



TÜBİTAK

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

**ULUSAL KİMYA OLİMPİYATI
İKİNCİ AŞAMA SINAVI**

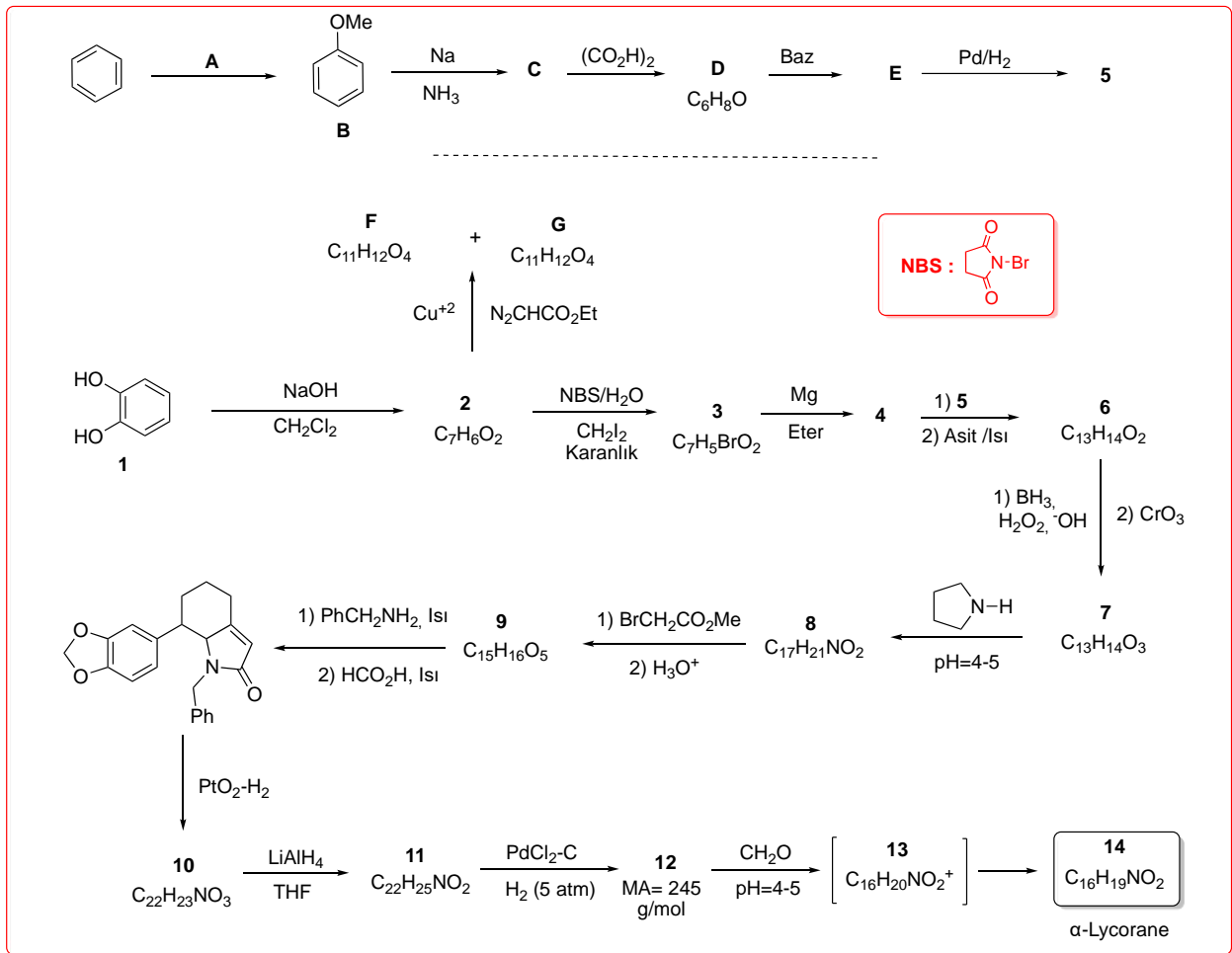
ULUSAL KİMYA OLİMPİYATI

İKİNCİ AŞAMA SINAVI SORU VE ÇÖZÜMLERİ

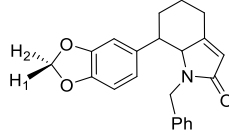
2019

1. Organik Kimya 1 (148p)

A) i) Nergisgiller türü çiçekli bitkilerden izole edilen α -lycorane'in literatürde pek çok sayıda etkin biyolojik aktivitesinden bahsedilmektedir. Bu yüzden bu molekül ve bunun çeşitli türevleri için literatürde farklı sentez yöntemleri mevcuttur. Aşağıdaki şemadaki **1-14** adımları bu doğal ürünün sentezini kapsamaktadır. **E-G** yapıları ise bu şemaya eklenen diğer dönüşümleri ifade etmektedir. **E** bir alkolün MnO_2 ile oksidasyonundan da elde edilebilmektedir. **F** ve **G** izomerik trienlerden **F** simetrik bir yapıya sahiptir. Hedef bileşik **14**'te hetero atomlar, birbirine göre 1,3,8 konumundadır. Bütün bu bilgileri ve tepkime şemasında verilen kapalı formülleri kullanarak tepkime adımlarında boş bırakılan **2-14** moleküllerinin yapısını, şemaya eklenen tepkimelerdeki **C-G** yapılarını ve benzenin anisole (**B**) dönüşümünde kullanılacak **A** reaktifi/reaktiflerini (birden fazla kademe içerebilir) yazınız. (Puan dağılımı: **A reaktifleri**, **13** ve **14** yapıları 10'er puan diğer seçeneklerde her bir doğru cevap 4'er puan).



ii)

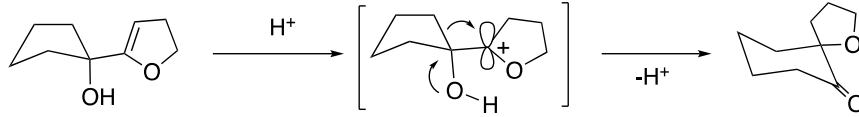


H₁ ve H₂ protonları arasındaki ilişki **nedir**? (Doğru cevap **8**, yanlış cevap **-2** puan).

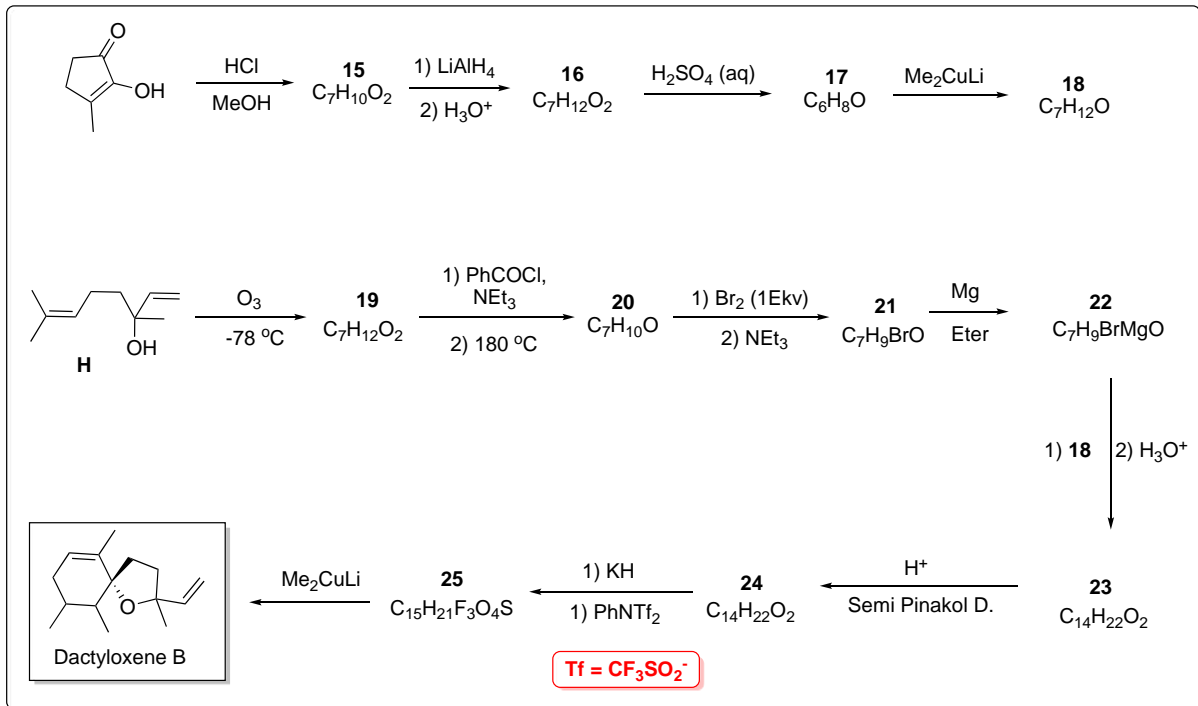
- ☐ Enantiyotopik
☐ Diastereotopik
☐ Homotopik
☐ Heterotopik

B) (Her bir doğru cevap **4**, toplam **44** puan)

Deniz tavyanı gibi deniz canlılarından izole edilen eterik seskiterpen sınıfındaki dactyloxenlerden birinin laboratuvarındaki total sentezi aşağıdaki şemada verilmiştir. Tepkimedeki en kritik aşama (**23**'ün **24**'e dönüşümü) *Semi Pinakol* düzenlenmesini içeren adımı kapsamaktadır. Aynı düzenlenmeyi içeren örnek bir tepkime aşağıda verilmiştir.

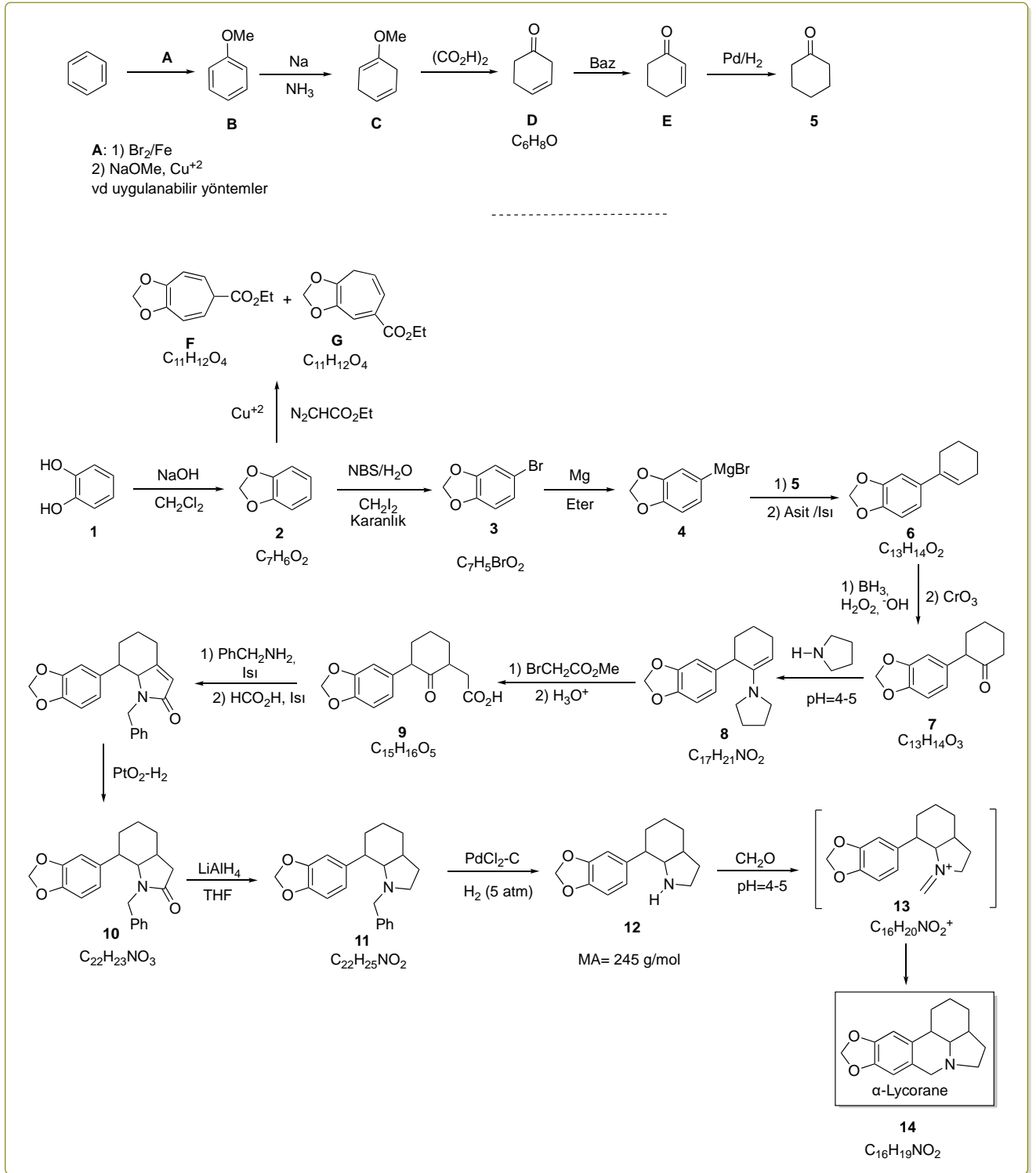


Sentez adımlarından **H**'ın ozonolizinde elektronca zengin çift bağ okside olurken oluşan ara ürün halkalı yapıda bir hemiasetala dönüşmektedir. Aynı şekilde **20** molekülünün brominasyonunda da elektronca zengin çift bağ kontrollü olarak bromlanabilmektedir. Tepkime bileşiklerinden **20** ve **21**'in BuLi ile tepkimesinin aynı anyonu oluşturduğu bilinmektedir. **18** numaralı molekülün ismi **2,3-dimetil...** ile başlamaktadır. Bütün bu bilgileri ve tepkime şemasında verilen kapalı formülleri kullanarak tepkime adımlarında boş bırakılan **15-25** yapılarını çiziniz.



