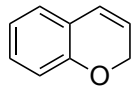


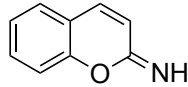
2017 2. Aşama Soru ve Çözümleri

ORGANİK KİMYA 1

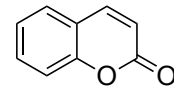
Yüksek konjugasyona sahip moleküller ışığa karşı duyarlıdırlar. Görünür bölgede ya da ultra viyole ışık altında farklı absorbans ve emisyon göstermelerinden dolayı, bu moleküller farklı renklerde ortaya çıkarlar. Organik moleküllerdeki bu renk olayı, yüksek konjugasyon ile doğrudan ilişkilidir. Ancak bir molekülün yapısına bakarak rengi hakkında öngörde bulunmak çok kolay değildir. Bazı durumlarda renk olayındaki mekanizma oldukça karmaşıktır. Molekül yapısındaki küçük değişiklikler bazen molekülün yapısında muazzam renk dönüşümüne ve ışık absorpsiyonunda değişime yol açabilir. Bu tür özellik gösteren maddelere fotokromik maddeler ve bu olguya da fotokromizm denir. Sadece belli bir reaktife karşı (bu bir anyon olacağı gibi, katyon da olabilir) renk dönüşümü yapan moleküller o tür için sensör (algılayıcı) olarak kullanılır ve ilgili moleküllerin bu özellikleri bazı anyon ve katyonların teşhisinde ve konsantrasyonlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Bazı kromen ve türevleri de yapılarındaki polikonjugasyondan dolayı kromofor maddelerdir. Son yıllarda kromen halkası içeren iki molekülün florür (F^-) sensörü (algılayıcısı) olarak kullanılabileceği literatürde rapor edilmiştir. Buradaki olay, zayıf bir baz ve aynı zamanda sert bir nükleofil olan florür (F^-) anyonunun ilgili moleküller ile verdiği kimyasal tepkimeye dayanır. Sorunun (a) ve (b) seçenekleri iki farklı kromen türevinin F^- sensör uygulamalarına dayanır.



