

1. C_5H_{12} kapalı formülüne sahip bileşiğin fotokimyasal (ışık altında) olarak bir defa klorlanmasından $C_5H_{11}Cl$ kapalı formülüne sahip, birbirlerinin yapısal izomerleri olan **A**, **B**, **C** ve **D** bileşenleri farklı miktarlarda oluşmaktadır. Oluşan bu bileşenler daha sonra ayrı ayrı etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimeye girerek kapalı formülleri C_5H_{10} olan yapılara dönüşmektedir.

A bileşeninin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden yalnızca bir ürün **A1** elde ediliyor. **A1** ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırıldığında formaldehit ve 2-bütanon açığa çıkıyor.

Diğer taraftan **B** bileşeninin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden iki ürün **B1** ve **B2** bileşenleri oluşuyor. **B1** ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırıldığında yine formaldehit ve 2-bütanon elde edilirken aynı şartlarda **B2** den aseton ve etanal (asetaldehit) elde ediliyor.

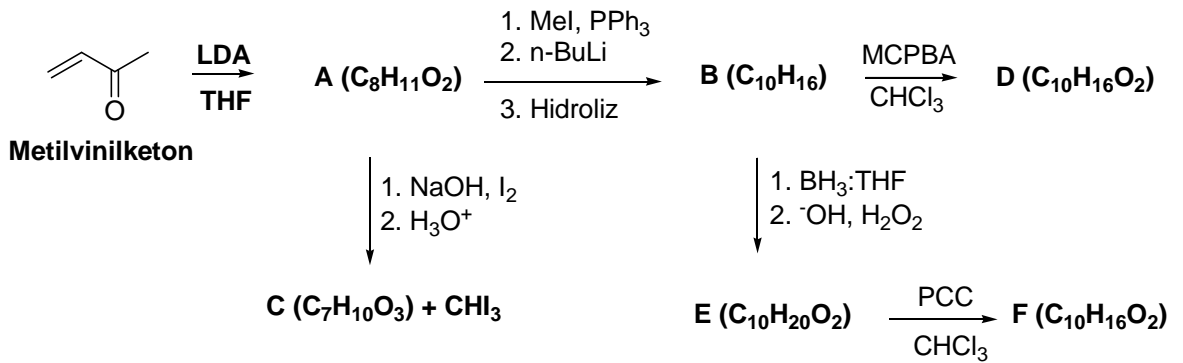
Üçüncü ürün **C**'nin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden yine iki ürün, **C1** ve **C2** açığa çıkıyor. **C1** ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırıldığında yine aseton ve etanal elde edilirken aynı şartlarda **C2** den formaldehit ve 2-metilpropanal oluşuyor.

Son olarak **D** bileşeninin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden yalnız **D1** elde ediliyor. Bu bileşenin ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırılmasından da yine formaldehit ve 2-metilpropanal açığa çıkıyor.

- A**, **B**, **C**, **D**, **A1**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2** ve **D1** bileşenlerinin yapılarını yazınız.
- A1**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2** ve **D1** bileşenlerinin kararlılık sırası ve IUPAC adlarını yazınız.
- A**, **B**, **C**, **D**, **A1**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2** ve **D1** bileşenlerinden sadece kiral merkezi olanların yapısını çizip, kiral merkez üzerine yıldız işareti koyarak gösteriniz.
- A1**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2** ve **D1** bileşenlerinden *cis/trans* veya *E/Z* özelliğine sahip yapı varsa çizerek gösteriniz.

2. Aşağıdaki şemada yapısı verilen metilvinilketon bileşiğinin LDA varlığında kendisi ile **tandem** (peşpeşe) olarak verdiği tepkime sonucunda **A** bileşiği elde edilmektedir. Bu bileşiğin, ayrı bir kapta **aşırı** miktarda hazırlanan Wittig reaktifi ile verdiği tepkime sonucunda, **Terpen** sınıfı bir bileşik olan **B** bileşiği elde edilmektedir. **A** ve **B** bileşikleri şemada gösterilen çeşitli tepkimelere girerek **C**, **D**, **E** ve **F** bileşiklerini vermektedir. Tüm bu tepkimelerde kullanılan reaktifler **aşırı** oranda kullanılmaktadır.

- A** bileşiğinin oluşum mekanizmasını oklar kullanarak detaylı bir şekilde gösteriniz.
- A-F** tüm bileşiklerin yapılarını gösteriniz.



