)} = 10.02$$

$$p = 0.426$$

$$P(A) = 0.5 - 0.4 = 0.1 \text{ bar}$$

$$P(B) = 1 - 0.4 = 0.6 \text{ bar}$$

$$P(C) = 0.4 \text{ bar}$$

ANALİTİK KİMYA I

0.0100 M Mn^{2+} , 0.0040 M MnO_4^- içeren ve pH'sı 4.00 a ayarlı çözeltiye platin elektrot daldırılmasıyla bir yarı hücre oluşturulmuştur. Diğer bir yarı hücre ise içine gümüş elektrot daldırılmış 0.0010 M K_2CrO_4 ve katı Ag_2CrO_4 içeren, pH' sı 8.50' e ayarlı çözeltiden oluşmaktadır. Bu iki yarı hücre tuz köprüsü ile birleştirildiğinde hücrenin potansiyeli 0.573 V okunmuştur (25 °C).

a. Ag_2CrO_4 için çözünürlük çarpımını hesaplayınız

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.491 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$$

b. Her iki hücrede pH'nın önemini açıklayınız

c. Aşağıda verilen bilgileri kullanarak ($\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$) ve ($\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$) standart elektrot potansiyellerini hesaplayınız.

$$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.181 \text{ V}$$

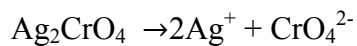
$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1.679 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0.564 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.491 \text{ V}$$

ÇÖZÜM

a.



$$K_{\text{çç}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

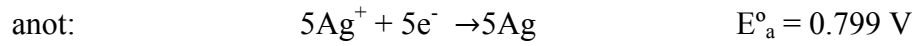
Ag_2CrO_4 için molar çözünürlük: s

Ag^+ iyonları sadece Ag_2CrO_4 'ün ayrışmasından oluşur.

CrO_4^{2-} iyonları hem Ag_2CrO_4 'ün hem K_2CrO_4 'ün ayrışmasından oluşur.

$$[\text{Ag}^+] = 2s, \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = 0.001+s$$

Ag^+ konsantrasyonu pil potansiyelinden bulunabilir:



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

Potansiyelin konsantrasyona göre değişimi Nernst denkleminde göre belirlenir:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{yükseltgenmiş tür}]}{[\text{indirgenmiş tür}]}$$

E: Hücre potansiyeli

E° : Standart hücre potansiyeli

- standart Hidrojen potansiyeline ($E = 0.00 \text{ V}$) karşı ölçülür
- Konsantrasyonlar 1 M 'a eşittir
- 1 atm basınç
- 298.15 K Sıcaklık

n : pildeki elektron sayısı

T : Sıcaklık

R : gaz sabiti

F : Faraday sabiti = 96485 C/mol

$$E_{\text{katot}} = E^\circ_k + \frac{RT}{5 \times F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{katot}} = 1.491 + \frac{8.3145 \times 298}{5 \times 96485} \ln \frac{[0.0040][10^{-4}]^8}{[0.01]}$$

$$E_{\text{katot}} = 1.108\text{V}$$

$$0.573 = 1.108 - E_{\text{anot}}$$

$$E_{\text{anot}} = 0.535\text{ V}$$

$$E_{\text{anot}} = E_a^\circ + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+]$$

$$0.535 = 0.799\text{ V} + \frac{8.3145 \times 298}{96485} \ln[\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = 3.4 \times 10^{-5}\text{M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2s \Rightarrow s = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.001 + 1.7 \times 10^{-5} = 0.001$$

$$K_{\text{çc}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (3.4 \times 10^{-5})^2 \times (0.001) = 1.2 \times 10^{-12}$$

b. Katot hücresi için hücre potansiyeli $[\text{H}^+]$ derişimine bağılıdır

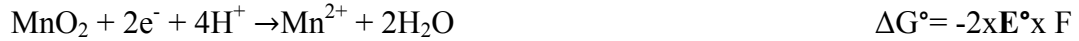
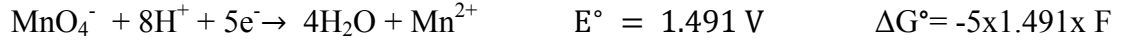
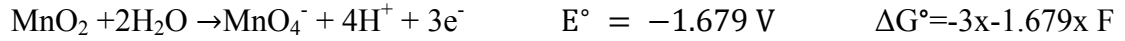
$$E_{\text{katot}} = E_k^\circ + \frac{RT}{5 \times F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Anot hücresi için pH'nın önemli olmasının nedeni aşağıdaki tepkimedir:



c.