2H-kromen

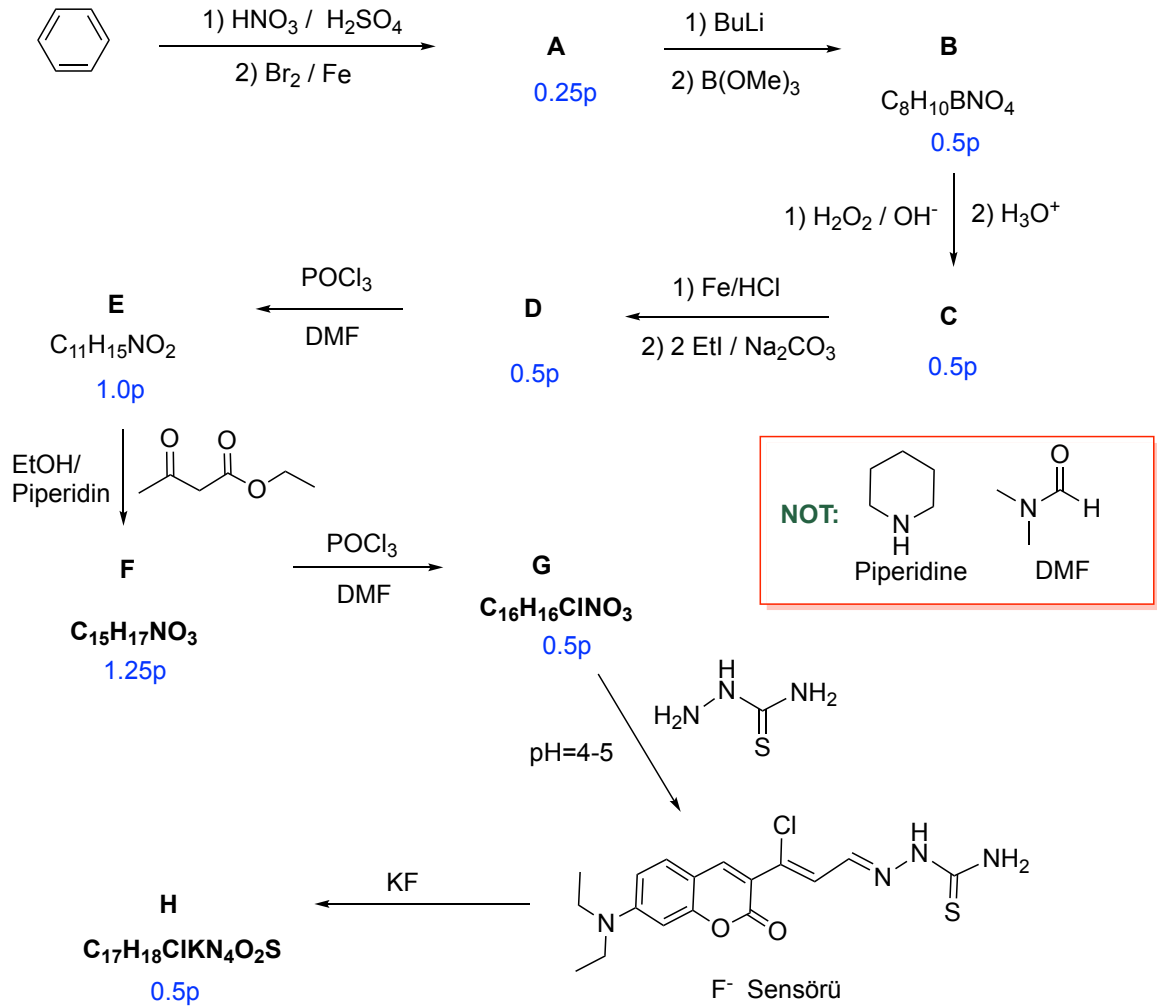


2H-kromen-2-imin

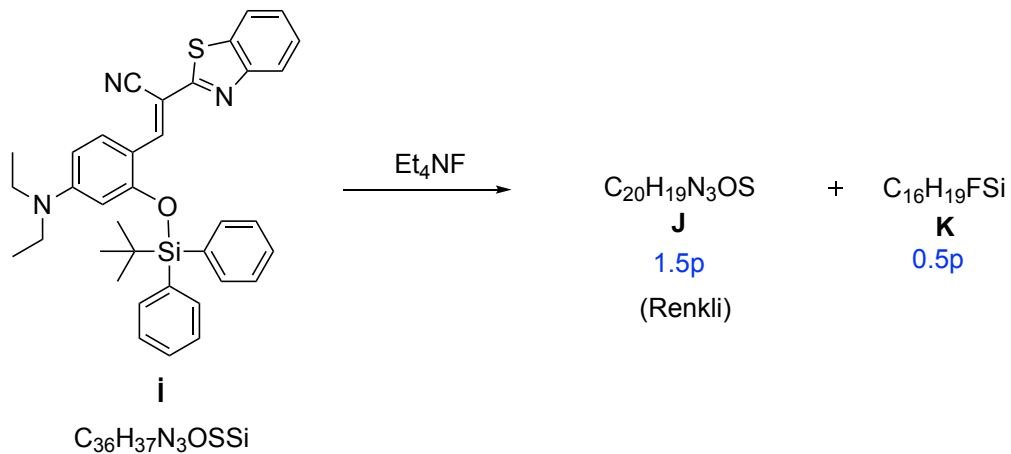


2H-kromen-2-on

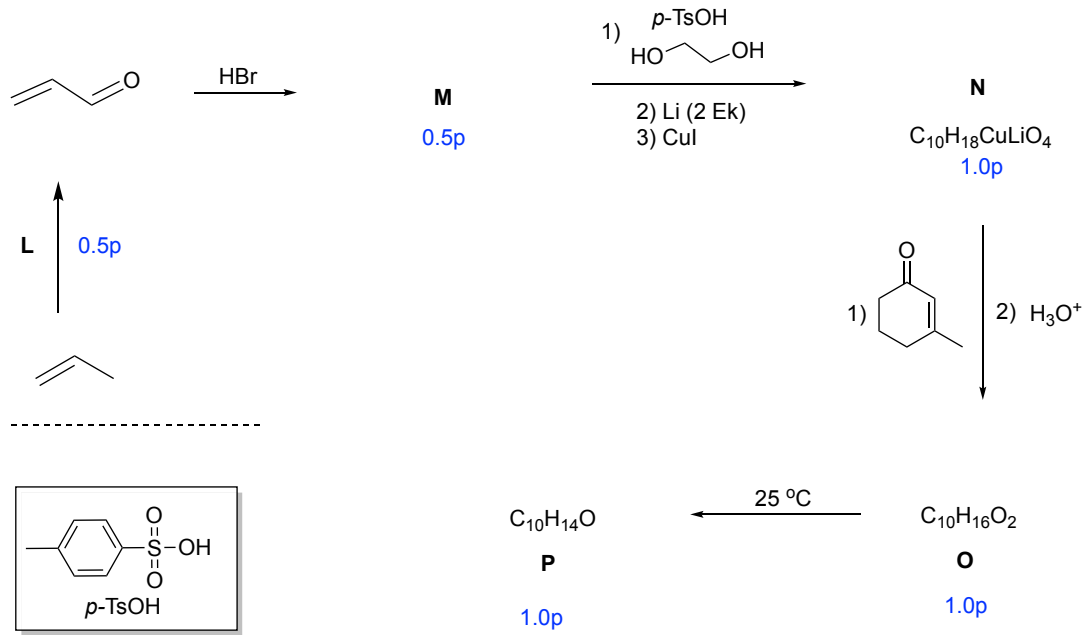
a) Bir F^- sensörün sentezini içeren **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** ve **G** adımlarındaki tüm moleküllerin, sentezlenen molekülün F^- sensörü olarak kullanıldığı adımda oluşan **H** molekülünün açık yapısını cevap kağıdındaki ilgili kutucuklara yazınız.



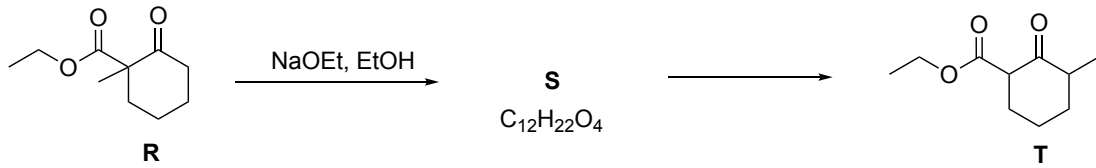
b) **I** molekülü, F^- anyonu ile sulu ortamda tepkimeye girerek, kromen türevi **J** molekülüne dönüşürken tepkime sonunda ayrıca **K** molekülü de oluşmaktadır. Oluşan ürün (**J**) renkli özellikte olduğu için **I** molekülü, verilen tepkime üzerinden florür sensörü olarak kullanılmaktadır. Açık mekanizmayı göstererek oluşan ürünlerin yapısını çiziniz.



c) Aşağıdaki tepkime şemasında **L** reaktifi/reaktifleri ve **M**, **N**, **O** ve **P** moleküllerinin açık yapısını cevap kağıdındaki ilgili kutucuğa yazınız.

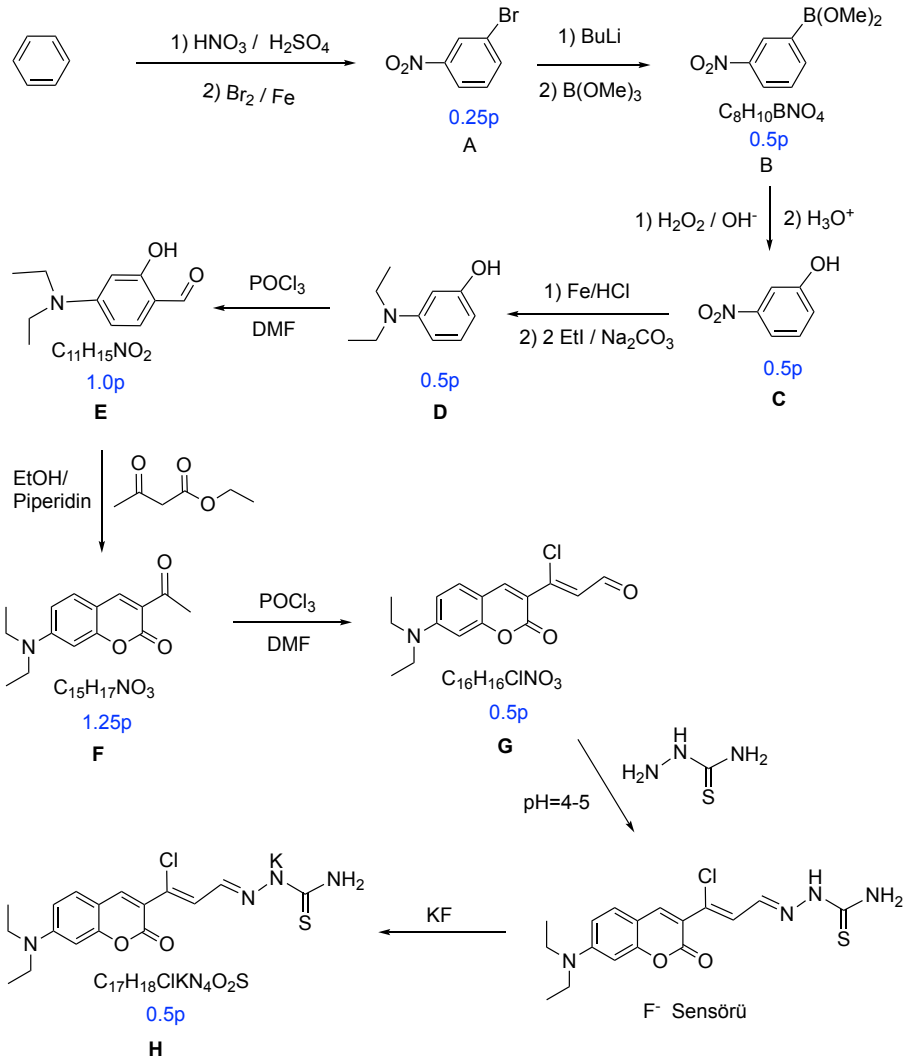


d) Tıpkı Aldol tepkilerinde olduğu gibi Dieckmann tepkimesi de tersinir (dönüşümlü) bir tepkimedir ve bu tepkimeler sırasıyla *retro*-Aldol ve *retro*-Dieckmann tepkimesi olarak adlandırılır. Böyle bir tepkimede **R** molekülü etil alkol içerisinde sodyumetoksit ile muamele edildiğinde, **S** bileşiği üzerinden **T** bileşiği elde ediliyor. **S** bileşiğinin açık yapısını yazınız (*1p*) ve **S** ve **T**'nin oluşum mekanizmasını gösteriniz (*1p*).

