



TÜBİTAK

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

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

2025

17 Aralık 2025 Çarşamba, 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 çözmezsiniz. **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

1. Analitik Kimya (Soru yazarı: Yusuf Dilgin) (175p)

Piperazin

Piperazin, altı üyeli bir halkadan oluşan, simetrik yapıda, simetriden kaynaklı tek tip karbon ve tek tip azot atomu taşıyan hetero halkalı organik bir bileşiktir. Piperazin CO_2 ile tepkimeye girerek protonlanmış piperazin karbamat ve protonlanmış türle tekrar CO_2 'in tepkimesiyle de piperazindikarbamat oluşturduğundan CO_2 gideriminde kullanılmaktadır.

- 1) Piperazinin bazlık denge tepkimelerini açık yapı formülleri ile birlikte yazınız. (10p)
- 2) Piperazinin CO_2 ile olan tepkimelerini yazınız. (10p)

Zayıf dibaz olan piperazin, antihelmintik ilaç olup solucan enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılmaktadır. Oral toz olarak satılan ve piperazindiklorhidrat içeren bir ilaç, tavuklarda yaşayan parazitlerin mücadelesinde tedavi amaçlı olarak kullanılmaktadır.

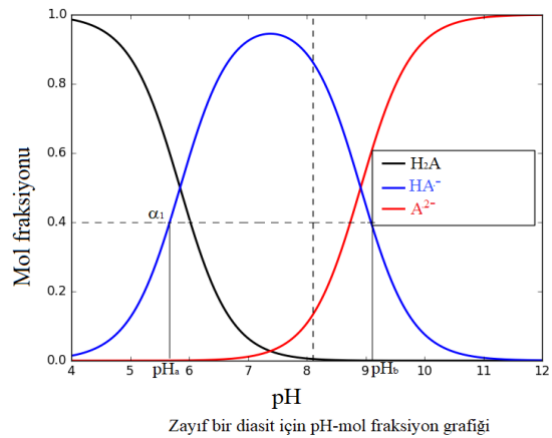
- 3) Her bir tableti 1 g olan ilaçtan 5 tablet alınıp havanda iyice öğütüldükten sonra 0.2550 g'lık bir örnek yakma analizine tabi tutuluyor. Analiz sonucunda oluşan CO_2 ve O_2 gazı filtrelenirken, oluşan nemli N_2 gazının bir nitrometrede (azot ölçer) 20°C ve 767.5 mmHg basıncındaki hacmi 0.0195 L olarak ölçülüyor. Oluşan azot, ilaçta sadece piperazinden kaynaklı olduğuna göre örnekte tablet başına piperazinin (MA:86.14 g/mol) mg olarak değerini hesaplayınız. Suyun 20°C 'deki buhar basıncı 17.5 mmHg'dır. (İpucu: SPT koşullarına göre 1 mol gazın 22.4 L'ye eşit olacağını dikkate alınız). (20p)

Piperazinin bazlık denge sabitlerini bulmak amacıyla aşağıdaki elektrokimyasal hücre kuruluyor.

Pt, $\text{H}_2(1 \text{ atm})$, piperazin çözeltisi// $\text{Fe}^{2+}(0.10 \text{ M})$, $\text{Fe}^{3+}(0.1 \text{ M})$ / Pt

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.771 \text{ V} \quad E_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2}^0 = 0.00 \text{ V}$$

Anottaki piperazin çözeltisine uygun mol sayısında HCl eklenerek sırasıyla iki farklı pH değerine (pH_a ve pH_b) getirilip her bir pH değerine ait potansiyeller ölçülüyor. ($\text{pH}_a > \text{pH}_b$). Her iki pH durumunda da +1 yüklü türün dengedeki mol fraksiyonu %40'dır. Farklı iki pH'da +1 yüklü türün %'delerinin eşit olabileceğini daha iyi kavramamız açısından örnek olarak zayıf bir diasitin pH'a karşı mol fraksiyon grafiği yandaki şekilde gösterilmiştir. Benzer grafiği zayıf dibaz için de düşünebilirsiniz.



- 4) I. durumda (yani pH_a 'da) hücrenin potansiyeli 1.357 V olduğuna göre piperazin için K_{b1} değerini hesaplayınız. (20p)

5) II. durumda (yani pH_b 'de) hücrenin potansiyeli 1.077 V olduğuna göre piperazin için K_{b2} değerini hesaplayınız. Bir önceki soruda K_{b1} 'i bulamadıysanız bu soru ve devam eden diğer sorularda $\text{p}K_{b1}$:4.65 değerini kullanınız. Bu değeri kullanmanız durumunda sorunun puan değerinin %80'i dikkate alınarak puanlama yapılacaktır. (20p)

0.06 M 50 mL piperazin çözeltisinin 0.15 M HCl ile titrasyonu gerçekleştirilmektedir. Önceki soruda K_{b2} 'yi bulamadıysanız, devam eden sorularda $\text{p}K_{b2}$: 8.27 değerini kullanınız.

6) Titrasyonun başlangıç noktasındaki pH'ı hesaplayınız. Önceki sorularda verilen K_b değerlerini kullanmanız durumunda sorunun puan değerinin %80'i dikkate alınarak puanlama yapılacaktır. (20p)

7) Titrasyonun ikinci eşdeğerlik noktası için yük ve kütle denkliği ifadelerini yazınız. Bu noktadaki pH'ı hesaplayınız. (18p)

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ için $K_{\text{çç}}$: 1.6×10^{-19} dur. Piperazinin, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'nin çökmesini önleyemeyecek kadar $\text{Cu}(\text{II})$ iyonu ile oldukça zayıf kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Tam aksine $\text{Cu}(\text{OH})_2$, NH_3 ortamında güçlü bakır amino kompleksleri oluşturarak çözünmektedir. Aşağıdaki soruların tamamında ortamdan gelen $[\text{OH}^-]$ derişimleri oldukça düşük olduğundan ortak iyon etkisi göstermektedir. Yani bakır hidroksit kompleksleri, düşük OH derişiminden dolayı ihmal edilebilecek düzeydedir.

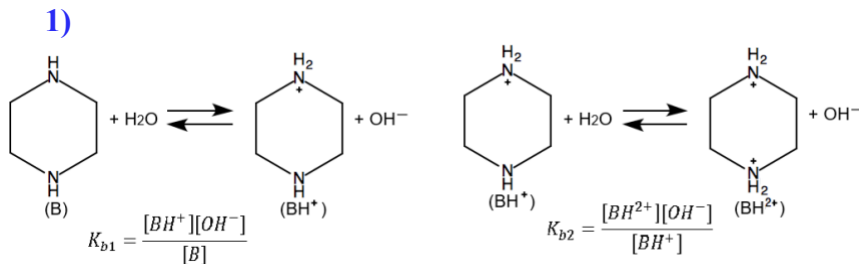
8) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'in sudaki çözünürlüğünü hesaplayınız. (14p)

9) 0.75 M piperazin ve 0.15 M piperazinyummonoklorür çözeltisi içeren bir çözeltide $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'in çözünürlüğünü hesaplayınız. Önceki sorularda piperazin için verilen K_b değerlerini kullanmanız durumunda sorunun puan değerinin %80'i dikkate alınarak puanlama yapılacaktır. (18p)

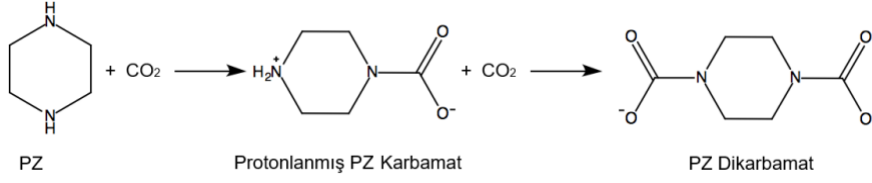
10) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ katısı sabit 0.1 M NH_3 ortamında tutuluyor, bu ortamdaki tüm denge tepkimelerini yazınız ve çözünürlüğü hesaplayınız. NH_3 için K_b : 1.8×10^{-5} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ve $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ için sırasıyla $\log \beta_1$:4.0, $\log \beta_2$:8.0, $\log \beta_3$:10.0 $\log \beta_4$:12.0. (25p)

Çözüm

1. Analitik Kimya (Soru yazarı: Yusuf Dilgin) (175p)



2)



3)

$T_1 = 20 + 273 = 293 \text{ K}$ $P_1 = 767.5 - 17.5 = 750 \text{ mmHg}$ $V_1 = 0.0195 \text{ L}$	STP Koşulları: $P_0 = 760 \text{ mmHg}$ $T_0 = 0 + 273 = 273 \text{ K}$ $V_0 = ?$
---	--

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} \quad \frac{750 \cdot 0.0195}{293} = \frac{760 \cdot V_0}{273} \quad V_0 = 0.0179 \text{ L N}_2$$

$$0.0179 \text{ L N}_2 * \frac{1 \text{ mol N}_2}{22.4 \text{ L N}_2} * \frac{1 \text{ mol PZ}}{1 \text{ mol N}_2} * \frac{86.14 \text{ g PZ}}{1 \text{ mol PZ}} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} * \frac{1 \text{ g örnek}}{0.255 \text{ g örnek}} = 270.4 \text{ mg/tablet}$$

I. Yol

$$P \cdot V = nRT$$

$$(750/760) \cdot 0.0195 = n \cdot 0.082 \cdot 293 \quad n = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol N}_2$$

$$1 \text{ mol N}_2 * \frac{1 \text{ mol PZ}}{1 \text{ mol N}_2} * \frac{86.14 \text{ g PZ}}{1 \text{ mol PZ}} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} * \frac{1 \text{ g örnek}}{0.255 \text{ g örnek}} = 270.4 \text{ mg/tablet}$$

Not: 1 soruda yanlış bulunan ve N atom sayısı 2'den farklı olan yapılar için çözüm (gidiş) yolu doğru ise küçük puan kırılarak puanlama yapılacaktır.

4)

$$E_{\text{hücre}} = E_k - E_a$$

$$1.357 = 0.771 - (0.0592/1) \log[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] - (0 - 0.0592/2) \log p\text{H}_2/[\text{H}^+]^2 \quad [\text{H}^+] = 1.26 \times 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^-] = 7.9 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{b1} \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^2 + K_{b1} \cdot [\text{OH}^-] + K_{b1} \cdot K_{b2}} \quad \text{Ortamda \%40 } [\text{BH}^+] \text{ ve \%60 } [\text{B}] \text{ olduğu dikkate}$$

$$\text{alındığında paydadaki } K_{b1} \cdot K_{b2} \text{ terimi ihmal edilirse } 0.4 = \frac{K_{b1}}{[\text{OH}^-] + K_{b1}} \text{ ve } K_{b1} = 4/6 [\text{OH}^-]$$

eşitliği elde edilir.

$$\text{Ya da } \alpha_0 = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2 + K_{b1} \cdot [\text{OH}^-] + K_{b1} \cdot K_{b2}} \quad \text{Yine } K_{b1} \cdot K_{b2} \text{ terimi ihmal edilirse } 0.6 =$$

$$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_{b1}} \text{ ve } K_{b1} = 4/6 [\text{OH}^-] \text{ eşitliği elde edilir. O halde}$$

$$K_{b1} = 4/6 \cdot 7.9 \times 10^{-5} \text{ den } K_{b1} = 5.27 \times 10^{-5}$$

5)

$$E_{\text{hücre}} = E_k - E_a$$

$$1.077 = 0.771 - (0.0592/1) \log[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] - (0 - 0.0592/2) \log p\text{H}_2/[\text{H}^+]^2 \quad [\text{H}^+] = 6.78 \times 10^{-6} \text{ ve}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.47 \times 10^{-9}$$

$\alpha_1 = \frac{K_{b1} \cdot [OH^-]}{[OH^-]^2 + K_{b1} \cdot [OH^-] + K_{b1} \cdot K_{b2}}$ Ortamda %40 $[BH^+]$ ve %60 $[BH_2^{2+}]$ olduğu dikkate alındığında paydadaki $[OH^-]^2$ terimi ihmal edilirse $0.4 = \frac{[OH^-]}{[OH^-] + K_{b2}}$ ve $K_{b2} = 6/4[OH^-]$ eşitliği elde edilir.

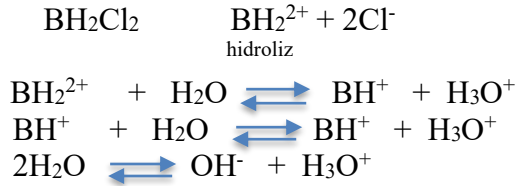
Ya da $\alpha_2 = \frac{K_{b1} \cdot K_{b2}}{[OH^-]^2 + K_{b1} \cdot [OH^-] + K_{b1} \cdot K_{b2}}$ Yine $[OH^-]^2$ terimi ihmal edilirse $0.6 = \frac{K_{b2}}{[OH^-] + K_{b2}}$ ve $K_{b2} = 6/4[OH^-]$ eşitliği elde edilir. O halde

$$K_{b2} = 6/4 \cdot 1.47 \times 10^{-9} \text{ den } K_{b2} = 2.21 \times 10^{-9}$$

6)

B + H ₂ O $\rightleftharpoons$ BH ⁺ + OH ⁻	C.K _{b1} > 10 ⁻¹² dir sudan gelen [OH ⁻] ihmal edilir.
0.06 - x	C.K _{b1} > 4.0 ⁴ · K _{b2} ² dir. II. bazlıktan gelen [OH ⁻] ihmal edilir.
0.06-x	K _{b1} = x ² /(0.06-x) x = 1.78x10 ⁻³ pOH = 2.75
	pH = 11.25

7)



Yük Denkliği: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] + 2[\text{BH}_2^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

Kütle denkliği: $[\text{Cl}^-] = 2C = [\text{B}] + [\text{BH}^+] + [\text{BH}_2^{2+}]$

II. eşdeğerlikte $[\text{BH}_2^{2+}] = 0.06 \times 50/90 = 0.033 \text{ M}$

$K_{a1} = K_{su}/K_{b2}$ ise $1 \times 10^{-14}/2.21 \times 10^{-9} = x^2/0.033-x$ 'den $x = 3.86 \times 10^{-4}$ **pH = 3.41**

8) I. Yol

Cu(OH) _{2(k)} $\rightleftharpoons$ Cu ²⁺ + 2OH ⁻	Suyun otoprotolizinden gelen [OH ⁻]'ın ortak iyon etkisi
2H ₂ O $\rightleftharpoons$ H ₃ O ⁺ + OH ⁻	K _{çç} = S(2S + 10 ⁻⁷) ² de ne S ne de 10 ⁻⁷ ihmal edilir. Üçüncü derece denklem çözülür.
	S = 3.1x10⁻⁷ M

II. yol

Yük denkliği $2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$K_{çç} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ 'den $[\text{Cu}^{2+}] = K_{çç}/[\text{OH}^-]^2$ ve K_{su} 'dan $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{su}/[\text{OH}^-]$ yerine yazılırsa

$2K_{çç}/[\text{OH}^-]^2 + K_{su}/[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]$ eşitliği elde edilir. Eşitlik düzenlenirse

$$[\text{OH}^-]^3 - K_{su}[\text{OH}^-] - 2K_{çç} = 0 \quad [\text{OH}^-]^3 - 10^{-14}[\text{OH}^-] - 3.2 \times 10^{-19} = 0 \quad [\text{OH}^-] = 6.89 \times 10^{-7}$$

$$S = [\text{Cu}^{2+}] = 6.89 \times 10^{-7}/2 = 3.4 \times 10^{-7} \text{ M}$$

9) $K_{b1} = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]} \quad 5.26 * 10^{-5} = \frac{0.15.[OH^-]}{0.75} \quad [OH^-] = 2.63 \times 10^{-4} \text{ M}$ Ortak iyon etkisi
 $K_{çç} = S(2S + 2.63 \times 10^{-4})^2$ de 2S ihmal edilir. $S = 2.3 \times 10^{-12} \text{ M}$ (ihmal doğru)

10)

$\begin{aligned} \text{Cu(OH)}_{2(k)} &\rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \\ \text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 &\rightleftharpoons \text{Cu(NH}_3\text{)}^{2+} \\ \text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 &\rightleftharpoons \text{Cu(NH}_3\text{)}_2^{2+} \\ \text{Cu}^{2+} + 3\text{NH}_3 &\rightleftharpoons \text{Cu(NH}_3\text{)}_3^{2+} \\ \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 &\rightleftharpoons \text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+} \\ \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \\ 2\text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \end{aligned}$	$\begin{aligned} K_{çç}: [\text{Cu}^{2+}].[OH^-]^2 \\ \beta_1 &= \frac{[\text{Cu(NH}_3\text{)}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}].[NH_3]} \\ \beta_2 &= \frac{[\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}].[NH_3]^2} \\ \beta_3 &= \frac{[\text{Cu(NH}_3\text{)}_3^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}].[NH_3]^3} \\ \beta_4 &= \frac{[\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}].[NH_3]^4} \end{aligned}$
$\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \\ 0.1 & & - \quad - \\ -x & & +x \quad +x \\ \hline 0.1-x & & x \quad x \\ K_{b1} = x^2/0.1-x \\ x = [OH^-] = 1.34 \times 10^{-3} \text{ M} \end{array}$	

$$S = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu(NH}_3\text{)}^{2+}] + [\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^{2+}] + [\text{Cu(NH}_3\text{)}_3^{2+}] + [\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}]$$

$$S = [\text{Cu}^{2+}] + \beta_1.[\text{Cu}^{2+}].[NH_3] + \beta_2.[\text{Cu}^{2+}].[NH_3]^2 + \beta_3.[\text{Cu}^{2+}].[NH_3]^3 + \beta_4.[\text{Cu}^{2+}].[NH_3]^4$$

$$S = [\text{Cu}^{2+}](1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4)$$

$$S = [\text{Cu}^{2+}].(1 + 10^4(0.1) + 10^8(0.1)^2 + 10^{10}(0.1)^3 + 10^{12}(0.1)^4)$$

$$S = [\text{Cu}^{2+}].1.11 \times 10^8 \quad [\text{Cu}^{2+}] = S/1.11 \times 10^8$$

Hem ortak iyon etkisi hem kompleksleşme birlikte dikkate alınır;

$$K_{çç} = S/1.11 \times 10^8 (2s + 1.34 \times 10^{-3})^2 \text{ den } 2S \text{ ihmal edilirse ve denklem çözülürse } S = 9.9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

2. Anorganik Kimya I (Soru yazarı: Toghrul Almammadov) (110p)

Ülkemizin Endüstriyel Bir Hazinesi: Bor

Bor (boron) hem periyodik tabloda hem de kimya tarihinde özel bir yere sahip olan bir elementtir. Türkiye, dünyadaki bor rezervlerinin %73'üne sahip olup, 2. sıradaki Rusya'nın yaklaşık 10 katı bor madenine sahiptir.

Bor mineralleri insanlık tarafından çok eski çağlardan beri tanınmasına rağmen elementel borun keşfi oldukça geç gerçekleşmiştir. İlk saf bor, 1808 yılında Joseph-Louis Gay-Lussac, Louis Jacques Thénard ve aynı yıl içinde bağımsız olarak Sir Humphry Davy tarafından bor tuzlarının ve borik asidin indirgenmesi yoluyla elde edilmiştir.



1. Borik asidin ve bor (III) oksidinin potasyumla ayrı ayrı indirgeyerek elementel bor eldesi reaksiyonlarının denklemini **yazınız. (10p)**

Bu yöntemle elde edilen borun saflığı oldukça düşüktür. Ürün, çeşitli borürler, metal oksit kalıntıları ve amorf bor içeren karmaşık bir karışımdan oluşmaktadır. Farklı indirgeme teknikleri zamanla daha yüksek saflıkta bor üretimine imkân tanısa da, en yüksek saflığa ilk kez 1909 yılında Ezekiel Weintraub tarafından ulaşılmıştır. Weintraub, uçucu bor halojenürlerin—özellikle BCl_3 'ün hidrojen ile indirgenmesi esasına dayanan yöntemiyle, gerçek anlamda yüksek saflıkta elementel bor elde etmeyi başardı.

2. BCl_3 için indirgenme tepkimesinin denklemini **yazınız. (5p)**

Bor doğada en çok boraks halinde ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$) bulunur. Asidik ortamda hidroliz ile bir asit ve bir de tuz oluşturur.

