



**TÜBİTAK**

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

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

**2022**

**18 Aralık 2022 Pazar, 9.30-13.30**

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

**SINAVLA İLGİLİ UYARILAR:**

- Sınav 8 klasik sorudan oluşmaktadır.
- Sınav süresi toplam 4 saat (240 dakika)'tır.
- Sorular zorluk sırasında DEĞİLDİR. Dolayısıyla yanıtlamaya geçmeden önce bütün soruları gözden geçirmeniz önerilir.
- Sınavda bilimsel hesap makinesi kullanabilirsiniz. Ancak bilgisayar özellikli, programlanabilir, hafıza kartlı vb. hesap makinelerinin kullanılması yasaktır. Buna ilave olarak sınavda hesap makinesi dışında herhangi bir yardımcı materyal ya da karalama kağıdı kullanılması yasaktır. Soru kitapçığındaki boşlukları karalama için kullanabilirsiniz.
- Sınav süresince görevlilerle konuşulması ve soru sorulması, öğrencilerin birbirlerinden kalem, silgi vb. şeyler istemeleri yasaktır.
- Bu sınavda sorulan soruların üçüncü kişiler tarafından kullanılması sonucunda doğacak olan hukuki sorunlardan TÜBİTAK ve Olimpiyat Komitesi sorumlu tutulamaz. Olimpiyat Komitesi, bu tip durumlarda sorular ile ilgili görüş bildirmek zorunda değildir.
- Sınav sırasında kopya çeken, çekmeye teşebbüs eden ve kopya verenlerin kimlikleri sınav tutanağına yazılacak ve bu kişilerin sınavları geçersiz sayılacaktır. Görevliler kopya çekmeye veya vermeye kalkışanları uyararak zorunda değildir, sorumluluk size aittir.
- Öğrencilerin yanında cep telefonu bulundurması sınav süresince yasaktır.
- Sınav başladıktan sonraki ilk yarım saat içinde sınav salonundan ayrılmak yasaktır.
- Sınav süresince resimli bir kimlik belgesini masanızın üzerinde bulundurunuz.
- Sınav salonundan ayrılmadan önce cevap kağıdınızı ve soru kitapçığını görevlilere teslim etmeyi unutmayınız.
- **Sorulardaki, soru şıklarından bazıları zor, bazıları kolay olabilir. Bu yüzden sorunun tamamını okuyarak, bir soruyu tamamen cevapsiz bırakmak yerine, bir sorunun belirli kısımlarını çözmeniz faydanıza olabilir.**
- **Her soruyu ait olduğu cevap kağıdına çözünüz. Cevap kağıdının arka yüzünü de ait olduğu soru çözümü için kullanabilirsiniz. Bir sorunun cevabını diğer bir sorunun cevap kağıdı üzerinde veya arka yüzünde çözmeyiniz. Her ek kağıt kullanımı için 1000 puan üzerinden -5 ceza puanı uygulanır.**
- **Soru çözümlerini cevap kağıdı üzerine yazmanız gerekmektedir. Soru kitapçığı üzerinde yapılan çözümler geçerli değildir ve puanlandırılmayacaktır.**
- **Sorular 1000 üzerinden puanlandırılmış olup, sınav sonuçları 100 puanlık sisteme dönüştürülerek ilan edilecektir.**
- Adaylar İkinci Aşama Sınavı sınav sorularına itirazlarını, soru ve soru çözümlerinin yayınlanmasından itibaren 24 saat içerisinde dilekçeyle BİDEB'e [bideb2202@tubitak.gov.tr](mailto:bideb2202@tubitak.gov.tr)'ye mail atarak ve/veya Komite Başkanlarına yapabilirler.

**Başarılar Dileriz**

## Sabitler

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

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

Bu sınavda toplam 8 soru vardır ve kapak sayfaları dahil tamamı 17 sayfadır.

## Periodik Tablo

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

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

## 1. Fizikokimya-1 (CÜ) (120p)

## Fazlar ve Termodinamik

Uluslararası Kimya olimpiyat sınavlarına hazırlanan bir öğrenci, sınavın deneysel kısmına hazırlanmak amacıyla belirli maddenin (X) farklı sıcaklık ve basınç altındaki faz durumlarını ve faz değişimi – hal değişimine bağlı olarak termodinamik değerlerin nasıl değiştiğini gözlemleyeceği bir seri deney yapmaya karar vermiştir. Bu deneyleri doğru yorumlayabilmesi için aşağıda verilen denklemlere ihtiyaç duymaktadır;

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{hal\ değişim}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{Sabit basınçta katı ve sıvı sistemler için; } \Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_{son}}{T_{ilk}}$$

Molar ağırlığı 14 g/mol olan X maddesinin  $\alpha$  ve  $\beta$  olmak üzere iki farklı **katı fazı** olduğu bilinmektedir. Bu katı fazların yoğunluğu  $\alpha$  için 2.80 g/cm<sup>3</sup>,  $\beta$  için 3.50 g/cm<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür ve katı fazlar için yoğunluk sıcaklık ve basınç değişimi ile değişmemektedir. 40°C’de  $X(\beta) \rightarrow X(\alpha)$  geçişi için standart Gibbs enerjisi değişimi  $\Delta G^\circ = -3100$  J/mol ise,

- a. **(22p)**  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının 40°C’de denge halinde olabilmesi için gerekli basıncı hesaplayınız, tüm hesaplarınızı gösteriniz (**Standart basınç = 1 bar, 1 Litre×Bar = 100 joule, 1 cm<sup>3</sup> = 0.001 L**).

Düşük basınç altında X maddesinin  $\alpha$  fazı daha kararlı konumdadır.

Sistem üzerine yapılan deneyler sonucunda  $\alpha$  veya sıvı fazların buhar fazı ile dengede olduğu bazı sıcaklıklarda  $\alpha$  veya sıvı fazların üzerindeki buhar basınçları aşağıdaki gibi tablolastırılmıştır.

| Faz      | Sıcaklık, T, K | Buhar basıncı, P, mmHg |
|----------|----------------|------------------------|
| $\alpha$ | 269.15         | 3.291                  |
| $\alpha$ | 271.15         | 3.891                  |
| Sıvı     | 275.15         | 5.289                  |
| Sıvı     | 277.15         | 6.099                  |

**TABLODAKİ VERİLERİ KULLANARAK:**

- b. **(16p)**  $\alpha$  fazı için molar erime entalpisini hesaplayınız, tüm hesaplarınızı gösteriniz.
- c. **(30p)**  $\alpha$  – sıvı – buhar fazlarının aynı anda dengede bulunacağı sıcaklığı hesaplayınız, tüm hesaplarınızı gösteriniz (*eğer önceki şıklarda hesaplanamadı ise,  $\Delta H_{süblimleşme} = 50$  kJ/mol,  $\Delta H_{buharlaşma} = 44$  kJ/mol değerlerini kullanınız.*).

**$\alpha$  fazı** 5 bar basınç altında ve 30 °C’de **sıvı faz** ( $d_{sıvı} = 3.11$  g/cm<sup>3</sup>) ile denge halindedir. Sıvı – katı faz dengesinin bulunduğu sıcaklık – basınç ikilisi, aşağıda verilen denklem ile bulunabilmektedir.

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{erime}}{V_{m,sıvı} - V_{m,katı}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$P_1 - T_1, P_2 - T_2$ , katı – sıvı dengesinin gözlemlendiği farklı sıcaklık – basınç ikilileridir.  $V_m$  molar hacmi ifade etmektedir. X maddesinin bulunduğu sistem 5 bar ve 30 °C sıcaklığa getirildikten sonra,

(I) Sıcaklık sabit tutularak sistemin basıncı 10000 bara yükseltilmiştir. Sistemin basıncı yükseltildikten sonra, sistem bir müddet termodinamik olarak kararlı hale gelmesi için bekletilmiştir.

(II) Termodinamik olarak kararlı hale gelen sistemin basıncı sabit tutularak sıcaklığı -10 °C'ye kadar soğutulmuştur ve bu sıcaklıkta sistemin tamamen  $\alpha$  fazında olduğu gözlemlenmiştir.

Sistemde **1 mol** X maddesi bulunduğu göz önüne alarak (Faz değişim entalpilerinin sıcaklık ve basınç değişimleri ile **değişmediğini** farz edin, Sıvı fazın yoğunluğu sıcaklık ile değişmemektedir,  $C_{p,m}(X(\alpha)) = 39.7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(X(\text{sıvı})) = 78.3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $\Delta H_{\text{erime}}$  için **c şikkında** verilen değerleri kullanabilirsiniz).

- d. **(22p)** (I) no'lu işlemde sonra  $\alpha$  fazı ve sıvı faz için Gibbs enerjisi değişimini **Joule cinsinden** hesaplayınız. (II) no'lu soğutma işlemi sırasında sistemde gerçekleşen entropi değişimini hesaplayınız. Tüm işlemlerinizi gösteriniz.

Sistem, bir müddet sonra 300 °C ve 3 bar basınca getirilmiştir. Bu koşullarda **1 mol** X maddesinin tamamen gaz fazına dönüştüğü gözlemlenmiştir. Sistem, 1 bar dış basınca karşı  $P_{\text{son}} = P_{\text{dış}}$  olacak şekilde TERSİNMEZ bir süreçle genişletilmiştir. Sistemin bu işlemler sürecinde herhangi bir faz değişimine uğramadığını göz önüne alarak ve ideal gaz davranışı gösterdiğini farzederek;

- e. **(15p)** Süreç TERSİNMEZ ve ADYABATİK olarak gerçekleşirse sistemde gerçekleşen ısı değişimi (q), iş (w), entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve iç enerji değişimini ( $\Delta U$ ) hesaplayınız. Tüm hesaplarınızı gösteriniz. ( $C_{v,m}(X(g)) = 5/2 R$ ,  $C_{p,m}(X(g)) = 7/2 R$ )
- f. **(15p)** Süreç TERSİNMEZ ve İZOTERMAL olarak gerçekleşirse sistemde gerçekleşen ısı değişimi (q), iş (w), entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve iç enerji değişimini ( $\Delta U$ ) hesaplayınız. Tüm hesaplarınızı gösteriniz.

## ÇÖZÜM

### 1. Fizikokimya-1 (CÜ) (120p)

- a. Denge halinde  $G_{m,\alpha}(P) = G_{m,\beta}(P)$

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T$$

Sıcaklık sabit tutulmak kaydı ile  $\Delta G = V\Delta P$

G değeri bir hal fonksiyonu olarak kabul edilirse sıcaklık sabit tutulmak kaydı ile herhangi bir basınç değerinde  $G_m(P)$ ;

$$G_m(P) = G_m(P^\circ) + V(P - P^\circ)$$

Bu durumda P basıncında dengeye ulaştığı kabul edilirse;

$$G_{m,\alpha}(P) = G_{m,\beta}(P)$$

$$G_{m,\alpha}(P^\circ) + V_{m,\alpha}(P - P^\circ) = G_{m,\beta}(P^\circ) + V_{m,\beta}(P - P^\circ)$$

$$(G_{m,\beta}(P^\circ) - G_{m,\alpha}(P^\circ)) + (V_{m,\beta} - V_{m,\alpha})(P - P^\circ) = 0$$

$$G_{m,\beta}(P^\circ) - G_{m,\alpha}(P^\circ) = 3100 \text{ J/mol} = 31 \text{ L Bar/mol}$$

$$V_{m,\beta} - V_{m,\alpha} = (14 \text{ g/mol}) / (3.50 \text{ g/cm}^3) - (14 \text{ g/mol}) / (2.80 \text{ g/cm}^3) = 4 - 5 = -1 \text{ cm}^3/\text{mol} = -0.001 \text{ L/mol}$$

$$31 \text{ L bar} - 0.001 \text{ L/mol}(P - P^\circ) = 0$$

$$P^\circ = 1 \text{ bar}$$

$$\mathbf{P = 31001 \text{ bar}}$$

b. Sorunun çözümü için clausius clapeyron denklemi her iki faz için kullanılmalıdır;

$$\ln \frac{3.291}{3.891} = -\frac{\Delta H_{\text{Süblimleşme}}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{269.15 \text{ K}} - \frac{1}{271.15 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta H_{\text{Süblimleşme}} = 50976.3 \text{ Joule/mol}$$

$$\ln \frac{5.289}{6.099} = -\frac{\Delta H_{\text{Buharlaşma}}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{275.15 \text{ K}} - \frac{1}{277.15 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta H_{\text{Buharlaşma}} = 44945.7 \text{ Joule/mol}$$

$$\Delta H_{\text{erime}} = -(\Delta H_{\text{Buharlaşma}} - \Delta H_{\text{Süblimleşme}}) = \mathbf{6030.6 \text{ Joule/mol}}$$

c. Her üç fazın bir arada bulunduğu noktada, tüm fazlar denge halinde olmalıdır ve b şikkında kullanılan clausius clapeyron denklemleri geçerlidir.

