



TÜBİTAK

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

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

2023

17 Aralık 2023 Pazar, 9.30-13.00

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

SINAVLA İLGİLİ UYARILAR:

- Sınav 7 klasik sorudan oluşmaktadır.
- Sınav süresi toplam 3.5 saat (210 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'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 çözmeyiniz. 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 19 sayfadır.

Periodik Tablo

1																	18
1 H 1.008	2	atom numarası Sembol 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. Analitik Kimya (YD) (240p)

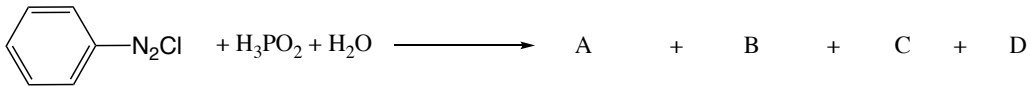
Fosfor Oksoasitler

A) Fosforik asit (H_3PO_4), fosforöz asit (H_3PO_3) ve hipofosforöz asit (H_3PO_2) fosfor oksoasitlerden bazıları olup, fosfor atomuna direk bağlı H içeren gruplar asidik özellikte değildir. Bununla birlikte P-H bağlarına sahip oksoasitlerin önemli indirgeme güçleri vardır. H_3PO_2 , H_3PO_3 ve H_3PO_4 birkaç farklı basamakta ayrı ayrı elde edilebilmektedir. İlkinde elementel beyaz fosfor (P_4) alkali ya da alkali hidroksitleri ile hipofosfit çözeltisine dönüşür ve aynı zamanda yanıcı bir gaz açığa çıkar (**I. Redoks tepkime**). İkinci adımda kuvvetli ve yükseltgen olmayan bir asit ortamında H_3PO_2 oluşur (**Asit-Baz Tepkimesi**). Oluşan H_3PO_2 'nin sulu çözeltisi $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldığında H_3PO_3 ile birlikte yanıcı gaz (**II. Redoks tepkime**) oluşurken, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıktığında H_3PO_2 tepkimesi disproporsiyonlama (yarılma) tepkimesi vererek PH_3 ve H_3PO_3 'e (**III. Redoks tepkime**) dönüşür. H_3PO_3 çözeltisi ise $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldığında ise bu defa H_3PO_3 disproporsiyonlama tepkimesi ile H_3PO_4 ve PH_3 'e dönüşür (**IV. Redoks tepkime**).

- 1- Tüm okso asitlerin Lewis yapısını ve birini seçerek molekül geometrisini çiziniz. (6p)
- 2- H_3PO_3 ve H_3PO_2 'nin asitlik ayrışma tepkimeleri ve ayrışma denge sabitlerini yazınız. (10p)
- 3- Gerçekleşen tüm tepkimeleri, yarı tepkimeler ile birlikte yazınız. (22p)
- 4- Oksoasitleri indirgenme gücüne göre sıralayınız. (8p)

B) H_3PO_2 arildiazonyum iyonlarını kuvvetli bir şekilde indirgeyerek bu bileşiklerin deazantasyonu için sıklıkla kullanılmaktadır (5. ve 6. soru bu kısımınla alakalıdır). Bunun dışında, yapılan bir çalışmada H_3PO_2 ve I_2 karışımının sıcak asetik asit (AcOH) ortamında diaril ketonları hızlıca metilen türevlerine indirgendiği rapor edilmiştir (*Tetrahedron Letters* 41 (2000) 7817–7820). Mekanizma, bir katalitik döngü ile yürümektedir. **Birinci adımda**, I_2 ve AcOH ortamında H_3PO_2 , P-H bağındaki H yerine asetatları bağlayarak yükseltgenirken, iyot HI 'a indirgenir. **İkinci adımda** HI 'den diaril ketonun $C=O$ grubuna hidrür transfer edilerek metilen grubuna indirgenir, 1 mol su açığa çıkar ve aynı zamanda eşdeğer miktarda I^+ ve I^- oluşur. **Üçüncü adımda** bu iki iyon birleşerek tekrar I_2 oluşur. H_3PO_2 oluşan iyodu birinci adımdaki gibi tekrar indirgeyerek katalitik döngüyü devam ettirir. Bu bilgilere göre aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

- 5- Tepkimeyi tamamlayınız. (Ürünlerden sadece bir tanesi hidrokarbondur). (15p)



- 6- ArN_2Cl diazonyum tuzunda azot atomlarının Lewis yapısı (iki rezonans halini de yazarak) gösteriniz. (6p)
- 7- $H_3PO_2 + I_2 + CH_3COOH$ (AcOH) reaktifine dayalı difenilketonun (benzofenon, kısaca $Ar(C=O)Ar$ olarak gösterebilirsiniz) indirgenmesini, tüm adımlarda gerçekleşen tepkimelerle birlikte net tepkimeyi ve son organik ürünü belirterek yazınız. I. ve II. adımdaki redoks tepkimeleri yarı tepkimelerle birlikte yazılmalıdır. (22p)

C) 50.0 mL'lik NaH_2PO_3 (X M) ve Na_2HPO_3 (Y M) içeren bir çözelti asitlendirildikten sonra daha önce A kısmında bahsedilen IV. Redoks tepkimesinin (H_3PO_3 'ün disproporsiyonlanması) gerçekleştirilmesi için 200°C 'ye çıkarılıyor. Oluşan PH_3 gazı oldukça zehirli olup kapalı bir sitemle 0.325 M 50.0 mL AgNO_3 çözeltisinden geçiriliyor. Bu esnada metalik Ag oluşurken, PH_3 AgNO_3 'ün mol sayısına bağlı olarak H_3PO_3 veya H_3PO_4 'e de yükseltgenebilmektedir. Ortamda kalan fazla AgNO_3 ise 0.130 M KSCN ile Fe(III) varlığında geri titre ediliyor ve 25.0 mL titrant harcıyor. Ortam asidik olduğundan Ag_3PO_4 'in çökmediğini kabul ediniz.

8- PH_3 gazının AgNO_3 ile gerçekleşen tepkimesini yazınız. (**İpucu:** AgNO_3 'ün ortamda fazla kaldığına dikkat ediniz). Geri titrasyon ve İndikatör tepkimesini yazarak titrasyon sonundaki renk değişimini belirtiniz. (12p)

9- Toplam H_3PO_3 derişimini (Toplam derişim = X+Y olarak) bulunuz. (25p)

C kısmındaki H_3PO_3 'ün disproporsiyonlanması sonucu oluşan H_3PO_4 çözeltisine ise hafif bazikleştirilip Mg^{2+} ile NH_4^+ ilave ediliyor ve hidrat içeren sarı renkli bir çökelek oluşuyor. Bu çökelek bir krozeyle alınarak 900°C 'de fırında sabit tartıma getiriliyor. Bu esnada kokusu keskin bir gaz açığa çıkıyor ve son ürün $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 'ye dönüştürülüyor.

10- Gravimetrik tepkimeleri yazınız. (10p)

11- Son üründen kaç g elde edileceğini bulunuz. (25p)

D) C kısmındaki 50.0 mL'lik çözeltideki iki türün tam olarak derişimini bulmak için aşağıdaki elektrokimyasal hücre oluşturuluyor. Pil potansiyeli 0.351 V olarak ölçülüyor.

Pt, H_2 (1 atm), NaH_2PO_3 (X M), Na_2HPO_3 (Y M) // AgI (k), KI (0.01 M)/ Ag (k)

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ (k) $E^0=0.800$ V ve H_3PO_3 için $\text{pK}_{a2}:6.70$

12- AgI için $K_{\text{çç}}:8.5 \times 10^{-17}$ ise AgI (k)/ Ag için E^0 değerini hesaplayınız. (18p)

13- X ve Y derişimlerini bulunuz. (**İpucu:** 9. soruda bulduğunuz toplam derişimi kullanınız bulamadıysanız toplam derişimi 0.14 M olarak alınız.)

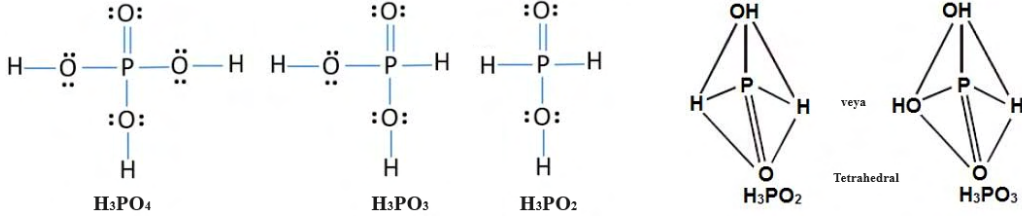
X ve Y yi bulamadıysanız son iki soru için sırasıyla 0.085 ve 0.055 M olarak kullanınız.

14- D kısmında verilen hücrenin katot kısmı sabit kalmak koşuluyla anot kısmına 10.0 mL 0.30 M HCl ilave edildiğinde E hücre değeri 0.119 V olarak ölçülüyor. Buna göre H_3PO_3 için pK_{a1} değerini hesaplayınız. (36p)

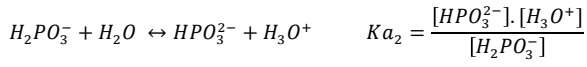
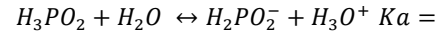
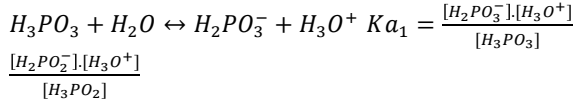
15- Başlangıçta C kısmında verilen 50.0 mL'lik çözelti 0.20 M HCl ile titre edilseydi nasıl bir eğri elde ederdingiz. **Not:** Eşdeğerlik noktası pH değerlerini hesaplayınız ve eşdeğerlik noktası hacimleri ile birlikte titrasyon eğrisinde göstererek çiziniz. pK_{a1} 'i bulamadıysanız 1.10 olarak kullanınız. (25p)

ÇÖZÜM

1.

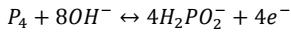


2.

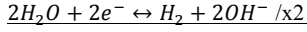


3.

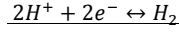
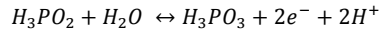
I. Redoks Tepkimesi



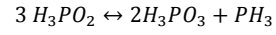
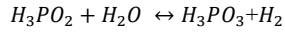
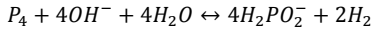
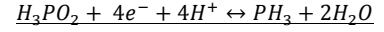
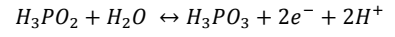
/x2



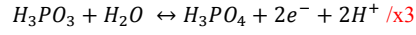
II. Redoks Tepkimesi



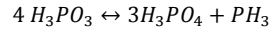
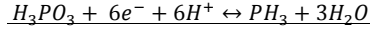
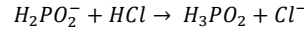
III. Redoks Tepkimesi



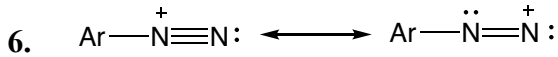
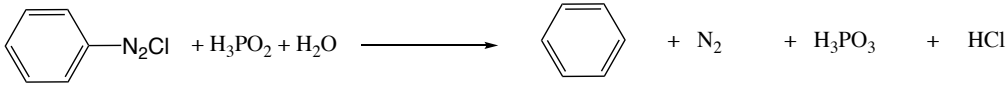
IV. Redoks Tepkimesi



Asit Baz Tepkimesi

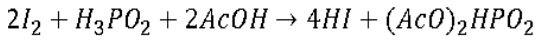
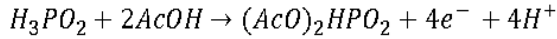
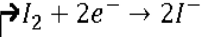
4. $H_3PO_2 > H_3PO_3 > H_3PO_4$

5.

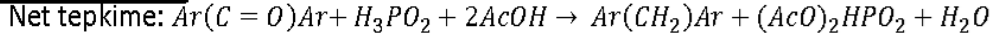
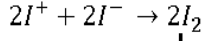


7.

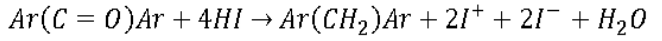
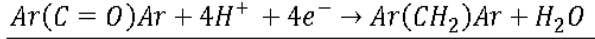
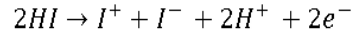
I. adım



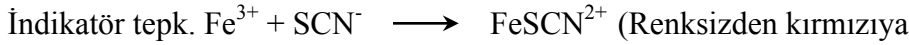
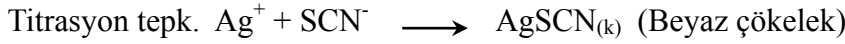
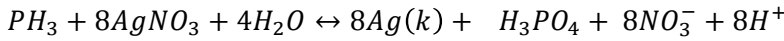
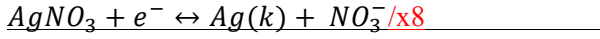
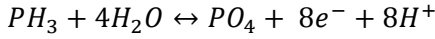
III. adım



II. adım



8.

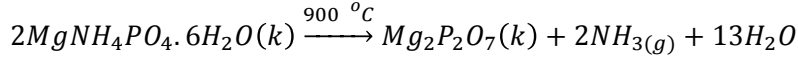
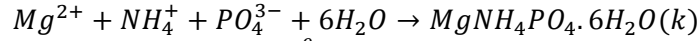


9.

$$n_{\text{tepk. giren } AgNO_3} = n_{\text{toplam } AgNO_3} - n_{\text{kalan } AgNO_3} \text{ ise } n_{AgNO_3} = (0.325 \times 50 - 0.13 \times 50) = 13 \text{ mmol}$$

$$13 \text{ mmol } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ mmol } PH_3}{8 \text{ mmol } AgNO_3} \times \frac{4 \text{ mmol } H_3PO_3}{1 \text{ mmol } PH_3} \times \frac{1}{50 \text{ mL}} = 0.13 \text{ M } H_3PO_3$$

10.