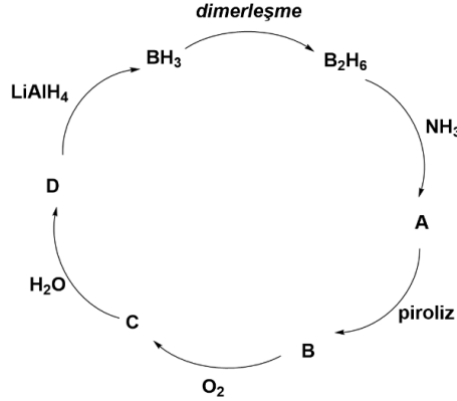
3. Boraksın yapısal formülünü **çiziniz** ve asidik hidrolizi için HCl ile denklemini **yazınız. (10p)**

Bor elementi, karbon gibi hidrojenden zengin bileşikler oluşturabilme özelliğine sahiptir. Bu serinin en basit üyesi BH_3 olarak bilinen borandır. Ancak BH_3 , yapısal elektron eksikliği nedeniyle tek başına kararlı bir tür değildir. Bu yüzden ya iki BH_3 birimi birleşerek B_2H_6 'yı oluşturur ya da uygun Lewis bazlarıyla kompleks hâline geçerek dengelenir. Benzer şekilde, bor halojenürleri de belirgin Lewis asidi karakterleri sayesinde elektron çiftini kolayca kabul ederek çeşitli ürünler oluşturur ve bor kimyasının reaktivite yönünden en önemli bileşik sınıflarından birini meydana getirirler.

4. BH_3 ve B_2H_6 'nın yapılarını **çiziniz** ve BH_3 'ün kararsızlığını ve B_2H_6 'nın daha kararlı olma sebebini **açıklayınız. (6p)**

5. BH_3 ve bor halojenürlerin Lewis asitliğine göre **sıralayınız** ve açıklayınız. (8p)

Aşağıda BH_3 dönüşümü verilmiştir:



6. A-D bileşiklerini **bulunuz**. (8p)

İpuçları: A bileşiği 300°C 'de diboran ve amonyakın ısıtılmasıyla oluşuyor. A bileşiği halkalı yapıdadır ve renksiz sıvıdır. B bileşiği oluştuğunda hafif bir gaz meydana çıkıyor.

7. Tüm reaksiyonlar için denklemleri **yazınız**. (8p)

A bileşiği aynı zamanda X bileşiğinden de sentezlenebiliyor. X bileşiği ise 3:3 oranında NH_4Cl ve BCl_3 ile tepkimesiyle ve bir asidin diğer bir ürün olarak çıkması sonucuyla meydana geliyor.

8. X'in meydana gelme reaksiyonunu **yazınız** ve X'in yapısını **çiziniz**. (8p)

X, 3 mol LiBH_4 ile reaksiyona girerek A'yı oluşturuyor. Çıkan gazı sabitlemek adına tetrahidrofuran kullanılıyor.

9. Bu tepkime için denklemi **yazınız** ve A'nın yapısını **çiziniz**. (7p)

NaBH_4 ile $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2:1 oranında) arasında tepkimeyle amonyak boran oluşuyor. Bu bileşik başlangıç madde olarak farklı bor-azot bileşik türevleri sentezinde kullanılabilir.

10. Bu tepkime için denklem **yazınız**. (5p)

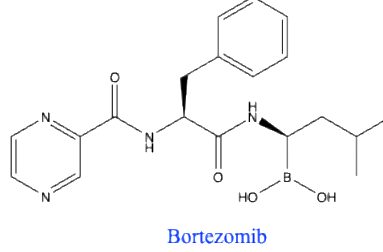
B bileşiği hem hekzagonal hem de kübik şekilde kristal oluşturabiliyor. Kübik halinde tip 1 atomları yüzey merkezi olarak tüm oktahedral boşlukları doldurup tip 2 atomları ise tetrahedral boşlukların 50%'ini dolduruyor (çinkoblend yapısı).

11. Bu kübik kafes yapısını **çiziniz**. Atomları tip 1 ve tip 2 olarak **belirtiniz**. Bu bileşik için hibridizasyon varsa **belirtiniz**. (10p)

B bileşiğinin kenar uzunluğu (latis parametresi) $3.6157 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir ($1\text{m}=10^9 \text{ \AA}$).

12. Bu kübik yapıda yoğunluğu **bulunuz**. (15p)

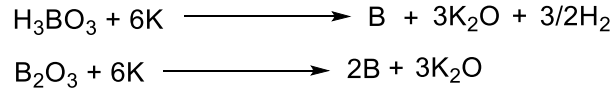
13. Bor bileşikleri ilaç endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin bortezomib, multipl miyelom ve mantle hücreli lenfoma tedavisinde kullanılan bir kanser önleyici ilaçtır. Bortezomibin aktif izomerinin açık yapısı aşağıda verilmiştir.



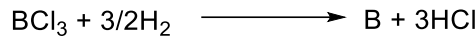
- a) Bortezomitteki stereojenik merkezlerin konfigürasyonunu (R/S) belirleyiniz. **Her bir doğru cevap 3p, her bir yanlış cevap -3p.** (Ceza puanı sadece bu sorunun toplam puanına yansıtılacaktır)
- b) Yapıdaki en asidik hidrojen atomunu ve bazlığı en yüksek azot atomunu cevap kağıdındaki yapı üzerinde daire içine alarak belirtiniz. **Her bir doğru cevap 2p, toplam 4p.**

Çözüm

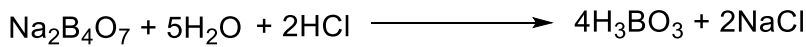
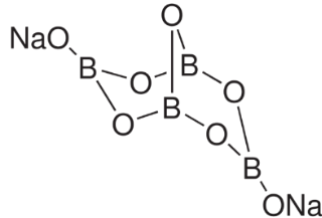
1.



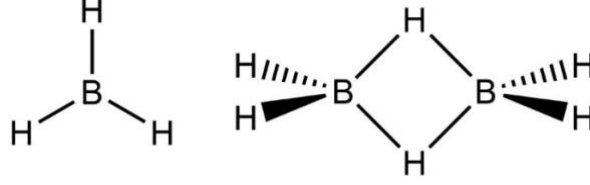
2.



3.



4.

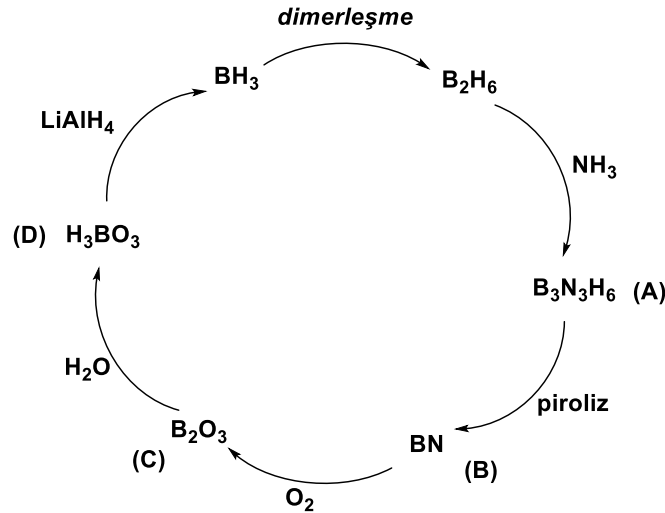


BH_3 molekülü bor atomunun yalnızca 6 elektrona sahip olması nedeniyle ciddi bir elektron eksikliği taşır ve bu yüzden tek başına kararlı değildir; borun boş p-orbitali onu güçlü bir Lewis asidi yapar ve BH_3 ortamda hemen reaksiyona girer. Bu kararsızlık, iki BH_3 biriminin birleşip B_2H_6 (diboran) oluşturmasıyla giderilir; çünkü diboranda bulunan köprü hidrojenler aracılığıyla oluşan 3 merkezli 2 elektronlu bağlar elektronların bor atomları arasında paylaşılmasını sağlar, böylece bor atomları oktete daha çok yaklaşır ve molekülün toplam enerjisi düşer. Bu nedenle BH_3 , B_2H_6 'ya göre çok daha az kararlıdır ve normal koşullarda serbest BH_3 bulunmaz.

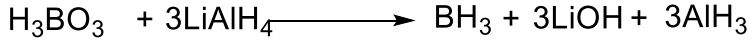
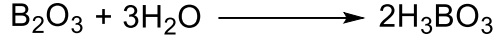
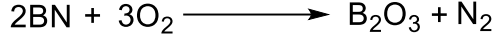
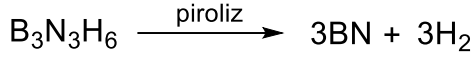
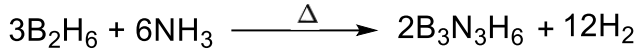
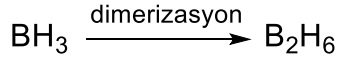
5. BX_3 türlerinde Lewis asitliği, bor atomunun boş p-orbitaline elektron kabul etme isteği ile ilgilidir. F en küçük ve en elektronegatif halojendir, bu nedenle BF_3 'te $\text{F} \rightarrow \text{B}$ arasında güçlü π -backbonding ($p\pi-p\pi$ etkileşimi) olur. Bu geri bağlanma, borun elektron eksikliğini bir miktar giderir ve BF_3 'ü en zayıf Lewis asidi yapar. Aşağı doğru gidildikçe halojenlerin p-orbitalleri borun p-orbitaliyle daha kötü örtüşür. Bu nedenle π -backbonding azalır, bor daha elektron eksik hâle gelir ve Lewis asitliği artar. Hiç π -backbonding yapamayan BH_3 ise en fazla Lewis asitliğine sahiptir:



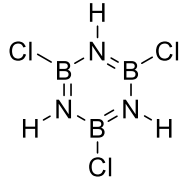
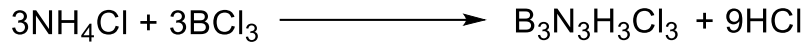
6.



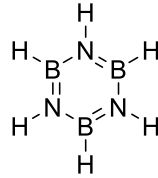
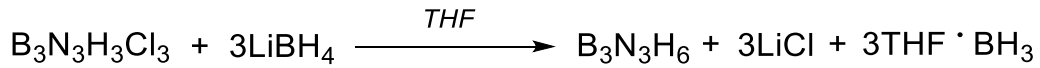
7.



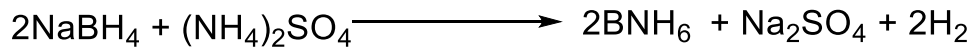
8.



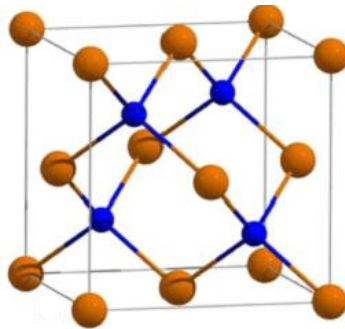
9.



10.



11.



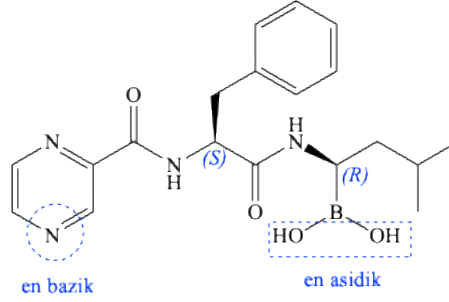
● Tip 1

● Tip 2

Kübik haldeki hibridizasyon elmastaki gibi sp^3 'tür.

12. $(10.81 + 14.00) \times 4 / N_A (3.62 \times 10^{-8})^{-3} = 3.48 \text{ g/cm}^3$

13.



3. Anorganik Kimya 2 (Soru yazarı: Murat Taş) (100p)

Kirletici Gazlar

1- Farklı türde atomlar içeren diatomik **A** gazı spin manyetik momenti 1.73 BM olan, atmosferde yıldırımlar aracılığı ile ya da araç egzozları, sanayi faaliyetleri, termik santraller gibi insan faaliyetleri sonucunda yüksek sıcaklıklarda da oluşabilen bir bileşiktir. **A** gazının bileşenlerinden birinin (**X**) ilk beş iyonlaşma enerjisi sırasıyla 1402, 2856, 4578, 7475, 9445 kJ/mol ve diğer bileşenin (**Y**) ise sırasıyla 1314, 3388, 5300, 7469, 10989 kJ/mol olduğuna göre **A** gazının Lewis nokta yapısının yazınız. Paramanyetik özelliğini ilgili enerji diyagramını da çizerek gösteriniz (Neon'un ilk beş iyonlaşma enerjisinin 2080, 3952, 6122, 9371, 12177 kJ/mol olduğunu dikkate alabilirsiniz) **(15p)**

2- Odun, kömür, gazyağı kullanılan soba, fırın, şöminelere ek olarak tütün dumanı gibi iç mekan kaynakları yanında, kömür veya fosil yakıt kullanan termik santraller, fosil yakıt kullanan araçların egzozları gibi dış mekan kaynaklarınca insan faaliyetlerinin sonucunda havaya salınan gazlar arasında NO₂ gazı da bulunmaktadır. NO₂ gazının Lewis yapısını yazarak spin manyetik momentini hesaplayınız. **(5p)**

3- NO₂ gazı bileşiği düşük sıcaklıklarda **I** reaksiyonuna uygun olarak dimerleşmiş olduğu **B** bileşiği ile dengede bulunur. Bunun yanında **II** reaksiyonundaki gibi NO bileşiği ile birleşerek **C** bileşiğini de oluşturabilmektedir. İlgili reaksiyonları yazınız, **B** ve **C** bileşiklerinin Lewis yapılarını çizin, spin manyetik momentlerini hesaplayınız. **(20p)**

4- NO ve NO₂ gazları atmosferde eşdeğer gram sayıda ozon (O₃) gazı ile tepkimeye girerek yine eşdeğer gram sayıda oksijen gazı ve sırasıyla NO₂ ile **D** türünü oluşturmaktadır. Bu

nedenle NO ve NO₂ gazları ozon tabakasının incelmesinden sorumlu olan bileşikler arasında yer alırlar. İlgili reaksiyonları yazarak D türündeki bağ uzunluklarını karşılaştırınız. (20p)

5- Atmosferde NO gazı oksijen ile tepkimeye girerek de NO₂ gazına dönüşebilir. NO₂ gazı ise atmosferde ozon ile reaksiyona girerek D türünden başka, su buharı ile tepkimeye girerek nitrik asit oluşturan (III) N₂O₅ bileşiğini de meydana getirir. Sonuçta nitrik asit yağmurlarının oluşmasına da sebep olduğundan doğal yaşama da zarar verici etkisi yüksek bir bileşiktir. III reaksiyonunu yazarak NO ve NO₂ bileşiklerinde azot ve oksijen arasındaki bağın uzunluklarını karşılaştırınız. (10p)

6- Bataklık, toprak altı gibi oksijensiz veya az oksijenli ortamlarda biyolojik süreçler sonunda ortaya çıkabilen N₂O gazı, CO₂ gibi küresel ısınmada rolü olan önemli sera gazlarından biridir. NO₂, N₂O ve O₃ moleküllerinin bağ açılarını karşılaştırınız. (15p)

7- N₂O gazı sera gazı etkisi olan en önemli türler arasında yer almasına rağmen yüksek sıcaklıkta kendi kendine parçalanarak (IV) oksijen gazı ürettiğinden yanma verimliliğini artırmak üzere roketlerde oksitleyici olarak kullanılmaktadır. IV reaksiyonunu yazarak NO ve oksijen molekülünün bağ enerjileri ve moleküllerin dipol momentlerini karşılaştırınız, molekülleri mıknatıs tarafından etkilenme kuvvetlerine göre sıralayınız. (15p)

Çözüm

1)

	Paramanyetik ve eşleşmemiş tek elektron içerdiği anlaşılan diatomik A gazını, oluşturan atomlar için ilk beş iyonlaşma enerjisi değeri verildiğine ve birinci iyonlaşma enerjileri Neon'un iyonlaşma enerjisinden küçük olduğuna göre bunlar B, C, N, O ve F atomlarından ikisi olmalıdır. $IE_{1X} > IE_{1Y}$ ve $IE_{2X} < IE_{2Y}$ olduğuna göre X=N ve Y=O olmalıdır. Buna göre diatomik XY=A=NO olmalıdır. NO: $T_{des} = 5+6 = 11$ $\text{:}\ddot{\text{N}}^{+1} \text{---} \ddot{\text{O}}^{-1}\text{:} \longleftrightarrow \text{:}\ddot{\text{N}}^0 \text{=}\ddot{\text{O}}^0\text{:}$ MO diyagramında eşleşmemiş 1 elektron bulunduğundan molekül paramanyetik olmalıdır.
--	---

2)

	Eşleşmemiş 1 elektron bulunduğundan molekül paramanyetiktir ve spin manyetik momenti $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$ $\mu_s = \sqrt{1(1+2)}$ $\mu_s = 1.73$
--	--

3)

I reaksiyonu	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ B	Eşleşmemiş elektron bulunmadığından molekül diamanyetiktir ve spin manyetik momenti 0'dır.
II reaksiyonu	$\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ C	Eşleşmemiş elektron bulunmadığından molekül diamanyetiktir ve spin manyetik momenti 0'dır.

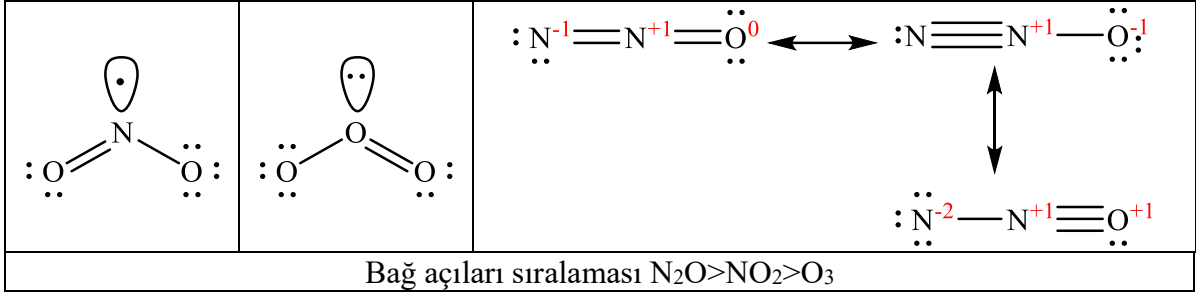
4)

$\text{NO} + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{O}_2$
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_3 + \text{O}_2$ D
NO₃ radikalinin Lewis yapısındaki rezonans nedeni ile çift bağın hangi iki atom arasında bulunduğu net değildir. Buna delokalizasyon denir. Dolayısı ile NO₃'de N ile O'ler arasında ki bağ tekli bağdan kısa, ikili bağdan uzundur.

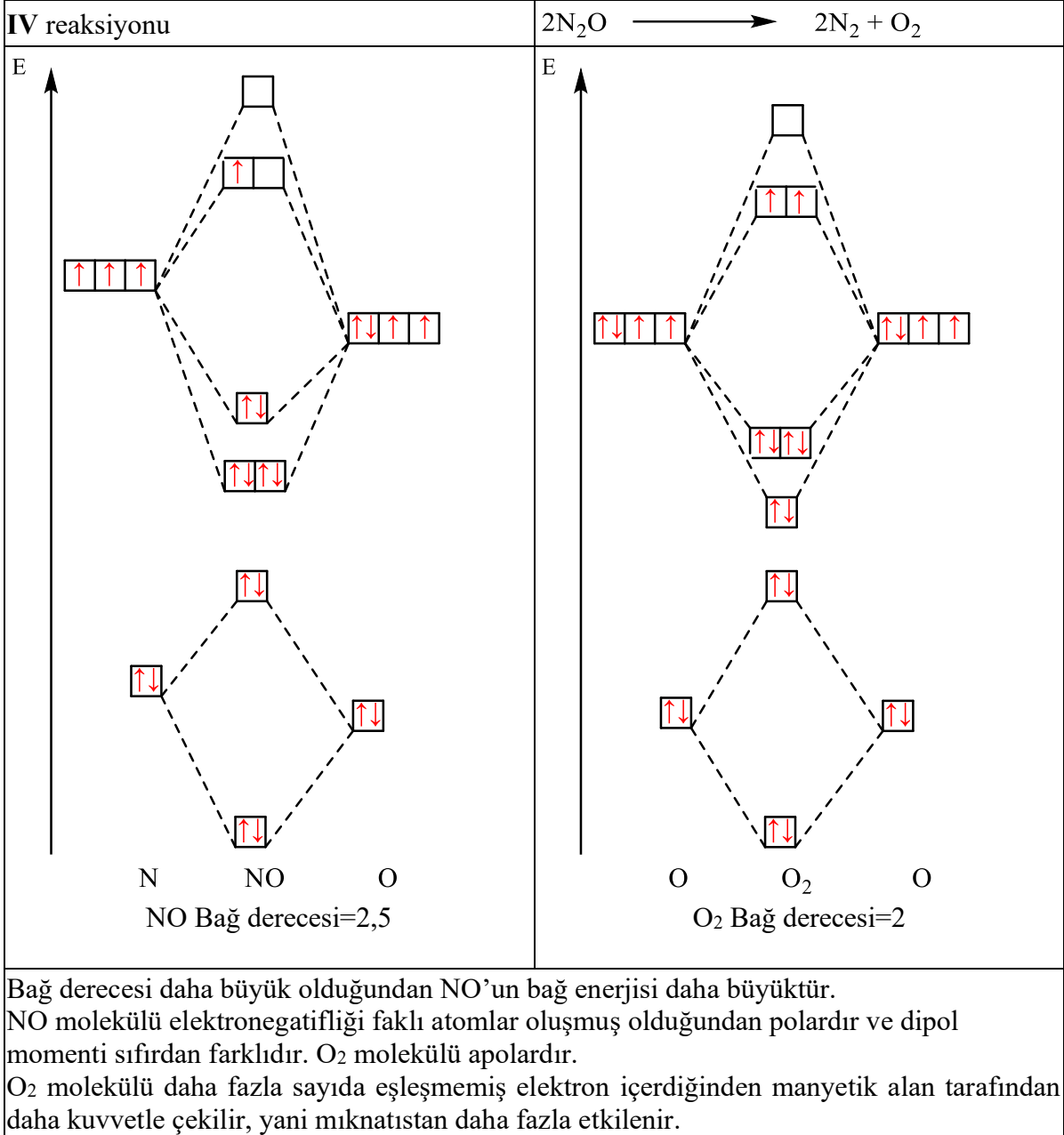
5)

III reaksiyonu	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3$
NO'de N ile O arasında çift bağ bulunurken NO₂'nin Lewis yapısındaki rezonans nedeni ile çift bağın hangi iki atom arasında bulunduğu net değildir. Buna delokalizasyon denir. Dolayısı ile NO₂'de N ile O'ler arasında ki bağ tekli bağdan kısa, ikili bağdan uzundur. Bu nedenle bağ uzunluk sıralaması NO < NO₂ şeklindedir.	

