



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

**2202 BİLİM OLİMPİYATLARI PROGRAMI
KİMYA - İKİNCİ AŞAMA SINAVI**

2020

03 Mart 2021 Çarşamba, 9.30-13.30

ADAYIN ADI SOYADI :

SINAVLA İLGİLİ UYARILAR:

- 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.
- 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.
- **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 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 Faraday = $96500 \text{ Coulomb} = 2.89 \times 10^{14} \text{ esu}$.		
$N_A=6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$	1 bar= $1 \times 10^5 \text{ pa}$	1 atm= 1.01325 bar
1 eV= $1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$	$h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$	$c=2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$
$m_e=9.12 \times 10^{-31} \text{ kg}$	1nm= $1 \times 10^{-9} \text{ m}$	1pm= $1 \times 10^{-12} \text{ m}$

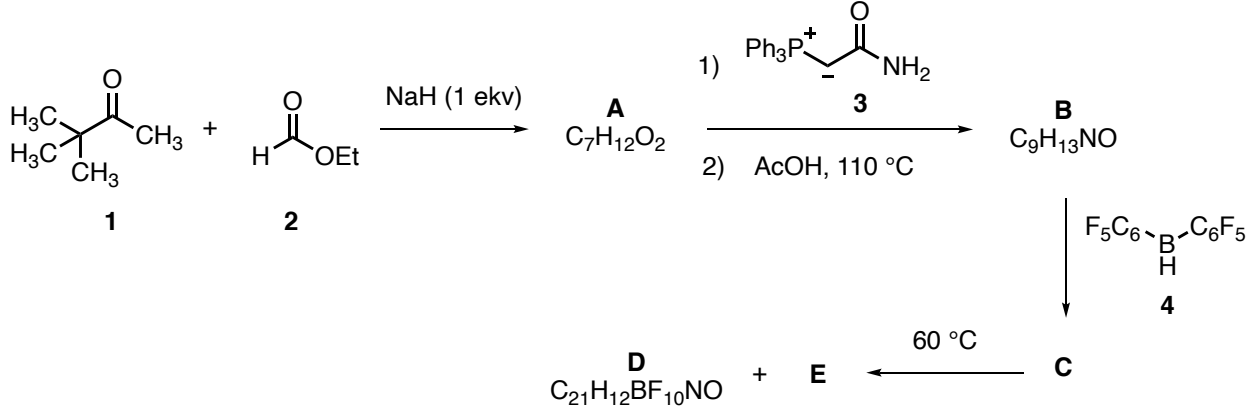
Lütfen her soruyu o soruya ait cevap kağıdına çözünüz. Gerekirse arka yüzleri de aynı sorunun çözümünün devamı için kullanabilirsiniz. Bir sorunun cevabını diğer bir soruya ait cevap kağıdının arkasına çözmeyiniz. Boş olsa bile tüm cevap kağıtlarına, kullandığınız her ek kağıda / arka yüze adınızı yazınız.

Bu sınavda toplam 8 soru vardır ve kapak sayfaları dahil tamamı 16 sayfadır.

IA 1																	VIIIA 18																												
1 H 1,0	IIA 2											IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	2 He 4,0																												
3 Li 6,9	4 Be 9,0											5 B 10,8	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2																												
11 Na 23,0	12 Mg 24,3	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIIB 7	← 8	VIII 9	→ 10	IB 11	IIB 12	13 Al 27,0	14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9																												
19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45,0	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52,0	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79,0	35 Br 79,9	36 Kr 83,8																												
37 Rb 85,5	38 Sr 87w	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc 98,6	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 La 138,9	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 208,2	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)																												
87 Fr (223)	88 Ra 226,0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)																																									
<table border="1"> <tr> <td>58 Ce 140,1</td> <td>59 Pr 140,9</td> <td>60 Nd 144,2</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150,4</td> <td>63 Eu 152,0</td> <td>64 Gd 157,2</td> <td>65 Tb 158,9</td> <td>66 Dy 162,5</td> <td>67 Ho 164,9</td> <td>68 Er 167,3</td> <td>69 Tm 168,9</td> <td>70 Yb 173,0</td> <td>71 Lu 175,0</td> </tr> <tr> <td>90 Th 232,0</td> <td>91 Pa 231,0</td> <td>92 U 238,0</td> <td>93 Np 237,0</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (254)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (256)</td> <td>102 No (254)</td> <td>103 Lr (257)</td> </tr> </table>																		58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	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	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)
58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	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																																
90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)																																

Organik Kimya 1 (YET) (156p)

Lewis bazik özelliğe sahip bir bileşiğin bir Lewis asidine koordine olmasıyla oluşan Lewis asit-baz kompleksleri organik, inorganik ve organometalik kimya alanlarında sayısız uygulamalara sahiptirler. Bunun yanında bazı durumlarda, beklenenin aksine, bu tür bir kompleks oluşumunun gerçekleşmediği gözlenmektedir. Böyle durumlarda, aynı ortamda bulunan ama birbirleriyle etkileşmeyen Lewis asit ve bazları çok ilginç kimyasal özellikler gösterebilmektedir. Bu soruda, Lewis asit ve bazları arasında kompleks oluşma ve oluşmama durumlarına dair iki farklı örnek incelenecektir.



- a) Lewis asit-baz kompleks oluşumuna verilecek örneğe ilişkin tepkime şeması yukarıda gösterilmektedir. Bu tepkime dizisinin ilk basamağında, **1** ve **2** bileşiklerinin bir karışımı, NaH (1 ekv) ile muamele edildiğinde **A** bileşiği elde edilmektedir. Bu bileşiğin üç adet tautomeri bulunabilmektedir. Bu üç tautomerin yapılarını çiziniz. (*Her bir doğru cevap 6 puan olmak üzere toplam 18 puan*)