ÇÖZÜM

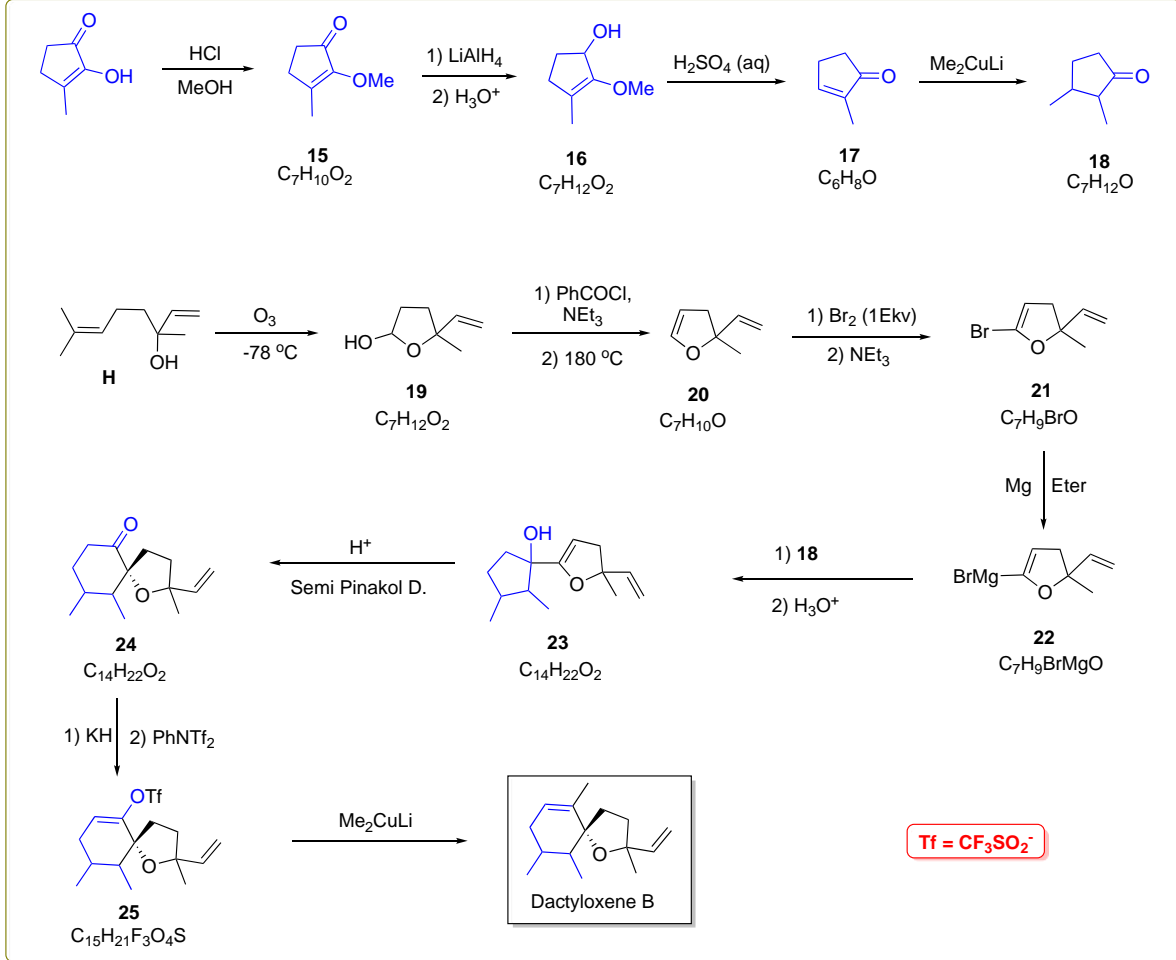
A) i)



H₁ ve H₂ protonları arasındaki ilişki;

- ☐ Enantiyotopik
☒ **Diastereotopik**
☐ Homotopik
☐ Heterotopik

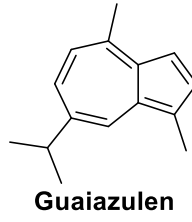
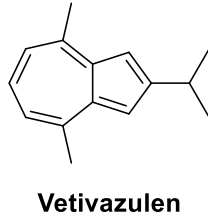
1 B)



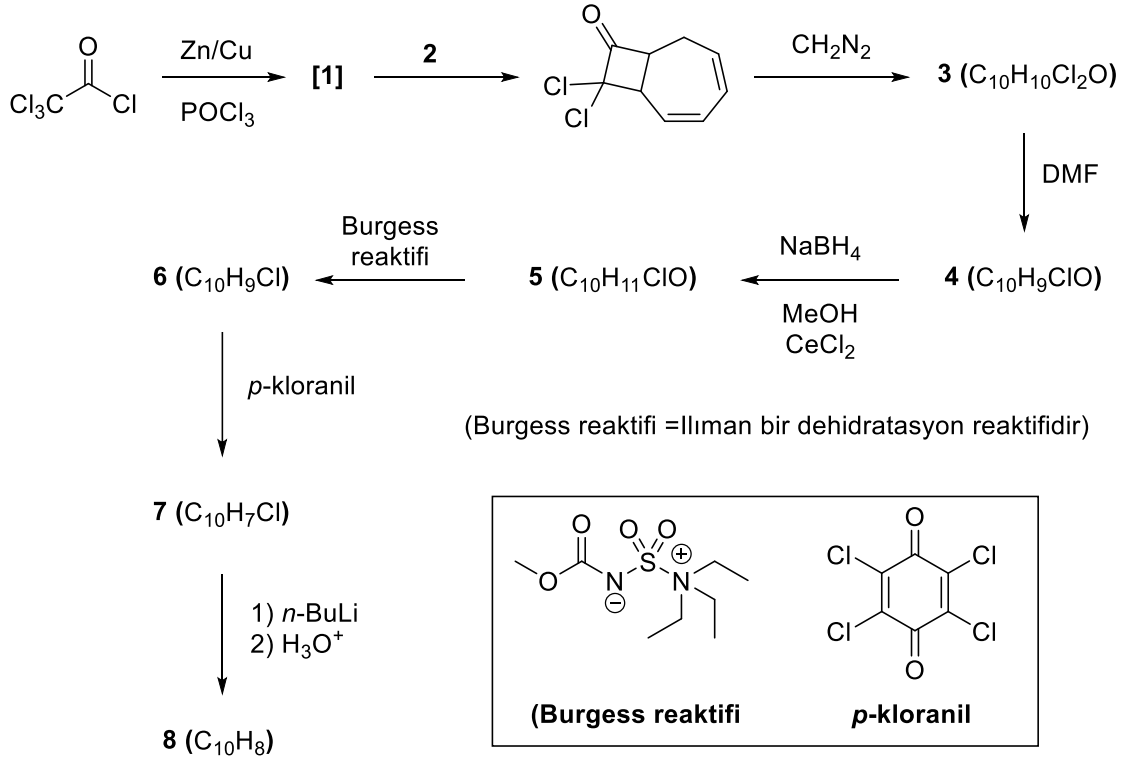
2. Organik Kimya 2 (170p)

2A) Azulen: Güzel mavi hidrokarbon

Organik bir bileşik olan azulen, naftalinin izomeridir. Naftalin renksiz olmasına rağmen, azulen koyu mavi bir azur rengine sahiptir. Dipol momentı sıfır olan naftalinin aksine, azulenin dipol momentı 1.08 D'dir. Azulen iskeletine sahip iki terpenoid, vetivazulen (4,8-dimetil-2-izopropilazulen) ve guaiazulen (1,4-dimetil-7-izopropilazulen), doğada mantar pigmentleri, guaiac ağacı yağı ve bazı deniz omurgasızlarının bileşenleri olarak bulunmaktadır. Aşağıda resmi verilen mantar *Lactarius indigo*'nun mavi rengi azulen türevi 7-izopropenil-4-metilazulen-1-il) metil stearat'tan kaynaklanmaktadır.



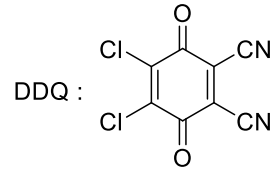
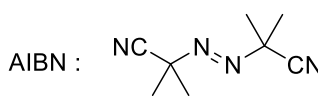
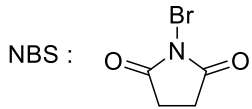
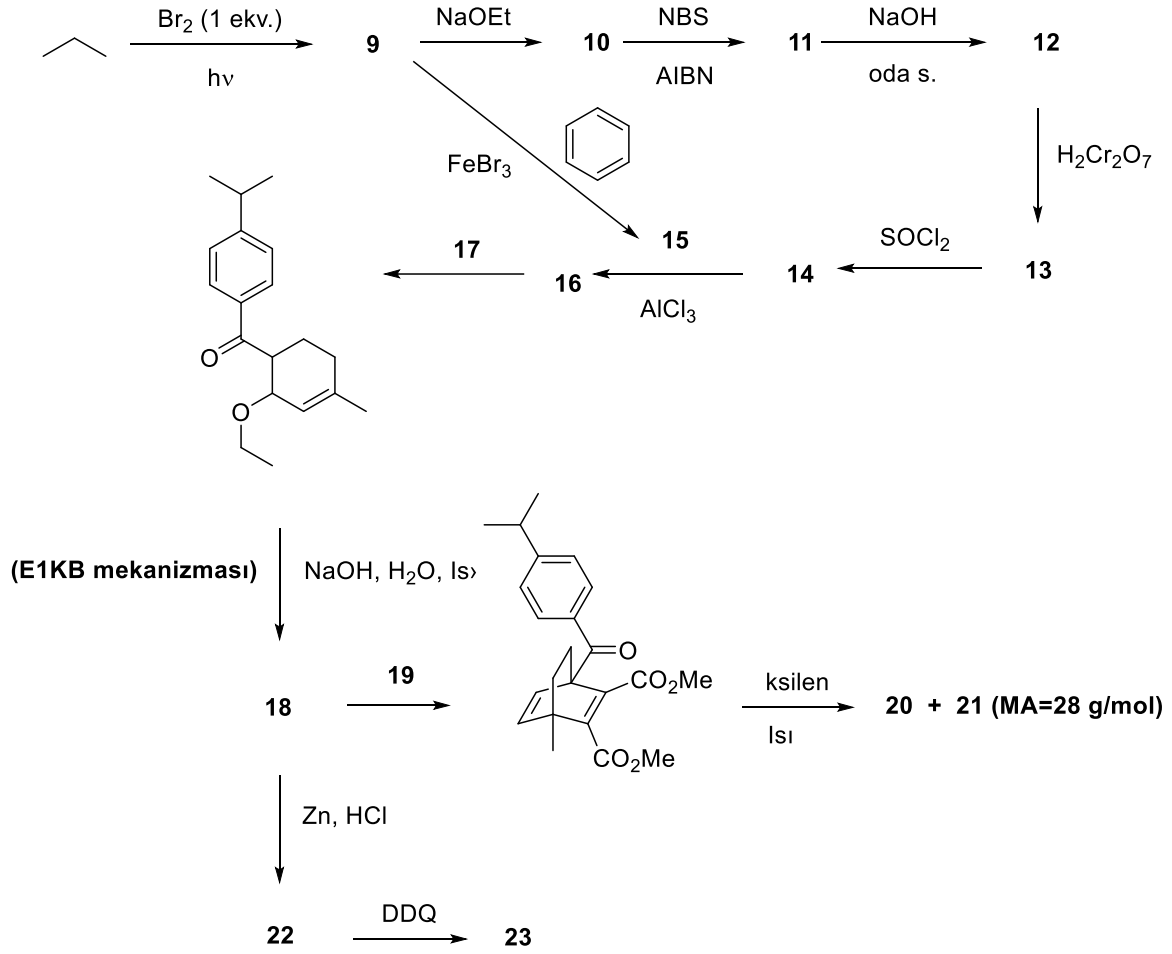
i) Azulen'in 7 basamaklı bir sentezi sırasında kullanılan reaktif ve ürünlerin (1-8) açık yapılarını yazınız (32 puan).



ii) Vetivazulen'i aromatik, nonaromatik veya antiaromatik olarak sınıflandırınız (Doğru cevap 1, yanlış cevap -0,5 puandır).

iii) Vetivazulen için en kararlı, guaiazulen için ise en kararsız iyonik yapıdaki rezonans yapılarını yazınız (4 puan).

2B) Propan'dan başlayan aşağıdaki sentez basamaklarındaki reaktif/ürünlerin (9-23) yapılarını yazınız (60 puan).

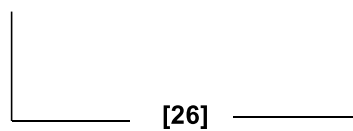
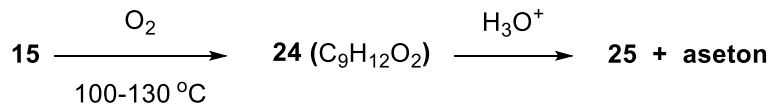


NBS: *N*-bromosuccinimide

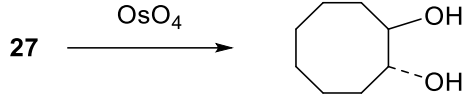
AIBN: 2,2'-azobis-isobutyronitrile

DDQ: 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone

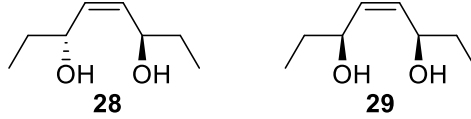
2C) 15 bileşiği hava ile sıcakta temas ettiği zaman hidroperoksit yapısına sahip 24 bileşiği oluşmaktadır. Bileşiğin asit katalizli olarak düzenlenmesinden oluşan ürünlerden birisi asetonur. 24 ve 25 bileşiklerinin yapılarını çiziniz. 24 bileşiğinin asit katalizli reaksiyonunda oluşan karbokatyon ara ürünü 26'nın yapısını yazınız (12 puan).



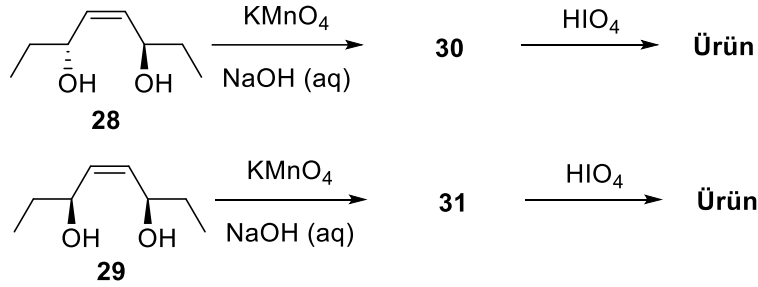
2D) Aşağıdaki dönüşümdeki **27** bileşiğinin yapısını yazınız (4 puan).