6)



7)



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

Çeşitli Olaylarda Fizikokimyasal Hesaplamalar

1) Yangın durumlarında ortaya çıkan başlıca ani toksik tehditler karbon monoksit, dumandaki çok sayıda tahriş edici organik kimyasal, oksijen tükenmesi ve ısıdır. Yangın ve yangın dışı ölümlerdeki toksikolojik bulguların analizi ve hayvanların çeşitli yanan maddelerden çıkan dumana maruz kalma sonuçları, karbon monoksitin modern yangınlardaki başlıca toksik madde olma olasılığının hala yüksek olduğunu göstermektedir. Karbon monoksit (CO), hemoglobin üzerindeki bağlanma yerleri için O_2 ile rekabet eder, ancak bağlandıktan sonra CO molekülleri O_2 molekülleri kadar kolay uzaklaştırılmaz, bu nedenle yukarıda bahsedilen yangın durumlarında olduğu gibi CO zehirlenmesi aslında O_2 eksikliği veya boğulmadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda güvenli CO seviyesinin 50 ppm olduğu belirlenmiştir. Genel olarak zehirlenme belirtileri 800 ppm'de ortaya çıkar ve seviye 3200 ppm'ye ulaşırsa 30 dakika içinde ölüm meydana gelir. Havadaki O_2 'nin kısmi basıncını 0.20 atm olarak aldığımızda; seviye 50 ppm, 800 ppm ve 3200 ppm CO olduğunda O_2 moleküllerinin CO moleküllerine oranı nedir? (24p)

Güvenli olmak için soluduğumuz havadaki her bir CO molekülü için en az kaç tane O_2 molekülüne ihtiyacımız olduğunu belirtin. (6p)

CO ve O_2 'nin $25^\circ C$ 'de ve ideal gaz gibi davrandığını, insan vücudunun ise sabit hacimli bir sistem olduğunu varsayın. ppm miktarı, bir gaz karışımı olan havanın metreküpü başına 1 g kirletici olarak alınabilir ve kütle yoğunluğuna benzer şekilde g/L birimi cinsinden yazılabilir. $1 m^3 = 1000 L$

2) Genel olarak iş, sabit bir karşıt kuvvete karşı hareket ederken kat edilen mesafe ve kuvvetin şiddetinin (F) çarpımı şeklinde tanımlanabilir. Dünya yüzeyinde bir m kütleli cismi h yüksekliğine dik yönde yükseltmek için gereken iş de benzer şekilde hesaplanabilir.

Küçük bir kuşun kütlesinin 30 g olduğunu varsayalım. $25^\circ C$ 'de 1.0 mol glükozun ($C_6H_{12}O_{6(k)}$) karbondioksit gazına ve sıvı suya oksidasyonuna eşlik eden Gibbs enerjisindeki değişim $-2808 kJ$ ise (a) bu kuşun yerden 10 metre yükseklikteki bir dala dikey olarak uçmak için tüketmesi gereken minimum glükoz kütlesi (10p) ve (b) bu olay süresince toplam entropi değişimi (ΔS_{toplam}) miktarını hesaplayın. (10p). $g = 9.81 m s^{-2}$;

3) Günlük hayatta termodinamik uygulamaların yapıldığı birçok olay bulunmaktadır. Örneğin, evimizde bir çay veya kahve hazırlamak için sıcak suya ihtiyacımız olduğunda termodinamiksel hesaplamalar yapılabilir. Evimizde propan gazı içeren üzerinde manometre olan 200 L'lik bir tanka bağlı setüstü bir ocağımızın bulunduğunu ve bu tanktaki propan gazının (C_3H_8 , g), $26^\circ C$ 'de 2.35 atm basınçta tutulduğunu varsayalım. Bir miktar gazın, tanktaki gaz basıncının aynı sıcaklıkta 1.10 atm'ye düşene kadar ortamdaki fazla miktarda $O_2(g)$ ile yakıldığını ve yanma sonucu oluşan ısının bir kısmının, 132.5 L suyu $26.0^\circ C$ 'den $62.2^\circ C$ 'ye ısıtmak için kullanıldığını düşünelim.

(a) Yanma ürünlerinin $\text{CO}_2(\text{g})$ ve $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ olduğu varsayıldığında, 26°C 'de gazın ΔH_{yanma} değeri nedir? (12p)

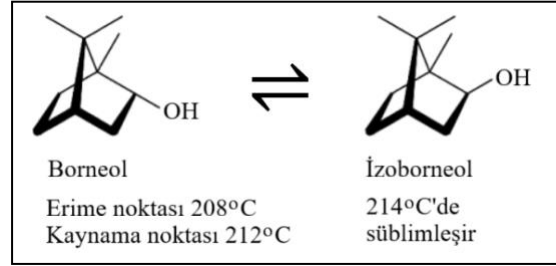
(b) ΔH_{yanma} sabit kabul edilirse, yanma sonucu oluşan ısıнын % kaçının suyu ısıtmak için kullanıldığını hesaplayın. (12p) Propanın ideal gaz gibi davrandığını varsayın.

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = -285.8 \text{ kJ/mol}; \quad d(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 1.0 \text{ g mL}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) = -104.5 \text{ kJ/mol}; \quad C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; M(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$$

4) Genel bir reaksiyon için herhangi bir andaki Gibbs enerji değişimi $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ ile belirlenir. Burada Q reaksiyon oranı olarak adlandırılır. ΔG° ise standard reaksiyon Gibbs enerjisidir.

Parfümlerde bir terpen olarak kullanılan borneol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$), yandaki şekilde verilen yapı ve özelliklere sahiptir. Borneol, 230°C 'de $K_c = 0.106$ olan izo-borneole izomerize olur. 2.0 L'lik bir kaptan 16.0 g borneol tozu, 4.0 g izo-borneol ile birleştirilir, ardından 230°C 'ye ısıtılıp dengeye gelmesi beklenirse:



(a) Konsantrasyonlar başlangıç durumuna göre aynı kalır mı? Kalmazsa, denge hangi yöne kayar? (9p)

(b) Dengeye geldikten sonra karışımdaki her izomerin kütleleri ne olur? (9p)

(c) Başlangıç reaksiyon sistemi için ΔG değeri nedir? (9p)

5) Michaelis-Menten mekanizması enzimatik reaksiyon mekanizmalarını açıklayan bir mekanizmadır. Bu mekanizma ile ilgili türetilen denklemde yer alan parametreleri belirlemek için aşağıdaki Lineweaver-Burk çizimi kullanılır.

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{\text{maks}}} + \left(\frac{\alpha K_M}{v_{\text{maks}}} \right) \frac{1}{[S]_0}$$

Denklemdeki K_M Michaelis sabiti, v_{maks} maksimum hızı, v enzimatik reaksiyonun hızı ve $[S]_0$ substrat başlangıç konsantrasyonudur. α terimi ile enzim-inhibitör arasındaki bağlanma reaksiyonunun denge sabiti K_I ve α' terimi ile enzim/substrat kompleksi-inhibitör arasındaki bağlanma reaksiyonunun denge sabiti K_I' arasındaki ilişki aşağıdaki eşitliklerle verilir:

$$\alpha = 1 + \frac{[In]}{K_I} \quad \alpha' = 1 + \frac{[In]}{K_I'}$$

İnhibitör yokluğunda $\alpha = \alpha' = 1$ 'dir. İnhibitör varlığında: yarışmalı inhibisyonunda $\alpha' = 1$ ve $\alpha > 1$; yarı-yarışmalı inhibisyonunda $\alpha' > 1$ ve $\alpha = 1$; yarışmasız inhibisyonunda $\alpha = \alpha' > 1$ 'dir.

Bir kimyager, inhibitör A'nın ve ayrı bir prosedürde inhibitör B'nin varlığında ve yokluğunda enzim katalizli bir reaksiyonun başlangıç hızlarını ölçmüştür. Her iki durumda da inhibitör konsantrasyonu 8.0 mM'dır. Elde edilen veriler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

$[S]_0/M$	$v_0 = M/s$ (İnhibitör yok)	$v_0 = M/s$ (İnhibitör A)	$v_0 = M/s$ (İnhibitör B)
5.0×10^{-4}	1.25×10^{-6}	0.58×10^{-6}	0.38×10^{-6}
1.0×10^{-3}	2.00×10^{-6}	1.04×10^{-6}	0.63×10^{-6}
2.5×10^{-3}	3.13×10^{-6}	2.00×10^{-6}	1.00×10^{-6}
5.0×10^{-3}	3.85×10^{-6}	2.78×10^{-6}	1.25×10^{-6}
1.0×10^{-2}	4.55×10^{-6}	3.57×10^{-6}	1.43×10^{-6}

(a) Enzim için K_M ve v_{maks} değerlerini hesaplayın. (24p)

(b) A ve B inhibitörleri tarafından uygulanan inhibisyon türlerini ayrı ayrı belirleyin ve her bir durumda K_I ve/veya K'_I değer(ler)ini hesaplayın. (25p)

Not: Sorunun çözümünde **grafik çizme yöntemini** kullanın. Grafik çizme yerine hesap makinesinden hesaplama yapıldığı takdirde **puan verilmeyecektir**. Gerekli olan 3 doğrusal eğriyi aynı grafik üzerinde çiziniz.

Çözüm

$$1) \quad p_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{toplam}} p_{toplam}; \quad p_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{toplam}} p_{toplam}; \quad \frac{p_{O_2}}{p_{CO}} = \frac{\frac{n_{O_2}}{n_{toplam}} p_{toplam}}{\frac{n_{CO}}{n_{toplam}} p_{toplam}} \rightarrow \frac{p_{O_2}}{p_{CO}} = \frac{n_{O_2}}{n_{CO}}$$

$$50 \text{ ppm} = \frac{50 \text{ g}}{1 \text{ m}^3 \text{ hava}} \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 0.050 \text{ g/L} \quad 800 \text{ ppm} = \frac{800 \text{ g}}{1 \text{ m}^3 \text{ hava}} \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 0.800 \text{ g/L}$$

$$3200 \text{ ppm} = \frac{3200 \text{ g}}{1 \text{ m}^3 \text{ hava}} \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 3.200 \text{ g/L}$$

$$pV = nRT \rightarrow pV = \frac{m}{M} RT \rightarrow p = \frac{m RT}{V M} \rightarrow p = \frac{dRT}{M}$$

$$p_{CO} = \frac{0.050 \text{ g/L} (0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}{28.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0437 \text{ atm}$$

$$p_{CO} = \frac{0.800 \text{ g/L} (0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}{28.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.698 \text{ atm}$$

$$p_{CO} = \frac{3.200 \text{ g/L} (0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}{28.0 \text{ g mol}^{-1}} = 2.793 \text{ atm}$$

$$50 \text{ ppm} \rightarrow \frac{n_{O_2}}{n_{CO}} = \frac{0.20 \text{ atm}}{0.0437 \text{ atm}} = 4.58 \approx 4.6; \quad 800 \text{ ppm} \rightarrow \frac{n_{O_2}}{n_{CO}} = \frac{0.20 \text{ atm}}{0.698 \text{ atm}} = 0.287 \approx 0.3$$

$$3200 \text{ ppm} \rightarrow \frac{n_{O_2}}{n_{CO}} = \frac{0.20 \text{ atm}}{2.793 \text{ atm}} = 0.072$$

Yani güvenli olmak için soluduğumuz havadaki her 1 CO molekülüne karşılık 4.6'dan fazla O₂ molekülüne ihtiyacımız var.

2) (a) Burada yapılan iş yerçekimi kuvvetine karşı yapılan genleşme işi dışındaki maksimum işe (w) ve bu iş de Gibbs enerjisindeki değişime (ΔG) eşittir:

$w = (30 \times 10^{-3} \text{ kg}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2}) \times (10 \text{ m}) = 2.94 \text{ J}$ veya -2.94 J (sistem yani kuş iş yapar)

1 mol glüközün yanması ile 2808 kJ ise 2.94 J için gerekli olan glüközün mol miktarı:

$$n = \frac{2.94 \text{ J}}{2808 \text{ kJ mol}^{-1}} = 1.05 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$m = nM = (1.05 \times 10^{-6} \text{ mol}) \times (180 \text{ g mol}^{-1}) = 1.88 \times 10^{-4} \text{ g} \approx 0.19 \text{ mg}$$

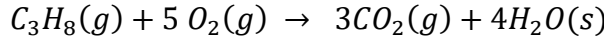
(b) $\Delta S_{\text{toplaml}} = \Delta S + \Delta S_{\text{çevre}}$; Sabit T ve p: $\Delta S_{\text{çevre}} = -\Delta H/T$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta S_{\text{toplaml}} = \Delta S - \Delta H/T \rightarrow T\Delta S_{\text{toplaml}} = T\Delta S - \Delta H$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \Delta G = -T\Delta S_{\text{toplaml}}$$

$$\Delta S_{\text{toplaml}} = -\frac{\Delta G}{T} = -\frac{-2.94 \text{ J}}{298 \text{ K}} \rightarrow \Delta S_{\text{toplaml}} = +9.87 \times 10^{-3} \text{ J/K}$$

3) (a)



$$\Delta_r H = \Delta H_{\text{yanma}} = [3 \times \Delta_f H^\circ(CO_2, g) + 4 \times \Delta_f H^\circ(H_2O, s)] - [\Delta_f H^\circ(C_3H_8, g)]$$

$$\Delta H_{\text{yanma}} = [3 \times (-393.5 \text{ kJ/mol} + 4 \times (-285.8 \text{ kJ/mol}))] - (-104.5 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H_{\text{yanma}} = -1180.5 \text{ kJ/mol} - 1143.2 \text{ kJ/mol} + 104.5 \text{ kJ/mol} = -2219.2 \text{ kJ/mol}$$

(b) Reaksiyona giren C₃H₈(g) miktarı Δn , başlangıç ve son durumlardaki n miktarlarından:

$$n_1 = \frac{p_1 V_1}{RT_1} \quad n_2 = \frac{p_2 V_2}{RT_2}$$

Tankın sıcaklığı ve hacmi sabit olduğundan;

$$\Delta n = n_2 - n_1 = \frac{p_2 V}{RT} - \frac{p_1 V}{RT} \rightarrow \Delta n = \frac{(p_2 - p_1)V}{RT}$$

$$\Delta n = \frac{(1.10 \text{ atm} - 2.35 \text{ atm})(200 \text{ L})}{(0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(299 \text{ K})} = -10.2 \text{ mol}$$

$$-q_{\text{yanma}} = -\Delta H_{\text{yanma}} \times \Delta n = -(-2219.2 \text{ kJ/mol}) \times (-10.2 \text{ mol}) = -2.263 \times 10^4 \text{ kJ}$$

$$q_{\text{abs}} = \Delta H_{\text{abs}} \times \Delta n = n \times C_{p,m}(H_2O, s) \times \Delta T$$

$$q_{\text{abs}} = \left(132.5 \text{ L} \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \frac{1.0 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \frac{1 \text{ mol}}{18.02 \text{ g}}\right) (75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(36.2 \text{ K}) = 2.004 \times 10^4 \text{ kJ}$$

$$\% = \frac{2.004 \times 10^4 \text{ kJ}}{2.263 \times 10^4 \text{ kJ}} \times 100 = \% 88.6$$

4) (a) Borneolden izo-borneole izomerizasyon reaksiyonunda $\Delta n = 0$ olduğu için $K_c = K_p$ 'dir.

$$Q = \frac{[B]_{iso}}{[B]} = \frac{n_{iso-B}/V_{toplam}}{n_B/V_{toplam}} = \frac{n_{iso-B}}{n_B} = \frac{m_{iso-B}/M}{m_B/M} = \frac{m_{iso-B}}{m_B}$$

$$Q = \frac{m_{iso-B}}{m_B} = \frac{4.0 \text{ g}}{16.0 \text{ g}} \rightarrow Q = 0.250$$

$Q > K_c$: bu durumda sistemin dengeye ulaşması için çok fazla ürün vardır. Bu nedenle, dengeye ulaşmak için ürün miktarının azalması ve tepkimeye giren madde artması gerekir: yani denge reaktanlara (borneol oluşum yönüne) doğru kayar.

$$(b) K_c = \frac{m_{iso-B}}{m_B} = \frac{4.0 \text{ g} - x}{16.0 \text{ g} + x} = 0.106$$

$$4.0 \text{ g} - x = 0.106 \times (16.0 \text{ g} + x) \rightarrow 4.0 \text{ g} - x = 1.696 + 0.106x$$

$$4.0 \text{ g} - 1.696 \text{ g} = x + 0.106x \rightarrow 2.304 \text{ g} = 1.106x \rightarrow x = 2.08 \text{ g}$$

$$\text{Dengedeki miktarlar: } m_{iso-B} = 1.92 \text{ g} \quad m_B = 18.08 \text{ g}$$

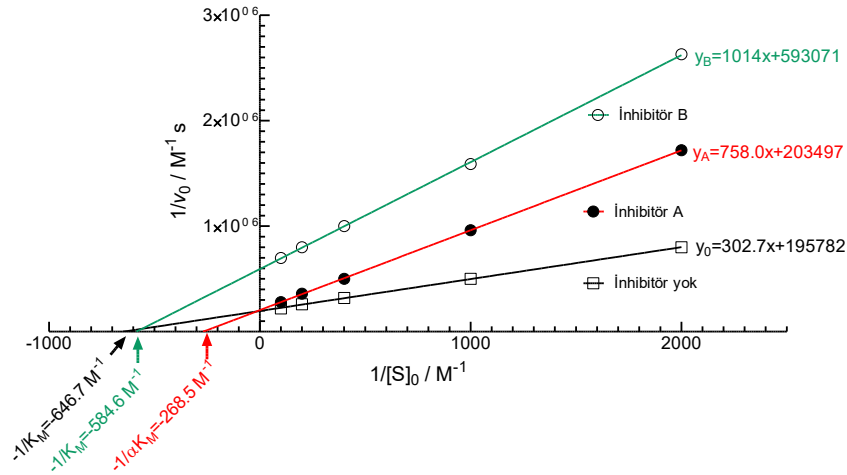
(c)

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q = (-RT \ln K) + RT \ln Q \rightarrow \Delta G = RT \ln \left(\frac{Q}{K} \right)$$

$$\Delta G = (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(503 \text{ K}) \ln \left(\frac{0.250}{0.106} \right) \rightarrow \Delta G = 3.59 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5)

$1/[S]_0 / M^{-1}$	$1/v_0 \text{ (s/M}^{-1}\text{)}$ İnhibitör yok	$1/v_0 \text{ (s/M}^{-1}\text{)}$ İnhibitör A	$1/v_0 \text{ (s/M}^{-1}\text{)}$ İnhibitör B
2000	8.00×10^5	1.72×10^6	2.63×10^6
1000	5.00×10^5	9.62×10^5	1.59×10^6
400	3.19×10^5	5.00×10^5	1.00×10^6
200	2.60×10^5	3.60×10^5	8.00×10^5
100	2.20×10^5	2.80×10^5	6.99×10^5



$$(a) \frac{1}{v_{maks}} = y - \text{kayım} = 195782 \text{ M}^{-1} \text{ s} \rightarrow v_{maks} = 5.1 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$$

$$-\frac{1}{K_M} = -646.7 \text{ M}^{-1} \rightarrow K_M = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

(b) İnhibitör A için: Yarışmalı inhibisyon;

$$\begin{aligned}
Eğim &= \frac{\alpha K_M}{v_{maks}} = \frac{K_M}{v_{maks}} \left(1 + \frac{[In]}{K_I} \right); & 758.0 \text{ s} \\
&= \frac{1.5 \times 10^{-3} \text{ M}}{5.1 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}} \left(1 + \frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ M}}{K_I} \right) \\
2.58 &= 1 + \frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ M}}{K_I} \rightarrow K_I = \frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ M}}{1.58} \rightarrow K_I \\
&= \mathbf{5.1 \times 10^{-3} \text{ M}}
\end{aligned}$$

İnhibitör B için: Yarışmasız inhibisyon;

$$\begin{aligned}
Eğim &= \frac{\alpha' K_M}{v_{maks}} = \frac{K_M}{v_{maks}} \left(1 + \frac{[In]}{K'_I} \right); & 1014.0 \text{ s} \\
&= \frac{1.5 \times 10^{-3} \text{ M}}{5.1 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}} \left(1 + \frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ M}}{K'_I} \right) \\
3.45 &= 1 + \frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ M}}{K'_I} \rightarrow K'_I = \frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ M}}{2.45} \rightarrow K'_I \\
&= \mathbf{3.3 \times 10^{-3} \text{ M}}
\end{aligned}$$

5. Fizikokimya-2 (Soru yazarı: Caner Ünlü) (80p)

R bir sabit olmasa idi...

