



**TÜBİTAK**

**TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU  
BİLİM İNSANI DESTEK PROGRAMLARI BAŞKANLIĞI**

**32. BİLİM OLİMPİYATLARI PROGRAMI  
KİMYA - İKİNCİ AŞAMA SINAVI**

**2024**

**19Aralık 2024 Perşembe, 9.30-13.30**

**ADAYIN ADI SOYADI** :  
**T.C. KİMLİK NO** :  
**OKULU / SINIFI** :

**SINAVLA İLGİLİ UYARILAR:**

- Sınav 7 klasik sorudan oluşmaktadır.
- Sınav süresi toplam 4 saat (240 dakika)'tır.
- Sorular zorluk sırasında DEĞİLDİR. Dolayısıyla yanıtlamaya geçmeden önce bütün soruları gözden geçirmeniz önerilir.
- Sınavda bilimsel hesap makinesi kullanabilirsiniz. Ancak bilgisayar özellikli, programlanabilir, hafıza kartlı vb. hesap makinelerinin kullanılması yasaktır. Buna ilave olarak sınavda hesap makinesi dışında herhangi bir yardımcı materyal ya da karalama kağıdı kullanılması yasaktır. Soru kitapçığındaki boşlukları karalama için kullanabilirsiniz.
- Sınav süresince görevlilerle konuşulması ve soru sorulması, öğrencilerin birbirlerinden kalem, silgi vb. şeyler istemeleri yasaktır.
- Bu sınavda sorulan soruların üçüncü kişiler tarafından kullanılması sonucunda doğacak olan hukuki sorunlardan TÜBİTAK ve Olimpiyat Komitesi sorumlu tutulamaz. Olimpiyat Komitesi, bu tip durumlarda sorular ile ilgili görüş bildirmek zorunda değildir.
- Sınav sırasında kopya çeken, çekmeye teşebbüs eden ve kopya verenlerin kimlikleri sınav tutanağına yazılacak ve bu kişilerin sınavları geçersiz sayılacaktır. Görevliler kopya çekmeye veya vermeye kalkışanları uyararak zorunda değildir, sorumluluk size aittir.
- Öğrencilerin yanında cep telefonu bulundurması sınav süresince yasaktır.
- Sınav başladıktan sonraki ilk yarım saat içinde sınav salonundan ayrılmak yasaktır.
- Sınav süresince resimli bir kimlik belgesini masanızın üzerinde bulundurunuz.
- Sınav salonundan ayrılmadan önce cevap kağıdınızı ve soru kitapçığını görevlilere teslim etmeyi unutmayınız.
- Sorulardaki, soru şıklarından bazıları zor, bazıları kolay olabilir. Bu yüzden sorunun tamamını okuyarak, bir soruyu tamamen cevapsiz bırakmak yerine, bir sorunun belirli kısımlarını çözmeniz faydanıza olabilir.
- Her soruyu ait olduğu cevap kağıdına çözünüz. Cevap kağıdının arka yüzünü de ait olduğu soru çözümü için kullanabilirsiniz. Bir sorunun cevabını diğer bir sorunun cevap kağıdı üzerinde veya arka yüzünde çözmeyiniz. Her ek kağıt kullanımı için 1000 puan üzerinden -5 ceza puanı uygulanır.
- Soru çözümlerini cevap kağıdı üzerine yazmanız gerekmektedir. Soru kitapçığı üzerinde yapılan çözümler geçerli değildir ve puanlandırılmayacaktır.
- Sorular 1000 üzerinden puanlandırılmış olup, sınav sonuçları 100 puanlık sisteme dönüştürülerek ilan edilecektir.
- Adaylar İkinci Aşama Sınavı sınav sorularına itirazlarını, soru ve soru çözümlerinin yayınlanmasından itibaren 24 saat içerisinde dilekçeyle BİDEB'e [bideb2202@tubitak.gov.tr](mailto:bideb2202@tubitak.gov.tr)'ye mail atarak ve/veya Komite Başkanlarına yapabilirler.

**Başarılar Dileriz**

## Sabitler

$R=8.314 \text{ J/K.mol}=0.082 \text{ L.atm/K.mol}=0.083 \text{ L.bar/K.mol}$ ;  $1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ Coulomb} = 2.89 \times 10^{14} \text{ esu}$ .  
 $N_A=6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$   $1 \text{ bar}=1 \times 10^5 \text{ Pa}$   $1 \text{ atm}=1.01325 \text{ bar}$   
 $1 \text{ eV}= 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$   $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$   $c=2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$   
 $m_e=9.12 \times 10^{-31} \text{ kg}$   $1 \text{ nm}=1 \times 10^{-9} \text{ m}$   $1 \text{ pm}=1 \times 10^{-12} \text{ m}$

Lütfen her soruyu o soruya ait cevap kağıdına çözünüz. Gerekirse arka yüzleri de aynı sorunun çözümünün devamı için kullanabilirsiniz. Bir sorunun cevabını diğer bir soruya ait cevap kağıdının arkasına çözmeviniz. Boş olsa bile tüm cevap kağıtlarına, kullandığınız her ek kağıda / ön ve arka yüze adınızı yazınız.

Bu sınavda toplam 7 soru vardır ve kapak sayfaları dahil tamamı 22 sayfadır.

## Periodik Tablo

1																	18
1 H 1.008	2	atom numarası <b>Sembol</b> Atom kütlesi										13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

# 1. Fizikokimya-1 (Soru yazarı: Erol Akpınar) (150p)

## Fizikokimyada Kinetik ve Termodinamik Uygulamalar

(A) Katalizlenen reaksiyonların en önemli sınıflarından biri enzimleri içeren biyolojik proseslerdir. Enzimler spesifik biyokimyasal reaksiyonları katalizleyen protein molekülleridir. Enzimler olmadan, yaşamın devam etmesi için gerekli olan reaksiyonların çoğu ihmal edilebilir oranlarda meydana gelecek ve bildiğimiz haliyle hayat sona erecekti. Bir enzimin etki ettiği reaktan molekülüne substrat; substratın reaksiyona girdiği enzim kısmına ise aktif bölge denir. Aktif bölge enzim molekülünün sadece küçük bir kısmıdır. Deneysel çalışmalar birçok enzim katalizli reaksiyonların hız yasasının Michaelis-Menten mekanizması ile verilebildiğini göstermiştir. Bu mekanizmaya göre reaksiyon hızı ( $v$ ):

$$v = \frac{k_2[E_0][S_0]}{K_M + [S_0]} \quad \text{Eşitlik 1}$$

Eşitlikteki  $k_2$  iki adımlı mekanizmada ikinci reaksiyonun hız sabiti,  $[E_0]$  ve  $[S_0]$  sırasıyla enzim ve substrat başlangıç konsantrasyonları,  $K_M$  ise Michaelis sabitidir. Eşitlikteki  $k_2[E_0]$  maksimum hıza ( $v_{maks}$ ) karşılık gelir ve tek aktif bölgeye sahip enzimler için “turnover sayısı”  $k_2$ 'ye, yani  $v_{maks}/[E_0]$ 'ye eşittir. İnhibitör yokluğunda Eşitlik (1) Lineweaver-Burk çizimi olarak da bilinen aşağıdaki denkleme dönüştürülebilir (Eşitlik 2):

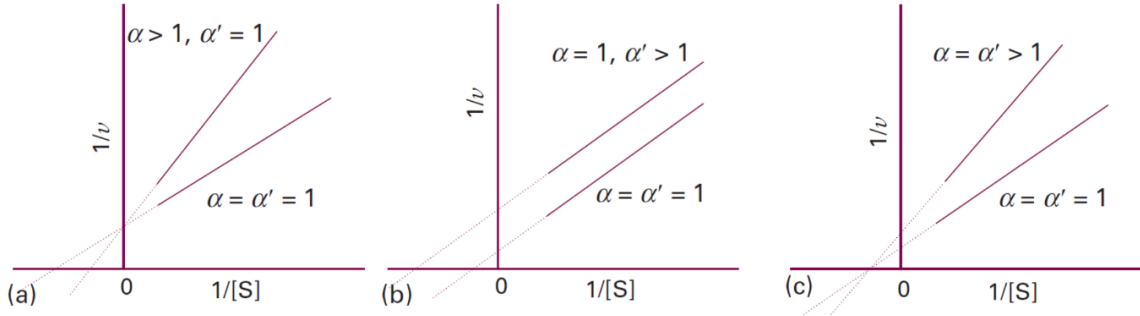
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{maks}} + \left(\frac{K_M}{v_{maks}}\right) \frac{1}{[S_0]} \quad \text{Eşitlik 2}$$

İnhibitör varlığında ise Lineweaver-Burk denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{maks}} + \left(\frac{\alpha K_M}{v_{maks}}\right) \frac{1}{[S_0]} \quad \text{Eşitlik 3;}$$

İnhibitör yokluğunda  $\alpha = \alpha' = 1$  ve inhibitör varlığında; yarışmalı inhibisyonda  $\alpha > 1$  ve  $\alpha' = 1$ , yarı-yarışmalı inhibisyonda  $\alpha = 1$  ve  $\alpha' > 1$  ve son olarak yarışmasız inhibisyonda  $\alpha = \alpha' > 1$ 'dir (üç tür inhibisyon arasındaki farklar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir).  $K_I$  enzim ile inhibitör arasındaki bağlanma reaksiyonunun denge sabiti olmak üzere inhibitör varlığında Eşitlik 1 aşağıdaki gibi verilir:

$$v = \frac{k_2[E_0][S_0]}{K_M(1 + K_I[In]) + [S_0]}$$



**Şekil 1.** İnhibisyon türüne bağlı olarak inhibitör yokluğunda ve varlığında Lineweaver-Burk denkleminin elde edilen grafikleri: (a) yarışmalı – competitive – inhibisyon; (b) yarı yarışmalı – uncompetitive – inhibisyon; (c) yarışmasız – noncompetitive – inhibisyon.

Substrat ( $S_0$ ) konsantrasyonuna bağlı olarak sırasıyla inhibitör (In) yokluğunda ve varlığında enzimatik bir reaksiyonun hızının ( $v$ ) ölçüldüğü bir deneyde aşağıdaki veriler elde edilmiştir. Seçilen inhibitörün tek bir aktif bölgesi bulunmaktadır.

$[S_0]/\mu\text{M}$	$v_0/\mu\text{mol.dak}^{-1}$ (inhibitör yokluğunda)	$v_{In}/\mu\text{mol.dak}^{-1}$ (inhibitör varlığında)
2.60	2.890	2.183
3.25	3.460	2.597
4.29	4.292	3.247
6.50	5.714	4.329
13.0	8.475	6.369

(1) (a) İnhibitör yokluğunda ve varlığında Michaelis sabiti ve maksimum hız değerlerini **grafik çizmeden hesap makinesi kullanarak** hesaplayınız. İnhibitör varlığında  $\alpha = \alpha' = 1$  olarak kabul ediniz. (32p)

(b) Deneysel hata payını göz önünde bulundurarak, inhibisyon türünün ne olduğunu (1)'de elde ettiğiniz sayısal sonuçlara göre nedenleriyle kısaca belirtiniz. (10p)  
 (2) Protein katalaz tek aktif bölgeye sahip bir enzimdir.  $0.016 \mu\text{M}$  protein katalaz enziminin kullanıldığı  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{sulu})$ 'nin  $\text{H}_2\text{O}(\text{sıvı})$  ve  $\text{O}_2(\text{g})$ 'e bozunma reaksiyonu için  $K_M = 25.0 \text{ mM}$  ve turnover sayısı  $4.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Substrat başlangıç konsantrasyonu  $4.32 \mu\text{M}$  olduğunda ve  $4.8 \mu\text{M}$  yarışmalı inhibitör kullanıldığında hız  $30.8 \mu\text{M s}^{-1}$  ise  $K_I$  değerini  $\text{M}^{-1}$  cinsinden hesaplayın. ( $1 \mu\text{M} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) (20p)

(B) İdeal gaz modeli gerçek gaz davranışlarını açıklamada oldukça yararlı bir modeldir. Bu model temel alınarak türetilen hal denklemi (ideal gaz denklemi)  $pV=nRT$ 'dir. Aşağıdaki tabloda  $300 \text{ K}$ 'de ideal gaz olarak davrandığı kabul edilen bilinmeyen bir gazın farklı basınçlardaki yoğunluk ( $\rho$ ) değerleri verilmiştir. Bu gazın molar kütlesi  $p/\rho$ 'nin  $\rho$ 'ya karşı çizilen eğriden bulunabilir. **Grafik çizmeden hesap makinesi kullanarak** söz konusu bilinmeyen gazın molar kütlesini  $\text{g/mol}$  cinsinden hesaplayınız. ( $\rho=m/V$ ; burada  $m$  kütle,  $V$  ise hacimdir). (22p)

$p / \text{bar}$	0.1000	0.5000	1.000	1.01325	2.000
$\rho / \text{g L}^{-1}$	0.1771	0.8909	1.796	1.820	3.652

(C) Yerden  $h$  yüksekliğinde durağan olarak bulunan  $m$  kütleli bir cismin konumundan dolayı sahip olduğu potansiyel enerjisi  $PE=m.g.h$  ve hareketinden dolayı sahip olduğu kinetik enerjisi ise  $KE = \frac{1}{2}mv^2$  eşitlikleri ile verilir. Burada  $g$  yerçekimi ivmesi ve  $v$  hareket halindeki cismin hızıdır. Bu cismin hareket halinde veya durağan haldeki toplam enerjisinin PE ve KE'nin (dış bir etken ile herhangi bir enerji kaybı olmadığını varsayın) toplamına eşit olduğu durumda aşağıdaki soruları cevaplayınız. (20p)

20.00°C'de yerden 100 metre yükseklikten dikey serbest düşüşe bırakılan 10 kg Fe(k) kütlelerini düşünelim.

- (1) Fe(k) kütlelerinin yere çarpmadan hemen önceki kinetik enerjisi hesaplayın.
- (2) Sabit hızla düşüşte Fe(k) kütlelerinin hızı nedir?
- (3) Yere çarpma anında Fe(k) kütlelerinin tüm kinetik enerjisinin kayıp olmaksızın iç enerjiye dönüştüğü varsayılırsa, kütlelerin son sıcaklığı Kelvin cinsinden ne olacaktır? Fe(k) kütlelerinin sabit basınçtaki molar ısı sığası  $C_{p,m} = 25.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dür. Bilindiği üzere katılar için sabit hacim ve sabit basınçtaki molar ısı sığaları arasındaki fark ihmal edilebilir düzeydedir.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}; \quad g = 9.80 \text{ m.s}^{-2}$$

(D) Sabit hacimde molar ısı sığasının ( $C_{V,m}$ ) sıcaklıktan bağımsız olduğu durumda ideal bir gaz  $T_1, V_1$  ilk halinden  $T_2, V_2$  son haline geçtiğinde entropi değişimi ( $\Delta S$ ) aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T}$$

1 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  273 K'de 20.0 dm<sup>3</sup> hacimden 400 K'de 300 dm<sup>3</sup> hacme genişlediğinde  $\Delta S_m$  değerini hesaplayın. (22p)

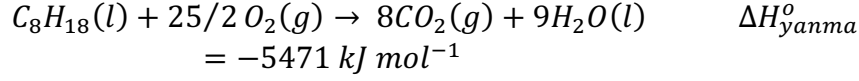
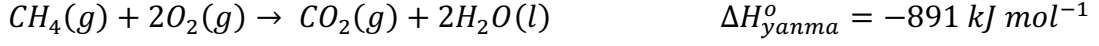
$$C_{p,m} = 29.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; \quad dw = -pdV; \quad dU = dq + dw; \quad pV = nRT; \quad \int \frac{dx}{x} = \ln x; \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

(İpucu: Soruyu çözmek için entropi değişim eşitliği başlangıç noktası alınarak molar entropi değişimi ile sıcaklık ve hacim değişimleri arasındaki ilişkiyi veren yeni bir eşitlik türetmek soruyu çözmeye yardımcı olacaktır. Bunun için sorunun sonunda verilen eşitliklere ek olarak gerek duyduğunuz takdirde ek eşitlikler de kullanabilirsiniz).