11.

$$\frac{13 \text{ mmol } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ mmol } PH_3}{8 \text{ mmol } AgNO_3} \times \frac{3 \text{ mmol } PO_4^{3-}}{1 \text{ mmol } PH_3} \times \frac{1 \text{ mmol } MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O(k)}{1 \text{ mmol } PO_4^{3-}} \times \frac{1 \text{ mmol } Mg_2P_2O_7(k)}{2 \text{ mmol } MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O(k)} \times \frac{222.55 \text{ mg } 1 \text{ mmol } Mg_2P_2O_7(k)}{1 \text{ mmol } Mg_2P_2O_7(k)} = 542.5 \text{ mg} = 0.5425 \text{ g } Mg_2P_2O_7(k)$$

12.

$$E = E_{Ag^+/Ag(k)}^0 - 0.0592 \log \frac{1}{[Ag^+]} \quad AgI_{(k)} \rightleftharpoons Ag^+ + I^-, K_{çç} = [Ag^+][I^-],$$

$$[Ag^+] = K_{çç}/[I^-] \text{ ise } E = E^0 - 0.0592 \log \frac{[I^-]}{K_{çç}} \text{ olur.}$$

$$\text{Buradan } E_{AgI/Ag(k)}^0 = 0.800 - 0.0592 \log \frac{1 \text{ M}}{8.5 \times 10^{-17}} = -0.151 \text{ V}$$

13.

$$E_{\text{hücre}} = E_k - E_a \text{ ise } 0.351 = -0.151 - 0.0592 \log [I^-] - (E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{PH_2(atm)}{[H^+]^2})$$

$$0.351 = -0.151 - 0.0592 \log (0.01 \text{ M}) - (0 - 0.0592 \log \frac{1}{[H^+]}) \text{ buradan } -\log [H^+] = \text{pH} = 6.48$$

50.0 mL'lik çözeltide NaH_2PO_3 (asit) ve Na_2HPO_3 (konj. Baz) içerdiğinden tampon çözeltidir. ve Handerson Hasselbach eşitliğine $C_{\text{konj. baz}} = 0.13 - x$ ve $C_{\text{asit}} = x$ yazılırsa (Çünkü toplam derişim 9. sorudan 0.13 bulunmuştu)

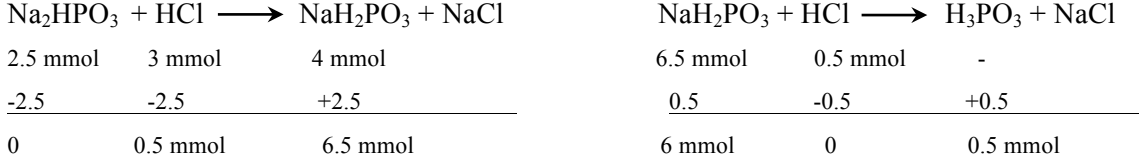
$$pH = pK_{a2} + \log \frac{C_{\text{konj baz}}}{C_{\text{asit}}}$$

6.48 = 6.70 + log(0.13-x)/x, eşitliğinden yani $[NaH_2PO_3] = 0.08 \text{ M (X)}$ ve $[Na_2HPO_3] = 0.05 \text{ M (Y)}$ bulunur.

14.

$0.119 = -0.151 - 0.0592 \log(0.01 M) - (0 - 0.0592 \log \frac{1}{[H^+]})$ buradan $-\log[H^+] = \text{pH} = 2.56$ ve $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}}$ yani $10^{-2.56}$, dan $2.75 \times 10^{-3} M$ bulunur.

Tampona kuvvetli asit ilave edilirse önce Na_2HPO_3 eğer asit miktarı yerli ise bu defa NaH_2PO_3 tepkimeye girer.



Ortamda hem $[\text{H}_3\text{PO}_3] = 0.5/60 = 8.33 \times 10^{-3} M$ hem de $[\text{NaH}_2\text{PO}_3] = 6.0/60 = 0.1 M$ olduğundan tampon çözüldür. Ama 1. Tampon bölgesi olduğundan 1. Tampon için Handerson Hasselbach eşitliği yazılırsa

$$\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log \frac{C_{\text{konj baz}} + 10^{-\text{pH}}}{C_{\text{asit}} - 10^{-\text{pH}}} \quad 2.57 = \text{pKa}_1 + \log \frac{0.1 + 2.75 \times 10^{-3}}{8.33 \times 10^{-3} - 2.75 \times 10^{-3}} \text{ den } \text{pKa}_1 = 1.30$$

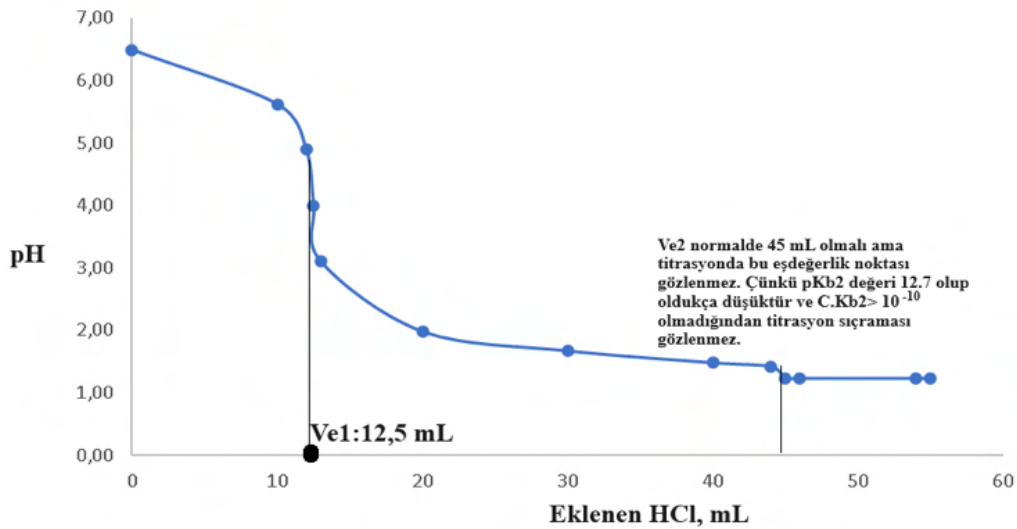
Eşitlikte ihmallerin olmayacağına dikkat ediniz.

15.

50 mL'lik çözeltide 0.05 M Na_2HPO_3 ve 0.08 M NaH_2PO_3 var. HCl ilavesiyle önce Na_2HPO_3 harcanır sonra NaH_2PO_3 HCl ile tepkimeye girer. O halde birinci eşdeğerlik $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ den $0.05 \times 50 = 0.2 \times V_{e1}$ $V_{e1} = 12.5 \text{ mL}$ elde edilir. Bu arada 4 mmol NaH_2PO_3 'e 2.5 mmol de Na_2HPO_3 ile HCl nin 1. Eşdeğerlik sonrası gelen eklenince toplam 6.5 mmol olur. O halde ikinci eşdeğerlik $6.5/0.2 = 32.5 + 12.5 = 45 \text{ mL}$ olur. 1. eşdeğerlik noktası $\text{pH}'1$, ortamda toplam 6.5 mmol/62.5 = 0.104 M aratur yani NaH_2PO_3 vardır. Aratur amfolit olduğuna göre;

$$\text{H}_3\text{O}^+ = \sqrt{\frac{K_{a1} \times K_{a2} \times C + K_{a1} \times K_{su}}{C + K_{a1}}} \text{ den } \text{H}_3\text{O}^+ = \sqrt{\frac{10^{-1.3} \times 10^{-6.7} \times 0.104 + 10^{-1.3} \times 10^{-14}}{0.104 + 10^{-1.3}}} = 8.22 \times 10^{-5} \text{ pH} = 4.09$$

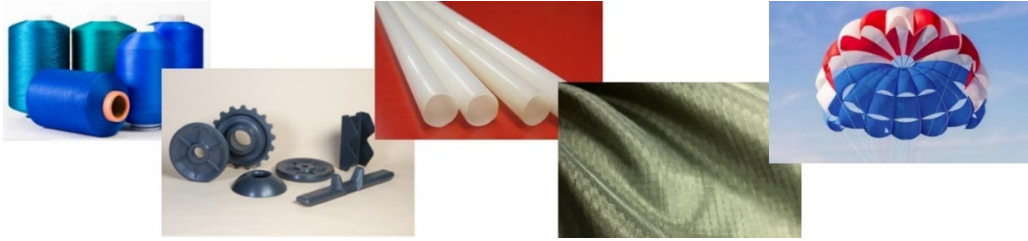
Ya da basit yoldan $\text{pH} = (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)/2$ den $\text{pH} = (1.3 + 6.7)/2 = 4.0$ olur.



2. Fizikokimya-1 (Erol Akpınar) (70p)

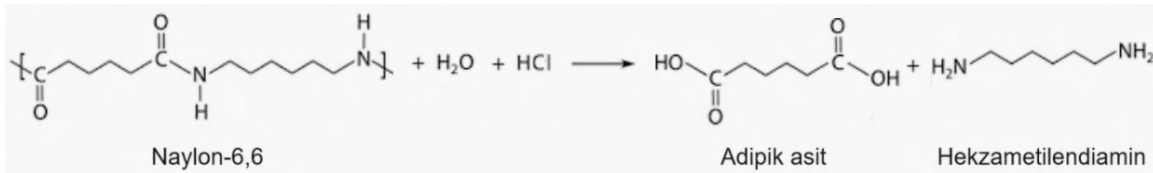
Naylon-6,6 Atıklarının Geri Kazanılması

Kimya bilimiyle uğraşan bilim insanları ileri malzeme üretiminin yanında günlük hayatımızda kullandığımız malzemelerin üretimi üzerine de çalışmalar yürütmektedir. Bunun yanı sıra, bu malzemelerin kullanımlarından sonra geri kazanılmaları ya da çevreye zararsız hale getirilmeleri de yine bilim insanlarının üzerine yoğunlaştıkları bir konudur. Bunların en önemlilerinden birisi günlük hayatımızda kullanılan polimer endüstrisinin ürettiği plastik sınıftan naylon-6,6'dır. Bazı önemli kullanım alanları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 1. Naylon-6,6'nın mekanik dayanıklılığı nedeniyle en yaygın kullanım alanları arasında makinaların plastik parçaları, boru, iplik, kumaş ve buna bağlı olarak da giysiler ve paraşüt üretimi sayılabilir.

Naylon-6,6 atıklarının geri kazanım yollarından birisi bu atıkların hidrotermal hidroliz yoluyla depolimerizasyona uğratarak bileşenlerine ayrıştırılmasıdır. Naylon-6,6 atıklarının (*N*) geri kazanımı için depolimerizasyon kinetiği üzerine fazla miktarda su ve hidroklorik asit (asidik hidroliz) ortamında bir seri deney yapılmıştır. Depolimerizasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Yukarıdaki reaksiyonda su ve HCl fazla miktarda kullanıldığı için hız denkleminin yalnız birinci dereceden (pseudo-first order) hız denklemine (izolasyon yöntemi) uyduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla reaksiyonun integre hız denklemi

$$\ln \left(\frac{[N]_0}{[N]} \right) = kt$$

şeklinde yazılabilir. Burada, $[N]$ t zamanında ortamda bulunan Naylon-6,6 atık miktarı ve $[N]_0$ da başlangıçtaki Naylon-6,6 atık miktarıdır. Naylon-6,6 katı bir madde olduğundan $[N]$ ve $[N]_0$ konsantrasyon değerleri gram (g) cinsinden alınabilir. Tablo 1'de 80°C 'de depolimerize olan Naylon-6,6 atık için farklı zamanlarda gram cinsinden konsantrasyon değerleri verilmiştir.

Tablo 1. Zamana bağlı olarak belirlenen Naylon-6,6 atık miktarları

t/dakika	[N]/g
0	3.000
30	2.562
60	2.155
90	1.823
120	1.574

Naylon-6,6 atığının geri kazanımında sıcaklığın da etkisi göz ardı edilmemelidir. Bu amaçla yapılan deneysel ölçümler sonucunda 40-80°C arasında farklı sıcaklıklarda elde edilen depolimerizasyon hız reaksiyonunun hız sabitleri (k) aşağıda Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Sıcaklığa bağlı olarak Naylon-6,6 atığı için belirlenen k sabitleri.

T/K	k/dakika ⁻¹
313	3.190x10 ⁻³
323	3.805x10 ⁻³
333	4.389x10 ⁻³
343	4.910x10 ⁻³
353	

Arrhenius eşitliğini de, $k = Ae^{-E_a/RT}$, göz önünde bulundurarak

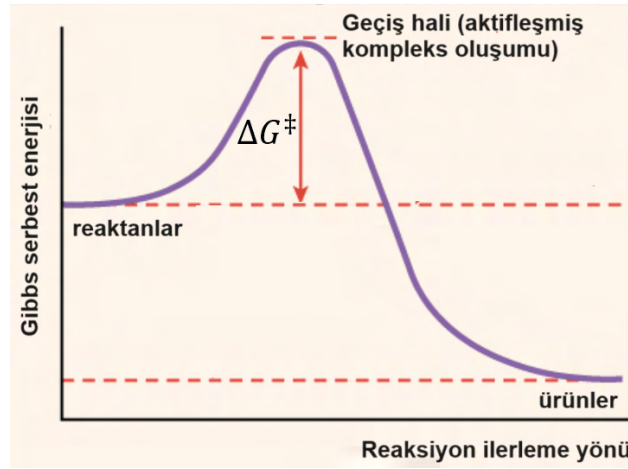
a) (30p) 80°C’deki k değerini tablo 1’i kullanıp gerekli grafiği çizerek bulun (Not: Grafik yerine hesap makinesi ile de k değerini bulabilirsiniz. Ancak bu durumda 2 puan toplam puandan düşülecektir) ve tablo 2’yi tamamlayın. Tablo 2’deki geri kalan 4 farklı sıcaklıktaki değerleri kullanarak depolimerizasyon için aktivasyon enerjisi (E_a) ile Arrhenius sabitinin (A) değerlerini sırasıyla kJ/mol ve dakika⁻¹ birimleri cinsinden **grafik kullanarak** hesaplayın. Tüm hesaplamalarınızı gösterin. (Grafik yerine hesap makinesi ile de ilgili değerleri bulabilirsiniz. Bu durumda grafikte bulunmayan her bir değer için 2 puan toplam puandan düşülecektir). Ayrıca, eğer 80°C’deki k değerini hesaplayamazsanız geri kalan 4 farklı sıcaklıktaki değerleri kullanabilirsiniz; ancak bu durumda 2 puan toplam puandan düşülecektir).