Farklı bir evrende ideal gaz kavramı geçerliliğini korumakta olup, bu evrende **R sabitinin** artık bir **sabit olmadığı** ve **molar ağırlığa** bağlı **DOĞRUSAL** bir fonksiyon olarak tanımlandığı, dolayısıyla her molar ağırlığı farklı gaz için farklı bir değer alabileceği gözlemlenmiştir. Bu nedenle ideal gaz denklemi aşağıdaki biçimde ifade edilmektedir:

$$PV = n \mathbf{R(M_w)} T$$

Burada M_w , molar ağırlığı göstermektedir. $\mathbf{R(M_w)}$ ise her bir gaz için R değeridir. P basınç, V hacim, T ise sıcaklık değerleridir.

Tekrar edelim, bu durum, molar ağırlığı farklı olan her gaz için farklı bir R değeri bulunduğunu ortaya koymuştur.

Yapılan çalışmalar, bu evrende ideal gaz denkleminin aşağıdaki alternatif formda da ifade edilebildiğini göstermiştir:

$$\frac{PV}{mT} = \frac{a}{M_w} + b$$

Bu denklemde **a** ve **b** evrensel sabitler, *m* ise gazın ağırlığını göstermektedir.

Bu gözlemlerin ardından, X atomunun farklı moleküler biçimlerinin (X, X₂, X₄, X₈ ve X₁₆) gaz halleri için yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki değerler elde edilmiştir:

Tür	m (g)	P (bar)	V (L)	T (K)
X	4	2.4	4	320
X ₂	6.5	3.4	4	300
X ₄	12	2.62	8	340
X ₈	20	3.56	8	360
X ₁₆	35	3.51	11.09	380

Ve X gazı için R değeri 0.0310 J mol⁻¹ K⁻¹ olarak bulunmuştur.

a) (25p) X₄ ve X₈ gazları için **R değerlerini** hesaplayınız ve her bir hesabınızı gösteriniz.

Bu değerleri gerekli **GRAFİKLER üzerinden** bulunuz (eğim ve kesim noktaları), grafik dışında ulaşılan sonuçlar bu şık için toplam puanının **YARISI** üzerinden değerlendirilecektir, çünkü size verilen değerler yüksek miktarda sapmalar içermektedir ve bu durumda grafik üzerinden sonuca ulaşmak en doğru yoldur. (1 bar = 10⁵ Pa, 1 L = 10⁻³ m³, 1 Joule = 1 Pa m³)

Daha sonra yapılan gözlemler, bu evrendeki ideal gazlardan oluşan sistemlerin aynı bizim evrenimizde olduğu gibi;

$$H = U + PV$$

$$\Delta U = nC_{v,m}\Delta T$$

$$\Delta H = nC_{p,m}\Delta T$$

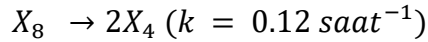
$$C_{p,m} = C_{v,m} + R(M_w)$$

denklemlerine uyduğu gözlemlenmiştir. İç enerji (ΔU) ve entalpi (ΔH) değişimlerinin. kapalı ve ideal bir sistemde yalnızca sıcaklığın fonksiyonu olduğu; açık bir sistemde ise hem sıcaklık hem de sistemdeki toplam madde miktarına bağlı olduğu anlaşılmıştır. $C_{v,m}$ ve $C_{p,m}$ ise sıcaklıktan bağımsızdır. Bu çalışma kapsamında kullanılan açık sistemde, önce **0.3 mol** saf gaz **300 K**'den **200 K**'e soğutulmuş, ardından vakuma karşı açılan bir açıklık üzerinden sistemden bir miktar gazın çıkışı sağlanmıştır ve aşağıdaki veriler gözlemlenmiştir.

BU DEĞİŞİMLER ESNASINDA HERHANGİ BİR REAKSİYON GERÇEKLEŞMEMİŞTİR.

X ₈ gazı için		X ₄ gazı için	
Çıkış sonrası sistemde kalan Gaz Miktarı	ΔU_{sistem} (Joule)	Çıkış sonrası sistemde kalan Gaz Miktarı	ΔU_{sistem} (Joule)
0.1 mol	-3	0.1 mol	-1.8
0.2 mol	-2	0.2 mol	-1.2

Daha sonra yapılan deneylerde ise **400 K**'de X_8 gazının X_4 gazına **geri dönüşümsüz** bir şekilde



bozulduğu fark edilmiştir. Başlangıçta kapalı bir kaptaki bulunan **10 mol X₈ gazı**, sıcaklığın bir anda 400 K'e çekilmesi ile 1 saat boyunca reaksiyonun devam etmesi sağlanmış, 1 saat sonunda ortam bir anda 200 K'e soğutulmuştur.

- c) **(35p)** Sistemin ilk hali (t_0 , X_8 gazı, 400 K) ve son hali (t_{1saat} , X_8 ve X_4 gazları, 200 K) arasındaki entalpi farkını hesaplayın ve tüm hesaplarınızı gösterin (a şıkkında R değerlerini hesaplayamayanlar X_4 için $0,08 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve X_8 için $0,125 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak alınız).

!!!!!!!!!!!!!!DİKKAT!!!!!!!!!!!!!!

Bu süreçlerin incelenmesinin ardından X_8 gazı **KENDİ EVRENİMİZE** getirilmiş ve **KENDİ** evrenimizde geçerli olan;

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (SABİT)}$$

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

$$H = U + PV$$

$$\Delta U = q + w$$

$$w = - \int P dV$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ (Tersinir süreçler için)}$$

$$\Delta S = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U = nC_{v,m}\Delta T$$

$$\Delta H = nC_{p,m}\Delta T$$

gibi değerler ve denklemler ile çalışılmıştır.

Adyabatik TERSİNİR süreçlerde;

$$PV^\gamma = SABİT$$

$$TV^{\gamma-1} = SABİT$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$$

denklemleri geçerlidir.

X₈ gazı, sıcaklıkları sırasıyla T_H=400 K ve T_C=200 K olan iki ısı rezervuarı arasında çalışan, tersinir bir **ısı makinasının** çalışma maddesi olarak kullanılmıştır.

Makine, her çevrimde **1,00 mol** X₈ gazını aşağıdaki dört ideal adımdan geçirir:

1. **1 → 2:** T_H=400 K’de tersinir izotermal genleşme; hacim **2 katına** (V’den 2V’ye) çıkmaktadır.
2. **2 → 3:** Tersinir adyabatik genleşme; sistem **400 K’den 200 K’ye** soğur.
3. **3 → 4:** T_C=200 K’de tersinir izotermal sıkıştırma; hacim V₃’ten V₄’e düşer.
4. **4 → 1:** Tersinir adyabatik sıkıştırma; **sistem başlangıç haline geri döner (400 K ve V hacmi).**

Bu bilgiler ışığında:

c) (20p) V₃ ve V₄ hacimlerini başlangıç hacmi (V) cinsinden hesaplayın ve tüm hesaplarınızı gösterin, her bir basamakta **SİSTEM** için gözlemlenen iş, ısı, ΔH, ΔU ve ΔS’i hesaplayın ve tüm hesaplarınızı gösterin (X₈ gazı için C_{p,m} = $\frac{9}{2}R$).

Çözüm

a)

$$\frac{PV}{mT} = \frac{a}{M_w} + b$$

eşitliğin her iki tarafı M_w ile çarpılır ise;

$$\frac{PVM_w}{mT} = a + bM_w$$

$$\frac{PV}{nT} = a + bM_w$$

$$PV = n(a + bM_w)T$$

Olarak yazılır ve

$$R = a + bM_w$$

İfadesi ortaya çıkacaktır. Daha sonra ilk formül, soru içerisinde verilen X, X₂, X₄, X₈ ve X₁₆ gazları için tekrar revize edilerek;

$$\frac{PV}{mT} = \frac{a}{M_w} + b$$

$$\frac{PV}{mT} = \frac{a}{k \times M_w(X)} + b$$

$$\frac{PV}{mT} = \frac{a}{M_w(X)} \times \frac{1}{k} + b$$

Şeklinde tekrar yazılabilir, burada $\frac{PV}{mT}$ vs $\frac{1}{k}$ grafiğinin eğimi bize $\frac{a}{M_w(X)}$ değerini, kayım ise b değerini verecektir. $M_w(X)$ bu soru özelinde sabit olduğu için bu bir değişken olmayacaktır.

$\frac{PV}{mT}$ değeri için; $\frac{PV}{mT} = \frac{P(Pa)V(m^3)}{m(g)T(K)}$ değerleri kullanılarak 1 Joule = 1 Pa m³ ifadesi elde edilmeye çalışılacaktır;

Tür	k	(x = 1/k)	(y = PV/mT)
X	1	1.0000	0.7500
X ₂	2	0.5000	0.6974
X ₄	4	0.2500	0.5137
X ₈	8	0.1250	0.3956
X ₁₆	16	0.0625	0.2927

Buradan R² = 0.82 olan bir doğrusal grafik çıkıyor, bu değer grafik kullanılmadan 2 nokta üzerinden giden tüm sonuçların birbirleri ile farklı olacağını ve doğru sonucu görece yansıtmayacağını göstermektedir. $\frac{PV}{mT}$ vs $\frac{1}{k}$ grafiği çizildiğinde;

Eğim; 0.4615 Kayım ise 0.3510 olarak çıkar. Bu değerler bize;

$$b = 0.3510 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ ve } a = (0.4615 \times M_w(X)) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Bunu takiben, X(g) için verilen R değeri (0,0310 J mol⁻¹ K⁻¹) kullanılarak;

$$0,0310 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = a + bM_w(X)$$

$$0,0310 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = (0.4615 \times M_w(X) + 0.3510 \times M_w(X))$$

$$0,0310 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = M_w(X)[(0.4615 + 0.3510) \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}]$$

$$M_w(X) = 0.0382 \text{ g mol}^{-1}$$

Buradan devam edersek;

$$M_w(X_4) = 0.153 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_w(X_8) = 0.305 \text{ g mol}^{-1}$$

a değeri ise;

$$a = 0.0176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

olarak bulunur. R değerleri ise her bir gaz için;

$$R(X_4) = 0.071 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R(X_8) = 0.125 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

b)

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{sistem}} &= U_{\text{son}} - U_{\text{ilk}} = n_{\text{son}} U_m(T_{\text{son}}) - n_{\text{ilk}} U_m(T_{\text{ilk}}) \\ n_{\text{son}} U_m(T_{\text{son}}) - n_{\text{ilk}} U_m(T_{\text{ilk}}) &= n_{\text{son}} U_m(T_{\text{son}}) + n_{\text{ilk}} U_m(T_{\text{son}}) - n_{\text{ilk}} U_m(T_{\text{son}}) - n_{\text{ilk}} U_m(T_{\text{ilk}}) \\ &= U_m(T_{\text{son}}) (n_{\text{son}} - n_{\text{ilk}}) + n_{\text{ilk}} (U_m(T_{\text{son}}) - U_m(T_{\text{ilk}})) \end{aligned}$$

Şeklinde yeniden yazılabilir ve;

$$U_m(T_{\text{son}}) - U_m(T_{\text{ilk}}) = C_{v,m} \Delta T$$

Olarak ifade edilebilir (sıcaklığa bağlı olarak molar iç enerji değişimi). Bu denklem yerine konulduğu zaman;

$$\Delta U_{\text{sistem}} = U_m(T_{\text{son}}) (n_{\text{son}} - n_{\text{ilk}}) + n_{\text{ilk}} C_{v,m} \Delta T$$

Şeklinde yeniden yazılabilir. Bu denklemi kullanarak ve tablodaki veriler göz önüne alınarak;

$$U_{m,X8}(T_{200}) = 10 \text{ J / mol}$$

$$U_{m,X4}(T_{200}) = 6 \text{ J / mol}$$

$$C_{v,m,X8} = (1/30) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{v,m,X4} = (1/50) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$C_{p,m} = C_{v,m} + R(M_w)$ denklemini kullanarak;

$$C_{p,m,X8} = 0.158 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{p,m,X4} = 0.0912 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Daha sonra $H = U + PV = U + nRT$ ve $H_m(T_{\text{son}}) - H_m(T_{\text{ilk}}) = C_{p,m}\Delta T$ denklemini kullanarak;

$$H_{m,X8}(T_{200}) = 35 \text{ J / mol}$$

$$H_{m,X8}(T_{400}) = 66 \text{ J / mol}$$

Reaksiyon k değeri göz önüne alındığında 1. Mertebeden bir kinetiğe sahiptir;

1 saat sonunda reaksiyon sonucunda;

$$X_8 = 8.87 \text{ mol}$$

$$X_4 = 2.26 \text{ mol}$$

Şeklinde kalacaktır.

Sistemde entalpi değişimi;

$$\Delta H_{\text{sistem}} = H_{\text{son}} - H_{\text{ilk}} = n_{\text{son}}H_m(T_{\text{son}}) - n_{\text{ilk}}H_m(T_{\text{ilk}})$$

Son durumda ise sistem entalpisi;

$$H_{\text{son}} = n_{\text{son},X8}H_{m,X8}(T_{\text{son}}) + n_{\text{son},X4}H_{m,X4}(T_{\text{son}})$$

İlk durumda sistemde sadece X8 olduğu göz önüne alınırsa;

$$H_{\text{ilk}} = n_{\text{ilk},X8}H_{m,X8}(T_{\text{ilk}})$$

Olarak bulunabilir.

$H_m(T_{\text{son}}) - H_m(T_{\text{ilk}}) = C_{p,m}\Delta T$ denkleminde 400 K'de X8 için;

$$H_{m,X4}(T_{200}) = 20.2 \text{ J / mol}$$

Değeri bulunur ve yukarıdaki denklemler kullanılarak;

$$\Delta H_{\text{sistem}} = -310 \text{ Joule}$$

c)

Tersinir izotermal süreçler için;

$$\Delta H = 0 \text{ ve } \Delta U = 0$$

$$q = -w$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Tersinir adyabatik süreçler için;

$$q = 0$$

$$\Delta U = w = nC_{v,m}\Delta T = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}\Delta T$$

$$\Delta S = 0 \text{ (sistemde } q = 0 \text{ olduğu için)}$$

$$PV^\gamma = \text{SABİT}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{SABİT}$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$$

Öncelikle adyabatik süreçler (2. ve 3. Basamaklar) kullanılarak;

$$V_3 = 22.6274 \text{ V}$$

$$V_4 = 11.3137 \text{ V}$$

Bulunur. Daha sonra tüm işlemler yapılarak her bir basamak için;

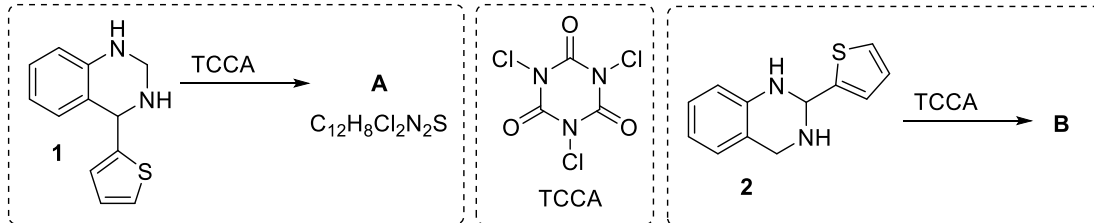
Adım	Süreç	w (J)	q (J)	ΔU (J)	ΔH (J)	ΔS (J/K)
1→2	İzotermal genleşme	-2307	+2307	0	0	+5.76
2→3	Adyabatik genleşme	-5820	0	-5820	-7483	0
3→4	İzotermal sıkıştırma	+1152	-1152	0	0	-5.76
4→1	Adyabatik sıkıştırma	+5820	0	+5820	+7483	0

6. Organik Kimya 1 (Soru Yazarı: Sefa Uçar) (170p)

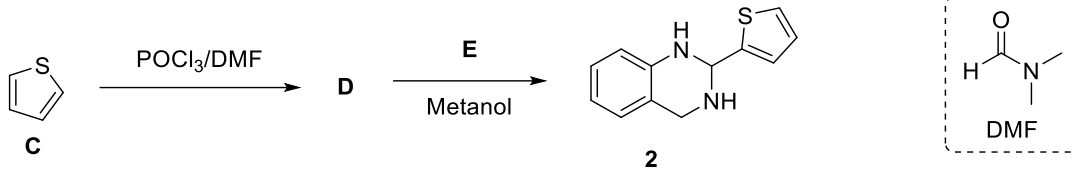
II. BÖLÜM: Tiyofenil Kinazolin, Levulinik Asit ve Santonin Üzerine Dönüşümler ve Stereokimyasal İlişkiler

- a) Triklorizosiyanurik asit (TCCA), molekül başına 3 klor atomu içeren hem bir elektrofilik klor kaynağı hem de bir oksidasyon ajanıdır. Yapı izomeri olan **1** ve **2**'nin TCCA ile aynı, uygun koşullardaki reaksiyonları **A** ve **B** izomerlerini verir. Bu tepkimelerde regio selektivite (bölge seçiciliği), indüktüf ve mezomerik etkiyi dikkate alarak, **A** ve **B** yapılarını yazınız (2x7 = 14p).

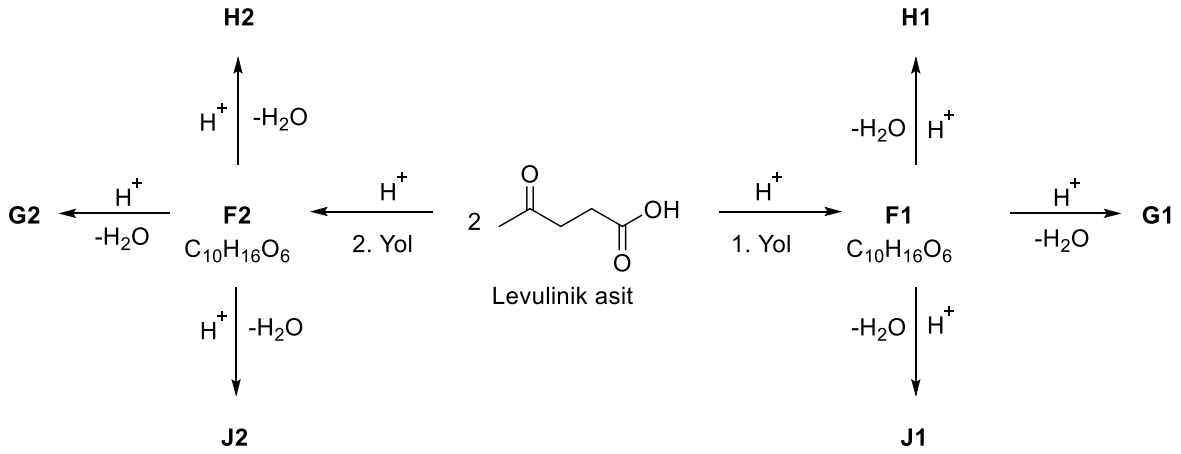
İpucu: Seçilen tepkime koşullarında önce klorlama sonra oksidasyon gerçekleşir. Ürünlerde 2 tane aromatik halka mevcuttur. Ürünlerin güçlü bir oksitleyici ile oksidasyonundan üç halkanın da aromatik olduğu ürünlerin oluşması beklenirdi.