(E) Hidrokarbon yakıtlarının oksidasyonunu temel alan bir yakıt hücresi ürettiğini ve bu yakıt hücresinde yakıt olarak kullanılmak üzere metan ( $\text{CH}_4$ , gaz) ve oktan ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , sıvı) seçeneklerinizin olduğunu düşünelim. Yapılan yanma reaksiyonları ölçümleri sonucunda, **fiyatlandırmanın mol başına elde edilen maksimum iş olarak alındığında**, oktan kullanımının ekonomik olarak daha verimli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Termodinamik olarak sabit sıcaklıkta (standart sıcaklık 25.00°C'de) tersinir bir olay için **maksimum işin Helmholtz enerjisindeki değişime eşit olduğunu kabul**

**ederek** neden oktanın yanmasından mol başına daha fazla maksimum iş elde edilebildiğini hesaplama yaparak gösterin. (24p)

Metan ve oktanın yanma reaksiyonları aşağıda verilmiştir. Sorunun çözümünde yardımcı olabilecek termodinamik eşitlikler:  $A = U - TS$ ;  $H = U + pV$ ;  $PV = nRT$



$$S_m^{\circ}(CO_2, g) = 213.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; \quad S_m^{\circ}(H_2O, l) = 70.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

$$S_m^{\circ}(CH_4, g) = 186.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

$$S_m^{\circ}(O_2, g) = 205.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; \quad S_m^{\circ}(C_8H_{18}, l) = 361.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

## ÇÖZÜM

(A) (1)

(a)

[S <sub>0</sub> ]/μM	1/[S <sub>0</sub> ] / μM <sup>-1</sup>	v <sub>0</sub> / μmol.dak <sup>-1</sup>	1/v <sub>0</sub> / dak.μmol <sup>-1</sup>	v <sub>in</sub> / μmol.dak <sup>-1</sup>	1/v <sub>in</sub> / dak.μmol <sup>-1</sup>
2.60	0.385	2.890	0.346	2.183	0.458
3.25	0.308	3.460	0.289	2.597	0.385
4.29	0.233	4.292	0.233	3.247	0.308
6.50	0.154	5.714	0.175	4.329	0.231
13.0	0.0769	8.475	0.118	6.369	0.157

**İnhibitör yokluğunda:**

$1/v_0 - 1/[S_0]$  grafiği doğrusal eğri ( $R^2: 1.000$ ) verir. Denklemin eğimi:  $0.7401 \text{ dak } \mu\text{mol}^{-1}/\mu\text{M}^{-1}$ , y-kayım değeri:  $0.06097 \text{ dak } \mu\text{mol}^{-1}$  ve x-kayım değeri:  $-0.0824 \mu\text{M}^{-1}$  olduğundan, doğrusal eğrinin denklemi

$$\frac{1}{[v_0]} = 0.7401 \frac{1}{[S_0]} + 0.06097$$

Lineweaver-Burk çizimi denklemine göre;

$$y - \text{kayım} = \frac{1}{v_{maks}} \rightarrow v_{maks} = \frac{1}{y - \text{kayım}} \rightarrow v_{maks} = 16.40 \mu\text{mol. dak}^{-1}$$

Lineweaver-Burk denklemine göre;  $1/v_0=0$  olduğunda

$$0 = \frac{1}{v_{maks}} + \left(\frac{K_M}{v_{maks}}\right) \frac{1}{[S_0]} \rightarrow -\frac{1}{v_{maks}} = \left(\frac{K_M}{v_{maks}}\right) \frac{1}{[S_0]} \rightarrow -1 = \frac{K_M}{[S_0]} \rightarrow -\frac{1}{K_M} = \frac{1}{[S_0]}$$

Buradan  $x - kayım = -1/K_M$  sonucu çıkar:  $K_M = -1/(-0.0824) \rightarrow K_M =$

**12.14  $\mu\text{M}$**

(Not: Alternatif olarak, eğim/y-kayım değeri de  $K_M$ 'ye karşılık gelir.)

**İnhibitör varlığında:**

$1/v_{In} - 1/[S_0]$  grafiği doğrusal eğri ( $R^2: 0.999$ ) verir. Denklemin eğimi:  $0.9815 \text{ dak } \mu\text{mol}^{-1} / \mu\text{M}^{-1}$ , y-kayım değeri:  $0.08070 \text{ dak } \mu\text{mol}^{-1}$  ve x-kayım değeri:  $-0.0822 \mu\text{M}^{-1}$  olduğundan, doğrusal eğrinin denklemi

$$\frac{1}{v_{In}} = 0.9815 \frac{1}{[S_0]} + 0.08070$$

Lineweaver-Burk çizimi denklemine göre;

$$y - kayım = \frac{1}{v_{maks}} \rightarrow v_{maks} = \frac{1}{y - kayım} \rightarrow v_{maks} = \mathbf{12.39 \mu\text{mol. dak}^{-1}}$$

Lineweaver-Burk denklemine göre;  $1/v_0=0$  olduğunda

Buradan  $x - kayım = -1/K_M$  sonucu çıkar:  $K_M = -1/(-0.0822) \rightarrow K_M = \mathbf{12.17 \mu\text{M}}$

- (b) İnhibitör varlığında maksimum hız inhibitör yokluğundaki duruma göre  $16.40 \mu\text{mol } \text{dak}^{-1}$ 'den  $12.39 \mu\text{mol } \text{dak}^{-1}$ 'e düşerken  $K_M$  değeri deneysel hata payı içinde aynı kalmıştır. Bu durum; yarışmasız (non-competitive) inhibisyona karşılık gelmektedir (bakınız, Şekil 1c).

(2)

$$v_{In} = \frac{k_2[E_0][S_0]}{K_M(1 + K_I[In]) + [S_0]} = \frac{v_{maks}[S_0]}{K_M(1 + K_I[In]) + [S_0]}$$

$$30.8 \times 10^{-6} \text{ M. s}^{-1} = \frac{(4.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1})(0.016 \times 10^{-6} \text{ M})(4.32 \times 10^{-6} \text{ M})}{25 \times 10^{-3} \text{ M} [1 + K_I(4.8 \times 10^{-6} \text{ M})] + (4.32 \times 10^{-6} \text{ M})}$$

$$30.8 \times 10^{-6} \text{ M. s}^{-1} = \frac{(0.64 \text{ M. s}^{-1})(4.32 \times 10^{-6})}{25 \times 10^{-3} + 1.20 \times 10^4 K_I(\text{M}) + 4.32 \times 10^{-6}}$$

$$30.8 \times 10^{-6} \text{ M. s}^{-1} = \frac{2.765 \times 10^{-6} \text{ M. s}^{-1}}{25 \times 10^{-3} + 1.20 \times 10^4 K_I(\text{M})} \rightarrow 0.77 + 3.70 \times 10^{-6} K_I(\text{M}) = 2.765$$

$$3.70 \times 10^{-6} K_I(\text{M}) = 2.765 - 0.77 \rightarrow K_I = \frac{1.995}{3.70 \times 10^{-6} \text{ M}} \rightarrow K_I = \mathbf{5.39 \times 10^5 \text{ M}^{-1}}$$

(B)

$p / \text{bar}$	0.1000	0.5000	1.000	1.01325	2.000
$\rho / \text{g L}^{-1}$	0.1771	0.8909	1.796	1.820	3.652
$\frac{p}{\rho} = \frac{M}{M} \rightarrow \frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M}$	0.5647	0.5612	0.5568	0.5567	0.5476

Son eşitlikten görüleceği üzere eşitliğin sağ tarafı sabit değerlerden oluşmaktadır. Dolayısıyla bu kısmın sabit kalması için basınç değişirken yoğunluğun da değişmesi gerekmektedir. Bu

nedenle, yukarıda da gösterildiği gibi  $p/\rho - \rho$  grafiğinden elde edilen doğrusal eğrinin y-kayım değeri  $RT/M$ 'ye eşittir. y-kayım değeri tablodaki verilere göre  $0.5656 \text{ bar g}^{-1} \text{ L}$ 'dir:

$$0.5656 \text{ bar g}^{-1} \text{ L} = \frac{(0.083 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300 \text{ K})}{M} \rightarrow M = \frac{24.9 \text{ mol}^{-1}}{0.5656 \text{ g}^{-1}} \rightarrow M = 44.02 \text{ g mol}^{-1}$$

$$(C) (1) \quad PE = (10 \text{ kg})(9.80 \text{ m s}^{-2})(100 \text{ m}) \rightarrow PE = KE = 9.8 \times 10^3 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \rightarrow KE = 9.8 \text{ kJ}$$

$$(2) \quad KE = \frac{1}{2}mv^2 \rightarrow v = \left(\frac{2KE}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2(9.8 \times 10^3 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2})}{10 \text{ kg}}\right)^{1/2} \rightarrow v = 44.3 \text{ m s}^{-1}$$

$$(3) \quad \Delta U = nC_{V,m}\Delta T \approx nC_{p,m}\Delta T \rightarrow \Delta T = \frac{\Delta U}{nC_{p,m}} = \frac{KE}{nC_{p,m}} \rightarrow \Delta T =$$

$$\frac{9.8 \times 10^3 \text{ J}}{(10 \times 10^3 \text{ g} / 55.85 \text{ g mol}^{-1})(25.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})}$$

$$\Delta T = 2.18 \text{ K}; \quad \Delta T = T_{\text{son}} - T_{\text{ilk}} \rightarrow T_{\text{son}} = \Delta T + T_{\text{ilk}} = 2.18 \text{ K} + 293.15 \text{ K} \rightarrow T_{\text{son}} = 295.33 \text{ K}$$

$$(D) \quad \Delta S_m = \frac{\Delta S}{n} = \frac{1}{n} \left( \int \frac{dU - dw}{T} \right) = \frac{1}{n} \left( \int \frac{dU}{T} - \int \frac{dw}{T} \right)$$

$$= \frac{1}{n} \left( \int \frac{C_v}{T} dT - \int \frac{-p}{T} dV \right)$$

$$\Delta S_m = \frac{1}{n} \left( \int \frac{C_{v,m}}{T} dT - \int \frac{-\left(\frac{nRT}{V}\right)}{T} dV \right) = \int \frac{C_{v,m}}{T} dT + \int \frac{R}{V} dV \rightarrow \Delta S_m$$

$$= C_{v,m} \int \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_m = C_{v,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S_m = (C_{p,m} - R) \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S_m = \left( \frac{29.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{21.086 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \right) \ln \left( \frac{400 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right)$$

$$+ (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \left( \frac{300 \text{ dm}^3}{20 \text{ dm}^3} \right)$$

$$\Delta S_m = 8.06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 22.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \rightarrow \Delta S_m = 30.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$(E) \quad \Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta H - \Delta(pV) - T\Delta S = \Delta H - \Delta(nRT) - T\Delta S \rightarrow \Delta A = \Delta H - \Delta nRT - T\Delta S$$

$$\text{Standart sıcaklıkta yanma reaksiyonu için:} \quad \Delta A_{\text{yanma}}^0 = \Delta H_{\text{yanma}}^0 - \Delta nRT - T\Delta S_{\text{yanma}}^0$$



$$\Delta A_{yanma}^{\circ}(CH_4, g) = -891 \times 10^3 J mol^{-1} - \left[ \frac{(-2)(8.314 J K^{-1} mol^{-1})(298.15 K)}{-4957.6 J mol^{-1}} \right] -$$

$$(298.15 K) \left\{ \frac{(213.8 J K^{-1} mol^{-1}) + (2)70.0 J K^{-1} mol^{-1} - 186.3 J K^{-1} mol^{-1} - (2)205.2 J K^{-1} mol^{-1}}{-242.9 J K^{-1} mol^{-1}} \right\}$$

$$\Delta A_{yanma}^{\circ}(CH_4, g) = -891 \times 10^3 J mol^{-1} + 4957.6 J mol^{-1} + 72420.6 J mol^{-1}$$

$$= -813.6 kJ mol^{-1}$$

$$\Delta A_{yanma}^{\circ}(C_8H_{18}, l)$$

$$= -5471 \times 10^3 J mol^{-1} - \left[ \frac{(-9/2)(8.314 J K^{-1} mol^{-1})(298.15 K)}{-11154.7 J mol^{-1}} \right] -$$

$$(298.15 K) \left\{ \frac{(8)(213.8 J K^{-1} mol^{-1}) + (9)70.0 J K^{-1} mol^{-1} - 361.1 J K^{-1} mol^{-1} - (25/2)205.2 J K^{-1} mol^{-1}}{-585.7 J K^{-1} mol^{-1}} \right\}$$

$$\Delta A_{yanma}^{\circ}(C_8H_{18}, l) = -5471 \times 10^3 J mol^{-1} + 11154.7 J mol^{-1} + 174626.5 J mol^{-1}$$

$$= -5285.2 kJ mol^{-1}$$

$$\Delta A_{yanma}^{\circ}(C_8H_{18}, l) > \Delta A_{yanma}^{\circ}(CH_4, g)$$

## 2. Fizikokimya-2 (Soru yazarı: Erol Akpınar) (150p)

### Farklı Olaylara Fizikokimyasal Yaklaşımlar

Fizikokimya, kimyasal veya fiziksel olayları inceleyen Kimya biliminin bir alt dalıdır. Olayları incelerken hem fizik kanunlarını hem de matematik dilini kullanır. İncelenen olay ister kimyasal ister fiziksel olsun laboratuvar ortamında, yeryüzünde, atmosferde, insan vücudunda vb. gerçekleşebilir. Fizikokimyasal yaklaşımlarla tüm olayların özellikleri ortaya çıkarılabilir.

Aşağıda bu tür olaylardan bazıları için sizlerden fizikokimyasal hesaplamalar/yaklaşımlar istenmektedir. Bu hesaplamalar; ideal ve gerçek gaz davranışlarını, termodinamik yaklaşımları, kimyasal denge ve karmaşık reaksiyon mekanizmalarını içermektedir.

**(A) (1)** Yüksek performanslı bir atlet 1.00 atm ve 298 K sıcaklıkta yaklaşık 4.00 L havayı dakikada 30 soluk alma hızında teneffüs (soluk alma) eder. Her bir soluk alıp-verme sırasında, alınan hava hacimce 20.9% O<sub>2</sub> ve 5.9% H<sub>2</sub>O, dışarıya verilen hava ise 14.0% O<sub>2</sub> ve 0.45% H<sub>2</sub>O içerir. Dakikada 30 solunum hızında, dakikada (a) kaç mol suyun ve (b) kaç mol oksijenin atletin vücudu tarafından absorbe edildiğini mol/dakika cinsinden hesaplayın. Gaz halinde oksijen ve suyun ideal davrandığını varsayın. Alınan ve verilen havanın bileşimce farklı olmasına rağmen toplam hacimce aynı miktarda olduğunu kabul edin. (İpucu: “Dakikada mol” kavramı birimsel olarak “mol/min” anlamına gelmektedir. Benzer yaklaşım ideal gaz denklemindeki diğer hal değişkenlerine ya da farklı değişkenlere de uygulanabilir). **(18p)**

(2) Gazlar için çizilen potansiyel enerji-moleküller arası uzaklık (PE-R) grafiklerinde potansiyel enerjinin moleküller arası etkileşimlere bağlı olarak pozitif, negatif ve sıfır olduğu bölgeler bulunmaktadır. Bu bölgeler sırasıyla itme kuvvetlerinin baskın olduğu, çekme kuvvetlerinin baskın olduğu ve gazın ideal olarak davrandığı bölgelere karşılık gelmektedir. İtme/çekme kuvvetlerinin varlığında gaz artık ideal değil gerçek gaz davranışı gösterir. İdeal gazlar için hal denklemi bilindiği üzere  $pV = nRT$ 'dir. Gerçek gazların davranışı için türetilen bazı denklemler bulunmaktadır. Bunlardan birisi de aşağıda verilen Redlich-Kwong denklemidir:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \left[ \frac{a}{\sqrt{T}} \times \frac{1}{V_m(V_m + b)} \right]$$

Denklemdaki; R ideal gaz sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık,  $V_m$  gazın molar hacmi,  $a$  ve  $b$  Redlich-Kwong sabitleridir. Yapılan bir deney sonucunda 605 K'de 18.74 g benzenin 0.42 L hacme sahip olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda benzenin (a) ideal olarak mı yoksa gerçek gaz olarak mı davrandığını; (b) gerçek gaz olarak davranıyorsa PE-R grafiğinde hangi bölgeye karşılık geldiğini ve hangi tür etkileşimlerin baskın olduğunu hesaplama yaparak gerekçesiyle belirtin. Benzen için: Molekül kütlesi = 78.1 g/mol;  $a = 452.0 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ K}^{1/2}$ ;  $b = 0.08271 \text{ L mol}^{-1}$ . (16p)

(Not: Eğer sorunun 'a' şikkında gazın ideal davrandığını sayısal verilerle ispatlarsanız ve sonucunuz doğru ise 'b' şikkını cevaplamanıza gerek yoktur. Bu durumda, her iki şikkın puanlaması tek şık üzerinden yapılacaktır).