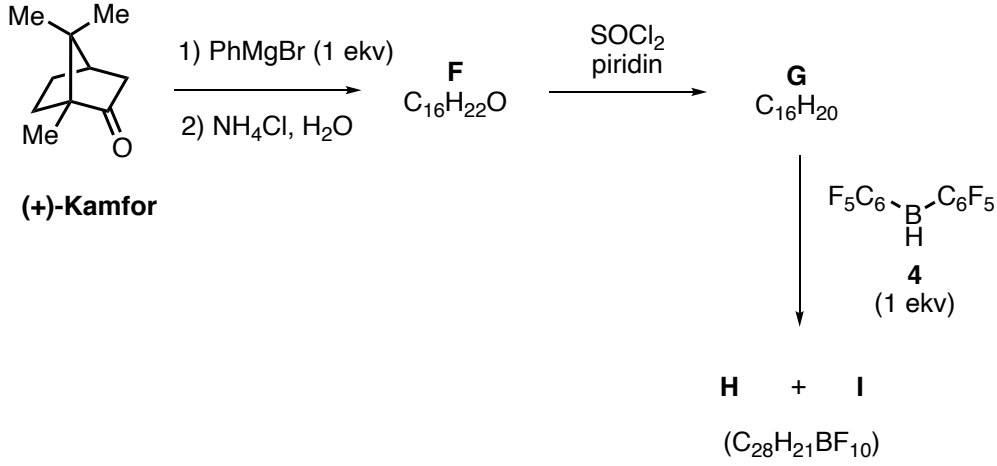
İkinci basamakta, **A** bileşiğinin **3** numaralı ilür (*ylide*) türeviyle tepkimesi ve oluşan ürünün asetik asit ile 110 °C'de ısıtılması sonucu **B** ürünü elde edilmiştir. Bu bileşiğin dört tautomeri mümkün olduğu halde bir ana tautomerik yapıda izole edilmiştir. **B** bileşiğinin bu ana tautomerik yapısı bir N-H bağı içermektedir. Oluşan **B** bileşiğinin **4** bileşiği ile muamelesi **C** ile gösterilen Lewis asit-baz kompleksini, **C**'nin 60 °C'de ısıtılması ise **D** ürünü ile oda sıcaklığında gaz halinde bulunan **E** bileşiğini vermektedir.

- b) Yukarıda verilen bilgiler ışığında **B**, **C**, **D** ve **E** bileşiklerinin yapılarını çiziniz. (*28 puan*)

- c) **B** bileşiğinin ana tautomeri dışında kalan üç olası tautomerik yapısını çiziniz. (*Her bir doğru cevap 6 puan olmak üzere toplam 18 puan*)

- d) **B** bileşiğinin kristal yapısı incelendiğinde, hidrojen bağlı bir dimer yapısına sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, **B** bileşiğinin ana tautomeri dışında kalan üç olası tautomerik yapısından birisi de yine bu şekilde hidrojen bağlı dimerik bir yapıya sahip olma potansiyeline sahiptir. Bahsedilen bu iki dimerik yapıyı çiziniz. (*Her bir doğru cevap 10 puan olmak üzere toplam 20 puan*)

Bir Lewis asit ve bazı arasında kompleks oluşmamasına ilişkin bir örnek ise aşağıda verilmektedir. 2010 yılında yayımlanan bir çalışmada, (+)-kamfor bileşiğinin üç basamakta kiral bir Lewis aside dönüştürülmesi incelenmiştir.



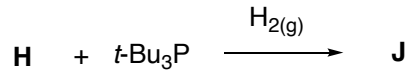
e) Yukarıda gösterilen tepkime dizisinin ilk basamağında, enantiyomerce saf (+)-kamfor bileşiği önce PhMgBr (1 ekv) ile tepkimeye sokulmuş ve ardından tepkime, sulu NH₄Cl çözeltisi ile muamele edilerek sonlandırılmıştır. Bu tepkime sonunda teorik olarak aynı molekül formülüne sahip iki farklı ürünün oluşma ihtimali olmasına rağmen, bir bileşik (**F**) ana ürün olarak elde edilmiştir. Bu tepkimede oluşabilecek iki bileşiğin yapısını çizip hangisinin ana ürün olan **F** bileşiği olduğunu belirtiniz. (18 puan)

f) **F** bileşiğinde var olan tüm kiralite merkezlerinin (asimetrik karbon merkezlerinin) konfigürasyonlarını (*R* veya *S*) Cahn-Ingold-Prelog kurallarını kullanarak belirleyiniz. (20 puan)

Tepkime dizisinin ikinci basamağında **F** bileşiğinin SOCl₂ ve piridin ile tepkimesi **G** ürünü vermiştir. Bu ürünün (C₆F₅)₂BH (1 ekv) ile muamelesi sonucu aynı molekül formülüne sahip **H** ve **I** bileşiklerinin bir karışımı ürün olarak elde edilmiştir. **H** ve **I** bileşikleri Lewis asidik özelliğe sahiptirler.

g) Yukarıda verilen bilgiler ışığında **G**, **H** ve **I** bileşiklerinin yapılarını çiziniz. (24 puan)

H veya **I** bileşiklerinden ikisi de ayrı ayrı aşağıda açıklanan tepkimeye sokulduğunda benzer tepkimeler vermektedir. O yüzden tepkime sadece biri için açıklanacaktır. **H** bileşiği *t*-Bu₃P (tri-*tert*-bütilfosfin, 1 ekv) ile H₂ gazı ortamında tepkimeye sokulduğunda iyonik bir bileşik olan **J** ürünü elde edilmiştir. Bu tepkimede, Lewis asidik ve Lewis bazik bileşenler, çok hacimli olmalarından ötürü bir Lewis asit-baz kompleksi oluşturmamaktadır.



Ayrıca, bu tepkimede 1 ekv. H₂ tepkimeye girmiş ve H₂ bileşiği heterolitik bağ kırılmasına uğramıştır. Oluşan **J** bileşiğinde bulunan katyonik ve anyonik bileşenlerden biri hidrür (H⁻), diğeri ise proton (H⁺) kaynağı olarak görev alabilmektedir.

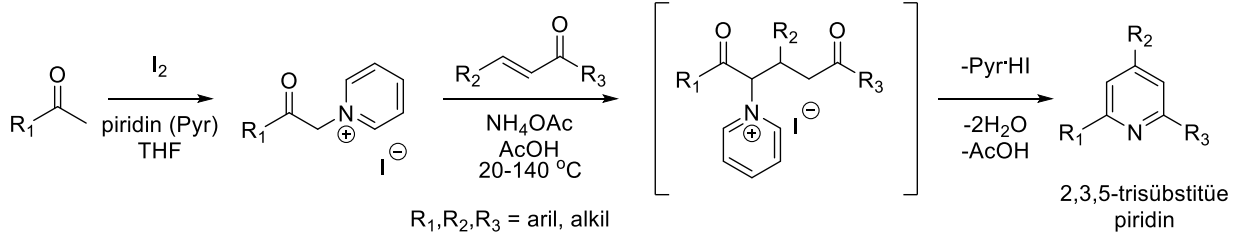
h) Yukarıda verilen bilgiler ışığında **J** bileşiğinin yapısını çiziniz. (10 puan)

2. Organik Kimya 2 (NS) (162p)

A) Bulmacayı tamamlayalım: Kröhnke Piridin Sentezi (66 puan)

Piridinler, doğal ve sentetik ürünlerdeki yaygınlıkları nedeniyle ilgi çekicidir, bu nedenle hazırlanmaları için sentetik yollara büyük ilgi vardır. Kröhnke piridin sentezi, işlevselleştirilmiş piridinler oluşturmak için kullanılan reaksiyonlardan biridir. Kröhnke piridin sentezi, α -piridinyum metil keton tuzları ile α,β -doymamış karbonil bileşikleri ve amonyak arasındaki bir reaksiyondan sübtitüe piridinlerin elde edildiği bir reaksiyondur. Bu problemde Kröhnke piridin sentezinin bazı uygulamaları incelenmiştir.