Yunan mitolojisinde Sisifus, devasa bir kayayı tepeye yuvarlamak zorunda bırakılarak cezalandırılır, ancak kayanın aşağıya yuvarlanmasını izler ve bu hareketi sonsuza kadar tekrarlar (Şekil 2). Eğer bu bir kimyasal reaksiyon olsaydı, reaksiyona girenlerin diğer tarafa geçebilmeleri için enerji bariyerini aşmaları gerektiğinden bahsi geçen sonsuz hareket asla gözlemlenemezdi.



Şekil 2. Sisifus'un bir kayayı tepenin en yüksek noktasına yuvarlamasını simgeleyen gösterim.

Herhangi bir kimyasal reaksiyonda ise reaktanların (reaksiyona girenlerin) ürün(ler)e dönüşmesi için aşması gereken Şekil 2'dekine benzer bir enerji bariyeri bulunmaktadır. Reaksiyona giren moleküller bariyerin tepe noktasına karşılık geldiği noktada denge halinde bir aktifleşmiş kompleks oluştururlar. Eğer bu aktifleşmiş kompleksin enerjisi yeterli olursa bariyeri geçerek ürüne, yeterli değilse reaktanlara geri döner. Bu aşılması gereken enerji (a) şıkında hesaplanan E_a değerine karşılık gelir. E_a reaksiyon kinetiği ile ilgili bir parametredir. Termodinamik açıdan da aktifleşmiş kompleks ile ilgili termodinamik fonksiyonlar hesaplanarak yorum yapılabilir (Şekil 3). Bunlar; aktivasyon Gibbs serbest enerjisi (ΔG^\ddagger), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger) ve aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger) dir. Ancak, buradaki önemli nokta; yukarıdaki bahsedilenlere göre $E_a \neq \Delta G^\ddagger$ 'dir.



Şekil 3. Kinetik açıdan Arrhenius parametreleri hesaplanabilirken (E_a gibi), termodinamik açıdan termodinamik fonksiyonlar da hesaplanabilir. Örneğin burada reaktanların Gibbs serbest enerjisi ile geçiş haline karşılık gelen Gibbs serbest enerjisi arasındaki fark aktivasyon Gibbs serbest enerjisine karşılık gelir

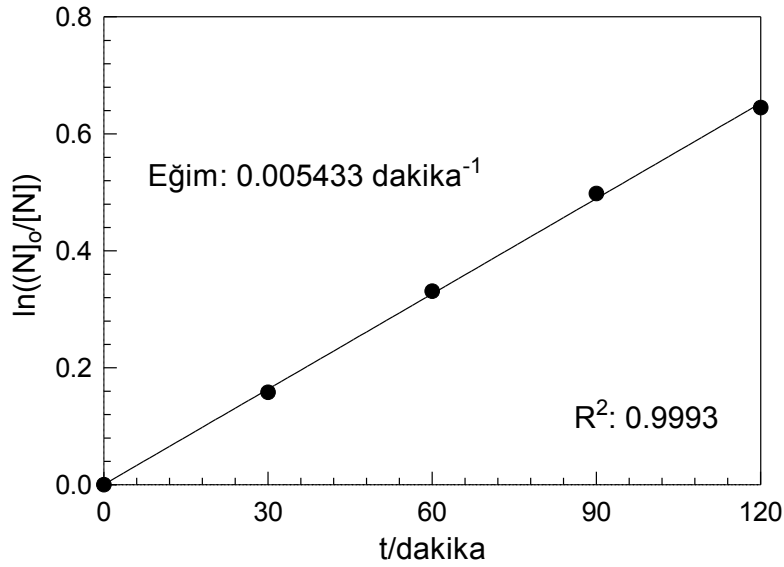
Naylon-6,6 atığının depolimerizasyon reaksiyonunun aktivasyon termodinamik parametreleri Eyring-Polanyi eşitliği kullanılarak hesaplanabilir:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

b) (40p) Bu denklemi kullanıp gerekli grafiği çizerek aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisinin çalışılan sıcaklık aralığında sabit olduğunu kabul ederek değerlerini hesaplayın. Denklemdeki k_b Boltzmann sabiti ($k_b: 1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), h Planck sabiti ve R ideal gaz sabitidir). (Grafik çizmek yerine hesap makinesi ile de ilgili değerleri bulabilirsiniz. Bu durumda 4 puan toplam puandan düşülecektir). Aktivasyon Gibbs serbest enerjisini (ΔG^\ddagger) Tablo 2’de çalışılan 5 farklı sıcaklık için hesaplayın.

ÇÖZÜM

a) Aşağıdaki tablo hazırlanarak $\ln([N]_0/[N]) - t$ grafiği çizilir. Grafiğin eğimi k hız sabitine karşılık gelir.



Hız sabiti, $k = \text{Eğim} = 0.005433 \text{ dakika}^{-1}$ (80°C 'de)

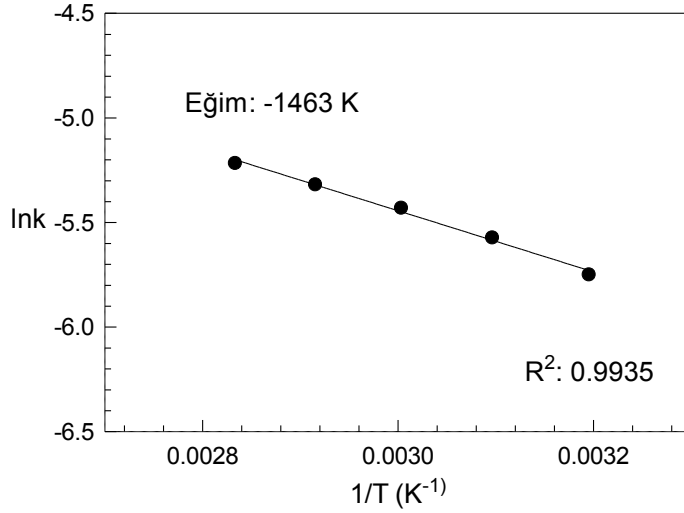
Arrhenius eşitliği: $k = Ae^{-E_a/RT}$

Her iki tarafın logaritması alınırsa (\ln) doğrusal eğri denklemi elde edilir;

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Sonrasında ise aşağıdaki tablodaki veriler hesaplanarak $\ln k - 1/T$ grafiği çizilir. Grafiğin eğimi $-E_a/R$ ve y-kayım değeri de $\ln A$ değerine karşılık gelir.

T/K	k/dakika^{-1}	$1/T$	$\ln k$
313	3.190×10^{-3}	3.195×10^{-3}	-5.748
323	3.805×10^{-3}	3.096×10^{-3}	-5.571
333	4.389×10^{-3}	3.003×10^{-3}	-5.429
343	4.910×10^{-3}	2.915×10^{-3}	-5.317
353	5.433×10^{-3}	2.833×10^{-3}	-5.215



$$E_a = -(Eğim)xR = -(-1463 K)x(8.314 JK^{-1}mol^{-1}) \rightarrow E_a = 12163 \frac{J}{mol}$$

veya

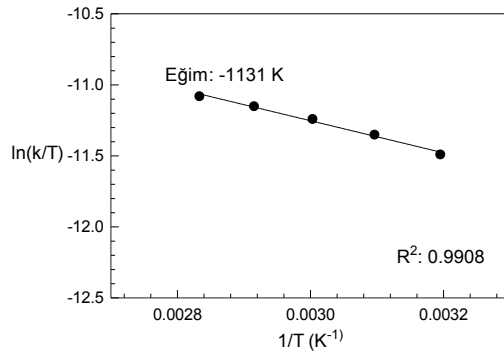
$$E_a = 12.2 \text{ kJ/mol}$$

$$y\text{-kayım değeri: } \ln A = -1.055 \rightarrow A = 0.348 \text{ dakika}^{-1}$$

b)

Soruda verilen Eyring-Polanyi denkleminde göre aşağıdaki veriler hesaplanır. Sonrasında $\ln(k/T) - 1/T$ grafiğinin eğiminden aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger) hesaplanır: Eğim: $-\Delta H^\ddagger/R$. y-kayım değeri ise doğrusal eğri eşitliğine göre $\ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$ 'dir ve buradan aktivasyon entropisi hesaplanır.

T/K	k (dakika ⁻¹)	1/T (K ⁻¹)	k/T (K ⁻¹ .dakika ⁻¹)	ln(k/T)
313	3.190x10 ⁻³	3.195x10 ⁻³	1.019x10 ⁻⁵	-11.49
323	3.805x10 ⁻³	3.096x10 ⁻³	1.178x10 ⁻⁵	-11.35
333	4.389x10 ⁻³	3.003x10 ⁻³	1.318x10 ⁻⁵	-11.24
343	4.910x10 ⁻³	2.915x10 ⁻³	1.431x10 ⁻⁵	-11.15
353	5.433x10 ⁻³	2.833x10 ⁻³	1.539x10 ⁻⁵	-11.08



$$\Delta H^\ddagger = -(Eğim)xR = -(-1131 K)x(8.314 JK^{-1}mol^{-1}) \rightarrow \Delta H^\ddagger = 9403 \frac{J}{mol}$$

veya

$$\Delta H^\ddagger = 9.4 \text{ kJ/mol}$$

y-kayım değeri; $\ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) = -7.859$

$$\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) = -\ln\left(\frac{k_b}{h}\right) - 7.859 = -\ln\left(\frac{1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}}\right) - 7.859$$

$$\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) = -23.760 - 7.859 = -31.619$$

$$\Delta S^\ddagger = -31.619 \times (8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S^\ddagger = -262.88 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

(a) $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$

313 K için:

$$\Delta G^\ddagger = 9403 \text{ J.mol}^{-1} - [(313 \text{ K})(-262.88 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})] \rightarrow \Delta G^\ddagger = 91.68 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

323 K için:

$$\Delta G^\ddagger = 9403 \text{ J.mol}^{-1} - [(323 \text{ K})(-262.88 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})] \rightarrow \Delta G^\ddagger = 94.31 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

333 K için:

$$\Delta G^\ddagger = 9403 \text{ J.mol}^{-1} - [(333 \text{ K})(-262.88 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})] \rightarrow \Delta G^\ddagger = 96.94 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

343 K için:

$$\Delta G^\ddagger = 9403 \text{ J.mol}^{-1} - [(343 \text{ K})(-262.88 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})] \rightarrow \Delta G^\ddagger = 99.57 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

353 K için:

$$\Delta G^\ddagger = 9403 \text{ J.mol}^{-1} - [(353 \text{ K})(-262.88 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})] \rightarrow \Delta G^\ddagger = 102.20 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3. Fizikokimya-2 (Caner Ünlü) (130p)

İdeallikten Gerçekliğe...

İdeal gazlar, maddenin gaz halinin anlaşılması için üretilmiş ve gaz moleküllerinin birbiri ile etkileşiminin yok sayıldığı teorik maddelerdir. Ancak, gerçek dünyada “ideal gaz” diye bir şey yoktur ve “gerçek gaz” molekülleri birbiri ile etkileşebilmektedir.

Bu etkileşimlerin sonucunda ideal gaz denklemi;

$$PV = nRT$$

Tekrar düzenlenerek,

$$PV = ZnRT$$

Olarak ifade edilmiş ve bu ifadede belirtilen Z , “sıkıştırılabilirlik faktörü” olarak adlandırılmıştır. Z , ideal bir gaz için “1” değerini almaktadır. Z değeri 1’den uzaklaştıkça gaz, ideal davranış göstermekten uzaklaşmaktadır. Z ’nin “1” değerine yakınlığını ifade edebilmek için Z farklı bir denklem kullanılarak da gösterilebilmektedir;

$$Z = 1 + B \frac{1}{V_m} + C \frac{1}{V_m^2}$$

Bu denklemde B ve C , “virial katsayılar”, V_m ise molar hacim olarak olarak tanımlanmaktadır.

Bir öğrenci yaptığı deneyler sonucunda “gerçek gaz” özelliği gösteren bir gazın 270 K’de farklı basınç değerlerinde molar hacimlerini kaydetmiştir.

P (atm)	V_m (L/mol)
50	0.46
100	0.24
200	0.13

Bu verileri göz önüne alarak;

a) (22p) Bu gaz için 270 K’de **B** ve **C virial katsayıları** tablodaki verileri kullanarak **doğru birimler** ile hesaplayınız. Verileri **grafik** çizerek bulmanız durumunda tam puan alacaksınız. Grafik çizmeden ulaşılabilecek sonuçlarda **soru 8 puan üzerinden** değerlendirilecektir.

b) (20p) yukarıda verilen tablodaki veriler, gerçek gazın izotermal-tersinir bir şekilde genişlemesinin takibi sonucunda elde edilmiştir. 2 basamakta gerçekleşen (1. basamak 200 atm → 100 atm, 2. basamak 100 atm → 50 atm) bu genişleme sırasında, **basıncın hacim artışına bağlı olarak doğrusal bir şekilde azaldığını farz ederek (gerçekte doğrusal bir şekilde azalmaz, bu sık için bu kabullenmeyi yapıyoruz)** 1 mol gerçek gaz için sistemde gerçekleşen işi **Joule cinsinden hesaplayın.** (1 L atm = 101.325 Joule)

Farklı bir gerçek gazın ise, van der waals (vdw) denklemine uyum gösterdiği belirlenmiştir. Vdw denklemine göre basınç aşağıdaki formül kullanılarak bulunabilir.

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

Bu denklemde V hacim, T sıcaklık, a ve b ise her bir gaza özgül vdw sabitleridir.

