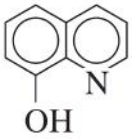
2015 2. Aşama Soru ve Çözümleri

ANALİTİK KİMYA 1

Potasyum bromat ($KBrO_3$) asidik çözeltide Br^- ile reaksiyonu sonucu Br_2 oluşturan bir primer standarttır. Elde edilen Br_2 birçok doymamış organik bileşiğin kantitatif analizinde kullanılır.

Al^{3+} tayini için alınan 0.103 g örnek pH=5.0 ortamında 8-hidroksikinolin (oksin) ile tepkimeye sokulmuş ve alüminyum oksinat ($Al(C_9H_6ON)_3$) biçiminde çöktürülmüştür. Oluşan çökelek yıkanıp aşırı KBr içeren sıcak HCl ortamında çözülmüş (1 mol 8-hidroksikinolin ile 2 mol Br_2'nin reaksiyonunda 2 mol Br^- açığa çıkar) ve 25 mL 0.02000 M $KBrO_3$ ile tepkimeye sokulmuştur.

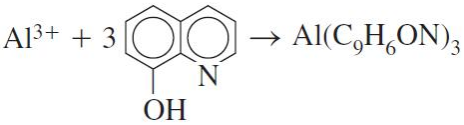


(8-hidroksikinolin)

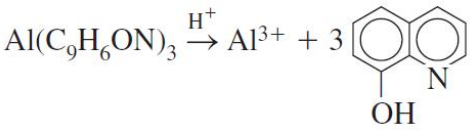
Aşırı Br_2, KI ile tepkimeye sokularak I_3^- ve Br^- iyonuna dönüştürülmüş ve I_3^- nişasta indikatörü ile dönüm noktasına kadar titre edildiğinde 8.83 mL 0.05113 M $Na_2S_2O_3$ harcanmıştır. Bu analiz esnasında meydana gelen tüm reaksiyonları denkleştirilmiş olarak yazınız ve örnekteki $Al_2(SO_4)_3$'ün kütlece yüzdesini hesaplayınız.

ÇÖZÜM:

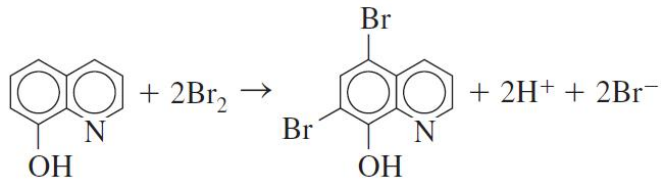
Çökme;



Çözünme;



Br_2 katılması;



Katılma reaksiyonundan açığa çıkan Br^- ile BrO_3^-'nin Br_2 oluşturma reaksiyonu;

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2(aq) + 3H_2O$$

Geri titrasyon;

$$Br_2 + 3I^- \rightarrow 2Br^- + I_3^-$$
$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$$

mmol BrO_3^-=25 mL x 0.02000 M = 0.5 mmol

mmol toplam Br_2 = $0.5\,mmol\,BrO_3^- x \frac{3\,mmol\,Br_2}{1\,mmol\,BrO_3^-} = 1.5\,mmol\,Br_2$

Fazla Br_2'u titre etmek için harcanan mmol $S_2O_3^{2-}$=8.83 mL x 0.05113 M = 0.4514 mmol

mmol fazla Br_2 = $0.4514\,mmol\,S_2O_3^{2-} x \frac{1\,mmol\,I_3^-}{2\,mmol\,S_2O_3^{2-}} x \frac{1\,mmol\,Br_2}{1\,mmol\,I_3^-} = 0.2257\,mmol\,Br_2$

Reaksiyona giren mmol Br_2=1.5000-0.2257=1.2743 mmol

$$1.2743\,mmol\,Br_2\,x \frac{1\,mmol\,ok\sin}{2\,mmol\,Br_2} x \frac{1\,mmol\,Al^{3+}}{3\,mmol\,ok\sin} x \frac{1\,mmol\,Al_2(SO_4)_3}{2\,mmol\,Al^{3+}} x \frac{342\,mg\,Al_2(SO_4)_3}{1\,mmol\,Al_2(SO_4)_3} x \frac{100\,mg\,örnek}{103\,mg\,örnek}$$
$$= \%35.26$$

ANALİTİK KİMYA 2

1. $Cu_2(OH)_2SO_4$ tuzunun
   a) Saf su içerisinde
   b) 1×10^{-7} M NaOH çözeltisinde
   c) 1×10^{-7} M H_2SO_4 çözeltisinde doygun çözeltileri hazırlandığında, her bir çözeltideki Cu^{2+} konsantrasyonunu bulunuz.