(B) (1) Fırtınaya yakalanan 62 kg ağırlığında bir yürüyüşçünün kıyafetleri ıslandığında ısı kaybeder. Böyle bir durumla karşılaşacağını varsayan yürüyüşçü önlem olarak bir miktar acil durum erzağını yanına alıyor. Erzak vücutta tamamen metabolizma olduğunda gramı başına 35.0 kJ ısı açığa çıktığını varsayalım. Fırtınaya yakalanan yürüyüşçünün vücut ısısının 3.0 K düşmesini önlemesi için ne kadar (gram cinsinden) erzak tüketmesi gerektiğini hesaplayın. Yürüyüşçünün vücudunun ısı kapasitesinin suya eşit (dolayısıyla mol kütlesi, M, de 18.02 g/mol) olduğunu kabul edin.  $C_{p,m}(\text{su}): 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . (14p)

(2) Sabit hacme sahip bir otomobil lastiği 15.0°C sıcaklıkta  $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  basınca sahip hava içerir. Kök valf (supap) çıkarılıyor ve havanın 1.00 bar sabit dış basınca ulaşıncaya kadar adyabatik olarak genişlemesine izin veriliyor. (a) Söz konusu genişleme için son sıcaklığı hesaplayın. (b) Son durum sonrasında eğer supap yeniden yerleştirilir ve lastiğin 15.0°C'ye kadar ısınmasına izin verilirse son basınç ( $p_{\text{son}}$ ) değeri ne olur? Havanın ideal gaz davranışı gösterdiğini ve  $C_{V,m}(\text{hava}) = (5/2)R$  olduğunu varsayın. Termodinamiğin Birinci Yasası'na göre  $\Delta U = q + w$ 'dir. Sorunun çözümünde herhangi bir integral veya türev alma işlemi uygulamaya gerek bulunmamaktadır. (30p)

(C) Bir ısı motoru yanma olayı sonucu açığa çıkan ısıyı çevreye karşı yapılan işe dönüştürür. Böyle bir motorda çalışma maddesi (gaz) diyatermal sınıra sahip bir piston-silindir birleşiminden oluşan bir yapı içinde hapsedilir ve bu yapı sıcak depo ( $T_{\text{sıcak}}$ ) veya soğuk depo ( $T_{\text{soğuk}}$ ) ile temas haline getirilir. Çalışma maddesinin ideal gaz olduğu bir tersinir Carnot ısı motorunun maksimum teorik verimliliği ( $\varepsilon$ ) ise yalnızca depo (rezervuar) sıcaklıkları cinsinden ifade edilebilir:

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_{\text{soğuk}}}{T_{\text{sıcak}}}$$

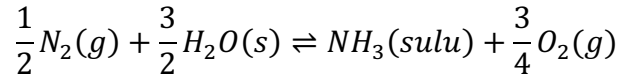
İçten yanmalı motora sahip otomobillerde en yaygın kullanılan motor Otto motorudur (4 zamanlı Otto çevrimi: sırasıyla sıkıştırma, genişleme, emme, egzoz) ve motorun maksimum teorik verimliliği için Carnot çevriminden türetilen yukarıdaki eşitlik kullanılabilir. Bu durumda; **adyabatik** bir yol izleyen gazın sıkıştırılmasında  $T_{soğuk}$  sıkıştırma başlangıç sıcaklığına ve  $T_{sıcak}$  sıkıştırma sonu sıcaklığına karşılık gelir.

Hava-yakıt karışımının ( $C_{V,m}=5R/2$ ) başlangıçta 298 K olduğu ve Otto çevrimi ile çalışan bir motoru düşünelim. (a) Karışım başlangıç durumuna göre adyabatik sıkıştırma adımıyla 7.5 kat sıkıştırıldığında  $\varepsilon$  değerini hesaplayın. (b) Maksimum teorik verimin 'a' şikkında hesaplanan  $\varepsilon$  değerine göre 23% artması için gerekli sıkıştırma oranı ne kadar olmalıdır? (24p)

İdeal gaz için adyabatik bir olayda:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma} ; \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} ; \quad C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

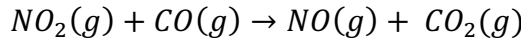
(D) Azot tüm canlı sistemler için hayati bir elementtir; ancak birkaç bakteri türü, mavi-yeşil algler ve bazı toprak mantarları dışında çoğu organizma atmosferdeki  $N_2$ 'den faydalanamaz. Bu nedenle "sabit (fixed)" azot oluşumu yaşamı sürdürmek için gereklidir ve sabit azotun en basit formu amonyaktır ( $NH_3$ ). Canlı bir sistem tarafından amonyak sentezinin olası bir yolu aşağıda verilmiştir:



Amonyakın biyolojik sentezinin 298 K'de kendiliğinden olup olmadığını hesaplama yaparak gösterin. (24p)

$$\Delta_{oluşum}G^o(NH_3, sulu) = -80.3 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta_{oluşum}G^o(H_2O, s) = -237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(E) Troposfer, atmosferin 5 katmanından yeryüzüne en yakın olanıdır. Ayrıca su buharının 100%'ü ve atmosferdeki tüm gazların 75%'i bu katmanda bulunur. Troposferde karbon monoksit (CO) ve azot dioksit ( $NO_2$ ) arasında aşağıda verilen reaksiyon gerçekleşir:



Deneyel olarak reaksiyon hız yasasının  $NO_2$  cinsinden ve toplamda ikinci dereceden olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra reaksiyonda  $NO_3(g)$ 'nin ara ürün olarak bulunduğu saptanmıştır. Deneyel sonuçlarla uyumlu iki adımlı bir reaksiyon mekanizmasını kararlı-hal (steady-state) yaklaşımı uygulayarak önerin. (24p)

## ÇÖZÜM

(A) (1) (a) Vücut tarafından tutulan su miktarı:  $V_{H_2O} = V_{hava}(0.059) - V_{hava}(0.0045) = V_{hava}(0.059 - 0.0045)$

$$V_{H_2O} = 4 \text{ L} \times (0.059 - 0.0045) = 0.218 \text{ L}$$

30 nefeslik bir soluk alıp-verme için:  $V_{H_2O} = 0.218 L \times 30 \text{ dakika}^{-1} = 6.54 L \text{ dakika}^{-1}$

$$n_{H_2O} = \frac{pV_{H_2O}}{RT} = \frac{1.00 \text{ atm} \times 6.54 L \text{ dakika}^{-1}}{0.082 L \text{ atm mol}^{-1} K^{-1} \times 298 K} \rightarrow n_{H_2O} = 0.27 \text{ mol dakika}^{-1}$$

(b) Vücut tarafından tutulan  $O_2$  miktarı:  $V_{O_2} = V_{hava}(0.209) - V_{hava}(0.140) = V_{hava}(0.209 - 0.140)$

$$V_{O_2} = 4 L \times (0.209 - 0.140) = 0.276 L$$

30 nefeslik bir soluk alıp-verme için:  $V_{O_2} = 0.276 L \times 30 \text{ dakika}^{-1} = 8.28 L \text{ dakika}^{-1}$

$$n_{O_2} = \frac{pV_{O_2}}{RT} = \frac{1.00 \text{ atm} \times 8.28 L \text{ dakika}^{-1}}{0.082 L \text{ atm mol}^{-1} K^{-1} \times 298 K} \rightarrow n_{O_2} = 0.34 \text{ mol dakika}^{-1}$$

(2)

$$V_m = \frac{V_{benzen}}{n_{benzen}} = \frac{0.42 L}{18.74 g / 78.1 g \text{ mol}^{-1}} \rightarrow V_m = 1.75 L \text{ mol}^{-1}$$

$$p = \frac{0.083 L \text{ bar mol}^{-1} K^{-1} \times 605 K}{(1.75 - 0.08271) L \text{ mol}^{-1}}$$

$$- \left[ \frac{30.12 \text{ bar}}{452.0 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2} K^{1/2}} \times \frac{1}{\sqrt{605} K^{1/2}} \times \frac{1}{1.75 L \text{ mol}^{-1} (1.75 + 0.08271) L \text{ mol}^{-1}} \right]$$

5.73 bar

$$p = 24.4 \text{ bar}$$

$$p_{ideal} = \frac{nRT}{V} = \frac{(18.74 g / 78.1 g \text{ mol}^{-1}) \times 0.083 L \text{ bar mol}^{-1} K^{-1} \times 605 K}{0.42 L} \rightarrow p_{ideal} = 28.7 \text{ bar}$$

$p < p_{ideal}$  : Benzenin basıncı ideal durumdan daha küçük olduğu için benzen molekülleri arasında çekme kuvvetleri daha basın olup PE-R grafiğinde seçilen koşullarda PE'nin negatif olduğu bölgeye karşılık gelmektedir.

(B) (1) Açık havada basınç sabittir. Dolayısıyla sabit basınçta ısı entalpiye eşittir:  $q = \Delta H = nC_{p,m}\Delta T$

$$q = \frac{m}{M} C_{p,m} \Delta T = \frac{62 \times 10^3 g}{18.02 g \text{ mol}^{-1}} \times 75.3 J K^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (-3.0 K) \rightarrow q = -772.2 \text{ kJ}$$

$$m_{erzak} = \frac{q}{q_{erzak}} = \frac{-772.2 \text{ kJ}}{-35.0 \text{ kJ g}^{-1}} \rightarrow m_{erzak} = 22.2 \text{ g}$$

(2) (a) Olay adiabatik olduğu için  $q = 0$ 'dır. Dolayısıyla  $\Delta U = w$ 'dir. Sabit hacimde sistemin iç enerjisindeki değişim  $\Delta U = nC_{v,m}\Delta T$  ve sabit basınçta açık havaya karşı genişleyen havanın yaptığı iş  $w = -p_{dış}\Delta V$  ile verilir.

$$nC_{v,m}\Delta T = -p_{dış}\Delta V \rightarrow nC_{v,m}(T_2 - T_1) = -p_{dış}(V_2 - V_1) \rightarrow nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

$$= -p_{dış} \left( \frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

$$T_2 C_{v,m} - T_1 C_{v,m} = -\frac{p_{dış}RT_2}{p_2} + \frac{p_{dış}RT_1}{p_1} \rightarrow T_2 C_{v,m} + \frac{p_{dış}RT_2}{p_2} = T_1 C_{v,m} + \frac{p_{dış}RT_1}{p_1}$$

$$T_2 \left( C_{v,m} + \frac{p_{dış}R}{p_2} \right) = T_1 \left( C_{v,m} + \frac{p_{dış}R}{p_1} \right) \rightarrow T_2 = T_1 \times \left( C_{v,m} + \frac{p_{dış}R}{p_1} \right) / \left( C_{v,m} + \frac{p_{dış}R}{p_2} \right)$$

$$T_2 = 288.15 K \times \frac{\left( \frac{24.94 J K^{-1} mol^{-1}}{2.5 \times 8.314 J K^{-1} mol^{-1} + \frac{10^5 Pa \times 8.314 J K^{-1} mol^{-1}}{2.00 \times 10^5 Pa}} \right)}{\left( \frac{2.5 \times 8.314 J K^{-1} mol^{-1} + \frac{10^5 Pa \times 8.314 J K^{-1} mol^{-1}}{10^5 Pa}}{29.10 J K^{-1} mol^{-1}} \right)} \rightarrow T_2$$

$$= \mathbf{246.96 K}$$

(b) Kapalı sistemde,  $n$ =sabit ve  $V$ =sabit:

$$\frac{p_2}{T_2} = \frac{p_{son}}{T_{son}} \rightarrow p_{son} = \frac{p_2}{T_2} \times T_{son} \rightarrow p_{son} = \frac{10^5 Pa}{246.96 K} \times 288.15 K \rightarrow p_{son}$$

$$= \mathbf{1.17 \times 10^5 Pa}$$

(C) (a)  $C_{p,m} = C_{v,m} + R = \frac{5R}{2} + R = \frac{7R}{2} \rightarrow \gamma = (7R/2)/(5R/2) = 1.4 \rightarrow$   
 $1 - \gamma = 1 - 1.4 = -0.4$

$$V_2 = \frac{V_1}{7.5} \rightarrow T_2 = 298 K \left( \frac{V_1}{7.5 \times V_1} \right)^{-0.4} \rightarrow T_2 = 667 K$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{298 K}{667 K} \rightarrow \varepsilon = 0.553$$

(b)  $\varepsilon' = 1.23\varepsilon = 1.23 \times 0.553 = 0.680$

$$\varepsilon' = 1 - \frac{T_1}{T_2} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = 1 - \varepsilon' \rightarrow T_2 = \frac{T_1}{1 - \varepsilon'} = \frac{298 K}{1 - 0.680} \rightarrow T_2 = 931 K$$

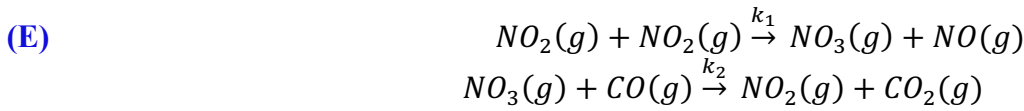
$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{1-\gamma}} = \left( \frac{931 K}{298 K} \right)^{-\frac{1}{0.4}} = (3.12)^{-2.5} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{17}$$

(D)  $\Delta_r G^\circ = \Delta_{oluşum} G^\circ(NH_3, sulu) - \frac{3}{2} \Delta_{oluşum} G^\circ(H_2O, s) = -80.3 kJ mol^{-1} -$   
 $\frac{3}{2}(-237.1 kJ mol^{-1}) = 275.35 kJ mol^{-1}$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{275.35 \times 10^3 J mol^{-1}}{8.314 J K^{-1} mol^{-1} \times 298 K}\right) = \exp(-111.14) \rightarrow K_p$$

$$= \mathbf{5.42 \times 10^{-49}}$$

Denge sabiti çok küçük olduğundan denge konumu %100 reaktanlara çok yakındır ve ileri reaksiyon kendiliğinden değildir.



Ara ürün için kararlı-hal yaklaşımı toplam değişim hızına uygulanırsa:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[NO_2]^2 - k_2[NO_3][CO] = 0 \rightarrow k_1[NO_2]^2 = k_2[NO_3][CO] \rightarrow [NO_3]$$

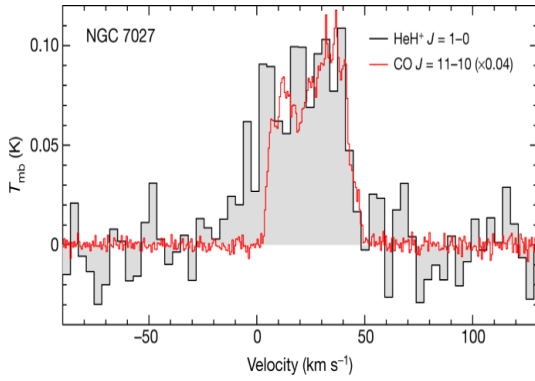
$$= \frac{k_1 [NO_2]^2}{k_2 [CO]}$$

$$v = k_2[NO_3][CO] \rightarrow v = k_2 \frac{k_1 [NO_2]^2}{k_2 [CO]} [CO] \rightarrow v = k_1 [NO_2]^2$$

### 3. Anorganik Kimya 1 (Soru yazarı: Ümmühan Özmen) (130p)

#### Kimyanın Şafağı

Helyum hidrit katyonu ( $\text{HeH}^+$ , helonyum) protonlanmış helyum olarak kabul edilebilir. En hafif heteronükleer iyonudur. Büyük Patlama'dan sonra Evren'de oluşan ilk bileşik olduğuna inanılmaktadır. 1925'te Kaliforniya Üniversitesi, Berkeley'den kimyagerler Thorfin R. Hogness ve E. G. Lunn, düşük basınçta bir hidrojen-helyum karışımını bombardımana tuttular ve  $\text{HeH}^+$  ve muhtemelen  $\text{HeH}_2^+$ 'nin varlığını gözlemlediler. Bu keşif, 1970'lere kadar pek dikkat çekmedi. O yıllarda astronomlar,  $\text{HeH}^+$ 'nin yıldızlararası uzayda var olabileceğini tahmin ediyordu, ancak Nisan 2019'da havada SOFIA teleskopu kullanılarak tespit edildi. NASA'nın uçak tabanlı bir radyo teleskobunu kullanan Rolf Güsten ve Max Planck Radyo Astronomi Enstitüsü'nden (Bonn, Almanya) çalışma arkadaşları,  $\text{HeH}^+$ 'ya ait olması beklenen bir spektral çizgi buldular. Bu keşfin tarihi bir önemi vardır. Bu bilgiler ışığında aşağıdaki soruları cevaplayınız.