Vdw denkleminde uyum gösteren bir gaz, izotermal bir şekilde hacmi değiştirilmiştir. İdeal gazlarda izotermal hacim değişim süreçlerinde iç enerji değişimi (ΔU) “sıfır” olarak kabul edilirken, gerçek gazlarda izotermal hacim değişimi esnasında;

$$\Delta U = -an^2 \left(\frac{1}{V_{son}} - \frac{1}{V_{ilk}} \right)$$

denklemleri ile ifade edilir ve sıcaklıktan bağımsızdır. Diğer taraftan, entalpi değişimi, ΔH , sıcaklığa bağlıdır. 3 litre ilk hacimden 2 litre son hacime izotermal bir şekilde sıkıştırılan ve vdw kuralına uyan 3 mol gaz için sıcaklığa bağlı olarak süreçte gözlemlenen ΔH değişimi aşağıda tabloleştirilmiştir;

T (K)	ΔH (Joule)
300	35.4
400	47.7
500	60

Aynı zamanda

Yukarıdaki verileri kullanarak

c) (68p) a katsayısını atm L²/mol² cinsinden hesaplayınız ve tüm hesaplamalarınızı gösteriniz (1 L atm = 101.325 Joule).

d) (20p) 800 K sıcaklığında 3 litre hacim kaplayan 1 mol gerçek gazın basıncı 59,97 atm ise “b” vdw sabitini L/mol cinsinden hesaplayınız, birimleri ile gösteriniz (a katsayısını c şirkında bulamadıysanız 40 atm L²/mol² olarak alınız).

ÇÖZÜM

a)

$$Z = 1 + B \frac{1}{V_m} + C \frac{1}{V_m^2}$$

Denklemleri yeniden düzenlenerek;

$$Z - 1 = B \frac{1}{V_m} + C \frac{1}{V_m^2}$$

$$V_m(Z - 1) = B + C \frac{1}{V_m}$$

Denklemleri oluşturulur. Bu denklemlere göre $V_m(Z - 1)$ vs $1/V_m$ grafiği çizilir. Z-1 değerleri;

$$PV = ZnRT$$

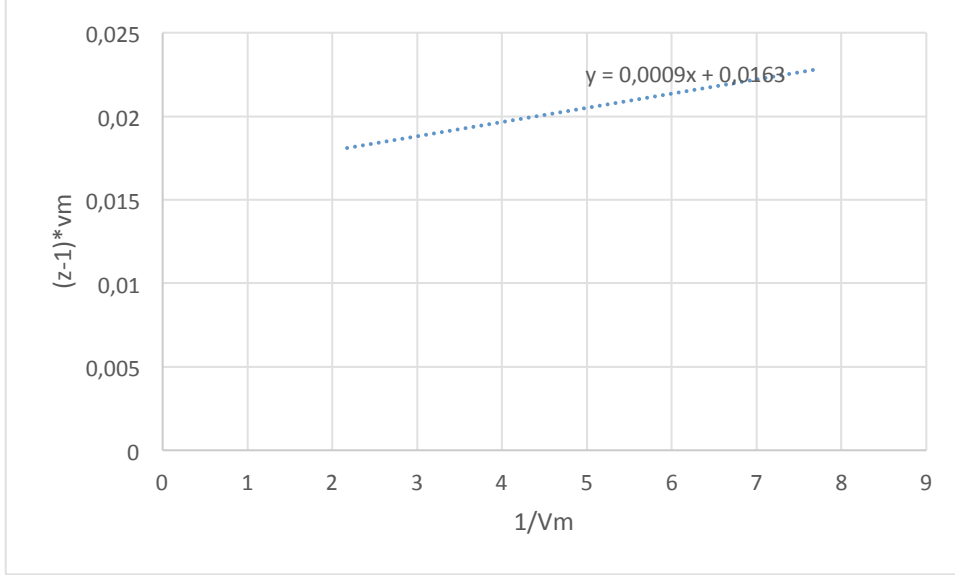
Denklemleri yeniden düzenlenerek;

$$Z - 1 = \frac{PV_m}{RT} - 1$$

Denklemleri ile hesaplanır, bu durumda tüm değerler;

Z-1	(Z-1)*V _m	1/V _m
0.038844	0.017868112	2.173913
0.084011	0.020162602	4.166667
0.174345	0.02266486	7.692308

Şeklinde tablolaştırılır ve;

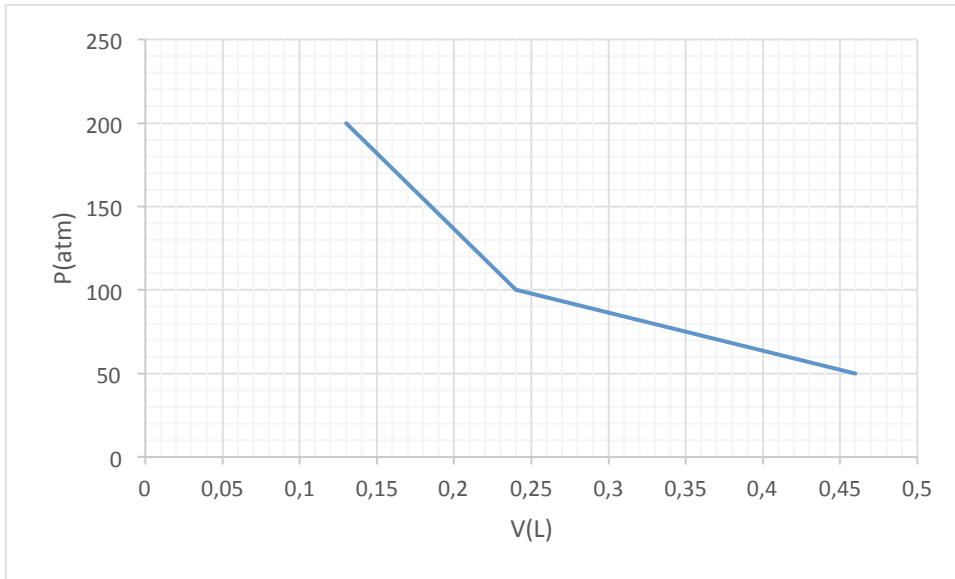


Grafiği ile

B=0.0163 L/mol

C=0.0009 L²/mol² şeklinde bulunur.

b)



P-V grafiğinin altında kalan alan iş değerini “miktar” olarak verir;

Toplam iş; 33 L atm = 3345.725 Joule

Sistem iş yaptığı için (genleşme) iş değeri negatiftir.

Cevap: -3345.725 Joule

e)

$$H = U + PV$$

Denklemleri ΔH için tekrar şu şekilde düzenlenebilir;

$$\Delta H = H_{\text{son}} - H_{\text{ilk}} = \Delta U + (P_{\text{son}}V_{\text{son}} - P_{\text{ilk}}V_{\text{ilk}})$$

PV değerini vdW için tekrar düzenlersek;

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$PV = \frac{nRTV}{V - nb} - \frac{an^2}{V}$$

Yukarıda PV değerini, ΔH denklemi içerisine atarsak;

$$\Delta H = \Delta U + nRT \left(\frac{V_{\text{son}}}{V_{\text{son}} - nb} - \frac{V_{\text{ilk}}}{V_{\text{ilk}} - nb} \right) - an^2 \left(\frac{1}{V_{\text{son}}} - \frac{1}{V_{\text{ilk}}} \right)$$

Burada $\frac{V_{\text{son}}}{V_{\text{son}} - nb} - \frac{V_{\text{ilk}}}{V_{\text{ilk}} - nb}$ değeri yeniden düzenlenir;

$$\frac{V_{\text{son}}}{V_{\text{son}} - nb} - \frac{V_{\text{ilk}}}{V_{\text{ilk}} - nb} = \frac{V_{\text{son}}(V_{\text{ilk}} - nb) - V_{\text{ilk}}(V_{\text{son}} - nb)}{(V_{\text{son}} - nb)(V_{\text{ilk}} - nb)} = \frac{nb(V_{\text{son}} - V_{\text{ilk}})}{(V_{\text{son}} - nb)(V_{\text{ilk}} - nb)} = nb \left(\frac{1}{V_{\text{son}} - nb} - \frac{1}{V_{\text{ilk}} - nb} \right)$$

Olarak yeniden yazılır ve;

$$\Delta H = \Delta U + n^2 b RT \left(\frac{1}{V_{\text{son}} - nb} - \frac{1}{V_{\text{ilk}} - nb} \right) - an^2 \left(\frac{1}{V_{\text{son}}} - \frac{1}{V_{\text{ilk}}} \right)$$

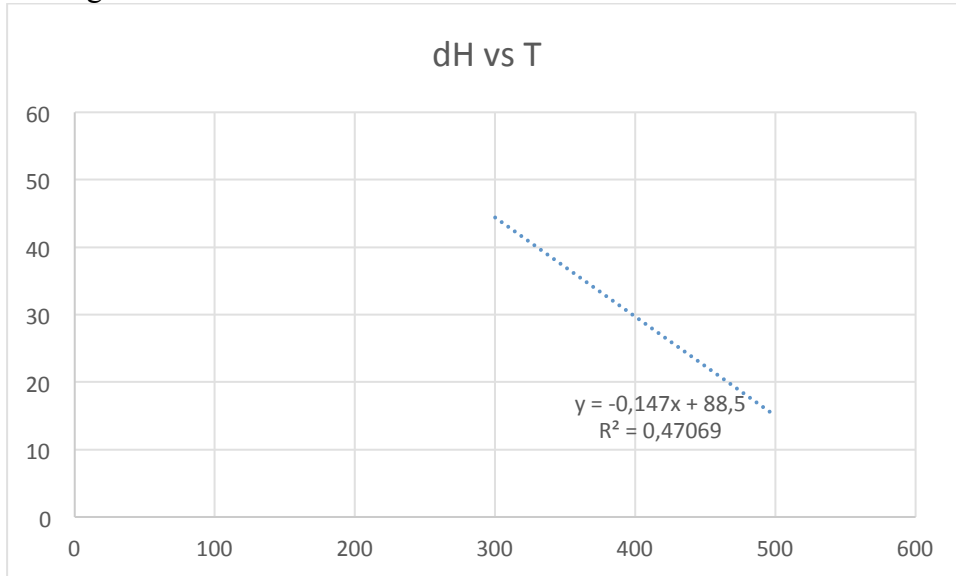
Olarak tekrar ifade edilir soruda verilen;

$$\Delta U = -an^2 \left(\frac{1}{V_{\text{son}}} - \frac{1}{V_{\text{ilk}}} \right)$$

Değeri yerine yerleştirilir ve son olarak aşağıdaki denkleme ulaşılır

$$\Delta H = n^2 b RT \left(\frac{1}{V_{\text{son}} - nb} - \frac{1}{V_{\text{ilk}} - nb} \right) - 2an^2 \left(\frac{1}{V_{\text{son}}} - \frac{1}{V_{\text{ilk}}} \right)$$

$$\Delta H = n^2 b RT \left(\frac{1}{V_{\text{son}} - nb} - \frac{1}{V_{\text{ilk}} - nb} \right) + 2\Delta U$$

Bu denklem göz önüne alındığında çizilen ΔH vs T grafiğinin kayımı (y eksenini kestiği nokta) $2\Delta U$ değerini verecektir.

$$\Delta U = -0.75 \text{ Joule}$$

$$\Delta U = -an^2 \left(\frac{1}{V_{\text{son}}} - \frac{1}{V_{\text{ilk}}} \right)$$

$$-0,75 = -a3^2\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3}\right)$$

$$0,75 = a\frac{3}{2}$$

$$a=0.5 \text{ J L/mol}^2 = 50,66 \text{ atm L}^2/\text{mol}^2$$

c)

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

Denklemi yeniden düzenlenir ve;

$$\frac{V - \frac{nRT}{P + \frac{an^2}{V^2}}}{n} = b$$

Şeklinde tekrar yazılır, buradan;
b= 2 L/mol olarak bulunur

4. Anorganik Kimya 1 (Ayfer Kalkan Burat-Esra Tanrıverdi Eçik) (120p)

Elementlere Genel Bir Bakış

Bir alkali metal olan **M**'in halojenli bileşiği (**MX**) alevde buharlaştırıldığında 580 nm civarında bir ışık yaymaktadır. Eğer **MX** bileşiği sülfirik asit varlığında ısıtılırsa **A** katısını vermektedir (*i*). Kısmen doğal kaynaklardan kısmen de nütürleşme tepkimelerinden elde edilebilen **A** katısı daha çok kağıt sanayinde kullanılmaktadır. **A** maddesi, karbon varlığında ısıtıldığında ise **B** katısına dönüşmektedir (*ii*). İyi bir indirgen özelliği olan ve nem tutucu olarak ta kullanılan **B** maddesi, oksijen ve karbondioksit varlığında gaz çıkışı ile beraber **C** katısına dönüşmektedir (*iii*). **C** katısı, **B**'nin kalsiyum karbonat ile reaksiyonunda da elde edilebilmektedir (*iv*).

1) **M**, **MX**, **A**, **B** ve **C**' yi tahmin ediniz. (15p)

2) *i-iv* reaksiyonlarını yazınız. (10p)

Aynı **M** metalinin hidroksit çözeltisinin (**MOH**), kükürt dioksit gazı ile muamele edilmesi ile ilk olarak sıcakta beyaz renkli **D** katısı çökmektedir (*v*). Oluşan **D** katısı, fazla SO₂ ile muamele edildiğinde ise **E**'ye dönüşmektedir (*vi*). **E**, kütlece %33,66 oranında kükürt ve %24,20 oranında **M** içermektedir. Eğer **D** bileşiği elementel kükürt ile kaynatılırsa ise bu kez analitik bir reaktif olup iyot ile kullanılan **F** bileşiğini vermektedir (*vii*).

3) **MOH**, **D**, **E** ve **F** maddelerini tahmin ediniz. (10p)

4) *v-vii* reaksiyonlarını yazınız. (9p)

5) **F** bileşiğindeki merkez atom için hibrit türünü belirleyiniz, hibrit şeması çiziniz, σ ve π bağlarının hangi orbitallerin örtüşmesi ile oluştuğunu belirtiniz. **F** bileşiğindeki kükürt

atomlarının yükseltgenme basamaklarını **belirleyiniz**. (İpucu: F'in yapısında kükürt atomları birbirine bağlıdır.) (10p)

Çoğu metalin birinci iyonlaşma enerjisi nispeten küçüktür. Bu nedenle, bir metal atomu bir veya daha fazla elektron vererek bir katyon oluşturabilir. İyonik bağ modelinde, bir metalik örgü, metal katyonları ile onların elektronlarını içeren bir örgü olarak göz önüne alınır. Bir anlamda elektronlar anyon olarak düşünülür. Örneğin kalsiyum metalinin örgüsü, $(Ca^{2+}, 2e^-)$ olarak göz önüne alınmıştır. Bu modelde, $Ca(k) \rightarrow (Ca^{2+}, 2e^-)(k)$ için $\Delta H^{\circ}_{ol} = 0$ olduğundan metalin örgü enerjisi Born-Haber çevrimi ile hesaplanabilmektedir.