   ($Cu_2(OH)_2SO_4$ için $K_{çç}=2.3\times10^{-69}$ ve H_2SO_4 için $K_{a2}=1.2\times10^{-2}$)

ÇÖZÜM

a) Saf su içerisinde

$Cu_2(OH)_2SO_4 \leftrightarrows 2Cu^{2+} + 2OH^- + SO_4^{2-}$ $K_{ÇÇ} = [Cu^{2+}]^2[OH^-]^2[SO_4^{2-}] = 2.3\times10^{-69}$

$SO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrows HSO_4^- + OH^-$ $K_{b1} = [HSO_4^-][OH^-]/[SO_4^{2-}] = 8.3\times10^{-13}$

$2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$ $K_{su} = [H_3O^+][OH^-] = 1\times10^{-14}$

$[OH^-] = [Cu^{2+}] + [HSO_4^-] + [H_3O^+]$
$[OH^-] = [H_3O^+] = 1\times10^{-7}\ M$

$[Cu^{2+}]$=$7.7\times10^{-19}\ M$

b) 1×10^{-7} M NaOH çözeltisinde

$Cu_2(OH)_2SO_4 \leftrightarrows 2Cu^{2+} + 2OH^- + SO_4^{2-}$ $K_{ÇÇ} = [Cu^{2+}]^2[OH^-]^2[SO_4^{2-}] = 2.3\times10^{-69}$

$SO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrows HSO_4^- + OH^-$ $K_{b1} = [HSO_4^-][OH^-]/[SO_4^{2-}] = 8.3\times10^{-13}$

$2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$ $K_{su} = [H_3O^+][OH^-] = 1\times10^{-14}$

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$[OH^-] = [Na^+] + [Cu^{2+}] + [HSO_4^-] + [H_3O^+]$
$[OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+]$
$[OH^-] = [Na^+] + K_{su}/[OH^-]$
$[OH^-] = 1.6\times10^{-7}\ M$ $[Cu^{2+}]$=$5.6\times10^{-19}\ M$

c) 1×10^{-7} M H_2SO_4 çözeltisinde

$Cu_2(OH)_2SO_4 \leftrightarrows 2Cu^{2+} + 2OH^- + SO_4^{2-}$ $K_{çç} = [Cu^{2+}]^2[OH^-]^2[SO_4^{2-}] = 2.3\times10^{-69}$

$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$

$HSO_4^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H_3O^+$ $\qquad K_{a2} = [SO_4^{2-}][H_3O^+]/[HSO_4^-] = 1.2\times10^{-2}$

$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ $\qquad K_{su} = [H_3O^+][OH^-] = 1\times10^{-14}$

$1\times10^{-7} = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$

$[H_3O^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-]$

$[H_3O^+] = 1\times10^{-7} + [SO_4^{2-}] + K_{su}/[H_3O^+]$

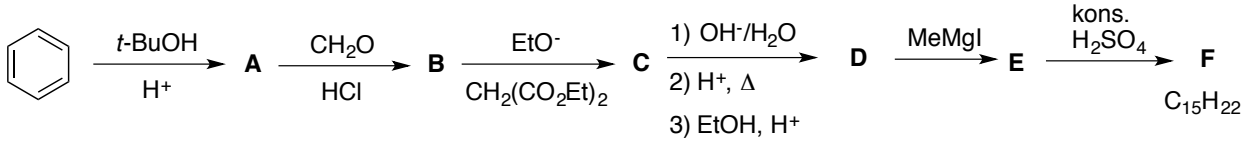
$[SO_4^{2-}] = 1.2\times10^{-9}/[H_3O^+] + 1.2\times10^{-2}$