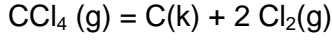
LDA: Lityum diizo-propilamid

THF: Tetrahidrofur

MCPBA: m-Kloroperbenzoik asit

PCC: Piridinyumklorokromat

3. 427 °C ' ta aşağıdaki tepkimenin denge sabiti $K_p=0,76$ 'dır.



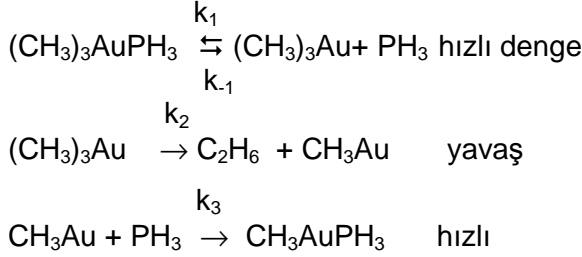
İçi boşaltılmış bir reaktöre 2,00 atm CCl_4 eklendikten sonra sıcaklık 427 °C'a artırılarak denge sağlanmaktadır. Aşağıda verilen termokimyasal verileri kullanarak

	$\Delta H^\circ_{\text{ol}} (\text{kJ/mol})$
$\text{CCl}_4 (\text{g})$	-106,7
$\text{Cl}_2(\text{g})$	-46,2

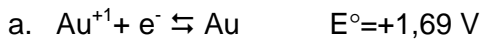
$$R=0,082 \text{ atm.L}/(\text{K.mol})= 8,314 \text{ J}/(\text{K.mol})$$

- K_c denge sabitini hesaplayınız.
- Dengedeki toplam basıncı ve Cl_2 gazının kısmi basıncını hesaplayınız.
- Dengede bulunan Cl_2 gazının yarısı ortamdan uzaklaştırıldığı takdirde ortamındaki CCl_4 gazının mol kesrini hesaplayınız.
- Standart entropi, ΔS° ve iç enerji, ΔE değişimlerini hesaplayınız. Bu hesaplamalarda kullandığınız varsayımlar nelerdir?
- Sıcaklık 527 °C'a artırılınca oluşan yeni denge sabitini hesaplayınız.

4. $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3$ bileşiği uygun bir çözücünde etan ve diğer bir altın bileşiğine bozunmaktadır. Bozunma tepkimesi için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir:



- Tepkime eşitliğini ve önerilen mekanizmaya göre tepkime hız ifadesini yazınız.
- Tepkimenin her bir basamağı için aktivasyon enerjileri $E_{a,1}=32,0 \text{ kJ/mol}$, $E_{a,-1}=88,0 \text{ kJ/mol}$, $E_{a,2}=60 \text{ kJ/mol}$ ve $E_{a,3}=12,0 \text{ kJ/mol}$ olduğuna göre, tepkime için aktivasyon enerjisini hesaplayınız.
- Yüksek PH_3 derişiminde, PH_3 derişimindeki değişim ihmal edilecek düzeyde olacağından tepkime yalancı birinci derecen tepkime olarak düşünülebilir. Bu koşullarda, tepkime 1,0 cm lik UV küveti içinde 25 °C'ta gerçekleştirilmekte ve tepkime hızı $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3$ ün soğurma spektrumundaki değişimden takip edilmektedir. Bu maddenin molar soğurma sabiti $5,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ olup, bozunma tepkimesi başlangıcında soğurma 0,605 ve 30 dakika sonra ise 0,250 olarak ölçülmüştür. Tepkimenin hız sabiti dak^{-1} olarak ve yarılanma süresini dakika olarak hesaplayınız.
- Tepkime 30 °C'ta gerçekleştirildiğinde, soğurmanın 0,100 'e düşmesi için geçen süreyi dak olarak hesaplayınız.
- Bileşikdeki altın uygun yükseltgeyiciler ile Au^{+1} ve Au^{+3} ya yükseltgenmektedir. Aşağıda verilen standard potansiyel değerlerinden yararlanak $\text{Au}^{+3} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}^{+1}$ yarı tepkimesi için standard potansiyeli hesaplayınız.



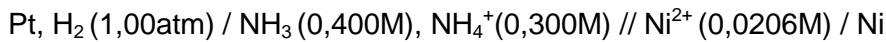
5.