- 1) H ve He' un yarıçaplarını, sebebini de yazarak karşılaştırınız. (5p)
- 2) H den bir elektron uzaklaştırmak için gereken ışığın dalga boyu nedir? ( $\Delta E = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$  ( $1/n^2_{\text{son}} - 1/n^2_{\text{ilk}}$ )) (7p)
- 3) Bohr atom modelinde hidrojenin 1s orbitalinin enerjisi  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$  olarak hesaplanmaktadır  $\Delta E = -13.6 (Z^2/n^2)$ . Bu değer deneysel verilerle uyum içindedir. Bu eşitlik ile He atomunun 1s orbitalinin enerjisi  $E_1 = -54.4 \text{ eV}$  olarak hesaplanmaktadır. Halbuki deneysel değeri  $E_1 = -24.6 \text{ eV}$  dur. Bu farklılığı nasıl izah edersiniz? (13p)
- 4) Helonyumun ( $\text{HeH}^+$ ) hesaplanan dipol momentini 2.26 D'dir. Elektron yoğunluğu hangi atom etrafında bulunur, niçin? (4p)
- 5) Helonyum ve dihidrojen molekülü ne tür bağ oluşturur? (5p)
- 6)  $\text{HeH}^+$  iyonu için;
  - i)  $\text{HeH}^+$  iyonunun molekül orbital (MO) enerji diyagramını çiziniz. (4p)
  - ii) Molekül orbitallerinin sembollerini  $\text{HeH}^+$  iyonunun enerji diyagramı üzerinde gösteriniz. (4p)

iii) HOMO/LUMO'yu belirtiniz. (4p)

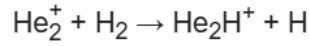
iv) Bağ yapıcı molekül orbitalleri ve karşı bağ molekül orbitallerinde hangi atomun katkısı fazladır açıklayınız. (4p)

v) Bu moleküllerin orbital örtüşmelerini gösteriniz. Hangi molekül orbitalinden düğüm düzlemi geçer, neden? (5p)

7) Helonyum katyonu ( $\text{HeH}^+$ ) ile  $\text{HeH}$  molekülünden hangisi daha karardır, neden? MO enerji diyagramı ile açıklayınız. (7p)

8) Helonyum iyonu bir Lewis asidi veya Lewis bazı mıdır, neden? Başka bir moleküle tepkimeye girdiğinde HOMO/LUMO orbitallerinden hangisini kullanır, niçin? (5p)

9) Dihelyum hidrit katyonu  $\text{He}_2\text{H}^+$ , aşağıdaki tepkime ile elde edilmiştir. Oluşan dihelyum hidrit katyonu doğrusaldır. Merkezde hangi atom bulunur, niçin? (4p)



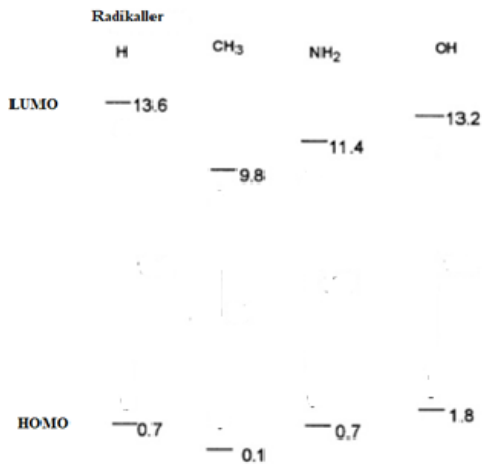
10) i)  $\text{OF}^-$  anyonunun Lewis yapısını çiziniz. (7p)

ii) Bir proton ( $\text{H}^+$ ) bu anyona hangi atomdan bağlanır, neden? Bu bağlanmayı öngörmek için hangi kavramı kullanmamız gerekir? (5p)

iii) Nötür molekülün geometrisini belirleyiniz. (5p)

iv) Bağ açısını  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü ile kıyaslayınız. (5p)

11) Şekilde görülen  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  ve  $\text{OH}$  radikallerinin HOMO ve LUMO enerji değerleri verilmektedir. Bu radikallerin sertlik ve yumuşaklık sıralaması nasıldır? En sert ve en yumuşak radikaller hangileridir? (13p)

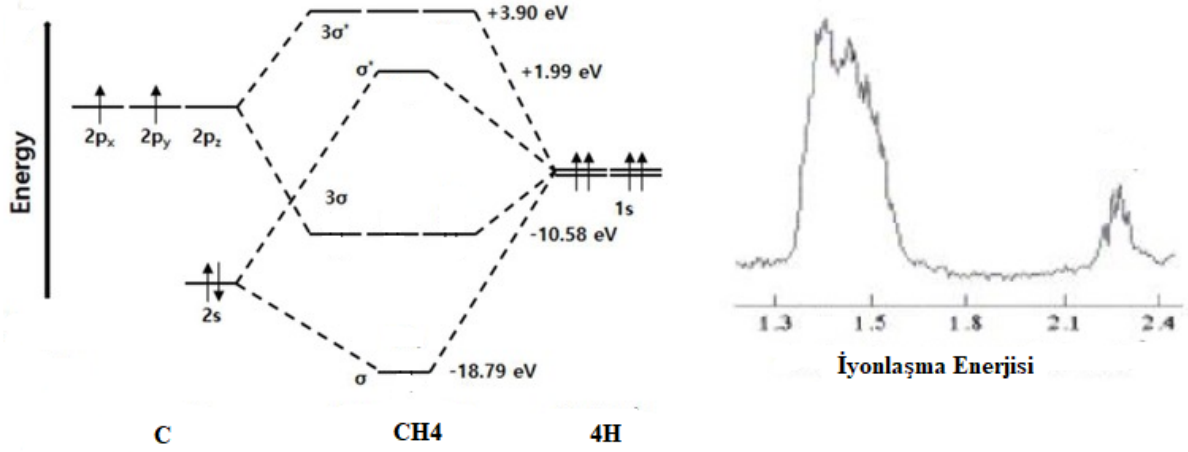


12)  $\text{LiH}$  ve  $\text{CsH}$  bileşiklerinin kararlılıklarını Sert-Yumuşak asit baz kavramını kullanarak tartışınız. (7p)

13) Aşağıda metana ait MOT enerji diyagramı ve fotoelektron spektrumu (PES) verilmektedir.

i) Metanın toplam değerlik elektronlarını MO diyagramına yerleştiriniz ve bağ derecesini belirleyiniz. (5p)

ii) Metanın Fotoelektron Spektrumunda (PES) iki farklı iyonlaşma enerjisi değeri belirlenmiştir. Halbuki Valans Bağ Teorisine (VBT) göre CH<sub>4</sub> molekülünde sp<sup>3</sup> hibritindeki tüm bağlar eş enerjilidir. PES spektrumundaki iki farklı enerji değerini nasıl izah edersiniz? (12p)



## ÇÖZÜM

1) H (Hidrojen): Hidrojen atomunda yalnızca bir proton ve bir elektron bulunduğundan, çekirdeğin elektron üzerinde uyguladığı çekim kuvveti nispeten daha düşüktür.

He (Helyum): Helyumun çekirdeğinde iki proton ve iki nötron bulunur. Çekirdek yükü daha yüksek olduğu için elektronlar çekirdeğe daha sıkı bağlanır ve atomik yarıçap küçülür.

2)

$$\Delta E = -2.18 \times 10^{-18} \text{ j} \left( \frac{1}{n_{\text{son}}^2} - \frac{1}{n_{\text{ilk}}^2} \right) = -2.18 \times 10^{-18} \text{ j} \left( \frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2} \right) = -2.18 \times 10^{-18} \text{ j} (0 - 1) = 2.18 \times 10^{-18} \text{ j}$$

$$\Delta E = 2.18 \times 10^{-18} \text{ j} = hc / \lambda = 6.62 \times 10^{-34} \text{ js} \cdot 3 \times 10^8 \text{ m/s} / \lambda$$

$$\lambda = 9.13 \times 10^8 \text{ m} = 91.3 \text{ nm}$$

3) Perdeleme kavramı ile izah edebiliriz.

$$-24.6 = -13.6 \left( \frac{Z^*2}{1^2} \right) \quad Z^* = \sqrt{\frac{24.6 \times 1^2}{13.6}}$$

$$Z^* = 1.34, \quad 1.34 = 2 - \sigma, \quad \sigma = 0.66$$

DeneySEL veriden yola çıkarak, -24.6 değerini elde etmek için çekirdek yükünün 1.34 olması gerekmektedir. Diğer bir deyişle, her bir elektronun hissettiği çekirdek yükü 1.34 dür. Buna



göre aynı yörüngede bulunan iki elektron birbirini perdelmektedir. Bu durumu etkin çekirdek yükü kavramı oluşturarak formüle edebiliriz.

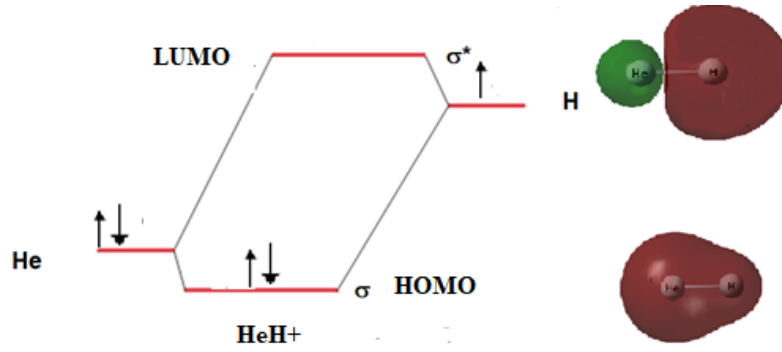
4) Elektron yoğunluğu, He etrafında daha fazladır, He atomunun yarıçapı H den daha düşüktür.

5) HeH<sup>+</sup> polar kovalent bağ

H<sub>2</sub> apolar kovalent bağ

6)

i)



ii) Şekilde gösterilmiştir.

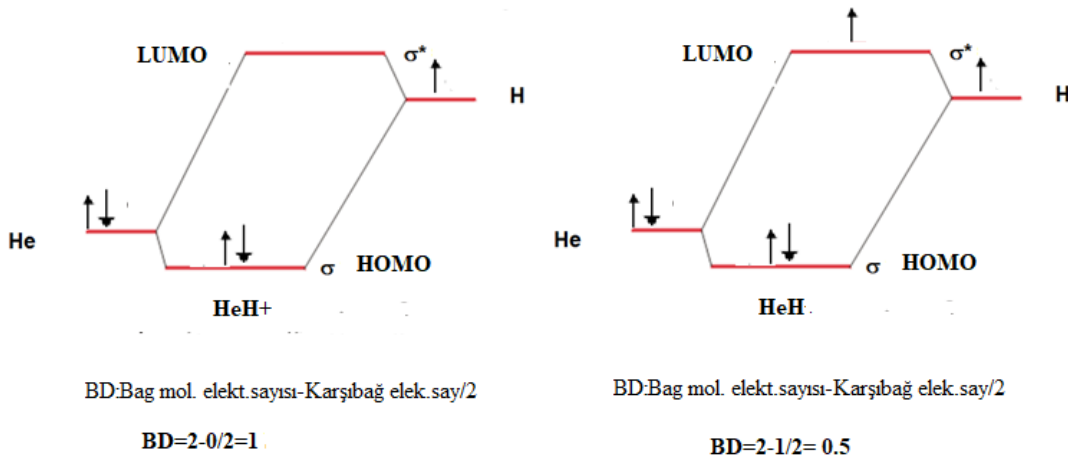
iii)  $\sigma$ =HOMO  $\sigma^*$ =LUMO

iv)  $\sigma$  bağ yapıcı molekül orbitalinin enerjisi düşüktür ve He atomunun katkısı daha fazladır.

$\sigma^*$  karşı bağ molekül orbitalinin enerjisi yüksektir ve H atomunun katkısı daha fazladır.

v) Şekilde gösterilmektedir.  $\sigma^*$  karşı bağ molekül orbitalinden düğüm düzlemi geçer.

7)



HeH<sup>+</sup> bağ derecesi: 1, HeH BD: 0.5 dir. Dolayısıyla HeH<sup>+</sup> daha kararlıdır.

8) Helonyum katyonu bilinen en kuvvetli Lewis asitidir. LUMO orbitalini kullanır ve oldukça reaktiftir.

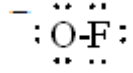
9) Merkezde elektronegatifliği daha düşük olduğu için H atomu bulunur.

10) i) Oksijenin valans elektron sayısı: 6

Florun değerlik elektron sayısı: 7

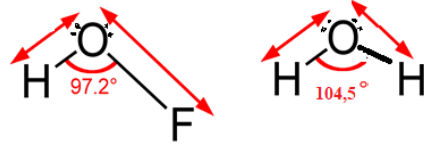
Anyon yükünden gelen: 1

Toplam Değerlik Elektron Sayısı::  $6 + 7 + 1 = 14$  elektron



ii) Proton O-F<sup>-</sup> iyonunda, daha elektronegatif olan F atomundan değil, formal yükü (-1) olan oksijen atomundan bağlanır. Bu durumu elektronegatiflik değil formal yük kavramı ile izah edebiliriz.

iii)



Proton bağlanmış molekül HOF (hipofloröz asit) dir. Geometrik yapısı açısaldır.

iv) H<sub>2</sub>O molekülünde OH bağları eşit ve bağ açısı 104.5° dur. Hidrojen yerine daha elektronegatif F atomu geçtiğinde, bağ elektronlarını kendine doğru çekeceği, merkez atom etrafındaki yük yoğunluğu azalacağı (yalın çiftlerdeki yük yoğunluğu artacağı) için yalın çift(lp) /yalın çift(lp) itmesi artar ve bağ açısı azalır.

11)

Radikallerin sertliklerini mukayese etmek için HOMO-LUMO arasındaki enerji farkına bakılır. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı arttıkça sertlik artar. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı azaldıkça yumuşaklık artar

$$\text{H radikali için HOMO-LUMO}=13.6-0.7=12.9$$

$$\text{CH}_3 \text{ radikali için HOMO-LUMO}=9.8-0.1=9.7$$

$$\text{NH}_2 \text{ radikali için HOMO-LUMO}=11.4-0.7=10.7$$

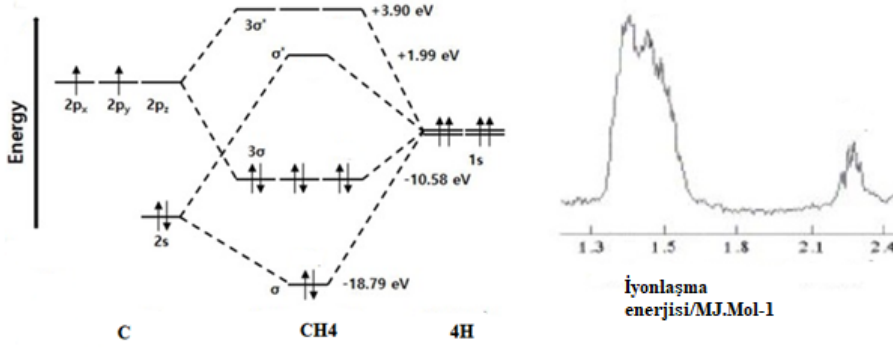
$$\text{OH radikali için HOMO-LUMO}=13.2-1.8=11.4$$

Bu durumda en sert radikal H, en yumuşak radikal CH<sub>3</sub> dür.

Sertlik sıralaması H> OH>NH<sub>2</sub>> CH<sub>3</sub>

12) Li sert asit, Cs yumuşak asit, H<sup>-</sup> yumuşak baz; sert/sert, yumuşak/ yumuşak uyumundan CsH daha karardır.

13)



i)  $\text{CH}_4$  bağ derecesi =  $(8-0)/2 = 4$  bağ.

MOT göre metanda toplam 4 bağ mevcuttur, 3 tanesinin enerjisi birbirine eşittir.

ii) MO diyagramında görüleceği gibi,  $\text{CH}_4$  molekülüne ait değerlik elektronları  $\sigma$  ve  $3\sigma$  bağ molekül orbitaline yerleşir. Bu diyagrama göre metanda iki farklı bağ enerji değeri ortaya çıkar.  $\sigma$  bağ molekül orbitalinin enerjisi  $-18.79$  eV dur. Bu orbitaldeki elektronlar PES spektrumunda sağdaki piki verir.  $3\sigma$  bağ molekül orbitalinin enerji değeri  $-10.58$  eVdur.. Bu orbitallerdeki elektronlar PES spektrumunda soldaki piki verirler. Piklerin şiddetindeki farklılığın yaklaşık 1:3 oranında oluşu, bağ orbitallerindeki toplam elektron oranı (2:6) ile uyumludur.

## 4. Anorganik Kimya 2 (Soru yazarı: Murat Taş) (120p)

### Fizyon-Füzyon

Günümüzde bilinen 118 elementten ilk 94'ü doğada bulunabilirken, geri kalan (atom numarası 95-118 arası) sentetik-yapay elementler olup, bir nükleer laboratuvarda veya bir parçacık hızlandırıcı çekirdek reaksiyonları ile üretilmişlerdir. Bunun gibi periyodik cetveldeki son beş element  $^{48}_{20}\text{Ca}$  atomları ile diğer bir atomun tepkimesi ile üretilmiş kararsız elementlerdir.

İster doğal ister sentetik olsun element atomları çekirdek ve çekirdek etrafında bulunan elektronlardan oluşur. Periyodik tabloya elementler son yörünge elektron dağılımları dikkate alınarak 7 yatay sıra (periyot) ve 18 dikey sıra (grup) bulunacak şekilde yerleştirilmiştir.

Atomlarda elektronların enerji seviyelerine yerleşimi 1936 yılında Erwin Madelung tarafından formüle edilmiş olan Aufbau ilkesi ile açıklanmaktadır. Madelung kuralı veya "n+l" kuralı olarak ta bilinen bu ilkeye göre, elektronlar, enerjileri baş kuantum sayısı (n), açısal momentum kuantum sayısına (l) da bağlı olan orbitallere en düşük enerji seviyesinden başlayarak artan enerji seviyelerine yerleşirler.