Kröhnke piridin sentezi aşağıdaki şemada gösterilmiştir.

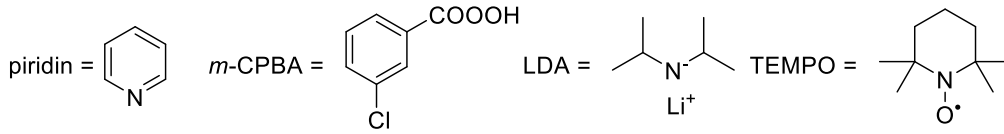
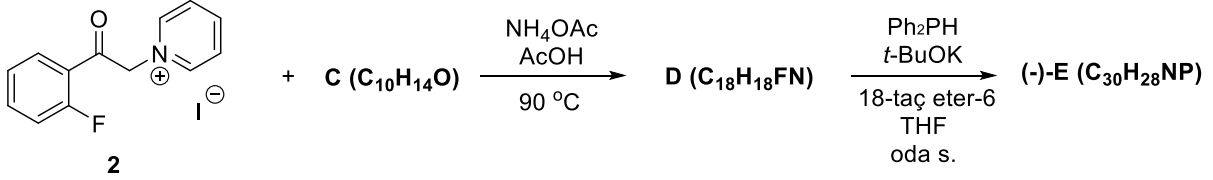
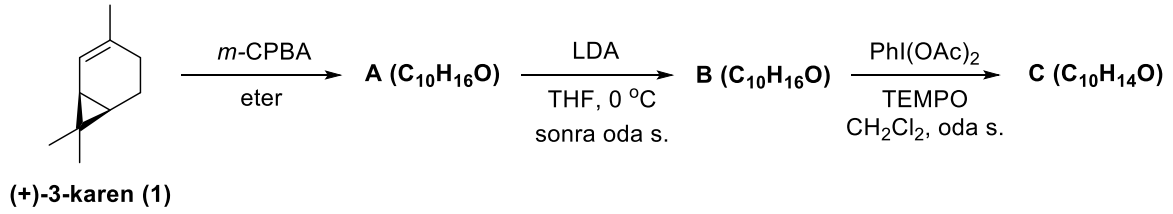


a) Yeni modüler piridin tipi P,N -ligandları, anahtar basamak olarak Kröhnke anulasyonu yoluyla monotermenlerden sentezlenmiştir. (+)-3-Karen'den ilgili piridin ligantının sentezi için, reaksiyon aşamalarında **ürünlerin (A-E) yapılarını çiziniz**. Not: Stereokimya dikkate alınmayacaktır. (*Her bir şık 5, toplam 30 puan*)

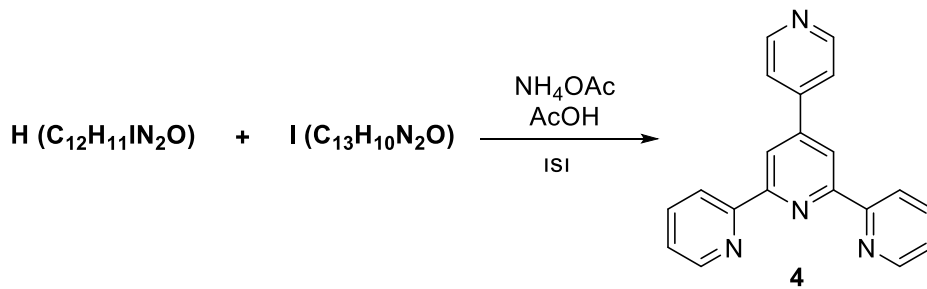
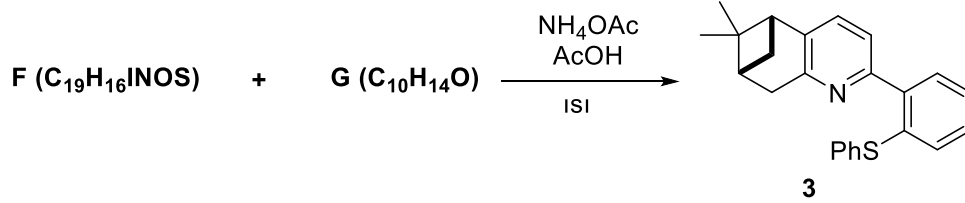
İpucu:

- **B** ekzosiklik bir ikili bağ içerirken, **C** doymamış keton yapısı içermektedir.
- **E**'nin oluşumu aromatik nükleofilik yer değiştirme tepkimesi üzerinden gerçekleşmektedir.
- **B**'den **C**'ye geçiş için MnO_2 en uygun oksidantlardan birisidir.

Soru kağıdı üzerinde yapılan çözümler geçersizdir ve puanlandırılmayacaktır.



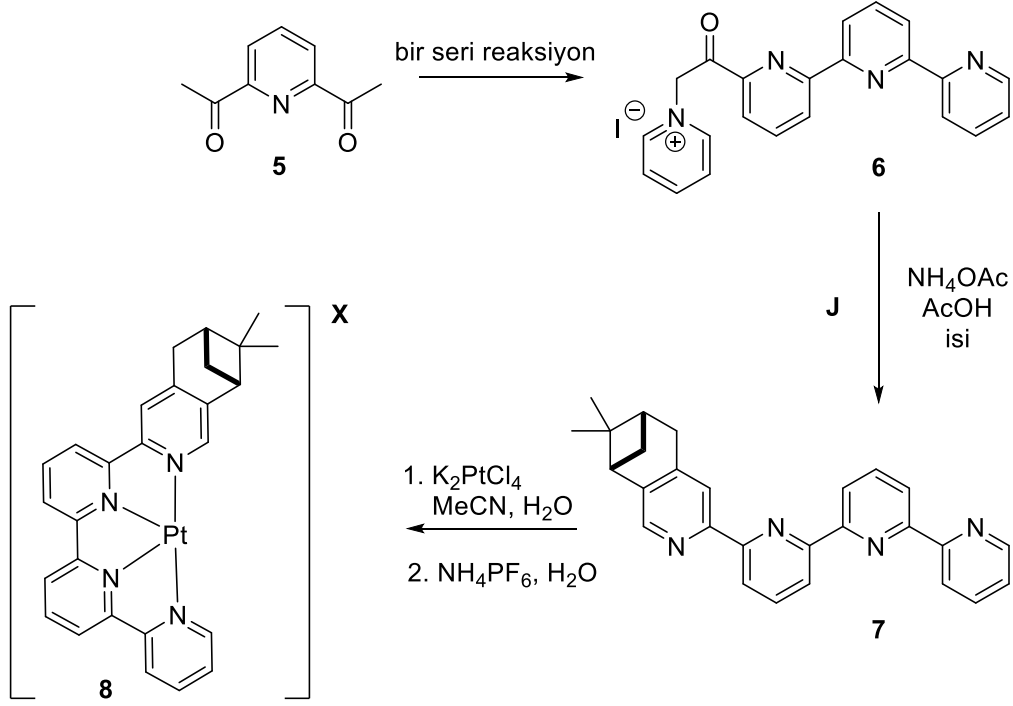
b) Kröhnke piridinleri **3** ve **4** bileşiklerini elde etmek için kullanılan **α -piridinyum metil keton tuzları (F ve H) ile α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin (G ve I) yapılarını çiziniz.** (Her bir şık 5, toplam 20 puan)



c) J'nin yapısını **çiziniz.** (6 puan)

d) Kompleks bileşik **8**'in yükü **X**'in değeri **nedir?** (5 puan)

e) Kompleks bileşik **8**'in molekül formülünü **yazınız.** (5 puan)

