2014 2.Aşama Soru ve Çözümleri

Analitik Kimya 1

Aşağıdaki çözeltilerin 25 mL'sine, 10 mL 0.075 M HCl çözeltisi ilavesi sonası pH değerlerindeki değişim miktarını hesaplayınız.

a) 0.030 M NH_3 ve 0.015 M NH_4Cl içeren çözelti
b) 0.035 M NH_3 çözeltisi
c) 0.010 M KOH ve 0.060 M KCN içeren çözelti
d) 0.065 M $NaHCO_3$ çözeltisi (ilave sonrası çözelti ısıtılıp, oda sıcaklığına soğutuluyor)
e) 0.020 M potasyum malonat ($K^+OOCCH_2COO^-K^+$) çözeltisi

Amonyak için $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$; hidrojen siyanür için $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$; karbonik asit için $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$; malonik asit için $K_{a1} = 1.4 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 2.0 \times 10^{-6}$; $K_{su} = 1.0 \times 10^{-14}$

ÇÖZÜM

Soruda beş farklı çözeltiye HCl çözeltisi eklendikten sonraki pH değerleri sorulmuş. Öncelikle 10 mL 0.075 M HCl çözeltisindeki hidroklorik asitin mol sayısını bulalım.

$$n_{HCl} = 10\ mL \times 0.075\ M = 0.75\ mmol$$

HCL kuvvetli bir asit olduğu için sulu çözeltisinde tamamen iyonlaşacaktır.

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$n_{H^+} = n_{HCl} = 0.75\ mmol$$

Şimdi ise her bir çözeltideki değişimi inceleyebiliriz.

a) Bu çözeltide amonyak/amonyum tampon çözeltisi bulunmaktadır. Bu çözeltiye asit eklendiğinde çözetideki amonyağın bir kısmı daha amonyum formuna geçecektir. Çözeltideki amonyak ve amonyumun mol sayısını hesaplayarak hesaplamalara başlayabiliriz.

$$n_{NH_3} = 25\ mL \times 0.030\ M = 0.75\ mmol$$

$$n_{NH_4^+} = n_{NH_4Cl} = 25\ mL \times 0.015\ M = 0.375\ mmol$$

Başlangıçtaki pH değeri aşağıdaki gibi bulunabilir.

NH_3	+	H_2O	→	NH_4^+	+	OH^-
0.030-x				0.015+x		+x

$$K_b = 1.75 \times 10^{-5} = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{x(0.015 + x)}{(0.030 - x)}$$

Toplam ve fark durumundaki x değerleri, derişimler x değerlerine göre küçük olduğu için ihmal edilebilir. Bu durumda;

$$1.75\times10^{-5} = \frac{0.015x}{0.030}$$

$$x = [OH^-] = 3.5\times10^{-5}\ M$$

$$pH = 14 - pOH = 9.54$$

Asit ile amonyağın tepkimesi aşağıdaki gibi olacaktır.

NH_3	+	H^+	→	NH_4^+
0.75 mmol		0.75 mmol		0.375 mmol
-0.75 mmol		-0.75 mmol		+0.75 mmol
---		---		1.125 mmol

Ortamda yalnızca amonyum iyonları kaldığına göre pH değerini amonyumun iyonlaşması belirleyecektir. Amonyum iyonlarının derişimini çözeltinin son hacmini de dikkate alarak hesaplayalım.

$$M_{NH_4^+} = \frac{1.125\ mmol}{10 + 25\ mL} = 0.032\ M$$

NH_4^+	→	NH_3	+	H^+
0.032-x		+x		+x

$$K_a = \frac{K_{su}}{K_b} = 5.71\times10^{-10} = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$5.71\times10^{-10} = \frac{x^2}{0.032 - x}$$

Paydadaki x değeri, Ka değeri derişime göre çok küçük olduğu için ihmal edilebilir.

$$x^2 = 1.84\times10^{-11} \rightarrow x = 4.29\times10^{-6}\ M = [H^+]$$

$$pH = 5.37$$

$$\Delta pH = 5.37 - 9.54 = -4.17$$

b) Bu şıkta oluşan asit baz tepkimesi a şıkkındaki ile aynıdır. Tek fark ise başlangıçta amonyum klorürün bulunmamasıdır. Tekrardan başlangıçtaki amonyak miktarını bulalım.

$$n_{NH_3} = 25\ mL\times0.035\ M = 0.875\ mmol$$

Başlangıçtaki pH değerini aşağıdaki gibi bulabiliriz. Amonyağın iyonlaşma tepkimesi aşağıdaki gibidir.

NH_3	+	H_2O	→	NH_4^+	+	OH^-
0.035-x				+x		+x

$$K_b = 1.75\times10^{-5} = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$1.75\times10^{-5} = \frac{x^2}{(0.035 - x)}$$

$$x = [OH^-] = 7.826\times10^{-4}\ M$$

$$pH = 14 - pOH = 10.89$$

Amonyak ile asidin tepkimesi aşağıdaki gibi olacaktır.

NH_3	+	H^+	→	NH_4^+
0.875 mmol		0.75 mmol		---
-0.75 mmol		-0.75 mmol		
0.125 mmol		---		0.75 mmol

En son durumda ortamdaki HCl'den gelen asit tükenmektedir. Bu durumda ortamda amonyum/amonyak tamponu oluşmuştur. Bu tamponun pH değerinin hesaplamak için öncelikle türlerin derişimini bulalım.

$$M_{NH_3} = \frac{0.125\ mmol}{10 + 25\ mL} = 0.0036\ M$$

$$M_{NH_4^+} = \frac{0.75\ mmol}{10 + 25\ mL} = 0.0214\ M$$

Aşağıdaki iyonlaşma tepkimesini kullanarak pH değerini hesaplayabiliriz.

NH_3	+	H_2O	→	NH_4^+	+	OH^-
0.0036-x				0.0214+x		+x

$$K_b = 1.75\times10^{-5} = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$1.75\times10^{-5} = \frac{x(0.0214 + x)}{(0.0036 - x)}$$

Toplam ve fark durumundaki x değerleri, derişimler x değerlerine göre küçük olduğu için ihmal edilebilir. Bu durumda;

$$1.75\times10^{-5} = \frac{0.0214x}{0.0036}$$

$$x = [OH^-] = 2.94\times10^{-6} (<< 0.0036, \text{ varsayım doğru})$$

$$pH = 14 - pOH = 8.47$$

$$\Delta pH = 8.47 - 10.89 = -2.42$$

c) 0.010 M KOH ve 0.060 M KCN içeren çözeltinin başlangıç pH'ını bulalım. KOH kuvvetli bir baz olduğu için sulu ortamda direkt çözünerek ortamda potasyum katyonu ve hidroksit anyonu şeklinde bulunacaktır. KCN ise zayıf bir bazdır. İyonlaşarak ortamda kısmi miktarda hidroksit iyonu açığa çıkaracaktır.

KOH	$\rightarrow$	K^+	$+$	OH^-
---		0.010 M		0.010 M

CN^-	$+$	H_2O	$\rightarrow$	HCN	$+$	OH^-
0.06-x				+x		0.01+x

$$K_b = \frac{K_{su}}{K_a} = 1.613\times10^{-5} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

$$1.613\times10^{-5} = \frac{x(0.01 + x)}{0.06 - x}$$

$$x = 9.678\times10^{-5}$$

$$[OH^-] = 0.01 + 9.678\times10^{-5} \cong 0.01\ M$$

$$pH = 14 - pOH = 12$$

CN^-'nin iyonlaşmasından gelen hidroksit iyonları ihmal edilmiştir.

Asit ile oluşan asit baz reaksiyonlarında, asit öncelikle kuvvetli baz ile tepkimeye girecektir. Ardından kalan miktar ise zayıf baz ile reaksiyona girecektir. Reaksiyon sonuncundaki derişimleri hesaplamak için öncelikle başlangıçtaki bazların mol sayılarını bulalım.

$$n_{OH^-} = 25\ mL\times0.01\ M = 0.25\ mmol$$

$$n_{CN^-} = 25\ mL\times0.06\ M = 1.5\ mmol$$

OH^-	$+$	H^+	$\rightarrow$	H_2O
0.25 mmol		0.75 mmol		
---		0.50 mmol		

Kalan 0.50 mmol hidronyum iyonu siyanür anyonu ile tepkimeye girecektir.