$[H_3O^+] = 2.4\times10^{-7}$

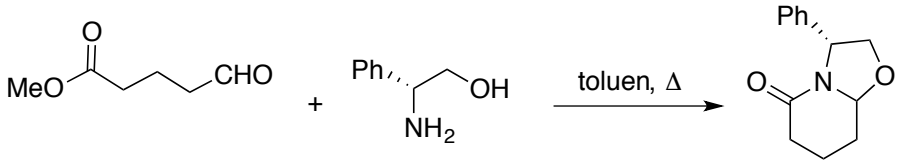
$[OH^-] = 4.1\times10^{-8}\ M$ $\qquad [Cu^{2+}]=3.7\times10^{-24}\ M$

ORGANİK KİMYA 1

a) Aşağıdaki her bir reaksiyon basamağında oluşan ürünün yapısını yazınız. ***6p***



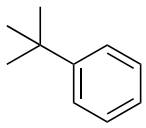
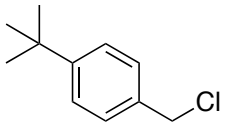
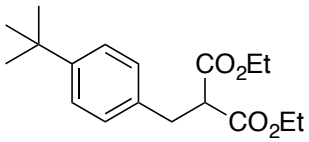
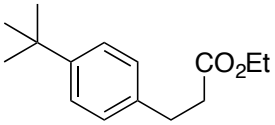
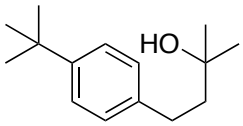
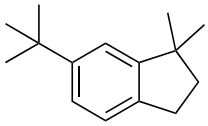
b) Aşağıda verilen dönüşüm için mekanizma öneriniz. **4p**



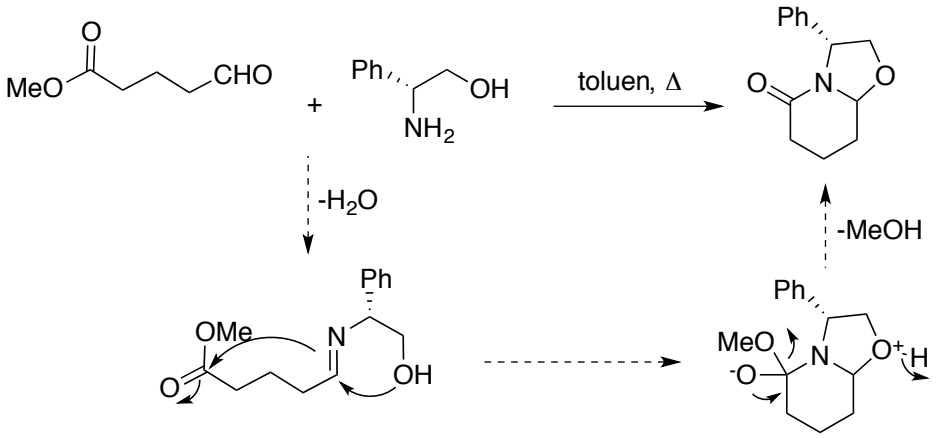
c) Kiral bir alkol ($C_5H_{10}O$), katalitik hidrojenasyon ile akiral bir alkole ($C_5H_{12}O$) indirgenmektedir. Başlangıç alkolü aktif MnO_2 ile akiral bir karbonil bileşiğine (C_5H_8O) yükseltgenmektedir. Kiral alkolün yapısı nedir? ***3p***