1)  $^{294}_{118}\text{Og}$  elementi  $^{48}_{20}\text{Ca}$  elementinin daha ağır bir atom çekirdeği ile çarpışması ile sentezlenmiş çok kararsız bir elementtir. Olası sentez tepkimesini **yazınız. (18p)**

2)  $^{294}_{118}\text{Og}$  elementinin değerlik elektronlarına ait baş kuantum sayısı ve açısal momentum kuantum sayılarını **belirleyiniz? (12p)**

3) Madelung kuralının hala geçerli olacağı varsayılırsa, eğer sentezlenebilirse atom numarası 121 olan element periyodik cetvelde nerede **yer alır**. (12p)

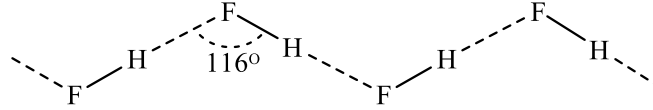
4) Yeni elementlerin sentezlenmesi veya bulunması ile periyodik cetvele 8. Periyot eklenecek olursa toplam bilinen element sayısı **kaç olur**? (18p)

5) Değerlik orbitallerine etki eden etkin çekirdek yüklerini dikkate alarak B, C, N, O ve F atomlarının değerlik orbitallerinin enerji seviyelerini basitçe oluşturacağınız bir skala üzerinde **karşılaştırınız**. (18p)

6) Hidrojenin 1s orbitalinin enerjisinin azotun 2p orbitali ile yaklaşık olarak aynı olduğunu kabul ederek amonyak molekülünün molekül orbital enerji düzey diyagramını yaklaşık olarak **çiziniz**. Bağ derecesini **belirleyerek**, asidik ortamda protonla hangi orbital üzerinde etkileşeceğini **belirleyiniz**. (12p)

7) NH<sub>3</sub> molekülü ve hidrojenlerin birer birer ve tamamının döteryumla değiştirildiği NH<sub>2</sub>D, NHD<sub>2</sub> ve ND<sub>3</sub> türevlerinin kaynama noktalarını **karşılaştırınız**. (12p)

8) Katı fazda HF moleküller aşağıda gösterildiği gibi zig-zag molekül zincirler halinde düzenlenmiştir.



Değerlik bağ teorisini kullanarak HF molekülündeki bağ oluşumunu **açıklayınız**. (8p)

9) HF yapısını, hidrojen bağı oluşumunu orbital girişimlerini çizerek **gösteriniz**. (10p)

## ÇÖZÜM

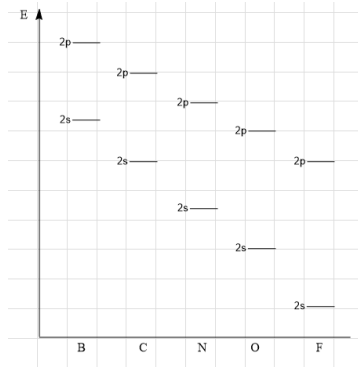
1)  ${}^{247}_{98}\text{Cf} + {}^{48}_{20}\text{Ca} \rightarrow {}^{294}_{118}\text{Og} + {}^1_0\text{n}$

2)  $n=7, l=0$

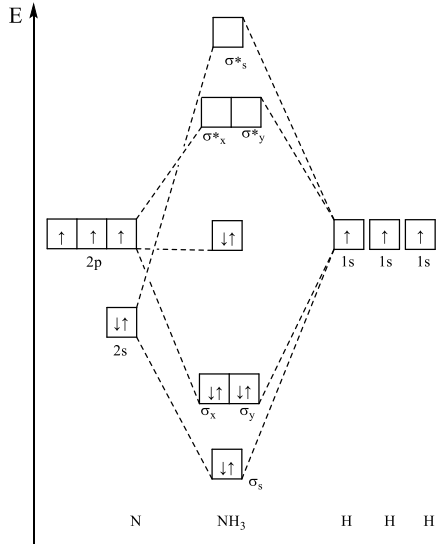
3)  $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6 7d^1 8s^2$  8. Periyot 3. Grup (3B grubu)

4) 168 element olurdu.

5)



6)

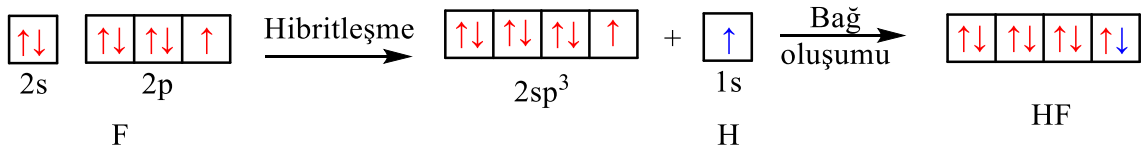


$$BD = \frac{6 - 0}{2} = 3$$

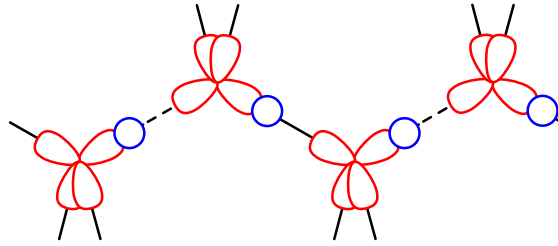
Asidik ortamda protonla azot atomu üzerindeki  $\sigma$  simetrikli orbital ile etkileşir.

7)  $\text{NH}_3 < \text{NH}_2\text{D} < \text{NHD}_2 < \text{ND}_3$

8)



9)



## 5. Analitik Kimya (Soru yazarı: İlkay Şişman) (100p)

### Elektrokimya ve Teşhis

Kistik fibroz, akciğerler ve bağırsaklar dahil olmak üzere birden fazla organı etkileyen genetik bir hastalıktır. Kistik fibroz hastaları, kronik bakteriyel akciğer enfeksiyonuna maruz kalırlar. Hastalık, terde yüksek klorür konsantrasyonuna neden olur. Klorür seviyelerinin belirlenmesi için kolorimetri, kulometri ve titrasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. Gümüşün redoks davranışı klorür iyonuna duyarlı olduğu için elektrokimyasal yöntemler terdeki klorür seviyelerini tespit etmek için hasta başı testi olabilecek potansiyelle sahiptir.

**a)** Ter analizi, gümüşün klorür iyonu varlığında indirgenmesi esasına dayanır. Elektrokimyasal analizde anot, katot ve  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (10 mM) referans elektrot kullanılmaktadır. Böyle bir analiz için önce sadece 20 mM  $\text{Ag}^+$  içeren bir çözeltiye söz konusu elektrotlar daldırılmış ve  $25^\circ\text{C}$ 'de katodik bir akım piki ölçülmüştür.

(i) Katodik pikte gerçekleşen reaksiyonu yazınız. (5p)

(ii)  $\text{Ag}^+$  (1 M)/ $\text{Ag}$ 'nin elektrot potansiyeli 0,800 V (SHE'ye göre) ve  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (10 mM) referans elektrodunun potansiyeli 0,690 V (SHE'ye göre) olduğuna göre 20 mM  $\text{Ag}^+$  içeren çözeltide  $25^\circ\text{C}$ 'de görülen katodik akım pikinin potansiyelini bulunuz (SHE: Standart hidrojen referans elektrodu). **İpucu:** 1 M  $\text{Ag}^+$ 'nın  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (10 mM) referans elektroduna göre potansiyeli parantez içindeki çıkarma işlemi ile bulunur ( $0,800 \text{ V} - 0,690 \text{ V} = 0,110 \text{ V}$ ). (15p)

**b)** Sonraki aşamada 20 mM  $\text{Ag}^+$  ve 30 mM  $\text{Cl}^-$  içeren bir çözeltiye elektrotlar daldırılmıştır.

(i) Gerçekleşen katodik reaksiyonu yazınız. (10p)

(ii) 30 mM  $\text{Cl}^-$  varlığındaki 20 mM  $\text{Ag}^+$  çözeltisinin  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (10 mM) referans elektroduna göre  $25^\circ\text{C}$ 'deki katodik pik potansiyelini bulunuz ( $\text{AgCl}$  için  $K_{\text{çç}}: 1,82 \times 10^{-10}$ ). (20p)

**c)** Son aşamada 20 mM  $\text{Ag}^+$  içeren bir ter numunesi çözeltisinde  $25^\circ\text{C}$ 'de  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (10 mM) referans elektroda göre  $-0,307 \text{ V}$ 'ta katodik bir pik gözlenmiştir. Numunedeki klorür iyonu konsantrasyonunu ppm cinsinden bulunuz. (20p)

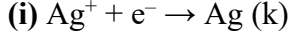
**d)** Analizden sonra ter numunesi ve  $\text{Ag}^+$  içeren çözeltideki gümüşün geri kazanımı için 1800 sn boyunca 40 mA sabit akımda elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

(i) Katotta 46 mg metalik gümüş birikirken, yan ürün olarak hidrojen gazı oluşmaktadır. Gümüş için %Faradayik verimi bulunuz. (15p)

(ii)  $25^\circ\text{C}$  ve 1 atm basınçta katotta oluşan hidrojen gazının hacmini bulunuz ( $\text{Ag}$  için %Faradayik verimi bulamadıysanız %60 olarak alabilirsiniz). (15p)

## ÇÖZÜM

a)



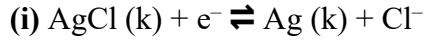
(ii) 20 mM  $\text{Ag}^+$  içeren çözeltinin SHE'ye göre katodik pik potansiyeli,

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,0592 \log(1/[\text{Ag}^+]) = 0.800 - 0.0592 \log(1/[0,02]) = 0.699 \text{ V (SHE'ye göre)}$$

20 mM  $\text{Ag}^+$ 'nın  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (10 mM)'a göre katodik pik potansiyeli,

$$E = 0.699 - 0.690 \text{ V} = \mathbf{0,009 \text{ V}} \text{ olur.}$$

b)



(ii)  $K_{\text{çç}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.82 \times 10^{-10}$  olduğuna göre,

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0.0592 \log(1/[\text{Ag}^+]) \text{ eşitliğindeki } [\text{Ag}^+] \text{ yerine } [\text{Ag}^+] = K_{\text{çç}}/[\text{Cl}^-] \text{ yazılır.}$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0.0592 \log([\text{Cl}^-]/K_{\text{çç}})$$

$$E = 0.800 - 0.0592 \log([30 \times 10^{-3}]/1.82 \times 10^{-10}) = 0.314 \text{ V (SHE'ye göre)}$$

30 mM  $\text{Cl}^-$  varlığındaki 20 mM  $\text{Ag}^+$  çözeltisinin  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (10 mM) referans elektroduna göre elektrot potansiyeli,

$$E = 0.314 \text{ V} - 0.690 \text{ V} = \mathbf{-0.376 \text{ V}} \text{ olur.}$$

c)  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (10 mM) referans elektroduna göre ölçülen  $-0,307 \text{ V}$  değeri SHE'ye çevrilir.

$$? \text{ V} - 0.690 \text{ V} = -0.307 \text{ V}$$

$$? = 0.383 \text{ V (SHE'ye göre)}$$

Bu değer Nernst eşitliğinde yerine yazılır.

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0.0592 \log([\text{Cl}^-]/K_{\text{çç}})$$

$$0.383 = 0.800 - 0.0592 \log([\text{Cl}^-]/K_{\text{çç}})$$

$$0.383 = 0.800 + 0.0592 \log 1.82 \times 10^{-10} - 0.0592 \log [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ M} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$(2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}) \times (35.45 \text{ g/mol}) = 0.0709 \text{ g/L} = 70.9 \text{ mg/L} = \mathbf{70.9 \text{ ppm Cl}^-}$$

d)

$$(i) Q_{\text{toplam}} = 1800 \text{ sn} \times 4 \times 10^{-2} \text{ A} = 72 \text{ C}$$

$\text{AgCl} (k) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag} (k) + \text{Cl}^{-}$  reaksiyonuna göre 1 mol  $e^{-}$ 'ye karşılık 1 mol Ag katotta birikmektedir.

$$(46 \times 10^{-3} \text{ g}) / (107.9 \text{ g/mol}) = 4.263 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$Q_{\text{Ag}} (\text{ürün}) = 1 \times 4.263 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 96500 \text{ C mol}^{-1} = 41,138 \text{ C}$$

$$\% \text{Faradayik verim (Ag)} = (41.138 \text{ C} / 72 \text{ C}) \times 100 = \%57.14$$

$$(ii) \% \text{Faradayik verim (H}_2) = \%100 - \%57.14 = \%42.86$$

$$Q_{\text{H}_2} (\text{ürün}) = 72 \text{ C} \times 0.4286 = 30.860 \text{ C}$$

$2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2 (g)$  reaksiyonuna göre 2 mol  $e^{-}$ 'ye karşılık 1 mol hidrojen gazı oluşur.

$$30.860 \text{ C} = 2 \times n_{\text{H}_2} \text{ mol} \times 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

$$n_{\text{H}_2} = 1,599 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$PV = nRT$$

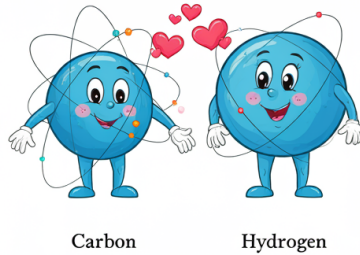
$$V_{\text{H}_2} = [(1,599 \times 10^{-4} \text{ mol}) \times (0,0821 \text{ L atm/mol K}) \times (298,15 \text{ K})] / 1 \text{ atm} = \mathbf{3,91 \text{ mL}}$$

Ag için %Faradayik verim %60 olarak alındığında ise,

$$Q_{\text{H}_2} (\text{ürün}) = 72 \text{ C} \times 0,40 = 28.8 \text{ C olur. Buradan } V_{\text{H}_2} = \mathbf{3.65 \text{ mL}} \text{ olur.}$$

## 6. Organik Kimya 1 (Nurullah Saraçoğlu) (205p)

### Bir Soruda Temel Hidrokarbon Kimyası

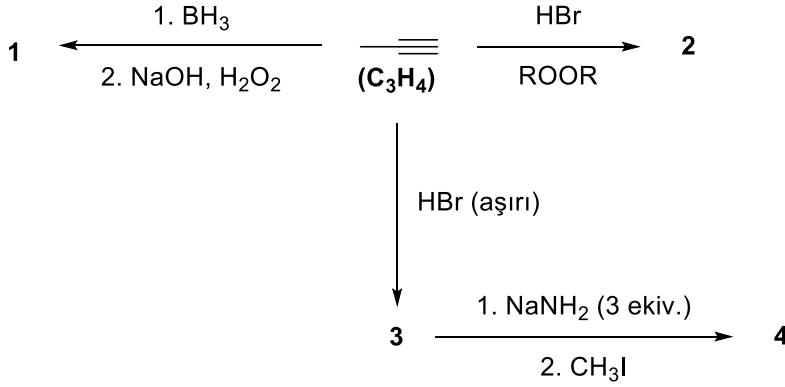


Karbon elementi, güçlü C-C tekli bağlarının yanı sıra, hem kendi içinde hem de diğer elementlerle oluşturduğu ikili ve üçlü bağlar sayesinde, periyodik tablodaki diğer elementlerden farklı olarak inanılmaz bir bileşik çeşitliliği ortaya koyma yeteneğine sahiptir. İletken bir malzeme olan grafitten, bilinen en sert malzeme olan elmasa kadar, karbon farklı formlarda hayranlık uyandıran yapılar oluşturur. Karbon bileşiklerinin ilaçlardan ileri malzemelere kadar geniş bir kullanım alanı bulması, bu element üzerine sayısız sentez yöntemi geliştirilmesine zemin hazırlamıştır.

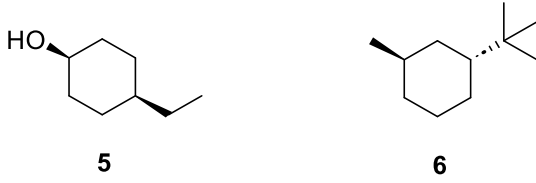
Bu sınav sorusu, kimya olimpiyatlarına yeni başlayan öğrencilerin temel organik kimya dönüşümleri hakkında öğrendikleri müfredatı esas alarak hazırlanmıştır.



**1a)** Aşağıdaki tepkime şemasındaki **1–4** numaralı bileşiklerin yapılarını yazınız. (4 x 5p=20p)



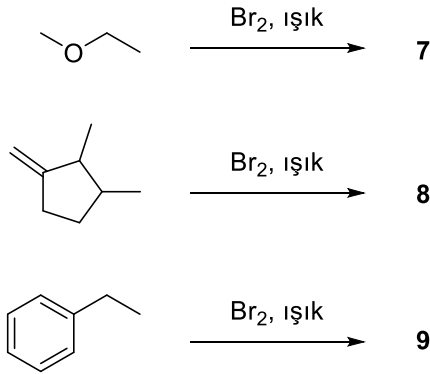
**1b)** Aşağıdaki di-sübstitüe sikloheksanların her biri için iki koltuk konformasyonu çiziniz. Daha kararlı olanı daire içine alınız. (2 x 5p = 10p)



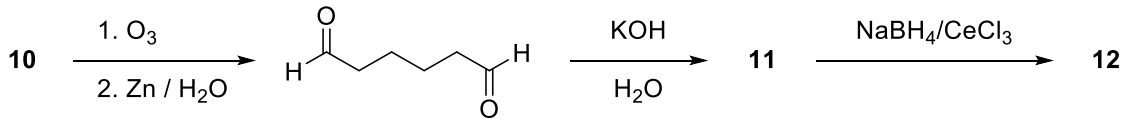
**1c)** Aşağıdaki bileşiklerin her birinde mono-bromür **ana ürünlerin** (7–9) yapılarını çiziniz. (3x4p).

Her bir ürünü kiral/akiral olarak belirtiniz.