CN^-	$+$	H^+	$\rightarrow$	HCN
1.5 mmol		0.50 mmol		---
1.0 mmol		---		0.5 mmol

Son durumda siyanür/hidtosiyanik asit tamponu oluşmuştur. Ortamdaki türlerin derişimini hesapladıktan sonra bu tampon çözelti için pH hesaplanabilir.

$$M_{CN^-} = \frac{1\ mmol}{35\ mL} = 0.0286\ M$$

$$M_{HCN} = \frac{0.5\ mmol}{35\ mL} = 0.0143\ M$$

CN^-	$+$	H_2O	$\rightarrow$	HCN	$+$	OH^-
0.0286-x				0.0143+x		+x

$$K_b = 1.613\times10^{-5} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{(0.0143 + x)x}{0.0286 - x}$$

$$x = [OH^-] = 3.23\times10^{-5} M$$

$$pH = 14 - pOH = 9.51$$

$$\Delta pH = 9.51 - 12 = -2.49$$

d) 0.065 M $NaHCO_3$'ün başlangıç pH değerinin hesaplanması diğer şıklara göre farklıdır. Çünkü HCO_3^- amfiprotik bir köktür. Hem proton alarak baz gibi davranabilirken, hem de proton vererek asit gibi davranabilir.

Bu tarz poliprotik asitlerin tuzlarının pH değerini hesaplamak için aşağıdaki formül kullanılabilir. Bu formülün detaylı bir şekilde türetilişi analitik kimya kitaplarında bulunabilir. Temel olarak kütle ve yük denklikleri yazıldıktan sonra denklemin $[H^+]$ için çözülmesiyle formül elde edilmiştir.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c_{NaHA} + K_{a1}K_{su}}{K_{a1} + c_{NaHA}}}$$

Burada K_{a1} değeri bu amfiprotik iyonu oluşturan asidin ayrışma sabiti iken, K_{a2} bu iyonunun asidik ayrışmasının sabitidir. Bu formülü kullanarak 0.065 M $NaHCO_3$ için pH değeri hesaplanabilir.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{4.5\times10^{-7}\times4.7\times10^{-11}\times0.065 + 4.5\times10^{-7}\times10^{-14}}{4.5\times10^{-7} + 0.065}}$$

$$[H^+] = 4.606\times10^{-9} M$$

$$pH = 8.34$$

Asit eklenmesi sonucu bikarbonat iyonları karbonik aside aşağıdaki gibi dönüşecektir. Öncelikle sodyum bikarbonatın mol sayısını hesaplayalım. Karbonik asit ise ısıtıldığında su ve karbondioksite dönüşmektedir. Ardından CO_2 gazı çözeltiden uzaklaştırıldığına göre ne karbonik asitten ne de karbondioksitten kaynaklı pH'a bir etki olmayacaktır.

$$n_{HCO_3^-} = 25\ mL \times 0.065\ M = 1.625\ mmol$$

HCO_3^-	+	H^+	→	H_2CO_3
1.625 mmol		0.75 mmol		---
0.875 mmol		---		0.75 mmol

H_2CO_3	→	$CO_2(g)\uparrow$	+	H_2O
0.75 mmol		---		
---		0.75 mmol		

En son durumda ortamda yine sadece bikarbonat anyonları bulunacaktır. pH hesabı bu şıkkın başındaki gibi yapılabilir.

$$[HCO_3^-] = \frac{0.875\ mmol}{35\ mL} = 0.025\ M$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c_{NaHA} + K_{a1}K_{su}}{K_{a1} + c_{NaHA}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{4.5\times10^{-7}\times4.7\times10^{-11}\times0.025 + 4.5\times10^{-7}\times10^{-14}}{4.5\times10^{-7} + 0.025}}$$

$$[H^+] = 4.618\times10^{-9} M$$

$$pH = 8.34$$

$$\Delta pH = 8.34 - 8.34 = 0.00$$

e) Potasyum malonat iki protonunu vermiş bir bazdır. Uzun yapısından dolayı K_2X şeklinde ifade edelim. Başlangıç pH'ını bulmak için aşağıdaki tepkimeleri dikkate almak gereklidir.

$$X^{2-} + H_2O \rightarrow HX^- + OH^-$$

$$HX^- + H_2O \rightarrow H_2X + OH^-$$

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

Malonat türleri için aşağıdaki kütle denkliği ve çözelti için aşağıdaki yük denkliği yazılabilir.

$$0.020 = [X^{-2}] + [HX^-] + [H_2X]$$

$$[K^+] + [H^+] = 2[X^{-2}] + [HX^-] + [OH^-]$$

$$2([X^{-2}] + [HX^-] + [H_2X]) + [H^+] = 2[X^{-2}] + [HX^-] + [OH^-]$$

$$[HX^-] + 2[H_2X] + [H^+] = [OH^-]$$

$$0.02\times\alpha_1 = [HX^-]\ \&\ 0.02\times\alpha_0 = [H_2X]$$

$$0.02\times\alpha_1 + 0.04\times\alpha_0 + [H^+] = \frac{K_{su}}{[H^+]}$$

$$\frac{0.02\times K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} + \frac{0.04\times[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} + [H^+] = \frac{K_{su}}{[H^+]}$$

Tek bilinmeyenli denklem elde ettiğimize göre bu denklemi farklı teknikler kullanarak çözebilir.

$$[H^+] = 1.00\times10^{-9}\ M$$

$$pH = 9$$

Asit eklenmesi sonucu aşağıdaki asit baz tepkimesi gerçekleşecektir. Öncelikle malonatın mol sayısını bulalım.

$$n_{X^{-2}} = 25\ mL\times0.02\ M = 0.5\ mmol$$

X^{-2}	$+$	H^+	$\rightarrow$	HX^-
0.5 mmol		0.75 mmol		---
---		0.25 mmol		0.5 mmol

HX^-	$+$	H^+	$\rightarrow$	H_2X
0.5 mmol		0.25 mmol		---
0.25 mmol		---		0.25 mmol

Son durumda elimizde malonik asit ve bimalonat tamponu bulunmaktadır. Bu tamponun pH değeri aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$M_{H_2X} = \frac{0.25\ mmol}{35\ mL} = 0.00714\ M$$

$$M_{HX^-} = \frac{0.5\ mmol}{35\ mL} = 0.0143\ M$$

H_2X	$\rightarrow$	HX^-	$+$	H^+
0.00714-x		0.0143+x		+x

$$K_{a1} = \frac{[HX^-][H^+]}{[H_2X]} = \frac{(0.0143 + x)x}{0.00714 - x} = 1.4\times10^{-3}$$

$$x = [H^+] = 6.13\times10^{-4}\ M$$

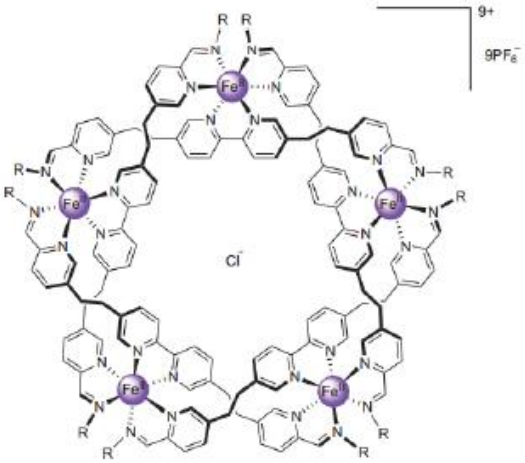
Bu denklemin çözümünde K_a değeri oldukça büyük olduğu için x değerleri ihmal edilemez. Bu nedenle denklemin çözülmesi gereklidir. Asidin ikinci iyonlaşması ihmal edilmiştir. Çünkü K_1/K_2 oranı yaklaşık 1000'dir.

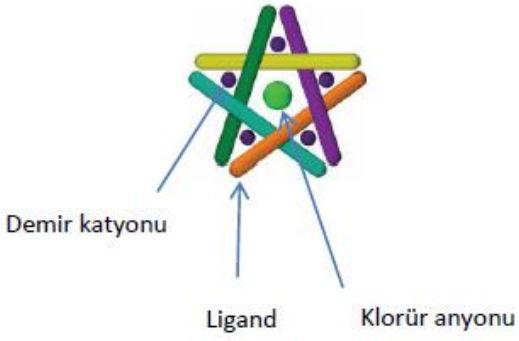
$$pH = 3.21$$

$$\Delta pH = 3.21 - 9 = -5.79$$

Analitik Kimya 2

Nobel ödüllü Jean-Marie Lehn tarafından 1990'lı yıllarda keşfedilen *helicate* adlı moleküller uygun ligandların demir atomları etrafında oktahedral geometride kompleksleşmesi sonucu birbirlerinin altından ve üstünden geçerek aşağıdaki şekli alırlar.





Bu moleküller sonraki yıllarda birçok araştırma grubu tarafından derinlemesine incelenmiş ve birçok projenin ana konusu olmuştur. Şimdi bu molekülleri kullanarak hayali bir deney dizayn edelim.