bir diğer ifade ile 3 fazın bir arada bulunduğu  $P_3$  ve  $T_3$  noktalarında;

$$\ln \frac{P_3}{P} = -\frac{\Delta H_{\text{hal değişim}}}{R} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln P_3 = \ln P - \frac{\Delta H_{\text{hal değişim}}}{R} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T} \right)$$

Buradan;

$$\begin{aligned} \ln P_{sıvı-buhar} - \frac{\Delta H_{Buharlaşma}}{R} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{sıvı-buhar}} \right) \\ = \ln P_{\alpha-buhar} - \frac{\Delta H_{Süblimleşme}}{R} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{\alpha-buhar}} \right) \end{aligned}$$

$$\ln \frac{P_{sıvı-buhar}}{P_{\alpha-buhar}} = \frac{\Delta H_{Buharlaşma}}{R} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{sıvı-buhar}} \right) - \frac{\Delta H_{Süblimleşme}}{R} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{\alpha-buhar}} \right)$$

$$\begin{aligned} R \times \ln \frac{P_{sıvı-buhar}}{P_{\alpha-buhar}} \\ = \Delta H_{Buharlaşma} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{sıvı-buhar}} \right) - \Delta H_{Süblimleşme} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{\alpha-buhar}} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta H_{Buharlaşma} - \Delta H_{Süblimleşme}}{R \times \ln \frac{P_{sıvı-buhar}}{P_{\alpha-buhar}} + \frac{\Delta H_{Buharlaşma}}{T_{sıvı-buhar}} - \frac{\Delta H_{Süblimleşme}}{T_{\alpha-buhar}}} = T_3$$

$$\begin{aligned} \frac{-6030.6 \text{ J/mol}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times \ln \frac{6.099 \text{ mmHg}}{3.291 \text{ mmHg}} + \frac{44945.7 \text{ Joule/mol}}{277.15 \text{ K}} - \frac{50976.3 \text{ Joule/mol}}{269.15 \text{ K}}} = T_3 \\ = \mathbf{272.91 \text{ K}} \end{aligned}$$

d. Sıcaklık sabit tutulmak kaydı ile  $\Delta G = V\Delta P$

(I) için;

$$\Delta G (\alpha) = (14 \text{ g/mol}) / (2.80 \text{ g/cm}^3) (10000 \text{ bar} - 5 \text{ bar}) = 49975 \text{ bar cm}^3/\text{mol} = \mathbf{4997.5 \text{ J/mol}}$$

$$\Delta G (sıvı) = (14 \text{ g/mol}) / (3.11 \text{ g/cm}^3) (10000 \text{ bar} - 5 \text{ bar}) = 44977.5 \text{ bar cm}^3/\text{mol} = \mathbf{4497.8 \text{ J/mol}}$$

**J/mol**

Sıvı fazdaki artış daha düşük olduğu için basıncın arttırılması sıvı fazın termodinamik olarak daha kararlı olduğunu gösterir ve ortamda sadece sıvı fazın bulunması beklenir.

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{erime}}{V_{m,sıvı} - V_{m,katı}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$10000 \text{ bar} - 5 \text{ bar} = \frac{60.3 \text{ Litre} \times \text{bar}}{0.0045 \text{ L} - 0.005 \text{ L}} \ln \frac{T_2}{303.15 \text{ K}}$$

$$T_2 = 279 \text{ K}$$

Sistem bu sıcaklıkta donmaya başlayacaktır, bu durumda;

(II) için;

Öncelikle sıvı faz soğuyacak, 279 K'de donarak  $\alpha$  fazına dönüşecek, daha sonra  $\alpha$  fazı soğuyacak

i) X (sıvı, 303.15 K)  $\rightarrow$  X (sıvı, 279 K)

$$\Delta S = \int_{303.15}^{279} n \frac{C_{p,m}(\text{sıvı}) dT}{T} = n C_{p,m}(\text{sıvı}) \ln \frac{279}{303.15} = -6.50 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

ii) X (sıvı, 279 K)  $\rightarrow$  X ( $\alpha$ , 279 K)

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{Donma}}}{T} = \frac{-6030.6 \text{ Joule}}{279 \text{ K}} = -21.61 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

iii) X ( $\alpha$ , 279 K)  $\rightarrow$  X ( $\alpha$ , 263.15 K)

$$\Delta S = \int_{279}^{263.15} n \frac{C_{p,m}(\alpha) dT}{T} = n C_{p,m}(\alpha) \ln \frac{263.15}{279} = -2.32 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\Delta S_{\text{toplam}} = -30.43 \text{ J/mol K}$$

e. Adyabatik ve tersinmez;

$$q = 0$$

$$\Delta U = w, \Delta U = n C_{v,m}(T_2 - T_1), w = -P_{\text{dış}}(V_2 - V_1)$$

$$n C_{v,m}(T_2 - T_1) = -P_{\text{dış}}(V_2 - V_1)$$

$$P_{\text{dış}} = P_2$$

$$n(C_{v,m}T_2 - C_{v,m}T_1) = -P_2 n(RT_2/P_2 - RT_1/P_1)$$

$$C_{v,m} + RT_2 = C_{v,m}T_1 + RT_1 P_2/P_1$$

$$T_2(C_{v,m} + R) = T_1(C_{v,m} + R P_2/P_1)$$

$$T_2(5/2R + R) = T_1(5/2R + R P_2/P_1)$$

$$7/2 T_2 = T_1(5/2 + P_2/P_1)$$

$$T_2 = 464 \text{ K}$$

$$w = \Delta U = n C_{v,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 5/2 R \times (573.15 \text{ K} - 464 \text{ K}) = 2268.8 \text{ Joule}$$

$$\Delta H = n C_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 7/2 R \times (573.15 \text{ K} - 464 \text{ K}) = 3176.34 \text{ Joule}$$

f. İzotermal ve tersinmez

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$w = -q$$

$$w = -P_{\text{dış}}(V_2 - V_1)$$

$$P_{\text{dış}} = P_2$$

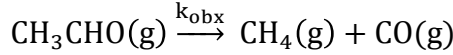
$$w = -P_2 n (RT_2/P_2 - RT_1/P_1)$$

$$T_2 = T_1$$

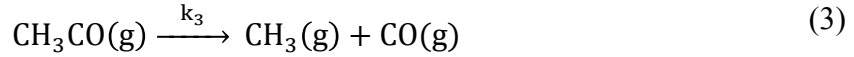
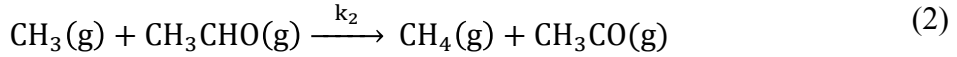
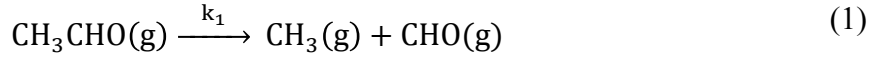
$$w = nRT(P_2/P_1 - 1) = 1 \times 8.314 \text{ Joule} \times 573.15 \text{ K} (1/3 - 1) = \mathbf{-3176.8 \text{ Joule}}$$

## 2. Fizikokimya-2 (SK) (100p)

Asetaldehitin ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) termal bozunma tepkimesinin mekanizmasının zincir tepkime mekanizmasına uyumlu olduğu bilinmektedir.



Aşağıda basamakları verilen zincir tepkimesinde (1) başlangıç basamağı, (2-3) üreme basamakları, ve (4) sonlanma basamağıdır.



- Bu tepkimenin hız yasasını ( $\frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$  için) sadece hız sabitleri ve  $\text{CH}_3\text{CHO}$  cinsinden belirleyiniz. **(30p)**
- Eğer sonlanma basamağı (4)  $2\text{CH}_3\text{CO}(\text{g}) \xrightarrow{k_4} \text{CH}_3\text{COCOCH}_3(\text{g})$  tepkimesi ise hız yasasını  $\frac{d[\text{CO}]}{dt}$  için belirleyiniz. **(25p)**
- a şıkkındaki hız yasasına göre görünen aktivasyon enerjisini ( $E_g$ ) tanımlayınız ve basamakların aktivasyon enerjileri cinsinden ifadesini bulunuz. **(20p)**
- a şıkkındaki görünen hız sabiti Arrhenious denkleminde  $300 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$  arasında uymakta olup frekans faktörü  $A_g = 3.67 \times 10^{11} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$  ve görünen aktivasyon enerjisini  $E_g = 199.00 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Eğer asetaldehitin ilk derişimi  $2 \text{ M}$  ise  $400 \text{ K}$ 'de yarı ömrü ne olabilir? **(25p)**



## ÇÖZÜM

## 2. Fizikokimya-2 (SK) (100p)

a. (30 puan)  $\text{CH}_4(\text{g})$ ,  $\text{CH}_3(\text{g})$  ve  $\text{CH}_3\text{CO}(\text{g})$  için hız yasaları:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}] - k_4[\text{CH}_3]^2$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} = k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}]$$

Kararlı hal varsayımını yaparsak

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} = 0 = k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}]$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}] = \frac{k_2}{k_3} [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$$

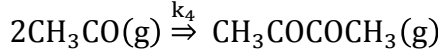
$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}] - k_4[\text{CH}_3]^2$$

$$0 = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_4[\text{CH}_3]^2$$

$$[\text{CH}_3] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

Bunları  $\frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$  içine yazdığımızda

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$



b. (25 puan) CO için

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_3[\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

Hız yasaları

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_3[\text{CH}_3\text{CO}]$$

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}]$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} = k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}] - k_4[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

Kararlı hal varsayımını yaparsak

$$0 = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}]$$

$$+ 0 = \quad \quad \quad + k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}] - k_4[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

---


$$0 = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] \quad \quad \quad - k_4[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

O zaman

$$k_4[\text{CH}_3\text{CHO}]^2 = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_3 [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

c. (20 puan)

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

O zaman

$$k_g = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_2$$

Arrhenius denklemi ile

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT}$$

$$k_2 = A_2 e^{-E_2/RT}$$

$$k_4 = A_4 e^{-E_4/RT}$$

$$A_g e^{-E_g/RT} = k_g = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_2 = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2} e^{-(E_1 - E_4)/2RT - E_2/RT}$$

buradan

$$A_g = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2}$$

Ve buradan

$$E_g = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$$

d. (25 puan)

$$k = A e^{-E_a/RT} = (3.67 \times 10^{11} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}) \exp\left(-\frac{199000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400. \text{ K})}\right)$$

$$= 3.79 \times 10^{-15} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$$

$$-\int_{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}^{[\text{CH}_3\text{CHO}]} \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}} = k \int_0^t dt$$

$$2([\text{CH}_3\text{CHO}]^{-1/2} - [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{-1/2}) = kt$$

$$2(([\text{CH}_3\text{CHO}]_0/2)^{-1/2} - [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{-1/2}) = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2}{k} (([\text{CH}_3\text{CHO}]_0/2)^{-1/2} - [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{-1/2})$$

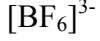
$$= \frac{2}{3.79 \times 10^{-15} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}} (1/\sqrt{1.00 \text{ M}} - 1/\sqrt{2.00 \text{ M}}) = 1.54 \times 10^{14} \text{ s}$$

## 3. Anorganik Kimya 1 (ETE) (100p)

1. Aşağıdaki kısa soruları cevaplandırınız.

i) X elementi  $\text{XCl}_3$ ,  $\text{X}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_3\text{X}_2$  formülüne sahip bileşikleri oluştururken  $\text{XCl}_5$  bileşimini oluşturamaz. X hangi element olabilir? (6p).

ii) Bor aşağıdaki anyonlardan hangilerini oluşturabilir? (6p). (Not: Her bir yanlış cevap için, bir doğru cevabın puanı kadar puan kırılacaktır. AK 1(ETE) sorusundan alınan toplam puan negatif olamaz).

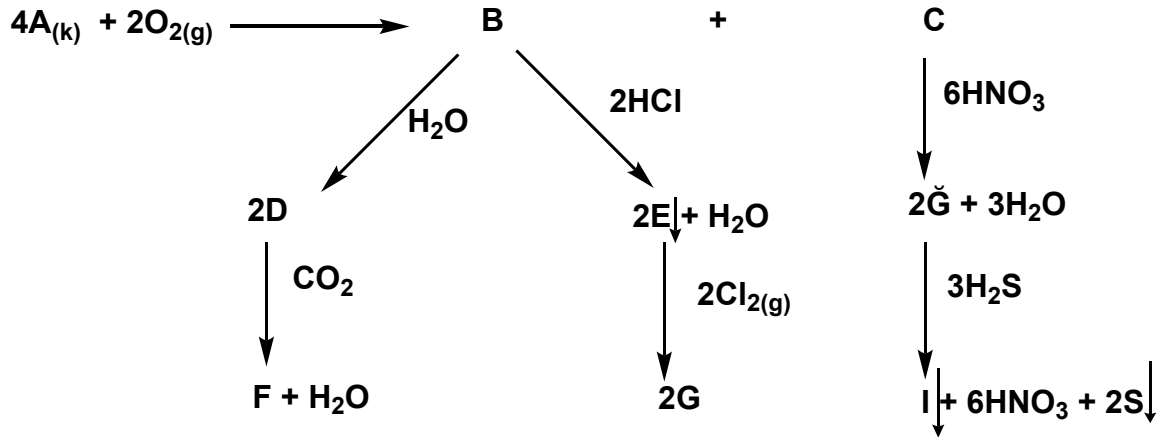


iii)  $(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4)^{2-}$  molekülünün açık yapısını çiziniz ve hangi bor atomlarının oktetini tamamladığını gösteriniz. (10p).