- b) İzomer **2**, **D** ve **E** bileşiklerinin oda sıcaklığında metanol içerisindeki reaksiyonundan kolayca hazırlanır. **D** bileşiği **C**'nin POCl_3/DMF ile reaksiyonundan elde edilmektedir. **D** ve **E** yapılarını yazınız (**2x5 = 10p**).



- c) Levulinik asidin dimerleri, değerli kimyasal öncüller olarak önem taşır ve bunlar biyohavacılık yakıtlarına veya azot içeren fonksiyonel kimyasallara dönüştürülme potansiyeline sahiptir. Mineral asit varlığında Levulinik asidin dimerleşmesiyle oluşan **F(1,2)** yapılarını ve bunlardan su ayrılması sonucu oluşması muhtemel bileşiklerin (**G(1,2)**, **H(1,2)**, **J(1,2)**) yapılarını yazınız (**8x5 = 40p**).



İpuçları:

F1'de en uzun karbon zincir uzunluğu 9'dur.

F2, daha kararlı enol tautomerik form üzerinden oluşur.

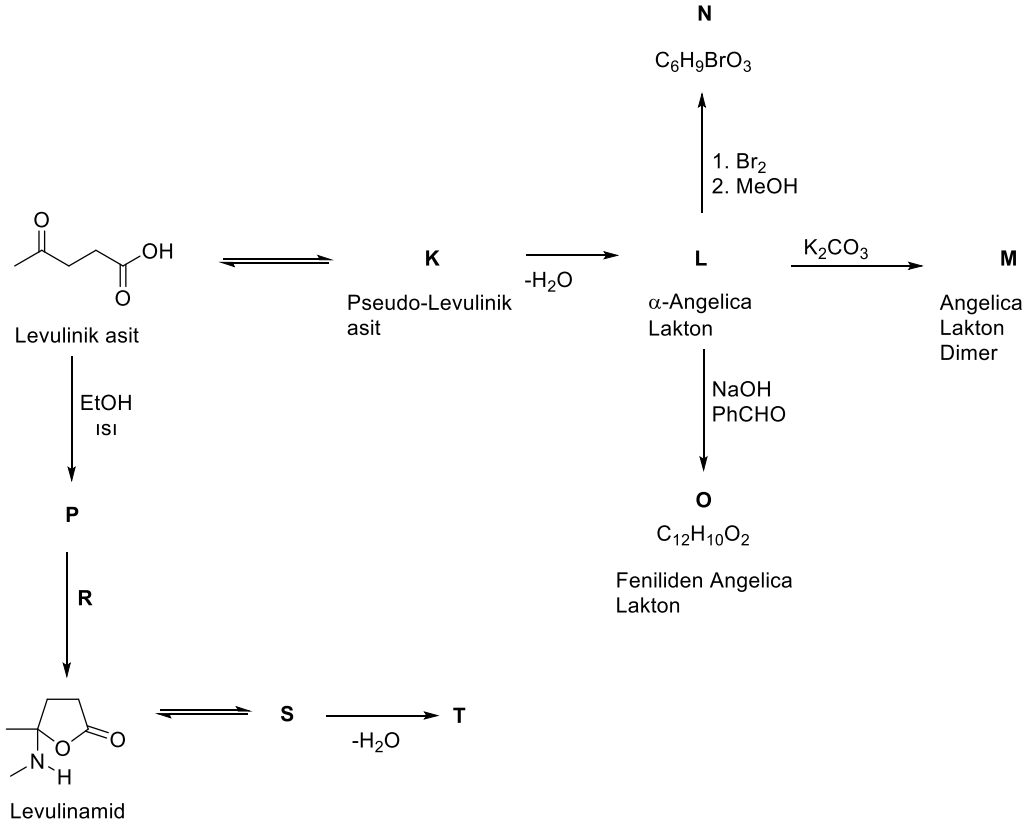
H1, **H2**, ve **J2** beş üyeli **J1** yedi üyeli lakton halkası (halkalı ester yapısı) içermektedir.

G1 ve **G2** dikarboksilik asit yapısındadır.

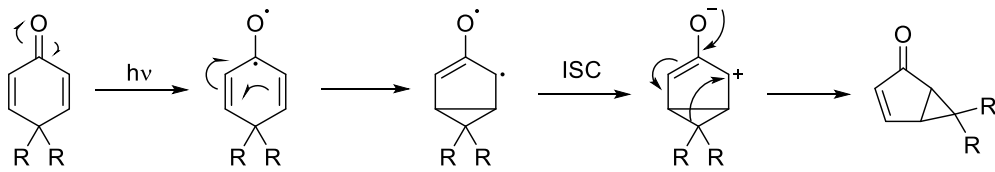
H2, **J2**'ye kıyasla daha kuvvetli bir asittir.

- d) Fiziksel özelliklerinin kolayca geri kazanım ve işleme açısından elverişsiz olması sebebiyle Levulinik asit ticari ölçekte dimerleri kadar önemli bir kullanım alanına ulaşamamıştır. Fakat yine de bazı faydalı kimyasalların öncüsüdür. Levulinik asit, Pseudo-Levulinik asit (**K**) ile denge halindedir, Pseudo-Levulinik asit'ten su ayrılması α -Angelica Lakton (**L**)'yi oluşturur. Bunun bazik ortamda dimerleşmesi sonucu, konjuge bir ikli bağ içeren, Angelica Lakton Dimeri (**M**) meydana gelir. **L**'den ayrıca Feniliden Angelica Lakton (**O**) ve bileşik **N** elde edilir. Levulinik asitten sentezlenen **P**'nin, **R** ile tepkimesinden, **S** ile dengede olan Levulinamid, ondan su ayrılmasıyla

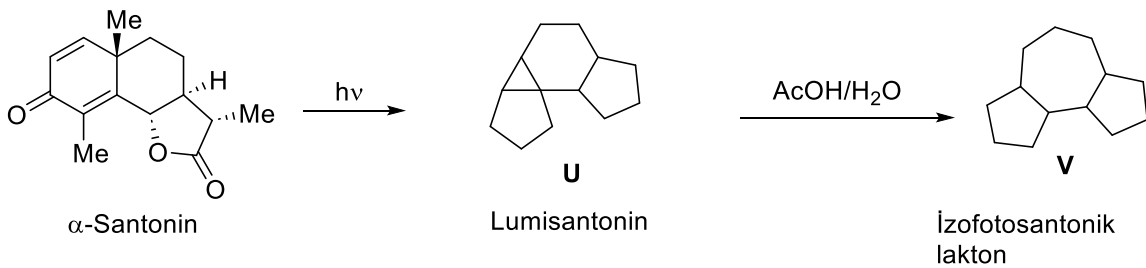
bileşik **T** oluşur. **K, L, M, N, O, P, S** ve **T** yapılarını ve **R** reaktifinin yapısını yazınız (9x5 = 45p).



- e) α -Santonin'in düzenlenme kimyası, karmaşıklığıyla efsanevi bir üne sahiptir. Yıllar içinde biriken çalışmalar, beklenmedik tepkimeleri ve bunların mekanizmasını açıklayan temel fiziksel organik ilkeleri ortaya koymuştur.



Yukarıdaki mekanizmadan faydalanarak, α -Santonin'in ışınlandırılmasıyla elde edilen Lumisantonin (**U**) ve Lumisantonin'in AcOH/H₂O ile tepkimesinden sentezlenen İzofotosantonik lakton (**V**)'nin yapılarını, stereokimyayı gözardı ederek yazınız (ISC: durumlar arası geçiş) (2x10 = 20p).



İpucu: İzofotosantonik lakton (V) yapısında, yedi üyeli halkaya kaynaşık iki adet beş üyeli halkalardan birisi **lakton** halkasıdır, diğerinde ise **α,β -doymamış karbonil birimi** vardır.

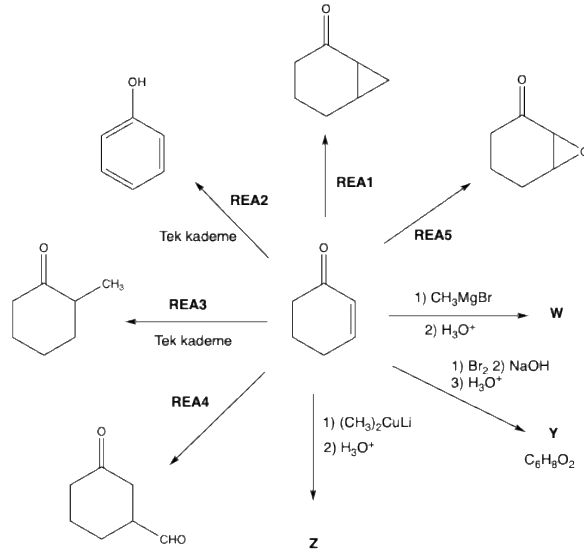
f. 1-4 yapılarının α -Santonin ile ilişkisini her yapının altındaki doğru kutucuğu işaretleyerek belirleyiniz (**4x2 = 8p, her yanlış cevap -2 puan, minimum 0p**).

1	2	3	4
☐ α -Santonin Enantiomeri	☐ α -Santonin Enantiomeri	☐ α -Santonin Enantiomeri	☐ α -Santonin Enantiomeri
☐ α -Santonin Diastereomeri	☐ α -Santonin Diastereomeri	☐ α -Santonin Diastereomeri	☐ α -Santonin Diastereomeri
☐ α -Santonin (Aynı bileşik)	☐ α -Santonin (Aynı bileşik)	☐ α -Santonin (Aynı bileşik)	☐ α -Santonin (Aynı bileşik)

II. BÖLÜM: Olmazsa Olmaz Karbonil Kimyası

α,β -Doymamış karbonil bileşikler, üzerinde en çok kimya yapılan işlevsel gruplardan biridir. Aşağıdaki şema bu tür dönüşümlerden sadece birkaçını kapsamaktadır. Tepkime şemasında boş bırakılan reaktif veya reaktifleri (**REA1-REA5**) ve verilen tepkime şartlarında oluşan **W-Z** ürünlerini yazınız. (**REA4: 8 puan; Y: 7 puan, diğerleri 3'er puan, toplam 33p**)

İpucu: Y konjuge bir yapıya sahiptir.



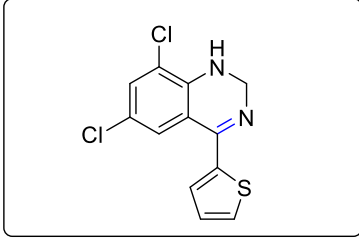
Çözüm

I. BÖLÜM:

a) A ve B'nin izomer olduğu bilgisi ve dolayısıyla her ikisinin kapalı formülleri soruda verilmiştir. Kapalı formülden, iki reaksiyonda da, di-klorlanma ve kısmi oksidasyon olduğu

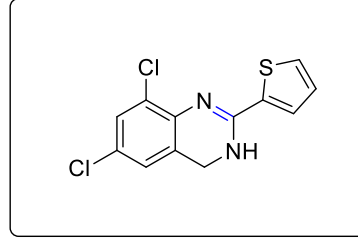
çıkarılır. Klor atomları aromatik halkaya doğrudan bağlı -NH'nin orto-para pozisyonlarına bağlanır. Tiyofen halkası klorlanmaz, çünkü kinazolin'in benzen halkası (aniline benzer) tiyofen halkasına kıyasla, elektrofillere karşı çok daha reaktiftir. Anilinin katalizör kullanmadan bile, halojenasyonunun trihalo aniline kadar gittiğini hatırlayınız. Kısmi oksidasyon sonucu **hem tiyofen halkasına hem de aromatik benzen halkasına konjuge ikili bağ** tercihen oluşur. Her ne kadar kükürt atomu kolayca oksidasyona uğrayabilen bir hetero atom olsa da, tiyofende kükürt atomunun oksidasyonu aromatikliğin bozulmasına yol açacağı için, tepkime şartlarında kükürt atomu oksidasyona uğramamıştır.

A

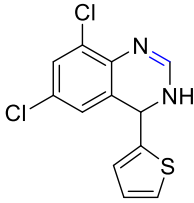


Hem benzen hem de tiyofen halkasına konjuge olan **ikili bağ** içeren ürün (yüksek rezonans stabilizasyonu)

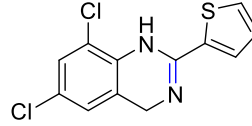
B



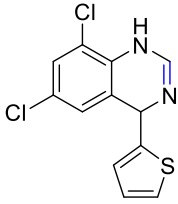
Hem benzen ve tiyofen halkalarına hem de azot atomuna konjuge olan **ikili bağ** içeren ürün (yüksek rezonans stabilizasyonu)



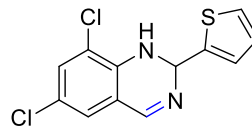
Benzen halkasına ve azot atomuna konjuge olan **ikili bağ** içeren ürün



tiyofen halkasına ve azot atomuna konjuge olan **ikili bağ** içeren ürün



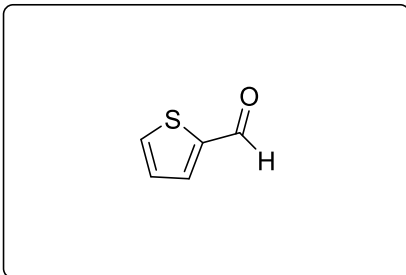
Sadece azot atomuna konjuge olan **ikili bağ** içeren ürün (düşük rezonans stabilizasyonu)



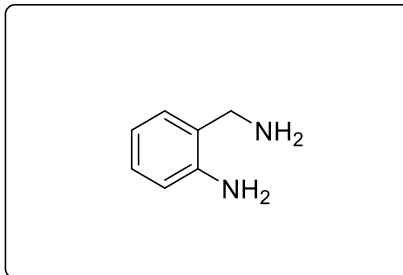
sadece benzen halkasına konjuge olan **ikili bağ** içeren ürün

b)