Buna göre metalik sodyumun kristal yapısının,

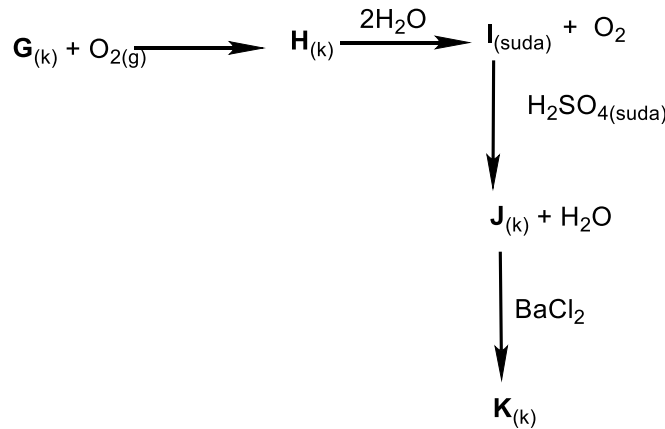
6) Na^+ iyonlarına ait altörgünün boşluklarının, elektronları tarafından doldurulup oluştuğunu varsayarak Born-Haber çevrimini **çiziniz**, iyonik bağ modeline göre örgü enerjisini **hesaplayınız**. (10p)

7) Na^+ ve Na^- ye ait altörgülerin iç içe geçmesiyle oluştuğunu varsayarak Born-Haber çevrimini **çiziniz**, iyonik bağ modeline göre örgü enerjisini **hesaplayınız**. Yapılan hesaplamalara göre hangi yapı daha **kararlıdır**. (İkinci durumda iki mol sodyum olduğuna dikkat ediniz.) $\Delta H_{\text{süblimleşme}}(Na) = 108$ kJ/mol; $\Delta H_{1,\text{iyonlaşma}} \text{ enerjisi}(Na) = 496$ kJ/mol; $\Delta H_{\text{elektron ilgisi}}(Na) = -53$ kJ/mol. (12p)

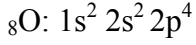
8) 2013 Yılında tüm zamanların en yüksek reytingine ulaşan dizisi olarak [Guinness Dünya Rekorları](#) kitabına girmeyi başarmış Breaking Bad dizisinin baş aktörü kimya öğretmeni Walter White, derste anlattığı Civa (II) fulminatı $[Hg(CNO)_2]$ dizinin başka bir sahnesinde bir binayı havaya uçurmak için kullanmıştır. Patlayıcı madde olarak bilinen Civa (II) fulminatın etkisinin bu kadar şiddetli olup olamayacağı sorusu birçok kişi tarafından sorgulanmıştır. Diziye konu olan CNO^- iyonunun olası rezonans yapılarını çizerek kararlılığı en fazla olan yapıyı **belirtiniz**. Fulminat iyonunun kendisinden daha kararlı başka bir izomeri olabilir mi? Olabilir ise izomerin olası rezonans yapılarından en kararlı olanını **gösteriniz**. (14p)

9) G elementi atomik saatlerin ve fotoelektrik hücrelerin yapımında kullanılan bir alkali metaldir.

G elementini belirledikten sonra aşağıdaki **reaksiyonları tamamlayarak H-K bileşiklerini bulunuz**. (16p)



10) Y ve Z elementleri ametaldir. Y elementi kendi gurubuna göre oldukça yüksek erime noktasına sahip bir elementtir. Z elementi en çok allotropu olan element olup en bilinen



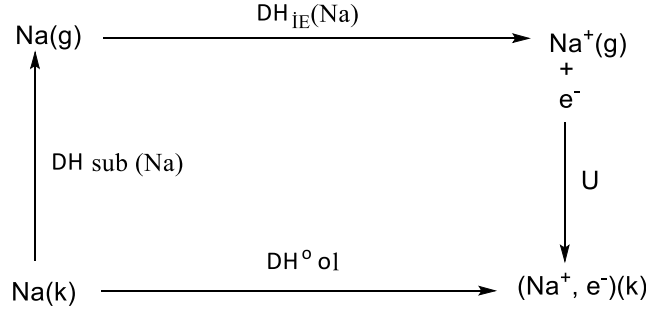
σ - bağı S (sp^3 HO)- S (3p AO)

σ - bağı: S (sp^3 HO)- O (2p AO)

π -bağı: S (3d AO)- O (2p AO)

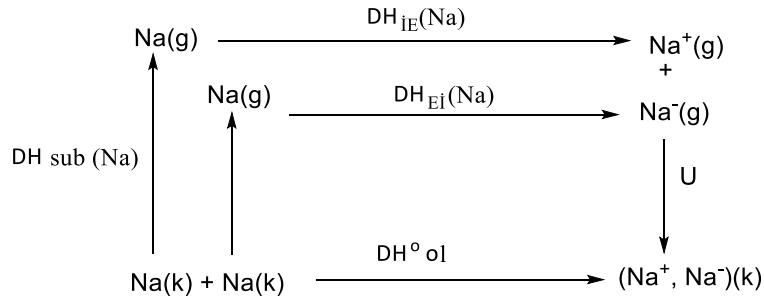
π -bağı: S (3d AO)- S (3p AO)

6)



$$U = - [\Delta H_{\text{süb}}(\text{Na}) + \Delta H_{\text{IE}}(\text{Na})] = -(108 + 496) = -604 \text{ kJ/mol}$$

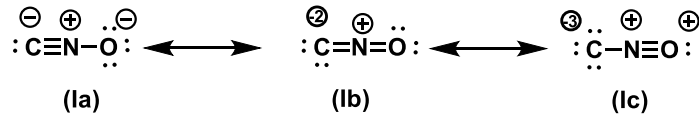
7)



$U = - [2\Delta H_{\text{süb}}(\text{Na}) + \Delta H_{\text{IE}}(\text{Na}) + \Delta H_{\text{EI}}(\text{Na})] = -(2 \times 108 + 496 - 53) = -659 \text{ kJ/mol}$, bu değer 2 mol sodyum içindir. Bir mol için, -329 kJ/mol olur.

✓ Örgü enerjisi daha büyük olan (Na^+ , e^-) yapısı daha kararlıdır.

8) CNO^- iyonunda (fulminat), $4+5+6+1 = 16$ değerlik elektronu vardır. 4 elektron iskelet için kullanır. Geriye kalan 12 elektronla uçtaki atomların oktetleri tamamlanır. 3 Rezonans yapı yazılabilir. Formal yükler aşağıdaki şekilde hesaplanır.



$$\text{FY}_{\text{C}}: 4-(3+2)=-1$$

$$\text{FY}_{\text{N}}: 5-(4)=1$$

$$\text{FY}_{\text{O}}: 6-(1+6)=-1$$

$$\text{FY}_{\text{C}}: 4-(2+4)=-2$$

$$\text{FY}_{\text{N}}: 5-(4)=1$$

$$\text{FY}_{\text{O}}: 6-(2+4)=0$$

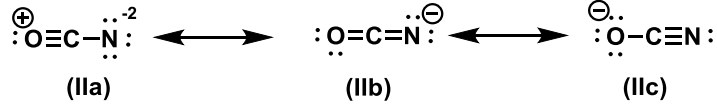
$$\text{FY}_{\text{C}}: 4-(1+6)=-3$$

$$\text{FY}_{\text{N}}: 5-(4)=1$$

$$\text{FY}_{\text{O}}: 6-(3+2)=1$$

✓ En karalı yapı Ia'dır.

OCN⁻ iyonu izomeridir. OCN⁻ iyonu için de 3 rezonans yapı yazılabilir. Bu rezonans yapılardan en kararlı olan IIc'dir. Formal yüklere göre OCN⁻ iyonu CNO⁻ iyonundan daha kararlıdır. CNO⁻ iyonunun oldukça reaktif bir tür olması bu sonucu doğrulamaktadır.



$$\text{FY}_{\text{O}}: 6-(3+2)=1$$

$$\text{FY}_{\text{O}}: 6-(2+4)=0$$

$$\text{FY}_{\text{O}}: 6-(1+6)=-1$$

$$\text{FY}_{\text{C}}: 4-(4)=0$$

$$\text{FY}_{\text{C}}: 4-(4)=0$$

$$\text{FY}_{\text{C}}: 4-(4)=0$$

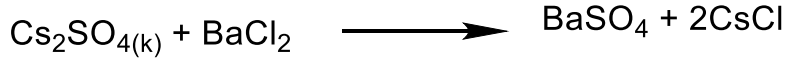
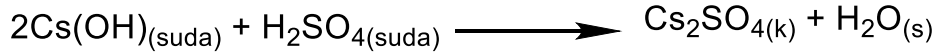
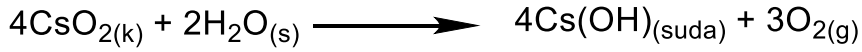
$$\text{FY}_{\text{N}}: 5-(1+6)=-2$$

$$\text{FY}_{\text{N}}: 5-(2+4)=-1$$

$$\text{FY}_{\text{N}}: 5-(3+2)=0$$

✓ En kararlı yapı IIc'dir.

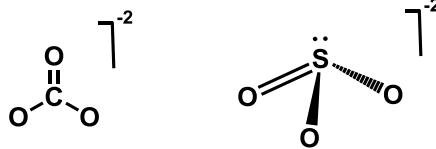
9) **G:** Cs, **H:** CsO₂, **I:** Cs(OH), **J:** Cs₂SO₄, **K:** CsCl



10) **Y:** Karbon; **Z:** Kükürt elementidir.

CO₃²⁻ iyonu üçgen düzlem yapıda olup, karbon atomu sp² hibritleşmesi yapmıştır. Bağ açısı 120° dir.

SO₃²⁻ iyonunun elektron grubu geometrisi tetrahedral, molekül geometrisi üçgen piramittir. Kükürt atomu sp³ hibritleşmesi yapmıştır. Merkez atom üzerinde bir yalın çift olduğundan bağ açısı 109.5° dir.



5. Anorganik Kimya 2 (Okan Zafer Yeşilel) (80p)

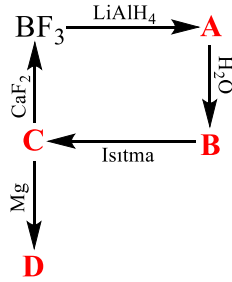
Bor Kümeleri

Bor hidrit bileşiklerinden pentaboran(9) ilk olarak Alfred Stock tarafından diboranın yaklaşık 200 °C’de pirolizi ile hazırlanmıştır. Bileşik, kuş kafesi (nido kafesi) olarak sınıflandırılmaktadır ve oldukça reaktiftir. Oksijene karşı yüksek reaktivitesi nedeniyle bir zamanlar roket veya jet yakıtı olarak kullanılmıştır. Pentaboran renksiz, diyamanyetik ve uçucudur. Pentaboran, hem ABD hem de Rus silahlı kuvvetleri tarafından "egzotik yakıt" olarak değerlendirilmiştir. Yeşil alevle yandığından “Yeşil Ejderha” olarak isimlendirilmiştir.

(a) Pentaboran(9)’un açık yapısını çiziniz. Pentaboran(9)’un metil türevi AlCl_3 katalizörlüğünde sentezlenmektedir. İlgili reaksiyon mekanizmasını şekil çizerek gösteriniz.

(12p)

(b) Borun uç ürünlerinin ana kaynağı boraks mineralidir ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Aşağıdaki reaksiyonda elde edilen A, B, C ve D bileşikleri hangileridir? İlgili reaksiyonları yazarak gösteriniz. (18p)



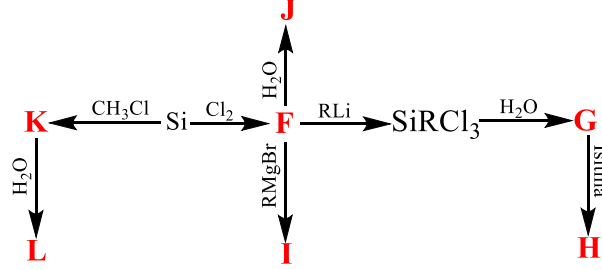
(c) BF_3 , BCl_3 ve AlCl_3 ’ün asitlik sıralamasını şekil çizerek gerekçeleriyle açıklayınız.

