

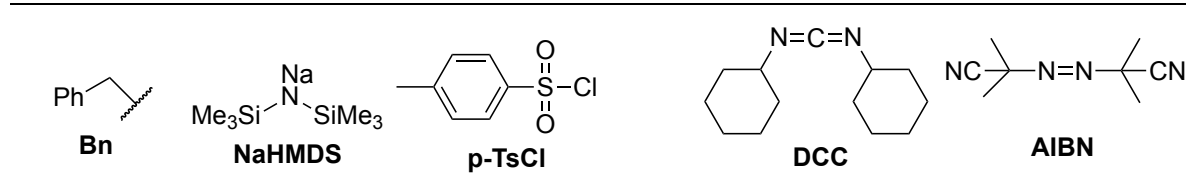
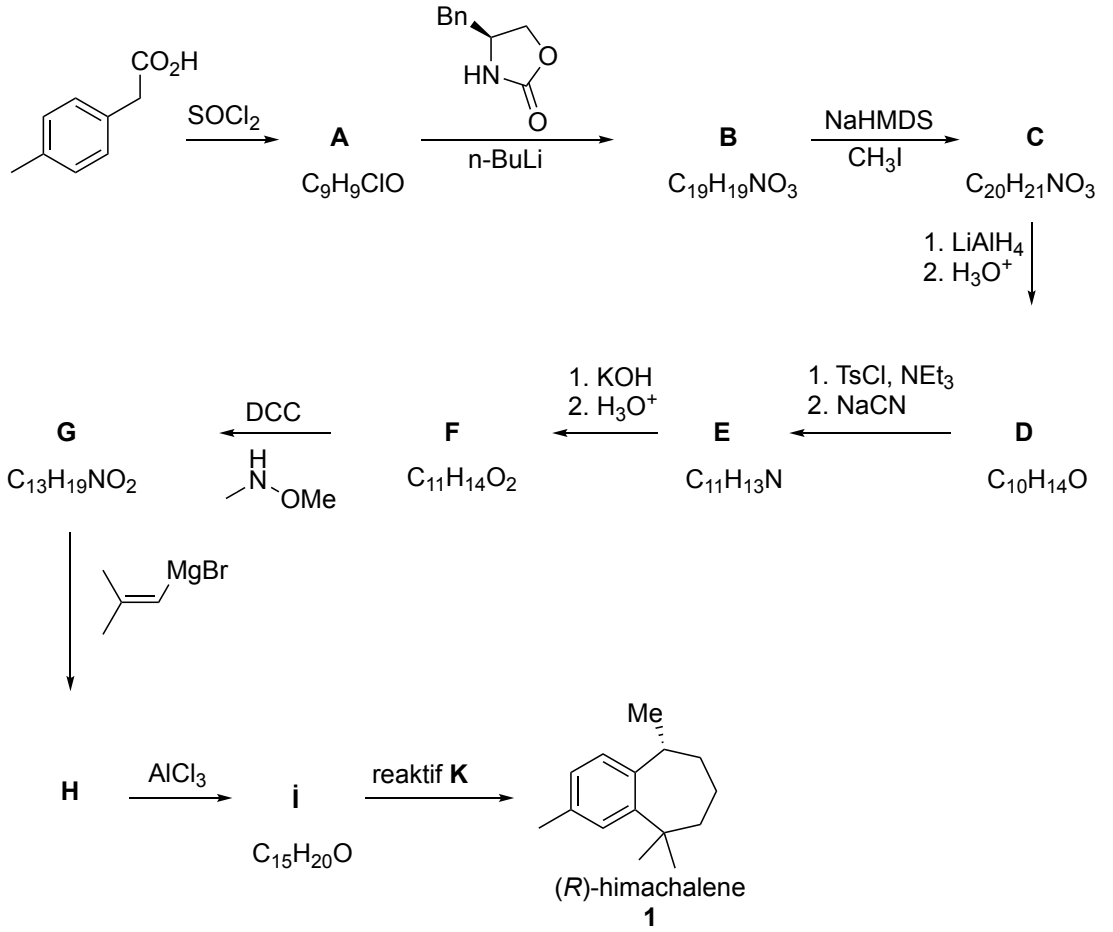
2018 Yılı 26. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

Organik Kimya 1 (160p)

Birkaç izomerik formu olan himachalenler, seskiterpenoidler olarak bilinen organik bileşikler sınıfına girer ve canlı organizmada bir kaç formu bulunur. İnsan vücudunun dışında, himachalene anasonda, bazı bitkilerde ve baharatlarda bulunabilir. Gamma-himachalene'i gıda ürünlerinin tüketimi için potansiyel bir biyobelirteç rolüne sahiptir.

(*R*)-Himachalene (**1**)'in sentez şeması aşağıda verilmiştir. **A–İ** bileşiklerinin yapılarını stereokimyaları ile birlikte çiziniz. (**A–İ** yapılarının her biri 10 puandır).

a) (90p)



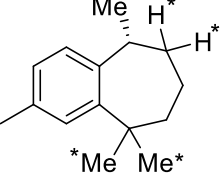
b) İ'nin (R)-himachalene (1)'e dönüşümü için aşağıda verilen listede kullanılabilecek tüm K reaktiflerini cevap kağıdı üzerinde ✓ sembolü ile işaretleyiniz.

(Her bir doğru cevap için 5 puan, yanlış her bir cevap için – 5 puandır ancak sorunun bu seçeneği için en düşük puan sıfır olacaktır).