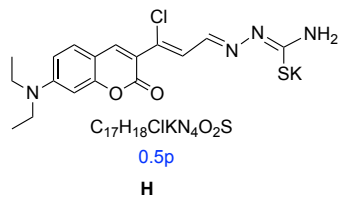


Çözüm

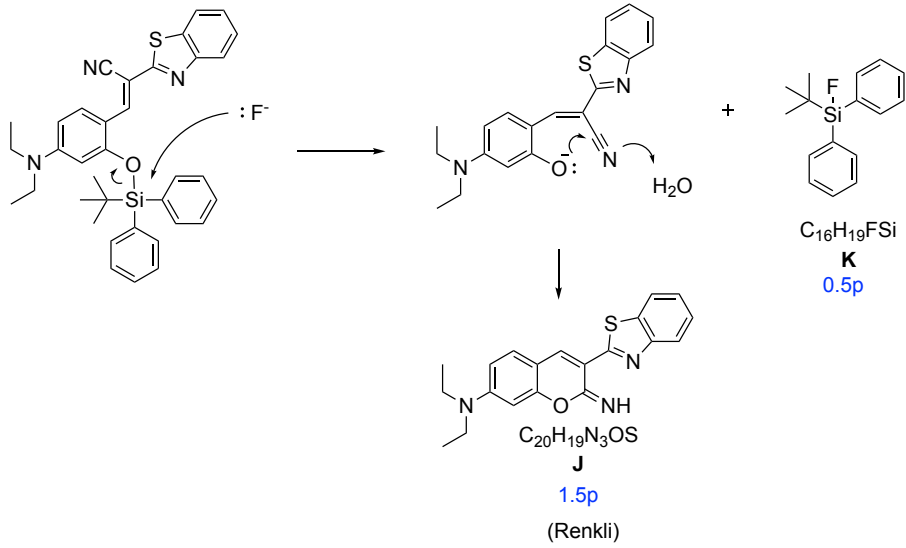
a)



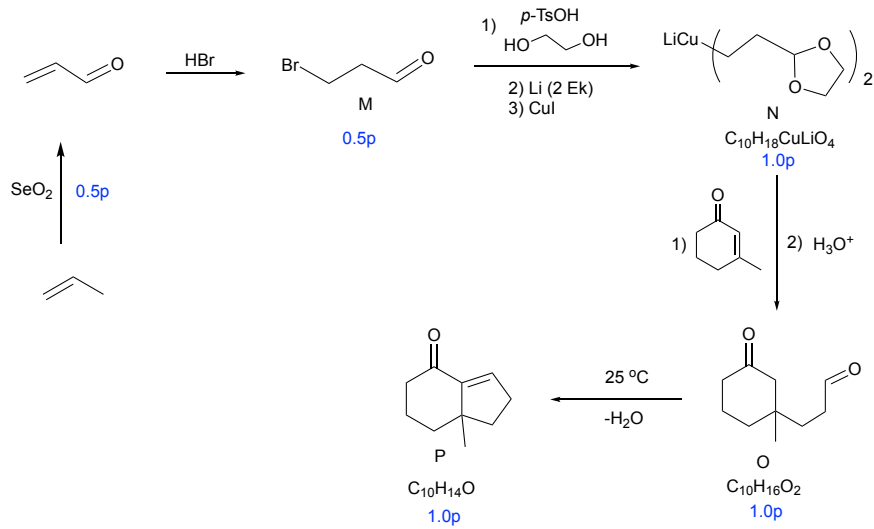
H için aşağıdaki denge yapısı da doğrudur



b)

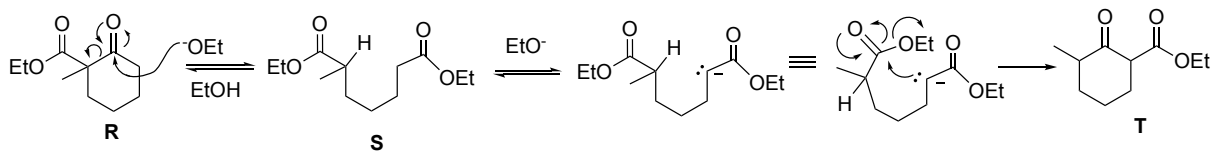


c)

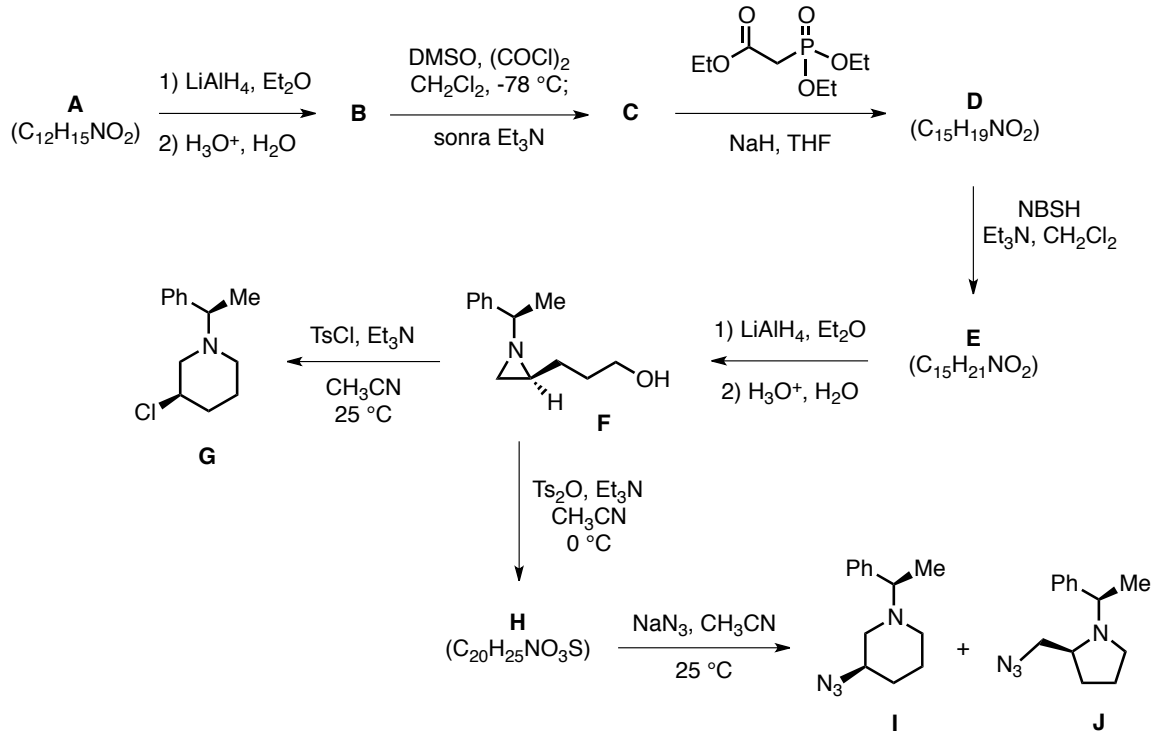


Not: Bu sentez yöntemi, altılı halka kenetlemesi (annellation) olan Robinson tepkimesinin aksine beşli halka annelasyonu içermektedir. Benzer bir dönüşüm için bakınız 2006/6.

d)