(iv)  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{BBr}_3$  bileşiklerinin hidroliz reaksiyonlarını yazınız. Hangisinin hidrolizi sonucu oluşan ürünlerin hepsi baziktir? (10p).

2. A, gümüşümsü parlak renkte, yumuşak, +1 ve +3 oksidasyon basamağına sahip zehirli bir metaldir.  $\text{ACl}$  bileşiği yüksek erime noktasına sahipken,  $\text{ACl}_3$  bileşiğinin erime noktası oldukça düşüktür.

A elementini belirledikten sonra aşağıdaki reaksiyonları tamamlayarak B-I bileşiklerini bulunuz. (36p).



3. Rutenyum komplekslerinin biyoalgılama, biyogörüntüleme ve özellikle fotodinamik terapide (PDT) kullanılıyor olması kimyagerlerin büyük ilgisini çekmektedir. 2018 yılında Aksakal ve arkadaşları tarafından *New Journal Chemistry* dergisinde yayınlanan çalışmada; yeni rutenyum kompleksi sentezlenmiş ve kanser hastalığı için alternatif bir tedavi yöntemi olan PDT’de kullanılabilirliği *in vitro* ortamda gösterilmiştir.

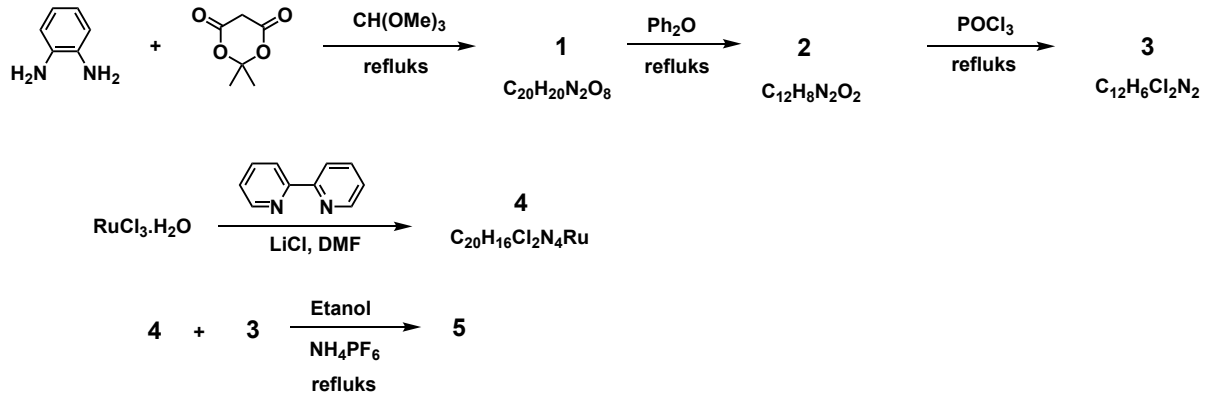
i) Meldrum asidi ile o-fenilendiaminin reaksiyonundan çıkarak ve aşağıda verilen reaksiyon şartlarını takip ederek **1-3** bileşiklerinin yapılarını belirleyiniz (**12p**).

**İpuçları:**

- **1** numaralı molekül üç halkalı yapıya sahiptir ve halkalar birbirine kaynaşık değildir.
- **3** numaralı molekül, kaynaşık üç halkalı hetero aromatik bir moleküldür.

ii)  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1 mol) ile 2,2'-bipiridinin (2 mol) LiCl varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan **4** bileşiği elde edilmiştir. **4** Bileşiğinin yapısını çiziniz (**8p**).

iii) **3** ve **4** Bileşikleri 1:1 mol oranında, etanol içerisinde 12 saat geri soğutucu altında ısıtılmış ve daha sonra soğutulan reaksiyon ortamına, katı  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  eklenmiştir. Reaksiyon karışımının dietil eter ile yıkanmasının ardından, rutenyum kompleksinin  $\text{PF}_6$  tuzu (**5**) elde edilmiştir. (MA=807 g/mol). Verilen sentez yöntemini ve molekül kütesini kullanarak, elde edilen rutenyum kompleksinin (**5**) yapısını çiziniz (**12p**).



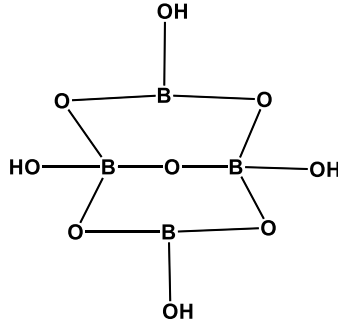
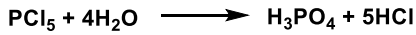
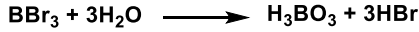
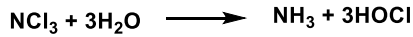
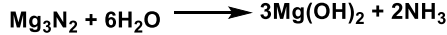
## ÇÖZÜM

## 3. Anorganik Kimya 1 (ETE) (100p)

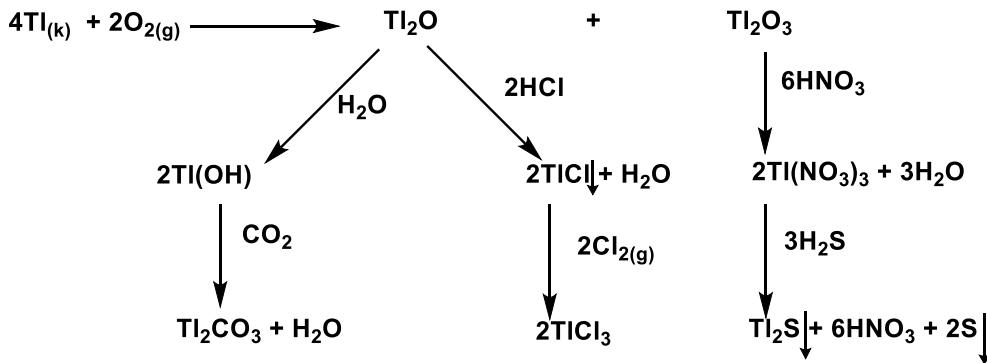
1.

i) X elementi azottur. “d” orbitallerini kullanamadığı için  $\text{NCl}_5$  bileşiği oluşmaz.ii) Bor atomu  $[\text{BH}_4]^-$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{BO}_2]^-$  iyonlarını oluşturabilir.  $[\text{BF}_6]^{3-}$  iyonunu oluşturamaz.

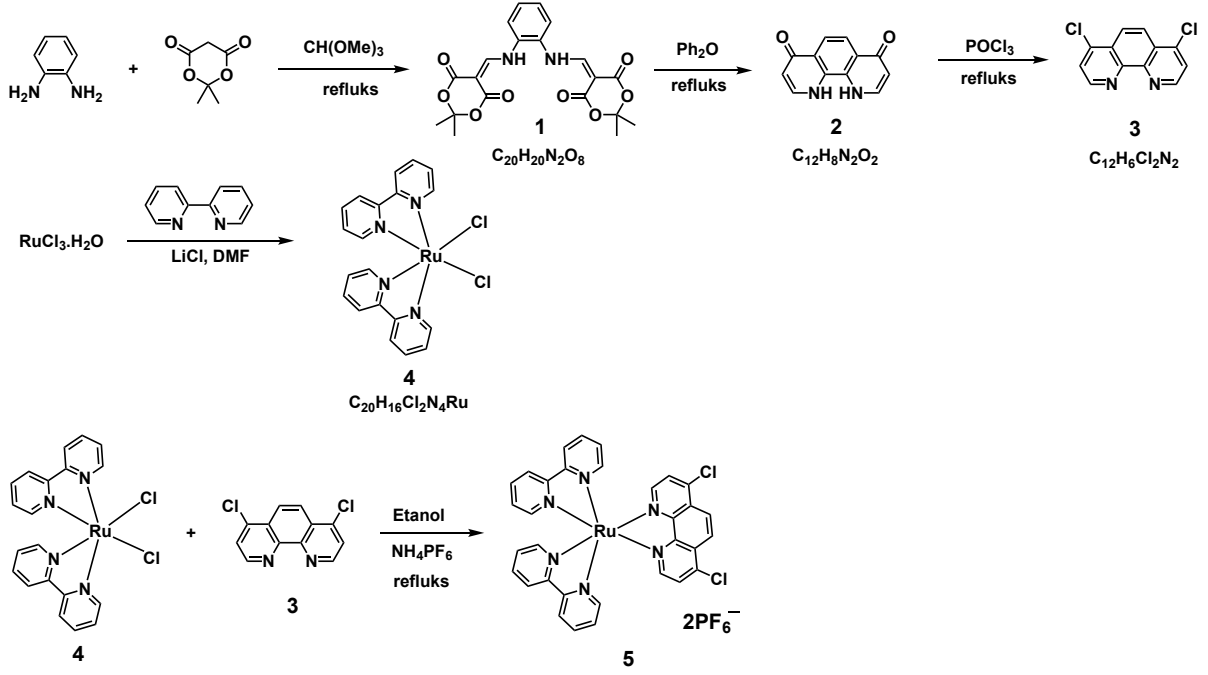
iii) Yapıdaki iki bor atomunun en dış kabuğunda 8 elektron bulunur.

iv)  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  bileşiğinin hidrolizi sonucu oluşan iki üründe baziktir.

2.



3.



#### 4. Anorganik Kimya 2 (AKB) (150p)

1) Tümü monomerik olan bor tri halojenürlerden bor triflorür, dibor trioksinin kalsiyum florür ile sülfirik asidin aşırısındaki reaksiyonundan elde edilir (*i*). Elde edilen bor triflorür, suyun aşırısı ile hidroliz olarak borik asit ve sulu tetrafloroborik asidi verir (*ii*). Saf tetrafloroborik asit ( $\text{HBF}_4$ ) izole edilemez ancak  $\text{Et}_2\text{O}$  solüsyonunda ticari olarak mevcuttur. Tetrafloroborik asit, borik asidin hidrojen florür ile reaksiyonundan da elde edilebilir (*iii*). Diğer trihalojenürler ( $\text{BX}_3$ ) ise su ile hızlıca reaksiyon vermektedir (*iv*).

a) *i-iv* ile belirtilen reaksiyonları yazınız. (16p)

Bor triflorürün alkali metal florürler (MF) ile susuz HF varlığındaki reaksiyonu,  $\text{M}[\text{BF}_4]$  tuzlarının oluşumuna yol açar. B-F bağ uzunluğu  $\text{BF}_3$ 'te 130 pm iken elde edilen  $[\text{BF}_4]^-$  de 145 pm'e kadar uzar.

b) Bağ uzunluğundaki bu değişimin nedenini belirtiniz. (6p)

c)  $\text{BF}_3$  ve  $[\text{BF}_4]^-$  için hibrit şeması çizerek hibrit türlerini belirleyiniz. (16p)

Bor'un ayrıca  $\text{B}_2\text{X}_4$  yapısında halojenürleri de bulunmaktadır. Borun, flor veya klor ile yaptığı  $\text{B}_2\text{X}_4$  yapısındaki halojenürlerden biri hem katı halde hem de gaz fazında düzlemsel iken, diğeri katı halde düzlemsel, gaz fazında ise stagger (çapraz) konformasyonundadır.

d) Hangi  $\text{B}_2\text{X}_4$  yapısı katı ve gaz fazında farklı geometridedir, neden? (6p)

Borun bir başka bileşiği olan bor trihidrür, karbon monoksit ile katılma bileşiğinde hem elektron akseptör hem de zayıf elektron donör olarak davranmaktadır.

e) CO için molekül orbital diyagramı **çiziniz**, HOMO ve LUMO orbitallerini **belirtiniz**. (22p)

f) OC.BH<sub>3</sub> yapısında, BH<sub>3</sub> **elektron alıcısı** olarak davrandığında BH<sub>3</sub> ve CO' nun hangi dolu veya boş orbitalleri kullanılır. Orbital örtüşmelerini **çizerek gösteriniz**. (8p)

g) OC.BH<sub>3</sub> yapısında, BH<sub>3</sub> **zayıf elektron vericisi** olarak davrandığında BH<sub>3</sub> ve CO' nun hangi dolu veya boş orbitalleri kullanılır. Orbital örtüşmelerini **çizerek gösteriniz**. (8p)

2) Alüminyum oksit,  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (korundum) ve  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (boksit) olarak oluşur. Boksit, alüminyumun ekstrakte edildiği, hidratlanmış bir oksittir. Korundum ise doğal olarak oluşan mineralidir, elmastan daha serttir ve endüstriyel olarak bir aşındırıcı olarak kullanılır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amfoter özellik gösterir, hidronyum (*i*) ve hidroksit iyonuyla reaksiyona girebilir (*ii*).