- a. Birelektronlu-atom veya iyonlarda, elektronun enerjisi, $E_e = (-2,18 \times 10^{-18} \text{ J})(Z^2/n^2)$ 'ye eşittir. Bu formülde **Z** çekirdek yükünü, **n** ise baş kuantum numarasını gösterir. Çok elektronlu atom veya iyonlarda da bir elektronun enerjisini hesaplamak için aynı formülü, Z yerine Z^* (etken çekirdek yükü) koyarak, kullanabiliriz. Lityum atomunun birinci iyonlaşma enerjisi 520 kJ/mol olarak verildiğine göre, valans elektronu için etken çekirdek yükünü hesaplayınız.
- b. Standart koşullarda fosfor elementinin en kararlı hali düzgün dört-yüzlü yapıdaki P_4 moleküllerinden oluşur ve katı haldedir.
- P_4 molekülünün Lewis yapısını gösteriniz.
 - Azotun aynı yapıdaki moleküllerden (N_4) oluşan halinin de katı olmasını bekler misiniz? Cevabınızın nedenini açıklayınız.
 - Fosforun(P_4) süblimleşme enerjisi 58,9 kJ/mol; $P(g)$ nin oluşum entalpisi ise 316,4 kJ/mol dür. Bu değerleri kullanarak, P-P tekli bağın enerjisini hesaplayınız.

6.

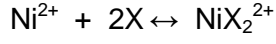
- a. Metalik sodyum hacim merkezli küp yapısındadır. Yoğunluğu 970 kg/m^3 ise birim hücre boyutu nedir, hesaplayınız.
- b. Demirin kristal formu $\alpha\text{-Fe}$, hacim merkezli küp ve birim hücre boyutu 2.87 \AA , 25°C deki yoğunluğu 7.86 g/cm^3 , diğer (yüksek sıcaklık) formu $\gamma\text{-Fe}$, yüzey merkezli küp, birim hücre boyutu 3.59 \AA olarak bilinir. Her iki yapıya başka atomlar eklenmek istenmektedir. $\alpha\text{-Fe}$ yapısında eklenen element atomu birim hücrenin yüzey merkezine oturmakta ve merkezdeki demir atomuna değmektedir. Aynı şekilde $\gamma\text{-Fe}$ yapısında eklenen atom hacim merkezdedir. Her iki yapıda eklenen atomların yarıçapları ne olmalıdır?
- c. Çinko blent yapısı için aşağıdaki soruları yanıtlayınız.
- Birim hücreyi tanımlayınız.
 - Anyon ve katyon için koordinasyon sayılarını yazınız.
 - Bir birim hücrede kaç tane anyon bulunur?
 - Bir birim hücrede kaç tane katyon bulunur?
 - Bir birim hücrede kaç tane oktahedral boşluk bulunur?
 - Bir birim hücrede kaç tane tetrahedral boşluk bulunur?

7. Aşağıda verilen elektrokimyasal pil, her iki hücrede de 100-mL çözelti olacak şekilde hazırlanmıştır.



- a. Yarı pil tepkimelerini yazınız.
- b. Teorik pil potansiyelini hesaplayınız.
- c. Sağ taraftaki hücreye nikel iyonunun tamamını Ni(OH)_2 olarak çöktürmek üzere 100.0 mL 0,0800 M NaOH katıldığında pil potansiyeli -0,0442 V olarak ölçülüyor. Bu çözeltideki Ni(OH)_2 'in molar çözünürlüğünü (mol/L) hesaplayınız.
- d. Ni(OH)_2 nin çözünürlük çarpım sabitini, $K_{\text{çç}}$ 'yi hesaplayınız.
- $$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}; \quad E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,250 \text{ V}; \quad K_b(\text{NH}_3) = 1,75 \times 10^{-5}$$

8. Ni^{2+} iyonları sulu ortamda X ligandı ile NiX_2^{2+} yapısında renkli bir kompleks iyon oluşturmaktadır. Ligand derişimi, bakır iyonu derişiminin 5 katı veya daha fazla ise, oluşan çözeltide absorbens değeri metal iyonunun ilk derişimine bağılı olmaktadır. Ortamda ışık absorplayan tek tür kompleks iyondur. Aşağıdaki verileri kullanarak soruları yanıtlayınız.



Analitik derişim, mol/L		410 nm'de absorbens değeri (1.00 cm hücre)
$[\text{Ni}^{2+}]$	$[\text{X}]$	
$2,50 \times 10^{-4}$	0,220	0,765
$2,50 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-3}$	0,360

- Kompleksleşme sabiti (K_f) değerini bulunuz.
- Çözelti ne renktir?
- Hangi çözelti (absorbans değeri ile tanımlayınız) daha soluk renktedir?
- Absorplama deneylerinde kullanılacak bir ışık filtresi hangi renkte olmalıdır?