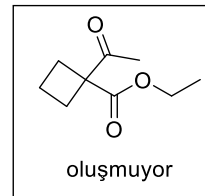
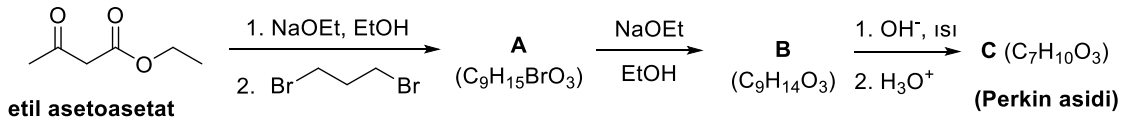


B (96 puan)

Malonik ester, asetoasetik ester, malononitril ve benzeri bileşikler metilen hidrojenlerinin asitliğinden dolayı aktif metilen bileşikleri olarak adlandırılmaktadır. William Perkin ilk defa 1883 yılında dietilmalonattan çıkarak siklobutan karboksilik asidi sentezlemiştir ve bu sentez en küçük halka sentezinin ilk örneği olarak literatüre girmiştir. Aynı yaklaşımla Perkin asetoasetik esterden bir siklobutan türevini sentezlediğini rapor etmiştir. Perkin'in elde ettiği ürünü daha sonra ilk önce hidroliz ardından dekarboksilasyon reaksiyonuna tabii tutmuş ancak bileşiğin ısıya karşı oldukça kararlı olduğu ve dekarboksilasyona uğramadığı görülmüştür. Perkin daha sonra oluşan esterin oksijen atomu içeren altı üyeli bir halka olduğunu bulmuştur.

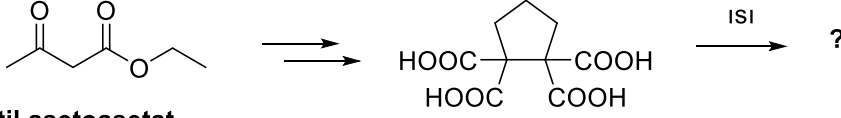
f) Etil asetoasetat'tan başlayan sentezde oluşan ürünler **A**, **B** ve **Perkin asidi C**'nin yapısını **çiziniz**. (Her bir doğru cevap 6, toplam 18 puan)

İpucu: **A**'dan **B**'nin oluşumu sırasında siklobutan yapısındaki molekül oluşmuyor.



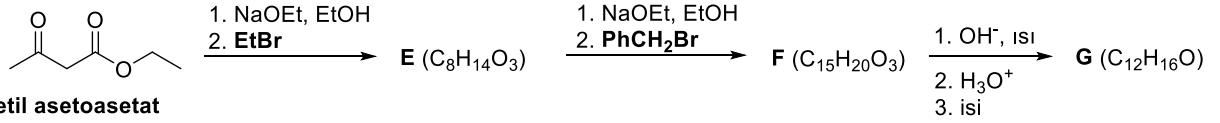
g) B bileşiğinin oluşumu sırasında oluşan ara ürün D'nin yapısını ciziniz. (6 puan)

h) Tetraasit bileşiğinin ısıtılmasıyla elde edilen bütün stereoizomerlerin yapısını yazınız ve konfigürasyonlarını belirleyiniz. (8 puan)

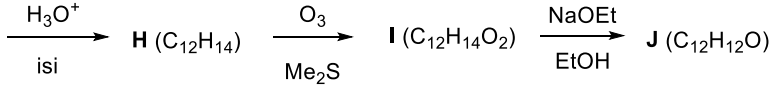


etil asetoasetat

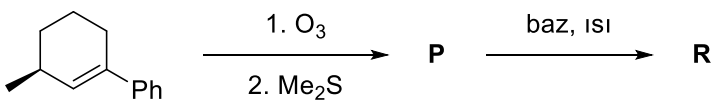
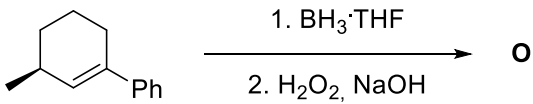
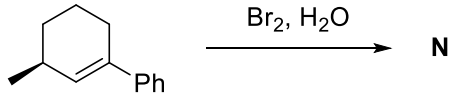
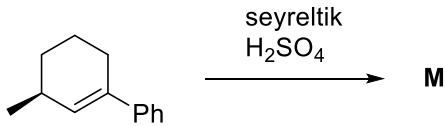
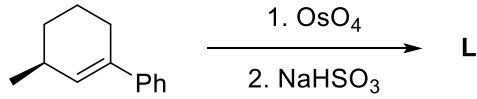
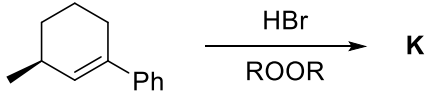
i) Dietil malonat'tan başlayan sentezde elde edilen ürünlerin (E-J) yapılarını yazınız. (Her bir doğru cevap 6, toplam 36 puan)



etil asetoasetat



i) Aşağıdaki her bir dönüşüm için stereokimyayı da dikkate alarak bütün ürünlerin yapılarını yazınız. (Her bir doğru cevap 2'şer puan, toplam 28 puan).



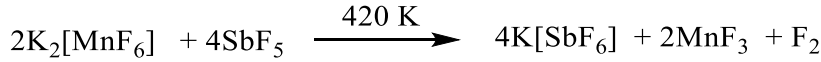
3. Anorganik Kimya 1 (AKB) (136p)

Halojenler, tuz yapıcı anlamına gelen ve periyodik tabloda, atomlarının son yörüngelerinde yedi elektron bulundurduğu elementlerin oluşturduğu 7A grubudur. Bu gruptaki elementlerin ortak özelliği yüksek iyonlaşma enerjisi, yüksek elektronegatiflik ve elektron ilgisidir. Doğada elementel olarak değil, mineraller halinde bulunurlar. Element halinde 2 atomlu moleküllerden oluşurlar. Bu grup ile ilgili olarak aşağıdaki soruları cevaplayınız.