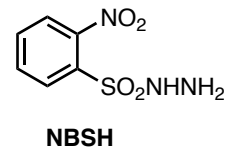
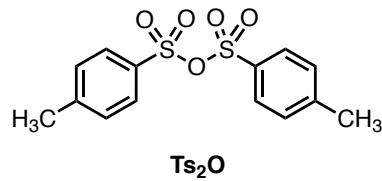
ORGANİK KİMYA 2



- Yukarıda verilen tepkime şemasındaki **A**, **B**, **C**, **D**, **E** ve **H** bileşiklerinin yapılarını bulunuz. (4.5p)
- F** ve **G** bileşiklerindeki stereojenik karbon merkezlerinin stereokimyasal konfigürasyonlarını (R veya S olduklarını) belirleyiniz. (1.5p)
- F** bileşiğinden başlanarak **G**'nin elde edilme tepkimesi için bir mekanizma öneriniz. (4p)
- H** bileşiği CH_3CN çözücüsü içinde NaN_3 ile tepkimeye sokulduğunda **I** ve **J** ürünleri ana ürünler olarak elde ediliyor. Bu ürünlerin oluşum mekanizmalarını gösteriniz. (2p)

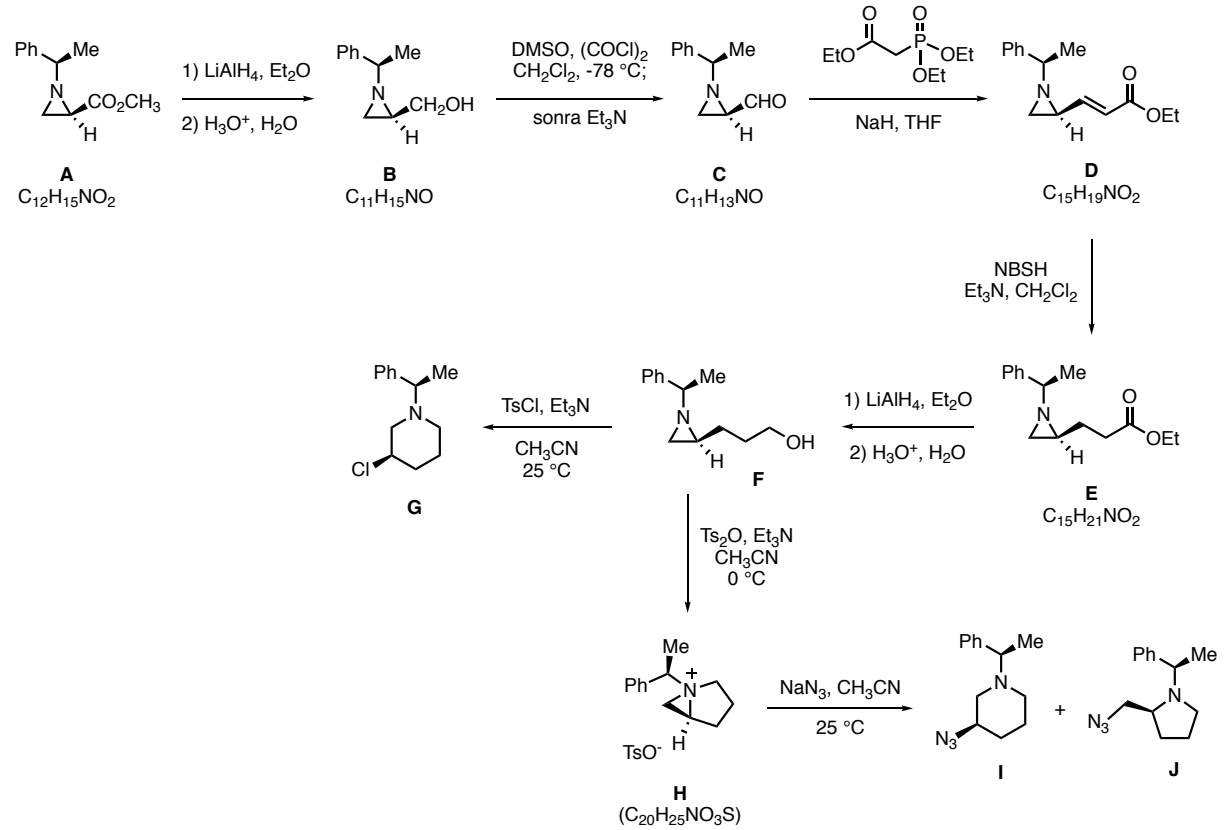
Notlar:

- NBSH (2-nitrobenzensülfonilhidrazit) alkenlerin alkanlara indirgenmesini sağlayan bir bileşiktir.
- H** bileşiği iyonik bir bileşiktir.
- DMSO: Dimetil sülfoksit; TsCl: *para*-tolüensülfonil klorür; Ts_2O : *para*-tolüensülfonik anhidrit.

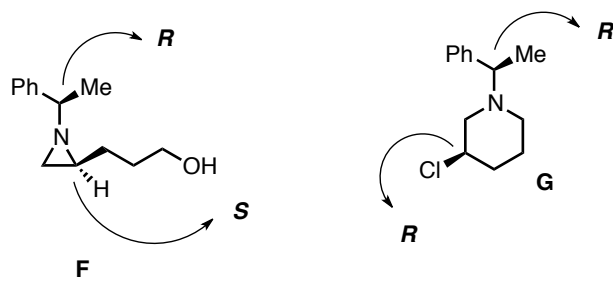


Çözüm

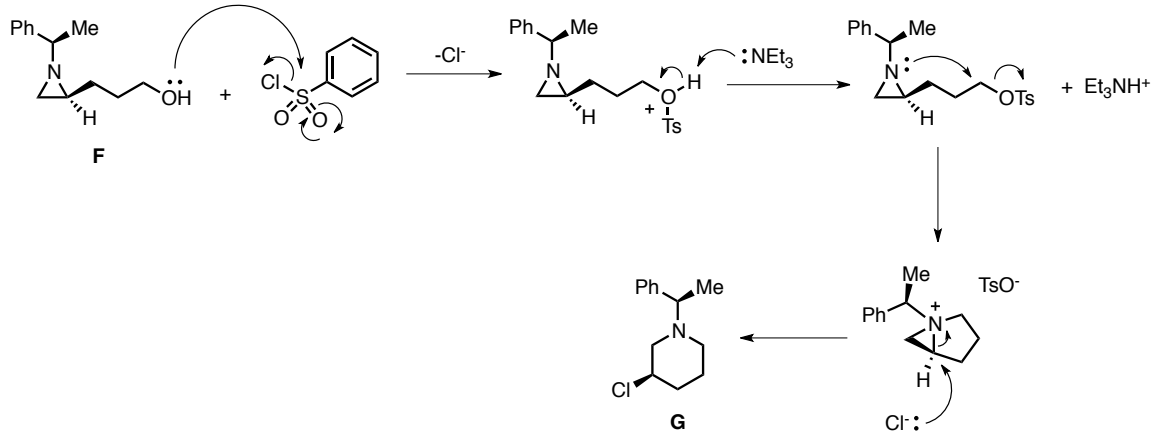
a.