ÇÖZÜM

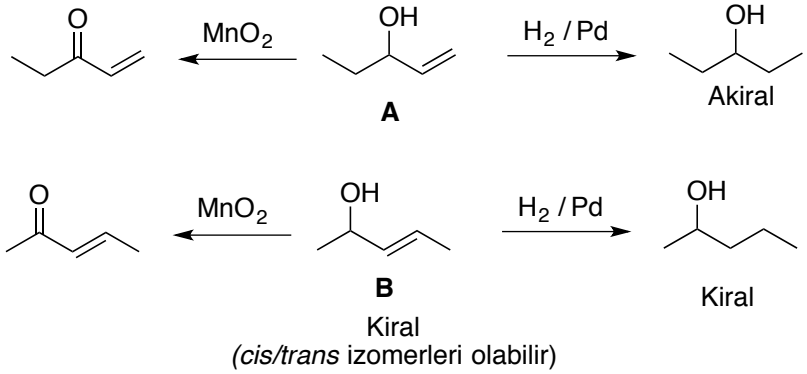
a)

A	B	C
		
D	**E**	**F**
		

b)



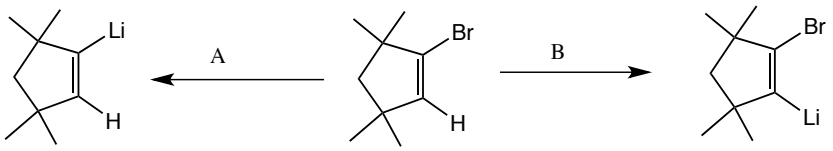
c) $C_5H_{10}O$ yapısına sahip iki tane kiral alkol (A ve B) yazabiliriz. A'nın hidrojenasyonu akiral, B'nin hidrojenasyonu ise kiral alkol verir. Her iki alkol alilik alkol olduğu için MnO_2 ile doymamış keton bileşiklerini verir (Sadece A'nın yazılması yeterli).

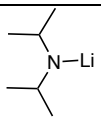


ORGANİK KİMYA 2

a) i) LiBr ii) n-BuLi iii) LiOH iv) LDA v) $LiOCH_3$

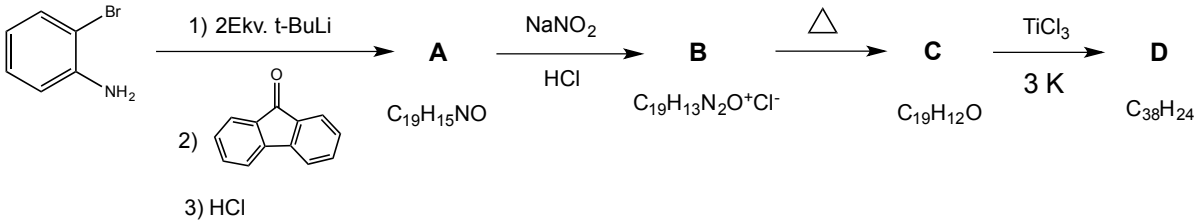
Aşağıdaki tepkimelerde, her bir dönüşüm için yukarıdaki reaktiflerden hangisinin kullanılacağını ilgili tabloya yazınız. ***2p***



Tepkime	Reaktif	Not: BuLi = LDA = 
A Tepkimesi	?	
B Tepkimesi	?	

b) Bu tepkimede A reaktifi ve B reaktifinin farklı davranmasını nasıl izah edersiniz? ***5p***

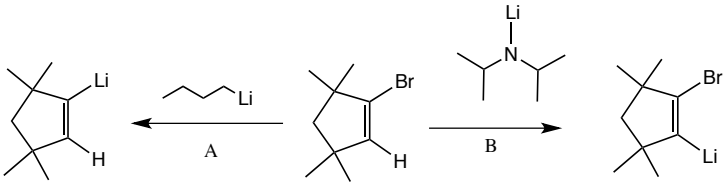
c) Aşağıdaki dönüşümde bütün adımlardaki ara bileşiklerin açık yapısını yazınız. ***6p***

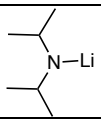


ÇÖZÜM

i) LiBr ii) n-BuLi iii) LiOH iv) LDA v) $LiOCH_3$

i, iii ve v bu tepkimeleri yapacak kadar kuvvetli baz değildir (ürünler bu bazlardan daha kuvvetli bazdır yada diğer bir ifadeyle bu bazların konjüge asitleri, substrattan daha kuvvetli asittir).