(12p)

(d) 13. Grupta bulunan elementlerin iyonlaşma enerjileri sırasıyla 801, 578, 579, 558 ve 589 kJ/mol’dür. Bu değişimi gerekçeleriyle açıklayınız. (14p)

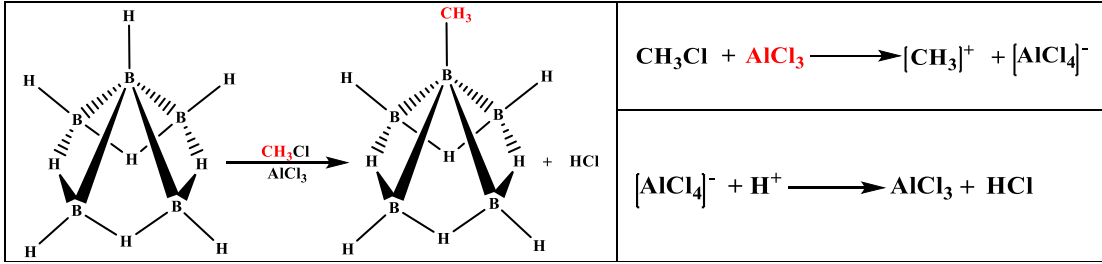
(e) Hidrazoik asit (HN_3), hidrazinin asidik çözeltide nitrit iyonu ile yükseltgenmesi sonucu oluşur. Bu bileşik renksiz bir sıvıdır ve çarpmaya uğradığında patlar. Sodyum tuzları hava yastıkları sisteminde kullanılmaktadır. Azit iyonunda N-N bağ uzunlukları birbirine eşit olmasına rağmen hidrozonik asitte farklıdır. Lewis yapılarını ve olası rezonans yapılarını yazarak en kararlı rezonans yapısını gerekçeleri ile belirtiniz. Bağ uzunluklarındaki bu farklılığı açıklayınız. (8p)

(f) Silisyum yer kabuğunda bolluk bakımından oksijenden sonra ikinci sıradadır. Kuvars veya kumun (SiO_2) bir elektrik ark fırınında kok ile indirgenmesiyle teknik saflıkta silisyum elde edilir. Yüksek saflıkta silisyum elde etmek için, silisyum, klor gazı ile etkileştirilerek **F** bileşiği elde edilir. Bu ürünler kullanılarak silisyum bileşikleri elde edilebilmektedir. Aşağıdaki reaksiyonda elde edilen **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K** ve **L** bileşikleri hangileridir? İlgili reaksiyonları yazınız. (16p)

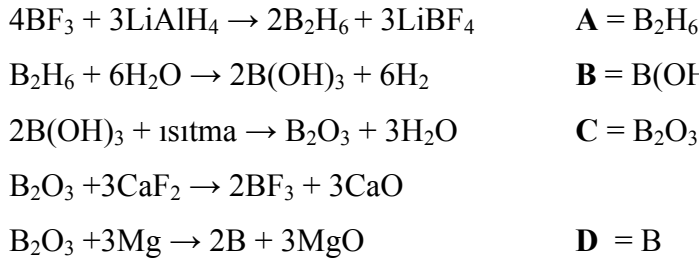


ÇÖZÜM

(a)

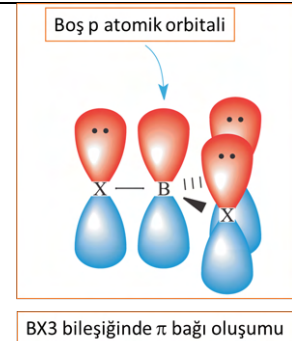


(b)

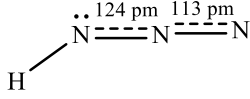


(c)

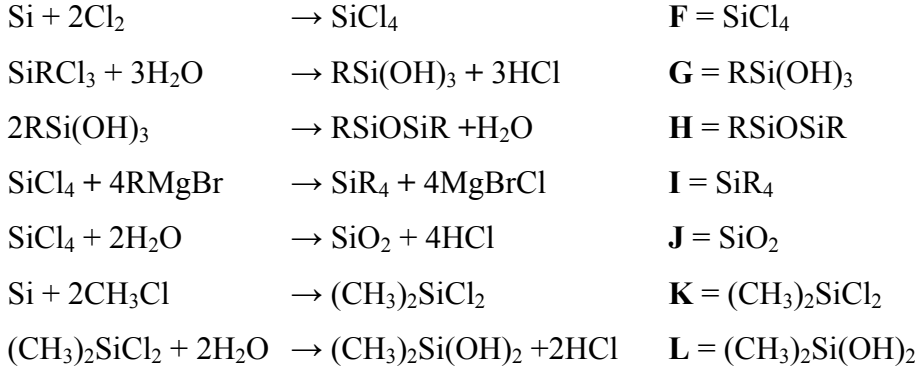
- BF_3 , BCl_3 ve AlCl_3 bileşiklerinde π bağı oluşur.
- B ve F'a ait Pz orbitallerinin büyüklüğü ve enerjisi birbirine daha yakındır. Bu nedenle pz orbitalleri etkili bir şekilde girşim yaparak Florun pz orbitalindeki elektronlar Borun boş pz orbitallerine aktarılır. Oluşan π bağına derecesi daha yüksektir. Dolayısıyla BF_3 bileşiği, katılma ürünü oluşturmaya daha az isteklidir. BCl_3 'de ise, klorün dolu pz orbitali daha büyük ve daha



Hidrazonik asit oluşumunda H^+ , N_3^- 'ye bağlandığında daha negatif uç olan N^{2-} 'yi tercih eder. Bu nedenle H^+ 'nın bağlandığı N bağı diğer N-N bağından daha uzun olur.,



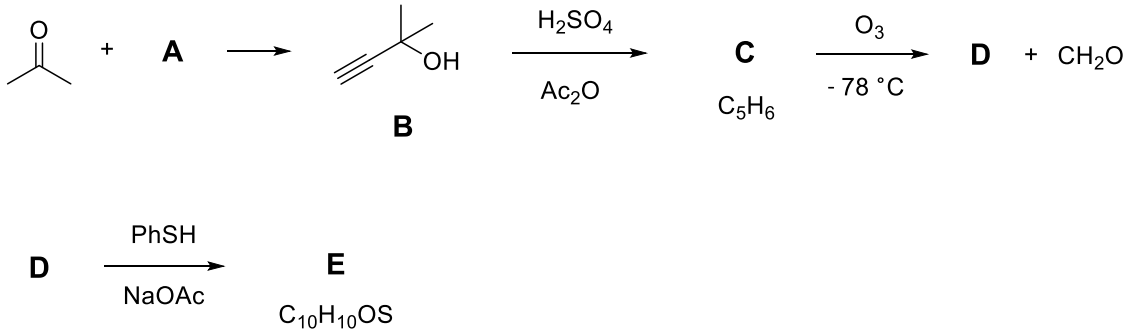
(f)



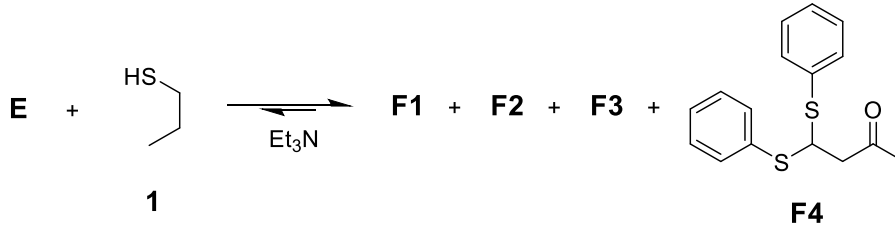
6. Organik Kimya 1 (Abdullah Aydoğan) (120p)

Dinamik Kombinatoriyal Kimya

Dinamik kombinatoriyal kimya (DKK) basit çıkış bileşikleri kullanılarak yeni moleküllerin geri dönüşümlü olarak termodinamik tepkime kontrolü ile sentezlenmesi olarak açıklanabilir. DKK geleneksel karmaşık sentetik yöntemler yerine minimum sentez basamakları ile enzim inhibitörleri, iyon kanalları gibi karmaşık biyolojik süreçlerin modellenmesinde kullanılmaktadır. DKK sistemlerinde tepkimeye ait tüm bileşenler tepkime ortamında denge halinde bulunur. Böylece incelenecek karmaşık bir tepkime ya da işlevin basit bir modeli oluşturulmuş olur. Tepkime ortamında dengenin sağlanabilmesi için kırılıp tekrar oluşabilen kovalent bağlara ihtiyaç vardır. DKK kapsamında tepkime zamanı ve mekanizmasını inceleyen bir tepkime modeli aşağıda verilmiştir.

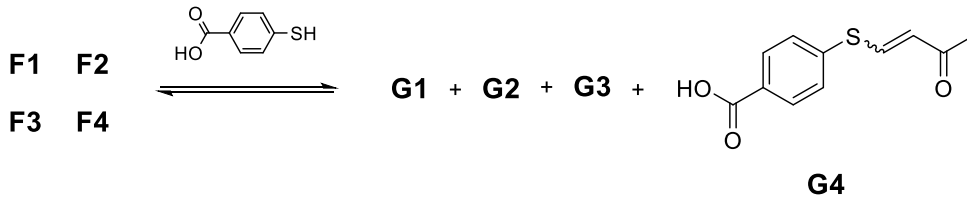


E bileşiği sentezlendikten sonra geri dönüşümlü kovalent bağ değişimini test etmek maksadı ile 1-propaniyol (**1**) ile Et_3N varlığında tepkimeye sokularak dört üründen oluşan (**F1–F4**) bir karışım elde edilmiştir. Oluşan **ileri yönlü** DKK denge tepkimesi aşağıdaki gösterilmiştir ve ürünlerden birisi **F4** (β -ditiyan karbonil, BDK) bileşiğidir.



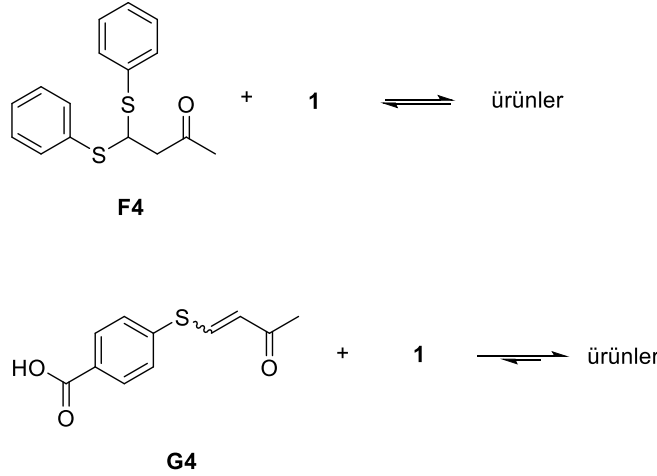
DKK-1

DKK tepkimeleri daha da ileri götürülerek **F** ürün karışımının 4-merkaptobenzoik asit ile tepkimesi gerçekleştirilerek yeni bir DKK dengesi oluşturulmuş ve **G1–G4** ürünleri elde edilmiştir. Bu tepkimenin ise ileri ve geri yönlerde eşit hızda olduğu görülmüştür ve ürünlerden birisi **G4** (vinil sülfid karbonil, VSK) bileşiğidir.



DKK-2

F4 (BDK) ve **G4** (VSK) türdeşi bileşiklerin verdikleri DKK tepkimelerinin hızlarının karşılaştırılması maksadı ile yapılan iki deney aşağıda gösterilmiştir.



DKK-1 ve DKK-2 tepkimeleri ile ilgili yapılan analiz, ölçümler ve yukarıdaki kontrol deneyleri sonucunda aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır.

- VSK bileşikleri BDK'lara kıyasla daha hızlı tepkime vermektedir.
- Tepkimelerin bir enolat anyonu üzerinden yürüdüğü sonucuna varılmıştır.
- Enolat oluşumundan dolayı tepkime ortamında enol bileşiklerinin de oluştuğu görülmüştür.
- **F1–F4** ve **G1–G4** ürünlerinin yapısında alkol–OH fonksiyonel grubu bulunmamaktadır.

1.1. A, C, D, E bileşiklerinin yapılarını çiziniz. (32p: her bir yapı 8p)

1.2. E bileşiğinin olası izomerlerini çiziniz. (12p)

1.3. F1–F3 bileşiklerinin yapılarını çiziniz. (24p: her bir yapı 8p)

1.4. G1–G3 bileşiklerinin yapılarını çiziniz. (24p: her bir yapı 8p)

1.5. 4 karbonlu bir enolat anyonunun yapısını çiziniz, rezonans sınır yapılarını gösteriniz. Rezonans sınır yapılarından hangisinin daha kolay protonlanacağını daire içine alarak belirtiniz. (12p: Enolat 4p, rezonans sınır yapıları 4p, kolay protonlanan sınır yapısı 4p)

1.5. DKK tepkimesine ait tepkime koordinatında ilgili kutucuklara aşağıdaki türleri yerleştiriniz. (16p: her yanlış -4 p)

VSK	BDK	Enol	Enolat
-----	-----	------	--------

ÇÖZÜM

1.1.

A 	C
D 	E

1.2.

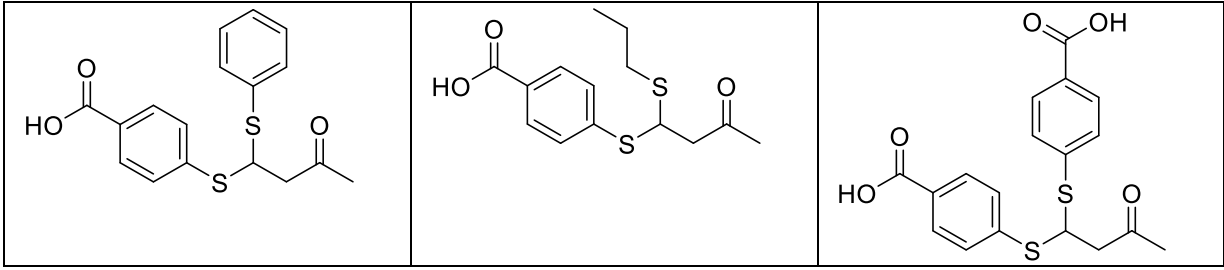
--	--

1.3

F1 	F2 	F3
---------------	---------------	---------------

1.4

G1	G2	G3
-----------	-----------	-----------

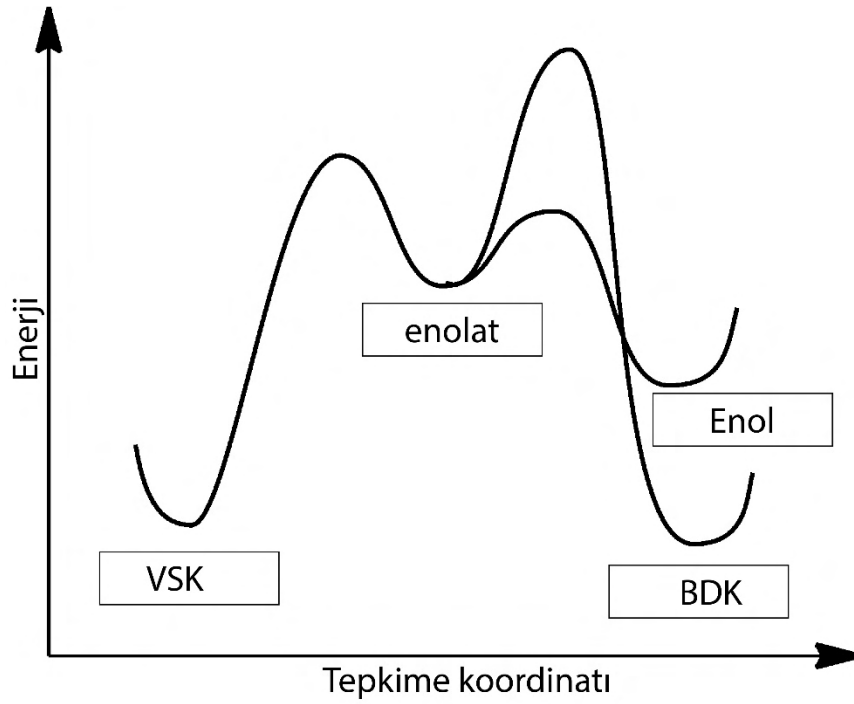


1.5.