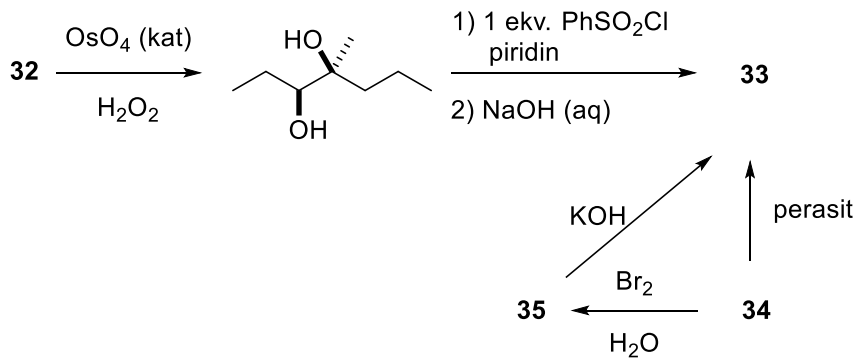
2E) **28** ve **29** bileşiklerindeki stereo merkezlerin konfigürasyonunu (R/S) belirleyiniz (1 puan) (Doğru her cevap **0.5**, yanlış cevap **-0.25** puandır). Optikçe aktif olup olmadıklarını belirtiniz (1 puan) (Doğru her cevap **0.5**, yanlış cevap **-0.25** puandır).



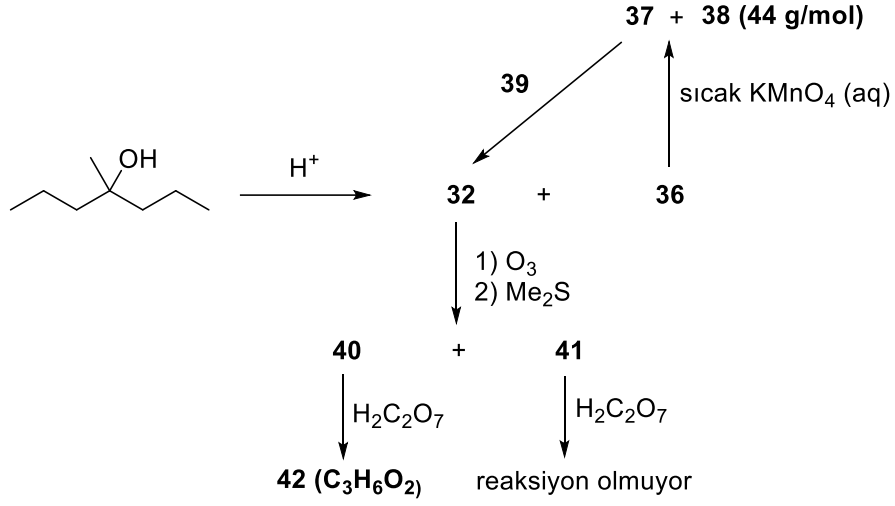
2F) Birinci ve ikinci reaksiyondaki sonuç ürün/ürünlerin yapılarını yazınız (8 puan). Optikçe aktif olup olmadıklarını belirtiniz (1 puan) (Doğru her cevap **0.5**, yanlış cevap **-0.25** puandır).



2G) Aşağıdaki sentez basamaklarındaki reaktif/ürünlerin (**32-42**) yapılarını yazınız (44 puan).



(2G devamı)

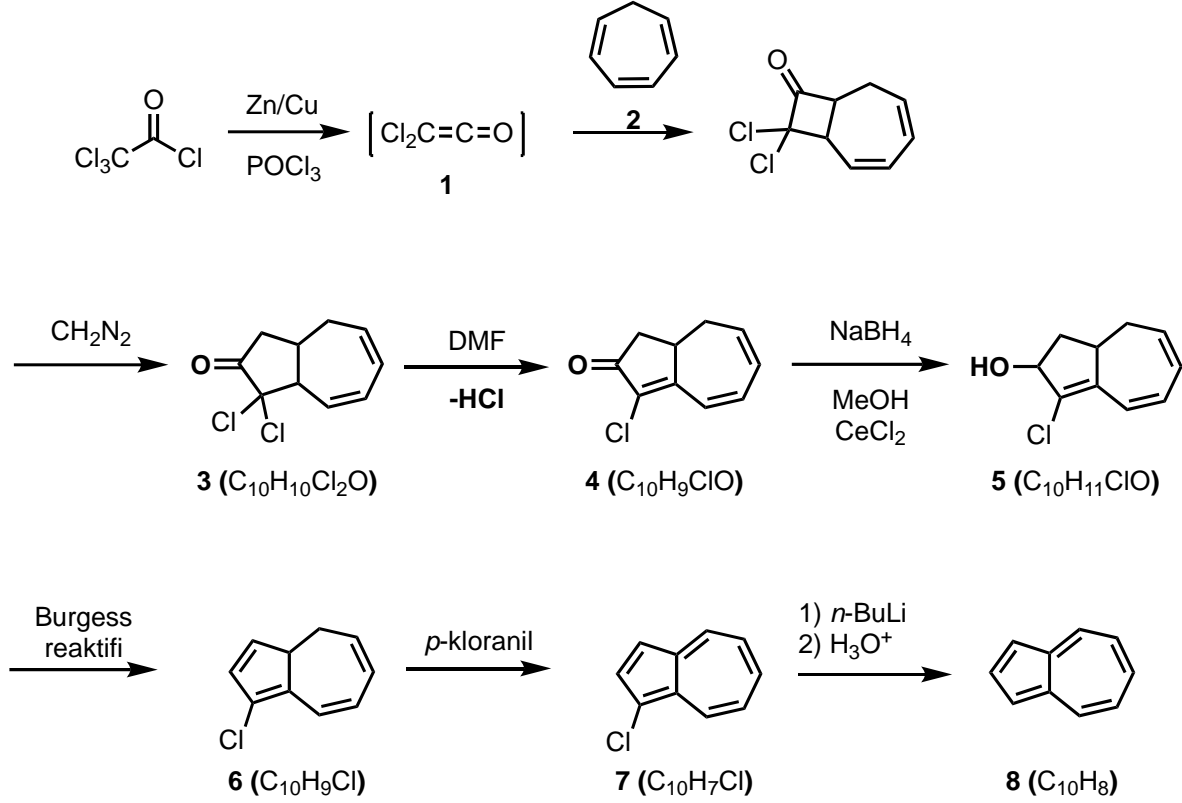


2H) 32 ve 36 bileşiklerinden hangisi **ana üründür (0.5 puan), neden (0.5 puan)**?

2I) 32 ve 34 bileşiklerinden hangisi **daha kararlıdır (0.5 puan), neden (0.5 puan)**?

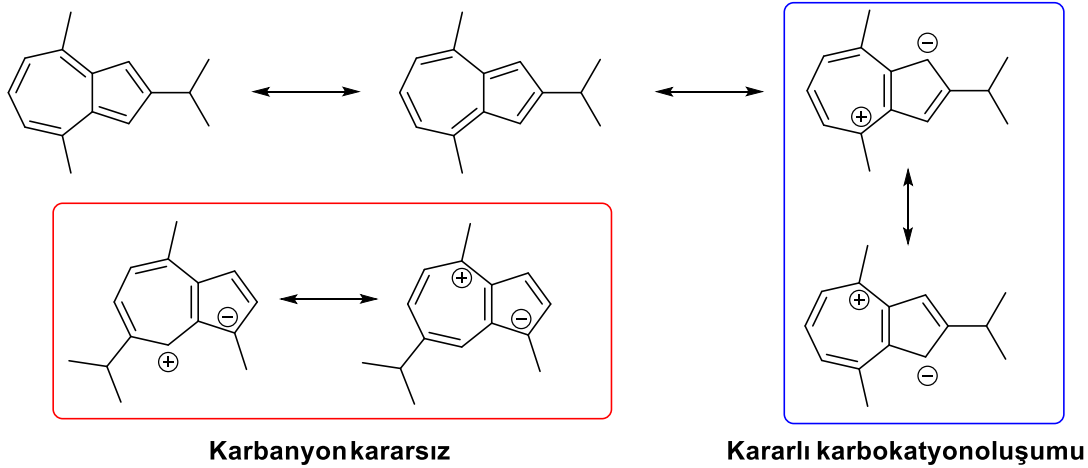
ÇÖZÜM

2A-i) Adım 1: diklor ketenin oluşumu; **adım 2:** diklorketenin sikloheptatriene siklokatılma reaksiyonu; **adım 3:** diazometanın araya girme reaksiyonu; **adım 3:** DMF ile dehidrohalojenasyon reaksiyonu; **adım 4:** Sodyum borhidrür ile alkole Luche indirgenmesi; **adım 5:** Burgess reaktifi ile eliminasyon (dehidratasyon) reaksiyonu; **adım 6:** *p*-Kloranil ile oksidasyon; **aşama 7:** Halojenin indirgenmesi

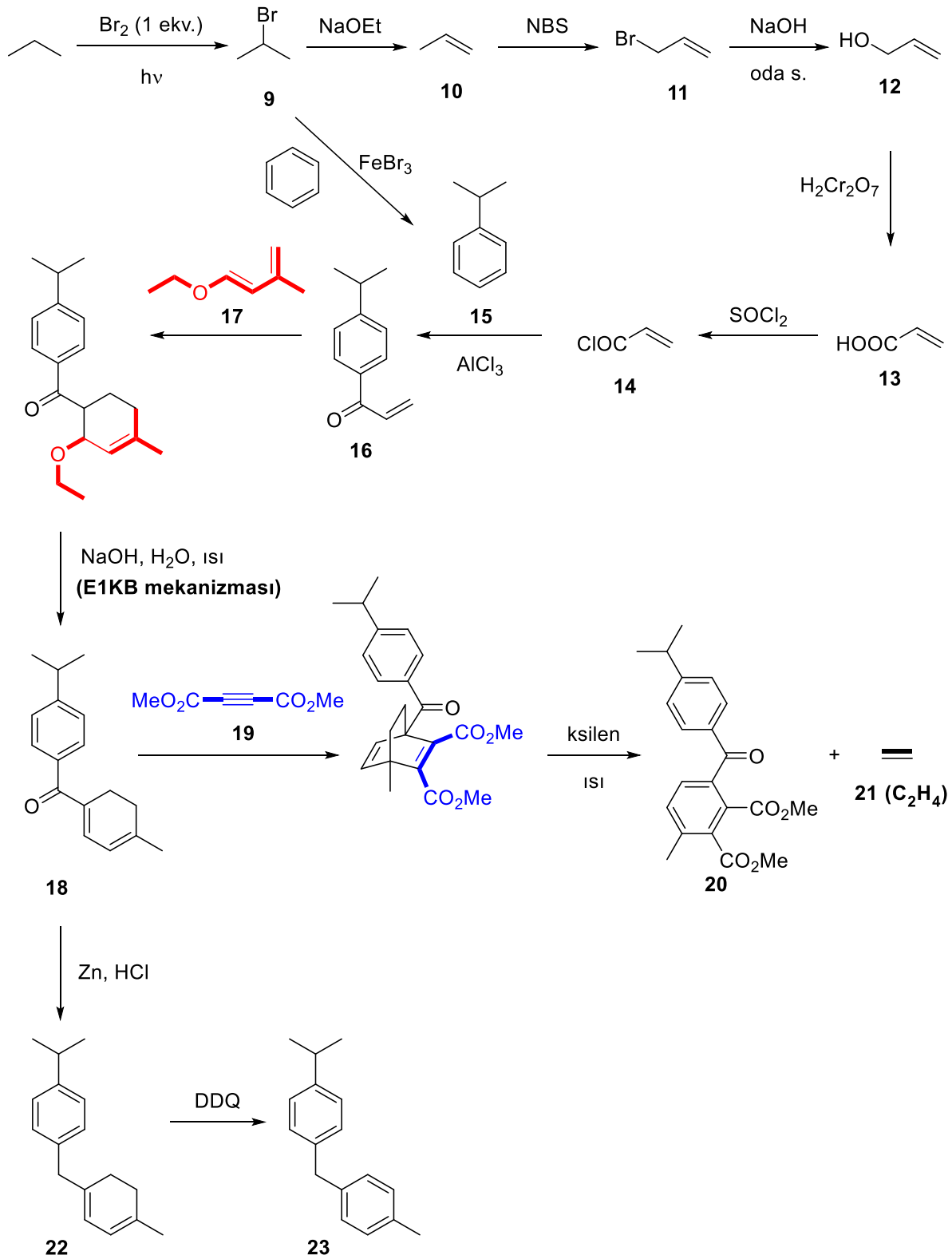


2A-ii) Vetivazulen, halkalı, konjuge, düzlemsel ve 10π elektron yapısına sahiptir. Bu yüzden aromatik bir bileşiktir.

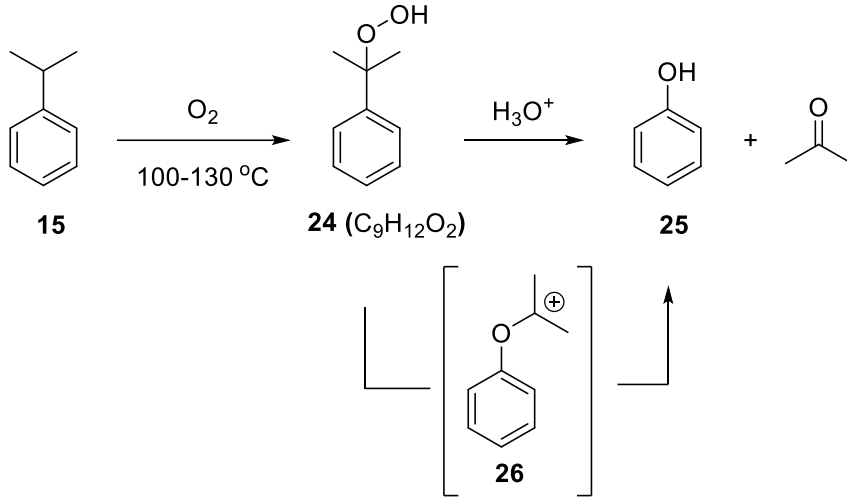
2A-iii) Bileşikler için en kararlı ve kararsız iyonik yapıdaki rezonans yapıları aşağıda verilmiştir.