Tepkime	Reaktif	Not: BuLi = LDA = 
A Tepkimesi	*n*-BuLi	

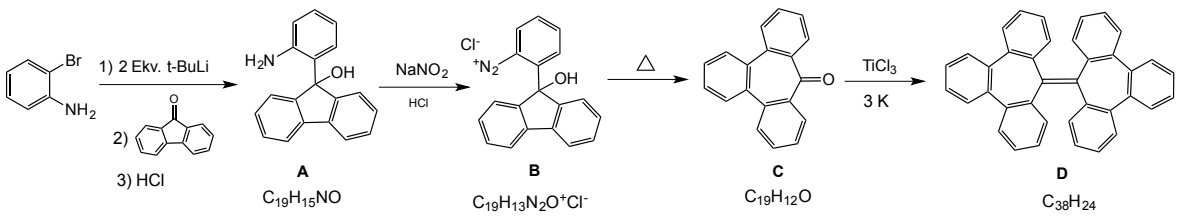
B Tepkimesi	LDA	

A tepkimesinde Br^+ koparılmıştır. Br^+: Elektronegatifliği yüksek, çapı büyük atom, o halde yumuşak asit.

RLi: R^-: C atomu elektronegatifliği düşük, çapı nispeten büyük: yumuşak baz.

B tepkimesi: H^+ koparılmıştır. H^+: Hidrojen atomunun elektronegatifliği düşük, çapı küçük, o halde sert asit.

R_2NLi: N atomu elektronegatifliği yüksek, çapı nispeten küçük: sert baz.



Stiles, M., Libbey, A.J. J. Org. Chem. 1957, 22, 1243-1246

FİZİKO KİMYA-1

(a) $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$ reaksiyonu için $\Delta_rG^\circ(298\ K) = -514.38$ kJ/mol ve $\Delta_rH^\circ = -565.96$ kJ/mol. Δ_rH° nin 298–375 K sıcaklık aralığında sabit kaldığını kabul ederek $\Delta_rG^\circ(375\ K)$ yi hesaplayınız. ***(7.5p).***

(b) Sabit basınç altında gerçekleşen bir işlemde Gibbs enerji değişimi $\Delta G(J) = -85.40 + 36.5T$ ifadesiyle verilmektedir. Bu işlem için ΔS nedir? ***(5p).***

Çözüm

(a) Gibbs-Helmholtz denklemi:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Delta_rG^0}{T}\right)_p = -\frac{\Delta_rH^0}{T^2}$$

Dolayısıyla,

$$d\left(\frac{\Delta_rG^0}{T}\right) = -\frac{\Delta_rH^0}{T^2}\,dT$$

Her iki tarafın integrali alınırsa,

$$\int_{\frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}}^{\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2}} d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) = -\int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}\, dT$$

$\Delta_r H^0$ sıcaklıktan bağımsız kabul edileceği bilgisi soruda verilmiş,

$$\int_{\frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}}^{\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2}} d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) = -\Delta_r H^0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2}\, dT$$

$$\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1} = \Delta_r H^0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Yukarıdaki denklemi mevcut soruya uyarlarsak,

$$\frac{\Delta_r G^0(375K)}{375} - \frac{\Delta_r G^0(298K)}{298} = \Delta_r H^0 \left(\frac{1}{375} - \frac{1}{298}\right)$$

Soruda verilen bilgiler yukarıdaki denklemde yerine konulursa $\Delta_r G^0(375K) = -501$kj/mol bulunur.

(b)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Olduğundan,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

yazılabilir. Dolayısıyla, soruda verilen ΔG ifadesinin sıcaklığa karşı türevi alınırsa ΔS=−36.5 j/K bulunur.

FİZİKO KİMYA-2

Saf bir sıvının buhar basıncı p nin sıcaklıkla değişimi aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

θ (^{o}C)	0	20	40	50	70	80	90	100
p (kPa)	2.88	9.57	26.55	41.55	93.45	133.95	187.35	256.35

Bu verileri kullanarak sıvının;

(a) buharlaşma entalpisini,

(b) standart kaynama noktasını hesaplayınız.