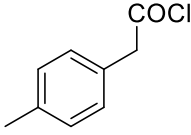
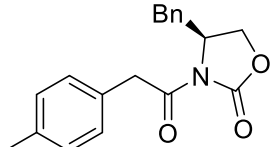
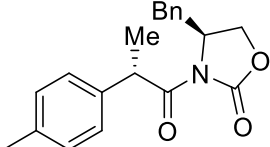
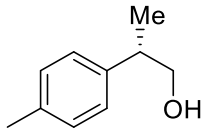
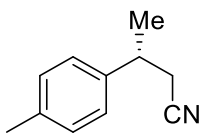
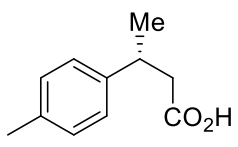
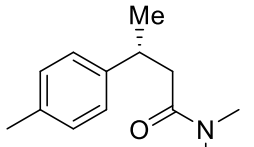
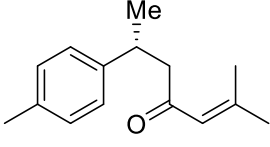
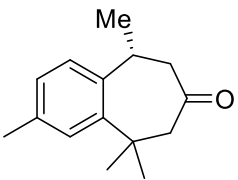
- Zn(Hg)/HCl
- a) NaBH₄ / EtOH b) NaH / CS₂ / CH₃I c) AIBN / Bu₃SnH
- Na / NH₃
- H₂ / Pd/C
- a) NaBH₄ / EtOH b) TsCl / LiAlH₄
- a) CH₃CO₃H b) NaBH₄ / EtOH
- N₂H₄ / KOH / (CH₂OH)₂
- a) NaBH₄ / EtOH b) CF₃CO₂H / Et₃SiH
- PPh₃ / CBr₄
- AIBN / Bu₃SnH

c) (30p) (R)-Himachalene (1)'in özgül (spesifik) çevirme açısı $[\alpha]^{23}_D = -2.40$ ($c = 1.19$, CHCl₃) ve *ee* (enantiomeric excess / enantiyomerik zenginlik / enantiyomerik aşırılık / enantiyomerik fazlalık) değeri %97.7 olarak bulunmuştur. Buna göre enantiyomerik saf (%100 *ee*) (S)-himachalene (1)'in aynı şartlar altında özgül (spesifik) çevirme açısı kaçtır? (Hesaplamalarınızı 3 anlamlı rakam olarak yapınız).

d) (15p) (R)-Himachalene (1)'in * ile işaretlenmiş hidrojen atomları ve metil grupları için doğru ifadeyi işaretleyiniz. (Yanlış cevap için – 4 puan)

 <p>(R)-himachalene 1</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ Hidrojen atomları homotopik, metil grupları enantiyotopikdir. ○ Hidrojen atomları enantiyotopik, metil grupları enantiyotopikdir. ○ Hidrojen atomları diastereotopik, metil grupları enantiyotopikdir. ○ Hidrojen atomları diastereotopik, metil grupları diastereotopikdir. ○ Hidrojen atomları diastereotopik, metil grupları homotopikdir
--	--

ÇÖZÜM

a)			
A	B	C	D
 C ₉ H ₉ ClO	 C ₁₉ H ₁₉ NO ₃	 C ₂₀ H ₂₁ NO ₃	 C ₁₀ H ₁₄ O
E	F	G	H
 C ₁₁ H ₁₃ N	 C ₁₁ H ₁₄ O ₂	 C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	 C ₁₅ H ₂₀ O
i			
 C ₁₅ H ₂₀ O			

b)
<ul style="list-style-type: none"> ○ ✓ Zn(Hg)/HCl ○ ✓ a) NaBH₄ / EtOH b) NaH / CS₂ / CH₃I c) AIBN / Bu₃SnH ○ Na / NH₃ ○ H₂ / Pd/C ○ ✓ a) NaBH₄ / EtOH b) TsCl / LiAlH₄ ○ a) CH₃CO₃H b) NaBH₄ / EtOH ○ ✓ N₂H₄ / KOH / (CH₂OH)₂ ○ ✓ a) NaBH₄ / EtOH b) CF₃CO₂H / Et₃SiH ○ PPh₃ / CBr₄ ○ AIBN / Bu₃SnH

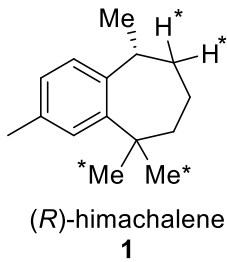
c)

$$\frac{[\alpha]_{\text{numune}}}{[\alpha]_{\text{saf enantiyomer}}} \times 100 = \%ee \text{ formülünden}$$

$$\frac{-2.40}{[\alpha]_{\text{saf enantiyomer}}} \times 100 = \% 97.7$$

buradan (*R*)-himachalene (1)'in saf enantiyomeri için $[\alpha]_{\text{saf enantiyomer}} = -2,46$ olarak bulunur.

aynı şartlar altında (*S*)-himachalene (1) için $[\alpha]_{\text{saf enantiyomer}} = +2,46$ olmalıdır.

d)

○ Hidrojen atomları homotopik, metil grupları enantiyotopikdir.