a) *i* ve *ii* tepkimelerini **yazınız**. (14p)

*i* tepkimesinde elde edilen kompleks katyondaki metal iyonunun yük / yarıçap oranı büyüktür. Dolayısıyla kompleks katyon asit gibi davranmaktadır. Metal katyonunun oksijenden elektron çekmesi sonucunda yapıdan H<sup>+</sup> ayrılmaktadır.

b) Buna göre *i* tepkimesinden elde edilen kompleks katyonun su ile reaksiyonunu **yazınız**. (8p)

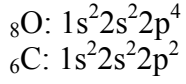
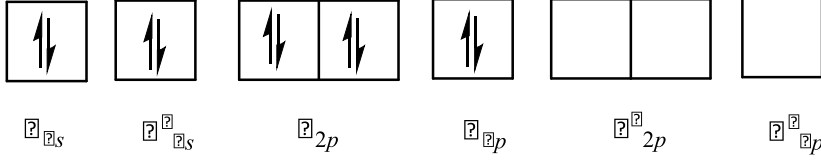
Korundum da bulunan eser miktardaki metaller, karakteristik renklere sahip değerli taşların oluşumuna yol açar: Örneğin yakut krom (III) varlığı nedeniyle kırmızı, safir titanyum(IV) nedeniyle mavi iken demir(III) safsızlıkları ise oryantal topazın sarı olmasına neden olur. Yakutun kristal yapısında Al<sup>3+</sup> iyonu altı O<sup>2-</sup> iyonu ile çevrilidir. Al<sup>3+</sup>'un ve Cr<sup>3+</sup> ün büyüklükleri kristal örgüde bu iki iyonun yer değiştirmelerine uygundur. Bu yüzden yakutta Al<sup>3+</sup> iyonlarının %1'i Cr<sup>3+</sup> ile yer değiştirmiştir.

c) Cr<sup>3+</sup> için kristal alan yarılmasını **gösteriniz**. Renkliliğe neden olan hangi geçiştir. (14p)

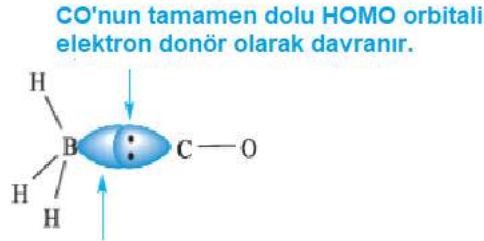
Alüminyum edesinde, boksit cevheri önce Bayer Prosesi ile saf alüminyum okside dönüştürülür. Bunun için cevher, sıcak konsantre sodyum hidroksit çözeltisi ile reaksiyona girerek **A** çözeltisini verir. Bu çözelti soğutularak hedeflenen **B** ürününün çökmesi sağlanır (bu sırada **C** de ele geçer). **B**'nin yaklaşık 1100 - 1200°C sıcaklığa ısıtılmasıyla saf halde **D** elde edilir. Bayer yönteminden elde edilen saf **D** bundan sonra başka bir alüminyum bileşiği olan erimiş kriyolit (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) çözeltisi içinde elektroliz edilir. Elektroliz işlemi ile alüminyum metalinin yanı sıra **E** gazı elde edilir. Oluşan gaz grafit anot ile reaksiyona girerek bir başka gazı oluşturur (**F**).





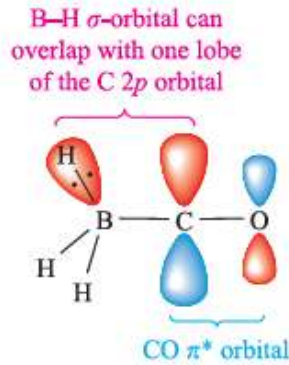
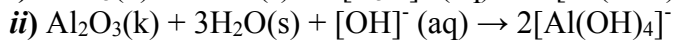
**e) 22p (MO 14p + HOLO 4p, LUMO 4p)****CO için MO diyagramı:****HOMO:**  $\sigma_{2p}$  (veya  $\sigma_n$ )**LUMO:**  $\pi^*_{2p}$ 

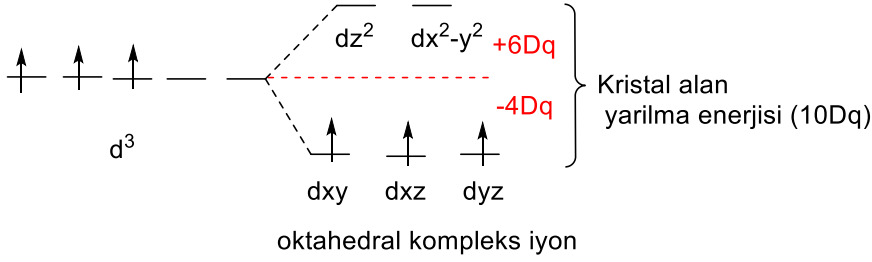
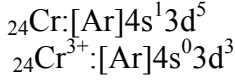
**f)**  $\text{BH}_3$  elektron akseptör olarak davrandığında, B atomunun *boş 2p orbitali* (veya elektron alıcısı, CO'nun  $\sigma_{2p}$  *molekül orbitali* elektron vericisi olarak kullanılır. **(8p)**



B atomu üzerindeki boş p orbitali  $\text{BH}_3$ 'ün  
elektron akseptör olarak davranmasını sağlar

**g)**  $\text{BH}_3$  elektron vericisi olarak davrandığında, B-H  $\sigma$ -bağı elektron vericisi, CO'nun  $\pi^*$  molekül orbitali elektron alıcısı olarak davranır. **(8p)**

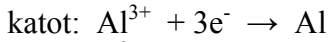
**2) a) 14p****b) 8p**

**c) 14p (diagram 10p + geçiş 4p)**

$t_2g \rightarrow e_g$  geçişleri

**d) 24p**

| A                     | B                   | C    | D                              | E              | F               |
|-----------------------|---------------------|------|--------------------------------|----------------|-----------------|
| NaAl(OH) <sub>4</sub> | Al(OH) <sub>3</sub> | NaOH | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |

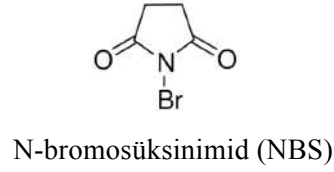
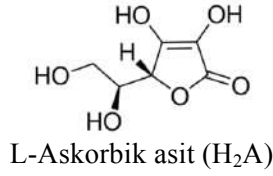
**e) 8p****5. Analitik Kimya-1 (YD) (100p)****ASKORBİK ASİT**

C vitamini olarak da bilinen L-askorbik asit ( $\text{H}_2\text{A}$ ),  $2e^-$  ve  $2\text{H}^+$  vererek dehidro-L-askorbik asite (D) yükseltgenir. Bu yükseltgenme işlemi genelde yarı geri dönüşümlüdür (yarı tersinir). Bir yükseltgenme indirgenme tepkimesi için standart elektrot potansiyeli ( $E^0$ ) galvanik hücredeki tüm türlerin birim aktivitede (aktivite =1) olduğu konumu tanımlarken,  $E^{0'}$  pH 7.0 ortamındaki formal potansiyeli tanımlar. Örneğin  $\text{H}_2\text{A}$  nötral ortamda (pH=7.0'de) standart hidrojene elektroduna (SHE) karşı +0.058 V'luk bir  $E^{0'}$ 'a sahipken,  $\text{H}_2\text{A}$ 'nın redoks titrasyonunda kullanılan 2,6-diklorofenolindofenol (DCPP<sub>yük</sub>)  $2e^-$  ve  $2\text{H}^+$ 'lu indirgenme (DCPP<sub>ind</sub>) potansiyeli  $E^{0'}=0.220$  V dur.

- $\text{D} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$  için  $E^0$  değerini hesaplayınız. Not: D bir asit ya da baz değildir bu nedenle formal derişimi molar derişime eşit kabul ediniz. (14p)
- $\text{H}_2\text{A}$ 'nın DCCP<sub>yük</sub> ile pH:7.0'deki redoks titrasyonunun eşdeğerlik noktası potansiyelini hesaplayınız. (14p)

$\text{H}_2\text{A}$  zayıf bir diasittir ve sulu çözeltide 4.17 ve 11.80 olmak üzere iki pKa değerine sahiptir.  $\text{H}_2\text{A}$  tayini için genelde iyodimetrik/iyodometrik titrasyonla doğrudan ya da dolaylı ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ile geri titrasyon) titrasyon kullanılmaktadır. Bunun yanında N-bromo süksinimid'in (NBS) de titrant olarak kullanıldığı tayin yöntemleri de mevcuttur. Bu tayin

yönteminde askorbik asitle birlikte ortama KI eklenir ve ayarlı NBS ile titre edilir, NBS ile KI tepkimesi sonucu  $I_2$  ve HBr açığa çıkar ve açığa çıkan  $I_2$  ise askorbik asitle tepkimeye girer, askorbik asit tükendiğinde ortamdaki  $I_2$  serbest kalır ve titrasyon sonlandırılır.



- c) Titrasyonda gerçekleşen tüm tepkimeleri adım adım ve sonunda net tepkimeyi ( $H_2A + NBS$ ) molekül yapılarıyla birlikte yazınız. **(10p)**.

Bu bilgiler ışığında aşağıdaki işlemler yapılıyor

- i) Bilinmeyen derişimde  $H_2A$  ve NaHA karışımı içeren 100.0 mL'lik bir çözeltinin pH'ı 4.0 olarak ölçülüyor.

- ii) Yukarıdaki çözeltinin bileşimini belirlemek amacıyla i'deki çözeltinin 30.0 mL'sine 27.84 mL % 4.0 (m/v)'lük KI ve %10.0'lük(m/v) 2.16 mL  $CH_3COOH$  ( $pK_a:4.76$ ) ilave ediliyor. Uygun indikatör eklendikten sonra 0.20 M NBS ile titre ediliyor ve 22.50 mL titrant harcıyor.

- d) Hangi indikatörün kullanıldığını ve titrasyon sonundaki renk değişimini yazınız. **(8p)**.

- e) Verilen bilgilere göre çözeltideki  $H_2A$  ve NaHA derişimini bulunuz? **(10p)**.

- f) i'deki çözeltinin 50.0 mL'sinin ve ii'deki çözeltinin indikatör eklenmeden önceki kısmı 0.20 M NaOH ile titre edilirse elde edilen titrasyon eğrileri nasıl olurdu çizerek gösteriniz. (Titrasyon eğrilerini tahmini olarak  $K_a$  değerlerini dikkate alarak çizin ve eşdeğerlik hacimlerini hesaplayarak eğride gösteriniz) **(10p)**.

- g) ii'deki çözeltinin de indikatör eklenmeden önceki kısmı için başlangıç pH'mı hesaplayınız? Gerekli tepkimeyi yazarak denge sabitini hesaplayınız. **(16p)**.

- h) pH'ın 5.0 olması için i'deki çözeltinin 50.0 mL'sine eklenmesi gereken 0.08 M  $CH_3COONa$ 'nın hacmi kaç mL olmalıdır? Gerekli tepkimeyi yazarak denge sabitini hesaplayınız **(18p)**.

Not: e şıkında  $H_2A$  ve NaHA derişimlerini bulamadıysanız f, g ve h şıkında  $H_2A$  ve NaHA'yı sırasıyla 0.10 ve 0.07 M alabilirsiniz.