Merkezindeki klorür anyonu çıkarılmış bir *helicate(Hel)* molekülü ile "N" adındaki bir molekülün kompleksleşme sabiti bir seri UV titrasyonu yapılarak hesaplanmak isteniyor.

Merkezdeki boşluğun ancak bir adet N molekülü barındıracak büyüklükte olduğu biliniyor. Hem *helicate (Hel)* hem de N ile komplekleşmiş *helicate (HelN)* molekülü farklı absorblama katsayıları ile 320 nm'de ışığı absorblayabiliyor. Deney boyunca Hel konsantrasyonu sabit tutularak farklı değerlerdeki N derişimi varlığında absorbans ölçümleri yapılıyor.

A^0 = N katılmadan önceki sadece Hel'den kaynaklanan absorbans

A^∞ = Aşırı miktarda N katılarak elde edilen çözeltinin absorbansı (Bu sayede tüm Hel'in HelN moleküllerine dönüşmesi sağlanıyor.)

A = Çeşitli N konsantrasyonlarındaki çözeltilerin absorbansı

a) Gerekli absorbans ölçümleri yapıldıktan sonra elde edilen data ile A'nın $\frac{(A-A^0)}{c_N}$'e karşı grafiği çizilerek lineer bir doğru elde ediliyor, bu doğrunun eğimi m= -2.4 x 10^{-3} olduğuna göre HelN kompleksinin oluşum sabitini hesaplayınız. (Eşitlikleri aşama aşama yazarak gösteriniz, en son elde ettiğiniz denklemi y=mx+n (y=A, x=$\frac{(A-A^0)}{c_N}$) formatına oturtmanız gerekiyor. Soruda bahsedilen doğrunun eğimi bu denklemdeki 'm'dir. En son elde ettiğiniz denklemde [N] = c_N (N'nin analitik konsantrasyonu) kabülünü yapabilirsiniz. Çünkü her bir absorbans ölçümünde kullanılan N miktarı görece olarak Hel miktarından yeterince fazladır.)

b) Yukarıdaki şekilde de görüldüğü üzere bir *helicate* molekülü merkezindeki boşlukta 1 klorür anyonu barındırabilmektedir. Merkezi boş olan *helicate (Hel)* ile klorür anyonunun oluşturduğu kompleksin (HelCl) oluşum sabiti asetonitril içerisinde 5 x 10^{12} olduğuna göre; 25 mL asetonitril içerisinde 1 M'lık HelCl ile 25 mL asetonitril içerisinde 0.5 M'lik $AgPF_6$'ın karıştırılması ile elde edilen çözeltideki Hel konsantrasyonunu hesaplayınız.

- $AgPF_6$ tuzunun asetonitril içerisindeki çözünürlük sabiti sonsuzdur. (Ag^+ ve PF_6^- iyonları şeklinde çözünür.)
- AgCl'nin asetonitril içerisindeki çözünürlük sabiti = 4 x 10^{-13}

[Hel] = Boş *helicate* konsantrasyonu

[HelCl] = Klor bağlı *helicate* konsantrasyonu

$[HelCl]_0$ = Seyrelmeden sonraki (t=0 anındaki) HelCl'nin başlangıç konsantrasyonu, yani analitik konsantrasyonu

K_{ol} = Kompleksin oluşum sabiti

$K_{çç}$ = AgCl'nin asetonitril içerisindeki çözünürlük sabiti

$[Ag^+]$ = Gümüş iyonu konsantrasyonu

$[Ag^+]_0$ = Seyrelmeden sonraki (t=0 anındaki) Ag^+'nın başlangıç konsantrasyonu, yani analitik konsantrasyonu

$ax^2 + bx + c = 0$ şeklindeki bir denklemin çözümü aşağıdaki gibidir.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

ÇÖZÜM

a) Bu soruda Lambert-Beer kanunu kullanarak gerekli doğrusal eşitliği elde etmek gereklidir. Lambert-Beer kanununa göre bir bileşiğin absorbansı derişimi ile doğru orantılıdır. Ayrıca bir dalga boyunda birden fazla absorblama yapan bileşen var ise bu bileşenlerin absorbansları toplanarak toplam absorbans bulunabilir.

Hel yapısının N ile komplek oluşturma tepkimesini ve oluşum sabitini yazarak soruya başlayabiliriz. Hel ile N 1:1 oranınada birleşerek HelN yapısını oluşturmaktadır.

$$Hel + N \rightarrow HelN$$

$$K_{ol} = \frac{[HelN]}{[Hel][N]}$$

Soruda verilen varsayıma göre N derişimi Hel derişimine göre çok büyük olduğu için [N] yerine c_N yazılabilir. Yani kompleks oluşumu için harcanan N miktarı ihmal edilmektedir. Bu durumda oluşum sabiti aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$K_{ol} = \frac{[HelN]}{[Hel]c_N}$$

Başlangıçtaki Hel konsantrasyonu c_{Hel} olarak ifade edilirse, titrasyonlar boyunca aşağıdaki kütle denkliği geçerli olacaktır.

$$c_{Hel} = [Hel] + [HelN]$$

Bu bileşiklerin 320 nm de absorbans değerini aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$A_{Hel}^{320nm} = \varepsilon_{Hel} \times b \times [Hel]$$

$$A_{HelN}^{320nm} = \varepsilon_{HelN} \times b \times [HelN]$$

$$A^{320nm} = A_{Hel}^{320nm} + A_{HelN}^{320nm}$$

$$\boldsymbol{A = \varepsilon_{Hel} \times b \times [Hel] + \varepsilon_{HelN} \times b \times [HelN]}$$

Bu eşitlikte absorblama katsayıları ve hücre uzunlukları bulunmaktadır. Bunlar yerine soruda verilen A^0 ve A^∞ değerlerini kullanmak doğru olacaktır.

A^0 değerinde ortamda N bulunmadığı için c_{Hel} = [Hel] olacaktır.

$$A_0^{320nm} = \varepsilon_{Hel} \times b \times [Hel] = \varepsilon_{Hel} \times b \times c_{Hel}$$

$$\varepsilon_{Hel} \times b = \frac{A_0^{320nm}}{c_{Hel}}$$

A^∞ değerinde ortamda aşırı N bulunduğu için bütün Hel yapısı HelN yapısında bulunacaktır. Bu durumda [HelN] = c_{Hel} olacaktır.

$$A_\infty^{320nm} = \varepsilon_{HelN} \times b \times [HelN] = \varepsilon_{HelN} \times b \times c_{Hel}$$

$$\varepsilon_{HelN} \times b = \frac{A_\infty^{320nm}}{c_{Hel}}$$

Bulduğumuz bu eşitlikleri başlangıçtaki A ifadesinde yerine koyalım.

$$A = \frac{A^0}{c_{Hel}} \times [Hel] + \frac{A^\infty}{c_{Hel}} \times [HelN]$$

Soruda bu doğrusal denklemi kullanarak oluşum sabitinin bulunması istendiği için, bu eşitliğe oluşum sabitini bir şekilde entegre etmek gereklidir. Bunun için Hel ve HelN derişimleri oluşum sabiti ve c_{Hel} cinsinden yazılarak ifade edilebilir.

$$c_{Hel} = [Hel] + [HelN]$$

$$c_{Hel} = [Hel] + K_{ol}c_N[Hel] \rightarrow [Hel] = \frac{c_{Hel}}{1 + K_{ol}c_N}$$

$$[HelN] = K_{ol}c_N[Hel] \rightarrow [HelN] = K_{ol}c_N\frac{c_{Hel}}{1 + K_{ol}c_N}$$

Bu eşitlikleri absorbans ifadesine ekleyelim.

$$A = \frac{A^0}{c_{Hel}} \times \frac{c_{Hel}}{1 + K_{ol}c_N} + \frac{A^\infty}{c_{Hel}} \times K_{ol}c_N\frac{c_{Hel}}{1 + K_{ol}c_N}$$

$$A = \frac{A^0}{1 + K_{ol}c_N} + \frac{A^\infty \times K_{ol}c_N}{1 + K_{ol}c_N}$$

Aslında şu anda istediğimiz doğrusal eşitlik elimizde olmasa da absorbans değerini elimizdeki parametrelerle ifade edebilmiş bulunmaktayız. Bundan sonra istenilen x ve y değişkenlerine ulaşmak için basit birkaç matematiksel işlem yapmak yeterli olacaktır.

$$A(1 + K_{ol}c_N) = A^0 + A^\infty \times K_{ol}c_N$$

$$A - A^0 = A^\infty \times K_{ol}c_N - A \times K_{ol}c_N$$

$$\frac{A - A^0}{c_N} \times \frac{1}{K_{ol}} = A^\infty - A$$

$$A = A^\infty - \frac{A - A^0}{c_N} \times \frac{1}{K_{ol}}$$

Sonuç olarak eşitliği y=mx+n formuna getirebilmiş bulunmaktayız. Bu forma göre eğim (m) - $1/K_{ol}$ değerine eşit olmaktadır. Soruda bize eğim değeri verildiğine göre oluşum sabiti bulunabilir.

$$\frac{-1}{K_{ol}} = -2.4 \times 10^{-3}$$

$$K_{ol} = 4.167 \times 10^2$$

b) Çözeltilerin birleştirilmesiyle hacim iki katına çıkar ve derişimler nihai çözeltide HelCl için 0.5 M, $AgPF_6$ için 0.25 M'dır.