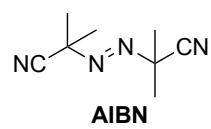
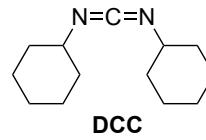
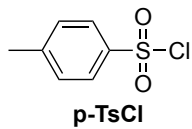
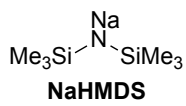
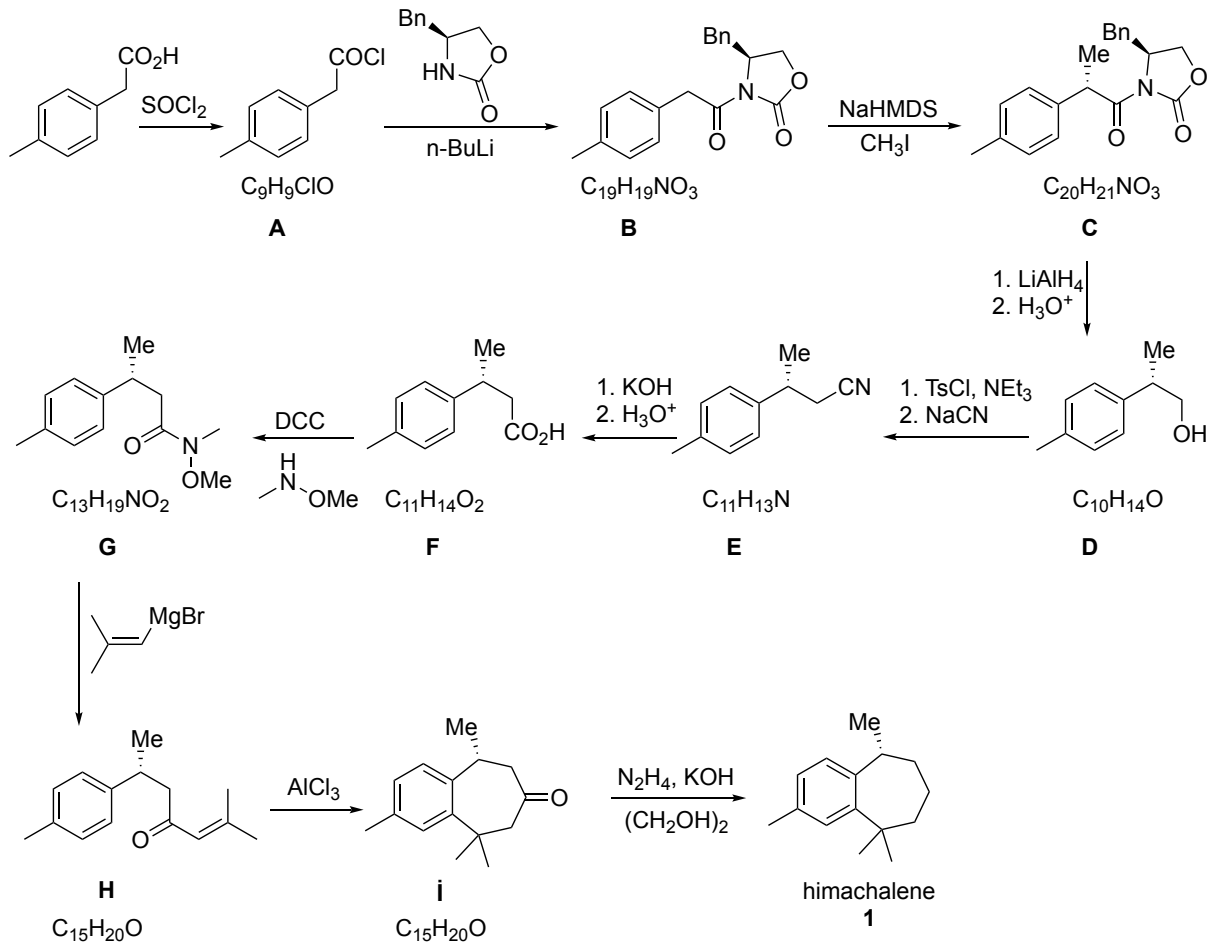
○ Hidrojen atomları enantiyotopik, metil grupları enantiyotopikdir.

○ Hidrojen atomları diastereotopik, metil grupları enantiyotopikdir.

○ ✓ **Hidrojen atomları diastereotopik, metil grupları diastereotopikdir.**

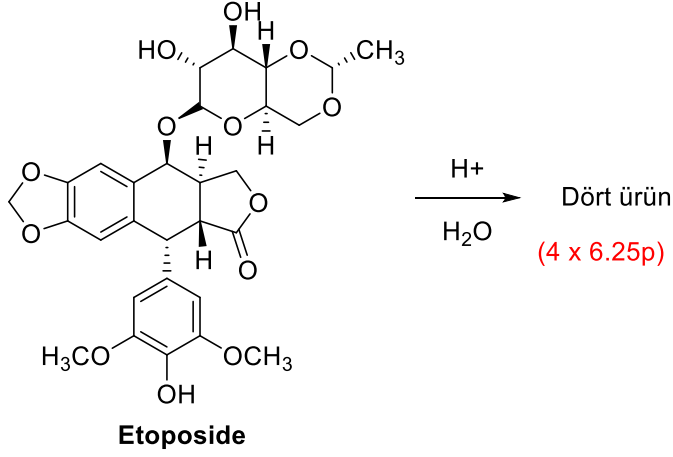
○ Hidrojen atomları diastereotopik, metil grupları homotopikdir.

ŞEMATİK ÇÖZÜM

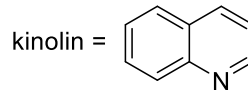
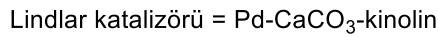
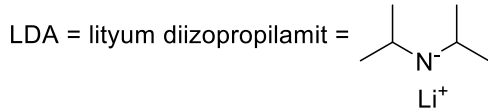
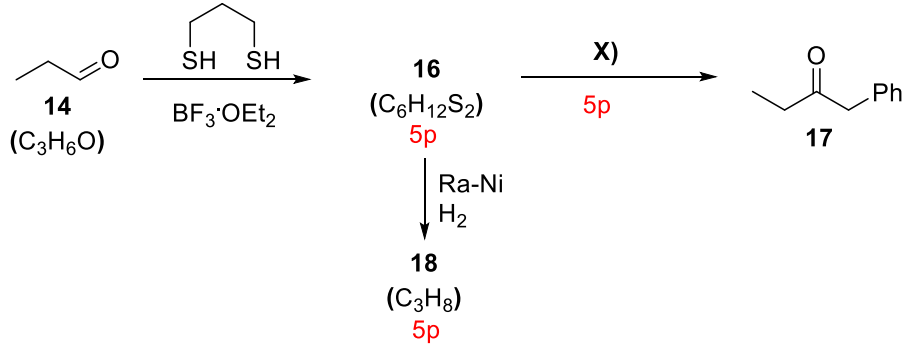
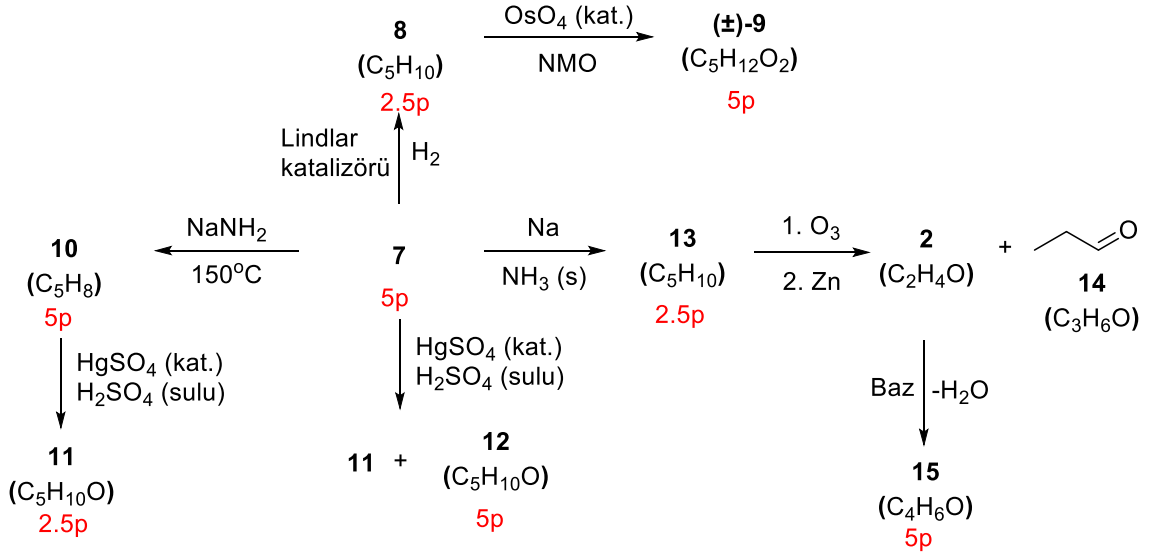
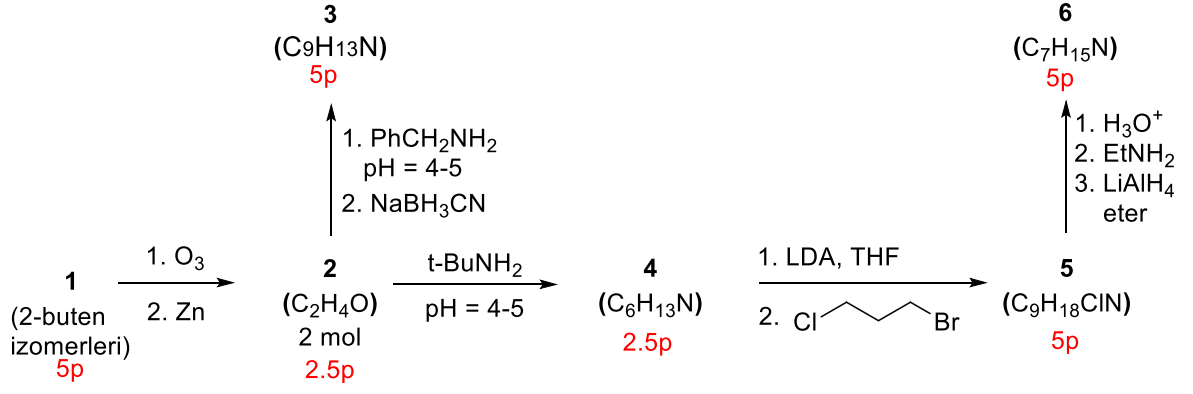