## ÇÖZÜM

## 5. Analitik Kimya-1 (YD) (100p)

## Analitik Kimya (YD) Çözümler

$$\text{a) } E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{D}][\text{H}^+]^2} \quad [\text{H}_2\text{A}] = F_{\text{H}_2\text{A}} \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{F_{\text{H}_2\text{A}}}{F_{\text{D}}([\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2})}$$

$$E^{0'} = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{F_{\text{H}_2\text{A}} (1 \text{ M})}{F_{\text{D}} (1 \text{ M})}$$

$$0.058 = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{(10^{-7})^2 + 10^{-7} \times 6.76 \times 10^{-5} + 6.76 \times 10^{-5} \times 1.58 \times 10^{-12}}$$

$$E^0 = 0.389 \text{ V}$$

$$\text{b) } \text{H}_2\text{A} + \text{DCCP}_{\text{yük}} \rightleftharpoons \text{D} + \text{DCPP}_{\text{ind}} \quad \text{Eşdeğerlik noktasında}$$

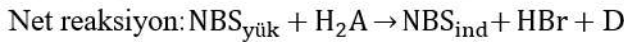
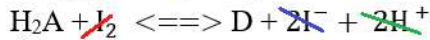
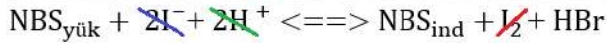
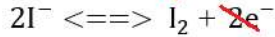
$$E_{\text{eş}} = E_1^{0'} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{F_{\text{H}_2\text{A}}}{F_{\text{D}}} \quad [\text{D}] = [\text{DCPP}_{\text{ind}}]$$

$$E_{\text{eş}} = E_2^{0'} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{\text{DCPP}_{\text{ind}}}{\text{DCCP}_{\text{yük}}} \quad [\text{H}_2\text{A}] = [\text{DCCP}_{\text{yük}}]$$

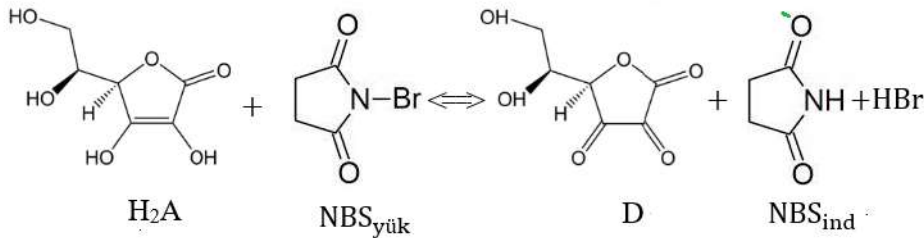
$$2 E_{\text{eş}} = E_1^{0'} + E_2^{0'} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{F_{\text{H}_2\text{A}} \times \text{DCPP}_{\text{ind}}}{F_{\text{D}} \times \text{DCCP}_{\text{yük}}}$$

$$E_{\text{eş}} = \frac{E_1^{0'} + E_2^{0'}}{2} = \frac{0.058 + 0.22}{2} \quad E_{\text{eş}} = 0.139 \text{ V}$$

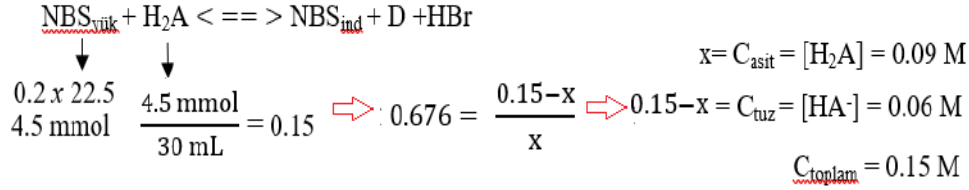
$$\text{c) } \text{NBS}_{\text{yük}} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NBS}_{\text{ind}} + \text{HBr}$$



d) Nişasta indikatörü kullanılır. Başlangıçta renksiz olur çünkü oluşan  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{A}$  tarafından tüketilir.  $\text{H}_2\text{A}$  bittiğinde  $\text{NBS}_{\text{yük}}$  eklenmesi ile açığa çıkan  $\text{I}_2$  serbest kalır ve nişasta tarafından adsorplanır ve renk mavije döner. Kısacası renksizden mavije döner.

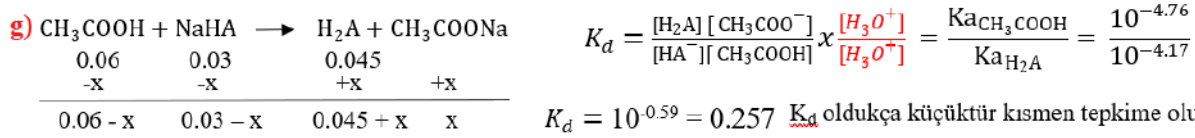
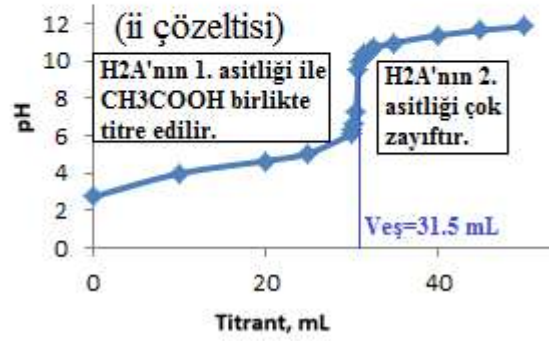
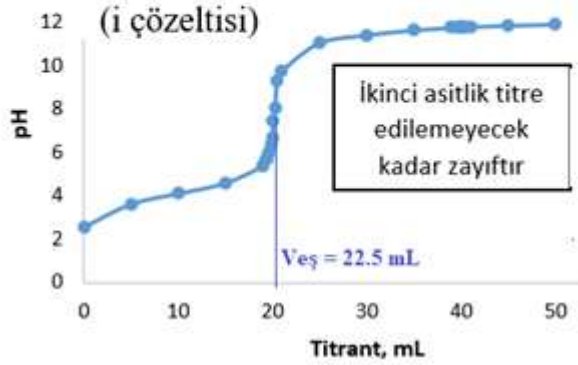


$$e) \text{ pH} = \text{pKa}_1 + \log \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{asit}}} \Rightarrow 4.0 = 4.17 + \log \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{asit}}} \Rightarrow 10^{-0.17} = \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{asit}}} \Rightarrow \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{asit}}} = 0.676$$



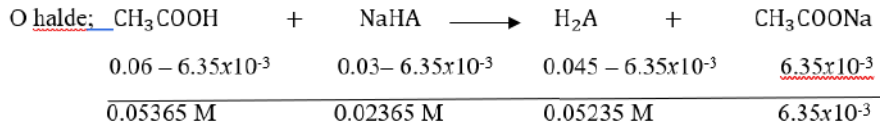
$$d) [\text{H}_2\text{A}] = \frac{30 \times 0.09}{60} = 0.045 \text{ M} \quad [\text{NaHA}] = \frac{30 \times 0.06}{60} = 0.03 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{10.0 \text{ g}}{100 \text{ ml}} \times 2.16 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{60 \text{ g}} = \frac{3.6 \times 10^{-3} \text{ mol}}{6 \times 10^{-2} \text{ L}} = 0.06 \text{ M}$$



$$K_d = \frac{(0.045 + x)x}{(0.06 - x)(0.03 - x)} \cdot 0.257 = \frac{x^2 + 0.045x}{x^2 - 0.09x + 1.8 \times 10^{-4}}$$

$$\begin{aligned} x^2 + 0.0917x - 6.23 \times 10^{-4} &= 0 \\ \Delta &= b^2 - 4ac \\ \Delta &= (0.0917)^2 - 4 \times 1 \times (-6.23 \times 10^{-4}) = 0.0109 \\ x &= \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a} \quad x_1 = 0.00635 \text{ (mantıklı)} \\ &\quad x_2 = - \text{değerdir.} \end{aligned}$$



Ya  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$  tamponundan ya da  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  tamponundan pH hesaplanabilir.

I yol  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$  tamponu

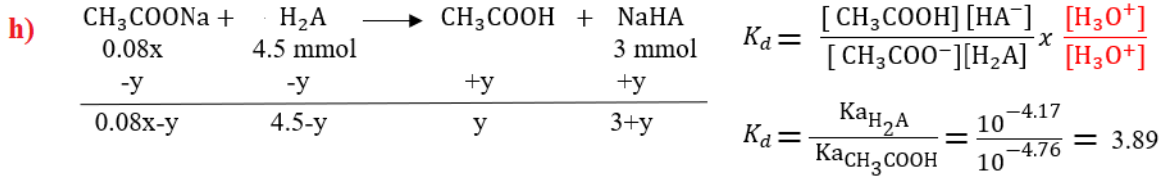
$$\text{pH} = \text{pKa}_{\text{H}_2\text{A}} + \log \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{asit}}}$$

$$\text{pH} = 4.17 + \log \frac{0.02365}{0.05135} \quad \text{pH} = 3.83$$

II yol  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  tamponu

$$\text{pH} = \text{pKa}_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \log \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{asit}}}$$

$$\text{pH} = 4.76 + \log \frac{6.35 \times 10^{-3}}{0.05365} \quad \text{pH} = 3.83$$



pH=5  $\longrightarrow$   $[\text{H}_2\text{A}] / [\text{HA}^-]$  tamponunda y

$$5 = 4.17 + \log \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{asit}}} \quad 5 - 4.17 = \log \frac{3+y}{4.5-y}$$

$$y = 3.53 \text{ mmol}$$

pH=5  $\longrightarrow$   $[\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$  tamponunda x

$$5 = 4.76 + \log \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{asit}}} \quad 5 - 4.76 = \log \frac{0.08x - 3.53}{3.53}$$

$$x = 121 \text{ mL}$$

## 6. Analitik Kimya-2 (İŞ) (100 puan)

(a) Elektrokimyasal hücreler genellikle iki yarı-hücresinin uygun bir şekilde bir araya getirilmesiyle elde edilir. 25°C'lik bir sıcaklıkta bir gümüş çubuğun daldırıldığı 0.1 M  $\text{Ag}^+$  çözeltisi ile bir bakır çubuğun daldırıldığı 0.1 M  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi tuz köprüsü ve iletken bir tel ile birbirine bağlanarak elektrokimyasal bir hücre elde edilmektedir.

$\text{Ag}^+$  (suda) +  $e^- \rightarrow \text{Ag}$  (k) reaksiyonunun standart elektrot potansiyeli ( $E^\circ$ ) = 0.800 V

$\text{Cu}^{2+}$  (suda) +  $2e^- \rightarrow \text{Cu}$  (k) reaksiyonunun standart elektrot potansiyeli ( $E^\circ$ ) = 0.340 V

(i) Net hücre reaksiyonunu yazınız. (5p)

(ii) Hücresinin şematik gösterimini yazınız. (5p)

(iii) Hücresinin potansiyelini bulunuz. (10p)

(iv) Denge anındaki hücre potansiyelini bulunuz. (5p)

(v) Net hücre reaksiyonunun denge sabitini bulunuz. (15p)

(vi) Hücrede 15 dakika süresince 9.65 amperlik bir akım oluştuktan sonra hücre potansiyeli ne olur? (20p)

(b) Bazen tek bir yarı-hücrede elektrokimyasal hücredeki gibi redoks reaksiyonu gerçekleşebilmektedir. Örneğin, bakır bir çubuk daldırılmış  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisinden ibaret bir yarı-hücrede  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$  şeklinde bir redoks reaksiyonu mümkündür.

(i) Söz konusu hücredeki anodik ve katodik reaksiyonları yazınız. (5p)

(ii) Hücre potansiyelinin pozitif yönde artması için hangisi ya da hangileri yapılmalıdır?

Doğru cevap (5p) yanlış cevap (-3p) olup, ceza puanı sadece bu soruya (AK2-İŞ) yansıtacaktır.

- A)  $\text{Cu}^+$  konsantrasyonu artırılmalı  
 B)  $\text{Cu}^{2+}$  konsantrasyonu artırılmalı  
 C) Bakır çubuğun yüzey alanı büyütülmeli

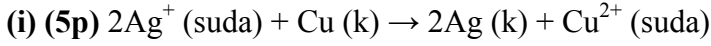
(iii) Redoks reaksiyonunun denge sabitinin  $6.024 \times 10^{-7}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  (suda) +  $2e^- \rightarrow \text{Cu}$  (k) reaksiyonu için standart elektrot potansiyelinin 0.340 V olduğu bilinmektedir.

$\text{Cu}^+$  (suda) +  $e^- \rightarrow \text{Cu}$  (k) reaksiyonunun  $25^\circ\text{C}$ 'deki standart elektrot potansiyelini bulunuz. (30p)

## ÇÖZÜM

### 6. Analitik Kimya-2 (İŞ) (100p)

(a)



(iii) (10p)  $E_h^\circ = E_k^\circ - E_a^\circ = 0.800 - 0.340 = 0.460 \text{ V}$

$$E_h = E_h^\circ - (0.0592/2)\log[(0.1)/(0.1)^2]$$

$$E_h = 0.460 - (0.0592/2)\log[(10^{-1})/(10^{-1})^2] = \mathbf{0.430 \text{ V}} \text{ olur.}$$

(iv) (5p) Dengede  $E_h = E_h^\circ - (0.0592/n)\log K_d = \mathbf{0.000 \text{ V}}$  olur.

(v) (15p) Dengede  $E_h^\circ - (0.0592/n)\log K_d = 0 \text{ V}$  olduğuna göre

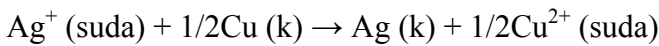
$$\log K_d = nE_h^\circ/0.0592$$

$$\log K_d = (2 \times 0.460)/0.0592 = 15.54$$

$$K_d = \mathbf{3.467 \times 10^{15}}$$
 olur.

(vi) (20p)  $Q = I \times t = 9.65 \text{ A} \times (15 \times 60) \text{ sn} = 8685 \text{ C}$

$$\text{Elektron molü} = 8685 \text{ C}/(96500 \text{ C mol}^{-1}) = 0.09 \text{ mol}$$



$$(0.1 - 0.09) \text{ M}$$

$$(0.1 + 0.09/2) \text{ M}$$

$$E_h = E_h^\circ - (0.0592) \log[(0.1 + 0.045)^{1/2}/(0.1 - 0.09)]$$

$$E_h = 0.460 - (0.0592) \log[(0.145)^{1/2}/(0.01)]$$

$$E_h = 0.460 - 0.094 = \mathbf{0.366 \text{ V}} \text{ olur.}$$

(b)

(i) (5p) Anodik reaksiyon:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$ Katodik reaksiyon:  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ 

(ii) (5p)  $E_h = E_h^\circ - (0.0592/1) \log([\text{Cu}^+]^2/[\text{Cu}^{2+}])$  denklemi gereği  $[\text{Cu}^{2+}]$  artırıldığında logaritmik terim daha negatif olacağı için  $E_h$  daha pozitif olur. **Doğru seçenek B)** dir.