Kütle denkliği;

$$c_{Hel} = [Hel] + [HelCl]$$

$$[HelCl] = c_{Hel} - [Hel]$$

İyon denkliği;

$$[Hel] + [Ag^+] = [PF_6^-] + [Cl^-]$$

$$[Cl^-] = \frac{c_{Hel}-[Hel]}{[Hel]K_{ol}}$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{çç}}{[Cl^-]}$$

$$[Hel] + \frac{[Hel]K_{ol}K_{çç}}{c_{Hel}-[Hel]} = 0.25 + \frac{c_{Hel}-[Hel]}{[Hel]K_{ol}}$$

Cl^- derişiminin ihmal edilebileceği yaklaştırmasını yapalım, $[Cl^-] \ll 0.25\ M$

$$[Hel] + \frac{[Hel]K_{ol}K_{çç}}{c_{Hel}-[Hel]} = 0.25$$

$$[Hel] + \frac{0.5[Hel]}{0.5-[Hel]} = 0.25$$

$$[Hel]^2 - 1.25[Hel] + 0.125 = 0$$

$$[Hel] = 0.110\ M$$

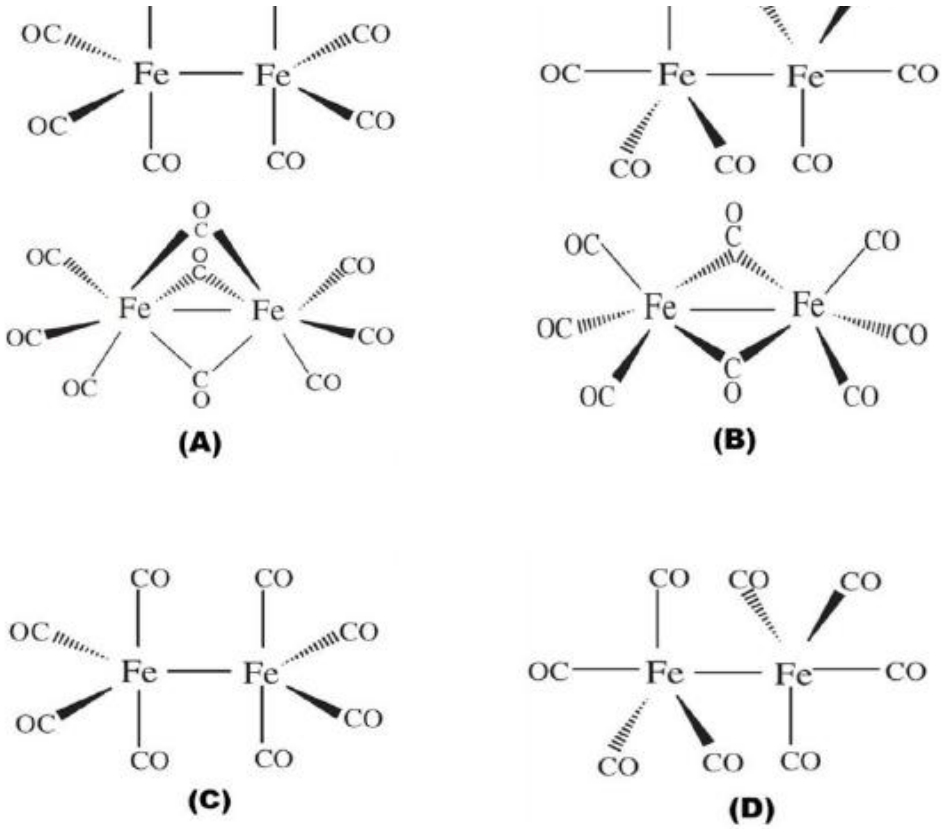
$$[Cl^-] = 7.12 \times 10^{-13}\ M$$

Yapılan yaklaştırma doğrudur.

İnorganik Kimya 1

a) M. Safa ve arkadaşları[1] didemir nonakarbonil ($Fe_2(CO)_9$)'in yüksek basınç altında uyarılma sonucu yapısal değişikliklerini Raman spektroskopisi ile incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre; (i) 0-7 GPa basınç aralığında sadece faz değişiminin olduğu ve molekül yapısının **Şekil (A)**'daki gibi olduğu; (ii) 7 GPa basınçta uyarılma ile yapıdan bir CO grubunun ayrıldığı ve yüksek basınç altında kararlı kalabilen $Fe_2(CO)_8$'e dönüştüğü **Şekil (B)**; (iii) 7 GPa'dan daha yüksek basınçlarda ise $Fe_2(CO)_8$ molekülünün köprü CO bağlarının koptuğu ve **Şekil (C)** ve **Şekil (D)**'de yapıları verilen moleküllere dönüştüğü bulunmuştur. **Şekil A, B, C** ve **D**'de verilen moleküllerin ait oldukları simetri nokta gruplarını bulunuz. (**Not:** Çalışmalarınızı moleküller üzerinde gösteriniz.)

([1]M. Safa, Z. Dong, Y. Song, Y.Huang, Canadian Journal of Chemistry, 2007, 85, 866-872.)

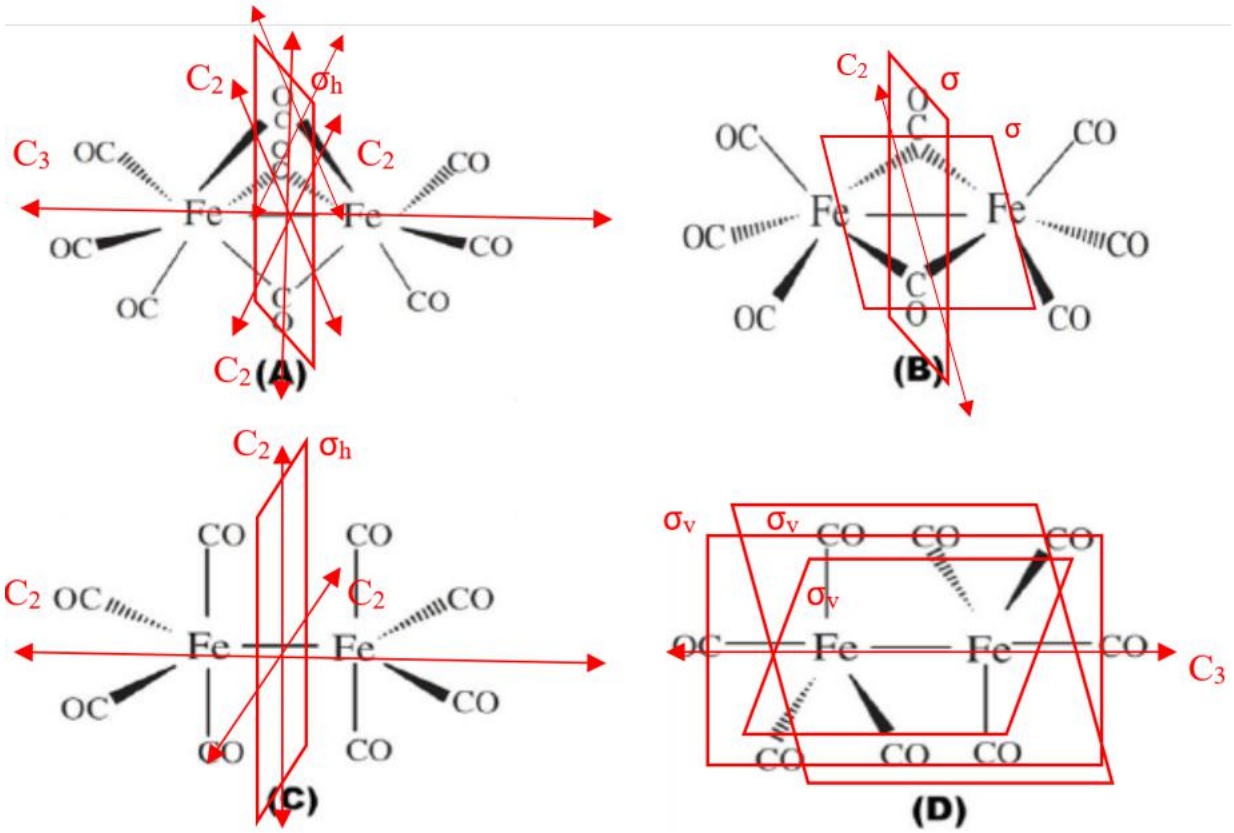


b) N_2^+ iyonunun molekül orbitali enerji düzeyi diyagramını çizinizz.