Çözüm

$$\ln(p) = -\frac{\Delta_{vap} H}{RT} + C$$

Olduğundan, ln(p) ye karşı 1 / T grafiği çizilirse

(a) Eğimden $\Delta_{vap} H = 38 \frac{kj}{mol}$ bulunur.

(b) Kesim noktasından integral sabiti C bulunur. Kaynama noktası T^* olsun.

$$T^* = \frac{\Delta_{vap}H}{R(R - \ln(p^0))}$$

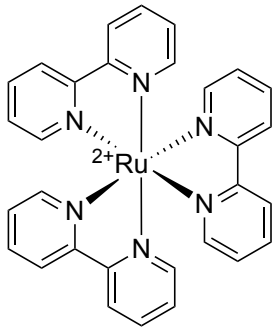
Buradan T^*=345.43 K bulunur. Dolayısıyla, kaynama noktası $\theta = 72.3\ ^{\circ}C$ bulunur.

ANORGANİK KİMYA-1

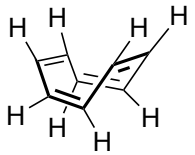
(A) Hipoflorit iyonu (OF^-) çok zor olsa da gözlenebilen bir iyondur. OF^- iyonu için molekül orbital diyagramı çizip, aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

a) Bağ derecesi
b) Bağ yapmayan molekül orbital sayısı
c) Manyetik özelliği
d) H^+ eklenmesi hangi atom üzerinden gerçekleşir

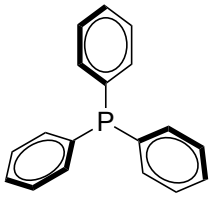
(B) (Aşağıda verilen moleküllerin var olan tüm simetri işlemlerini göstererek, liste halinde yazınız. Ayrıca bu moleküllerin ait oldukları nokta gruplarını bulunuz (6p).



(a)



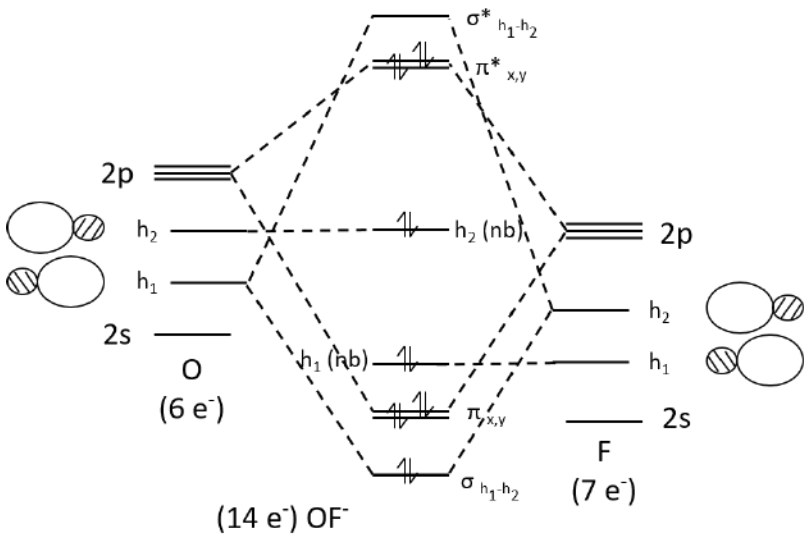
(b)



c)

Çözüm

(A)



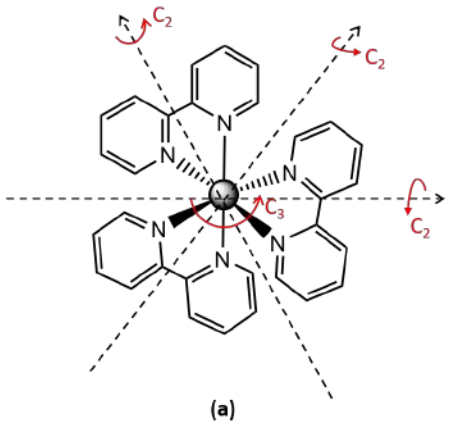
a) Bağ derecesi = ½(6-4) = 1

b) 2 tane; h_1(nb), h_2(nb)
(F) (O)