1) Flor gazı, $O_2(g)$ ve $N_2(g)$ ile tepkime vermez. Ancak su ile tepkime vermektedir. Bu tepkimelerde kullanılan florun miktarına bağlı olarak oksijen veya ozon gazının elde edildiği bilinmektedir. Buna ait tepkimeleri yazıp denkleştiriniz. (7 puan)

2) Bir baz çözeltisinden $F_2(g)$ geçirildiğinde hangi ürünlerin oluşmasını beklersiniz, tepkime denklemini yazınız. Oluşan ürünlerden flor içeren molekülde atomların yükseltgenme basamakları nelerdir. Bu ürüne ait Lewis nokta yapısını çiziniz, elektron grubu geometrisi, molekül geometrisini belirleyiniz. Hibrit şemasını çiziniz. Sizce bu molekül polar mıdır? (20 puan)

3) Pek çok kimyasala karşı yüksek reaktivite göstermesi nedeniyle F_2 , çoğunlukla elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenir. Ancak, F_2 'nin kimyasal sentezi aşağıdaki reaksiyona göre yapılabilmektedir. Bu tepkimede oluşan MnF_4 termodinamik olarak kararsızdır ve MnF_3 ile elementel florür verecek şekilde bozulur. (7 puan)



Bu reaksiyon bir Lewis asit-baz reaksiyonu olarak görülebilir. Buna göre tepkimedeki Lewis asit ve bazını belirleyiniz.

4) Klor, aralarında Cl_2O ve Cl_2O_7 ' de olmak üzere çeşitli oksitler oluşturur. Cl_2O ve Cl_2O_7 için formal yükleri dikkate alarak en olası Lewis yapısını çiziniz. Her iki moleküldeki Cl-O-Cl bağ açılarını kıyaslayınız, nedenini açıklayınız. (18 puan)

5) Halojenler çok atomlu katyon veya anyonları oluşturabilmektedirler. Bunlara örnek olarak I_3^- anyonu ve I_3^+ katyonu verilebilir. Triiyodür anyonu I_3^- iyonu doğrusal iken I_3^+ katyonu açısaldır, neden? (8 puan)

6) Diatomik katyonlar olan Br_2^+ ve I_2^+ 'nin her ikisi de bilinmektedir. Bu iyonlar için molekül orbital (MO) diyagramı çizerek, bağ derecelerini hesaplayınız, manyetik özelliklerini belirleyiniz. Nötral diatomik molekülleri ile bağ uzunluklarını kıyaslayınız. (18 puan)

7) Br_2^+ kırmızı, I_2^+ parlak mavidir. Bu iyonlardaki absorpsiyondan, hangi elektronik geçiş büyük olasılıkla sorumludur? Hangi iyonda HOMO-LUMO enerjisi daha yakındır? (MO diyagramları üzerinden yorum yapınız) (13 puan)

8) $IO_2F_3^{2-}$ iyonunun kaç olası izomeri vardır, çiziniz ve geometrik izomerin türünü belirtiniz? (9 puan)

Diatomik bir molekül olan **A** bileşiği, metal tuzundan (**X**) elektroliz ile elde edilir. Bu tepkime süresince anotta **A** bileşiği katotta ise $H_2(g)$ oluşmaktadır. **A** bileşiği ayrıca, **Y** bileşiğinin havanın oksijen ile katalizör varlığında yükseltgenmesinden de elde edilebilir.

X bileşiğinin, derişik $H_2SO_4(aq)$ gibi uçucu olmayan bir asitle ısıtılmasıyla sülfat tuzunun yanında **Y** bileşiği elde edilir.

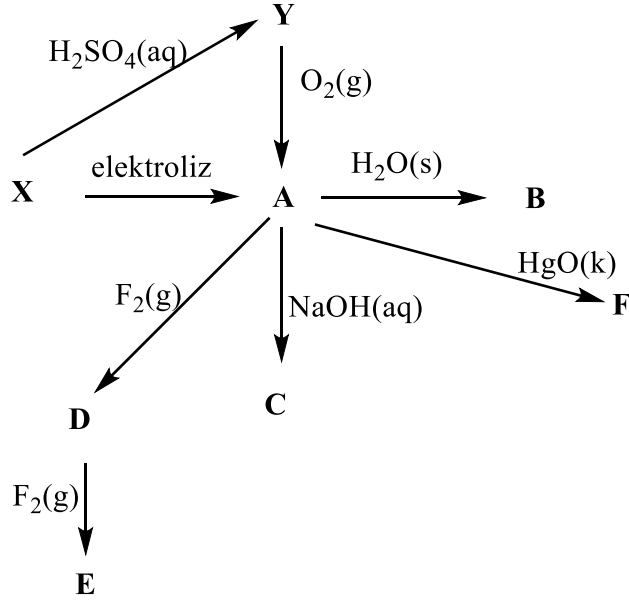
A molekülü suda kolayca çözünmekte ve elde edilen ürünlerden (B) biri dezenfektan olarak kullanılmaktadır. A'nın soğuk NaOH(aq) çözeltisi ile tepkimesinde elde edilen ürünlerden biri ise, B bileşiğinin sodyum tuzudur (C). Bu tuz beyazlaştırıcı olarak kullanılmaktadır.

A bileşiği $F_2(g)$ ile muamele edildiğinde önce D daha sonra E bileşiğini vermektedir.

A bileşiğinin kuru HgO üzerinden soğukta geçirilmesi ile en düşük yükseltgenme basamağına sahip olduğu oksitli bileşiği (F) elde edilir.

9) A-F, X ve Y ile temsil edilen maddelerin formüllerini yazınız. (16 puan)

10) Yukarıda açıklanan tüm reaksiyonlar için denkleştirilmiş tepkimeleri gösteriniz. (20 puan)



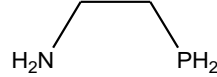
Soru kağıdı üzerinde yapılan çözümler geçersizdir ve puanlandırılmayacaktır.

4. Anorganik Kimya (MKŞ) (100p)

Katalitik dönüştürücüler, otomobillerde çevreye zararlı egzoz gazlarını daha az zararlı maddelere dönüştüren aygıtlardır. Bu amaçla katalitik dönüştürücülerde Paladyum (Pd) metali katalizör olarak kullanılır. Paladyum yanmamış hidrokarbonlar ile karbon monoksitin yükseltgenmesini sağlar. Paladyum bileşiklerinde genellikle +2 yükseltgenme basamağına sahiptir.

a) Paladyum kübik sık istiflenme yapısında bir kristal olup, yoğunluğu 12.023 g/cm^3 'dür. Paladyum atomunun yarıçapını pikometre (pm) cinsinden hesaplayınız. **(30 puan)**

b) (2-Aminoetil)fosfin geçiş metallerine karşı genellikle bidentat (iki dişli) bir ligand olarak davranmakta olup yapısı aşağıda verilmiştir.