σ_{2p} molekül orbitalinde kaç tane elektron bulunur?

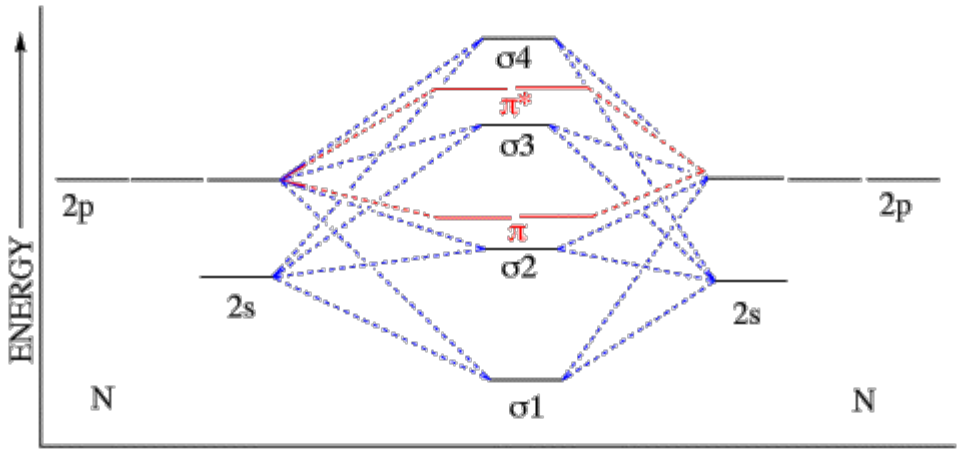
ÇÖZÜM

a)



A : D_{3h} B: C_{2v} C: D_{2h} D: C_{3v}

b)



Yukarıda N_2 molekülüne ait moleküler orbital diyagram verilmiştir. Nötr halde 5 + 5 = 10 valans elektrona sahiptir. Bu durumda elektronların yerleşimi şu şekilde olacaktır. N_2 iyonu ise en yüksek enerjili orbitalden elektron koparılarak oluşacaktır.

N_2 : $(\sigma1)^2(\sigma2)^2(\pi)^4(\sigma3)^2$

N_2^+ : $(\sigma1)^2(\sigma2)^2(\pi)^4(\sigma3)^1$

İnorganik Kimya 2

Kalsiyum metalinin farklı gruplarda bulunan **A, B** ve **C** elementleri ile tepkimesinden **D, E** ve **F** bileşikleri oluşmaktadır. **D** ve **F** bileşikleri suda bazik bir çözelti oluştururken **E** bileşiğinin sulu çözeltisi nötrdür. **D** bileşiği yapısında hem kovalent he de iyonik bağ içermektedir. Nem çekici özelliğe sahip iyonik **E** bileşiğinin erime noktası **F** bileşiğinden daha düşüktür. **F** bileşiğinin kristal yapısında Ca iyonları **C** iyonlarının oluşturduğu tüm oktahedral boşlukları doldurmaktadır.

A'nın **B** ile tepkimesinden **K**, **B** ile **C**'nin tepkimesinden **L**, **A** ile **C**'nin tepkimesinden **M** bileşikleri oluşmaktadır. **K** ve **M** apolar, **L** polar bileşiktir.

B ve **C** aynı periyotta iken **A** elementi farklı periyottadır.

a) **A, B** ve **C** hangi elementlerdir?
b) **A, B** ve **C** elementlerinin Ca elementi ile tepkimelerini denkleşmiş halleriyle yazınız.
c) **K, L** ve **M** bileşiklerini oluşma tepkimeleriyle birlikte yazınız.
d) Ca, **A, B** ve **C** elementlerinin erime noktalarını karşılaştırınız.

ÇÖZÜM

a) A: Karbon B: Klor C: Kükürt

b) $Ca + 2C \rightarrow CaC_2$

$Ca + 2Cl \rightarrow CaCl_2$

$Ca + S \rightarrow CaS$

c) $C + 2Cl_2 \rightarrow CCl_4$

$3Cl_2 + 1/8\ S_8 \rightarrow SCl_6$

$C + ¼\ S_8 \rightarrow CS_2$

d) Karbon (grafit) tabakalardan oluşur, C_n yapısındadır, ve erime noktası daha yüksektir. Ca bir metaldir, bu nedenle moleküler yapılı ametal elementlerinden daha yüksek erime noktasına sahiptir. Kükürt oda sıcaklığında katı olup, klor ise gazdır.

C > Ca > S > Cl

Fizikokimya 1

Bir kaptaki 10.0 g su -10.0 °C'de süper soğutulmuş olarak (sıvı fazda) bulunmaktadır.

a) Eğer kabın duvarları adiyabatik ise ve donma sabit basınçta gerçekleşiyorsa, entalpi değişiminin sıfır olduğunu gösteriniz. Donma bittikten sonra dengede kaç gram buz bulunacaktır?
b) Eğer kabın duvarları çevre ile ısı alışverişine izin veriyorsa ve donma sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleşiyorsa, suyun tamamı -10 °C'de buza dönüşür. Toplam entropi değişimini $\Delta S_{su} + \Delta S_{çevre}$ hesaplayınız.

Su için C_p: 4.18 J/g.K Buz için C_p: 2.05 J/g.K ΔH_{erime}: 333.6 J/g

ÇÖZÜM

a) A şıkkındaki işlem adiyabatik bir ortamda gerçekleşmektedir. Bu nedenle sistemin içerisinde ısı değişimi q = 0'dır. Ayrıca sistem kapalı bi kap olduğu için bu proseste hacim değişikliği yoktur (ΔV=0). Buna göre termodinamiğin yasalarını kullanarak entalpi değişiminin sıfır olduğunu gösterebiliriz.

$$\Delta U = q + w, q = 0 \rightarrow \Delta U = w = -P\Delta V$$

Sabit basınçta gerçekleşen bir işlem için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz.

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = -P\Delta V + P\Delta V = 0$$

Suyun donması için öncelikle suyun sıcaklığının 0 °C'ye yükselmesi gerekmektedir. Çünkü donma işlemi su için 0 °C'olmaktadır. Ardından suyun ısınması için alınan ısı, suyun bir kısmının donması ile elde edilecektir. Bu nedenle aşağıdaki eşitliği yazabiliriz.

$$q = 0 = 10\ g \times 4.18\,{}^{J}/_{g.K} \times \big(0 - (-10)\big) + x\ g \times (-333.6\ {}^{J}/_{g})$$

$$418 = x \times 333.6$$

$$x = 1.253\ gram$$

b)

$$\begin{array}{ccc} \text{10 g su, -10 °C} & \xrightarrow{\Delta H_4} & \text{10 g buz, -10 °C} \\ \downarrow \Delta H_1 & & \uparrow \Delta H_3 \\ \text{10 g su, 0 °C} & \xrightarrow{\Delta H_2} & \text{10 g buz, 0 °C} \end{array}$$

$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

ΔH_4 = (10g x 4.18 J/K.g x 10K) + (10g x -333.6 J/g) + (10g x 2.05 J/K.g x -10K) = -3123 J

Bu işlem sonucu çevreye 3123 J ısı verilmiştir.

$\Delta S_{çevre}$ = 3123 J / 263 K = 11.87 J/K

ΔS_{su} = (10g x 4.18 J/K.g x ln$\frac{273}{263}$) + (10g x $\frac{-333.6}{273\ K}$ J/g) + (10g x 2.05 J/K.g x ln $\frac{263}{273}$) = -11.42 J/K

ΔS_{toplam} = 11.87 – 11.42 = 0.45 J/K

Fizikokimya 2

Hidrojen moleküllerinin (H_2) dikromat iyonları $(Cr_2O_7)^{2-}$ tarafından yükseltgenmesi, Cu^{2+} katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Bu tepkimenin hız ifadesi

$$v = \frac{k[H_2][Cu^{2+}]^2}{k'[H^+] + k''[Cu^{2+}]}$$

şeklindedir. (Hız ifadesi dikromattan bağımsızdır.)

a) Verilen hız ifadesi ile uyumlu bir tepkime mekanizması öneriniz.
b) Durağan hal (steady state) yaklaşımını kullanarak hız ifadesini doğrulayınız.