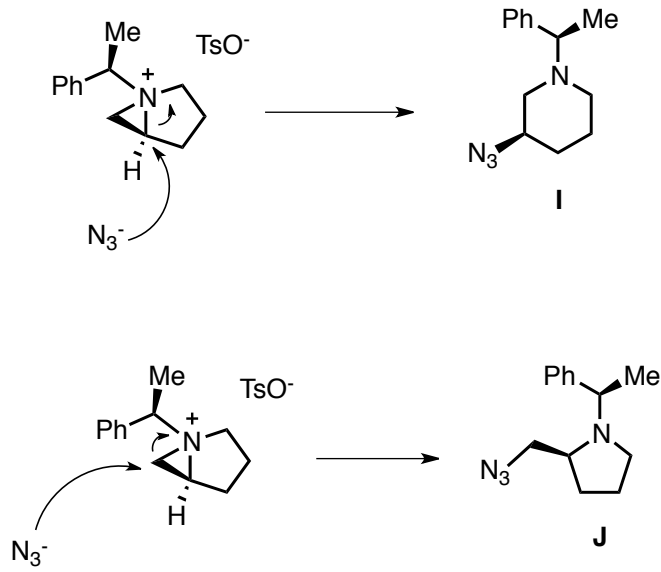
b.



c.



d.



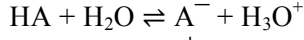
ANALİTİK KİMYA-1

- 0.10 M CH_3COOH ve 0.05 M CH_3COONa içeren tampon çözeltinin tampon kapasitesi nedir?
- a şıkkındaki tampon çözeltinin 1 mL'si alınarak hacim suyla 10 L'ye tamamlanırsa çözeltinin pH değeri değişir mi, değişmez mi? Ayrıntılı hesap yapmadan açıklayınız. CH_3COOH için $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

NOT: Tampon kapasitesi, bir litre tampon çözeltinin pH değerini bir birim değiştiren kuvvetli asit veya kuvvetli bazın mol sayısıdır.

Çözüm

a) Önce tamponun pH değeri bulunur. Asit HA ve tuz NaA olarak gösterilirse,



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{A}^-] = 0,05 + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{HA}] = 0,10 - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

0,05 yanında $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ve $[\text{OH}^-]$ ihmal edilirse ve bulunan değerler K_a ifadesinde yerine konursa;

$$\frac{0,05 [\text{H}_3\text{O}^+]}{0,10} = 1,8 \times 10^{-5} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,64 \times 10^{-5} \text{ M ve pH} = 4,44 \quad \text{bulunur.}$$

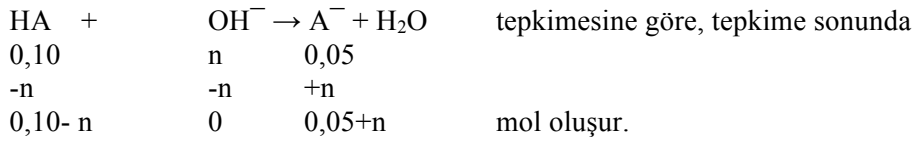
$3,64 \times 10^{-5} \ll 0,05$ ve $0,10$ olduğu ve İhmallerin geçerli olduğu görülmektedir.

1 L tampon çözeltinin pH değerini 1 birim artırmak yani 5,44 yapmak için gerekli kuvvetli bazın (örneğin NaOH) mol sayısını (n) bulalım.

$$\text{mol HA} = 0,10 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 0,10 \text{ mol}$$

$$\text{mol A}^- = 0,05 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 0,05 \text{ mol}$$

Ortama n mol NaOH ilave edildiğinde pH'nın bir birim değiştiğini varsayalım.



$[\text{A}^-] = (0,05 + n)/V_T$ ve $[\text{HA}] = (0,10 - n)/V_T$ olup, V_T litre cinsinden toplam hacimdir.
pH = 5,44 ise $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,63 \times 10^{-6} \text{ M}$ olur. Bilinenler denge sabitinde yerine konursa;

$$\frac{\left(\frac{0,05 + n}{V_T}\right) 3,63 \times 10^{-6}}{\left(\frac{0,10 - n}{V_T}\right)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Buradan **n = 0,075 mol NaOH** bulunur. Bu değer tampon kapasitesidir.

veya;

Tampon kapasitesi tamponun pH değerini 1 birim azaltmak (pH=3,44; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,63 \times 10^{-4} \text{ M}$ yapmak) için gereken HCl mol sayısı bulunarak da yapılabilir. Bu durumda A⁻ “n” mol kadar azalır, HA’da “n” mol kadar artar.

$$\frac{\left(\frac{0,05 - n}{V_T}\right) 3,63 \times 10^{-4}}{\left(\frac{0,10 + n}{V_T}\right)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Buradan **n = 0,0429 mol HCl** bulunur. Bu değer de tampon kapasitesidir.

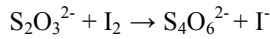
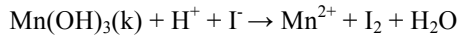
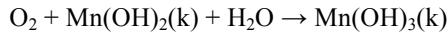
b) Seyrelme ile pH'nın değişmediği söylenirse de, 1 mL çözelti 10 L'ye yani 10000 mL'ye seyreltilirse, eşlenik asidin ve bazın derişimi 10000 kat seyrelerek sırasıyla $1,0 \times 10^{-5}$ M ve 5×10^{-6} M olur. Bu durumda ihmal yapılarak hesaplanan $[H_3O^+]$ değeri bu başlangıç derişim değerleri yanında ihmal edilemez. $[OH^-]$ değerleri yine ihmal edilebilir.

$$\begin{aligned} [A^-] &= 5 \times 10^{-6} + [H_3O^+] \\ [HA] &= 1,0 \times 10^{-5} - [H_3O^+] \end{aligned}$$

Değerleri K_a ifadesinde yerine konularak ve ikinci dereceden denklem çözülerek pH hesaplanabilir. Sonuç olarak pH değeri değişir. Bu değişme pH artışı şeklinde olur.

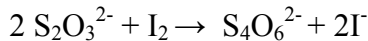
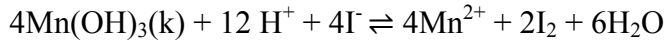
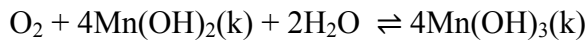
ANALİTİK KİMYA-2

Sularda çözünmüş oksijen tayini için kullanılan Winkler yöntemi, bazik ortamda katı $Mn(OH)_2$ 'nin $Mn(OH)_3$ 'e hızlı bir şekilde yükseltgenmesine dayanır. Ortam asitlendirildiğinde, Mn(III) kolayca iyodürden iyot açığa çıkarır. Kapaklı bir kaptaki 150.00 mL'lik bir su numunesi 1.00 mL derişik NaI, NaOH ve 1.00 mL mangan(II) çözeltisi ile muamele edilmiştir. Oluşan $Mn(OH)_2$ 'nin yükseltgenmesi 1 dakika içinde tamamlanmıştır. Sonra, çökelti 2.00 mL derişik H_2SO_4 ilavesi ile çözölmüş ve bu sırada $Mn(OH)_3$ 'e eşdeğer (tabii ki çözönmüş O_2 'ye eşdeğer) iyot açığa çıkmıştır. 25.00 mL'lik bir su numunesinde açığa çıkan iyot 13.67 mL 0.00942 M tiyosülfat ile titre edilmiştir. Numunenin mililitresindeki O_2 'nin kütlesini miligram olarak hesaplayınız (Derişik reaktiflerin oksijensiz olduğunu varsayınız ve numunenin seyrelmesini de hesaba katınız. Denkleştirilmemiş tepkimeler aşağıda verilmiştir). [M.A. (O_2) = 32 g/mol].