5. **P ve P'** iki eşdeğer tautomerik formu ifade etmektedir.

B) Etoposide, akciğer kanseri ve lenfomanın tedavisinde kullanılmaktadır. Etoposide, H^+/H_2O ile hidroliz edildiğinde molekül ağırlıkları **30**, **44**, **180** ve **406** g/mol olan dört ürün oluşmaktadır. Gerektiğinde stereokimyayı da dikkate oluşan ürünlerin açık yapılarını yazınız. (6.25p x 4 = 25p)



C) 1-18 bileşiklerinin yapılarını ve **16** \rightarrow **17** dönüşümü için **reaktifleri** sırasıyla yazınız. **9** nolu bileşiğin her iki stereoizomerini yazınız ve stereojenik merkezleri **R** ve **S** olarak gösteriniz. (72.5p)



Notlar:

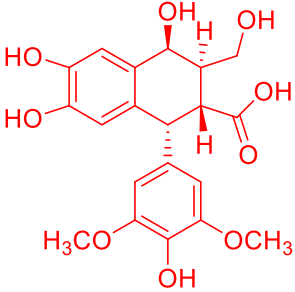
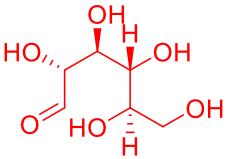

1. 7 nolu bileşik beş karbonlu bir hidrokarbondur.
2. 7 ve 10 birbirlerinin izomerleridir.

ÇÖZÜM




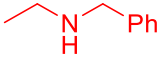

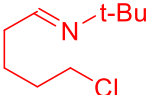
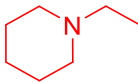

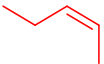
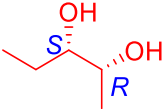
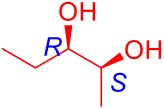
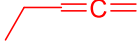
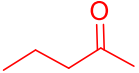
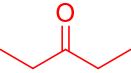
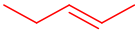

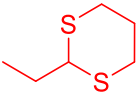

A) 62.5 PUAN

A (C ₆ H ₁₀)	B (C ₆ H ₁₀ Br ₂)	C (C ₆ H ₁₁ Br)	D (C ₆ H ₁₃ Br)
E (C ₇ H ₁₄ O ₂)	F (C ₈ H ₈)	G (C ₈ H ₁₀ O ₂)	H (C ₈ H ₈ Br ₂)
I (C ₁₀ H ₁₀)	J (C ₁₀ H ₁₂ O)	K (C ₁₀ H ₁₂ O)	L (C ₁₆ H ₂₀)
M (C ₁₆ H ₂₁ Br)	N (C ₁₀ H ₁₀ O ₂)	O (C ₆ H ₁₀ O ₂)	P (C ₁₀ H ₁₀ N ₂)
P' (C ₁₀ H ₁₀ N ₂)	R (C ₇ H ₁₀ N ₂)		