1.6.

VSK	BDK	Enol	Enolat
-----	-----	------	--------



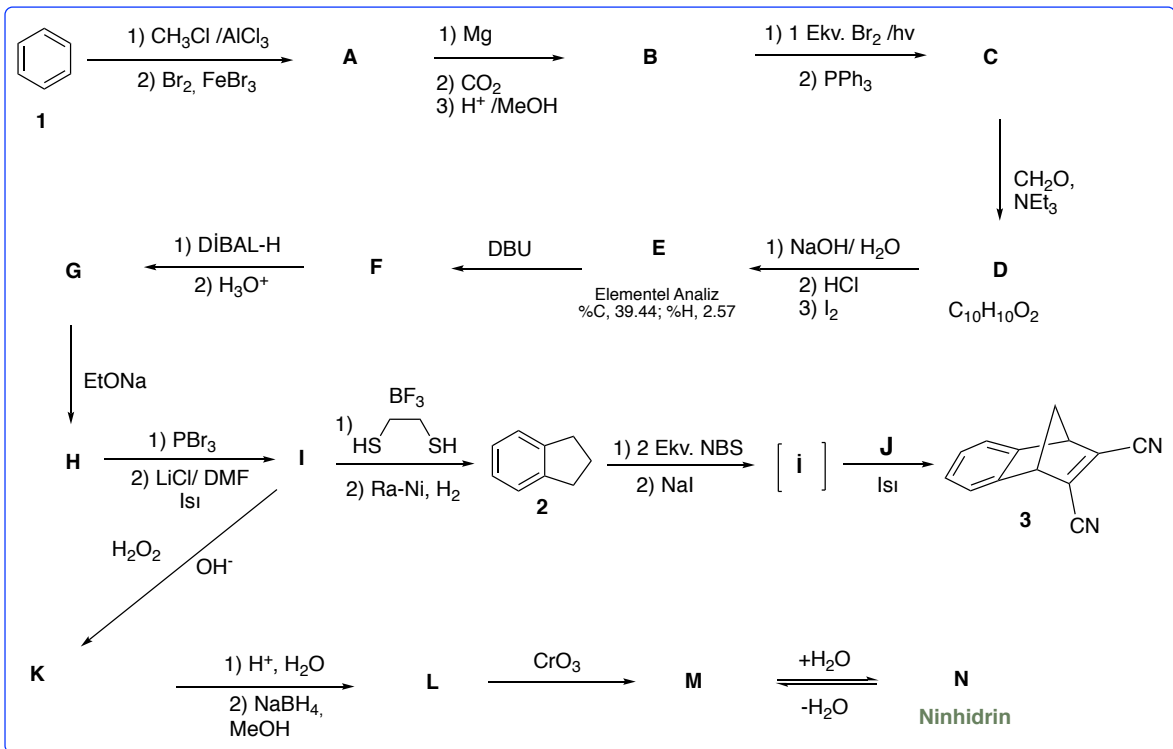
7. Organik Kimya 2 (Arif Daştan) (240p)

A) Hayatın Her Alanında Organik Kimya

Organik bileşikler sahip oldukları özelliklere göre, teşhisten tedaviye kadar hayatın bir çok alanında kullanılır. Örneğin, bir triketonun mono hidratı formundaki ninhidrin (N) molekülü de oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Bu bileşik primer amin, amino asit vb yapıdaki bileşikler ile tepkime vererek çok keskin renklere sahip yeni tip bileşikler oluşturur. Parmak izinin temas ettiği yüzeylerde belirgin olarak görüntüsünün alınmasında, ağız ve diş sağlığı teşhis ve tedavisinde serbest amino asitlerin varlığı ve derişiminin belirlenmesinde ninhidrin yaygın bir şekilde kullanılır.



Aşağıdaki sentez kurgusunun bir adımı ninhidrin oluşumunu da kapsamaktadır. Eksik yapıları cevap kağıdındaki ilgili kutucuklara yazınız. (İlave not: Buradaki sentez, ninhidrinin endüstriyel sentezini ifade etmemektedir, ninhidrin endüstriyel olarak çok kolay yollardan sentezlenmektedir). **Her bir doğru cevap 7, toplam 105p**



(Soruda geçen kısaltmalar sorunun sonunda yer almaktadır)

B) Stereokimya ve Bazı Organik Dönüşümler

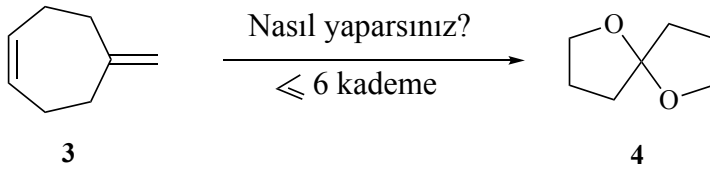
Sorunun bu kısmı, *Yaz Kampı* ve *Ek Kamp* konuları dikkate alınarak tasarlanmıştır. *Sorunun bu kısmındaki ceza puanları sadece bu soruya (OK2 sorusuna) yansiyacaktır.*

1) Aşağıdaki dönüşümü en fazla 6 kademede nasıl gerçekleştirirsiniz? **20p**

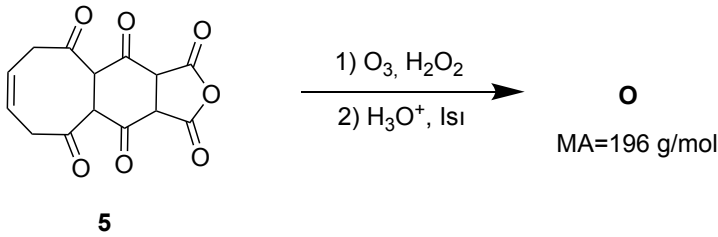
(Altı kademeyi aşan sentezlerde, her bir ilave kademe için -5p ceza uygulanacaktır).

(Aynı tepkime kabı içinde yapılan tepkimeler tek kademe olarak dikkate alınmaktadır).
Örneğin bir tepkime aşaması sonrası asidik work-up (ekstraksiyon) tek kademe olarak dikkate alınmalıdır.

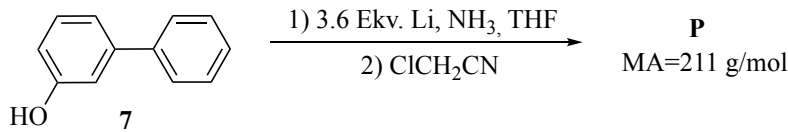
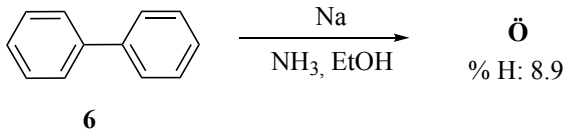
İpucu: Ürün (4) enantiyomerler karışımı bir asetal (ketal)'dir.



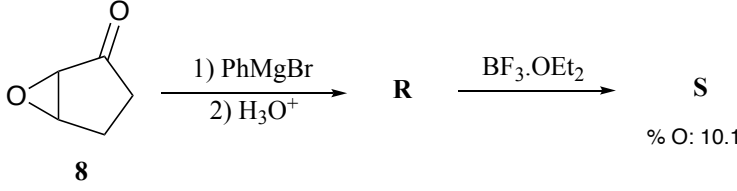
2) Aşağıdaki tepkime sonucu oluşacak ürünün yapısını çiziniz. **12p**



3) Birch tepkimesinde aromatik halkalardaki elektron yoğunluğu ve tepkime aşamasında oluşan radikal anyonun kararlılığı tepkimeyi kayda değer bir şekilde regioselektif (bölge seçici) yapmaktadır. Aşağıdaki iki tepkime sonucu da bununla uyumludur. Her bir tepkimede oluşacak ürünlerin açık yapısını çiziniz. **İpucu: Tepkimeler sonucu eter oluşmamaktadır. Her bir doğru cevap 7p toplam 14p.**

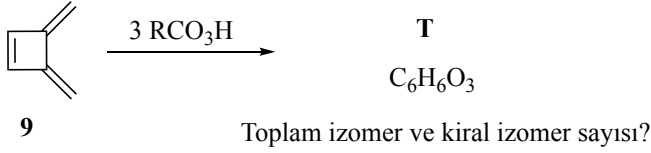


4) Aşağıdaki tepkimede ilk adım daha güçlü elektrofilik merkez üzerinden yürümektedir. İkinci adımda komşu grup göçüne dayalı bir düzenlenme gerçekleşmekte ve bu aşamada oluşan ürün, yapıdaki tüm π elektronlarının polikonjugasyon sağladığı kararlı bir yapıya dönüşmektedir. **R** ve **S** yapılarını çiziniz. **Her bir doğru cevap 7p toplam 14p.**

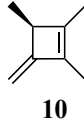


5)

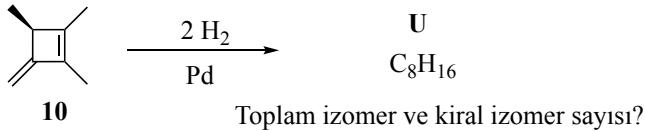
i) Aşağıdaki tepkime sonucu kaç farklı stereoizomer oluşabilir ve bunlardan kaç tanesi kiraldir (optikçe aktiftir)? **Her bir doğru cevap 7p toplam 14p. Her bir yanlış cevap -3p.**



ii) Açık konfigürasyonu verilen aşağıdaki hidrokarbonunda stereojenik merkezin konfigürasyonunu (*R* veya *S*) yapı üzerine yazınız. **Doğru cevap 5p yanlış cevap -5p.**

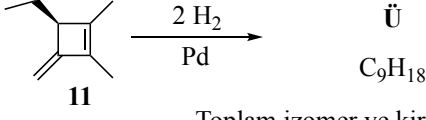


iii) Optikçe aktik enantiyomerlerden sadece birini içeren, aşağıda açık konfigürasyonu verilen hidrokarbonun indirgenmesi sonucu kaç farklı stereoizomer oluşabilir ve bunlardan kaç tanesi kiraldir? (Eser miktarda gözlenebilecek geri dönüşümlü tepkimeyi (dehidrojenasyon tepkime dengesini) göz ardı ediniz). **Her bir doğru cevap 7p toplam 14p. Her bir yanlış cevap -3p.**



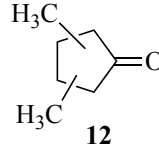
iv) Aşağıdaki tepkime sonucu kaç farklı stereoizomer oluşabilir ve bunlardan kaç tanesi kiraldır? (Eser miktarda gözlenebilecek geri dönüşümlü tepkimeyi (dehidrojenasyon dengesini) göz ardı ediniz).

Her bir doğru cevap 7p toplam 14p. Her bir yanlış cevap -3p.

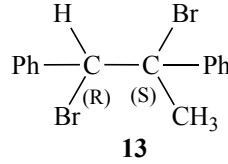


Toplam izomer ve kiral izomer sayısı?

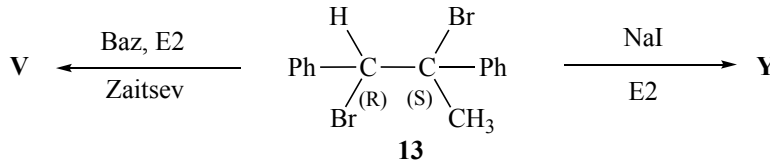
v) Optik izomerleri de dikkate alındığında, dimetilsiklopentanon için kaç tane izomer mümkündür ve bunlardan kaç tanesi kiraldır? **Her bir doğru cevap 7p toplam 14p. Her bir yanlış cevap -3p.**



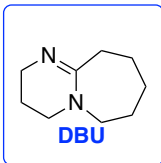
vi) Aşağıda yapısı verilen kiral dibromürün (13), stereomerkezler için verilen konfigürasyonları (R/S) dikkate alarak, cevap kağıdındaki şablon çizim üzerinde, eksik olarak yazılmış grupları uygun şekilde yerleştiriniz. **8p**



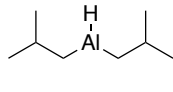
vii) Mutlak konfigürasyonu verilen yapıyı dikkate alarak, tepkime sonucu oluşan ürünleri, stereokimyasını açık olarak göstererek çiziniz. **6p**