•



$$E^\circ = 1.209 \text{ V}$$



$$E^\circ = 2.237 \text{ V}$$

ANALİTİK KİMYA II

a. 1.00 L suda 0.0800 mol kloroasetik asit ($\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) ve 0.0400 mol sodyum kloroasetat ($\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$) çözülüp karıştırılıyor. Hazırlanan çözeltinin pH'sını hesaplayınız. Kloroasetik asit için $\text{pK}_a=2.86$ dir.

i. İlk olarak HA ve A 'nın analitik derişimlerinin denge derişimlerine eşit olduğunu varsayınız.

ii. Daha sonra [HA] ve [A]'nın gerçek değerlerini esas alarak hesaplayınız.

iii. 0.180 mol $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 0.020 mol $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$, 0.080 mol HNO_3 ve 0.080 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$

karıştırılmış ve hacim 1.00 L'ye tamamlanmıştır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nın tamamen çözündüğünü

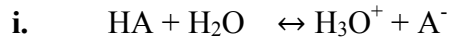
varsayarak, dengeye ulaşıldıktan sonra çözeltinin pH'sını hesaplayınız.

b. i. Sudaki CaCl_2 çözeltisi için kütle denkliğini yazınız. Çözeltideki türler Ca^{2+} , Cl^- 'dır.

ii. Eğer çözeltide Ca , CaCl^+ , ve Cl^- türleri mevcutsa kütle denkliğini yazınız.

ÇÖZÜM

Kloroasetik asit : zayıf monoprotik asit: HA



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{-2.86}$$

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} = 0.0800 \text{ M} ; \quad [\text{A}^-] = C_{\text{A}^-} = 0.0400 \text{ M}$$

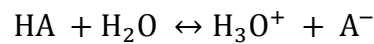
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][0.0400]}{[0.0800]} = 10^{-2.86}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.76 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\text{pH} = 2.56$$

ii.



$$[\text{A}^-] = c(\text{NaA}) + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{A}^-] = 0.04 + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HA}] = 0.08 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ + 0.04] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[0.08 - \text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.51 \times 10^{-3} \text{ M}$$

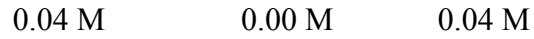
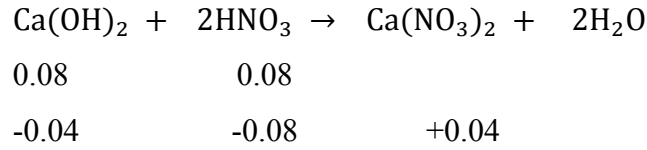
$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\text{pH} = 2.60$$

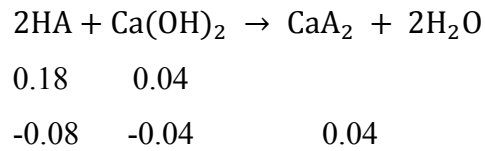
iii.

Toplam hacim 1.00 L olduğu için mol sayıları derişimlerle aynıdır.

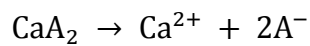
Önce güçlü baz ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ve güçlü asit (HNO_3) tepkimeye girer



Sonra artan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zayıf asitle tepkimeye girer



Çözeltilde bulunan türler



$$0.04 \text{ M}$$



$$0.10 \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = 2 \times 0.04 + [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.08 + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HA}] = 0.1 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ + 0.08] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[0.10 - \text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-2.86}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.66 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$$

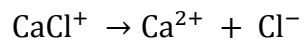
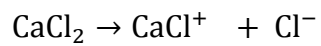
$$\text{pH} = 2.78$$

b.



yük ve kütle denkliği: $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{Cl}^-]}{2}$

ii.