B) 25 PUAN

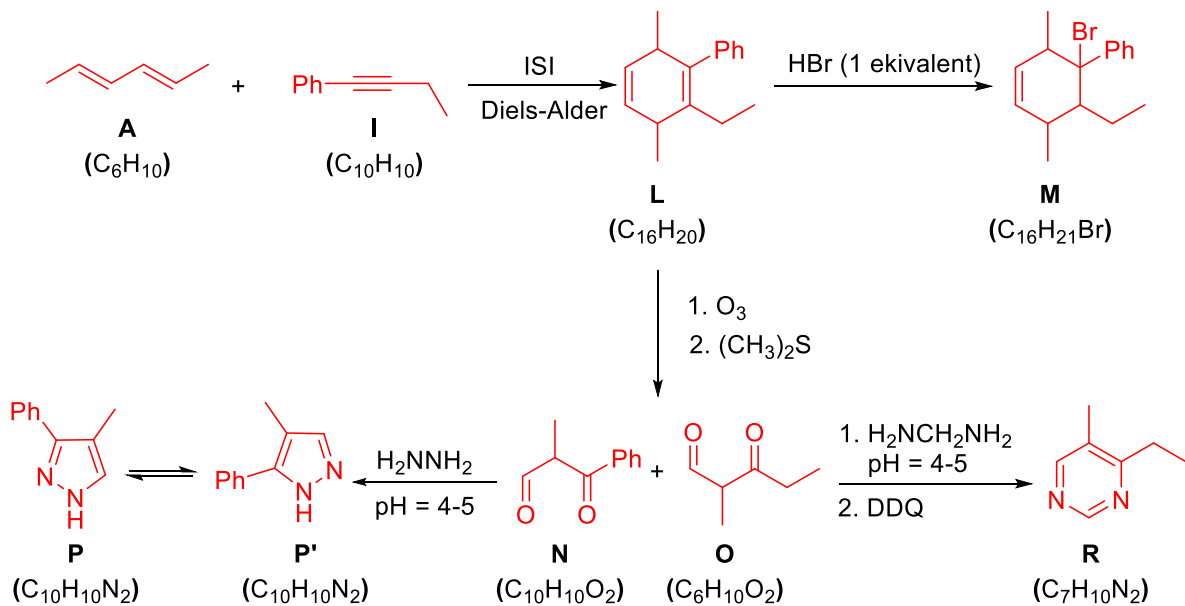
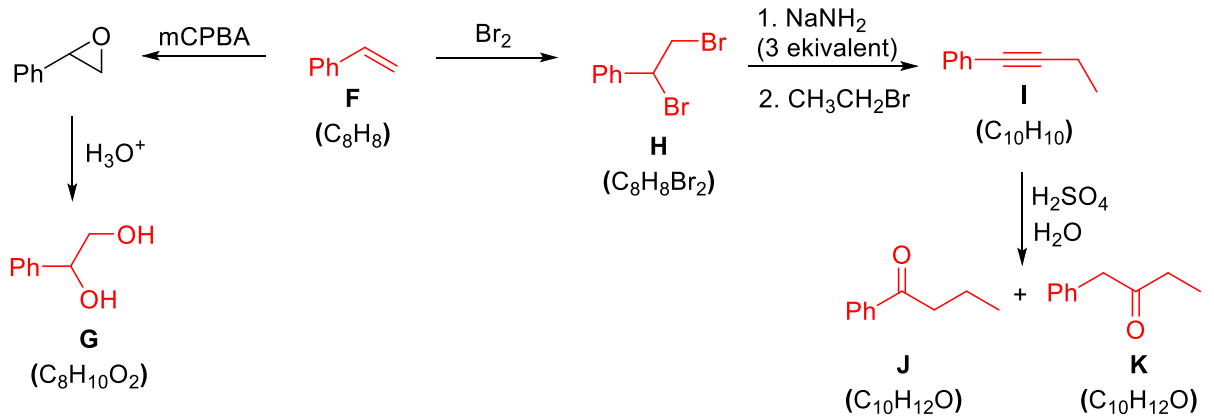
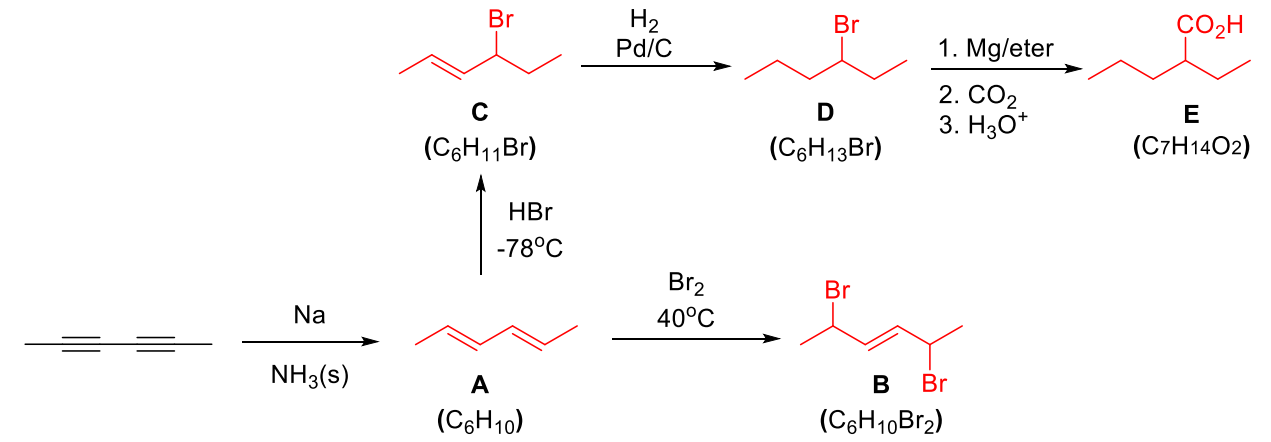
1. ÜRÜN (30 g/mol)	2. ÜRÜN (406 g/mol)
$\text{O}=\text{CH}_2$ (CH_2O) 30 g/mol	 $(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9)$ 406 g/mol
3. ÜRÜN (180 g/mol)	4. ÜRÜN (44 g/mol)
 $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ 180 g/mol	 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ 44 g/mol