Çözüm

Denkleştirilmiş tepkimeler:



$$? \text{ mmol } O_2 = 0.00942 \text{ mmol } S_2O_3^{2-}/\text{mL} \times 13.67 \text{ mL } S_2O_3^{2-}$$

$$\times \frac{1 \text{ mmol } I_2}{2 \text{ mmol } S_2O_3} \times \frac{4 \text{ mmol } Mn(OH)_3}{2 \text{ mmol } I_2} \times \frac{1 \text{ mmol } O_2}{4 \text{ mmol } Mn(OH)_3} \times \frac{32 \text{ mg } O_2}{1 \text{ mmol } O_2} = 1.03 \text{ mg } O_2$$

$$1.03 \text{ mg } O_2 / (25 \text{ mL numune} \times 150 \text{ mL} / 154 \text{ mL}) = 0.0423 \text{ mg } O_2 / \text{mL numune}$$

ANORGANİK KİMYA I

A) Altın ve platin yer değiştirme alaşımı yapmışlardır: Altın atomlarından oluşan yüzey merkezli küp yapısında köşelerdeki atomlar platin atomları ile yer değiştirmiş ve altın atomları yüzey merkezlerdeki yerlerini korumuşlardır. Bu açıklamaya göre aşağıdaki soruları cevaplayınız.

a) Bu alaşımın en basit kimyasal formülü nedir? (**0.5p**)

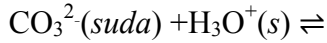
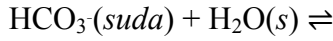
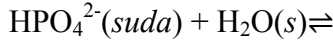
b) Platin ve altın atomlarının birbirlerine değdiklerini kabul ederek alaşımın yoğunluğunu hesaplayınız. (**2p**)

Altın yarıçap (Au) = 144 pm, Platin yarıçap (Pt) = 139 pm. Atom ağırlıkları: Au 196.97 ve Pt 195.08 g mol⁻¹. Avogadro sayısı: $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. (1 pm = 1×10^{-10} cm).

c) Birim hücre içinde kullanılmayan boş hacmin oranı nedir? Hesaplayınız. (**1p**)

d) Saf altın 24 ayar ise yukarıda anlatılan alaşım kaç ayardır? Hesaplayınız. (**1p**)

B) a) Aşağıdaki tepkimeleri tamamlayıp, asit, baz, konjuge asit ve konjuge bazları belirtiniz (**8p**).



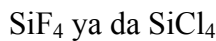
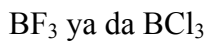
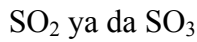
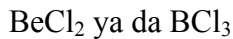
b) En kuvvetli asidi belirtiniz: HBrO₃, H₂SO₄, HBrO₄, H₃PO₄, **Nedeni nedir, açıklayınız.**

c) En kuvvetli asidi belirtiniz: [Na(OH₂)₆]⁺ ya da [Mg(OH₂)₆]²⁺. **Nedeni nedir, açıklayınız.**

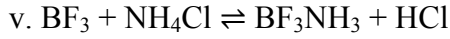
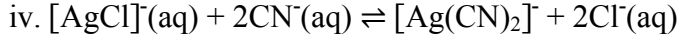
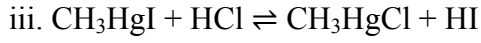
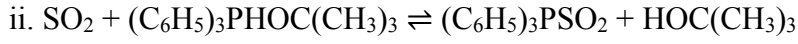
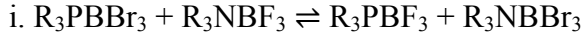
d) En kuvvetli asidi belirtiniz alımız: Si(OH)₄ ya da Ge(OH)₄. **Nedeni nedir, açıklayınız.**

e) Hidrojen perklorat ve hidrojen perbromat asitlerinin kuvvetini ayırt etmeye yarayacak en uygun çözücü hangisidir? Belirtiniz: Su, amonyak, asetik asit.

f) Aşağıda verilen molekül çiftlerinden hangisi daha kuvvetli Lewis asididir? **Nedeni nedir, açıklayınız.**



g) Aşağıdaki tepkimelerin, 25 °C de hangi yöne doğru kendiliğinden ilerleme eğiliminde olduğunu belir (Sol ya da sağ)



\rightleftharpoons

Çözüm

A) Yüzey merkezli küp yapısındaki birim hücrede atomların birim hücreye katkıları aşağıdaki gibidir:

Köşedeki her bir atom 8 küp tarafından paylaşıldığı için her bir atomun $\frac{1}{8}$ 'i birim hücreye aittir
Yüzey merkezdeki her bir atom 2 küp tarafından paylaşıldığı için her bir atomun birim hücreye katkısı $\frac{1}{2}$ 'dir.

a)

$$Pt \text{ atom sayısı} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$Au \text{ atom sayısı} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$$\text{Alaşımin kimyasal formülü} = Au_3Pt$$

b) Birim hücre boyutu : **a**

Pisagor teoremini kullanarak **a** bulunabilir:

$$a^2 + a^2 = (2 \times r_{Pt} + 2 \times r_{Au})^2$$

$$2a^2 = (2 \times 139 + 2 \times 149)^2$$

$$a = 400 \text{ pm } (= 400 \times 10^{-10} \text{ cm})$$

$$Yoğunluk = d = \frac{m}{V}$$

m: Birim hücrenin ağırlığı

V : Birim hücrenin hacmi

$$V = a^3 = (4 \times 10^{-8})^3 = 64 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Bir birim hücre 1 Pt ve 3 Au atomu içeriyor (N_A = Avagadro sayısı)

$$m = \frac{3 \text{ atom} \times \frac{196.97 \text{ gram}}{N_A \text{ atom}} + 1 \text{ atom} \times \frac{195.08 \text{ gram}}{N_A \text{ atom}}}{1} = 1.31 \times 10^{-21} \text{ gram}$$

$$d = \frac{1.31 \times 10^{-21} \text{ gram}}{64 \times 10^{-24} \text{ cm}^3} = 20.37 \text{ gram/cm}^3$$

c) Atomlar küre olarak düşünüldüğünde bir atomun kapladığı hacim:

$$V_{atom} = \frac{4}{3} \pi (r_{atom})^3$$

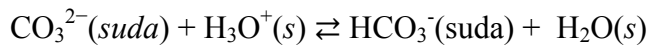
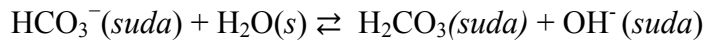
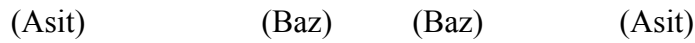
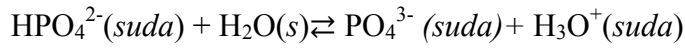
$$\text{dolu hacim oranı} = w = \frac{\frac{4}{3} \pi (r_{Pt})^3 + 3 \times \frac{4}{3} \pi (r_{Au})^3}{V(\text{birim hücre})}$$

$$w = \frac{\frac{4}{3} \pi (139)^3 + 3 \times \frac{4}{3} \pi (144)^3}{(400)^3} = 0.76$$

$$\text{Boş hacim oranı} = 1 - 0.76 = 0.24$$

B)

a)



b) Oksiasitlerin asit kuvvetlerini karşılaştırmak için merkez atomunun elektronegativitesi dikkate

alınmalıdır. Merkez atomun elektronegativitesi arttıkça asit kuvveti de artar. Cevap: HBrO_4

c) Metal hidratların asit kuvvetleri karşılaştırıldığında
Yük/yarıçap oranı dikkate alınmalıdır. Bu oran arttıkça asit kuvveti
de artar. Cevap: $\text{Mg}(\text{OH}_2)_6^{2+}$