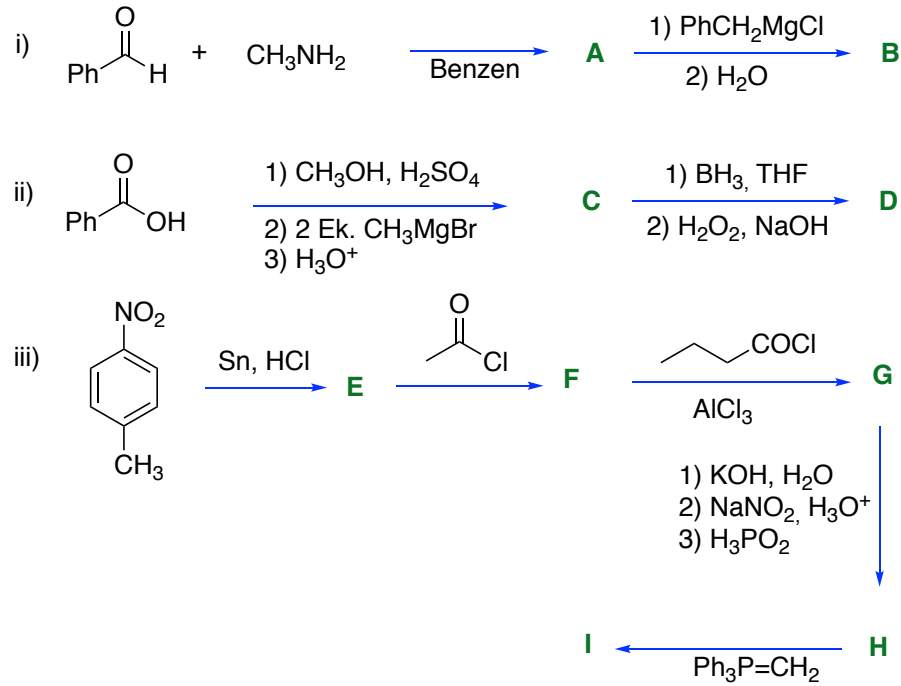
Yük ve kütle denkliği:

$$[Cl^-] = [Ca^{2+}] + [CaCl^+] + [Ca^{2+}]$$

$$[Cl^-] = 2[Ca^{2+}] + [CaCl^+]$$

ORGANİK KİMYA I

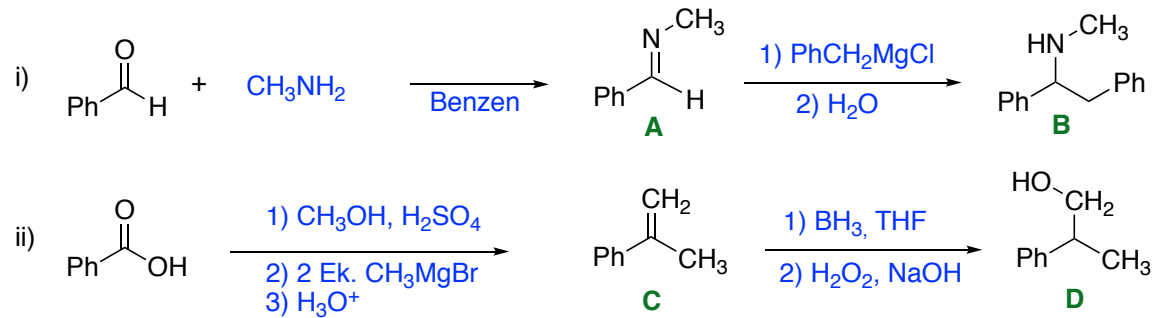
a) Aşağıdaki tepkimeleri tamamlayınız.