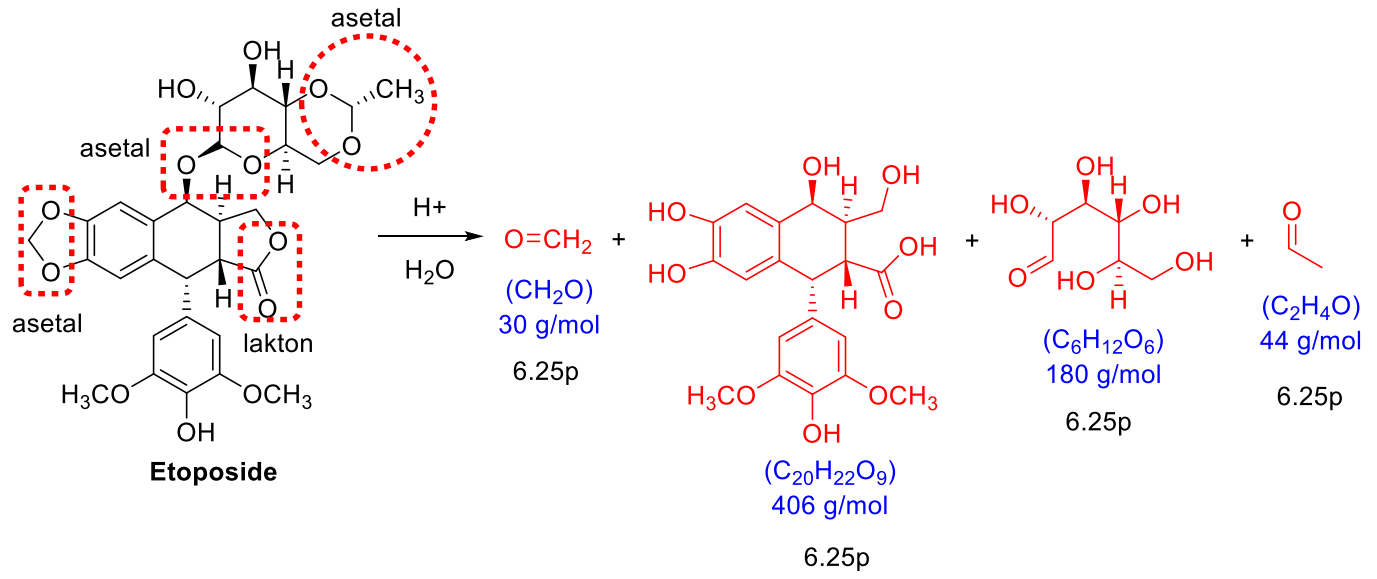
C) 72.5 PUAN

cis-1	trans-1	2 (C₂H₄O)	3 (C₉H₁₃N)
			
4 (C₆H₁₃N)	5 (C₉H₁₈ClN)	6 (C₇H₁₅N)	7
			
8 (C₅H₁₀)	(±)-9 (C₅H₁₂O₂) Enantiyomer-1	(±)-9 (C₅H₁₂O₂) Enantiyomer-2	10 (C₅H₈)
			
11 (C₅H₁₀O)	12 (C₅H₁₀O)	13 (C₅H₁₀)	15 (C₄H₆O)
			
16 (C₆H₁₂S₂)	X	18 (C₃H₈)	
	<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>n</i>-BuLi 2. PhCH₂Br 3. HgSO₄/H₃O⁺ 		

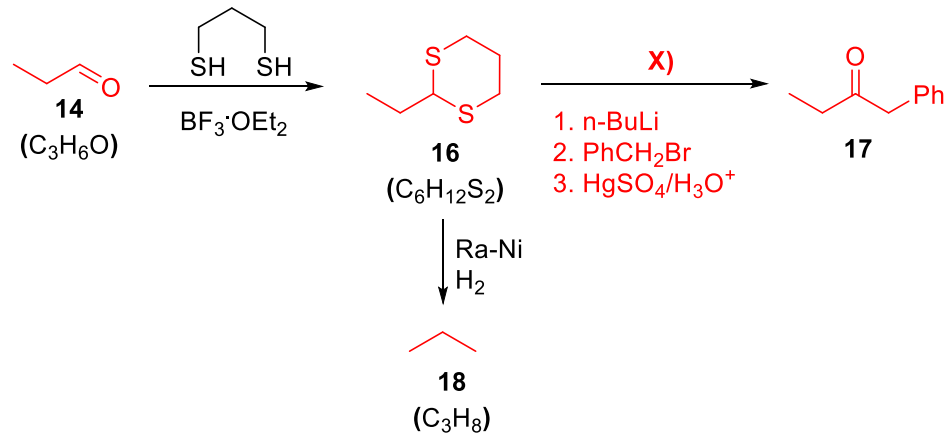
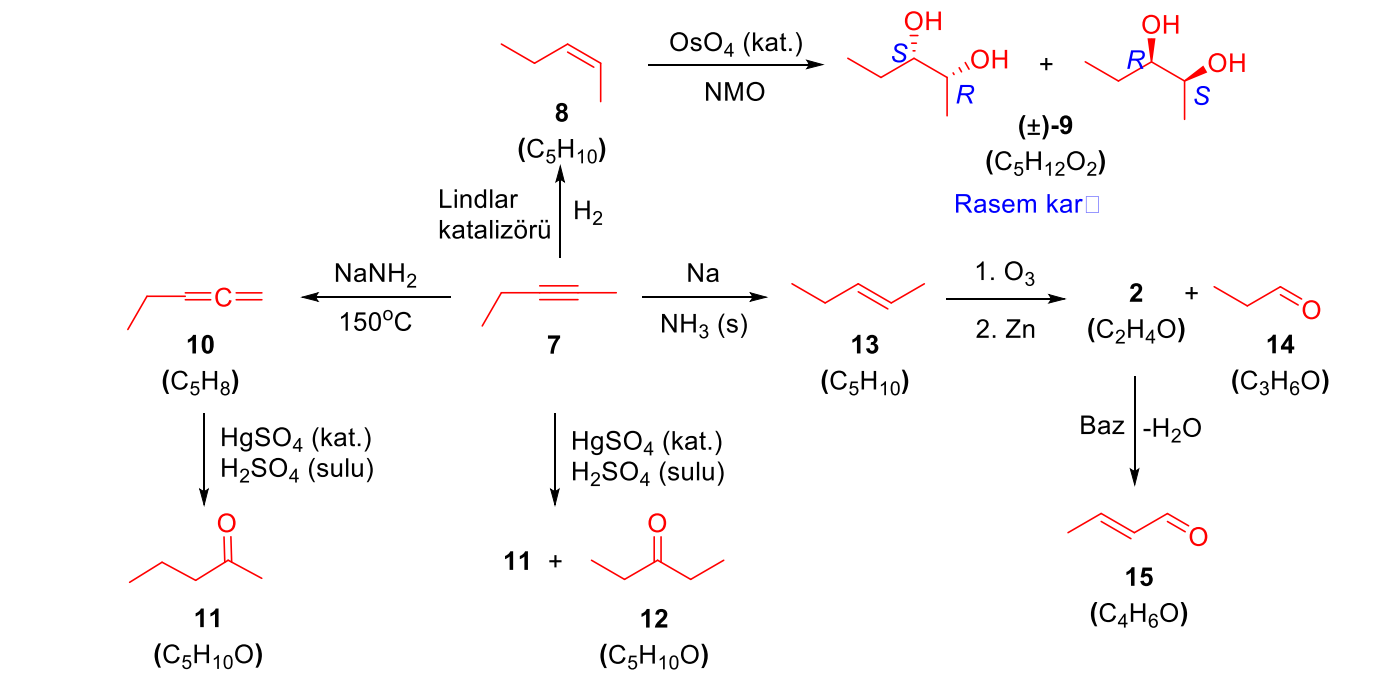
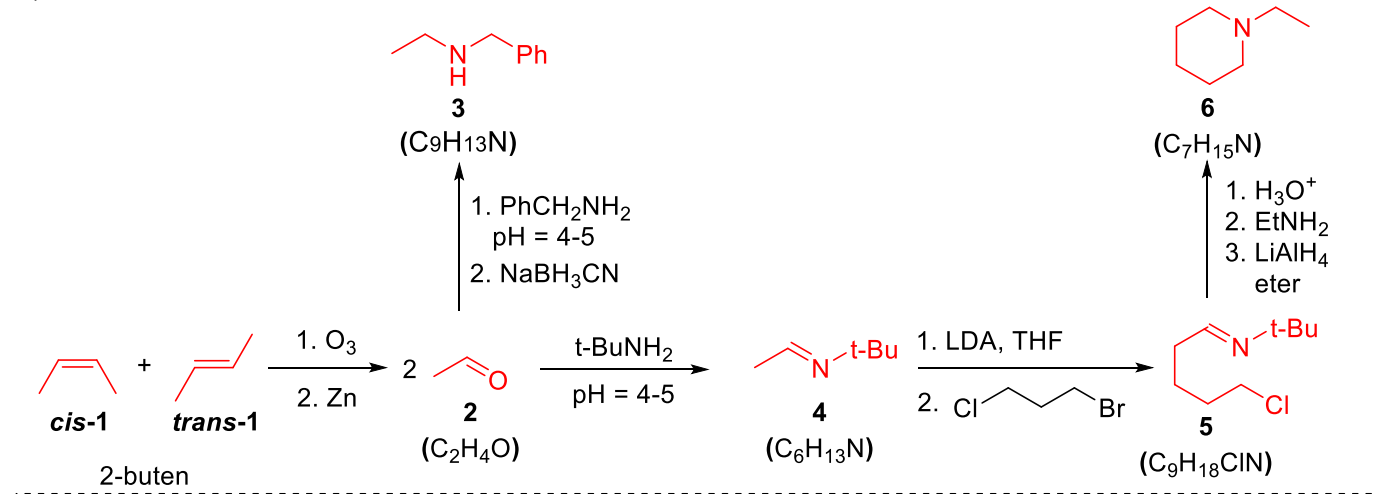
ŞEMATİK ÇÖZÜM