Bu ligand paladyum metali ile monodentat kompleks oluşturduğunda hangi atom üzerinden koordine olur? Nedenini açıklayınız. (2-Aminoetil)fosfin'in bidentat ligand olarak davrandığı oktahedral diklorobis[(2-aminoetil)fosfin]nikel(II) kompleksinin kaç tane izomeri vardır? İzomerleri çizerek enantiyomerik çiftleri belirleyiniz. Kiral izomerlerin konfigürasyonunu Δ ve Λ olarak sınıflandırınız. **(20 puan)**

c) Periyodik cetvelde aynı grupta yer alan nikel ve paladyum'un klorür ligandı ile oluşturdukları NiCl_4^{2-} ve PdCl_4^{2-} formülündeki kompleks iyonlardan biri diyamanyetik diğeri paramanyetiktir. Bu durumu değerlik bağ kuramına göre açıklayınız ve komplekslerin geometrilerini belirleyiniz. **(20 puan)**

d) Aşağıda **M** ile gösterilen olası geçiş metallerini verilen bilgiler ışığında belirleyiniz.

(30 puan)

- $\text{K}_3[\text{M}(\text{CN})_6]$, M birinci sıra geçiş metali ve kompleks bileşik üç eşleşmemiş elektrona sahiptir.
- Tetrahedral $[\text{MCl}_4]^-$, M birinci sıra geçiş metali ve kompleks iyon beş eşleşmemiş elektrona sahiptir.
- $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, M birinci sıra geçiş metali ve kompleks iyonun kristal alan kararlılık enerjisi $= -3/5\Delta_o$ 'dir.
- $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, M birinci sıra geçiş metali ve kompleks iyonun manyetik momenti 3.9 B.M.'dur.
- $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$, M birinci sıra geçiş metali ve kompleks iyon diyamanyetiktir.

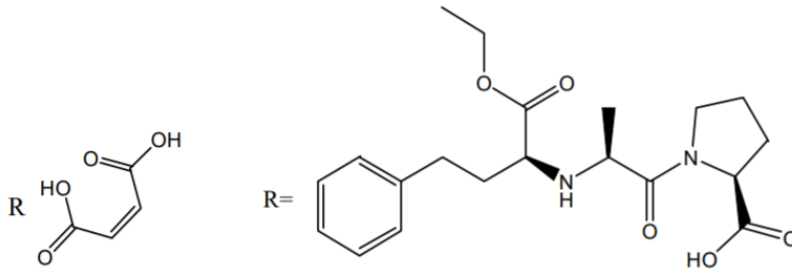
5. Analitik Kimya-1 (YD) (120p)

Permanganometrik Titrasyonlar ve Spektrofotometrik Analizler

Mangan(II)sülfat asidik ortamda potasyumperoksidisülfat ile tepkimeye sokulduğunda permanganata yükseltgenerek menekşe rengini alır. Peroksidisülfatın fazlası ise kaynatılarak kolaylıkla uzaklaştırılır ve her iki tepkimede de sülfata indirgenir. Oluşan mor renkli MnO_4^- çözeltisinin UV-Vis spektrumu alındığında 525 ve 550 nm dalga boylarında maksimum soğurma yaptığı ve molar soğurma katsayılarının birbirine çok yakın olduğu ve sırasıyla ϵ : 2.40×10^3 ve 3.20×10^3 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ olduğu bilgisi elde edilmiştir. Bu dalga boylarında absorbans ölçülerek hem spektrofotometrik Mn^{2+} tayini yapılabildiği gibi oluşan MnO_4^- ile permanganat titrasyonları da yapılabilmektedir.

- a) Mn^{2+} ile peroksidisülfat arasında gerçekleşen ve peroksidisülfatın kaynatılmasıyla (su O_2 'ye yükseltgenir) oluşan redoks tepkimeleri denkleştirilmiş yarı reaksiyonlarla birlikte yazınız. (8 Puan, bir tepkime = 4 Puan)
- b) Bir Mn^{2+} çözeltisinden 10.0 mL alınarak H_2SO_4 ile asitlendirilerek (3-5 N arası) bir miktar potasyumperoksidisülfat ilave edildikten sonra ısıtılıyor ve açığa çıkan mor renkli çözelti 100.0 mL'ye saf su ile tamamlanıyor. Bu mor renkli çözeltinin 1.5 mL'lik kısmı 50 mL'ye seyreltiliyor ve 1 cm'lik küvet kullanılarak 525 nm'de % geçirgenlik değeri 20.7 olarak ölçülüyor. Örnekteki Mn^{2+} 'nin ppm olarak derişimini bulunuz? (16 puan)

Permanganometri ile çok sayıda inorganik bileşik tayin edilebildiği gibi permanganatın organik bileşiklerle olan reaksiyonundan yararlanılarak çok sayıda farmasötik bileşikler tayin edilmiştir. İlaç analizleri hem permanganat titrasyonu ile hem de 525 ya da 550 nm'de permanganatın absorbans değişimi izlenerek spektrofotometrik olarak gerçekleştirilen çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmaların birinde hipertansiyon ve bazı kronik kalp yetmezliği tedavisinde kullanılan enalapril maleat (ENP, MA:492.53 g/mol)'ün $KMnO_4$ ile asidik ortamda tepkimesinden yararlanılarak hem titrimetrik hem de 550 nm'de $KMnO_4$ 'ün absorbans değişimi (azalma) izlenerek ilaçlarda ENP tayini gerçekleştirilmiştir. ENP ile $KMnO_4$ 1:2 stokiyometrik oranında tepkimeye girdiği belirtilmiştir.



- c) $KMnO_4$ 'ün ENP molekülündeki sadece maleat kısmını yükseltgediği bilindiğine göre yükseltgeme sonucu oluşan ürünü, (yapıdaki yükseltgenme basamaklarını gösterecek şekilde ve tepkime ile birlikte) yazınız. R grubunu açık olarak yazmaya gerek yoktur (14 puan)

ENP tayini için, ENP içeren tabletten 10 adet tartılarak (1.056 g) havanda iyice öğütülüyor ve tamamı saf su ile çözülerek 50.0 mL'ye tamamlanıyor. Süzgeç kâğıdı ile süzülerek, soru b'de peroksidisülfat ile yükseltgenme sonucu elde edilen MnO_4^- çözeltisi (100.0 mL'lik seyreltik çözeltideki derişim kullanılacaktır, bulunamaması halinde 0.01 M $KMnO_4$ derişimi kullanılabilir) ve aşağıdaki yöntemler kullanılarak ENP tayin ediliyor.