ÇÖZÜM

a)

$$v = \frac{k[H_2][Cu^{2+}]^2}{k'[H^+] + k''[Cu^{2+}]}$$

Hız ifadesinde paydadaki kısım genellikle kararlı hal ifadesinden gelmektedir. Bu paydadaki ifadelere göre aşağıdaki hız ifadeleri yazılabilir. Burada X ara ürün olsun.

$$v' = k'[X][H^+]$$

$$v'' = k''[X][Cu^{2+}]$$

Buna göre Cu^{2+} katalizör olduğu aşağıdaki mekanizma önerilebilir.

$$Cu^{2+} + H_2 \rightleftharpoons CuH^+ + H^+ \ (k_1, k_{-1})$$

$$CuH^+ + Cu^{2+} \rightarrow 2Cu^+ + H^+ \ (k_2)$$

Burada X şeklinde ifade edilen arar ürün CuH^+ yapısıdır. Buna göre yukarıdaki hız ifadeleri sağlanmaktadır. Ayrıca ikinci tepkime yavaş basamaktır.

b) Tepkimenin hızını belirleyen basamak yavaş basamağıdır. Bu nedenle tepkime hızı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$v = k_2[CuH^+][Cu^{2+}]$$

Fakat tepkimenin hız ifadesinde ara ürünler yer almamaktadır. Ara ürünlerin ifadesinin yerine durağan hal yaklaşımını kullanarak tepkime başındaki maddeler yazılır. Bu nedenle CuH^+ ara ürünü için durağan hal yaklaşımını kullanmak gereklidir.

Durağan hal yaklaşımını göre bir tepkime mekanizmasında ara ürünlerin derişimi zamanla değişmemektedir. Bu bilgiye göre aşağıdaki eşitliği CuH^+ ara ürüne göre yazabiliriz.

$$\frac{d[CuH^+]}{dt} = 0 = k_1[Cu^{2+}][H_2] - k_{-1}[CuH^+][H^+] - k_2[CuH^+][Cu^{2+}]$$

$$k_1[Cu^{2+}][H_2] = k_{-1}[CuH^+][H^+] + k_2[CuH^+][Cu^{2+}]$$

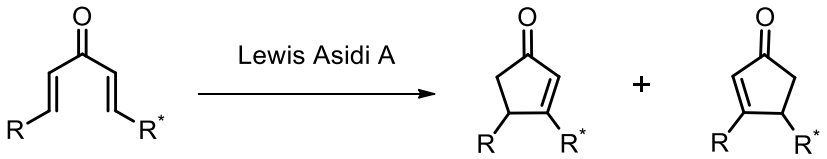
$$[CuH^+] = \frac{k_1[Cu^{2+}][H_2]}{k_{-1}[H^+] + k_2[Cu^{2+}]}$$

Son olarak bu ara ürün için üretilen ifadeyi, başlangıçtaki hız ifadesine yazmamız gereklidir.

$$v = \frac{k_2 k_1[H_2][Cu^{2+}]^2}{k_{-1}[H^+] + k_2[Cu^{2+}]}, k = k_2 k_1, k' = k_{-1}, k'' = k_2$$

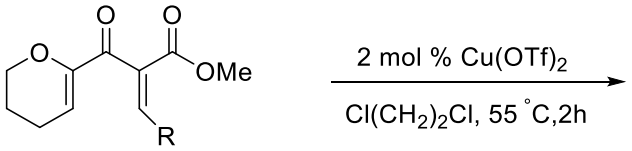
Organik Kimya I

Nazarov halkalanması, mucidi Ivan Nikolaevich Nazarov (1906–1957) ardından adlandırılmıştır ve organik kimyada siklopentanon tipi yapıların sentezinde sıklıkla kullanılır. Genel bir örneği aşağıda verilmiştir.



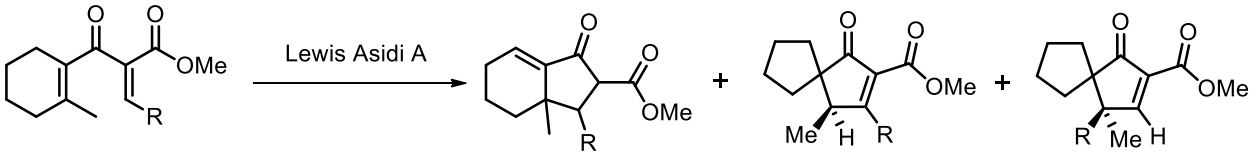
a) Yukarıda verilen bu örnek için mekanizmayı çiziniz ve neden iki farklı regioizomer oluştuğunu açıklayınız.

b) Frontier ve arkadaşları (JACS, 2003, 125, 14278) aşağıda gösterilen ön maddeye uygulandığı zaman Nazarov halkalanmasının 99% regioseçicilikte (konumsal seçicilik) sadece 1 ürün verdiğini göstermiştir.



Bu ürünü çiziniz ve regioseçiciliğin sebebini kısaca açıklayınız.

c) Nazarov halkalanmaları bazen "sekteye" uğrayabilir. Aşağıdaki Nazarov ön maddesinden oluşan 3 farklı ürünün nasıl oluştuğunu mekanizmasını kısaca çizerek açıklayınız.



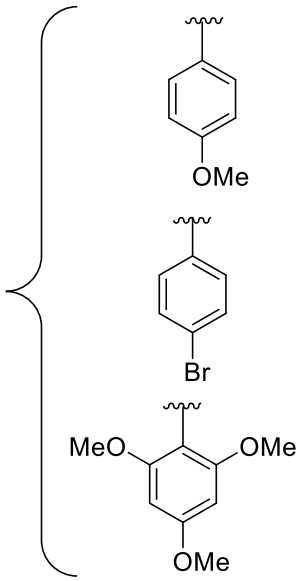
(1) **(2)** **(3)**

Lewis asit: Ligand-Cu(X)

d) c kısmındaki reaksiyonda bakır katalizöründen 100% mol oranında konduğunda (yani katalitik değil stokiyometrik), ve "katalizör" yapısında bulunan X anyonları koordine olamayan tip anyonlar seçildiğinde (anyondaki negatif yükün birçok atom üzerine dağılmış olduğu tip moleküller, örneğin SbF_6) çok büyük miktarda spiro bileşiklerinin (**2** ve **3**) oluştuğu gözlenmiştir. Bu sonucu kısaca açıklayınız.

e) D kısmında bahsedilen koşullar altında yapılan reaksiyonlarda farklı R gruplarının ürün seçiciliğine (**2** ve **3** arasında) olan etkisi incelenmiştir ve aşağıdaki sonuçlar gözlemlenmiştir. Bu sonuçlarının olası sebeplerini kısaca açıklayınız.