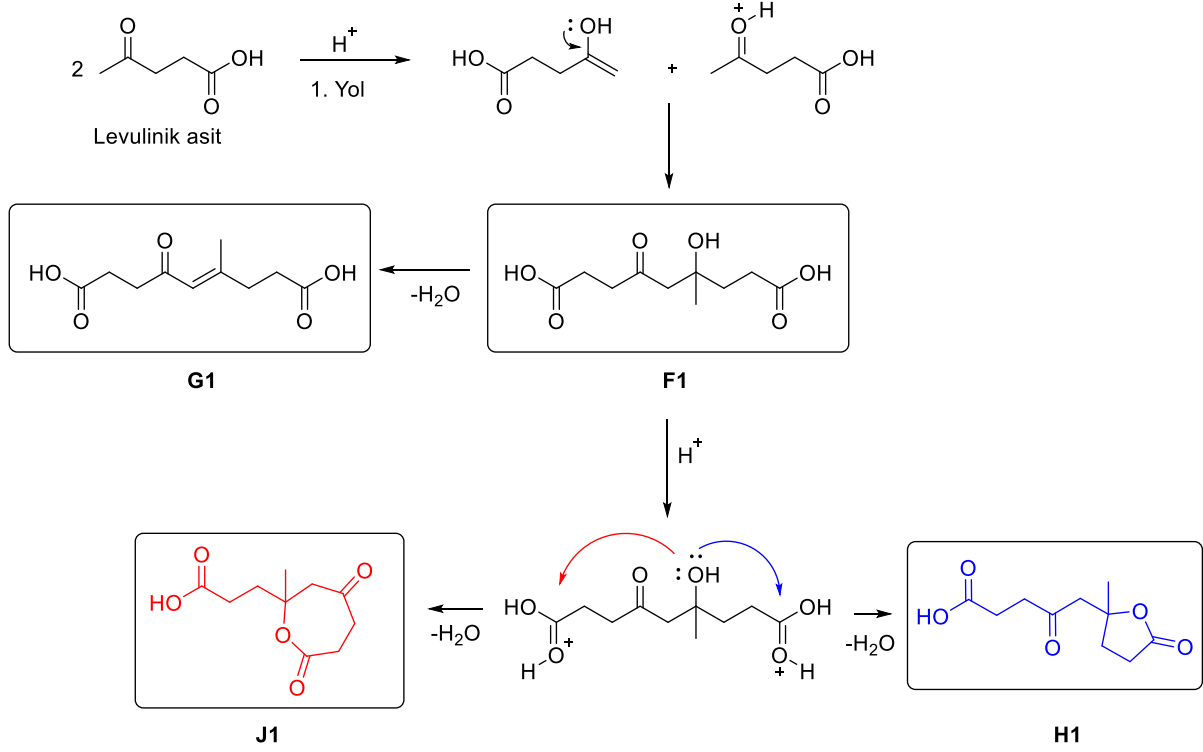
D



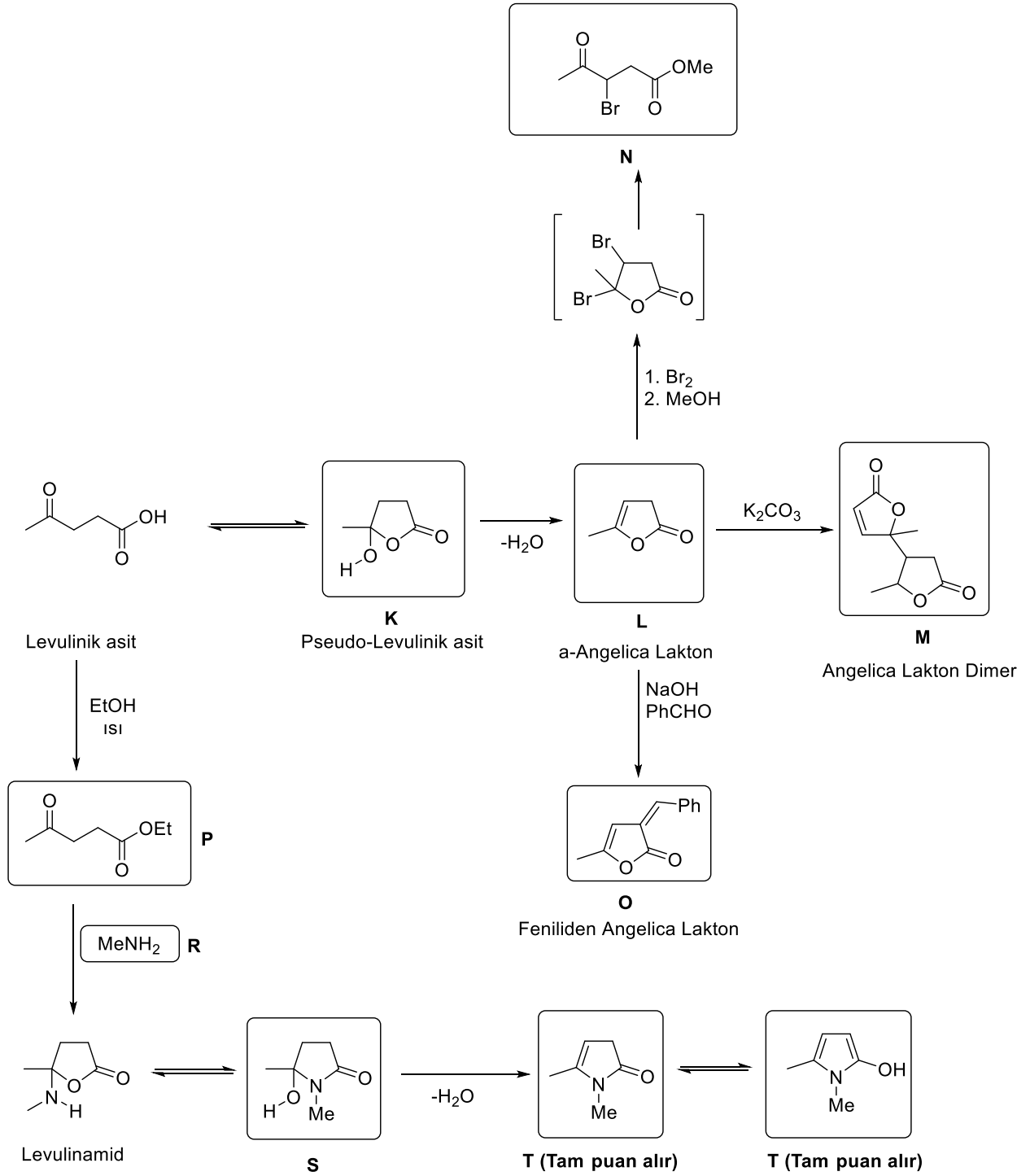
E



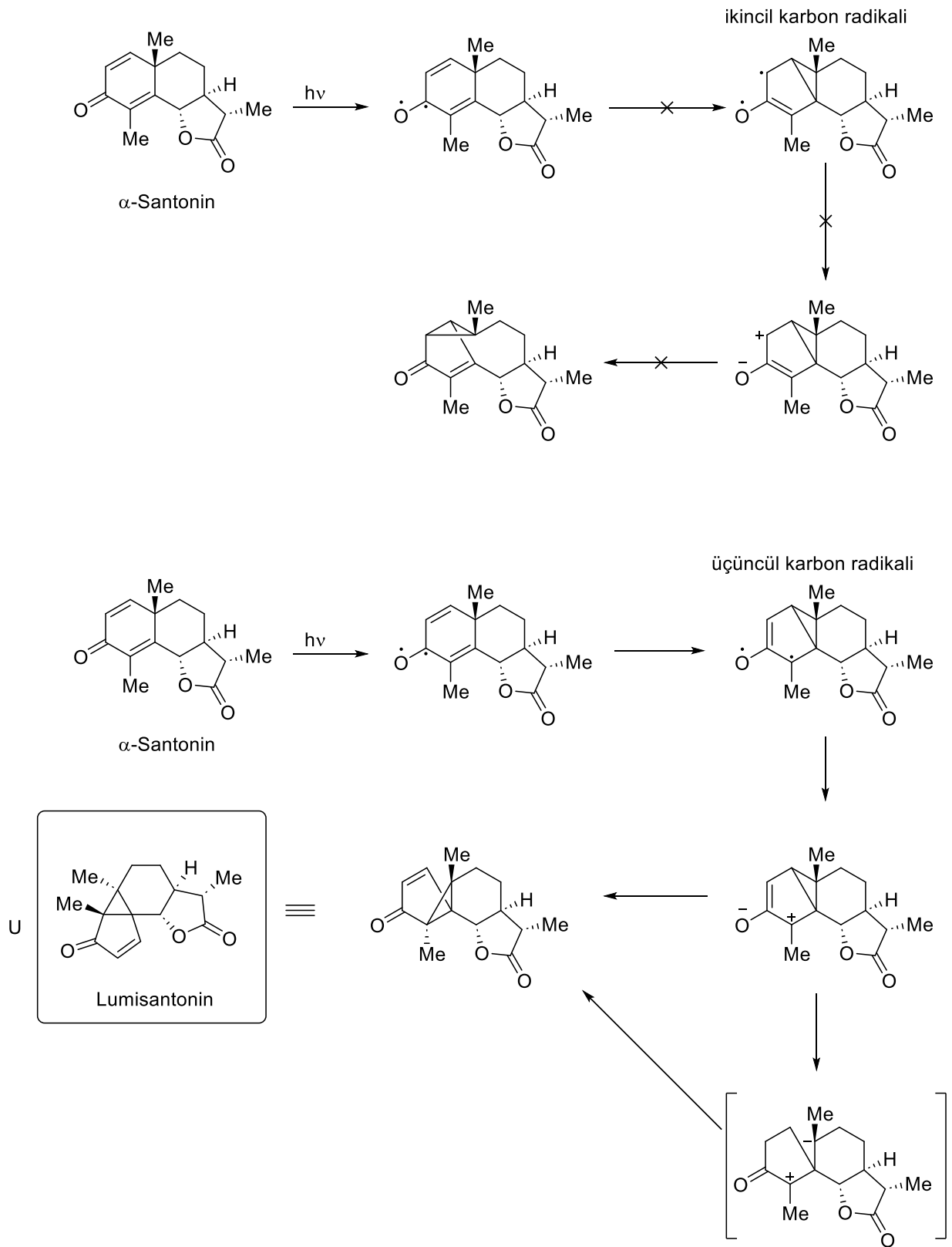
c)

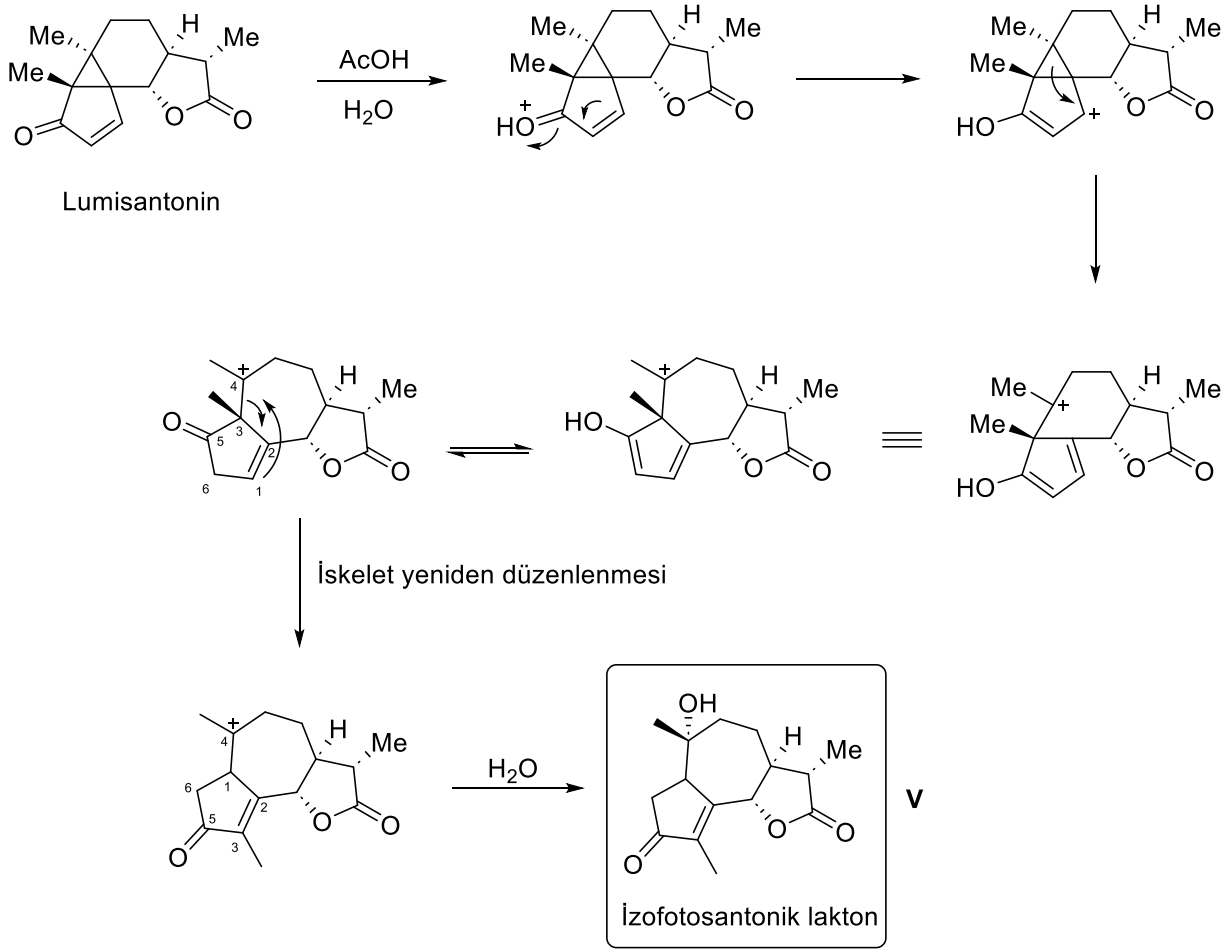


d)



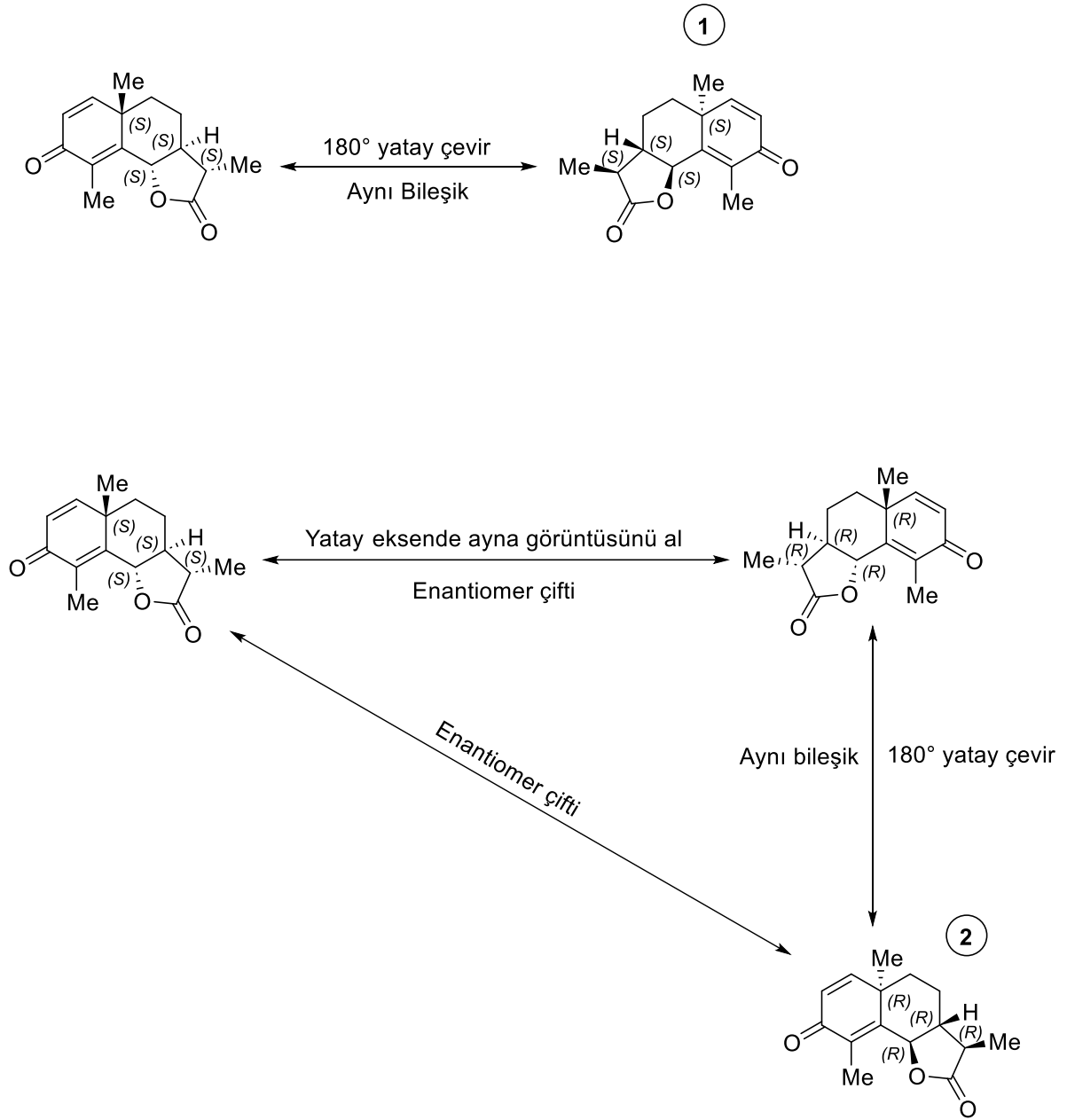
e)

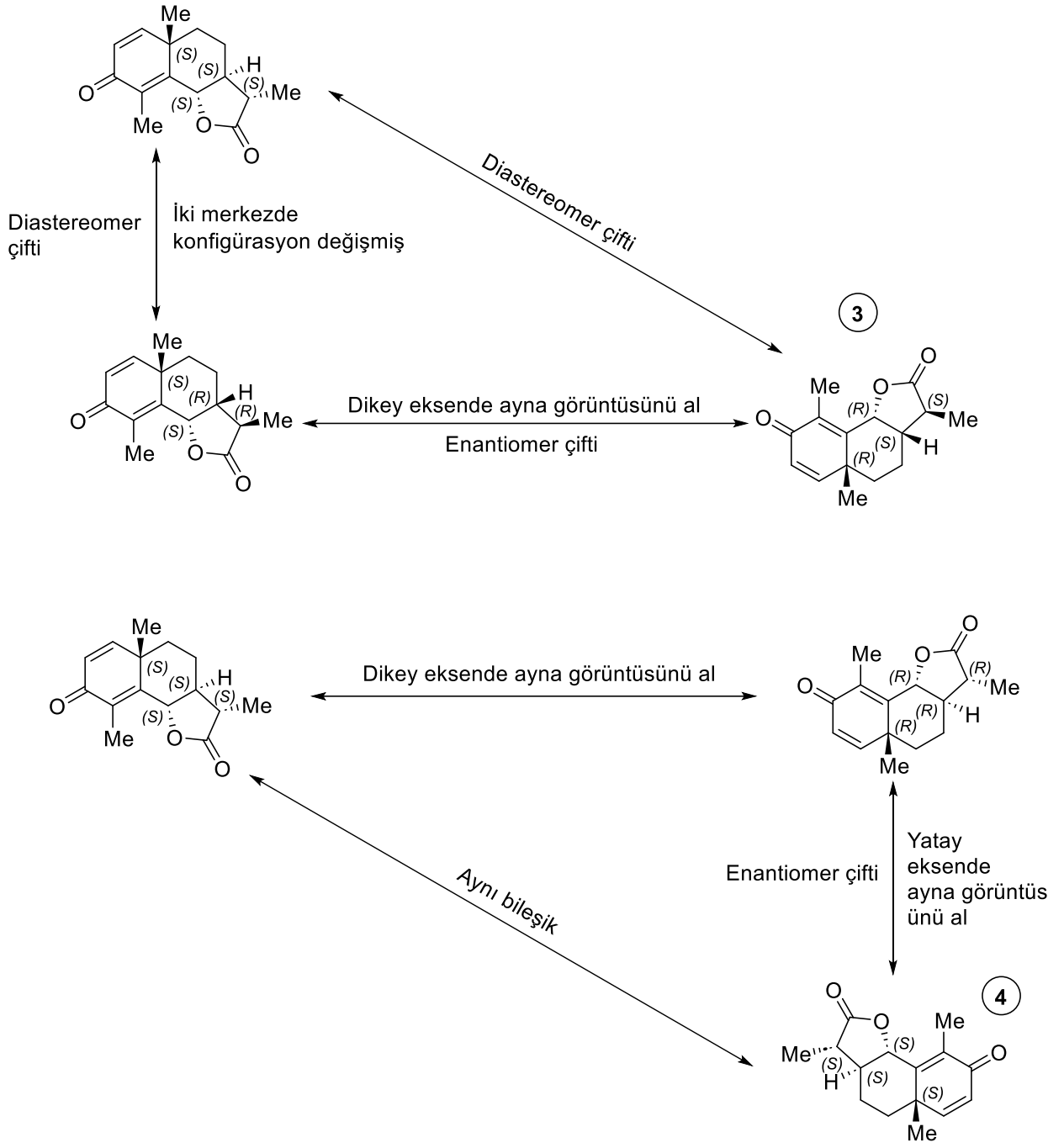




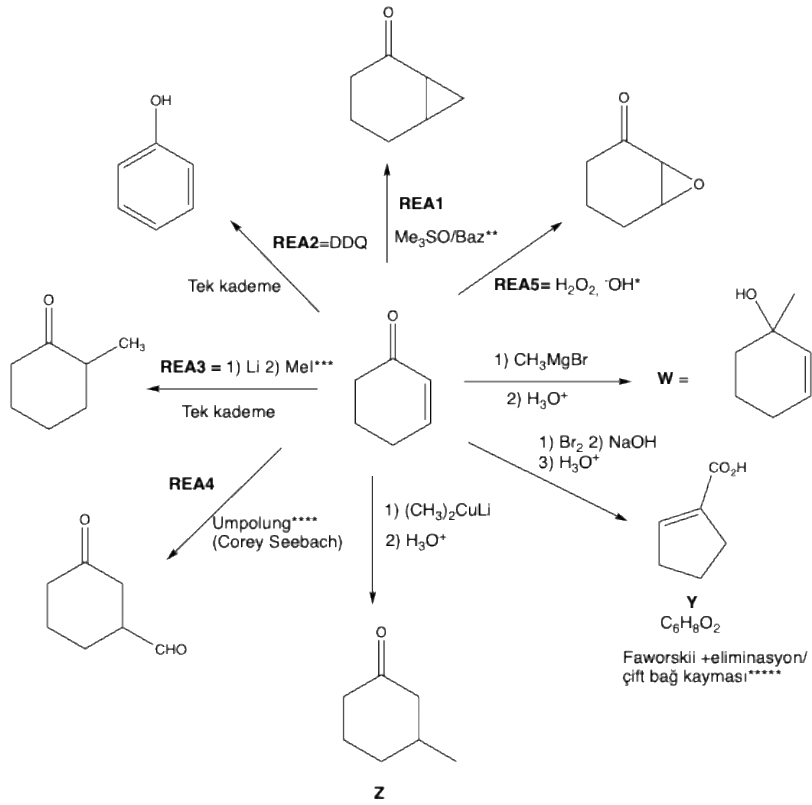
f)

1	2	3	4
☐ α-Santonin Enantiomeri	☒ α-Santonin Enantiomeri	☐ α-Santonin Enantiomeri	☐ α-Santonin Enantiomeri
☐ α-Santonin Diastereomeri	☐ α-Santonin Diastereomeri	☒ α-Santonin Diastereomeri	☐ α-Santonin Diastereomeri
☒ α-Santonin (Aynı bileşik)	☐ α-Santonin (Aynı bileşik)	☐ α-Santonin (Aynı bileşik)	☒ α-Santonin (Aynı bileşik)





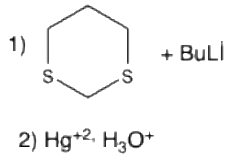
II. BÖLÜM:



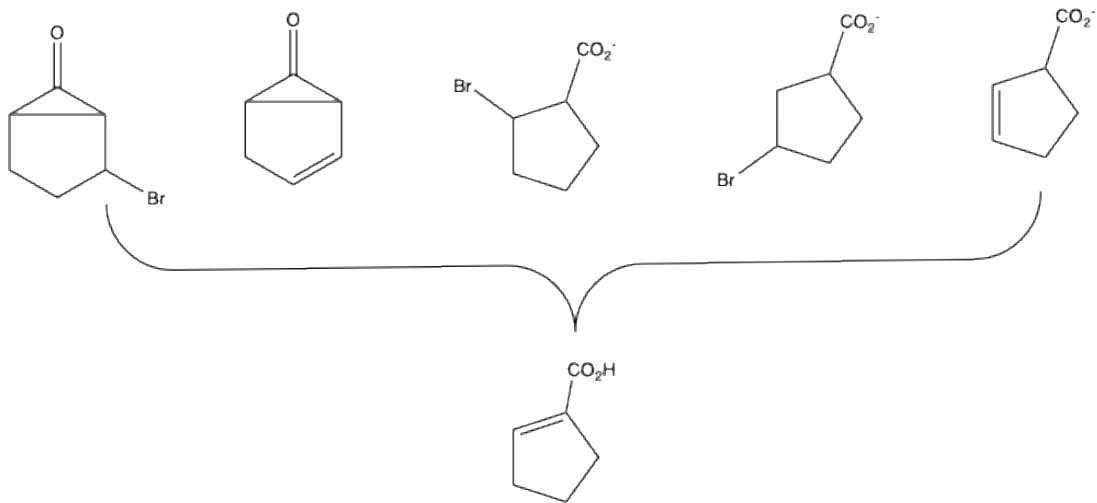
*Elektronca fakir alkenlere nükleofilik epoksidasyon

**Elektronca fakir alkenlere metilen katılması (Corey Chaikowskii R)

*** Birch şartlarında vinilik alfa alkilasyon

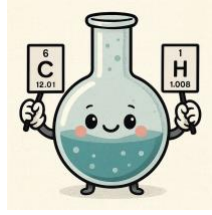


***** Muhtelif ara bileşikler



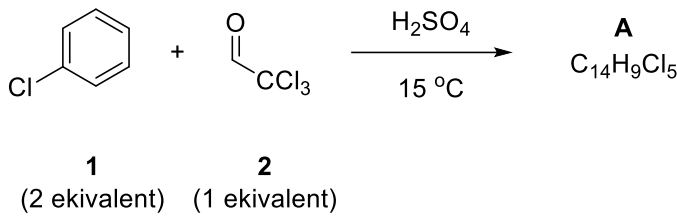
7. Organik Kimya 1 (Nurullah Saraçoğlu) (215p)

Bir Soruda Çokça Kimya



Karbon bileşiklerinin ilaçlardan ileri malzemelere kadar geniş bir kullanım alanı bulması, bu element üzerine sayısız sentez yöntemi geliştirilmesine zemin hazırlamıştır. Bu sınav sorusu, organik kimyada farklı türdeki dönüşümler üzerine kurgulanmıştır.