A) 62.5 PUAN



B) 25 PUAN

C) 72.5 PUAN



Anorganik-Analitik Kimya (160p)

NaF, NaCl, NaBr ve NaI bileşiklerinin hepsi katı halde kaya tuzu kristal yapısına sahiptir. Örneğin NaCl bileşiğini ele alırsak, bu bileşiğin yapısında anyonlar yüzey merkezli kübik yapıyı oluştururken, katyonlar oktahedral boşlukları doldurmaktadır.

Bu bileşiklerin katı haldeki yoğunlukları şu şekildedir:

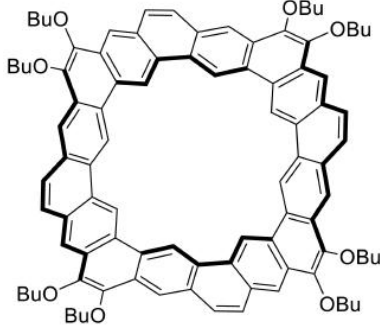
$$d(\text{NaF}) = 2.56 \text{ g/cm}^3 \quad d(\text{NaCl}) = 2.16 \text{ g/cm}^3 \quad d(\text{NaBr}) = 3.20 \text{ g/cm}^3 \quad d(\text{NaI}) = 3.67 \text{ g/cm}^3$$

a) Yukarıdaki bilgiler ışığında F^- , Cl^- , Br^- ve I^- anyonlarının iyon yarıçaplarını hesaplayınız. Na^+ katyonunun iyon yarıçapı 102 pm'dir. **(40p)**

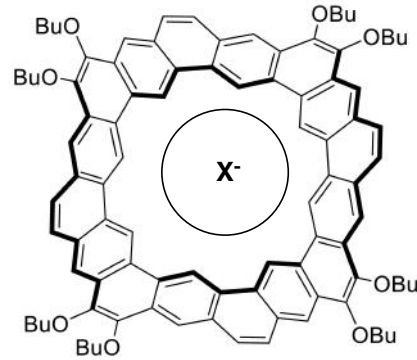
b) 2016 yılında sentezi gerçekleştirilen ve yapısı aşağıda gösterilen **A** bileşiğinin halojenür anyonlarıyla kompleks oluşturma özelliği incelenmiş ve **A** bileşiğinin F^- , Cl^- , Br^- ve I^- anyonlarından birine karşı oldukça seçici olduğu gözlenmiştir. Bu kompleks oluşumunda anyon, **A** bileşiğinin ortasında bulunan boşluğa tam olarak sığmakta ve aromatik C-H grupları ile etkileşime girmektedir. **A** bileşiğinin ortasındaki boşluğun çapının yaklaşık olarak 580 pm olduğu bilinmektedir (bu değer boşluğun karşılıklı iki ucunda bulunan aromatik C-H hidrojenleri arasındaki uzaklıktır). Buna göre, **A** bileşiğinin F^- , Cl^- , Br^- ve I^- anyonlarından hangisi ile seçici bir şekilde kompleks oluşturduğunu bulunuz. **(30p)**

Not: Hidrojen atomunun Van der Waals yarıçapını 110 pm olarak alınız.