c) Diyamanyetik

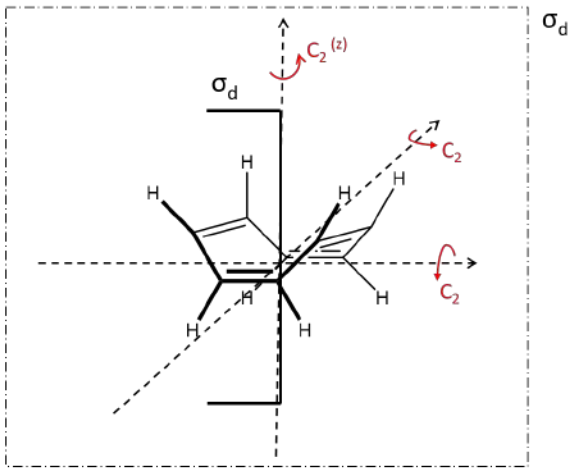
d) Oksijen atomu üzerinden

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



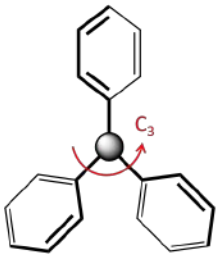
(a)

E, C_3, $3C_2$
Nokta Grubu = D_3



(b)

E, $C_2^{(z)}$, $2C_2$, $2\sigma_d$
Nokta Grubu = D_{2d}



(c)

E, C_3
Nokta Grubu = C_3

ANORGANİK KİMYA-2

(A) Aşağıdaki verilen her bir soruda gözlenen olayların detaylı açıklamasını yapınız.

a. Buz kristalinde ölçülen ortalama O-H bağının uzunluğu 101 pm iken buhar fazındaki su moleküllerinde ölçülen ortalama bağ uzunluğu 96 pm'dir. Aradaki farkı nasıl açıklarsınız?

b. Yağ asitleri $CHCl_3$ içerisinde çözünürken CCl_4 içerisinde çözünmezler. Bu farklılığın nedenini açıklayınız.

c. NF_3 molekülünün kaynama noktası -129 ^oC iken, benzer yapıdaki NH_3 molekülünün kaynama noktası -33 ^oC'dir. Aradaki büyük farkı nasıl açıklarsınız?

d. Na_2CO_3'ün termal bozunma sıcaklığının $MgCO_3$'ten yüksek olmasını açıklayınız.

e. 3. Periyot elementlerinin florür bileşiklerinin aşağıda verilen erime noktaları arasındaki farklılıkları açıklayınız.

NaF = 993 ^oC	AlF_3 = 1301 ^oC	PF_5 = -83 ^oC
MgF_2 = 1261 ^oC	SiF_4 = -90 ^oC	SF_6 = -51 ^oC

(B) Yakut, takı tasarımında kullanılan parlak kırmızı renge sahip, kaya tuzu yapısında kristallenen α–alümina formülünde çok değerli bir mineraldir. Yakut kristal örgüsü oksijen iyonları (O^{-2}) tarafından oluşturulur. Kristal yapıda alüminyum iyonları (Al^{+3}) oktahedral boşluklara yerleşmişlerdir. Ancak yakuta parlak kırmızı rengini veren Al^{+3} iyonları ile yer değiştirerek kristal yapıya giren krom (Cr^{+3}) iyonlarıdır. Verilen bu bilgiler ışığı altında bir yakut kristal birim hücresinin yoğunluğunu hesaplayınız. ($r(Al^{+3})$ = 53 pm; $r(Cr^{+3})$ = 63 pm, $r(O^{-2})$ = 140 pm) (8p)

Çözüm

(A)

a. Buz kristallerinde H_2O molekülleri birbirine oldukça yakındır. Bu nedenle H_2O moleküller arasında <u>hidrojen bağı</u> oluşumu oldukça fazladır. Bu da ortalama O-H bağ uzunluğunun artmasına neden olur. Ancak gaz fazında H_2O molekülleri arasındaki mesafe fazla olduğu için hidrojen bağı oluşumu yok denecek kadar azdır.