Yöntem 1 (Permanganometrik titrasyon): Yukarıdaki süzütünün 10.0 mL'sine 5.0 mL 10.0 M H_2SO_4 ve ardından peroksidisülfat ile elde edilen MnO_4^- çözeltisinden 10.0 mL ilave ediliyor. Yaklaşık 1 dk beklendikten sonra reaksiyona girmeden kalan MnO_4^- 'nin aşırısı 1.0 mL'sinde 0.0196 g demir(II) amonyum sülfat hegzahidrat içeren Fe^{2+} ile geri titre ediliyor ve 5.30 mL harcanıyor.

Yöntem 2 (Spektrofotometrik absorbans ölçümüne dayalı standart katma yöntemi): 10.0 mL'lik iki ayrı balonjojenin birincisine sırasıyla yukarıdaki süzütüden 0.5 mL, 10.0 M H_2SO_4 'den 1 mL ve MnO_4^- çözeltisinden 0.40 mL ilave ediliyor. İkincisine ise birinci balonjodakilere ilaveten 500 ppm ENP standart çözeltisinden 0.5 mL ekleniyor ve her iki balonjoje saf su ile çizgisine kadar tamamlanıyor. 550 nm'de ve 1cm'lik küvette absorbans değerleri birinci balonjoje için 0.544 ve ikinci balonjoje için 0.224 olarak ölçülüyor.

d) Yöntem 1'de tablet başına ENP'nin mg olarak miktarını hesaplayınız. (24 puan)

e) Yöntem 2'de ise mg/g olarak ENP miktarını hesaplayınız. (24 puan)

Analizi yapan kimyager deneylerde permanganat çözeltisinin ayarlamadan kullandığını fark ediyor ve 0.067 g $Na_2C_2O_4$ 'a karşı ayarlıyor. Yöntem 1'deki verileri kullanarak yeniden hesap yaptığında ayar yapmadan ENP miktarını (Yöntem 1'de bulunmadığı durumda 5.25 mg/tablet kullanınız) gerçek değerine göre % 6.31 pozitif hata ile elde etmiştir.

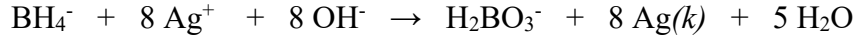
f) Ayar tepkimesini yazınız. (4 puan)

g) Ayarlama işleminde permanganat çözeltisinden kaç mL kullanılmıştır. (30 puan)

Soru kağıdı üzerinde yapılan çözümler geçersizdir ve puanlandırılmayacaktır.

6. Analitik Kimya-2 (FK) (80 puan)

- a) Potasyum borhidrür (KBH_4), yapısında bulunan hidrojen nedeniyle uygun basınç ve sıcaklık aralığında hidrojen depolamada kullanılan önemli bileşiklerden bir tanesidir. Bu bileşik, suda çözünebilir ve hidrojen gazı açığa çıkarabilir. Bir Analitik Kimya uzmanı laboratuvarında borhidrür anyonunu arjentometrik yöntem ile analiz ediyor. Bu analize ait titrasyon tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Bu amaçla; potasyum borhidrür içeren 2.74 g'lık bir numune suda çözülüyor ve 500 mL'ye seyreltiliyor. Bu çözeltiliden alınan 100 mL'lik kısma 50.0 mL 0.250 M AgNO_3 çözeltisi ekleniyor ve gümüş iyonlarının fazlası 5.0 mL 0.05 M olan KSCN çözeltisi ile titre ediliyor. Numunede bulunan KBH_4 (54.0 g/mol) yüzdesini bulunuz. (32 p)

- b) Arjentometrik titrasyonlar arasında, klorür (Cl^-) iyonunun tayini için kullanılan Volhard yöntemi önemli bir yer tutmakta ve sıklıkla yaş analizde kullanılmaktadır. Bu yöntemde; Cl^- tayininde kullanılan AgNO_3 devamında standart bir tiosiyanat (SCN^-) çözeltisi ile geri titre edilir. Bu esnada demir(III) iyonları bir indikatör gibi davranır ve çözelti, tiosiyanat iyonunun biraz fazla ilavesiyle kırmızıya döner. Yapılan deneysel çalışmalar, oluşan $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ derişimi 6.4×10^{-6} M olduğu zaman çoğu gözlemcinin bu iyonun kırmızı rengini fark edebileceğini göstermiştir.

(i) Bu tayine ait aşamaları tepkimeleri yazarak gösteriniz. (12 p)

(ii) Aşırı Ag^+ ilavesi ile çöken tür nedir? (8 p)

(iii) 30.0 mL 0.100 M Ag^+ 'nın 0.200 M KSCN ile titrasyonunda, titrasyon hatasını sıfıra indirmek için kullanılması gereken Fe^{3+} derişimi ne olmalıdır?

(AgCl için $K_{\text{çç}} = 1.82 \times 10^{-10}$, AgSCN için $K_{\text{çç}} = 1.10 \times 10^{-12}$ ve $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ için $K_{\text{ol}} = 1.05 \times 10^3$) (28 p)

Soru kağıdı üzerinde yapılan çözümler geçersizdir ve puanlandırılmayacaktır.

7. Fizikokimya-1 (CÜ) (126p)

Dünyanın merkezine yolculuk ve Entalpi:

Bir grup kimyager, dünyanın merkezine doğru yaptıkları yolculuk boyunca monoatomik ideal bir gazın farklı durumlarda gerçekleştirdiği sıkışma ve genleşme hareketlerini gözlemlemişlerdir. Yüzyeide tipik ideal gaz özelliği gösteren bu gazın, dünyanın merkezine yaklaşıldığı müddetçe 1000 metre derinliğe kadar ısı sığalarının ideallikten saptığı ve her 50 Kelvin sıcaklık aralığında farklı ve sabit bir $C_{p,m}$ ve $C_{v,m}$ değerine sahip olduğu, bu değerlerin 50 K aralığının başlangıç noktasındaki sıcaklığa göre hesaplandığı ve bu $C_{p,m}$ ve $C_{v,m}$ değerlerinin;

$$C_{p,m}(J K^{-1}mol^{-1}) = 20.786 + \frac{T(K)}{25}$$

$$C_{v,m}(J K^{-1}mol^{-1}) = 12.472 + \frac{T(K)}{25}$$

denklemleri ile ifade edildiği anlaşılmıştır. Diğer tüm özelliklerinin yine bir ideal gaz özelliği gibi gözlemlendiği fark edilmiştir. Ayrıca, dış basıncın her 100 metre derinlikte 1 bar arttığı gözlemlenmiştir. Örnek olarak ifade etmek gerekirse:

200.00 K – 249.99 K arası $C_{p,m} = 28.786 J K^{-1} mol^{-1}$, $C_{v,m} = 20.472 J K^{-1} mol^{-1}$ ve 200 m – 299 m arası dış basınç 3 bar.