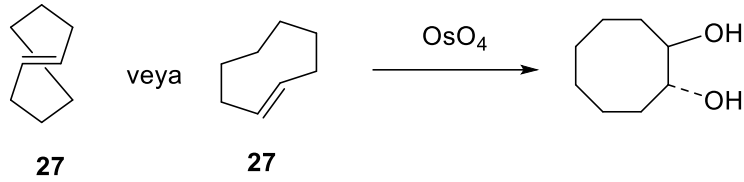
2B)



2C)



2D) Üründe hidroksil grupları trans olduğu için başlangıç bileşiği *trans*-siklookten olmalıdır

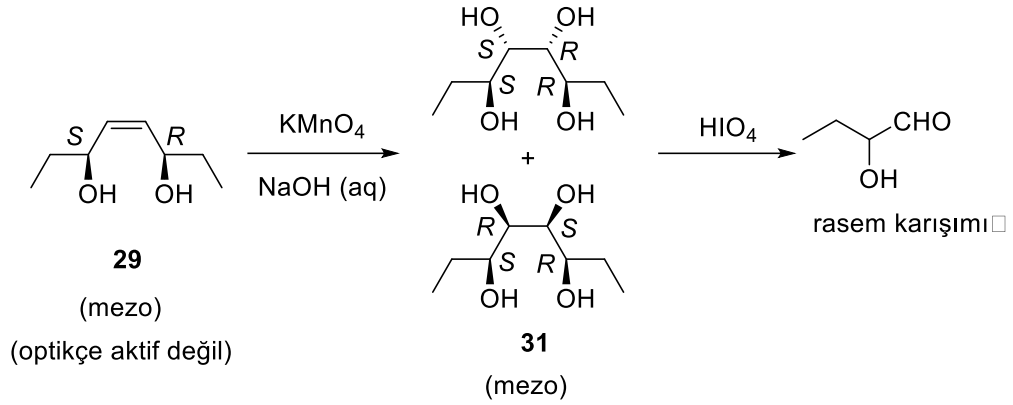
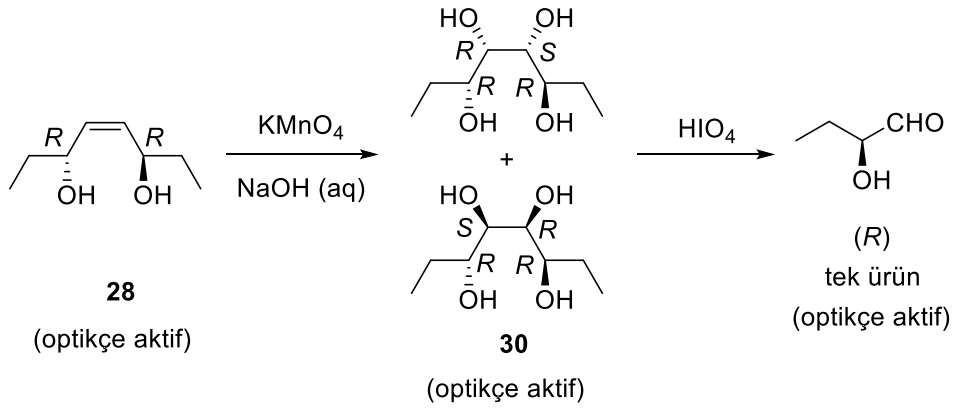


2E) 28 Bileşiği kiral, 29 bileşiği akiraldır.

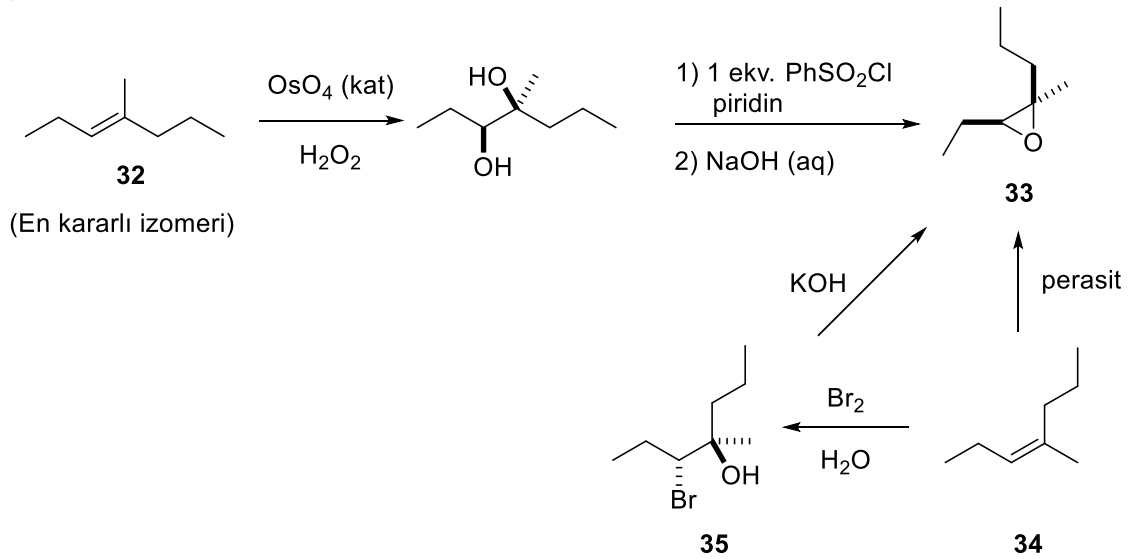
	<p>28</p>	<p>(mezo) 29</p>
Optikçe aktif	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Optikçe aktif değil	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

2F)

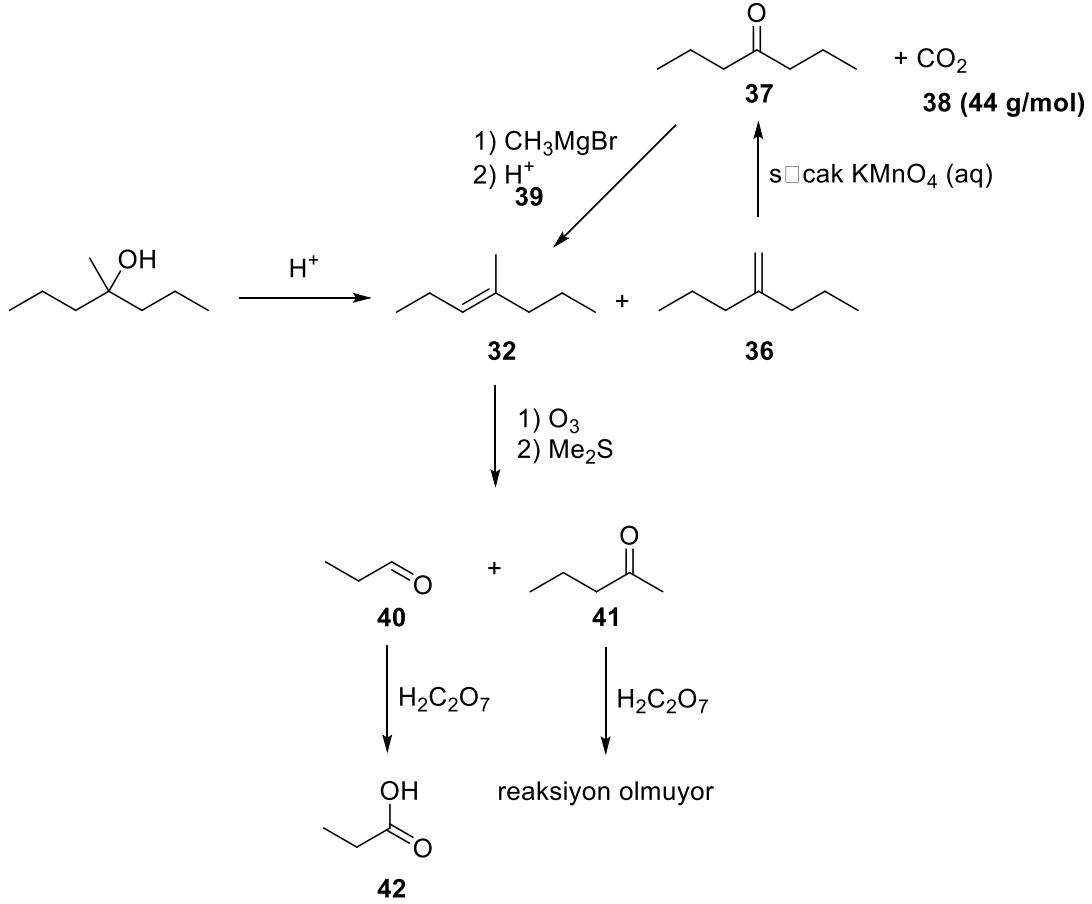
	<p>(R) tek ürün 1. reaksiyon için ürün</p>	<p>rasem karışımı 2. reaksiyon için ürün</p>
Optikçe aktif	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Optikçe aktif değil	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>



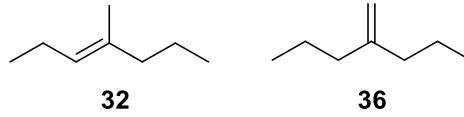
2G)



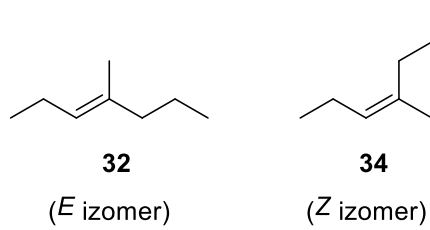
(2G devamı)



2H) 32 bileşiğindeki çift bağ daha fazla alkil grubu içerdiği için daha kararlıdır. Dolayısıyla 32 bileşiği ana ürün olarak oluşur.



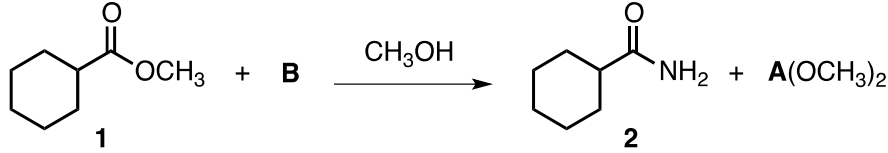
2I) 32 bileşiği 34 bileşiğinden daha kararlıdır. Çünkü 34 bileşiğinde hacimli gruplar etil ve propil grupları *trans* konumdadır.



3. Anorganik Kimya 1 (120p)

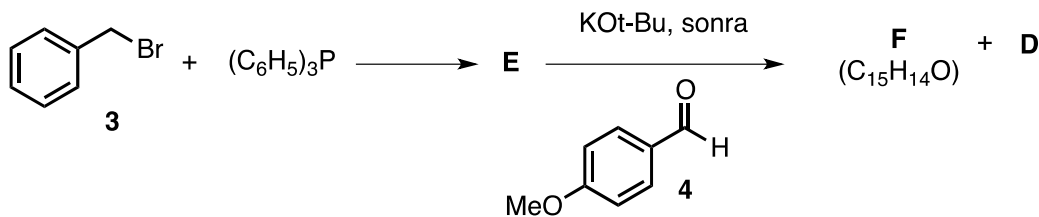
Proteinler ve nükleik asitler gibi çok önemli biyomoleküllere ek olarak birçok doğal ürünün, ilacın ve zirai bileşiğin yapısında bulunan azot, canlılar için hayati öneme sahiptir. İlk olarak 1772’de İskoç bilim insanı Daniel Rutherford tarafından keşfedilen azot, elementel halde N_2 gazı olarak bulunur. Azot içeren bileşikler, hem anorganik hem de organik kimyada oldukça zengin bir tepkime çeşitliliğine sahiptir. Bu soruda, azot gazının (N_2) ve azot içeren bazı bileşiklerin tepkimelerini inceleyeceğiz.

Azot gazı genelde düşük reaktiviteye sahip olmakla birlikte, bazı metallerle tepkimeye girebilmektedir. Bu tür bir tepkimede, azot gazının **A** metali ile tepkimesi sonucu **B** bileşiği elde edilmiştir. **B** bileşiği ise organik kimyadaki bazı tepkimelerde başarıyla kullanılmıştır ve buna örnek verilebilecek bir tepkime aşağıda gösterilmektedir. Bu tepkimede, 1.50 g miktarındaki **1** numaralı ester bileşiği ile 0.53 g **B** bileşiğinin metanol içindeki karışımı ısıtılmış ve tepkime sonucunda **2** numaralı amit içeren ürün ile 1.37 g miktarında $A(OCH_3)_2$ şeklinde gösterilebilecek inorganik yan ürün elde edilmiştir.



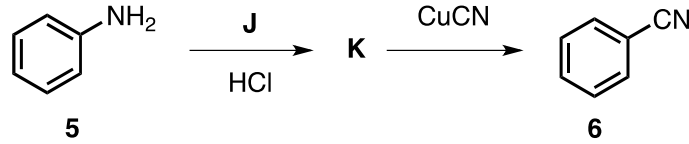
- Verilen bu bilgiler ışığında **A** metali ile **B** bileşiğini belirleyiniz. (12p)
- A** metali ile azot gazı arasındaki tepkimenin denkleştirilmiş denklemini yazınız. (5p)
- Yukarıda gösterilen, **1** numaralı ester bileşiğinden **2** numaralı ürüne giden tepkimenin denkleştirilmiş denklemini yazınız. (5p)

Gülme gazı olarak da bilinen ve bir azot oksiti olan **C** bileşiği, amonyum nitratın ısıtılarak bozunması ile elde edilmektedir. **C** bileşiğinin $(C_6H_5)_3P$ (trifenilfosfin) ile yüksek basınç ve sıcaklıkta tepkimesi, **D** bileşiği ile birlikte azot gazını vermektedir. Bunun dışında, **D** bileşiğinin bazı önemli organik tepkimelerde yan ürün olarak elde edildiği bilinmektedir. Bu duruma bir örnek aşağıda şemada gösterilmektedir. Bu dönüşümde, önce benzil bromür (**3**) bileşiği trifenilfosfin ile tepkimeye sokulmuş ve **E** bileşiği elde edilmiştir. **E** bileşiğinin önce $KOt-Bu$ ile muamelesi, ardından da **4** numaralı aldehit türevi ile tepkimesi sonucu **F** ürünü ile birlikte **D** bileşiği elde edilmiştir.



- d. Yukarıda verilen bilgiler ışığında, **C**, **D**, **E** ve **F** bileşiklerinin yapılarını belirleyiniz. (24p)
- e. **C** bileşiğinin amonyum nitrattan elde edilme tepkimesinin denkleştirilmiş denklemini yazınız. (4p)
- f. **C** bileşiğinin Lewis yapısını çizin, VSEPR teorisinden faydalanarak molekül geometrisini ve paramanyetik mi yoksa diyamanyetik mi olduğunu belirleyiniz. (8p)

Azotun **C** bileşiği dışında, başka birçok oksiti bulunmaktadır ve bunlar arasında paramanyetik özellik gösteren **G** ve **H** bileşiklerinin tepkimesinden diyamanyetik **I** bileşiği elde edilmektedir. **G** bileşiği renksiz bir gaz olup canlılarda sinyal iletimi görevine sahip önemli bir bileşiktir. Koyu kırmızı-kahverengi renge sahip bir gaz olan **H** bileşiği ise **G** bileşiğinin O_2 ile tepkimesiyle elde edilebilmektedir. **I** bileşiğinin su ile tepkimesi sonucu asidik özellik gösteren **J** bileşiği oluşmaktadır. Anilin (**5**), HCl ve **J** bileşiği ile tepkimeye girdiğinde önce iyonik olan **K** bileşiği oluşur. Son olarak, **K**'nın CuCN ile tepkimesi sonucu benzonitril (**6**) elde edilir.