R=

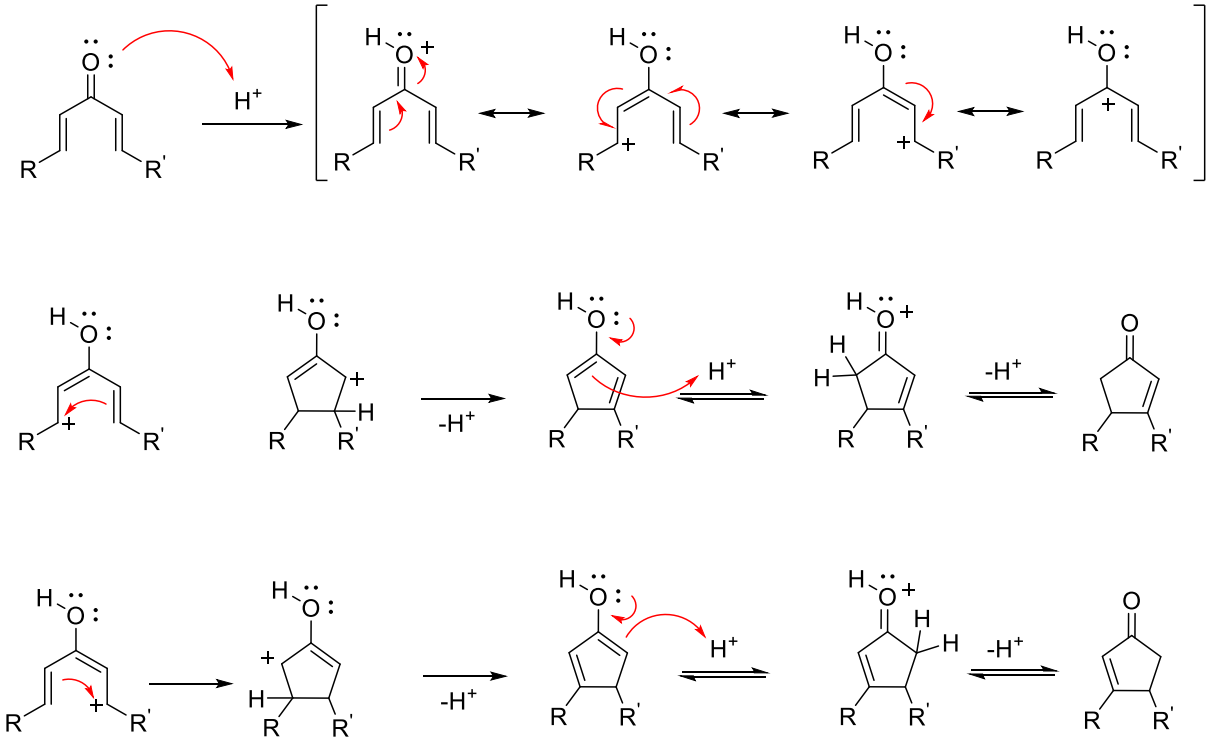


Sadece **3**

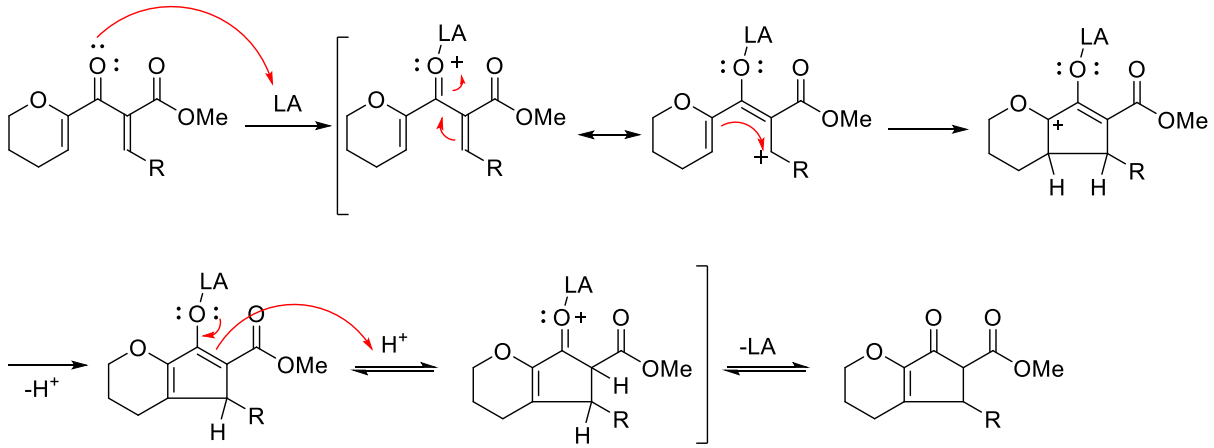
1:1 oranında **2** ve **3**

Sadece **2** oluşmuştur.

ÇÖZÜM

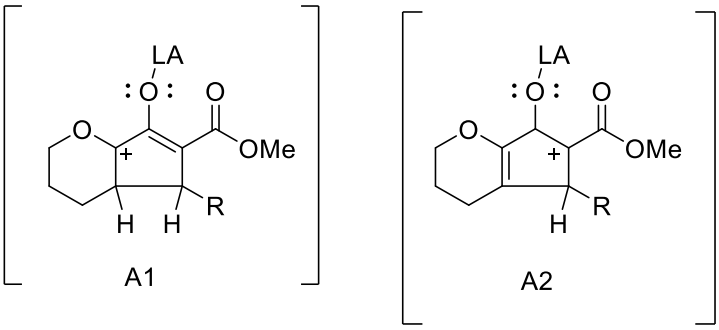


b)

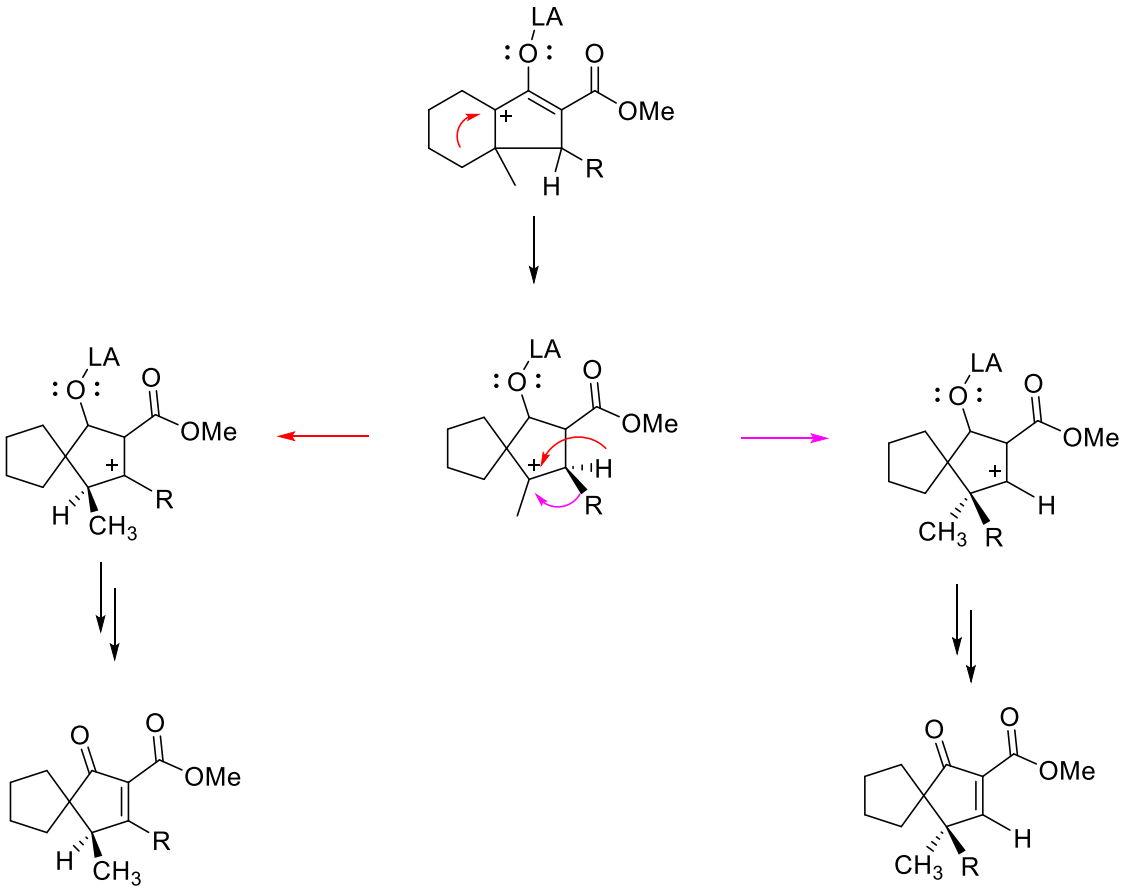


Regioseçiciliği belirleyen basamak, 2 a'nın çözümünde verilen mekanizmalara göre oluşacak A1 ve A2 iki ara ürünün kararlılığıdır. A1 'deki ara üründe karbokatyona komşu O mezomerik olarak

elektron sağlayıcıdır ve karbokatyonu kararlı kılmaktadır. A2 de ise karbokatyona komşu karbonil grubu elektron çekici gruptur ve karbokatyonu karasız kılmaktadır. Sonuç olarak A1 kararlı karbokatyonu üzerinden yukarıdaki ürün oluşmaktadır.