d) Merkez atomu daha elektronegatif olduğu için Cevap: $\text{Si}(\text{OH})_4$

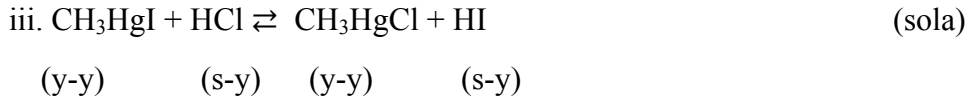
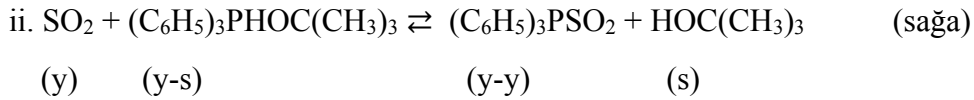
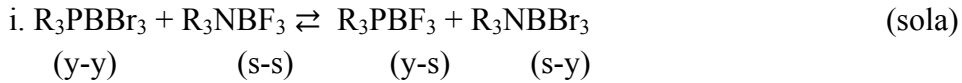
e) Cevap: Asetik asit

f) Asit ve bazların Lewis tanımına göre elektron çifti veren madde Lewis Bazı, elektron çifti alan madde ise Lewis asidi oluyor. Bileşiğin elektron alma isteği arttıkça daha iyi bir Lewis asit oluyor

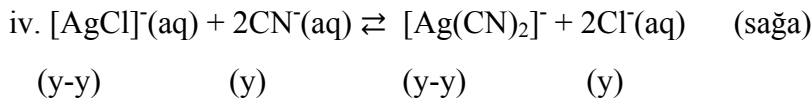
- BeCl_2 ya da BCl_3 Cevap: **BCl_3**
B atomu üzerinde boş p orbitali olması + Merkez atomun daha elektronegatif olması
- SO_2 ya da SO_3 Cevap: **SO_3**
Merkez atomun daha elektronegatif olması
- BF_3 ya da BCl_3 Cevap: **BCl_3**
F ve B Periyodik tabloda aynı sırada olduğu için F'un eşleşmemiş elektronları ve B'un boş pi orbitali arasında (Cl'dan) daha iyi bir etkileşim yapar.
- SiF_4 ya da SiCl_4 Cevap: **SiF_4**
Merkez atomun daha elektronegatif olması

g)

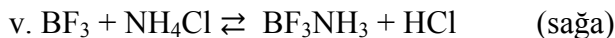
HSAB teorisine göre sert-sert (s-s) ve yumuşak-yumuşak(y-y) etkileşimi, sert-yumuşak (s-y) etkileşiminden daha kararlıdır



sertlik: $\text{Cl} > \text{I}$



yumuşaklık: $\text{CN}^- > \text{Cl}^-$



(s) (y-y) (s-y) (s-y)

ANORGANİK KİMYA 2

A) Azot monoflorür (NF) yarı kararlı bir moleküldür. NF için uygun bir moleköl orbital diyagramı çizip, aşağıdaki soruları cevaplayınız. (7p)

(Atomik orbital enerjileri (eV): N(2p)= -13.1 N(2s)= -25.5, F(2p)= -18.7, F(2s)= -46.4)

i) Bağ derecesini hesaplayınız, Lewis nokta yapısını çiziniz. Sahip olduğu tüm simetri işlemlerini göstererek, ait olduğu nokta grubunu belirtiniz.

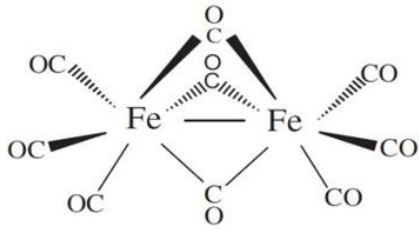
ii) Manyetik özelliğini tartışınız.

iii) Bir metal atomu ile etkileşime hangi orbitali ve atomu üzerinden gireceğini çizdiğiniz moleköl orbital diyagramından yararlanarak tartışınız.

iv) NF^{-2} ve NF^{+2} iyonları ile bağ uzunluklarını sıralayınız.

B) Aşağıda verilen moleküllerin var olan tüm simetri işlemlerini göstererek, liste halinde yazınız. Ayrıca bu moleküllerin ait oldukları nokta gruplarını bulunuz. (3.5p)

i)

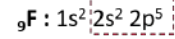
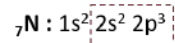
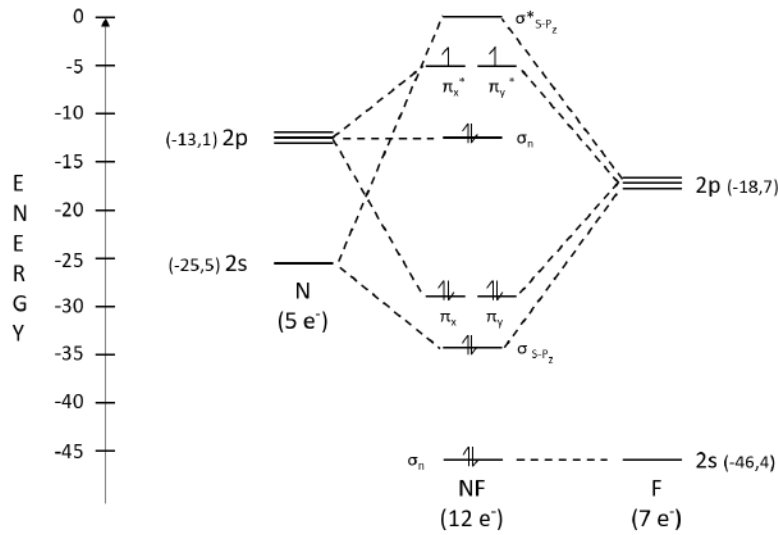


ii) ClF_5

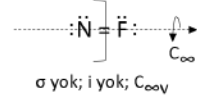
C) Gümüş atomunun son yörüngesindeki s orbitalinde bulunun bir elektronun etkin çekirdek yükünü hesaplayınız (2p)

Çözüm

A)



i) Bağ derecesi = $\frac{1}{2}(6-2) = 2$ (çift bağ)



ii) Paramanyetik

iii) HOMO'su N atomu ağırlıklı bir orbitalde olduğu için N'den bağlanır.

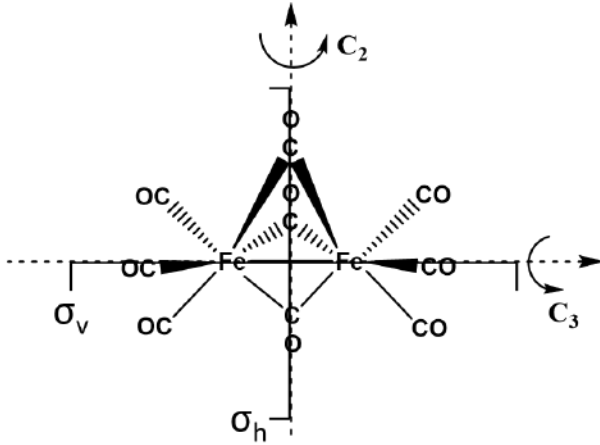
$$\text{iv) } \text{NF}^{-2} = \frac{1}{2}(6-4) = 1$$

$$\text{NF}^{+2} = \frac{1}{2}(6-0) = 3$$

$\text{NF}^{-2} > \text{NF} > \text{NF}^{+2}$
Bağ uzunluğu azalır.