- g. Yukarıda verilen bilgiler ışığında, **G**, **H**, **I**, **J** ve **K** bileşiklerinin yapılarını belirleyiniz. (25p)
- h. **H-K** bileşiklerinin sentezi ile ilgili yukarıda bahsi geçen bütün tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız. (20p)

Azot elementinin oksijen dışında hidrojenle de bileşikler yaptığı bilinmektedir. Bunlar arasında iyi bilinen amonyak (NH_3) ve hidrazin (N_2H_4) bileşikleri dışında var olan bir başka azot hidrür de hidrazoik asit (HN_3) bileşiğidir.

- i. Hidrazoik asidin, rezonans hibridine en fazla katkı sağlayan iki rezonans formunun Lewis yapılarını çizin. VSEPR teorisinden faydalanarak hidrazoik asidin molekül geometrisini belirleyiniz. (8p)
- j. HN_3 bileşiğinin yapısında azot-azot bağlarından birinin uzunluğunun 113 pm, diğerinin ise 124 pm olduğu bilinmektedir. Tipik bir $N=N$ ikili bağının 120 pm, $N\equiv N$ üçlü bağının ise 110 pm olduğunu göz önüne alarak, HN_3 bileşiğinin yapısında hangi bağın 113 pm, hangisinin 124 pm olduğunu belirleyiniz. (4p)
- k. HN_3 bileşiği için yazılabilecek başka bir yapıda ise bütün azot atomları birbiriyle bağ yapmaktadır. Bu izomerik formun Lewis yapısını çizin. (5p)

ÇÖZÜM

a. $A(OCH_3)_2$ formülünden, bu bileşikte **A**'nın +2 değerlikli bir metal katyonu olduğu anlaşılır. Dolayısıyla, **A** metalinin N_2 ile olan tepkimesinden A_3N_2 tarzı bir nitrür bileşiğinin (**B**) oluşması gerektiği tahmin edilir. Bundan sonraki aşamada, **1** numaralı ester bileşiğinin A_3N_2 (**B**) ile 2:1 oranında tepkimeye girmesi gerektiği bulunur.

$$n(\mathbf{B}) = \frac{n(\mathbf{1})}{2} = \frac{\frac{1.50 \text{ g}}{142 \text{ g/mol}}}{2} = 5.28 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M(\mathbf{B}) = \frac{0.53 \text{ g}}{5.28 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 100.4 \text{ g/mol}$$

Burada, **B** yani A_3N_2 bileşiğinin moleküler ağırlığının 100.4 g/mol olarak bulunmasının ardından, **A**'nın Mg olduğu bulunur.

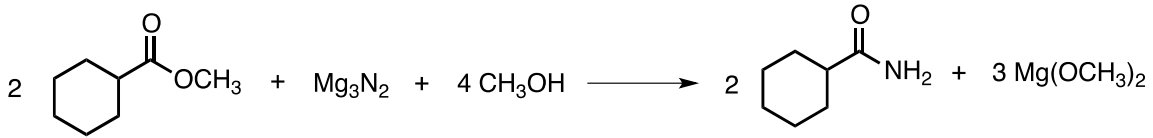
A = Mg

B = Mg_3N_2

b.



c.



d.

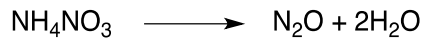
C = N_2O

D = $\text{Ph}-\text{P}(\text{O})(\text{Ph})_2$ veya $(C_6H_5)_3PO$

E = $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}^+(\text{Ph})_3 \text{ Br}^-$

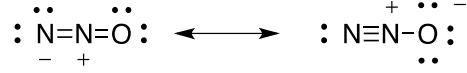
F = $\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$

e.



f.

Lewis yapısı:

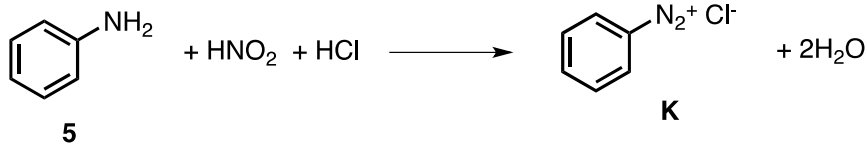
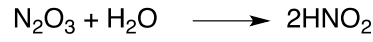
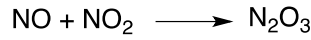
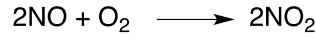
N₂O doğrusal bir geometriye sahiptir ve diyamanyetiktir.

g.

G = NO

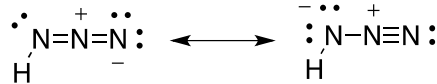
H = NO₂I = N₂O₃J = HNO₂K = PhN₂⁺ Cl⁻

h.

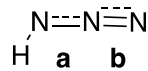


i.

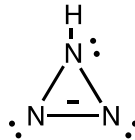
HN₃ bileşiğinin yapısında, üç azot atomu doğrusal dizilime, H-N-N grubu ise V şeklinde geometriye sahiptir.



j. Yukarıda verilen rezonans formları göz önüne alındığında, HN₃ bileşiğinin rezonans hibriti aşağıdaki gibi yazılabilir. Buna göre, **a** ile gösterilen N-N bağı tekli bağ ile ikili bağ arasında bir bağ derecesine sahiptir ve bağ uzunluğu için 124 pm daha uygundur. Öte yandan, **b** ile gösterilen N-N bağı ikili bağ ile üçlü bağ arasında bir bağ derecesine sahiptir ve bağ uzunluğu için 113 pm daha uygundur.



k. 5p



4. Anorganik Kimya 2 (100p)

a) Bohr atom modeli, ${}_1\text{H}$ ve benzeri atomlar için geçerlidir. Bu modele göre elektronlar çekirdekten belli uzaklıktaki yörüngeler üzerinde hareket etmektedirler ve çekirdekten uzaklaştıkça bu yörüngelerin enerjisi artmaktadır. Çekirdeğe en yakın yörünge 1. yörüngedir ve çekirdeğe uzaklığı Bohr yarıçapı ($r_1=a_0= 52,9 \text{ pm}$) olarak bilinir. Yörünge yarıçapları aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

Belli yörüngede hareket eden elektronlar için çekirdeğin uyguladığı merkezci kuvvet

$$F_{\text{merkezcil}} = \frac{Z e^2}{r^2} \text{ eşitliği ile,}$$

dönme hareketinden oluşan merkezkaç kuvveti ise

$$F_{\text{merkezkaç}} = \frac{mv^2}{r} \text{ eşitliği ile verilmektedir.}$$

Buna göre 1. yörüngede hareket eden elektronun uyarılarak 2. yörüngeye çıktığı kabul edilirse, yukarıdaki eşitlikleri kullanarak, hızın hangi oranda değişeceğini bulunuz? **18p**
(r , elektronun çekirdeğe uzaklığı; n , yörünge numarası; h , Planck sabiti; m , elektronun kütlesi; Z , atom numarası; e , birim yük).

b) Hibritleşmede, s (veya p) orbitalinin 1 tane hibrit orbitalinin oluşumuna katkı payı aşağıdaki eşitlikle bulunur.

$$\text{Hibrit orbitali oluşumuna katkı} = \frac{\text{hibritleşmeye katılan } s \text{ (veya } p) \text{ orbitali sayısı}}{\text{hibritleşmeye katılan toplam orbital sayısı}}$$

Oluşan hibrit orbitallerinin hepsinde bu katkı eşittir. Fakat hibrit orbitalleri farklı atomlarla bağlanmaya girerse her atom için hibrit orbitalinin karakteri değişir yani hibrit orbitallerinin özdeşliği bozulmaktadır. Buna bağlı olarak bağ açıları da farklı olacaktır. Buna karşı tüm hibrit orbitallerinde s orbitalinin toplam katkısı 1, p orbitallerinin toplam katkısı da hibritleşmeye katılan p orbitali sayısı kadardır. Ayrıca bir tane hibrit orbitalinde, s ve p orbitallerinin katkılarının toplamı 1'dir. Orbitallerin hibrit orbitali oluşumuna katkı paylarına (s veya p) göre bağ açıları (θ) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir.

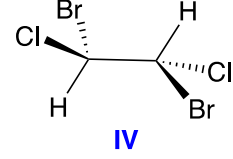
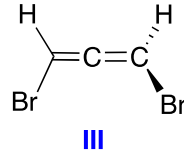
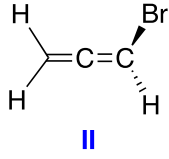
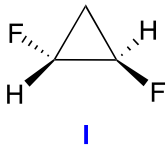
$$\cos \theta = \frac{s}{s-1} = \frac{p-1}{p}$$

CH_3F molekülünde merkez atom C, sp^3 hibritleşmesi yapmaktadır. Moleküldeki $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ bağ açıları 112° olduğuna göre F atomunun bağlandığı sp^3 hibrit orbitalinin s ve p karakteri % kaçtır? **15p**

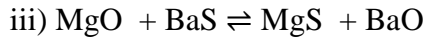
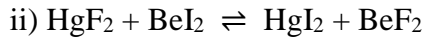
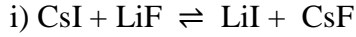
c) Aşağıda geometrik şekilleri verilen moleküllerin:

i) Simetri elemanlarını yazınız. **(12p)**

ii) Optikçe aktif midir? Nedenini yazınız. (8p)

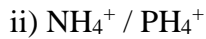
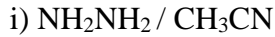


d) Aşağıda verilen tepkimelerin her biri hangi yönde gerçekleşir (Cevabınızı **sağa** yada **sola** şeklinde işaretleyiniz. Açıklama yapmayınız). (Her bir doğru cevap +2, yanlış cevap -2 puan).



e) AgI ve LiI'den hangisi suda daha iyi çözünür? (Cevabınızı **AgI** yada **LiI** şeklinde yazınız. Açıklama yapmayınız). (Doğru cevap +2, yanlış cevap -2 puan).

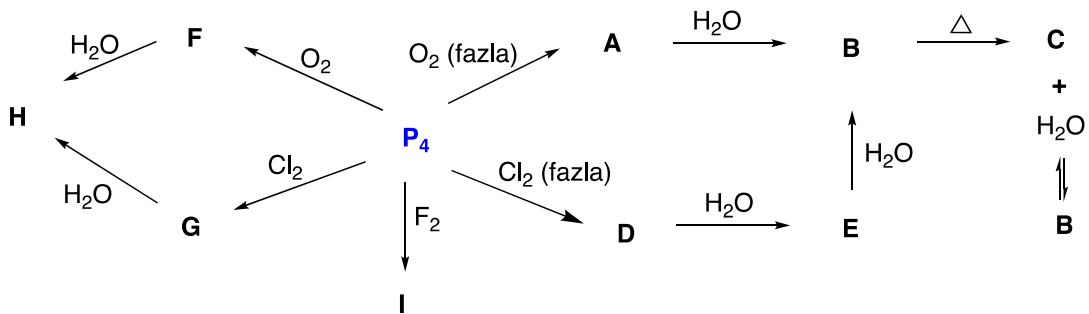
f) Aşağıda verilen çiftlerin hangisi daha asidiktir? (Sadece daha asidik olanı yazınız. Açıklama yapmayınız). (Her bir doğru cevap +2, yanlış cevap -2 puan).



g) Tetraborane (arachno) (B_4H_{10})'ün açık yapısını çiziniz. (4p)

h) Borik anhidrit olarak da adlandırılan bir boroksit bileşiği için önerilen yapının sistematik adı 2,4,5-trioksa-1,3-diborbisiklo[1.1.1]pentan olarak da literatürde geçmektedir. 2,4,5-trioksa-1,3-diborbisiklo[1.1.1]pentan adlandırmasına uygun yapıyı çiziniz. (4p)

i) Fosforun P_4 allotropuna ait bazı tepkimeler aşağıdaki şemada yer almaktadır. P_4 'ün oksijen ve klor reaktifleri ile kontrollü tepkimelerinde farklı, bu reaktiflerin aşırı kullanıldığı şartlarda farklı fosfor bileşikler oluşmaktadır. Flor ile yapılan tepkimede ise kontrollü halojenleme olmadığı bilinmektedir. Tepkime şemasında boş bırakılan ve A-I ile gösterilen fosfor bileşiklerini yazınız (Her bir doğru cevap 3, toplam 27p).



ÇÖZÜM

a)

1. YOL

1. yörünge yarıçapı r_1 ve 2. yörünge yarıçapı r_2 olarak alınırsa

$$r_1 = \frac{n_1^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} \text{ ve } r_2 = \frac{n_2^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

Hidrojen için $Z=1$ olarak alınıp birbirlerine oranlanır ise:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{\frac{n_2^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}}{\frac{n_1^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}} = \frac{n_2^2}{n_1^2} = \frac{2^2}{1^2} = \frac{4}{1}$$

Buradan $r_1=a_0$ ise $r_2=4a_0$ olacaktır.

Elektron belli yörüngede hareket ettiğine göre; üzerine etki eden merkezci ve merkezkaç kuvvetleri birbirine eşittir.

$$\frac{Z e^2}{r^2} = \frac{m v^2}{r}$$

$$\frac{Z e^2}{r} = \frac{m v^2}{1}$$

$$v^2 = \frac{Z e^2}{m r}$$

$$v = \sqrt{\frac{Z e^2}{m r}}$$

Elektronun 1. yörüngedeki hızı v_1 , ve 2. yörüngedeki hızı v_2 olarak alınırsa

$$v_1 = \sqrt{\frac{Z e^2}{m r_1}} \text{ ve } v_2 = \sqrt{\frac{Z e^2}{m r_2}} \text{ olur. Buradan hızlar oranlanır ise:}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\sqrt{\frac{Z e^2}{m r_2}}}{\sqrt{\frac{Z e^2}{m r_1}}} = \sqrt{\frac{r_1}{r_2}} = \sqrt{\frac{a_0}{4 a_0}} = \sqrt{\frac{1}{4}} = \frac{1}{2}$$

Buna göre hızı yarıya inecektir.