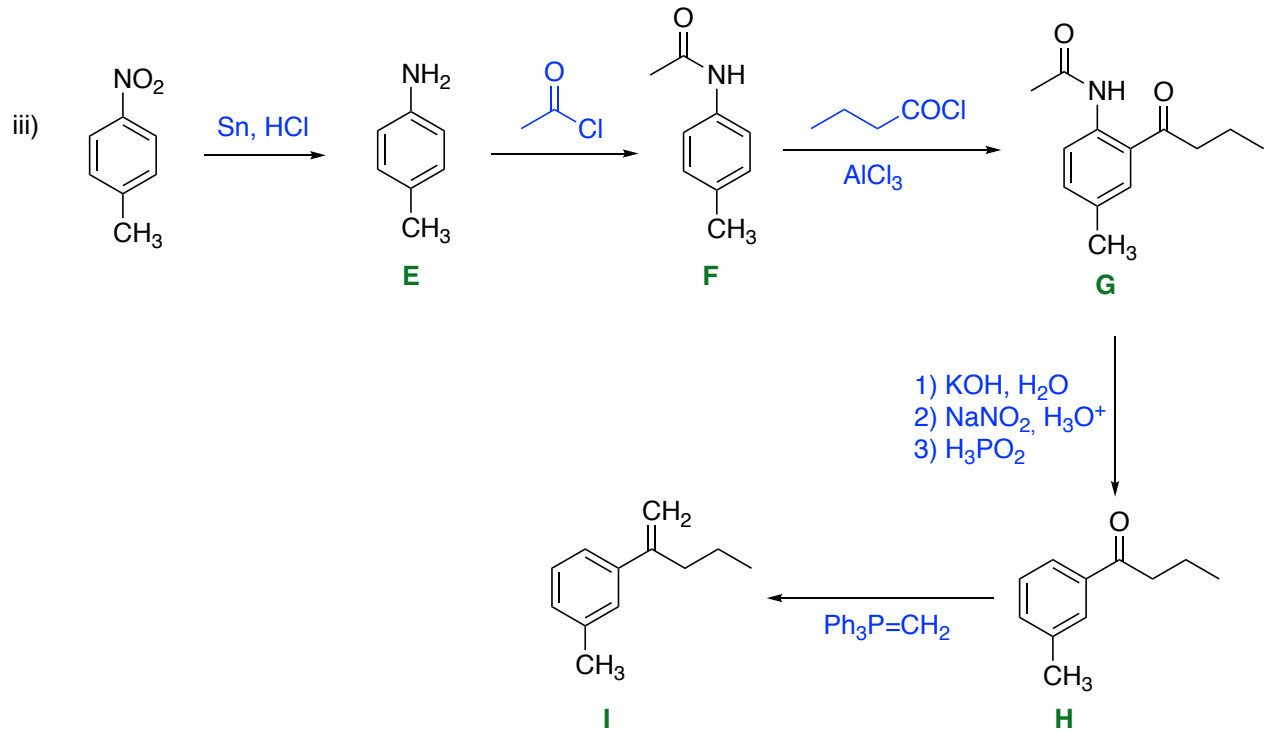


b) 2-(3-bromopropil)siklopentanon'un *t*-BuOK ile reaksiyonundan üç ayrı ürün oluşmaktadır. Oluşan her bir ürün için mekanizma öneriniz.