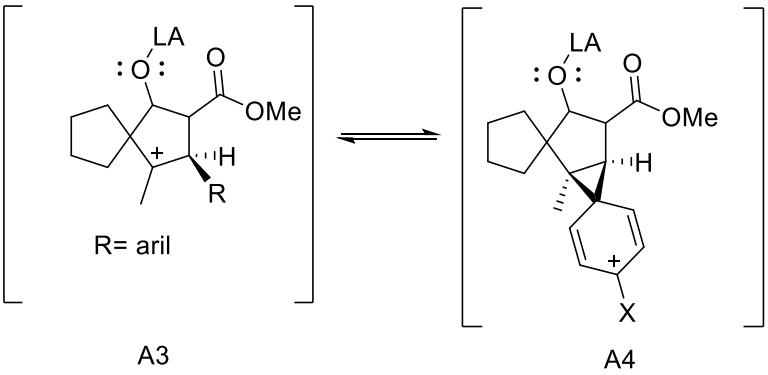


c) 2 ve 3

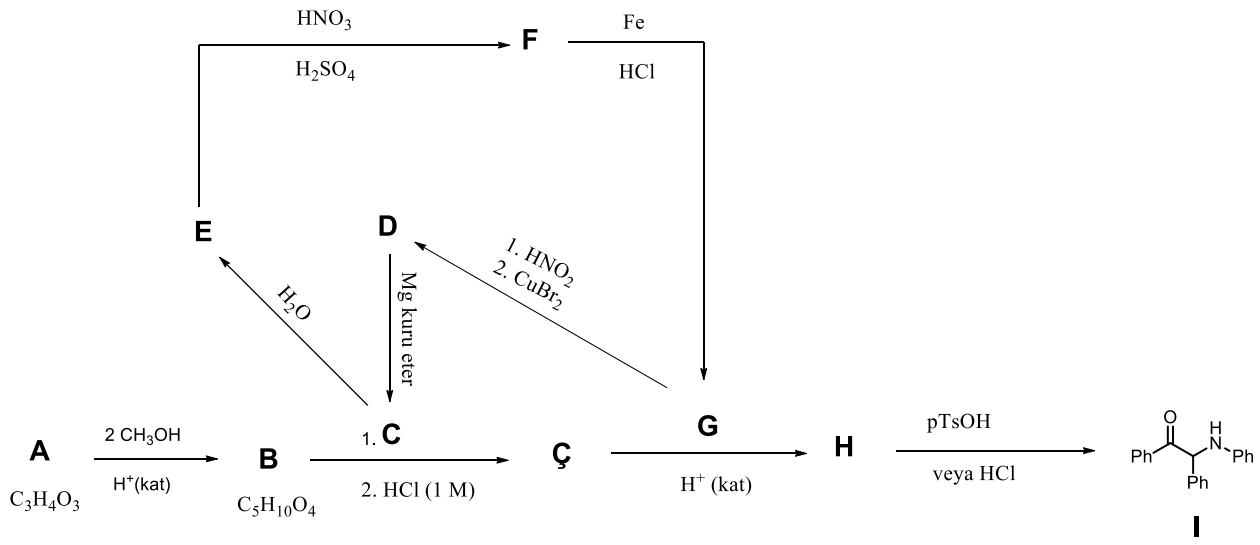


d) Koordinasyon zayıf olacağından spiroya düzenlenme reaksiyonu daha hızlı olacak ve bu ürünlerin oluşumu baskın olacaktır.

e) Benzen halkasına bağlı elektron verici gruplar aril göçünü kolaylaştırmakta ve elektron çekici gruplar aril göçünü zorlaştırmaktadır. Buradan hareketle p-metoksibenzenli bileşikte metoksi grubu elektron sağlayıcı bir grup olduğundan aril göçü kolay bir şekilde gerçekleşmekte ve A4 ara ürünü üzerinden sadece 3 nolu ürün meydana gelmektedir. p-bromobenzenli bileşikte brom atomu metoksi grubuna göre az elektron verici grubu olduğunda aril göçü zorlaşmakta ve hem aril göçünün hem de hidrür göçünün olduğu 2 ve 3 nolu ürünler oluşmaktadır. 2,4,6-trimetoksibenzenli bileşikte metoksi grupları iyi elektron verici gruplar olmasına rağmen orto pozisyonundaki metoksiler sterik engele sebep olmakta ve aril göçü gerçekleşmemektedir. Sadece hidrür kayması olmakta ve 2 nolu ürün meydana gelmektedir.



Organik Kimya 2

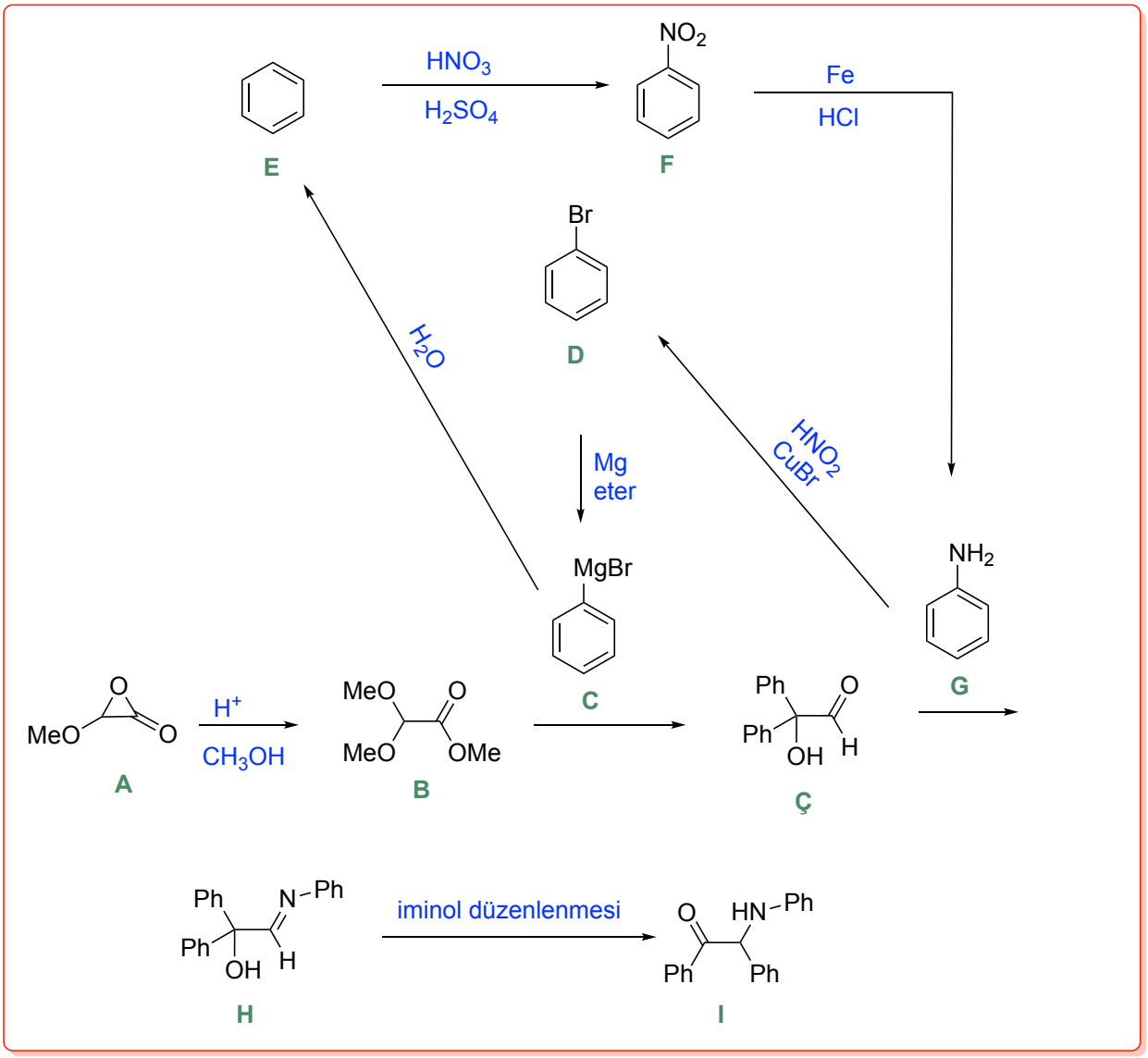


- A bileşiğinin çözeltisi asidik değildir.
- (kat.) katalitik miktarda kullanıldığı anlamına gelmektedir.
- pTsOH = *para*-toluensülfonik asit

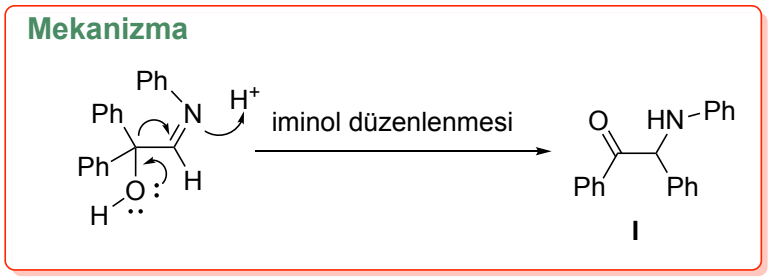
a) A'dan H'a tüm bileşiklerin yapısını bulunuz.

b) H'dan I'ya geçiş tepkimesinin mekanizmasını çiziniz.

ÇÖZÜM


HNO3
H2SO4
NO2
Fe
HCl
E
F
Br
D
H2O
Mg
eter
HNO2
CuBr
MgBr
NH2
C
G
MeO
O
H+
CH3OH
MeO
OMe
A
B
Ph
OH
H
Ç
N-Ph
iminol düzenlenmesi
HN-Ph
H
I

b)


Mekanizma
Ph
N
H+
Ph
Ph
O
H
H
iminol düzenlenmesi
HN-Ph
Ph
I