(iii) (30p)  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$  için  $K_d = [\text{Cu}^+]^2/[\text{Cu}^{2+}] = 6.024 \times 10^{-7}$

$$E_h^\circ = (0.0592/n) \log K_d$$

$$E_h^\circ = 0.0592 \times \log(6.024 \times 10^{-7})$$

$$E_h^\circ = -0.368 \text{ V}$$

$$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \text{ için } E_1^\circ = ? \text{ V, } \Delta G_1^\circ = -F(E_1^\circ)$$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+ \text{ için } E_2^\circ = ? \text{ V, } \Delta G_2^\circ = -F(E_2^\circ)$$

+-----

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \text{ için } E_3^\circ = 0.340 \text{ V, } \Delta G_3^\circ = -2F(0.340)$$

$$\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = \Delta G_3^\circ$$

$$-F(E_1^\circ) + -F(E_2^\circ) = -2F(0.340)$$

$$E_1^\circ + E_2^\circ = 0.680 \text{ V} \quad (1)$$

$$E_h^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ = -0.368 \text{ V} \quad (2)$$

1 ve 2 nolu eşitlikler çözüldüğünde  $E_2^\circ = 0.156 \text{ V}$  ve  $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  için  $E_1^\circ = \mathbf{0.524 \text{ V}}$  olur.

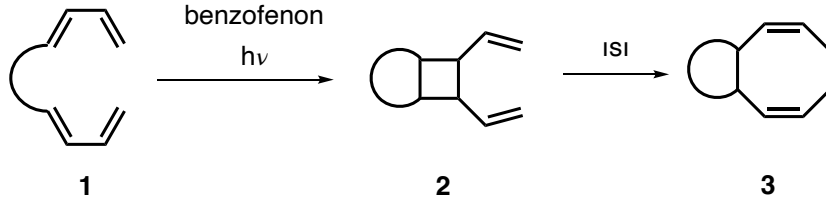


## 7. Organik Kimya 1 (YET) (130p)

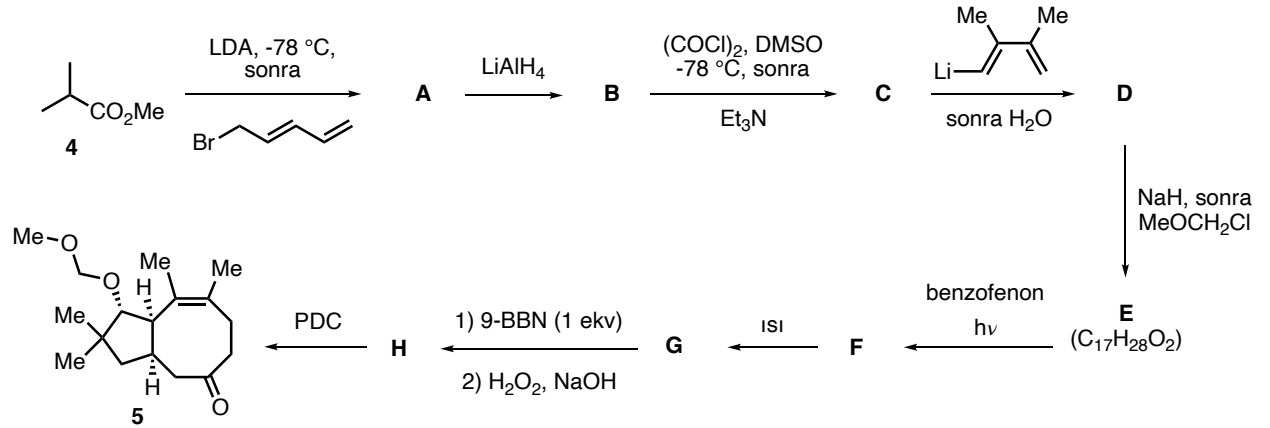
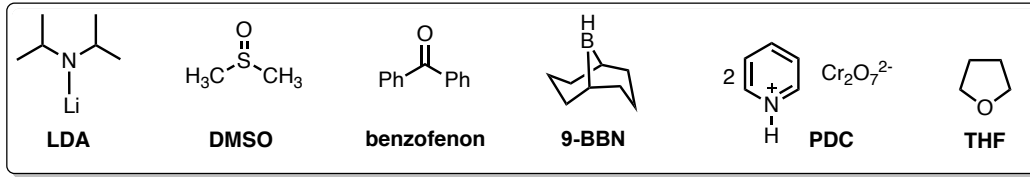
Anti-bakteriyel ve anti-tümör özelliklere sahip **koriolin** doğal ürünü 1969 yılında izole edilmiştir. Bu doğal ürünün total sentezlerinden biri Stanford Üniversitesi'nden Paul Wender ve araştırma grubu tarafından tamamlanmış olup 1987 yılında yayımlanmıştır. Bu sentezin ayrıntıları aşağıdaki şemalarda verilmektedir.

## Notlar:

- 1) Yapısı aşağıda gösterilen **1** numaralı bileşiğin çözeltisine uygun bir dalga boyundaki ışıkla benzofenon varlığında ışımaya yapıldığında **2** numaralı bileşik elde edilmektedir. Bu bileşik ise ısıtıldığında Cope yeniden düzenlenmesi adlı bir tepkime sonucu **3** numaralı bileşiği oluşturmaktadır. Bu yapıların çiziminde kullanılan yarım daire şeklindeki yay, ilgili karbonları ikiden fazla atomla birbirine bağlayan bir zinciri temsil etmektedir.



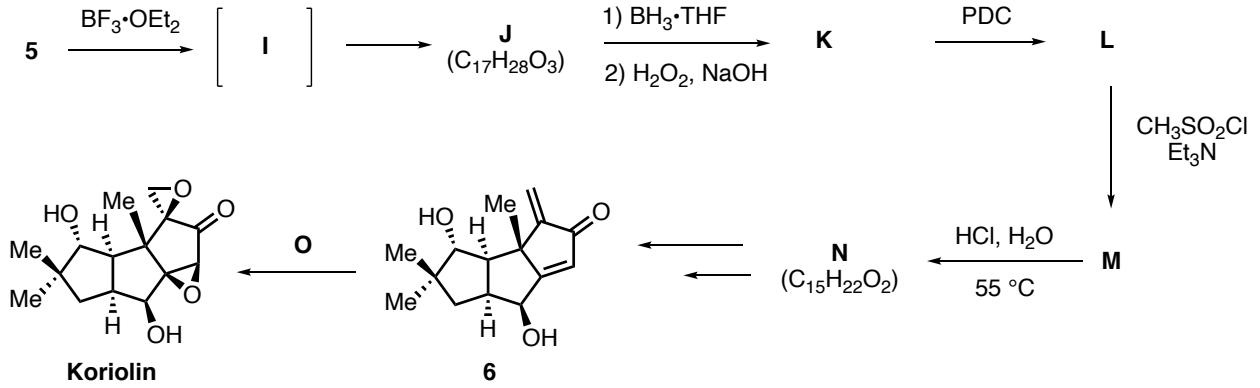
- 2) **I** ara ürününün yapısında bir karbokatyon bulunmakta olup, **J** bileşiği trisiklik (üç halkalı) bir yapıya sahiptir.  
3) **M** bileşiğinin yapısında bir adet alken bulunmaktadır.



- a) Yukarıda verilen bilgiler ışığında **A-H** bileşiklerinin yapılarını stereokimiyayı göz önüne almadan **çiziniz**. (40p)

- b) **G** bileşiğinin **H** bileşiğine dönüşümü için 9-BBN kullanıldığında, **H** bileşiği yüksek bir verim ve seçicilikle elde edilmiştir. Aynı dönüşüm için 1 ekv. 9-BBN yerine 0.33 ekv.  $BH_3$  kullanılsaydı, **H** bileşiğinin yanında oluşma ihtimali en yüksek olan yan ürünün yapısını

stereokimyası göz önüne almadan **çiziniz**. (8p) (Not: Bu yan ürün, **H** bileşiğinin bir stereoisomeri değildir).

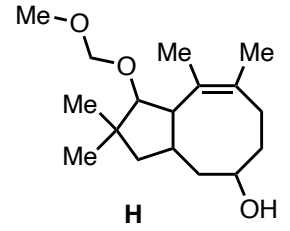
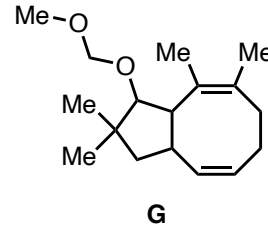
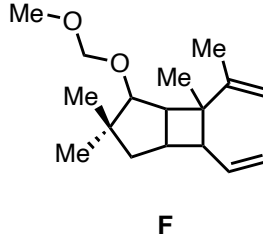
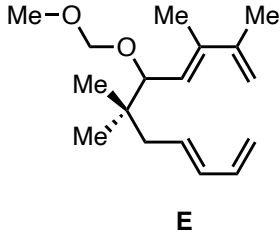
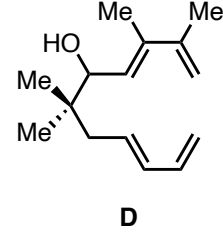
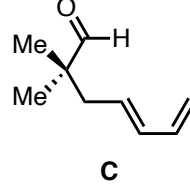
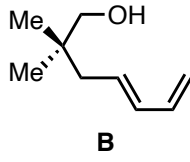
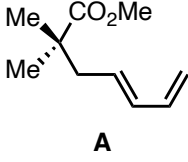


- c) Yukarıdaki şemada gösterildiği üzere, **5** bileşiği  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ile muamele edildiğinde **I** ara ürünü üzerinden **J** bileşiğini oluşturmaktadır. Buna göre **I** ara ürünü ile **J** bileşiğinin yapılarını stereokimyası göz önüne almadan **çiziniz**. (14p)
- d) Yukarıda şemada gösterilen **K-N** bileşiklerinin yapılarını stereokimyası göz önüne almadan **çiziniz**. (20p)
- e) Sentezin son basamağında **6** bileşiği **koriolin** doğal ürününe dönüştürülmüştür. Bu dönüşüm için gerekli koşul(lar) (**O**) için aşağıdakilerden hangisi/hangileri uygundur? (8p) (Not: Her bir yanlış cevap için, bir doğru cevabın puanı kadar puan kırılacaktır. Bu şıktan alınan toplam puan negatif olamaz).
- (i)  $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_3\text{O}^+$   
(ii) *meta*-Kloroperbenzoik asit  
(iii)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$   
(iv)  $\text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-$   
(v) Soğuk sulu  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi,  $\text{OH}^-$
- f) **Koriolin** doğal ürününün soruda çizildiği enantiomerinde bulunan bütün kiralite (asimetrik karbon) merkezlerinin konfigürasyonlarını, Cahn-Ingold-Prelog kurallarını uygulayarak (*R*) veya (*S*) olarak **belirleyiniz**. (40p) (Not: Her bir yanlış cevap için, bir doğru cevabın puanı kadar puan kırılacaktır. Bu şıktan alınan toplam puan negatif olamaz).

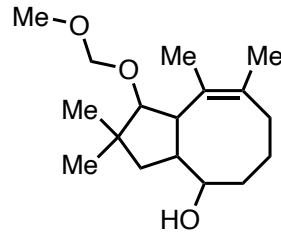
## ÇÖZÜM

## 7. Organik Kimya 1 (YET) (130)

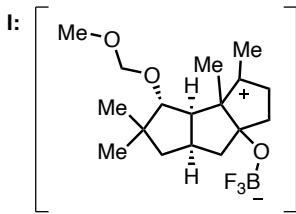
a) Her bir doğru yanıt 5'er puan olmak üzere toplam 40 puan.



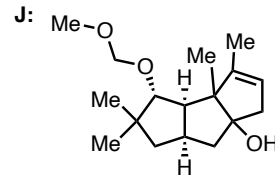
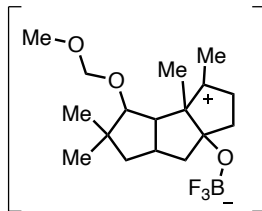
b) Aşağıdaki yapının doğru çizimi 8 puan alacaktır. Eğer moleküldeki disüstitüye alken yerine tetrasüstitüye alken hidroborasyon tepkimesine sokulmuşsa, o cevap 4 puan alacaktır.



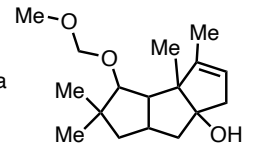
c) Her bir doğru cevap 7'şer puan olmak üzere toplam 14 puan. **I** ara ürününün çiziminde -BF<sub>3</sub> yerine proton kullanılmışsa 7 puan yerine 4 puan verilecek. **J** bileşiğinde alkenin pozisyonu farklıysa 3 puan verilecek.