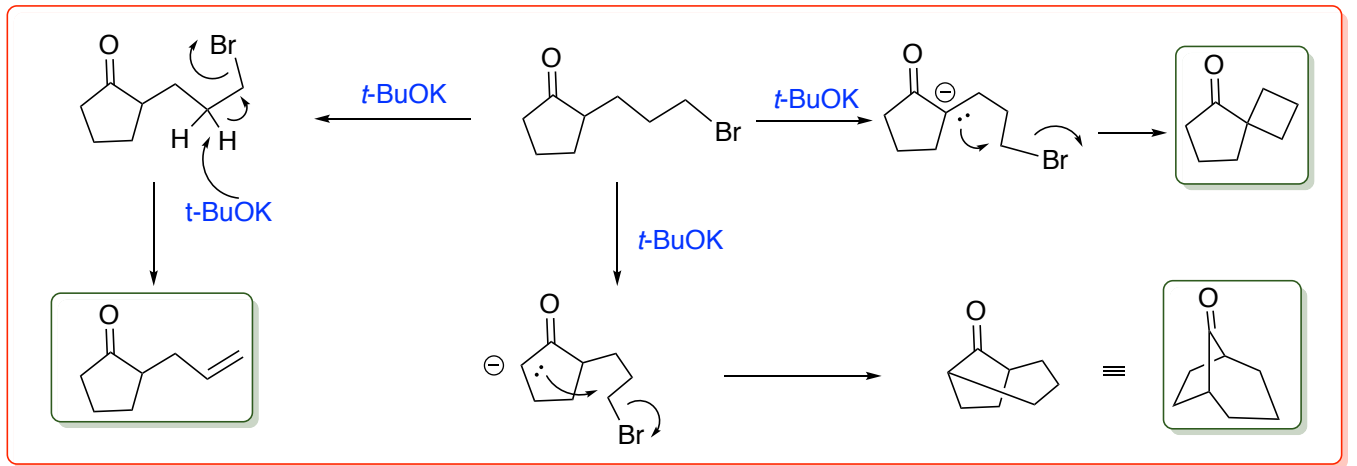
ÇÖZÜM

a)





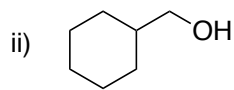
b)