(Her bir doğru cevap 1, yanlış cevap -1p)

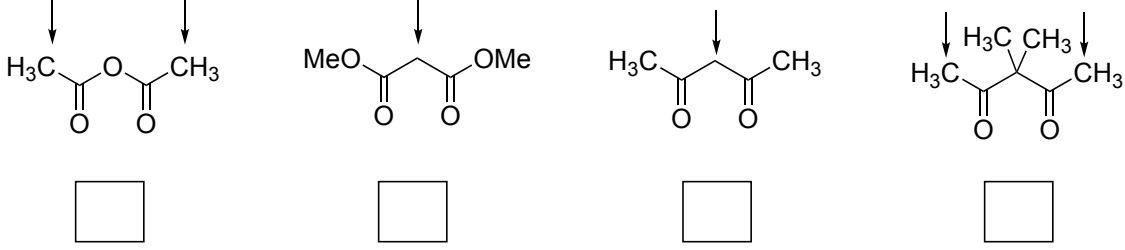


**1d)** Aşağıdaki tepkime şemasındaki **10–12** numaralı bileşiklerin yapılarını yazınız. (3x5p)



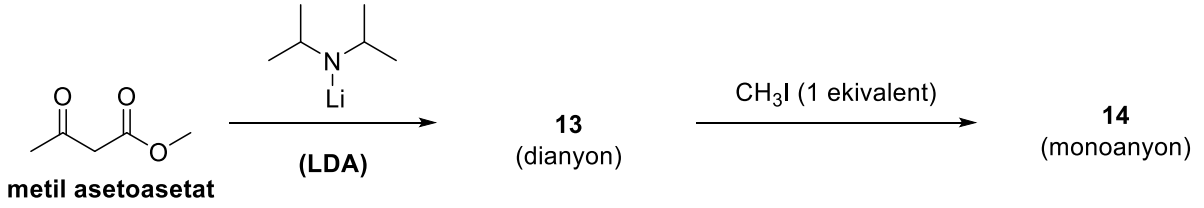
**1e)** Aşağıda verilen bileşiklerin asitlik kuvvetlerini değerlendirerek, **en kuvvetli asit için 1, en zayıf asit için 4** olacak şekilde sıralamayı yapınız ve her bileşiğin altındaki kutucuğa 1, 2, 3 veya 4 rakamlarından hangisi karşılık geliyorsa yazınız. **(5p)**

**İpucu:** Her bir yapıdaki en asidik H atomları oklar ile gösterilmiştir



**1f)** -78 °C'de iki eşdeğer LDA (lityum diizopropilamid) metil asetoasetatı iki kez deprotona edecektir. Sol kutuya dianyonun en kararlı rezonans yapısını (**13**), sağ kutuya metilasyon ürünü (**14**) çiziniz. **(10p)**

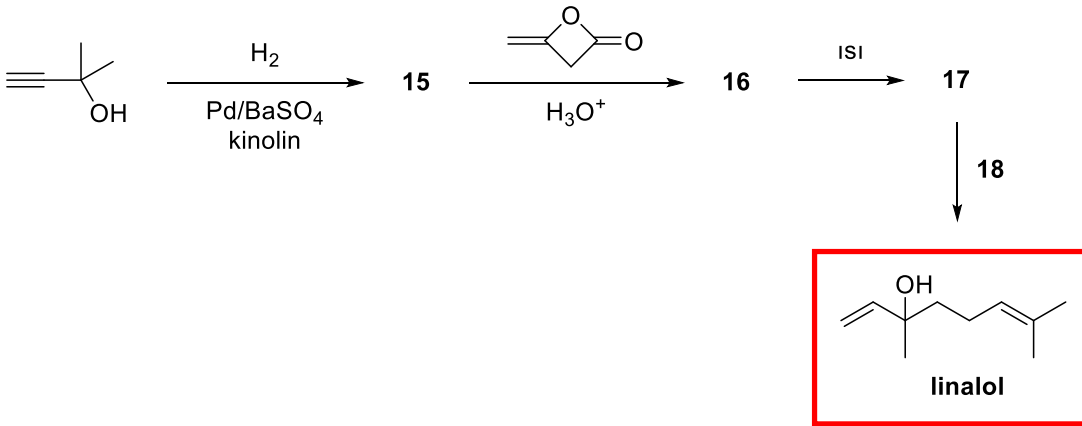
**İpucu:** Metilasyon en kararlı metillenmiş monoanyonunu verir.



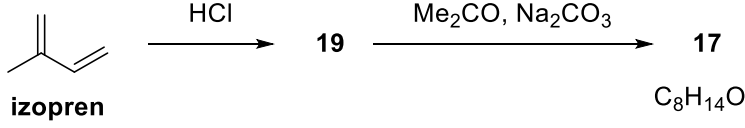
**Linalol**, birçok çiçek ve baharat bitkisinde bulunan doğal bir terpen alkoldür. Linalol'un hoş kokusu birçok ticari uygulamada değerlendirilmektedir.

**1g)** Linalol sentez şemasındaki **15–18** numaralı bileşiklerin yapılarını yazınız. **(20p)**

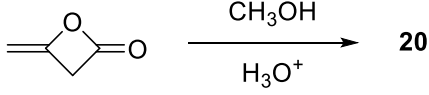
**İpucu:** 17 numaralı bileşik, aşağıdaki soruda da (1h) oluşmaktadır.



**1h)** 17 ara ürünü izopren'den iki basamakta da sentezlenmektedir. **19** numaralı bileşiğin yapısını yazınız. **(5p)**

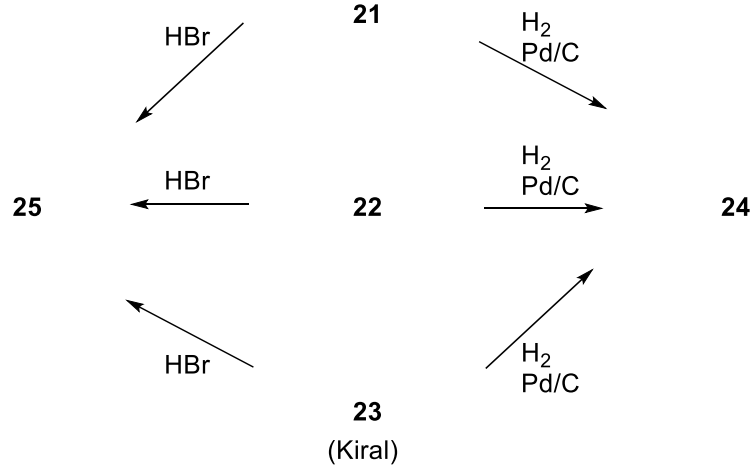


**1i)** Lakton bileşiğinin asidik ortamda metanol ile tepkimesinden oluşan **20** numaralı bileşiğin yapısını yazınız. (5p)

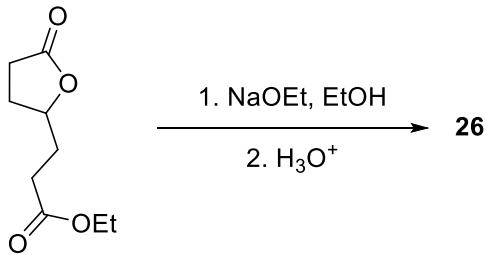


**1j)** Aşağıdaki bilgilerle uyumlu olacak şekilde **21–25** numaralı bileşiklerin yapılarını yazınız. (30p)

- Üç bileşik (**21**, **22** ve **23**)  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  formülüne sahiptir.
- **21** ve **22** akiral, **23** ise kiraldır.
- Her üç bileşik (**21**, **22** ve **23**),  $\text{H}_2$  ile tepkimeye girerek aynı **24** numaralı bileşiği verir.
- Hidrojenasyon ısısı en düşük olan **22**, en yüksek olan ise **23** bileşiğidir.
- Her üç bileşik (**21**, **22** ve **23**)  $\text{HBr}$  ile tepkimeye girerek aynı **25** ana ürününü verir.

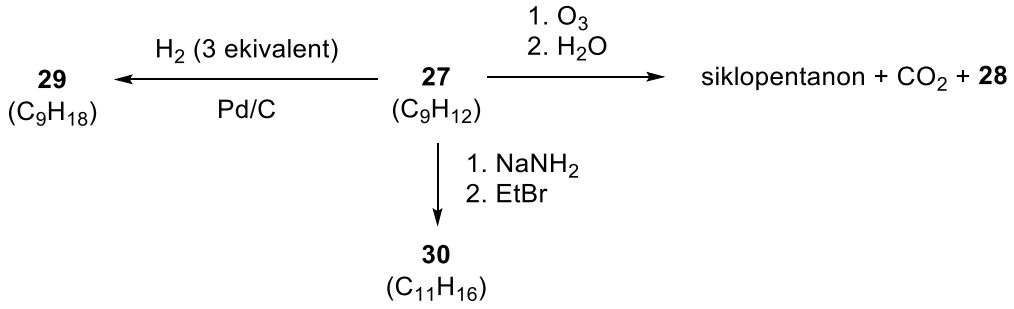


**1k)** Aşağıdaki tepkimeye oluşan **26** numaralı (tek halkalı) ürünün yapısını yazınız. (10p)

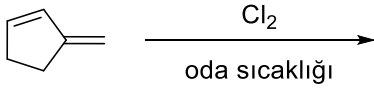


**1l)** Aşağıda verilen bilgilerle tutarlı olacak şekilde **27–30** numaralı bileşiklerin yapılarını yazınız: **(20p)**

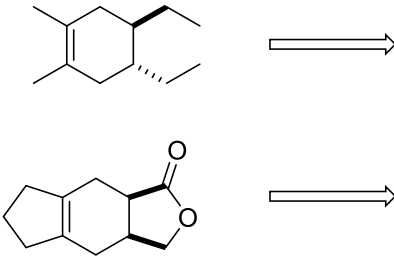
- Bileşik **27** ( $C_9H_{12}$ ), ozonoliz tepkimesi ile siklopentanon ve karbondioksit yanı sıra üçüncü bir ürün olan bileşik **28**'i oluşturmuştur.
- Bileşik **27**, katalitik hidrojenasyon ile 3 eşdeğer  $H_2$  kullanılarak bileşik **29**'u ( $C_9H_{18}$ ) verir.
- Ayrıca, bileşik **27**,  $NH_3$  ortamında  $NaNH_2$  ile tepkimeye sokulup, ardından 1-bromoetan katıldığında yeni bir hidrokarbon olan bileşik **30**'u ( $C_{11}H_{16}$ ) verir.



**1m)** Aşağıdaki tepkime için tüm 1,2- ve 1,4-katılma ürünlerinin yapılarını stereoizomerleriyle birlikte yazınız. **(30p)**

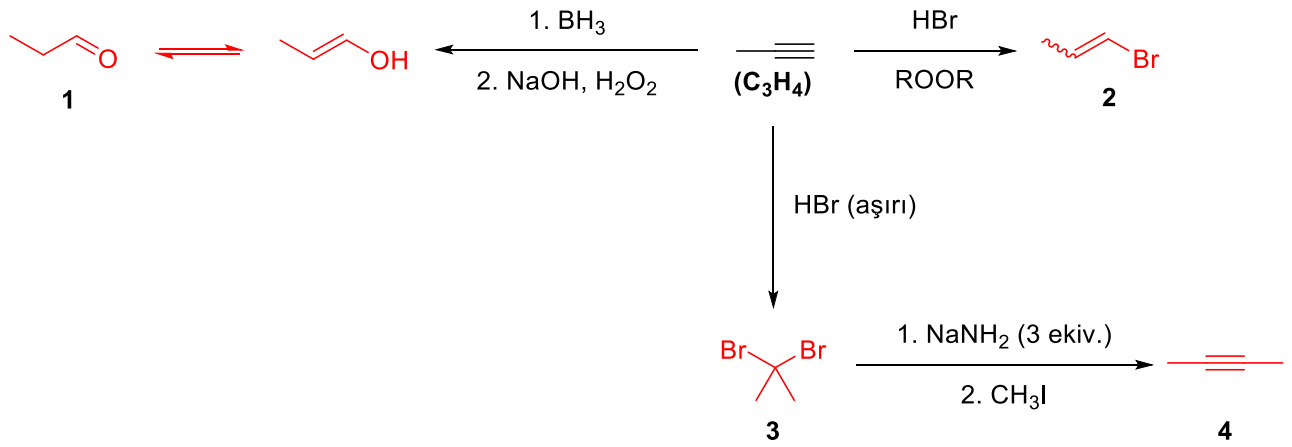


**1n)** Aşağıdaki Diels-Alder katılma ürünlerinin her birini hazırlamak için kullanılacak başlangıç bileşiklerinin yapılarını yazınız. **(10p)**

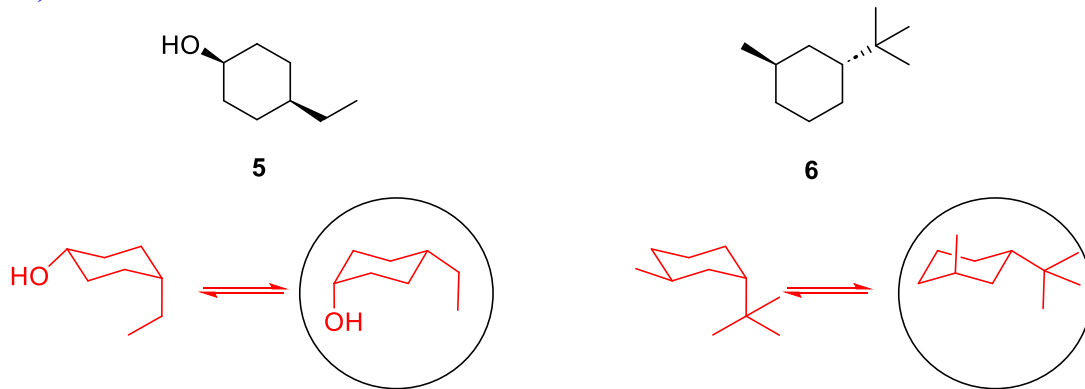


# ÇÖZÜM

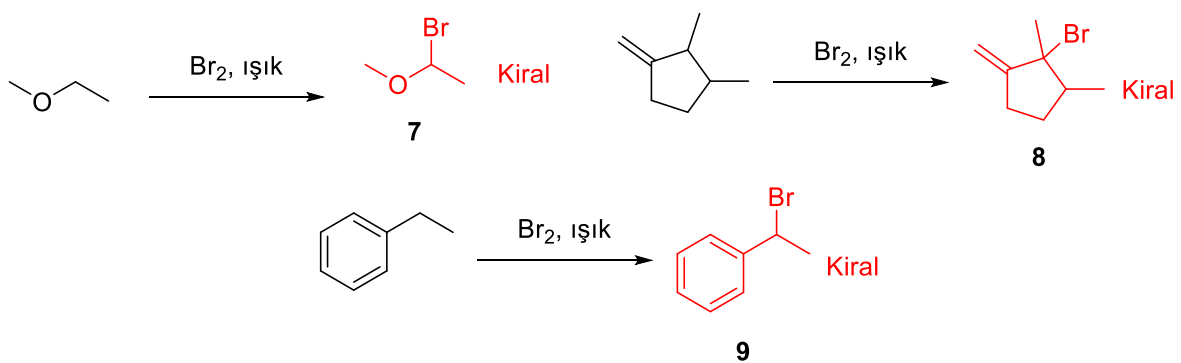
1a)



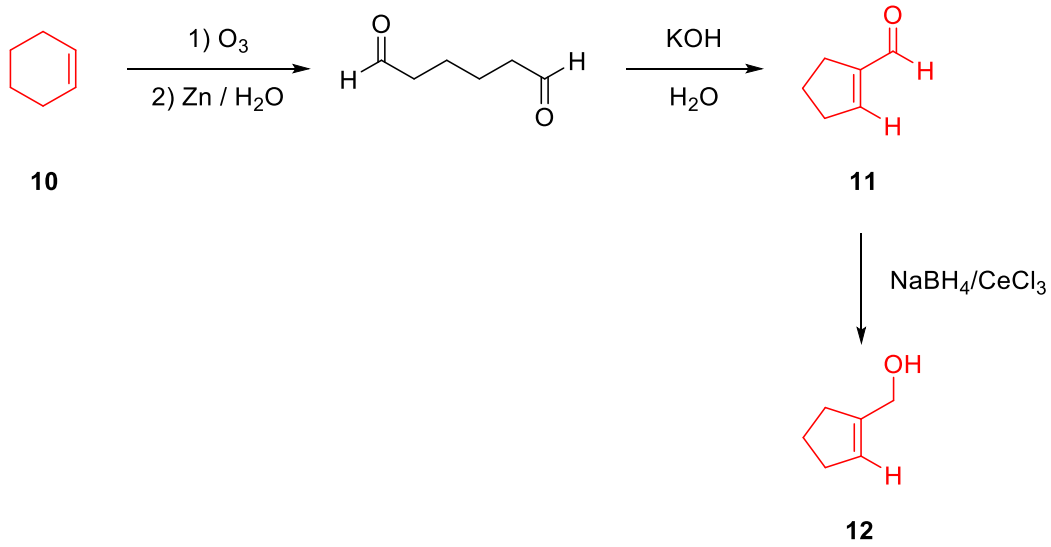
1b)