2. YOL

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} = \frac{(\text{erg}\cdot\text{s})^2}{(\text{g})\cdot(\text{esu})^2} = \frac{(\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{s})^2}{\text{g}\cdot(\text{g}^{1/2}\cdot\text{cm}^{3/2}\cdot\text{s}^{-1})^2} = \text{cm}$$

$$r_1 = \frac{n_1^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} = \frac{1^2 (6,626 \cdot 10^{-27})^2}{4 \cdot (3,14)^2 \cdot (9,12 \cdot 10^{-28}) \cdot 1 \cdot (4,8 \cdot 10^{-10})^2}$$

$$= 5,297 \cdot 10^{-9} \text{ cm} = 52,97 \text{ pm}$$

$$r_2 = \frac{n_2^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} = \frac{2^2 (6,626 \cdot 10^{-27})^2}{4 \cdot (3,14)^2 \cdot (9,12 \cdot 10^{-28}) \cdot 1 \cdot (4,8 \cdot 10^{-10})^2}$$

$$= 2,1188 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 211,88 \text{ pm}$$

$$\frac{Z e^2}{r^2} = \frac{m v^2}{r} \Rightarrow \frac{Z e^2}{r} = \frac{m v^2}{1} \Rightarrow v^2 = \frac{Z e^2}{m r} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{Z e^2}{m r}}$$

$$v = \sqrt{\frac{Z e^2}{m r}} = \sqrt{\frac{(\text{esu})^2}{\text{g}\cdot\text{cm}}} = \sqrt{\frac{(\text{g}^{1/2}\cdot\text{cm}^{3/2}\cdot\text{s}^{-1})^2}{\text{g}\cdot\text{cm}}} = \sqrt{\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-2}} = \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v_1 = \sqrt{\frac{Z e^2}{m r_1}} = \sqrt{\frac{1 \cdot (4,8 \cdot 10^{-10})^2}{(9,12 \cdot 10^{-28}) \cdot 5,297 \cdot 10^{-9}}} = 9,968 \cdot 10^{12} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v_2 = \sqrt{\frac{Z e^2}{m r_2}} = \sqrt{\frac{1 \cdot (4,8 \cdot 10^{-10})^2}{(9,12 \cdot 10^{-28}) \cdot 2,1188 \cdot 10^{-8}}} = 4,984 \cdot 10^{12} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{4,984 \cdot 10^{12}}{9,968 \cdot 10^{12}} = \frac{1}{2}$$

Buna göre hızı yarıya inecektir.

(Farklı yaklaşımlarla da sorunun çözümü mümkündür).

b)

1. YOL

C atomunun H atomu ile yaptığı bağı oluşturmak için kullandığı sp^3 hibrit orbitalindeki s karakteri (s_H) miktarı:

$$\cos \theta = \frac{s_H}{s_H - 1} \Rightarrow \cos 112 = \frac{s_H}{s_H - 1} \Rightarrow -0,374 = \frac{s_H}{s_H - 1} \Rightarrow s_H = \frac{0,374}{1,374} = 0,27$$

C atomunun F atomu ile yaptığı bağı oluşturmak için kullandığı sp^3 hibrit orbitalindeki s karakter (s_F) miktarı:

$$3s_H + s_F = 3 \Rightarrow (3 \cdot 0,27) + s_F = 3 \Rightarrow s_F = 3 - 0,81 = 0,19$$

$$s_F + p_F = 1 \Rightarrow 0,19 + p_F = 1 \Rightarrow p_F = 0,81$$

$$\% s = 0,19 \text{ ve } \% p = 0,81 \quad (s^{0,19} p^{0,81})$$

2. YOL

C atomunun H atomu ile yaptığı bağı oluşturmak için kullandığı sp^3 hibrit orbitalindeki p karakteri (p_H) miktarı:

$$\cos \theta = \frac{p_H - 1}{p_H} \Rightarrow \cos 112 = \frac{p_H - 1}{p_H} \Rightarrow -0,374 = \frac{p_H - 1}{p_H} \Rightarrow p_H = \frac{1}{1,374} = 0,73$$

C atomunun F atomu ile yaptığı bağı oluşturmak için kullandığı sp^3 hibrit orbitalindeki p karakter (p_F) miktarı:

$$3p_H + p_F = 3 \Rightarrow (3 \cdot 0,73) + p_F = 3 \Rightarrow p_F = 3 - 2,19 = 0,81$$

$$s_F + p_F = 1 \Rightarrow s_F + 0,81 = 1 \Rightarrow s_F = 1 - 0,81 = 0,19$$

$$\% s = 0,19 \text{ ve } \% p = 0,81 \quad (s^{0,19} p^{0,81})$$

c) i)

I: E, özdeşlik (C_1); C_2 , iki katlı dönme eksen

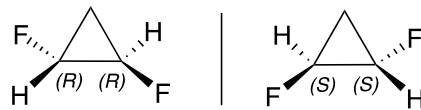
II: E, özdeşlik (C_1); σ , simetri düzlemi

III: E, özdeşlik (C_1)

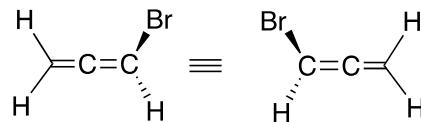
IV: E, özdeşlik (C_1); i, evirtim merkezi

ii) Bir molekülün enantiyomerinin olması için dissimetrik olması gerekir. Bunun için S_n ($n \geq 1$) elemanına sahip olmaması gerekir.

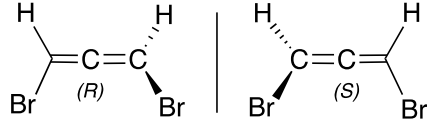
I: Dönme yansıma eksenine (S_n) sahip değildir bu nedenle optikçe aktiftir. Şekilde de gösterildiği gibi ayna görüntüsü ile çakışmadığı için enantiyomer çifti vardır.



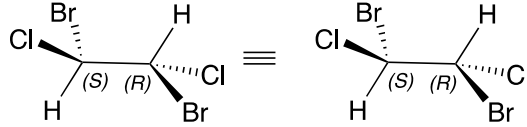
II: $S_1 \equiv C_1 \cdot \sigma$ olduğu ve bu molekül bir yansıma düzlemine sahip olduğu için S_1 elemanına da sahip olup optikçe aktif değildir. Bu molekül ayna görüntüsü ile aynıdır ve üst üste çakışır.



III: Molekül ne simetri düzlemi nede evirtim merkezine sahip değildir. Yani dönme yansıma eksenine (S_n) sahip değildir ve bu nedenle optikçe aktiftir. Bu molekül ayna görüntüsü ile aynı değildir ve üst üste çakışmaz.



IV: $S_2 \equiv i$ olduğu ve bu molekül bir evritim merkezine sahip olduğu için S_2 elemanına da sahip olup optikçe aktif değildir. Bu molekül de ayna görüntüsü ile aynıdır ve üst üste çakışır.



d)

i) $\text{CsI} + \text{LiF} \rightleftharpoons \text{LiI} + \text{CsF}$ **SOLA** (Cs^+ , Li^+ 'den daha yumuşak ve I^- , F^- 'den daha yumuşak)

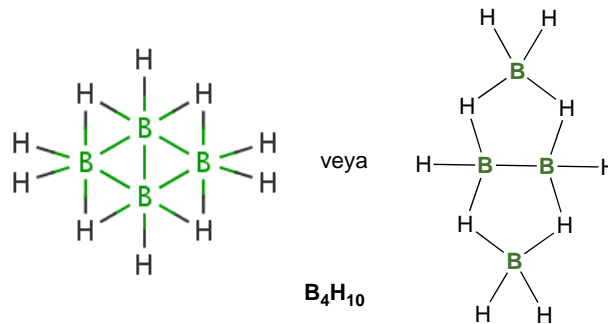
ii) $\text{HgF}_2 + \text{BeI}_2 \rightleftharpoons \text{HgI}_2 + \text{BeF}_2$ **SAĞA** (Hg^{2+} , Be^{2+} 'den daha yumuşak ve I^- ise F^- 'den daha yumuşak).

iii) $\text{MgO} + \text{BaS} \rightleftharpoons \text{MgS} + \text{BaO}$ **SOLA** (Mg^{2+} , Ba^{2+} 'den daha sert ve O^{2-} , S^{2-} 'den daha sert).

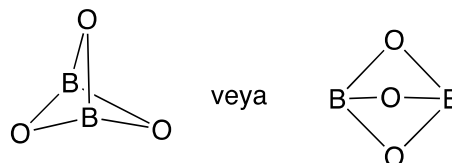
e) LiI bileşiğinin iyonik karakteri AgI bileşiğine göre daha fazladır. Diğer bir ifadeyle AgI 'nin kovalent karakteri daha yüksektir. Bu yüzden LiI , su gibi polar çözücülerde daha iyi çözünür. LiI 'nin suda daha iyi çözünmesi HSAB teori ile de açıklanabilir. Li^+ , Ag^+ 'den daha sert bir elektrofil olduğu için, sert bir nükleofil olan su ile daha iyi solvatize olur.

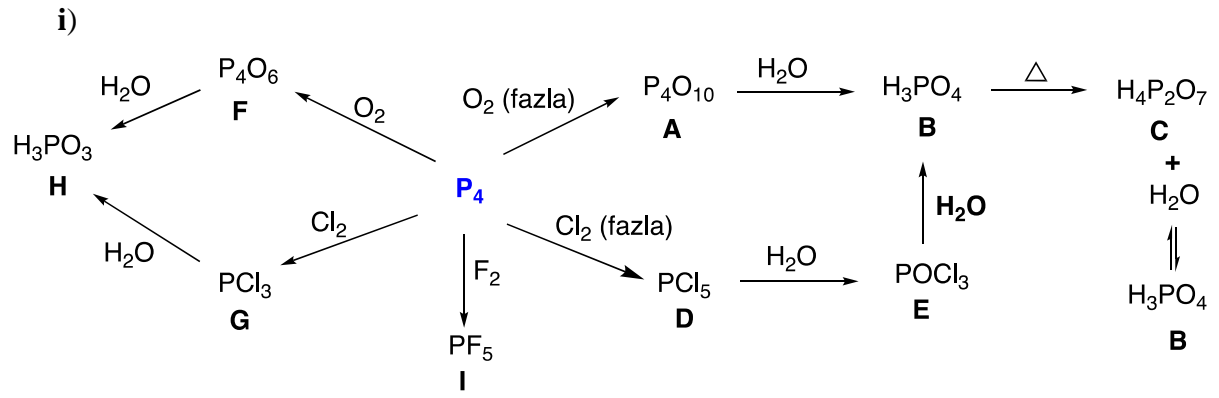
f) i) NH_2NH_2 ; Doğrudan elektronegatif atoma bağlı H atomları daha asidiktir.
ii) PH_4^+ ; Verilen iyonların konjuge bazlarında bazlık sorası, $\text{NH}_3 \gg \text{PH}_3$ şeklindedir. Bir baz ne kadar güçlü ise konjuge asidi o kadar zayıftır.

g)



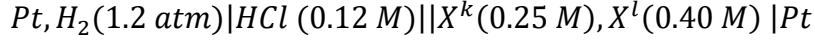
h)





5. Analitik Kimya-1 (100p)

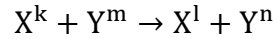
a) Aşağıda verilen elektrokimyasal hücrenin potansiyeli +0.215 V'dur. X^k türü 1750 mA'de 2 saat süreyle elektroliz edildiğinde katot yüzeyinde 65 mmol XCl_2 oluştuğu tespit edilmiştir. k, l değerlerini ve X^k/X^l sisteminin E° değerini hesaplayınız. **(25 puan)**



b) pH değeri 7.0'a tamponlanmış 0.10 M $Y(NO_3)_n$ çözeltisinin 50 mL'sinden tam çökmeyi sağlayacak şekilde H_2S gazı geçirildiğinde 542 mg Y_2S_n 'nin oluştuğu tespit ediliyor. n değerini ve bu ortamda Y_2S_n 'nin kaç mg çözüneceğini hesaplayınız. (Y 'nin atom ağırlığı 60.0 g/mol'dür). *Hesaplamadıysanız $n=3.50$ olarak alınız.* **(30 puan)**

c) Y^n/Y^m yarı-tepkimesinin standart elektrot potansiyeli -0.445 V'dur. $Y(NO_3)_m$ çözeltisinin standart bir $Ce(NO_3)_4$ çözeltisi ile titrasyonu için eşdeğerlik noktasına ulaşıldığında potansiyel 0.500 V olarak belirleniyor. Y^n/Y^m sisteminin E° değerini hesaplayınız. **(25 puan)**

d) Aşağıda verilen tepkimeyi denkleştiriniz ve denge sabitinin sayısal değerini hesaplayınız. *Hesaplamadıysanız; $k = 3.75, l = 1.25, m = 1.75$ ve $E_{X^k/X^l}^0 = +0.40 \text{ V}$ olarak alınız.* **(20 puan)**



$$E_{H^+/H_2}^0 = 0.000 \text{ V}; E_{Ce^{+4}/Ce^{+3}}^0 = 1.440 \text{ V}; K_{çç}(Y_2S_n) = 2.0 \times 10^{-32}$$

$$K_a(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}; K_a(HS^-) = 1.3 \times 10^{-14}$$

ÇÖZÜM

a) Katot üzerinde X^{k+} nın indirgenmesi sonucu XCl_2 oluştuğuna göre $l=+2$ 'dir

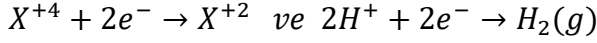
Faraday yasaları; $Q = it$ ve $Q = nFN$

Toplamda; it

$$1.75 A \times (2 \times 60 \times 60 s) = n \times 96500 C/mol \times 0.065 mol$$

$$n = 2.01 \approx 2 e^-$$

Transfer edilen elektron sayısı 2 ve $l=+2$ olduğu için $k=+4$ olacaktır. O halde katot ve anot için yarı-tepkimler sırasıyla;

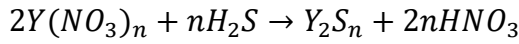


$$E_{hücre} = E_{katot} - E_{anot}$$

$$0.215 = \left(E_{X^{+4}/X^{+2}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.40}{0.25} \right) - \left(0.000 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.2}{0.12^2} \right)$$

$$E_{X^{+4}/X^{+2}}^0 = +0.164 V$$

b)



$$\frac{0.10 \text{ mol } Y(NO_3)_n}{1 \text{ L çözelti}} \times 0.050 \text{ L çözelti} \times \frac{1 \text{ mol } Y_2S_n}{2 \text{ mol } Y(NO_3)_n} \times \frac{(2 \times 60 + n \times 32) g Y_2S_n}{1 \text{ mol } Y_2S_n} = 0.542 g Y_2S_n$$

$$n = 3.03 \approx 3$$

$$Y_2S_3 \rightleftharpoons 2Y^{+3} + 3S^{-2} \quad 2.0 \times 10^{-32} = [Y^{+3}]^2 [S^{-2}]^3$$