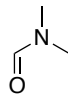
Soruda geçen kısaltmalar



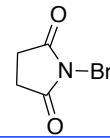
DIBAL-H



DMF



NBS

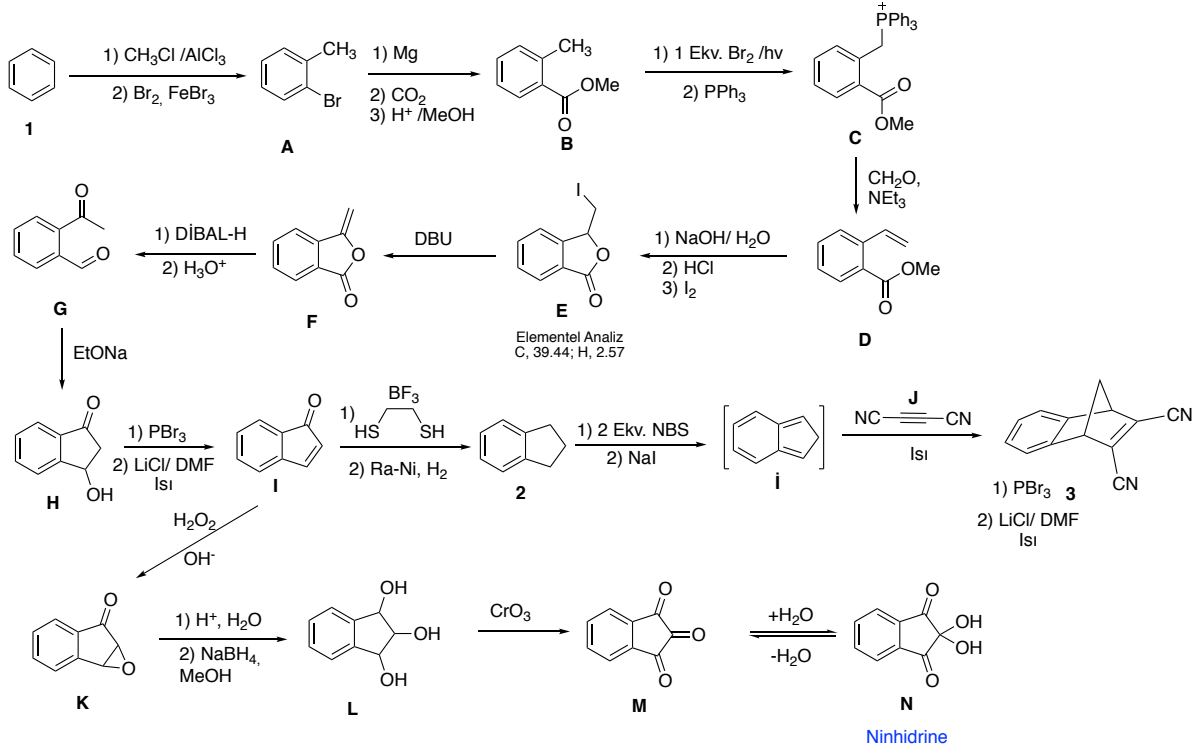


THF



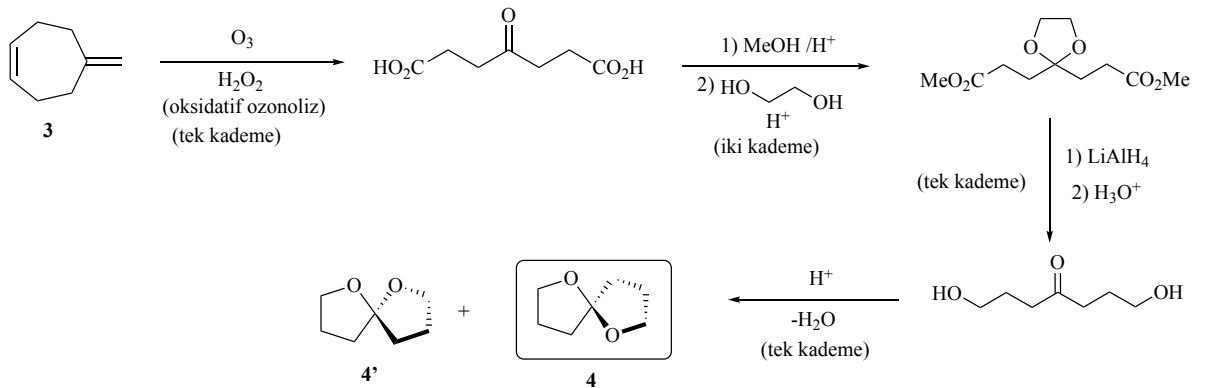
ÇÖZÜM

A) Hayatın Her Alanında Organik Kimya

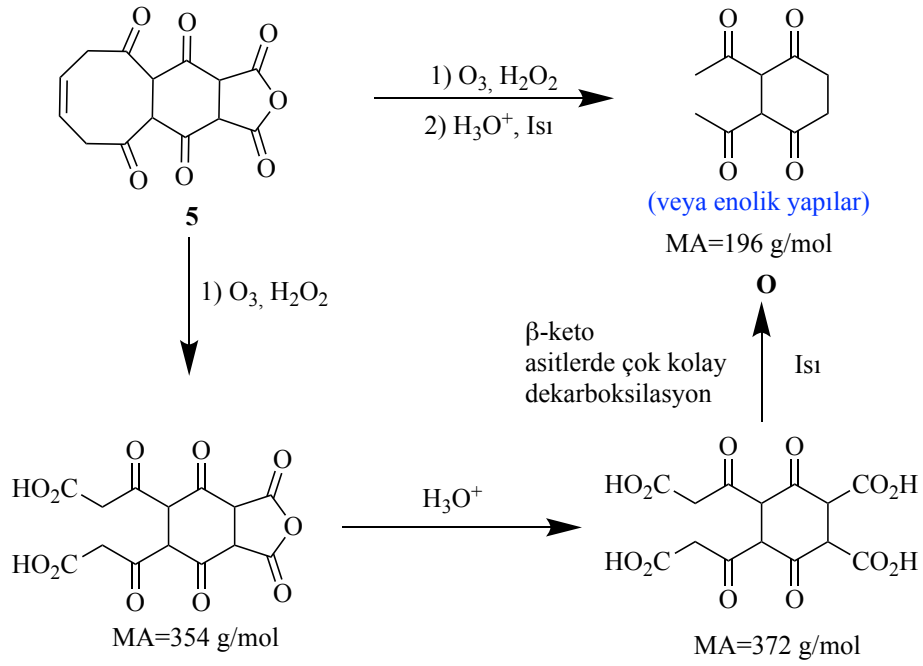


B) Stereokimya ve Bazı Organik Dönüşümler

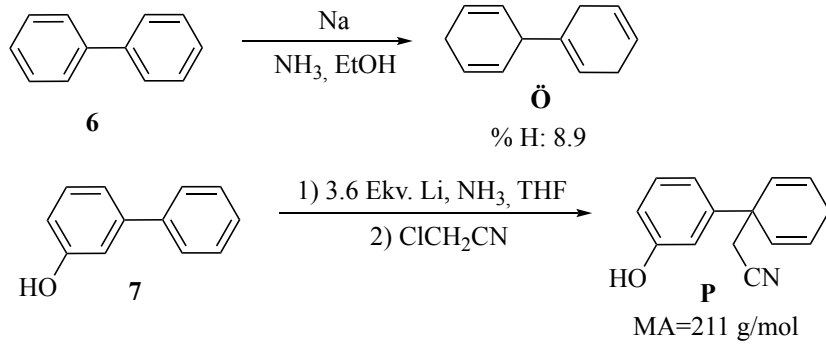
1)



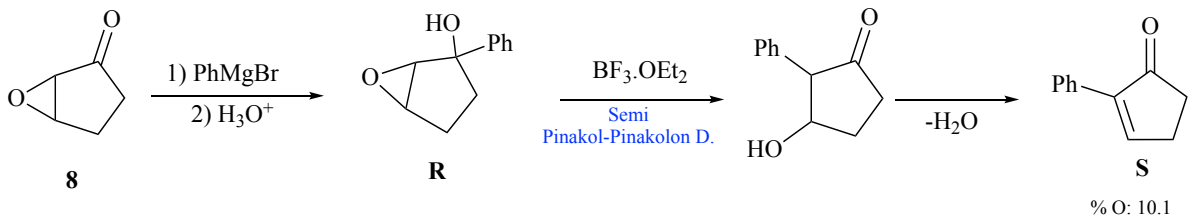
2)



3)

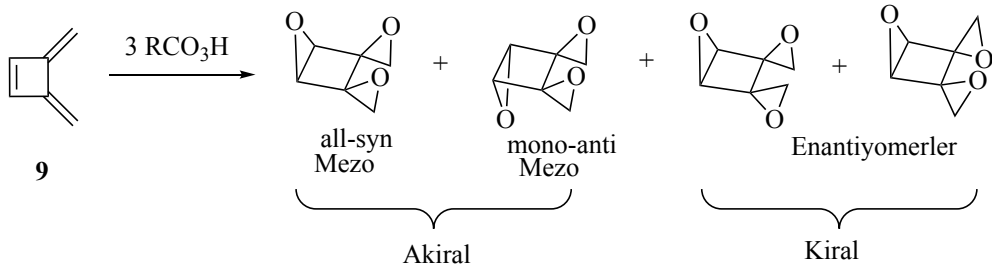


4)



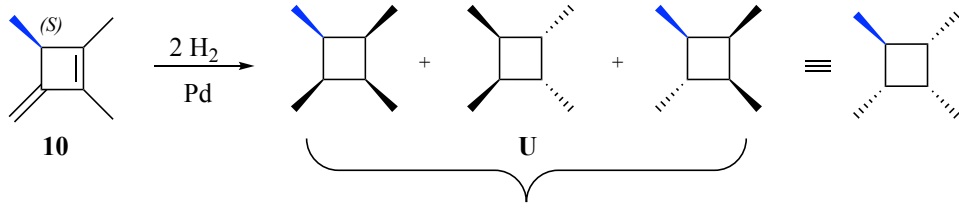
5)

i)

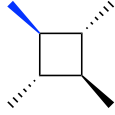


T izomerleri: Toplam 4 stereoizomer, 2 tanesi akiral, 2 tanesi kiral

ii ve iii)

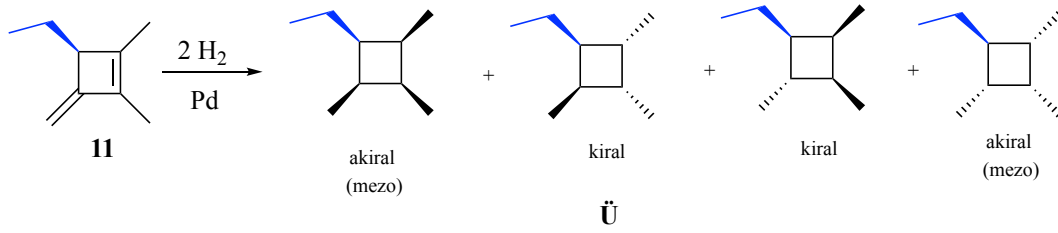


Toplam 3 stereo izomer, tümü akiral

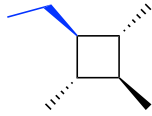


Not: cis-Hidrojenasyon tepkimesinin tabiatı gereği bu stereoizomer oluşmaz.

iv)

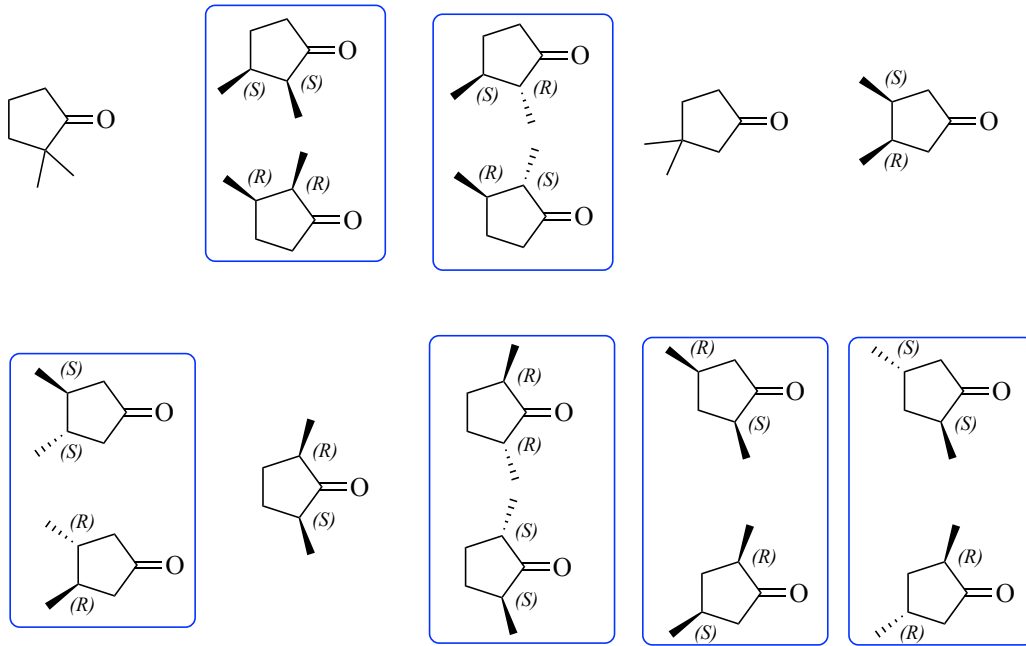


Toplam 4 stereo izomer, 2 tanesi kiral 2 tanesi akiral



Not: cis-Hidrojenasyon tepkimesinin tabiatı gereği bu stereoizomer oluşmaz.

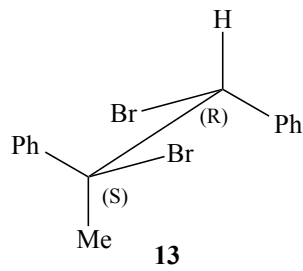
v)



12

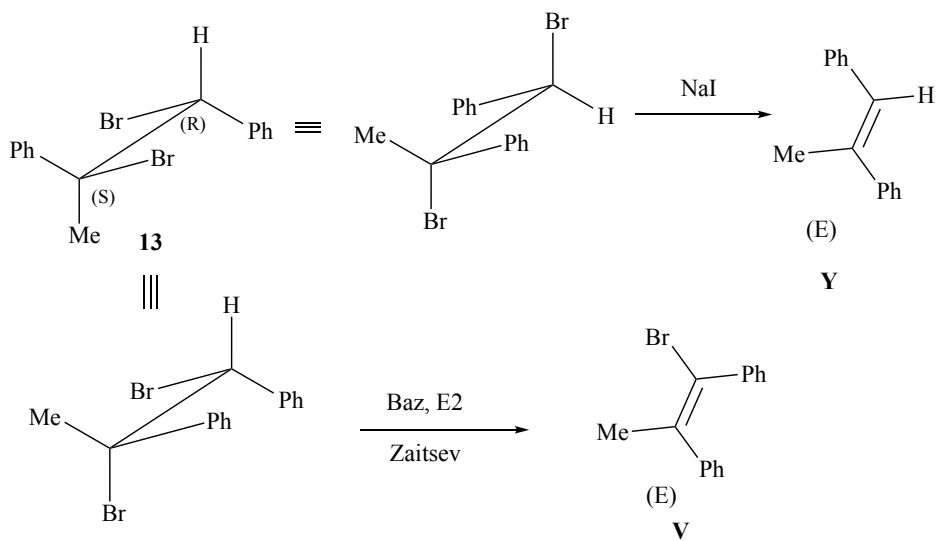
Toplam 16 stereoisomer, 12 tanesi kiral 4 tanesi akiral

vi)



13

vii)



SON