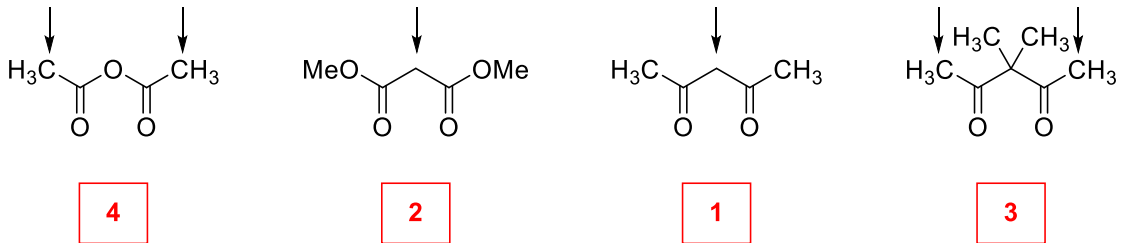
1c)



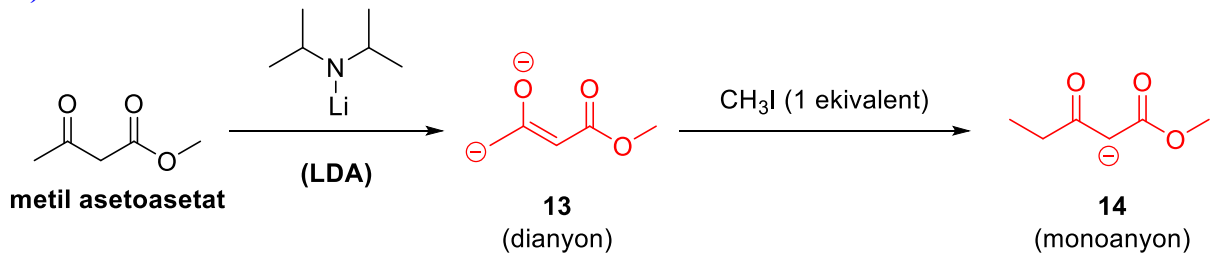
1d)

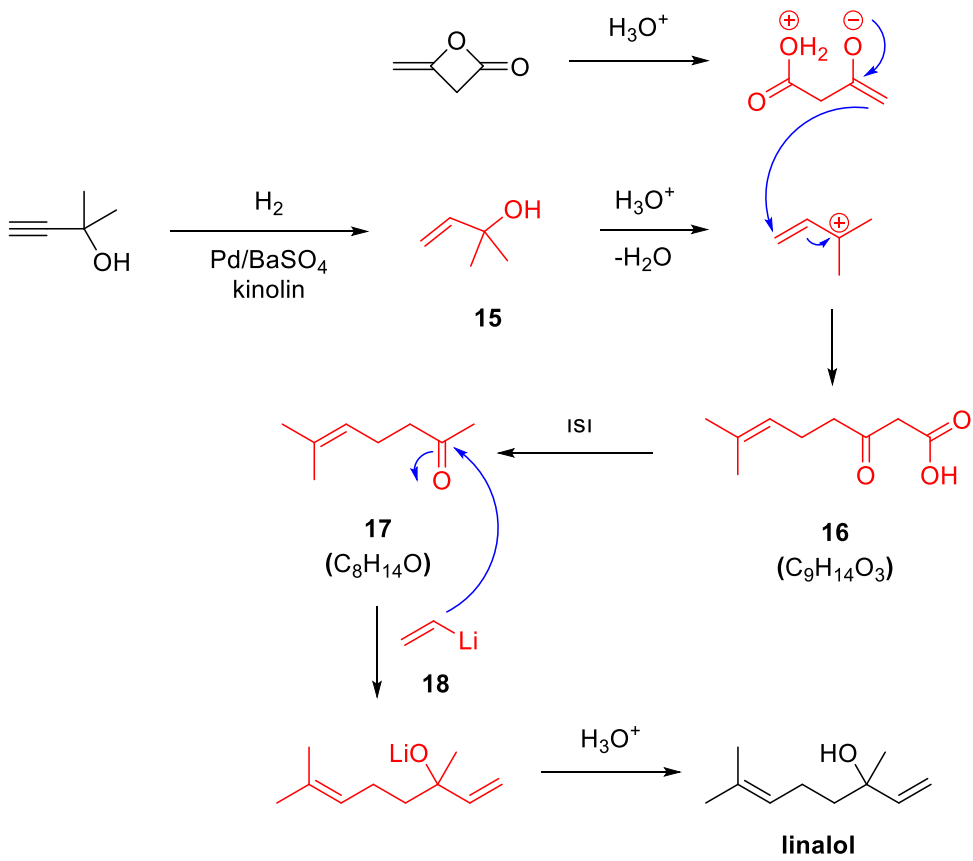


1e)

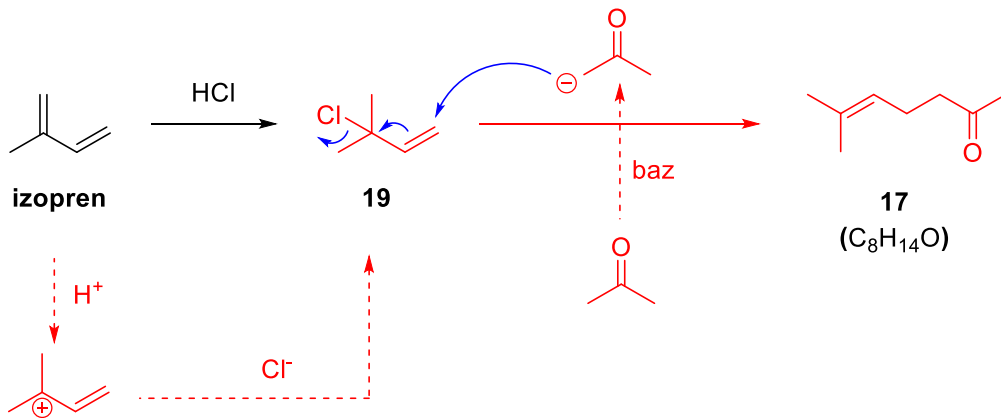


1f)

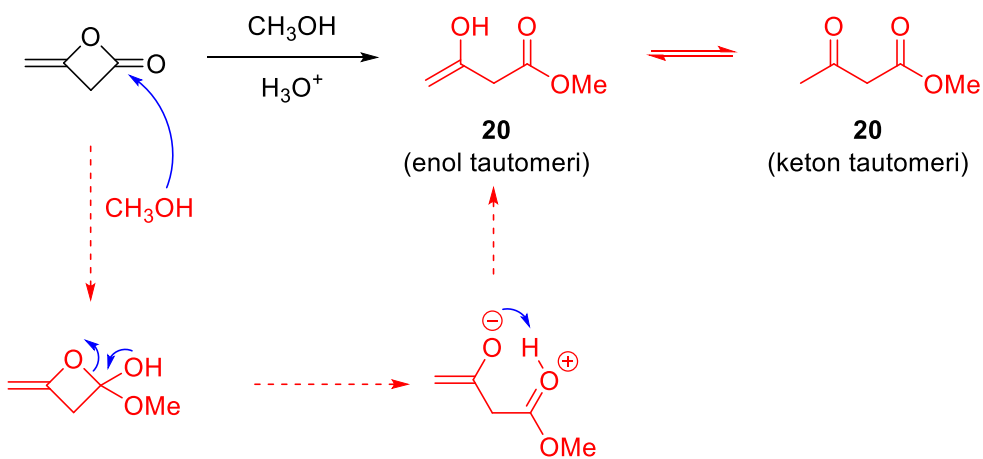




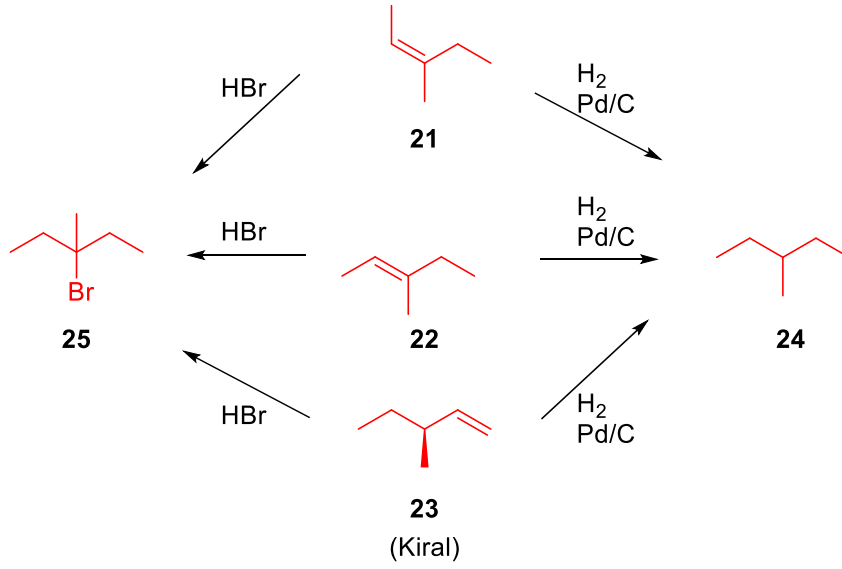
1h)



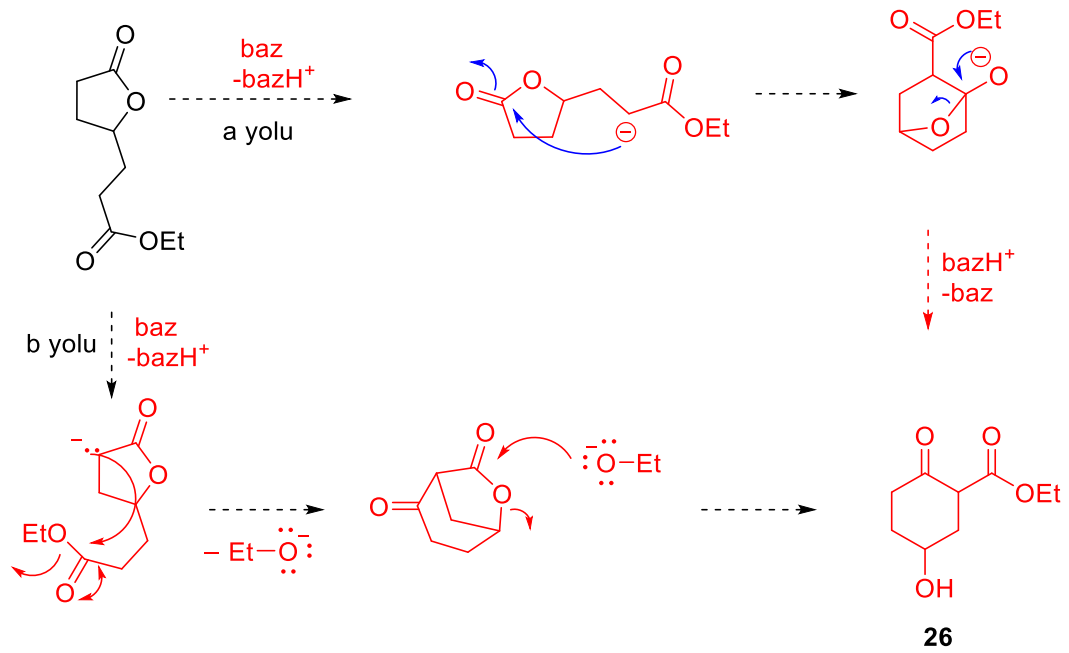
1i)



1j)

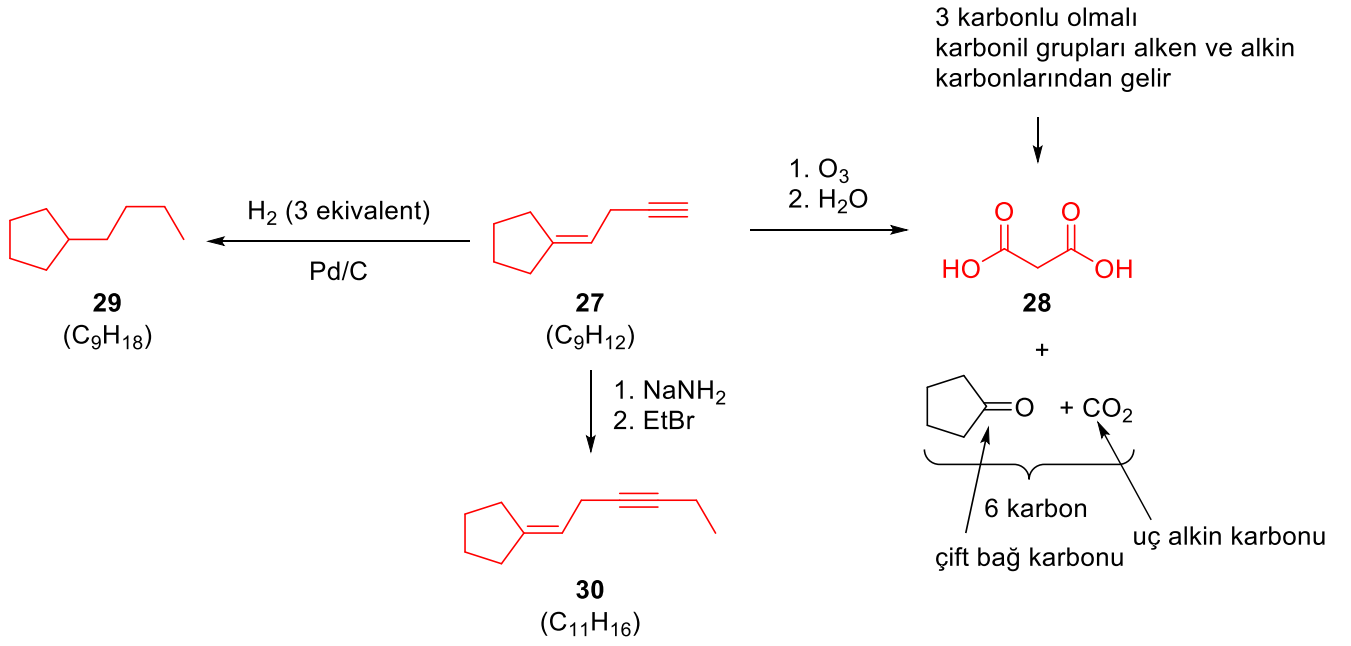


1k)

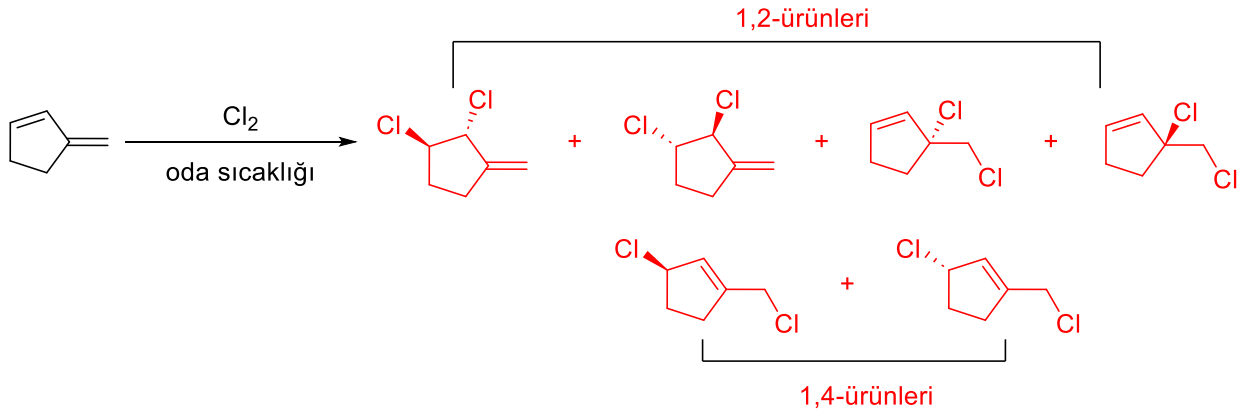


1l)

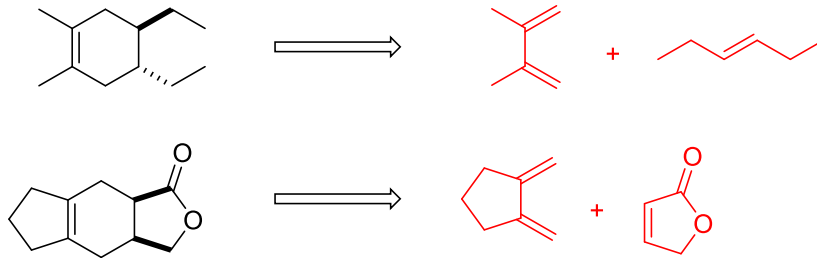




1m)



1n)

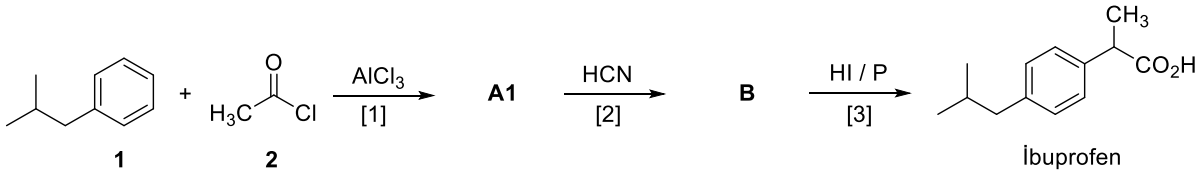


## 7. Organik Kimya 2 (Soru yazarı: Hamdullah Kılıç) (145p)

### A) İlaçların Organik Kimyası

1920'lerde küresel ortalama yaşam süresi yaklaşık 35-40 yıldır. Tüberküloz, çiçek hastalığı ve grip gibi bulaşıcı hastalıklar önde gelen ölüm nedenleriydi. Bugün itibarıyla küresel ortalama yaşam süresi yaklaşık 73 yıldır. Bunu 20 inci yüzyılda ilaç ve sağlık alanında ortaya çıkan gelişmelere borçluyuz. İlaçlar, enzimler, reseptörler veya DNA gibi biyolojik hedeflerle etkileşime giren belirli yapılara sahip organik moleküllerdir. Sanılanın aksine çoğu ilaç, küçük organik moleküllerdir ve bunların sentezinde organik kimyacılar tarafından geliştirilen yöntemler uygulanır. Birçok ilacın asimetrik merkezi vardır ve aktiviteleri genellikle belirli enantiyomerlere bağlıdır. İstenen stereoizomeri üretmek için organik kimyacılar çeşitli yöntemler geliştirdiler. Sonuç olarak organik kimya, ilaç araştırma ve geliştirmesinin omurgasıdır. Moleküler bilim ile tıp arasındaki boşluğu kapatır, hayat kurtaran ve iyileştiren ilaçların keşfini, sentezini ve optimizasyonunu sağlar. Bu sınavda bazı ilaç moleküllerinin sentezinde uygulanan bir kısım yöntemleri öğreneceğiz.