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \quad 9.6 \times 10^{-8} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{-2} + H_3O^+ \quad 1.3 \times 10^{-14} = \frac{[S^{-2}][H_3O^+]}{[HS^-]}$$

$$\text{Molar çözünürlük} = \frac{1}{2} [Y^{+3}]$$

Kütle denkliği;

$$3[Y^{+3}] = 2 \times ([S^{-2}] + [HS^-] + [H_2S]) \quad \text{ve} \quad [H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7} M$$

$$\frac{3}{2} [Y^{+3}] = [S^{-2}] + \frac{1.0 \times 10^{-7}}{1.3 \times 10^{-14}} [S^{-2}] + \frac{(1.0 \times 10^{-7})^2}{9.6 \times 10^{-8} \times 1.3 \times 10^{-14}} [S^{-2}]$$

$$\frac{3}{2} [Y^{+3}] = (1 + 7.7 \times 10^6 + 8.0 \times 10^6) [S^{-2}]$$

$$[S^{-2}] = 9.6 \times 10^{-8} [Y^{+3}]$$

$$2.0 \times 10^{-32} = [Y^{+3}]^2 [S^{-2}]^3$$

$$2.0 \times 10^{-32} = [Y^{+3}]^2 (9.6 \times 10^{-8} [Y^{+3}])^3$$

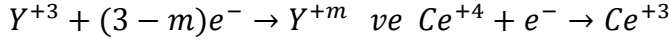
$$2.26 \times 10^{-11} = [Y^{+3}]^5$$

$$[Y^{+3}] = 7.42 \times 10^{-3} M$$

$$\text{Molar çözünürlük} = \frac{1}{2} [Y^{+3}] = 3.71 \times 10^{-3} M$$

$$\frac{3.71 \times 10^{-3} \text{ mol } Y_2S_3}{1 \text{ L çözelti}} \times 0.05 \text{ L çözelti} \times \frac{216 \text{ g } Y_2S_3}{1 \text{ mol } Y_2S_3} = 0.04 \text{ g} = 40 \text{ mg } Y_2S_3$$

c) Anodik ve katodik yarı-tepkimler sırasıyla;



Titrasyon tepkimesi; $(3 - m)Ce^{+4} + Y^{+m} \rightarrow (3 - m)Ce^{+3} + Y^{+3}$

$$E_{eş} = 1.440 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$$

$$E_{eş} = -0.445 - \frac{0.0592}{3 - m} \log \frac{[Y^{+m}]}{[Y^{+3}]}$$

İkinci eşitlik (3-m) ile çarpıldıktan sonra iki eşitlik toplanırsa;

$$E_{eş} + (3 - m)E_{eş} = (1.440 + (3 - m) \times (-0.445)) - 0.0592 \log \frac{[Ce^{+3}][Y^{+m}]}{[Ce^{+4}][Y^{+3}]}$$

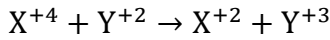
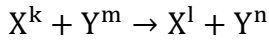
Eşdeğerlik noktasında; $[Ce^{+4}] = (3 - m)[Y^{+m}]$ ve $[Ce^{+3}] = (3 - m)[Y^{+3}]$

Dolayısıyla; $\frac{[Ce^{+3}][Y^{+m}]}{[Ce^{+4}][Y^{+3}]} = 1$

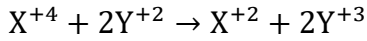
$$(3 - m) \times 0.500 + (3 - m) \times (0.445) = 1.440 - 0.500$$

$$m = 2.01 \approx 2$$

d)



Denkleştirilmiş şekli;



$$K_d = \frac{[X^{+2}][Y^{+3}]^2}{[X^{+4}][Y^{+2}]^2}$$

Dengede $E_{X^{+4}/X^{+2}} = E_{Y^{+3}/Y^{+2}}$

$$0.164 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[X^{+2}]}{[X^{+4}]} = -0.445 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Y^{+2}]^2}{[Y^{+3}]^2}$$

$$\frac{(0.164 + 0.445) \times 2}{0.0592} = \log \frac{[X^{+2}][Y^{+3}]^2}{[X^{+4}][Y^{+2}]^2}$$

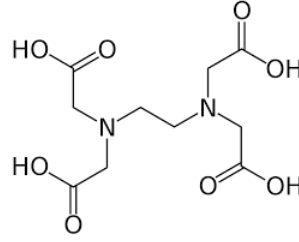
$$\frac{(0.164 + 0.445) \times 2}{0.0592} = \log K_d$$

$$K_d = 3.75 \times 10^{20}$$

6. Analitik Kimya-2 (100p)

a) 0.100 M 250 mL NH_3 ile 100 mL HClO_4 çözeltisi karıştırıldığında elde edilen çözeltinin (**çözelti-1**) pH değeri 9.85 olduğuna göre HClO_4 'ün molaritesini hesaplayınız. (10 puan)

b) Etilendiamintetraasetik asitin (EDTA, H_4Y) disodyum dihidrat ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzunun 13.44 gramı tartılıp hacmi 2.0 L olacak şekilde saf suda çözülüyor ve yoğunluğu 1.06 g/mL olan bir çözelti (**çözelti-2**) elde ediliyor. Bu çözeltinin molaritesini, molalitesini ve pNa değerini hesaplayınız. (6 puan)



EDTA

c) Çözelti-2'yi tamponlamak için 100 mL'si alınarak üzerine çözelti-1'den 100 mL ekleniyor (**çözelti-3**). Elde edilen bu çözelti ile 0.015 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin en fazla kaç mL'si titre edilebilir ve bu noktada pMg değeri kaç olur? Eğer b şıkkını çözemediyseniz çözelti-2'nin derişimini 0.010 M olarak alınız. (20 puan)

d) Sadece KCl ve BaCl_2 içeren bir numuneden 1697 mg alınıp saf suda çözülerek 250 mL'lik çözelti elde ediliyor. Üzerine 0.0010 M Na_2CrO_4 çözeltisinden 0.10 mL eklenerek 0.250 M AgNO_3 çözeltisi ile dönüm noktasına ulaşana kadar titre ediliyor. Dönüm noktasına ulaşıldığında harcanan hacim 83.5 mL olarak okunuyor. Numunedeki KCl ve BaCl_2 'nin kütlece yüzdelerini hesaplayınız. (24 puan)

e) d şıkkındaki titrasyonda oluşan AgCl süzülüp, yıkanıp kurutuluyor ve üzerine çözelti-3'ün 50 mL'si ekleniyor. Bu ortamda AgCl 'nin çözünme yüzdesini hesaplayınız. d şıkkında çöken AgCl kütlesini hesaplayamadıysanız 2.00 g olarak alınız (40 puan)

$$\text{AgCl için } K_{\text{çç}} = 1.80 \times 10^{-10}; \text{ AgOH için } K_{\text{çç}} = 2.00 \times 10^{-8}; \text{ NH}_3 \text{ için } K_b = 1.75 \times 10^{-5}$$

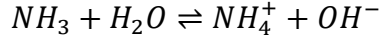
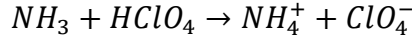
$$K_{\text{MgY}} = 4.9 \times 10^8; K_{\text{AgY}} = 2.1 \times 10^7; K_{\text{Su}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{Ag}^+ \text{ ile } \text{NH}_3 \text{ kompleksi için } \log K_1 = 3.31; \log K_2 = 3.91$$

$$\text{EDTA için } \log K_{a_1} = -1.99; \log K_{a_2} = -2.67; \log K_{a_3} = -6.16; \log K_{a_4} = -10.25$$

ÇÖZÜM

a)



$$K_b = 1.75 \times 10^{-5} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Perklorik asit derişimine x M diyelim. pH=9.85 olduğuna göre OH⁻ derişimi ise 7.08×10⁻⁵ M olur. Son durumda;

$$[NH_4^+] = \frac{100x \text{ mmol}}{350 \text{ mL}} \text{ ve } [NH_3] = \frac{25-100x \text{ mmol}}{350 \text{ mL}}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{\frac{100x \text{ mmol}}{350 \text{ mL}} \cdot 7.08 \times 10^{-5}}{\frac{25-100x \text{ mmol}}{350 \text{ mL}}}$$

$$0.247 = \frac{100x}{25-100x} \text{ ise } x = 0.0495 \text{ M}$$

b)

$$\frac{13.44 \text{ g}}{372 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{1}{2 \text{ L}} = 0.018 \text{ M}$$

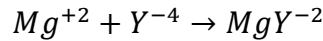
$$pNa = -\log(0.018 \times 2) = 1.44$$

$$2000 \text{ mL çözelti} \times \frac{1.06 \text{ g çözelti}}{1 \text{ mL çözelti}} = 2120 \text{ g çözelti}$$

$$\text{Çözücü kütlesi} = 2120 - 13.44 = 2106.56 \text{ g}$$

$$\text{molalite; } \frac{\frac{13.44 \text{ g}}{372 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{2.10656 \text{ kg su}} = 0.017 \text{ molal}$$

c) 0.018 M EDTA çözeltisinin 100 mL'si üzerine 100 mL pH: 9.85 olan NH₃/NH₄⁺ tamponu ilave edilirse, toplam EDTA derişimi 0.009 M olur.



$$\text{Eşdeğerlik noktasında; } mL \text{ } Mg^{+2} = \frac{0.009 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} Y^{-4} \times 200 \text{ mL}}{0.015 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} Mg^{+2}} = 120 \text{ mL}$$

$$K_{MgY} = \frac{[MgY^{-2}]}{[Mg^{+2}][Y^{-4}]} \text{ ve } \alpha_4 = \frac{[Y^{-4}]}{C_T}$$

Eşdeğerlik noktasında; $[Mg^{+2}] = C_T$

$$K_{MgY}\alpha_4 = \frac{[MgY^{-2}]}{[Mg^{+2}]^2}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{[H^+]^4 + [H^+]^3K_{a1} + [H^+]^2K_{a1}K_{a2} + [H^+]K_{a1}K_{a2}K_{a3} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}$$

$K_{a1} = 1.02 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 2.13 \times 10^{-3}$; $K_{a3} = 6.92 \times 10^{-7}$; $K_{a4} = 5.62 \times 10^{-11}$;
 $[H^+] = 1.41 \times 10^{-10} M$

$$\alpha_4 = \frac{1.02 \times 10^{-2} \times 2.13 \times 10^{-3} \times 6.92 \times 10^{-7} \times 5.62 \times 10^{-11}}{(1.41 \times 10^{-10})^4 + (1.41 \times 10^{-10})^3 \times 1.02 \times 10^{-2} + (1.41 \times 10^{-10})^2 \times 1.02 \times 10^{-2} \times 2.13 \times 10^{-3} + 1.41 \times 10^{-10} \times 1.02 \times 10^{-2} \times 2.13 \times 10^{-3} \times 6.92 \times 10^{-7} + 1.02 \times 10^{-2} \times 2.13 \times 10^{-3} \times 6.92 \times 10^{-7} \times 5.62 \times 10^{-11}} = 0.285$$

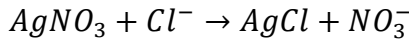
$$[MgY^{-2}] = 0.009 M$$

$$4.9 \times 10^8 \times 0.285 = \frac{0.009}{[Mg^{+2}]^2} \text{ ise } [Mg^{+2}] = 8.03 \times 10^{-6} M \text{ ve } pMg = 5.1$$

Eğer çözelti 2 derişimi 0.010 M olarak alınsaydı;

$$\text{Eşdeğerlik noktasında; } mL Mg^{+2} = \frac{0.009 \frac{mmol}{mL} Y^{-4} \times 200 mL}{0.010 \frac{mmol}{mL} Mg^{+2}} = 180 mL$$

d)



$$\frac{0.250 \text{ mmol } AgNO_3}{mL AgNO_3} \times 83.5 \text{ mL } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ mmol } AgCl}{1 \text{ mmol } AgNO_3} \times \frac{1 \text{ mol } AgCl}{1000 \text{ mmol } AgCl} \times \frac{143.5 \text{ g } AgCl}{1 \text{ mol } AgCl} = 2.996 \text{ g } AgCl$$

KCl kütlesine a gram ve BaCl₂ kütlesine b gram diyelim;

$$\left(a \text{ g } KCl \times \frac{1 \text{ mol } KCl}{74.5 \text{ g } KCl} \times \frac{1 \text{ mol } AgCl}{1 \text{ mol } KCl} \times \frac{143.5 \text{ g } AgCl}{1 \text{ mol } AgCl} \right) + \left(b \text{ g } BaCl_2 \times \frac{1 \text{ mol } BaCl_2}{208 \text{ g } BaCl_2} \times \frac{2 \text{ mol } AgCl}{1 \text{ mol } BaCl_2} \times \frac{143.5 \text{ g } AgCl}{1 \text{ mol } AgCl} \right) = 2.996$$

$$1.93a + 1.38b = 2.996$$

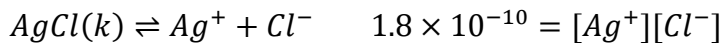
$$a + b = 1.697$$

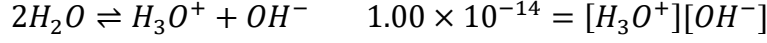
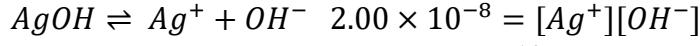
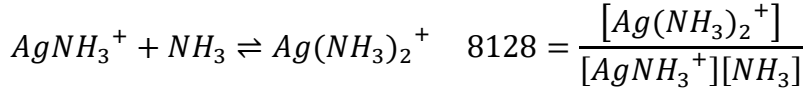
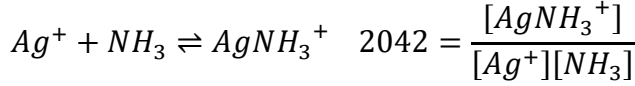
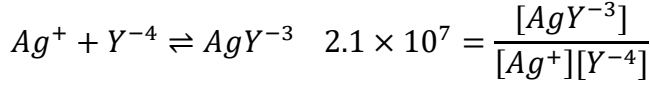
$$a = 1.189 \text{ g, } b = 0.508 \text{ g}$$

$$\%KCl = \frac{1.189 \text{ g}}{1.697 \text{ g}} \times 100 = \%70$$

$$\%BaCl_2 = \frac{0.508 \text{ g}}{1.697 \text{ g}} \times 100 = \%30$$

e) AgCl üzerine 0.009 M EDTA içeren pH değeri 9.85'e tamponlanmış NH₃/NH₄⁺ çözeltisinden 50 mL ekleniyor.