b. Yağ asitlerinin sahip oldukları –OH grupları ile $CHCl_3$ çözücü moleküllerinin hidrojen atomu arasında <u>hidrojen bağı</u> oluşumu gözlenir. CCl_4'te böyle bir durum yoktur.

c. NF_3 molekülü bir dipoldur ve diğer NF_3 molekülleri ile dipol-dipol etkileşimi yapar. Ancak NH_3 molekülleri arasında <u>hidrojen bağı</u> oluşumu vardır. Hidrojen bağı daha güçlü bir etkileşim olduğu için kaynama noktası daha yüksektir.

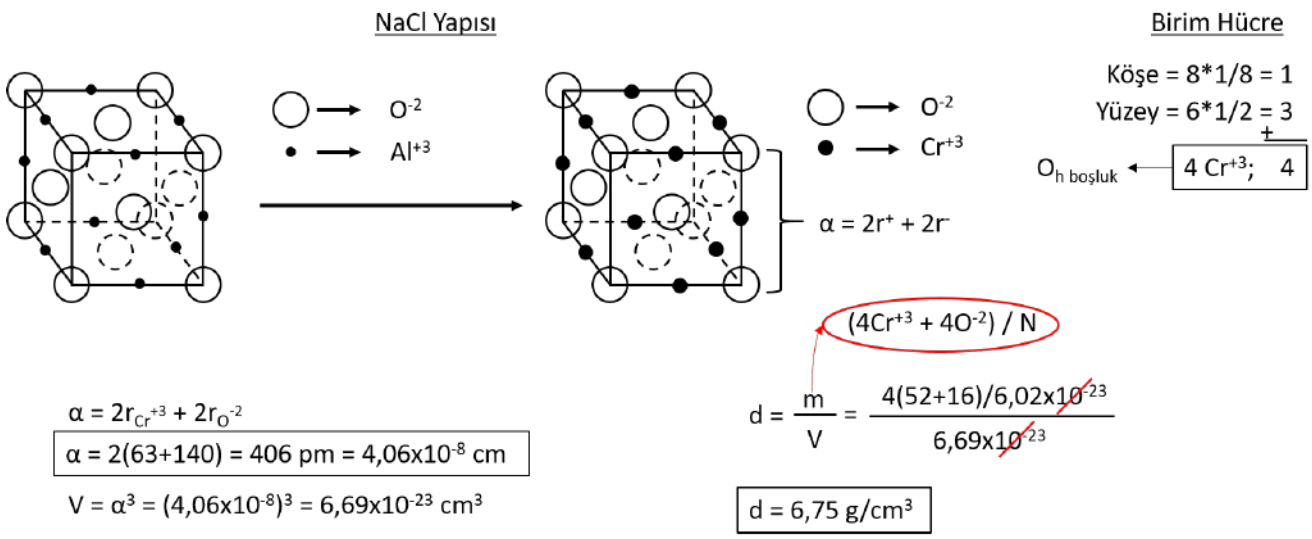
d. Mg^{+2}'nin CO_3^{-2} gibi büyük bir anyonu polarlayıp, yapının iyonik karakterini azaltmasından ve dolayısıyla örgü enerjisini azaltmasından dolayıdır.

e.

NaF = 993 ^oC	AlF_3 = 1301 ^oC	PF_5 = -83 ^oC
MgF_2 = 1261 ^oC	SiF_4 = -90 ^oC	SF_6 = -51 ^oC

Yüksek erime sıcaklığına sahip olanlar iyonik katı yapısındadır. İyonik katıların erime noktalarında iyon yükleri etkilidir. Örgü enerjisi iyonların yükü ile artar.

$Al^{+3} > Mg^{+2} > Na^{+}$

Kovalent bileşikler. Moleküller arası etkileşim türü van der Waals'dir. Molekül ağırlığı etkili.

(B)