En basit ilaçlardan biri İbuprofen'dir. Şu anda dünya çapında en yaygın kullanılan ağrı kesicilerden biridir. İbuprofen, çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir. İbuprofeni sentezlemenin en basit yollarından biri, **1**'in asetil klorür ile açılmasıyla başlar [basamak 1]. Elde edilen ana ürün **A1**, HCN ile reaksiyona girerek bileşik **B**'yi verir [2]. Bileşik **B**, fosfor varlığında hidroiyodik asitle dehidrasyon, indirgeme ve hidroliz aşamalarından geçerek İbuprofene dönüşür [3].

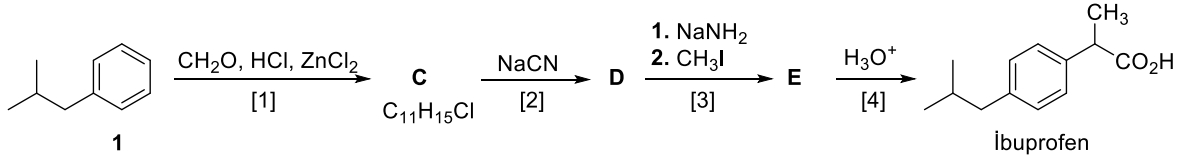


- A1** ve **B** yapılarını çiziniz. ( $2 \times 5 = 10\text{p}$ )
- Basamak [1]'de yan ürün olarak oluşan **A2** ve **A3** yapılarını çiziniz. ( $2 \times 5 = 10\text{p}$ )
- (*R*)-İbuprofen ve (*S*)-İbuprofen yapılarını kama (—) ve çizgili (.....) bağlar kullanarak çiziniz. ( $2 \times 5 = 10\text{p}$ )

#### İpuçları

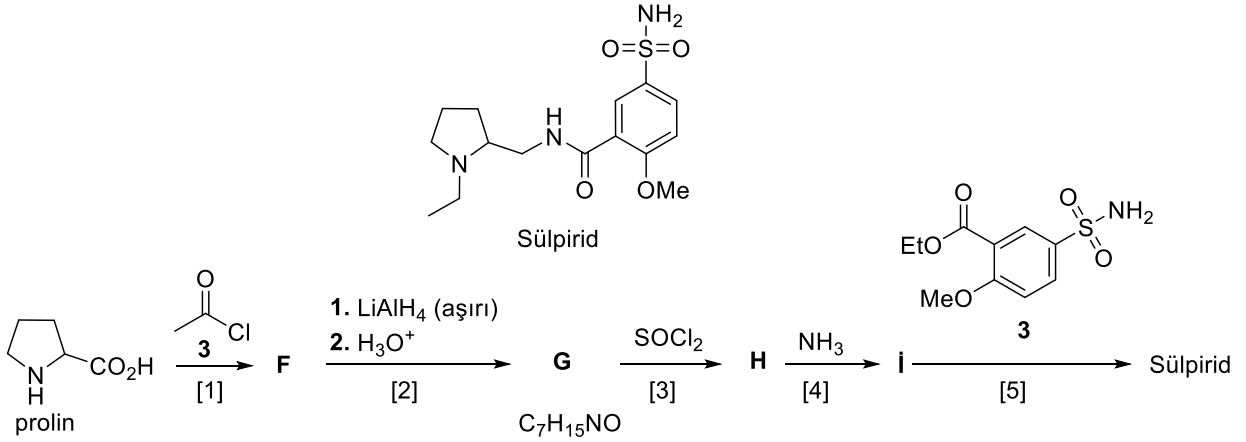
- A1**, **A2** ve **A3** pozitif iyodoform testi verirler.
- A2**, 1,2-disübstitüye benzen türevidir.
- A3**, 1,3-disübstitüye benzen türevidir.

İbuprofen sentezlemenin bir başka yolu **1**'in klorometilasyonu ile başlar [1]. **C**, sodyum siyanür ile reaksiyona girerek bileşik **D**'yi verir [2]. **D**, sodyum amid varlığında metil iyodür ile alkillenerek **E**'yi oluşturur [3]. **E**'nin hidrolizi ibuprofen üretir [4].



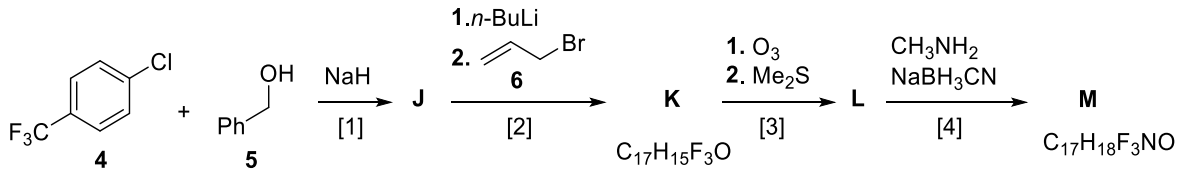
**d) C, D ve E yapılarını çiziniz. (3 × 5 = 15p)**

Sülpirid kiral bir moleküldür ve rasemik karışımı şizofreni tedavisinde kullanılır. Sülpiridin sentezi rasemik prolinen başlanarak gerçekleştirilmektedir. Prolin, *N*-asetilprolin **F**'yi vermek üzere asetil klorür **3** ile asetillenir [1]. **F**'nin aşırı LiAlH<sub>4</sub> ile indirgenmesiyle **G** bileşiği oluşur [2]. Daha sonra **G** bileşiği [3] ve [4] no.lu basamaklar üzerinden **İ**'ye dönüştürülür. Son basamakta **İ**, sülpiridi oluşturmak üzere 5-aminosülfonil-2-metoksibenzoik asit etil esteri **3** ile ısıtılır [5].



**e) F, G, H ve İ yapılarını çiziniz. (4 × 5 = 20p)**

Antidepresan olarak kullanılan **M**'nin sentezi bir eterleşme reaksiyonuyla başlar [1]. Eter **J**, *n*-butyllityum (*n*-BuLi) eşliğinde allil bromür **6** ile reaksiyona girerek **K** bileşiğini verir [2]. **K**'nın redüktif (indirgen) ozonolizi ile bileşik **L** elde edilir [3]. [4] no.lu basamak üzerinden **L** bileşiği **M**'ye dönüştürülür.



**f) J, K, L ve M yapılarını çiziniz. (4 × 10 = 40p)**

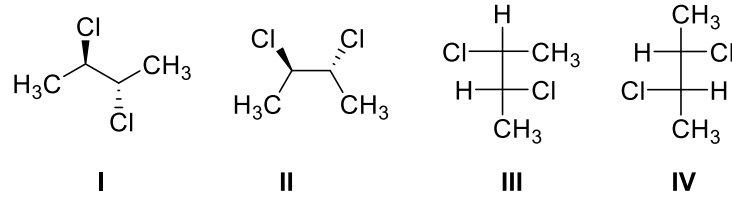
### İpuçları

- Bileşik **L**, Tollens reaktifi ( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ) ile pozitif gümüş ayna testi verir.
- Bileşik **M**, sekonder amin grubu içerir.

## B) Stereokimyasız Yaşam Olmaz

Stereokimya, moleküler 3D (üç boyutlu) yapı etkileşimleri, reaksiyonları ve özellikleri atomik ve moleküler düzeylerde yönettiği için hayati öneme sahiptir. Bu, stereokimyayı organik kimyada, farmasötiklerde, biyokimyada, malzeme biliminde ve çevre biliminde olmazsa olmaz hale getirir.

$C_4H_8Cl_2$  formülüne sahip diklorobütan için aralarında izomerlik ilişkisi olan I-IV yapıları çizilebilir. **(Toplam 40p)**



I, II, III ve IV bileşikleri için aşağıdaki ifadelerden hangisi/hangileri doğrudur? **(Her bir doğru cevap için x puan, her bir yanlış cevap için -x puan.)**

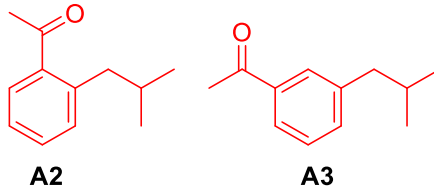
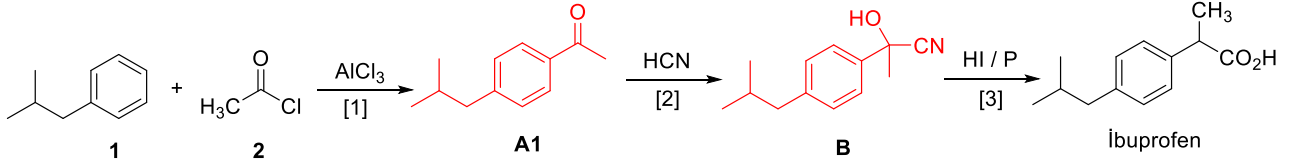
*(Bu soruya ait ceza puanı sadece bu soruya (7. sorunun toplam puanına) yansıtılacaktır. Diğer bir ifadeyle 7. sorunun en düşük puanı sıfır olabilecektir.)*

- I ve II birbirinin diastereomeri, III ve IV birbirinin diastereomeridir.
- I ve III birbirinin enantiyomeridir, II ve IV birbirinin diastereomeridir.
- I ve IV birbirinin diastereomer, II ve III birbirinin diastereomerdir.
- I ve III mezodur, II ve IV ise optikçe aktiftir.
- II ve III birbirinin enantiyomeridir, I ve IV özdeştir.
- I ve II birbirinin enantiyomeridir, III ve IV özdeştir.
- II ve IV akiraldir, I ve III kiraldir.
- I ve III özdeştir, II ve IV birbirinin enantiyomeridir.

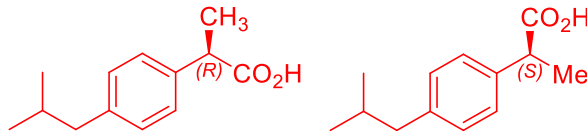
## ÇÖZÜM

## A) İlaçların Organik Kimyası

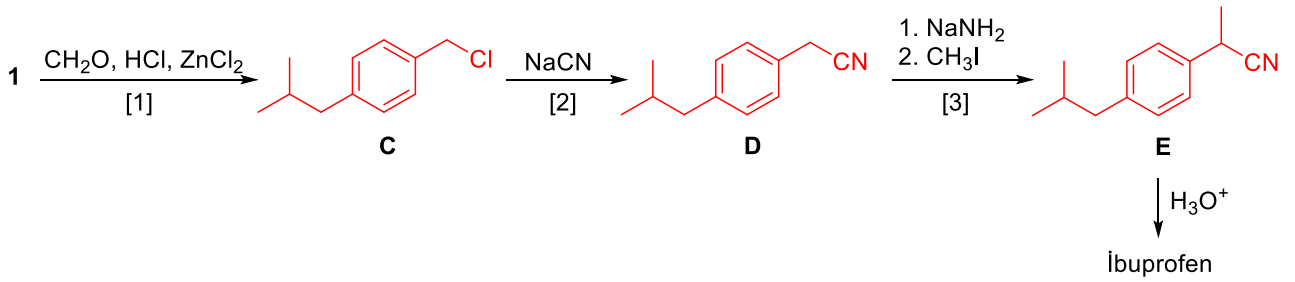
a)



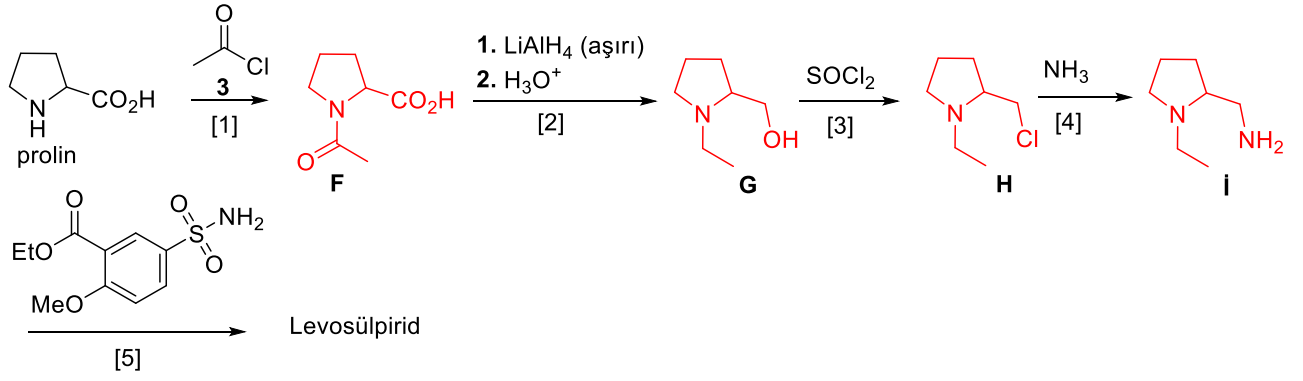
b)



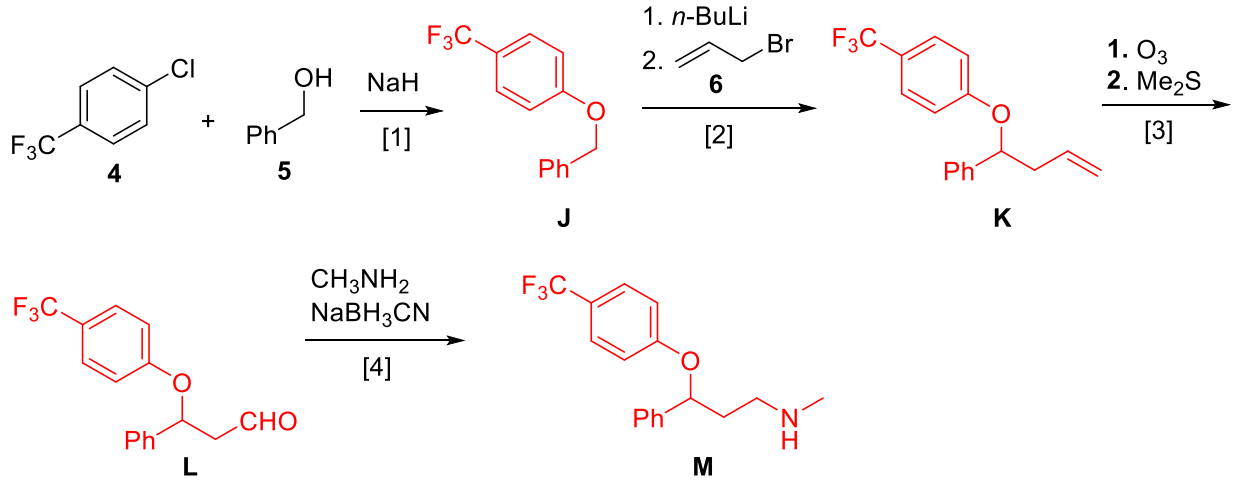
c)



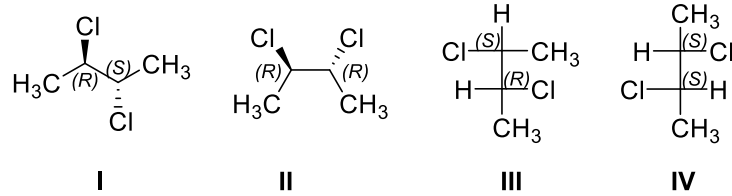
d)



e)



## B) Stereokimyasız Yaşam Olmaz



- I ve II birbirinin diastereomeri, III ve IV birbirinin diastereomeridir.
- I ve III birbirinin enantiyomeridir, II ve IV birbirinin diastereomeridir.
- I ve IV birbirinin diastereomer, II ve III birbirinin diastereomerdir.
- I ve III mezodur, II ve IV ise optikçe aktiftir.
- II ve III birbirinin enantiyomeridir, I ve IV özdeşdir.
- I ve II birbirinin enantiyomeridir, III ve IV özdeşdir.
- II ve IV akıraldır, I ve III kiraldır.
- I ve III özdeşdir, II ve IV birbirinin enantiyomeridir.

**SON**