Bu bilgiler göz önüne alındığı zaman aşağıdaki TERSİNMEZ süreçler için;

a) 350 metre derinlikte, sabit dış basınca karşı sıcaklığı $-80^{\circ}C$ 'den $-100^{\circ}C$ 'ye düşürülen 2 mol ideal gazın yaptığı veya üzerine yapılan iş, ısı, ΔH ve ΔU değerlerini hesaplayınız. Sürecin tersinmez olduğunu kabul ediniz. **(28 puan)**

b) 350 metre derinlikte, hacim sabit tutularak 3 mol ideal gazın sıcaklığı $50^{\circ}C$ 'den $150^{\circ}C$ 'ye çıkarılması sonucu ideal gazın yaptığı veya üzerine yapılan iş, ısı, ΔH ve ΔU değerlerini hesaplayınız. Sürecin tersinmez olduğunu kabul ediniz. **(28 puan)**

c) 750 metre derinlikte 3 mol ideal gazın sabit dış basınca karşı adiyabatik tersinmez bir genleşmeye/sıkışmaya uğradığı zaman gazın sıcaklığının $100^{\circ}C$ 'den, $200^{\circ}C$ 'ye çıktığı gözlemlenmiştir. Gazın başlangıçtaki basıncını, ideal gazın yaptığı veya üzerine yapılan net iş, ısı, ΔH ve ΔU değerlerini hesaplayınız. Sürecin tersinmez olduğunu kabul ediniz. **(35 puan)**

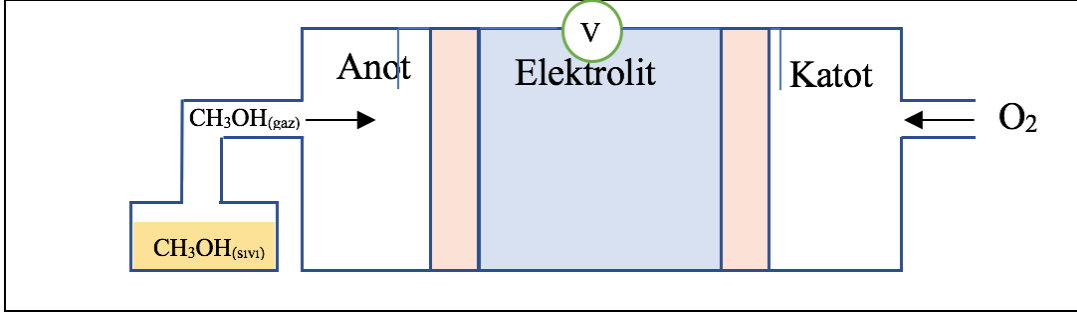
d) 1000 metre derinliğe ulaşıldığı zaman, ortam sıcaklığının aniden $500^{\circ}C$ 'ye yükseldiği ve 1500 metreye kadar bu sıcaklıkta sabit kaldığı, ayrıca bu sıcaklık ve dış basınçta monoatomik ideal gazın kendi içinde ani bir tepkimeye girerek saniyeler içinde tamamen diatomik ideal bir gaza dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu derinlikten sonra ısı sığalarının ideal bir gazın ısı sığası gibi davrandığı bildirilmiştir. 950 metrede bulunan 4 mol monoatomik ideal gaz, sabit basınçlı bir kap içerisinde (son basınç = dış basınç) 1050 metreye getirilerek, bir müddet bekletilip sistem termodinamik dengeye ulaştıktan sonra kabın özellikleri adiyabatik olarak değiştirilmiştir. Daha sonra adiyabatik bir süreçle gazın hacmi iki katına çıkarılmıştır. 1050 metre derinliğinde yapılan işlemler sonucu gazın son sıcaklığını, ideal gazın yaptığı veya üzerine yapılan net iş, ısı, ΔH ve ΔU değerlerini hesaplayınız. Sürecin tersinmez olduğunu kabul ediniz. **(35 puan)**

Soru kağıdı üzerinde yapılan çözümler geçersizdir ve puanlandırılmayacaktır.

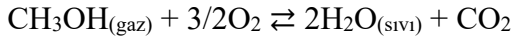
8. Fizikokimya-2 (SK) (120p)

Metanol (CH_3OH) yüksek enerji kapasitesi sebebi ile alternatif enerji kaynaklarından biri olarak değerlendirilmektedir. Metanolün yakıt olarak kullanıldığı yakıt pillerinin yakın gelecekte özellikle taşınabilir cihazların enerji gereksinimlerini karşılayacağı öngörülmektedir.

Metanol oksitlenmenin gerçekleştiği anot bölümüne çeşitli yöntemlerle beslenebilmektedir. Aşağıdaki şekilde metanol buharının $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de anot bölümüne beslendiği, saf oksijenin de katot bölümüne beslendiği bir yakıt pili düzeneği gösterilmektedir.



Bu metanol yakıt pilinde gerçekleşen toplam tepkime aşağıdaki gibidir.



Sıvı metanolün bulunduğu bölüm $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak, anoda beslenen metanol buhar basıncı artırılmaktadır. 10^5 Pa 'da metanolün buharlaşma sıcaklığı $64.7\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

Aşağıdaki standart koşullardaki termodinamik değerleri gerekli yerlerde kullanarak:

- $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki metanolün buhar basıncını hesaplayınız. (20 puan)
- $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki metanolün buhar basıncını hesaplayınız. (20 puan)
- Yakıt pili toplam tepkimesinin $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki serbest enerjisini hesaplayınız. (15 puan)
- Asidik ortamda anot ve katotta gerçekleşen yarı tepkimeleri yazıp toplam elektron transfer sayısını belirleyiniz. (5 puan)
- $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki standart hücre potansiyelini hesaplayınız. (5 puan)
- Yakıt pili toplam tepkimesinin $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki serbest enerjisini hesaplayınız. Tepkimenin entalpisini sıcaklıktan bağımsız kabul ediniz. (25 puan)
- $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki hücre potansiyelini hesaplayınız. (5 puan)
- Yakıt pillerinin termodinamik verimi serbest enerjinin tepkimenin entalpisine oranı ile belirlenir. $25\text{ ve }60\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki termodinamik verimleri hesaplayınız ve karşılaştırınız. $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de verim azalıyor mu artıyor mu belirleyiniz. $25\text{ ve }60\text{ }^\circ\text{C}$ arasında tepkimeye girenlerin ve ürünlerin ısı kapasiteleri değişmemektedir. $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tepkimenin entalpisini hesaplayınız. $[\Delta H_i(T_2) = \Delta H_i(T_1) + C_{p,i} \times \Delta T]$ (25 puan)

	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/(mol.K))	ΔG_f° (kJ/mol)	C_p (J/(mol.K))
CH_3OH (sıvı)	-239.2	126.8	-166.6	79.9
CH_3OH (gaz)	-201.0	239.9	-162.3	52.3
O_2	-	205.2	-	29.4
H_2O (sıvı)	-285.8	69.9	-237.1	75.4
H_2O (gaz)	-241.8	188.8	-228.6	36.5 (373-473 K arası)
CO_2	-393.5	213.8	-394.4	36.6