B)

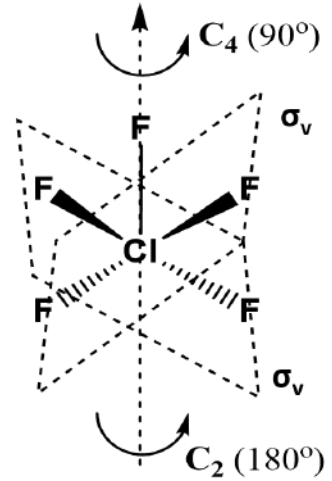
i)



$E, C_3, 3C_2, \sigma_h, 3\sigma_v, S_3$

Nokta Grubu: D_{3h}

ii) ClF_5

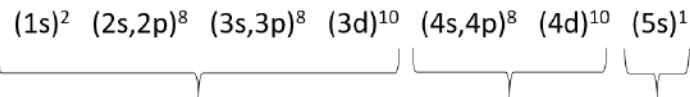
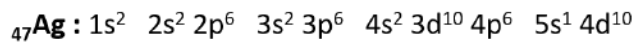


$E, C_4, 2C_2, 2\sigma_v$

$\sigma_h \Rightarrow \text{yok}; i \Rightarrow \text{yok}$

Nokta Grubu: C_{4v}

C) 2 puan



$$S = \quad \quad \quad 28 \times 1 \quad \quad \quad 18 \times 0,85 \quad \quad \quad 0,35 \times 0$$

$$S = 28 + 15,3 = 43,3$$

$$Z^* = Z - S = 47 - 43,3 = 3,7$$

FİZİKOKİMYA-1

- (a) Azot ve oksijen gazlarının karışması sonucu 298 K de 1 mol hava elde ediliyor. Havanın molce %80 nini azot %20 sini ise oksijen gazının oluşturduğunu kabul edebilirsiniz. Bu karışma işlemi için Gibbs enerjisi değişimini ve entropi değişimini hesaplayınız. (4p)
- (b) 1 mol X ve 1 mol Y gazları 1 bar basınç, 298 K de karıştırılıyor. Her bir gazın son hali 1 bar, 298 K olmak koşuluyla, bu gazları birbirinden ayırmak için gerekli olan işi hesaplayınız. (4p)
- (c) Fe_(k) için 25 °C deki termal genleşme katsayısı $\alpha = 3.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ dir. Metal üzerine etki eden basınç 100 bar arttırıldığında metalin molar entropi değişimi ne olur? (Fe_(k) için 25 °C deki yoğunluk 7.9 g/cm³ tür.) (4.5p).

NOT: Termal genleşme katsayısı: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Çözüm

(a)

$$\Delta_{mix}G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix}S = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

soruda verilen rakamlar yukarıdaki denklemlerde yerine konulduğunda

$$\Delta_{mix}G = -1239.8 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_{mix}S = 4.1603 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

bulunur.

(b)

$$dw = -pdV$$

sıcaklık sabit olduğundan, izotermal genleşme işi;

$$w = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

olur.

Toplam iş ise;

$$w = -2nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

olur.

İdeal gaz denkleminde her bir gaz için ilk hacim 0.049551 m^3 , son hacim ise 0.024776 m^3 hesaplanır. Dolayısıyla,

$$w = 3434.6 \text{ J olur.}$$

(c)

$$S = S(T, P)$$

olarak düşünebiliriz. Dolayısıyla

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT$$

izotermal bir işlem için sıcaklık sabit olduğundan

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

Şimdi, Maxwell denklemlerinden birinin

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

olduğunu hatırlayalım. Bu eşitliği entropinin toplam diferansiyel ifadesinde yerine koyalım.

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

olur.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

olduğundan

$$dS = -\alpha V dP$$

yazılabilir. Her iki tarafın integrali alınırsa (metalik katı için hacim sabit düşünülebilir)

$$\Delta S = -\alpha V \Delta P$$

olur. Dolayısıyla molar entropi

$$\Delta S_m = -\alpha V_m \Delta P$$

olur. Şimdi yoğunluk bilgisini kullanalım:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n * M}{V} = \frac{M}{V_m}$$

olur, burada M mol kütesidir. Dolayısıyla,

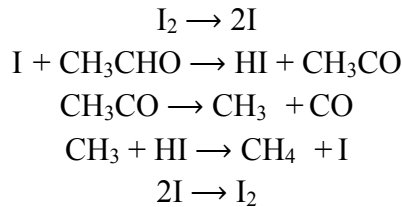
$$\Delta S_m = -\alpha \frac{M}{\rho} \Delta P$$

olarak ifade edilebilir. Soruda verilen rakamlar yukarıdaki denklemde yerine konulduğunda

$$\Delta S = -2.5519 \frac{J}{mol.K} \text{ olur.}$$

FİZİKOKİMYA-2

Asetaldehitin iyot katalizli parçalanma tepkimesinin mekanizması 1937’de Rollefson ve Faull tarafından önerilmiştir (*J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 625, **1937**). Mekanizmaya dair elementer adımlar sadeleştirilerek aşağıda verilmiştir.



Durağan/kararlı hal yaklaşımını kullanarak tepkimenin hız ifadesini türetiniz.

Çözüm

Durağan hal yaklaşımı ara ürünler ve katalizör için yazılacaktır. Moleküler iyot atomize olup katalizör görevi yapmaktadır. Dolayısıyla I hızlı adımlarda yer alacaktır. Bu durumda üçüncü adım yavaş basamak olmalıdır. Ara ürünler için:

$$\frac{d[I]}{dt} = v_1 = 2k_1[I_2] - k_2[I][CH_3CHO] + k_4[CH_3][HI] - k_{-1}[I]^2$$

$$\frac{d[I]}{dt} = v_1 = 0$$

$$2k_1[I_2] - k_2[I][CH_3CHO] + k_4[CH_3][HI] - k_{-1}[I]^2 = 0$$

$$\frac{d[CH_3CO]}{dt} = v_{CH_3CO} = k_2[I][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO]$$

$$\frac{d[CH_3CO]}{dt} = v_{CH_3CO} = 0$$

$$k_2[I][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO] = 0$$

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = v_{CH_3} = k_3[CH_3CO] - k_4[CH_3][HI]$$

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = v_{CH_3} = 0$$

$$k_3[CH_3CO] - k_4[CH_3][HI] = 0$$

Durağan hal ifadeleri taraf tarafa toplanırsa:

$$2k_1[I_2] - k_2[I][CH_3CHO] + k_4[CH_3][HI] - k_{-1}[I]^2 = 0$$

$$k_2[I][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO] = 0$$

$$k_3[CH_3CO] - k_4[CH_3][HI] = 0$$

$$2k_1[I_2] - k_{-1}[I]^2 = 0$$

İyot derişimi aşağıdaki şekilde bulunur.

$$2k_{-1}[I]^2 = k_1[I_2]$$

$$[I]^2 = \frac{k_1}{2k_{-1}} [I_2]$$

$$[I] = \sqrt{\left(\frac{k_1}{2k_{-1}}\right)} \sqrt{[I_2]}$$

Tepkime hızı üçüncü adıma göre yazılır: $v_{CO} = k_3[CH_3CO] = k_2[I][CH_3CHO]$

İyot derişimi yerine konduğunda asetaldehit dekompozisyonu için:

$$V_{CO} = k_2 \sqrt{\left(\frac{2k_1}{k_{-1}}\right)} \sqrt{I_2} [CH_3CHO]$$

ifadesi elde edilir.