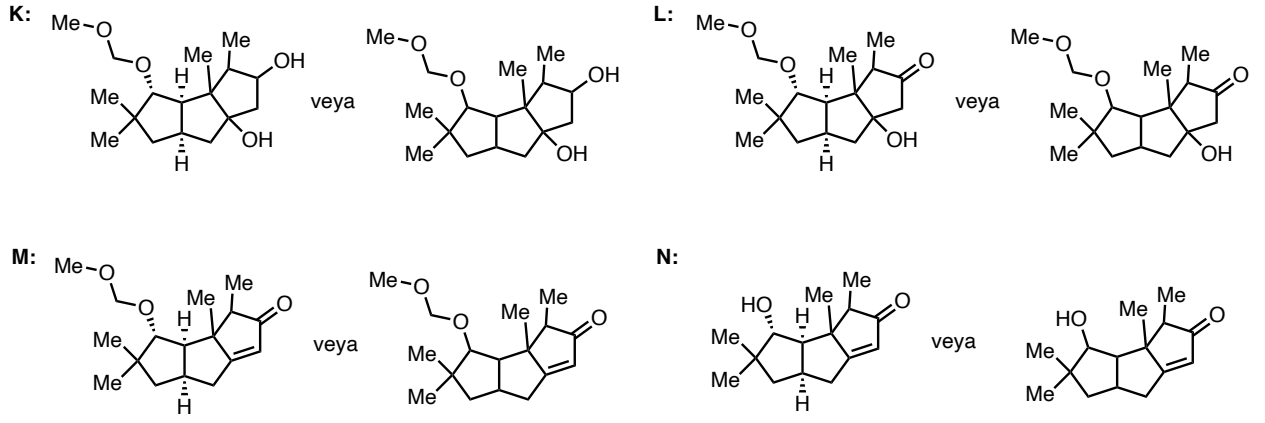
veya



veya

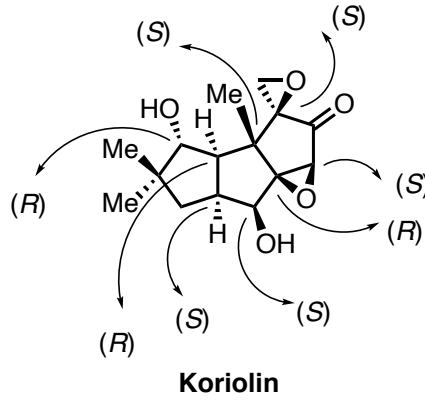


d) Her bir doğru yanıt 5'er puan olmak üzere toplam 20 puan.



e) Doğru cevap (iv)  $H_2O_2$ ,  $OH^-$  (8 puan)

f) Her bir doğru stereomerkez 5'er puan olmak üzere toplam 40 puan.



## 8. Organik Kimya 2 (AD) (200p)

### a) Bir Dizi Karbonil Kimyası

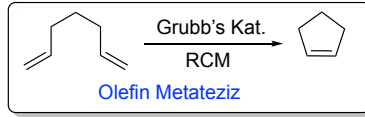
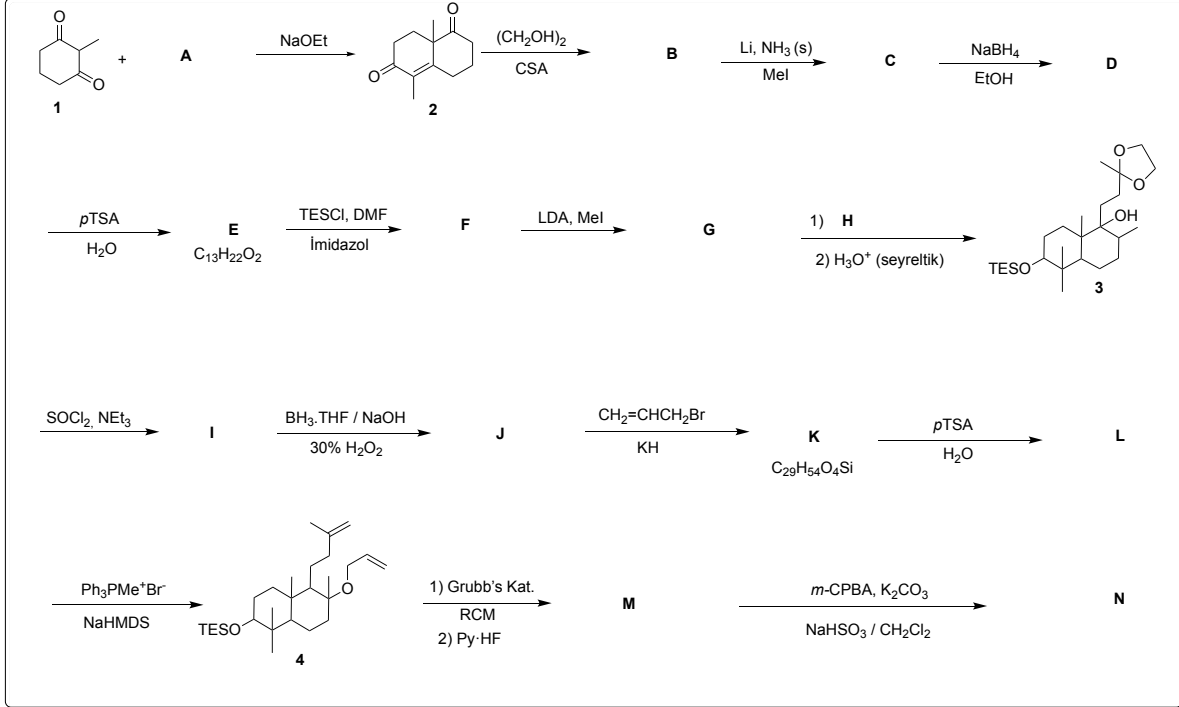
#### Labdan Oksosan: Bir Deniz Altı Bitkisi Doğal Ürünü

Deniz organizmaları, önemli biyolojik aktivitelere sahip, çeşitli ikincil metabolitler içerir. *Laurencia* türlerinin (bir çeşit deniz altı bitkisi) kırmızı alglerinin, farklı halkalara ve halojenli türevlere sahip 700'den fazla bileşik içerdiği bilinmektedir. Yunanistan açıklarında yetişen *Laurencia obtusa* bitkisinden izole edilmiş halojenli labdanlar, dekaline (dekalin: naftalinin doymuş hali) kaynaşmış sekiz üyeli bir eter ve bir epoksit halkasına sahip bromlu bir moleküldür. Yapıda 7 asimetric merkez vardır. Bu doğal bileşiğin brom atomu yerine hidroksil grubu içeren türevinin total sentezi çok yakın zamanda yapılmıştır. (*Hagiwara ve grubu, Natural Product Communications; <https://doi.org/10.1177/1934578X209128>*). Senteze ait tepkime şeması aşağıda yer almaktadır.

i) Tepkime adımlarında boş bırakılan A-N moleküllerinin yapısını çiziniz. (Her bir doğru cevap 6, toplam 84p).

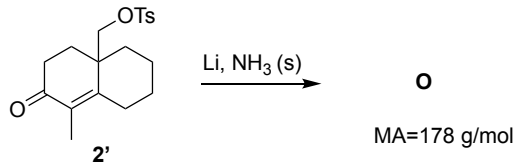
#### İpuçları:

- Dien **4**'ün **M**'ye dönüşümü, Halka Kapanma Metateziz (RCM) tepkimesini içermektedir ve bu tepkimeye ait bir örnek tepkime şeması altında yer almaktadır.
- **I** endosiklik bir alkendir.
- **H** güçlü bir baz ve aynı zamanda güçlü bir nükleofildir. İlgili tepkime adımında yapıya dahil olmaktadır.

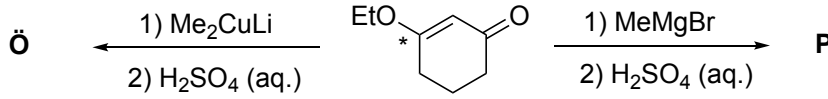


ii) Yukarıdaki tepkime şemasındaki **2** molekülü ile aynı iskelet sahip bir tosilat türevi **2'** bileşiğine, (MeI ilavesi hariç), **B**'nin **C**'ye dönüştürüldüğü tepkime şartları uygulandığında, MA=178 g/mol olan trisiklik (üç halkalı) bir moleküle dönüşüyor. **O**'nun açık yapısını çiziniz. (12p).

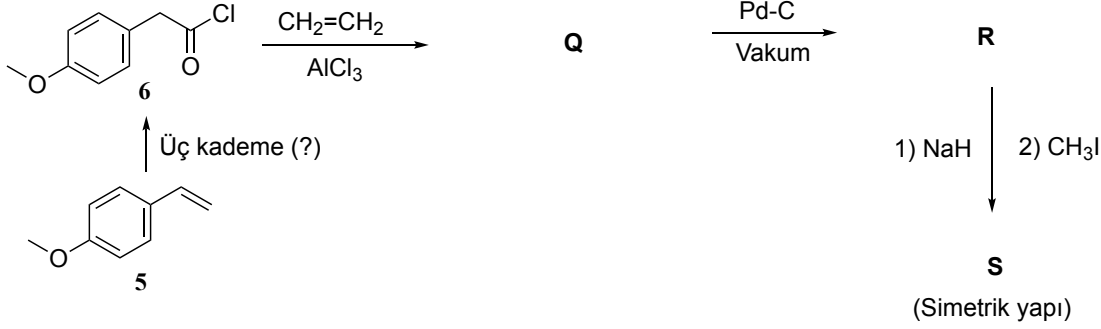
İpucu: Trisiklik **O** yapısında dört üyeli halka yoktur.



iii) Gilman reaktifi ( $R_2CuLi$ ) ile Grignard reaktifinin ( $RMgX$ ) konjuge enonlar ile tepkimeleri genellikle farklı elektrofilik merkezler üzerinden yürür ve bu regioselektivite (bölge seçiciliği) çoğu kaynakta HSAB (Sert /Yumuşak Asit/Baz) teorisi ile açıklanır. İşaretli (\*) karbon içeren aşağıdaki molekülün farklı şartlar altındaki tepkimesinden, sadece işaretli karbonun yerinin farklı olduğu aynı yapıda **Ö** ve **P** ürünleri oluşuyor. Ürünlerde oksijen atomunun kütlece %14.5 olduğu bilindiğine göre, işaretli karbonun yerini göstererek, **Ö** ve **P** yapılarını çiziniz. (İşaretli\* karbonun doğru konumlandığı her bir doğru cevap 10, toplam 20p).



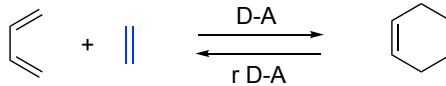
iv) Açıl halojenürler, organik sentezlerde yaygın olarak kullanılan bir başka karbonil grubu bileşiklerdir. Stiren türevi **5** molekülünden çıkarak **6** molekülünü en fazla üç kademede sentezlemek için kullanılacak reaktifleri, tepkime sırasını da dikkate alarak yazınız. Tepkime şemasında boş bırakılan Q-S yapılarını çizin. **(Her bir doğru cevap 6, toplam 24p).**