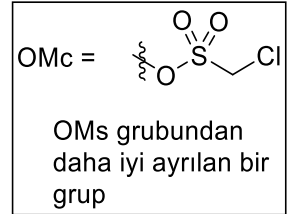
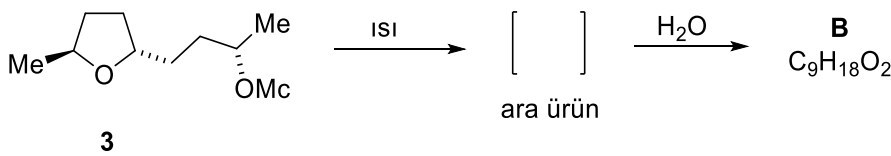
1. a) Bileşik A'nın yapısını çizin. (10p)



b) Stereokimyasal bağ gösterimini () kullanarak bileşik B'nin yapısını stereokimyasıyla birlikte çizin. (12p)

İpucu:

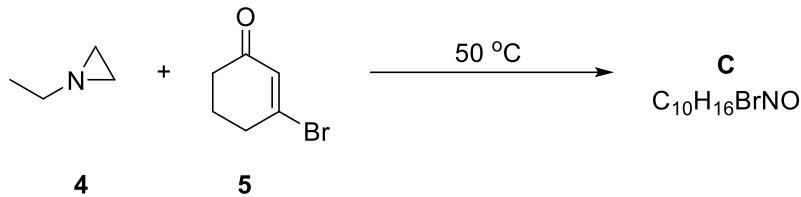
- B bileşiği simetrik bir yapıya sahiptir.
- Bileşik mezo yapılıdır.
- Molekülde iki farklı fonksiyonel grup bulunuyor.



c) Bileşik C'nin yapısını çizin. (8p)

İpucu:

- Tepkime Micheal Katılması (1,4-Katılma) tepkimesi ile başlamaktadır.
- Ürün tek halkalıdır.

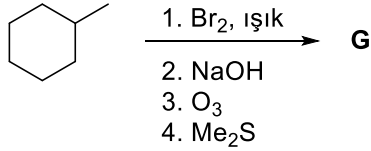
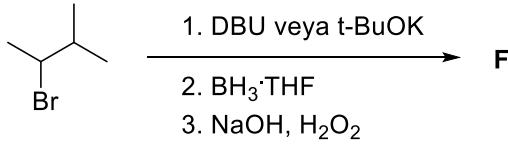
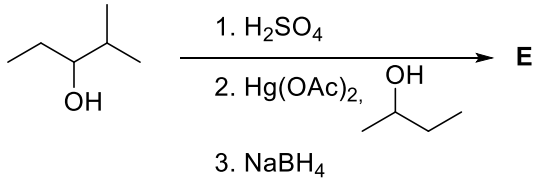
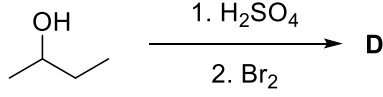


2) 1-Kloropropan için C1-C2 bağına göre en kararlı ve en kararsız konformasyonun Newman projeksiyonunu çizin. (2x5=10p)

3) C_4H_8 formülüne sahip tüm izomerleri yazınız. Aynı sınıfta olanları kendi aralarında en kararlıdan kararsıza doğru sıralayınız. (16p) (İzomerler yazılmışsa 12p, doğru sıralama +4p)

4) Aşağıdaki dönüşümlerde oluşan ana ürünün yapısını çiziniz. (4x5=20p)

İpucu: Hacimli bazlar kullanıldığında, ana ürün daha az dallanmış alkendir (Hoffman ürünü)

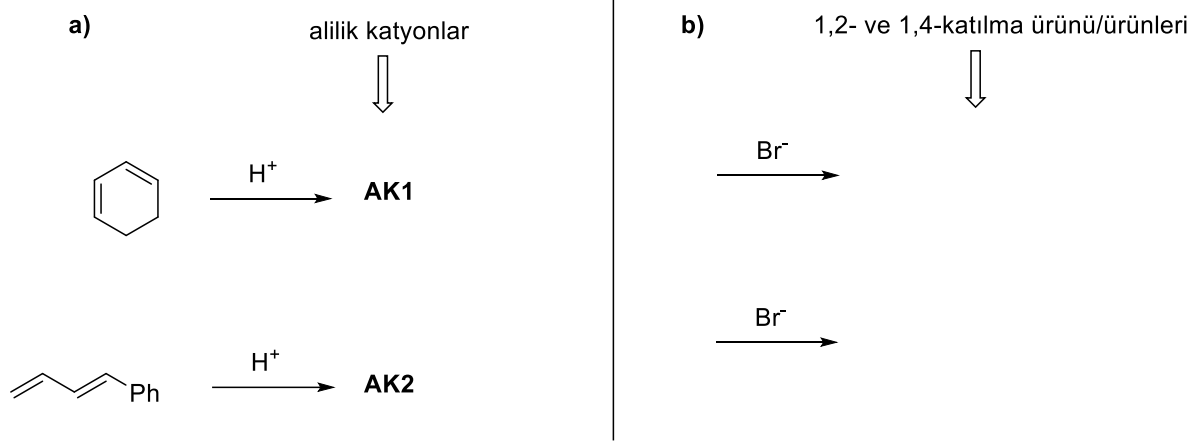


5) a) HBr ile protonlandıktan sonra oluşan en kararlı alilik karbokatyonların yapılarını yazınız ve karbokatyonları simetrik veya asimetrik olarak belirtiniz. (2x3=6p)

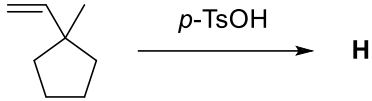
b) Karbokatyona bromür iyonunun saldırısı sonucu oluşması muhtemel 1,2 ve 1,4-katılma ürünlerinin yapılarını yazınız ve eğer birden fazla ürün oluşuyor ise termodinamik kararlı ürünü belirtiniz. (6p)

İpucu:

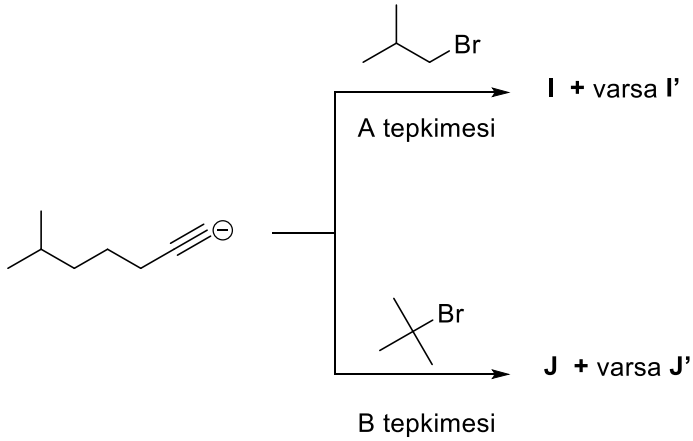
- Simetrikse, optik izomerlik göz ardı edildiğinde, bir yapısal izomer elde edersiniz.
- Asimetrikse, birden fazla yapısal izomer elde edersiniz.



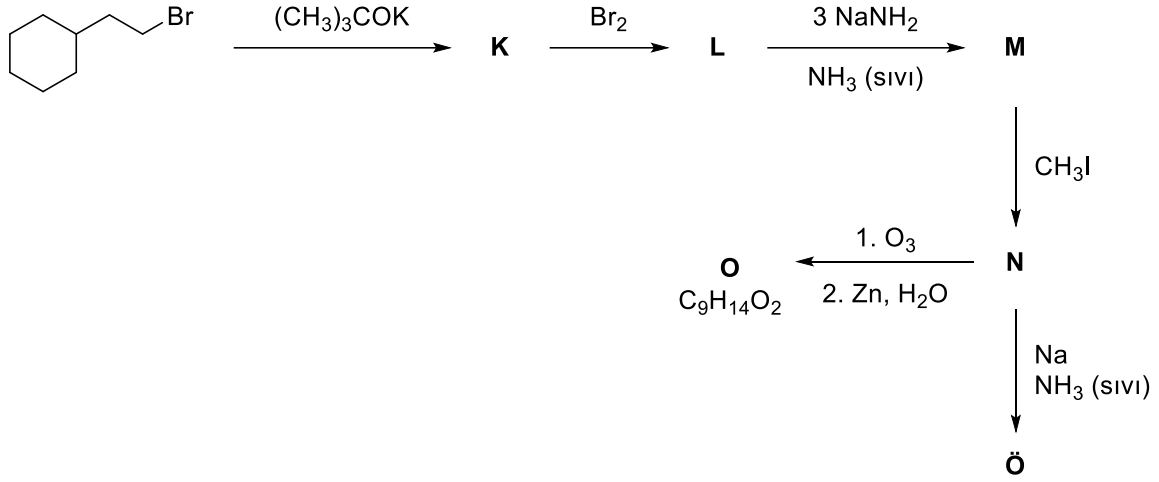
6) Aşağıdaki alken katalitik miktarda asit varlığında düzenlenerek simetrik bir yapıya sahip (yapıda 4 farklı C atomu vardır) **H** ürününü vermektedir. **H**'nin yapısını yazınız. (12p)



7) Aşağıda verilen alkinür anyonu, birbirinin yapı izomeri olan alkil halojenürle **A** ve **B** mekanizmaları üzerinden tepkimeye girmektedir. Her bir tepkimeden oluşacak ürün veya ürünlerin yapısını yazınız. (2x5=10p)



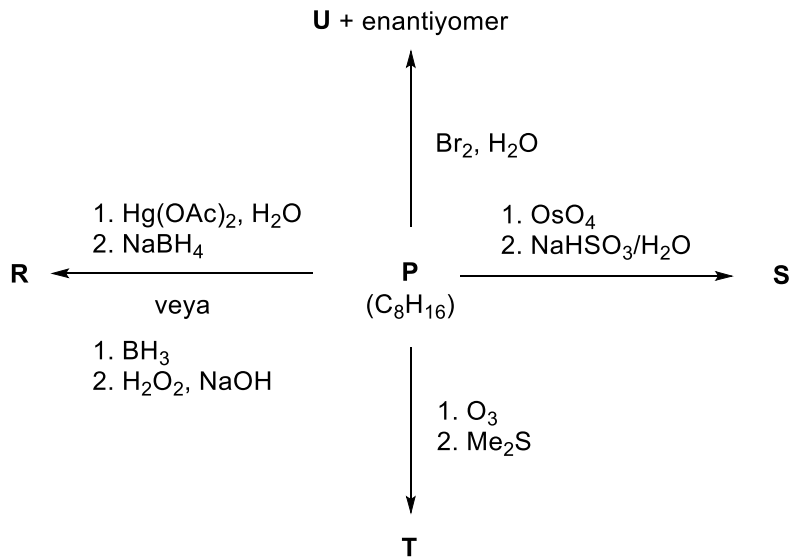
8) Aşağıdaki tepkime şemasındaki **K – Ö** bileşiklerinin yapılarını yazınız. (6x5=30p)



9) Aşağıdaki bilgileri göz önüne alarak **P – U** bileşiklerinin yapılarını yazınız. (5x5=25p)

İpucu:

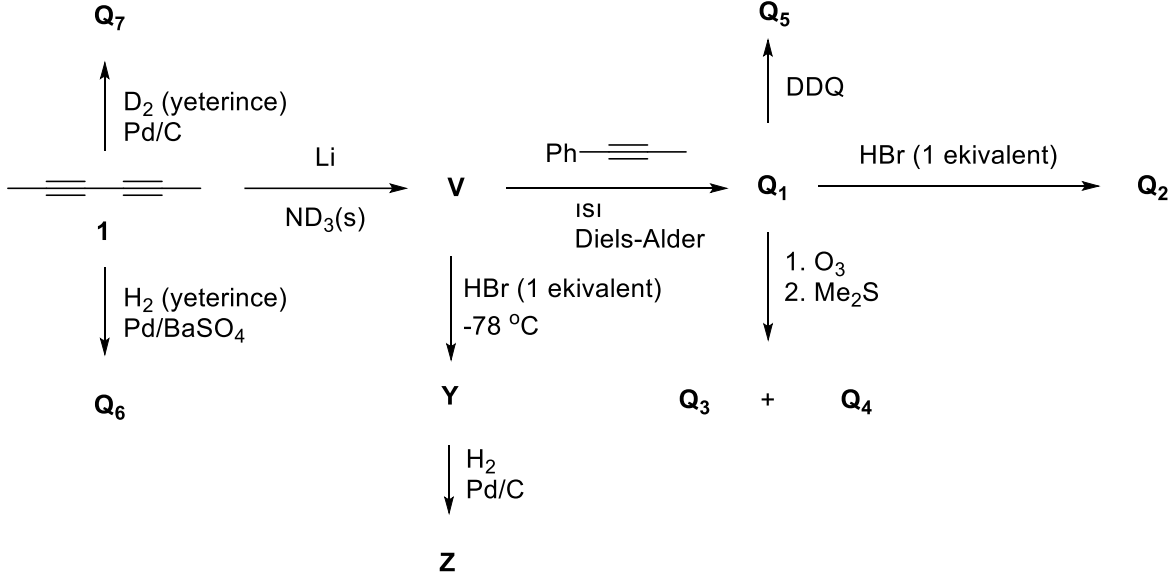
- Bileşik **P**, C_8H_{16} formülüne sahip bir akiral alkendir.
- **P**'nin oksimerkürasyonu, enantiyomeri ile birlikte kiral bir alkol, **R**'yi verir.
- **P**'nin hidroborasyon-oksidasyon tepkimesi de, oksimerkürasyon tepkimesinde olduğu gibi aynı ürünü, yani **R**'yi verir.
- **P**'ye H_2O içerisinde brom katılması, bileşik **U** ve enantiyomerini verir.
- **P**'nin OsO_4 ile oksidasyonu, akiral bir diol, **S**'yi verir.
- **P**'nin ozonolizi, formülü C_4H_8O olan tek bir bileşik **T**'yi verir.



10) Şemada verilen tepkime şartlarını göz önüne alarak **V – Z** ve **Q₁-Q₇** bileşiklerinin yapılarını yazınız. (10x5=50p)

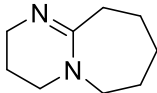
İpucu:

- **Y** bileşiği kinetik kontrollü üründür.
- Sıvı ND₃ aynı zamanda D⁺ kaynağıdır.

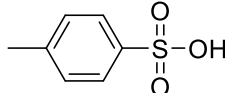


SORUDA GEÇEN KISALTMALAR:

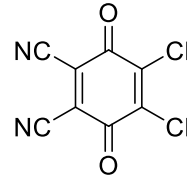
DBU :



p-TsOH :

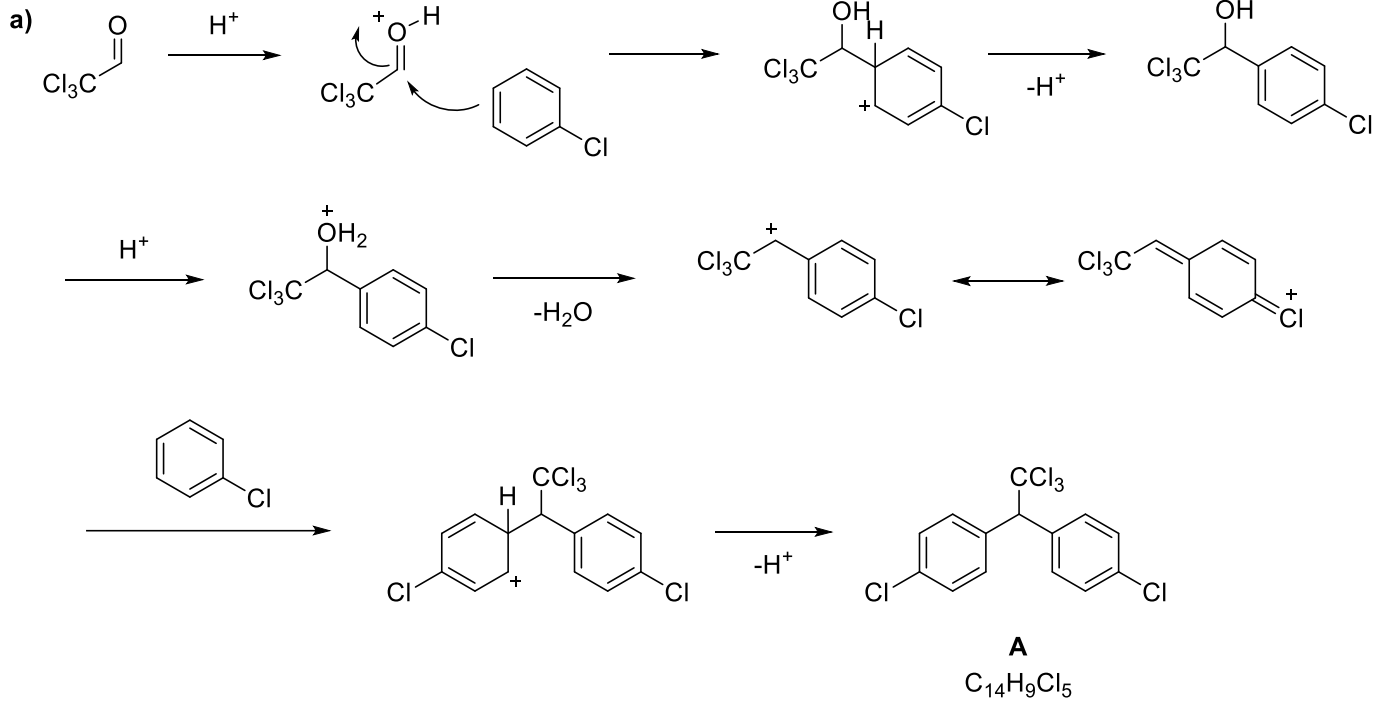


DDQ :

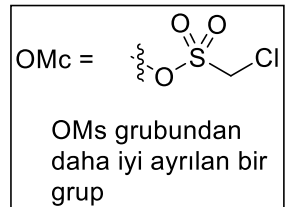
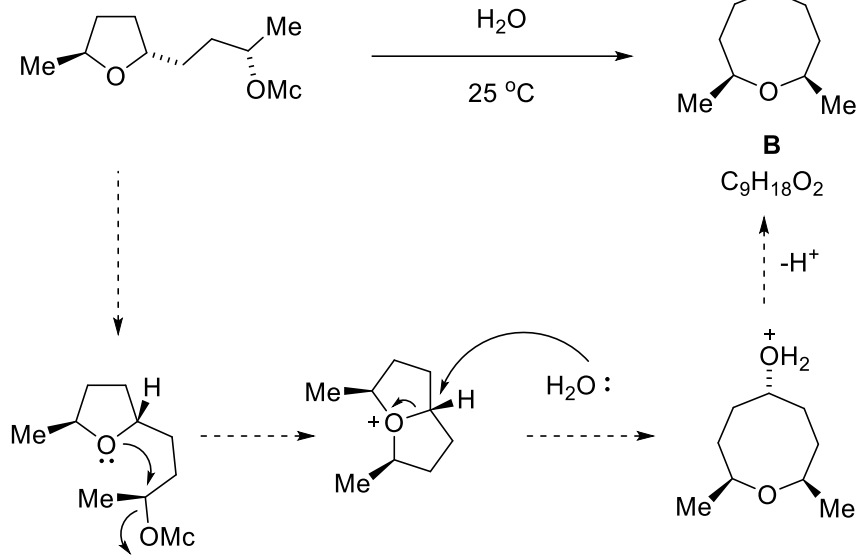