$$S = [Ag^+] + [AgY^{-3}] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+] - [OH^-] = [Cl^-]$$

$$pH = 9.85 \text{ ise } [OH^-] = 7.09 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[NH_3] = \frac{(25-100 \times 0.0495) \text{ mmol}}{350 \text{ mL}} \times \frac{100 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = 0.0286 \text{ M}$$

$$[Ag^+] + 2.1 \times 10^7 \alpha_4 [Ag^+] C_T + 2042 [Ag^+] [NH_3] + 8128 \times 2042 [Ag^+] [NH_3]^2 - 7.09 \times 10^{-5} = [Cl^-]$$

$$[Ag^+] (1 + 2.1 \times 10^7 \times 0.285 \times 0.009 + 2042 \times 0.0286 + 8128 \times 2042 (0.0286)^2) - 7.09 \times 10^{-5} = [Cl^-]$$

$$[Ag^+] = \frac{[Cl^-] + 7.09 \times 10^{-5}}{6.75 \times 10^4}$$

$$1.8 \times 10^{-10} = \frac{[Cl^-] + 7.09 \times 10^{-5}}{6.75 \times 10^5} [Cl^-]$$

$$[Cl^-]^2 + 7.09 \times 10^{-5} [Cl^-] - 1.22 \times 10^{-4} = 0$$

$$\sqrt{\Delta} = \sqrt{5.03 \times 10^{-9} + 4 \times 1.22 \times 10^{-4}} = 0.022$$

$$S = [Cl^-] = \frac{-7.09 \times 10^{-5} \pm 0.022}{2} = 0.011 \text{ M}$$

$$\frac{0.011 \text{ mol}}{1 \text{ mL çözelti}} \times 0.050 \text{ mL çözelti} \times \frac{143.5 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = 0.079 \text{ g}$$

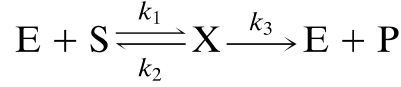
$$\text{Çözünme\%} = \frac{0.079 \text{ g}}{2.996 \text{ g}} \times 100 = \%2.64$$

AgCl kütlesi 2.00 g alınırsa;

$$\text{Çözünme\%} = \frac{0.079 \text{ g}}{2.00 \text{ g}} \times 100 = \%3.95$$

7. Fizikokimya-1 (162p)

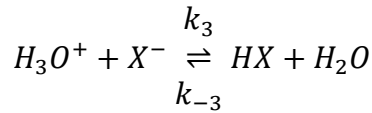
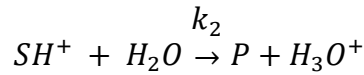
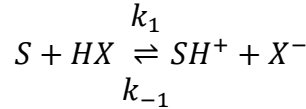
(a) Enzimatik bir tepkime için aşağıdaki mekanizma verilmektedir:



Burada E, S ve P sırasıyla enzim, substrat ve ürünü göstermektedir. Bu tarz tepkimeler için Michaelis sabiti aşağıdaki gibi tanımlanır

$$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

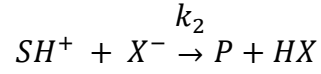
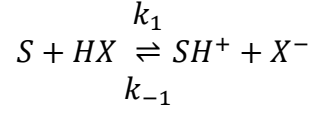
- (i) Tepkime hızı (v) için bir ifade elde ediniz. **(18p)**.
- (ii) Tepkimenin kinetik parametrelerini hesaplamak için kullanılan yöntemlerden birisi Lineweaver–Burk denkleminde $1/v$ değerlerine karşı $1/[S]$ değerlerini grafiğe geçirmektir. Lineweaver–Burk denklemini elde ediniz ve sembolik bir grafik üzerinde grafikten hangi kinetik parametrelerin hesaplanabileceğini gösteriniz. **(18p)**.
- (iii) Tepkimenin kinetik parametrelerini hesaplamak için kullanılan yöntemlerden bir diğeri de Eadie–Hofstee yöntemidir. Bu yöntemde, $\frac{v}{[E]_0[S]}$ ye karşı $\frac{v}{[E]_0}$ değerleri grafiğe geçirilir. Eadie–Hofstee denklemini elde ediniz ve sembolik bir grafik üzerinde grafikten hangi kinetik parametrelerin hesaplanabileceğini gösteriniz. **(18p)**.
- (b) Asit katalizli bir tepkime için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir:



Burada S substrat (reaktif) moleküllerini, P ise oluşan ürünü göstermektedir.

- (i) Tepkime hızı için bir ifade elde ediniz. **(18p)**.
- (ii) $k_2 \gg k_{-1}[X^-]$ durumu için hız ifadesini yeniden düzenleyip tepkime derecesini belirleyiniz. **(18p)**.
- (iii) $k_2 \ll k_{-1}[X^-]$ durumu için hız ifadesini yeniden düzenleyip tepkime derecesini belirleyiniz. **(18p)**.

(c) Asit katalizli tepkime için önerilen bir diğer mekanizma aşağıdaki gibidir:



Burada S substrat (reaktif) moleküllerini, P ise oluşan ürünü göstermektedir.

- (i) Tepkime hızı için bir ifade elde ediniz. **(18p)**.
- (ii) $k_2 \gg k_{-1}$ durumu için hız ifadesini yeniden düzenleyip tepkime derecesini belirleyiniz. **(18p)**.
- (iii) $k_2 \ll k_{-1}$ durumu için hız ifadesini yeniden düzenleyip tepkime derecesini belirleyiniz. **(18p)**.

ÇÖZÜM

(a)

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_3[X]$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[E][S] - (k_2 + k_3)[X]$$

ve

$$[E] = [E]_0 - [X]$$

Ara ürün derişimi için yatışkın hal yaklaşımı kullanıldığında:

$$[X] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

Dolayısıyla:

$$v = k_3 \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]} = \frac{k_3 [E]_0}{1 + K_M/[S]}$$

(i) Yukarıda türetilen denklemin tersi alınır:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{k_3[E]_0} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_3[E]_0}$$

Denklemini elde edilir. $\frac{1}{v}$ (y-ekseni) değerlerine karşı $\frac{1}{[S]}$ (x-ekseni) değerleri grafiğe geçirilirse, eğimden $\frac{K_M}{k_3[E]_0}$, kesim noktasından ise $\frac{1}{k_3[E]_0}$ değeri bulunur.

(ii) Ana hız denkleminde başlanırsa aşağıdaki denklem elde edilebilir:

$$\frac{v}{[E]_0[S]} = -\frac{v}{K_M[E]_0} + \frac{k_3}{K_M}$$

Yukarıdaki denkleme göre $\frac{v}{[E]_0[S]}$ değerlerine karşı (y-ekseni) $\frac{v}{[E]_0}$ değerleri (x-ekseni) grafiğe geçirilirse, eğimden $-\frac{1}{K_M}$ değeri, kesim noktasından ise $\frac{k_3}{K_M}$ değeri elde edilir.

(b)

(i)

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[SH^+]$$

$$\frac{d[SH^+]}{dt} = k_1[S][HX] - k_{-1}[SH^+][X^-] - k_2[SH^+] = 0$$

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][HX]}{k_{-1}[X^-] + k_2}$$

$$v = \frac{k_1 k_2 [S][HX]}{k_{-1}[X^-] + k_2}$$

(ii)

$$v = k_1[S][HX]$$

(iii)

$$v = \frac{k_1 k_2 [S][HX]}{k_{-1}[X^-]}$$

(c)

(i)

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[SH^+][X^-]$$

$$\frac{d[SH^+]}{dt} = k_1[S][HX] - k_{-1}[SH^+][X^-] - k_2[SH^+][X^-] = 0$$

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][HX]}{(k_{-1} + k_2)[X^-]}$$

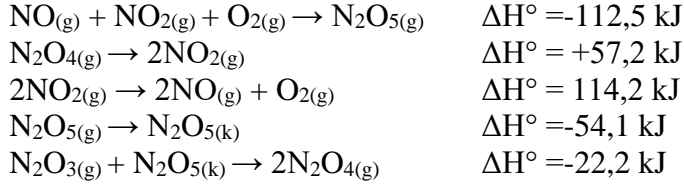
$$v = \frac{k_1 k_2 [S][HX]}{(k_{-1} + k_2)}$$

(ii)

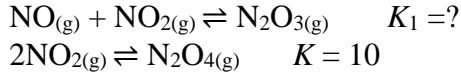
$$v = k_1[S][HX]$$

(iii)

$$v = \frac{k_1 k_2 [S][HX]}{k_{-1}}$$

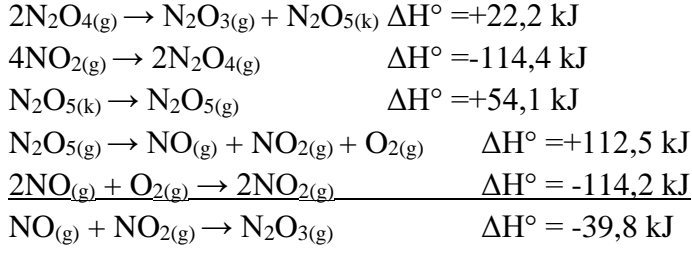
8. Fizikokimya-2 (100p) (Soruların şıkları birbirinden bağımsızdır)

- a) Yukarıda verilen tepkimeleri kullanarak $\text{NO}_{(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{3(g)}$ tepkimesinin standart entalpisini hesaplayın. **(15 puan)**
- b) $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ tepkimesi veriliyor. NO_2 ve N_2O_4 için standart oluşum Gibbs enerjileri (298 K) sırasıyla 51,84 ve 98,29 kJ mol⁻¹ veriliyor. Buna göre, tepkimenin 298 K'deki denge sabiti (K) nedir? Hesaplayın. **(10 puan)**
- c) $\text{NO}_{(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{3(g)}$ tepkimesi için 325 K'de denge sabiti, $K = 0,1$ veriliyor. Buna göre, 350 K'deki denge sabiti, $K(350 \text{ K}) = ?$ (Entalpinin sıcaklıkla değişmediğini varsayın ve $\Delta H^\circ = -40,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ alın) **(20 puan)**
- d) $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ tepkimesi için denge sabiti, $K = 10$ ve dengeye ulaşıldığında $P(\text{NO}_2) = 4/3 P(\text{N}_2\text{O}_4)$ veriliyor. Buna göre, tepkime dengeye ulaştığında ayrışma derecesi (α) ve toplam basınç, P_{top} kaç bar olur? Hesaplayın. **(25 puan)**
- e) Kapalı bir kapta bulunan ideal davrandığı varsayılan NO ve NO₂ gazları karıştırıldığında aşağıda verilen tepkimeler aynı anda gerçekleşmektedir. Başlangıçta, kapta bulunan NO ve NO₂ gazların basınçları için $5P(\text{NO}) = 4P(\text{NO}_2)$ ilişkisi veriliyor. Dengeye ulaşıldığında, $P_{\text{Toplam}} = 9 \text{ bar}$ ve $P(\text{NO}_2) = 0,5 \text{ bar}$ olduğuna göre, K_1 değerini hesaplayın. **(30 puan)**



ÇÖZÜM

a)



b)

$$\Delta_{\text{oluşum}}G^\circ (\text{NO}_2) = 51,84 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ ve } \Delta_{\text{oluşum}}G^\circ (\text{N}_2\text{O}_4) = 98,29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta_{\text{oluşum}}G^\circ (\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \times \Delta_{\text{oluşum}}G^\circ (\text{NO}_2)$$

$$\Delta G^\circ = 98,29 - (2 \times 51,84) = -5,39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Dengede iken $\Delta G = 0$ olur. ($Q=K$)

$$\Delta G^\circ + RT \ln K = 0$$

$$-5390 \text{ J mol}^{-1} = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln K$$

$$\ln K = 2,18$$

$$K = 8,8$$

c)

$$\ln K(T_2) - \ln K(T_1) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln K(350 \text{ K}) = -\frac{-40200 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{350 \text{ K}} - \frac{1}{325 \text{ K}} \right) + \ln K(325 \text{ K})$$

$$\ln K(350 \text{ K}) = -3,3653$$

$$K(350 \text{ K}) = 0,035$$

d)

	$2\text{NO}_{2(\text{g})}$	\rightleftharpoons	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$
Başlangıç:	p		---
Tepkime:	- αp		+ $\alpha p/2$
Dengede:	$p - \alpha p$		+ $\alpha p/2$

Dengede, $P(\text{NO}_2) = 4/3 P(\text{N}_2\text{O}_4)$ ise;

$$(p - \alpha p) = \frac{4}{3} \alpha p/2$$

$$p(1 - \alpha) = \frac{2}{3} \alpha p$$

$$1 - \alpha = \frac{2}{3} \alpha$$

$\alpha = 0,6$ bulunur.

$$K = \frac{P(\text{N}_2\text{O}_4)/P^\circ}{P(\text{NO}_2)^2/P^{\circ 2}} = 10$$

$$K = \frac{\alpha p/2}{(p - \alpha p)^2} = 10$$

$$K = \frac{0,3p}{(0,4p)^2} = 10$$

$$p = 0,19 \text{ bar}$$

$$P_{Top} = 0,4p + 0,3p = 0,13 \text{ bar bulunur.}$$

e)

	$2\text{NO}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$
Başlangıç:	5p		---
Tepkime:	-y		+y/2
Dengede:	$5p - y - x$		+y/2

Dengede iken $P(\text{NO}_2) = 0,5 \text{ bar}$ ise;

$$5p - x - y = 0,5 \text{ bar olur.}$$

$$K = \frac{P(\text{N}_2\text{O}_4)/P^\circ}{P(\text{NO}_2)^2/P^\circ{}^2} = 10$$

$$K = \frac{y/2}{0,5^2} = 10$$

$$y = 5 \text{ bar}$$

	$\text{NO}_{(g)}$	+	$\text{NO}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{N}_2\text{O}_{3(g)}$
Başlangıç:	4p		5p		---
Tepkime:	-x		-x		+x
Dengede:	$4p - x$		$5p - x - y$		+x

Dengede, $P_{Toplam} = 9 \text{ bar}$ ise;

$$5p - y - x + y/2 + 4p - x + x = 9 \text{ bar olur.}$$

$$0,5 + 2,5 + 4p = 9 \text{ bar}$$

$$P = 1,5 \text{ bar bulunur.}$$

$$5p - x - y = 0,5 \text{ bar eşitliğinden hareketle,}$$

$$5 \times 1,5 - x - 5 = 0,5 \text{ bar ise;}$$

$$x = 2 \text{ bar bulunur.}$$

$$K_1 = \frac{P(\text{N}_2\text{O}_3)/P^\circ}{P(\text{NO})/P^\circ P(\text{NO}_2)/P^\circ}$$

$$K_1 = \frac{2}{4 \times 0,5} = 1$$

SON