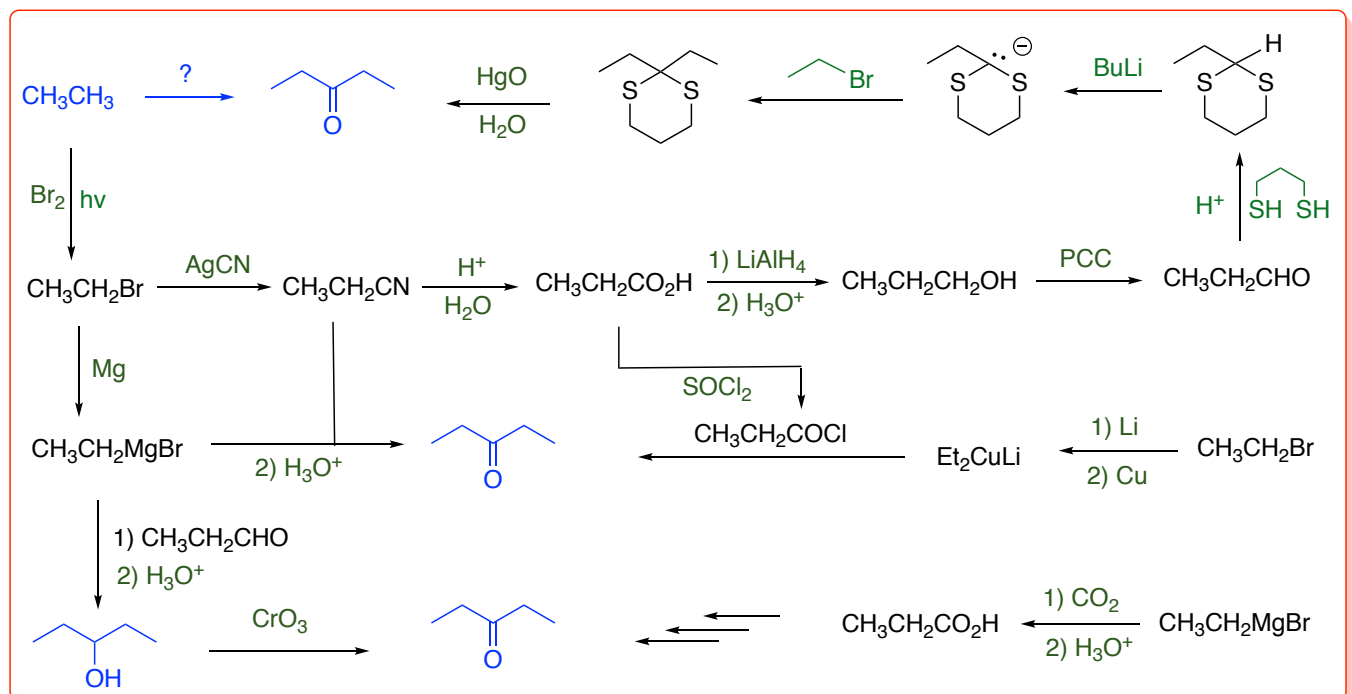
ORGANİK KİMYA II

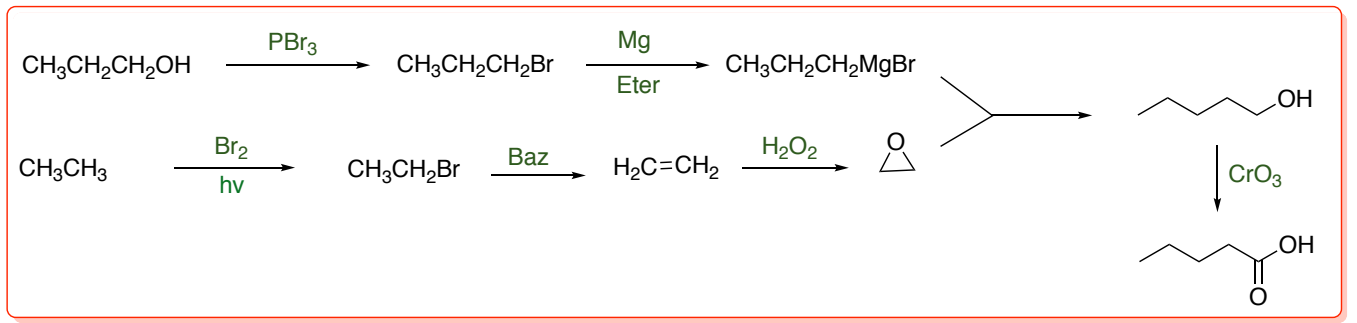
a) Çıkış organik bileşiği olarak sadece etan (C_2H_6) kullanıp 3-pentanon ve pentanoik asit sentezlerini gerçekleştiriniz. Bu sentez için gerekli tüm reaktifleri kullanabilirsiniz. Ancak

b) Aşağıdaki alkollerin her biri ayrı ayrı HBr, HI ve HCl ile tepkime vererek beklenen alkil halojenürü oluşturmaktadır. Halojenleme tepkimesinde bu reaktiflerin her bir alkol için etkinlik sıralamasını yapınız, sebebini açıklayınız.

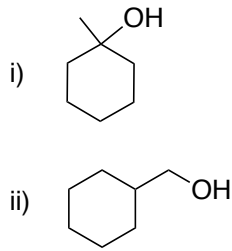


a)





b)



Kararlı karbokatyon üzerinden yürüten yerdeğiştirme tepkimelerinin mekanizması SN1'dir (Mono Moleküler Nükleofilik Süstitüsyon). Bu tepkimeler iki adımda gerçekleşir. Birinci adımda ayrılan grup, molekülden uzaklaşarak bir karbokatyon oluşur. İkinci adımda ise ortamdaki nükleofil karbokatyon merkezine bağlanır. İlk kademe yavaş ikinci kademe ise hızlıdır. Çok kademeli tepkimelerde tepkime hızını en yavaş kademe belirler. Bu yüzden tersiyer alkolde tepkime hızını birinci aşama belirlediği için ve bu aşamada nükleofilik güç ve nükleofil konsantrasyonunun tepkime hızına hiç bir etkisi olmadığı için, tersiyer alkolün HCl, HBr ve HI ile tepkime hızları yaklaşık aynıdır. Bu tepkimede, halojenür iyonlarının nükleofilik gücünün tepkime hızına etkisi olmasa da, hız belirleyen aşamada alkol OH'ının proton bağlama hızı asitlik kuvveti ile ($\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$) ile doğru olacağı için, tepkime hızı HI ile yapılan tepkime HBr ile yapılan tepkimeden, HBr ile yapılan tepkime ise HCl ile yapılan tepkimeden çok az da olsa daha hızlı gerçekleşir.

ii Molekölünün her için asit ile tepkimesi SN2 üzerinden yürür. Burada hem alkolün protonlanma aşaması hem de nükleofilik güç önemli olduğu için, tepkime hızları bariz bir olarak $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ sırasındadır.

Buna karşılık primer alkol ile yapılan tepkimenin mekanizması SN2 mekanizması üzerinden yürür. Bu tepkimelerde nükleofilik güç ve nükleofil konsantrasyonu önemlidir. Verilen türler içerisinde nükleofilik güç $I^- > Br^- > Cl^-$ şeklinde olduğu için (Konjuge asitlerinin asitlik gücü ile paralel: $HI > HBr > HCl$) en hızlı tepkime HI ile en yavaş tepkime ise HCl ile gerçekleşir.