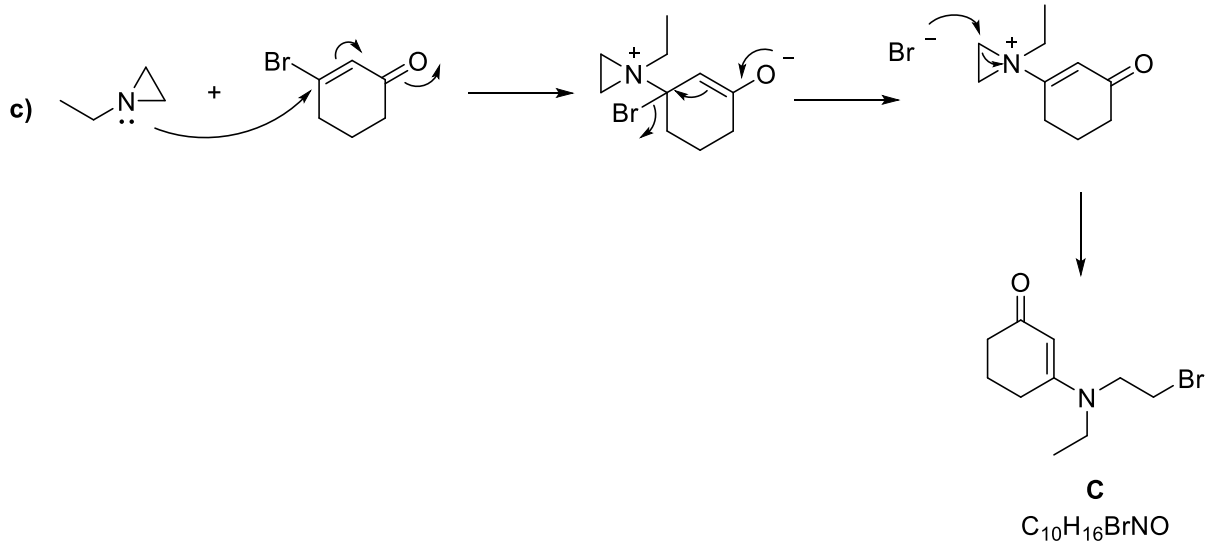
Çözüm

1)

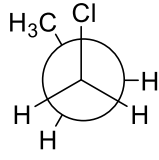
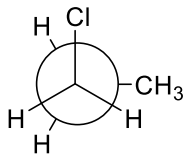
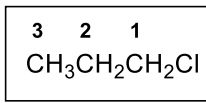


b)

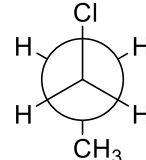
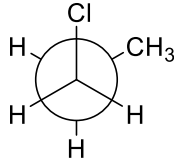




2)

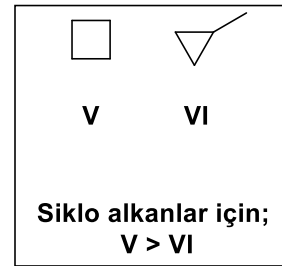
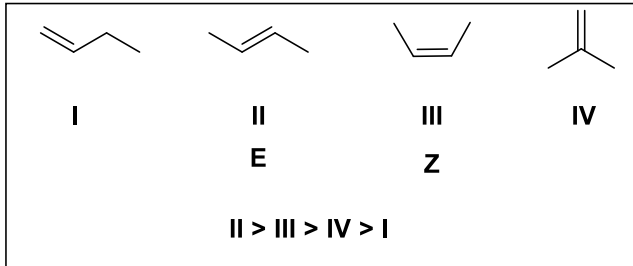
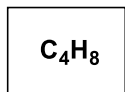


En yüksek
enerjili

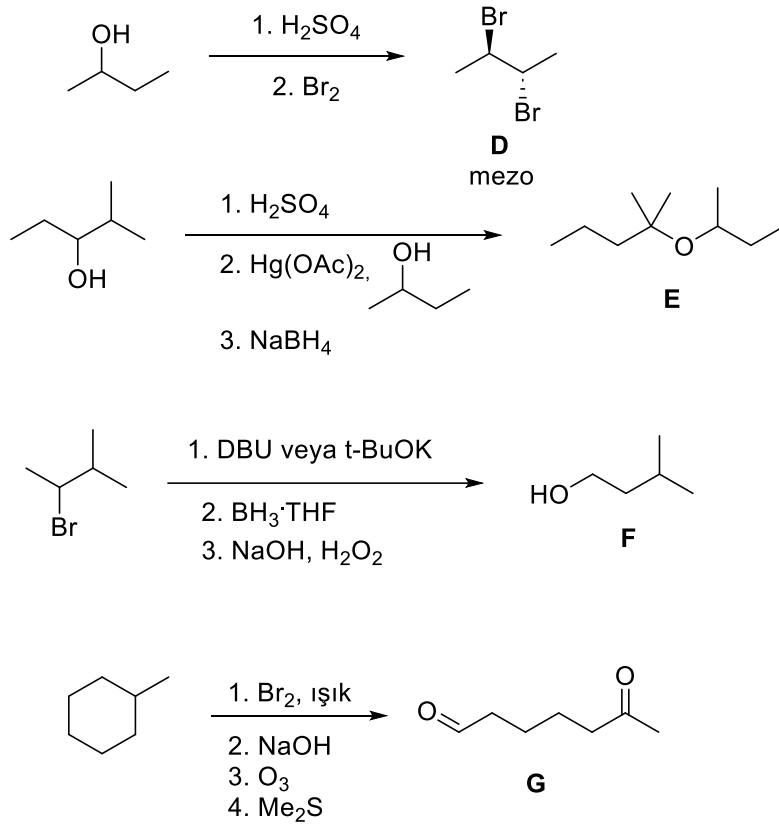


En düşük
enerjili

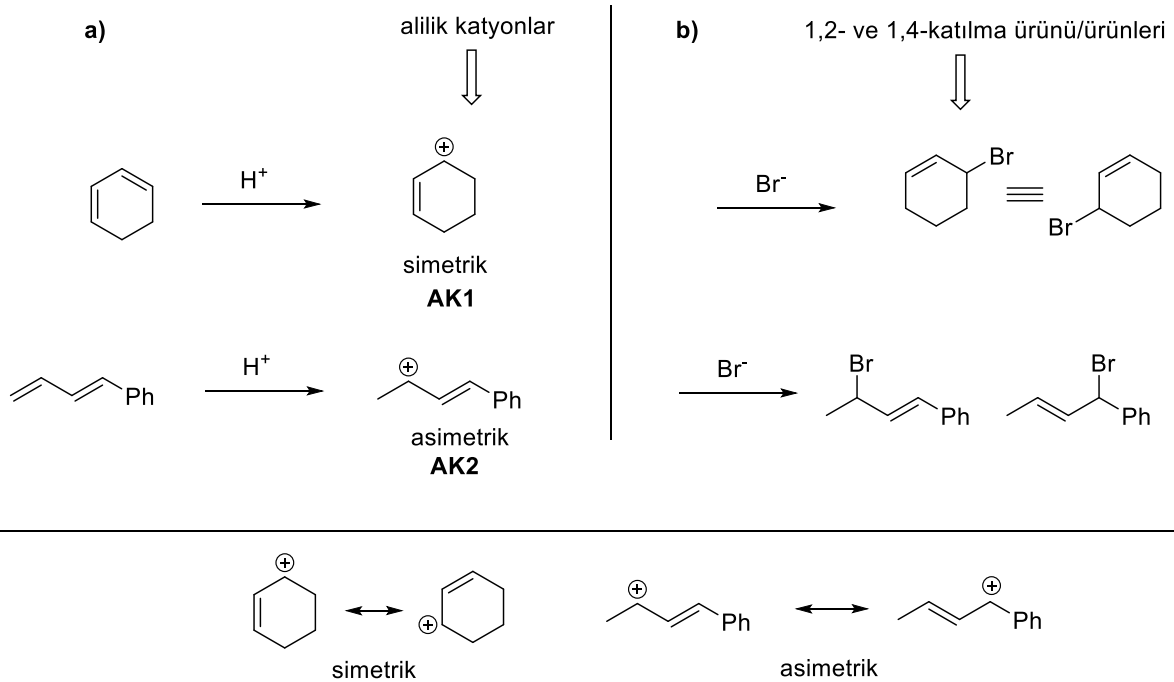
3)



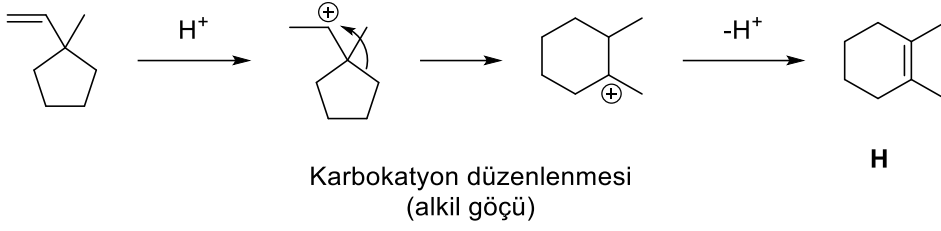
4)



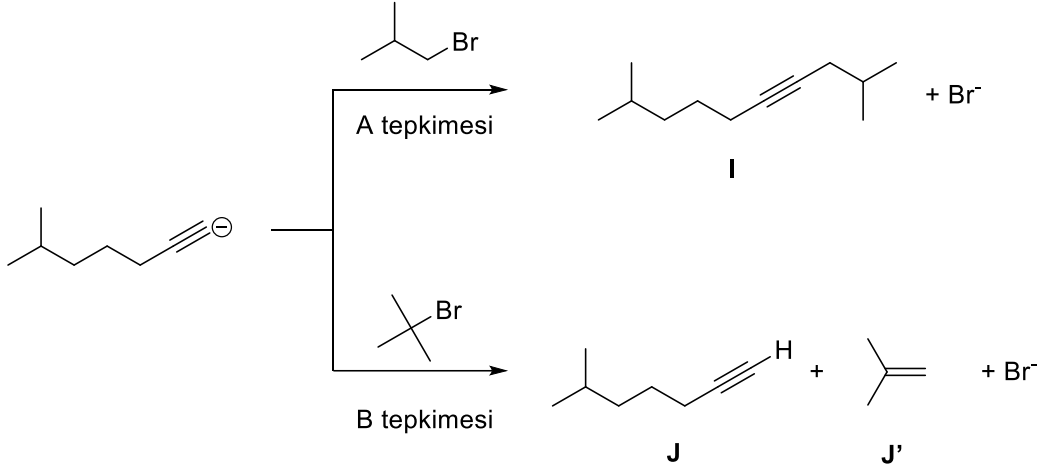
5)



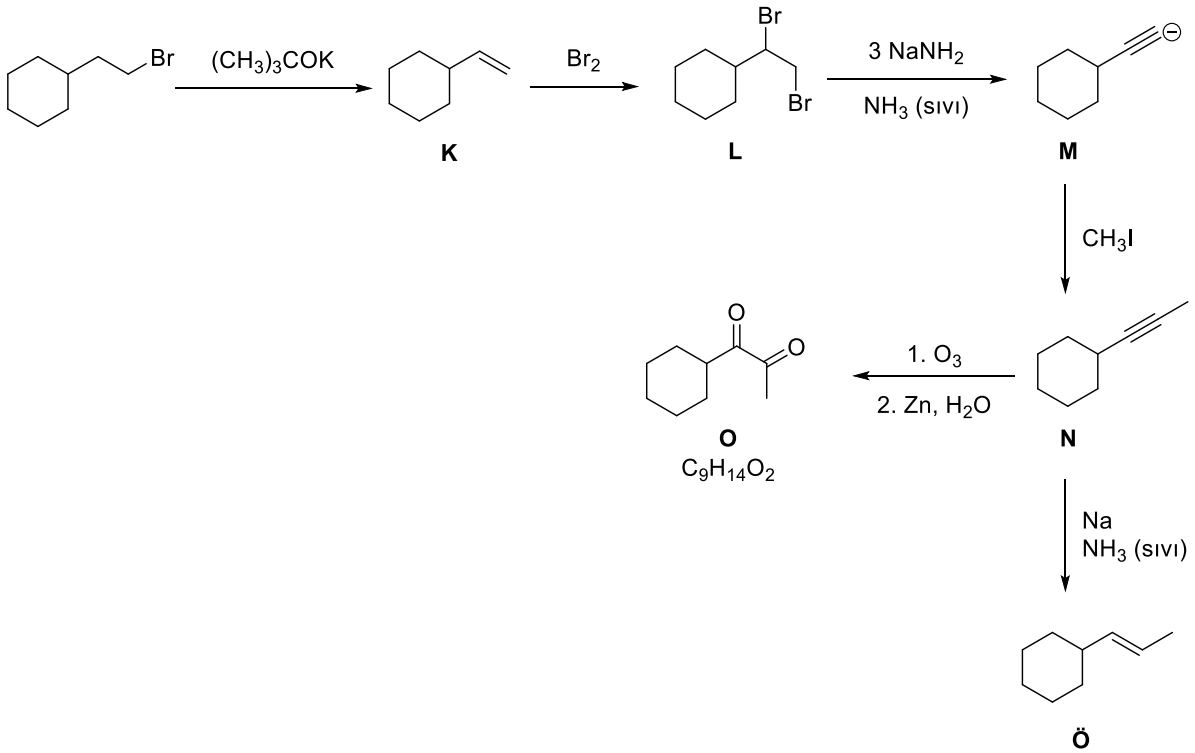
6)



7)

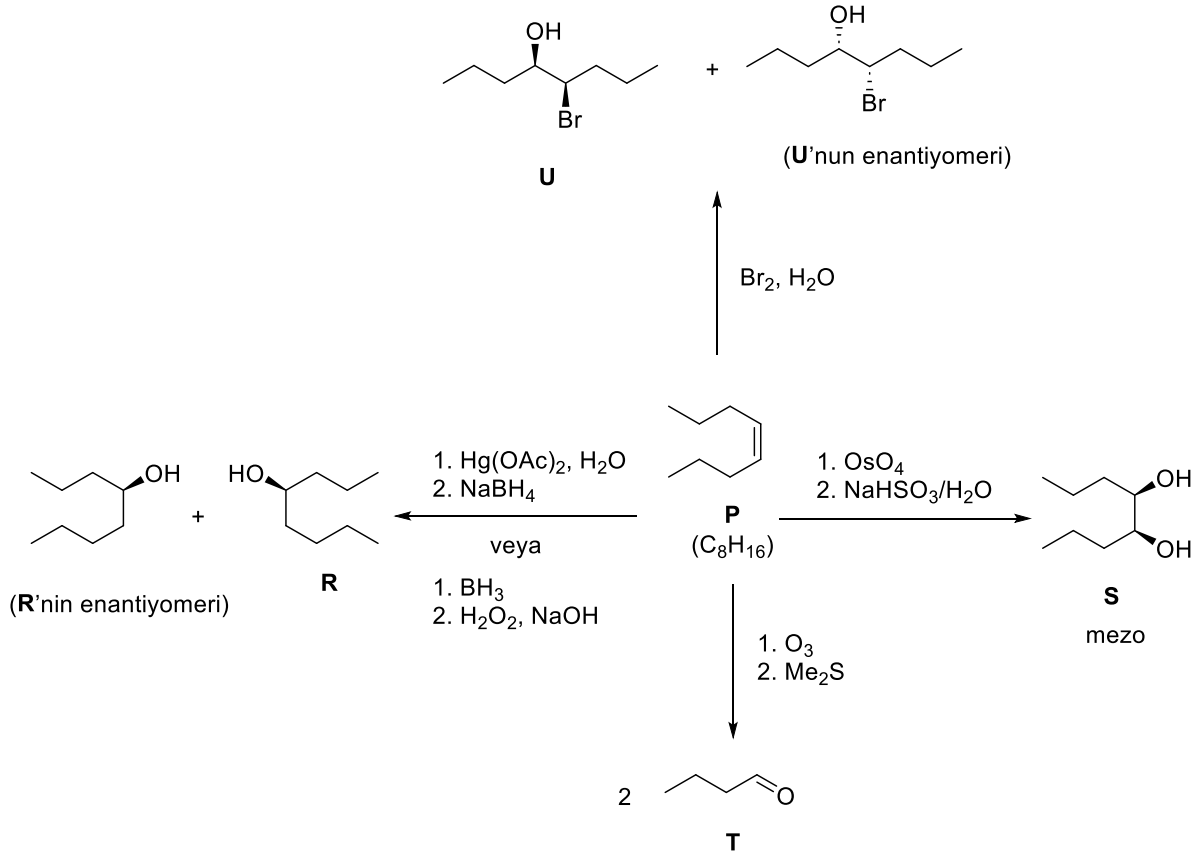


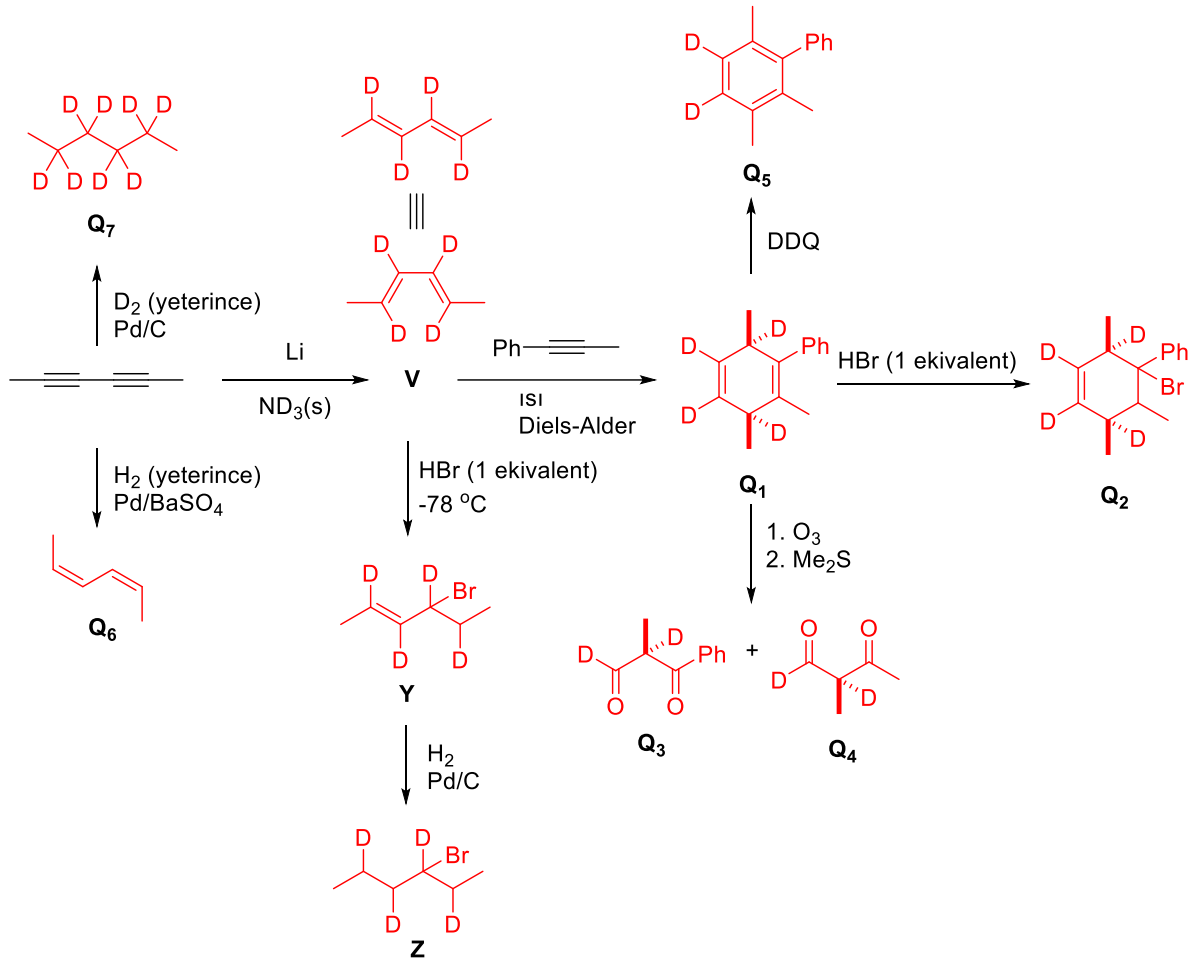
8)



9) Verilen ipuçlarının analizi:

- **C₈H₁₆ formülü**, bileşiğin bir alken olduğunu ve doymamış bir yapı içerdiğini gösterir. Ayrıca, halkalı bir yapı ihtimali de bulunsa da, bileşiğin tepkimeleri sonucu **asiklik bir alken** olduğu anlaşılmaktadır.
- **Simetrik ve akiral bir alken** olarak, bileşik **cis- veya trans-4-okten** yapısına sahiptir. Çift bağın simetrik konumu, tüm reaksiyon ürünleriyle uyumludur. Ancak, bileşiğin **OsO₄ ile oksidasyonu** sonucu elde edilen **akiral diol (S bileşiği)**, yapının **cis-4-okten** olduğunu göstermektedir. Çünkü cis yapıda oluşan diol, **mezo yapıda** olacak ve bu nedenle akiral olacaktır. Öte yandan, **trans-4-okten** bileşiğinin dihidroksilasyonu, kiral bir çift olan **DL-çiftini** oluşturur.
- Bu bulgu, **P** bileşiğinin **simetrik bir alken** yapısında olduğunu da doğrulamaktadır.
- **R ve T bileşikleri**, hem **cis-** hem de **trans-4-okten** türevlerinden oluşabilir. Ancak burada belirleyici olan, **S bileşiğidir**. S bileşiğinin akiral olması, başlangıç bileşiğinin **cis** yapıda olduğunu kesinleştirir.





SON