**İpucu:** S simetrik yapıdadır. Diğer bir ifadeyle yapıda 6 farklı karbon atomu, 4 farklı hidrojen atomu vardır.

## b) Diels-Alder ve retro-Diels Alder Tepkimeleri

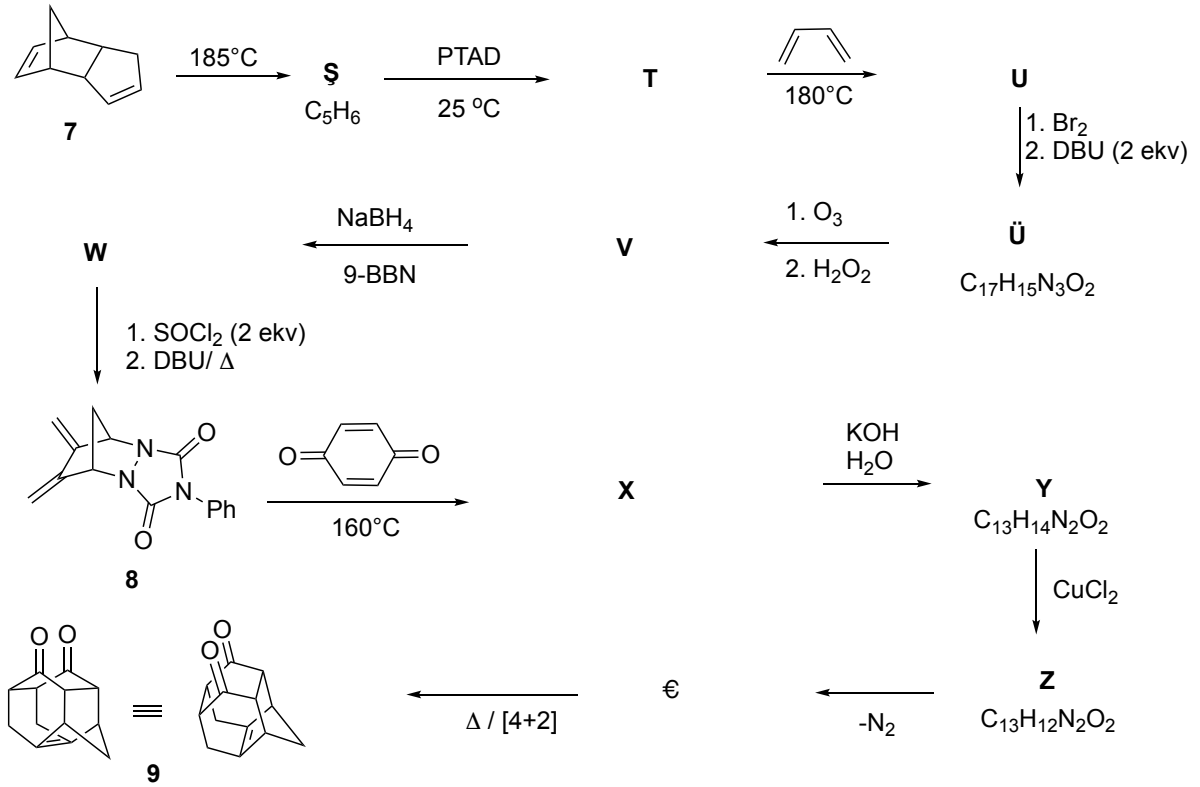
Diels-Alder (D-A) tepkimesi en basit örneği ile aşağıda gösterildiği gibi, konjuge bir dien ile bir alkenin veya alkinin (dienofil) (4+2) katılması sonucu altılı halkaların sentezine imkan sağlayan bir tepkimedir. Bu tepkimenin tersi ise *retro*-Diels-Alder (rD-A) tepkimesi olarak adlandırılır. DA tepkimesi sentetik organik kimyada önemli bir yer tutar. Tepkimenin önemi, keşfinden sonraki yıllarda daha da iyi anlaşılmış ve tepkimenin mucidi bilim insanları Otto Diels and Kurt Alder 1950 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür.



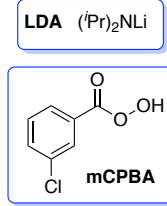
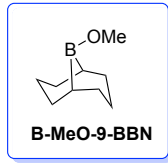
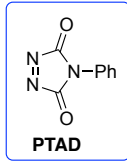
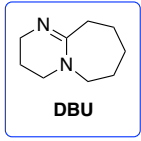
Bir olimpiyat öğrencisi hayalindeki kafes molekülün sentezi için aşağıdaki şemada verilen tepkime adımlarını takip ediyor. Tepkime şemasında boş bırakılan yapıları çizin **(Her bir doğru cevap 6, toplam 60p).**

### İpuçları:

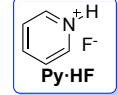
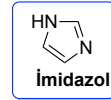
- Tepkime adımları 3 kez D-A, 2 kez rD-A adımı içermektedir.
- 9-BBN (9-metoksi-9-borabisiklo[3.3.1]nonan); normalde NaBH<sub>4</sub>'ün indirgeyemediği işlevsel grupların aktivasyonunu sağlayarak indirgemeye olanak sağlayan bir aktivatör olarak tepkimede rol almıştır.
- Y'den Z'nin oluştuğu basamakta Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>0</sup> 'a indirgenmektedir.



**Organik Kimya 2 sorusunda geçen kısaltmalar:**



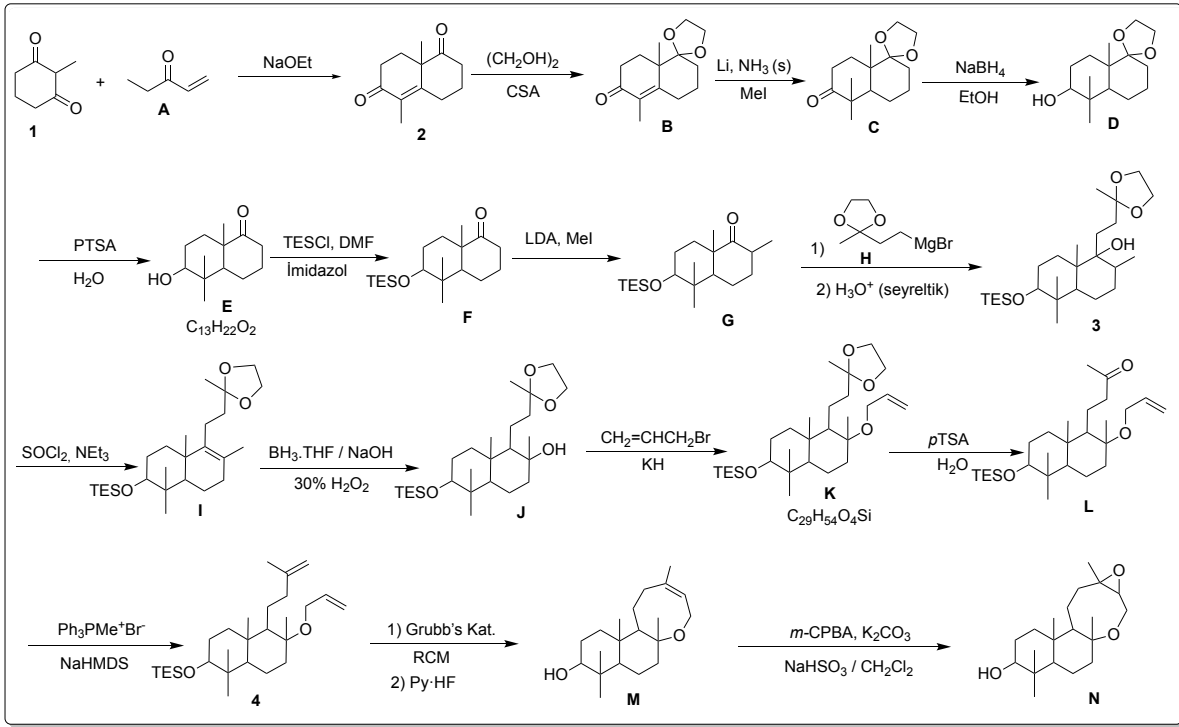
CSA = Kamforsülfonik asit ( $\text{RSO}_3\text{H}$ )  
pTSA = p-Toluenesulfonik asit ( $\text{ArSO}_3\text{H}$ )  
TESCI = Trietilsilil klorür ( $\text{Et}_3\text{SiCl}$ )



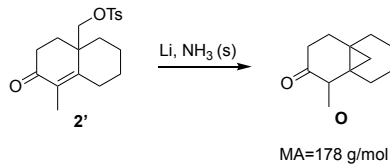
**ÇÖZÜM**

**8. Organik Kimya 2 (AD) (200p)**

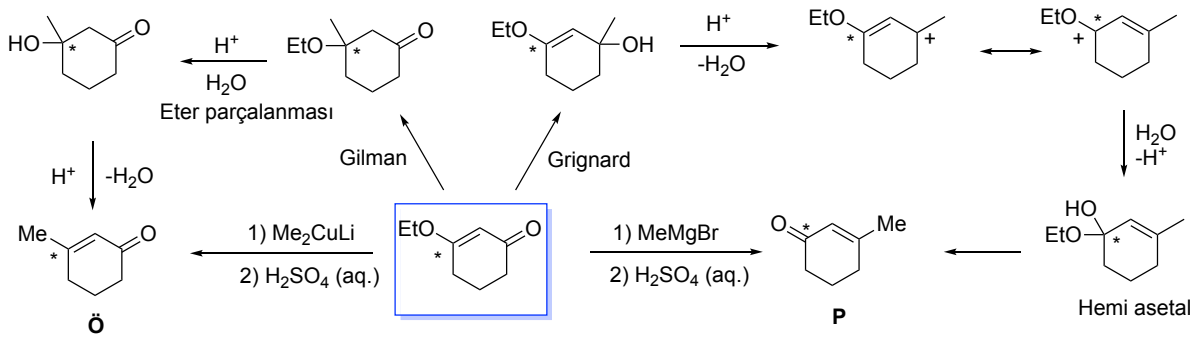
a) i)



ii)



iii)

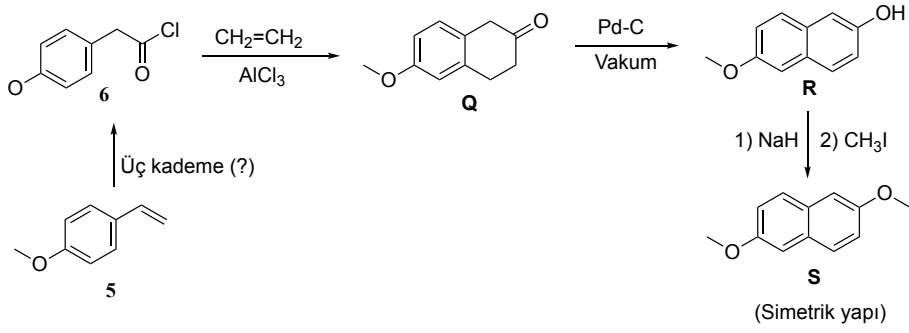


iv)

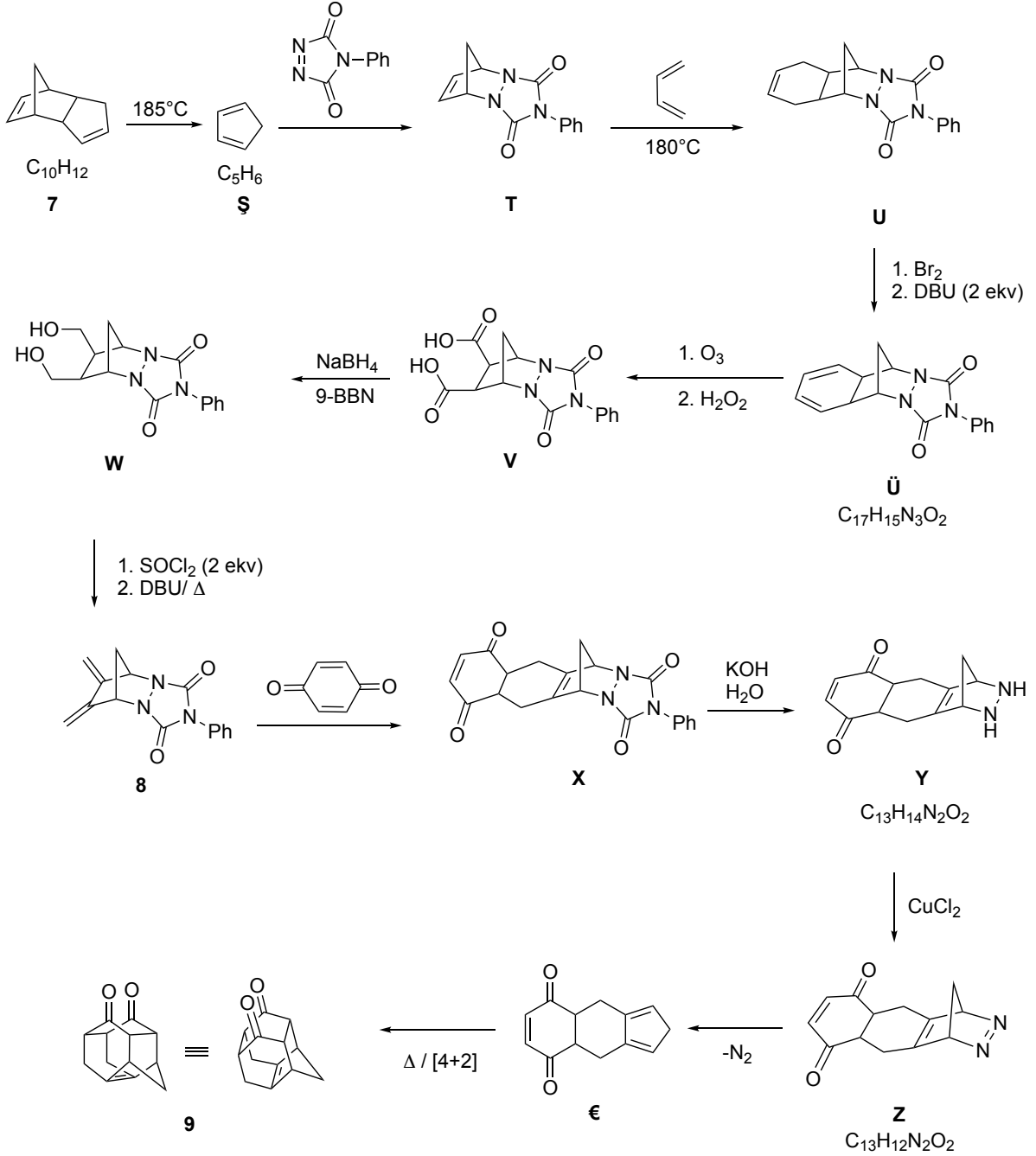
5 → 6 dönüşümü

1) BH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O 2) PCC, sulu ortam 3) SOCl<sub>2</sub> Not: Uygulanabilir, alternatif çözüm yolları da kabul edilecektir.





b)



**SON**