A bileşiğinin yapısı:



A'nın X^- anyonu ile oluşturduğu kompleks:



c) **A** bileşiğinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunda, bileşiğin 344, 372 ve 400 nm dalga boylarındaki ışığı yüksek miktarda absorbladığı gözleniyor. Buna göre, **A** bileşiğinin en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali ile en düşük enerjili dolu olmayan moleküler orbitali arasındaki enerjiyi eV cinsinden hesaplayın. **(30p)**

d) Şimdi, **A** bileşiğinin dış tarafındaki süstituentlerin değiştirilerek bileşiğin suda çözülebilen bir türevinin elde edildiğini varsayalım ve bu bileşiğe **B** diyelim. **B** bileşiğinin suda X^- ile oluşturduğu $\text{B} \cdot \text{X}^-$ kompleksinin 25 °C'deki oluşum denge sabitinin 1.9×10^4 olduğunu varsayın. **B** bileşiğinin 0.500 M'lık sulu çözeltisine aşırı miktarda MX katısı ekleniyor ve sistemin dengeye gelmesi bekleniyor. M^+ katyonunun dengedeki derişimini M (molar) cinsinden hesaplayın.

MX, suda az çözünen iyonik bir katı olup 25 °C'deki $K_{\text{çç}}$ (çözünürlük çarpımı sabiti) değeri 3.72×10^{-9} dur. **(60p)**

ÇÖZÜM

a) İlk olarak NaF bileşiğini ele alalım. Kristal yapısında birim hücrede bulunan F^- ve Na^+ iyonlarının sayısı şu şekilde bulunur:

$$n(F^-) = (6 \times 1/2) + (8 \times 1/8) = 4 \quad n(Na^+) = (12 \times 1/4) + 1 = 4$$

$$M_A(NaF) = 42.0 \text{ g/mol}$$

Birim hücrenin hacmine V dersek:

$$V = \frac{4 \times 42.0 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 2.56 \text{ g/cm}^3} = 1.09 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 = 1.09 \times 10^8 \text{ pm}^3$$

Birim hücrenin bir kenarına a diyelim:

$$V = a^3 \Rightarrow a = \sqrt[3]{1.09 \times 10^8 \text{ pm}^3} = 478 \text{ pm}$$

$$a = 2 \times (r_{Na^+} + r_{F^-}) \Rightarrow 478 \text{ pm} = 2 \times (102 \text{ pm} + r_{F^-})$$

$$\Rightarrow r_{F^-} = 137 \text{ pm}$$

NaCl için:

$$M_A(NaCl) = 58.5 \text{ g/mol}$$

Birim hücrenin hacmine V dersek:

$$V = \frac{4 \times 58.5 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 2.16 \text{ g/cm}^3} = 1.80 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 = 1.80 \times 10^8 \text{ pm}^3$$

Birim hücrenin bir kenarına a diyelim:

$$V = a^3 \Rightarrow a = \sqrt[3]{1.80 \times 10^8 \text{ pm}^3} = 565 \text{ pm}$$

$$a = 2 \times (r_{Na^+} + r_{Cl^-}) \Rightarrow 565 \text{ pm} = 2 \times (102 \text{ pm} + r_{Cl^-})$$

$$\Rightarrow r_{Cl^-} = 180.5 \text{ pm}$$

NaBr için:

$$M_A(NaBr) = 102.9 \text{ g/mol}$$

Birim hücrenin hacmine V dersek:

$$V = \frac{4 \times 102.9 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 3.20 \text{ g/cm}^3} = 2.14 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 = 2.14 \times 10^8 \text{ pm}^3$$

Birim hücrenin bir kenarına a diyelim:

$$V = a^3 \Rightarrow a = \sqrt[3]{2.14 \times 10^8 \text{ pm}^3} = 598 \text{ pm}$$

$$a = 2 \times (r_{Na^+} + r_{Br^-}) \Rightarrow 598 \text{ pm} = 2 \times (102 \text{ pm} + r_{Br^-})$$

$$\Rightarrow r_{Br^-} = 197 \text{ pm}$$

NaI için:

$$M_A(\text{NaI}) = 149.9 \text{ g/mol}$$

Birim hücrenin hacmine V dersek:

$$V = \frac{4 \times 149.9 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 3.67 \text{ g/cm}^3} = 2.71 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 = 2.71 \times 10^8 \text{ pm}^3$$

Birim hücrenin bir kenarına a diyelim:

$$\begin{aligned} V = a^3 &\Rightarrow a = \sqrt[3]{2.71 \times 10^8 \text{ pm}^3} = 647 \text{ pm} \\ a = 2 \times (r_{\text{Na}^+} + r_{\text{I}^-}) &\Rightarrow 647 \text{ pm} = 2 \times (102 \text{ pm} + r_{\text{I}^-}) \\ \Rightarrow r_{\text{I}^-} &= 221.5 \text{ pm} \end{aligned}$$

b) A bileşiğinin ortasındaki boşluğun çapı d olsun.

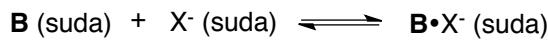
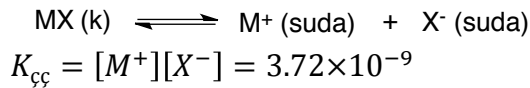
d 'nin değeri ile $2 \times [r(\text{H}) + r(\text{X}^-)]$ 'nin değerinin birbirine yakın olması gerekir.

F^- , Cl^- , Br^- ve I^- anyonları için $2 \times [r(\text{H}) + r(\text{X}^-)]$ değerlerini hesapladığımızda sırasıyla 494, 581, 614 ve 663 pm değerlerini buluruz. Böylece, boşluğun çapı olan 580 pm'ye en yakın sonucu Cl^- anyonunun verdiği görülmektedir.

c) A bileşiğinin en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali ile en düşük enerjili dolu olmayan moleküler orbitali arasındaki elektronik geçiş olası en düşük enerjili geçiştir. Dolayısıyla bu da en yüksek dalga boyundaki (400 nm) sinyale tekabül eder.

$$\Delta E = h \times \frac{c}{\lambda} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{4 \times 10^{-7} \text{ m}} \times \frac{1 \text{ eV}}{1.60 \times 10^{-19} \text{ J}} = 3.10 \text{ eV}$$

d)



$$K_{\text{oluşum}} = \frac{[\text{B} \cdot \text{X}^-]}{[\text{B}][\text{X}^-]} = 1.9 \times 10^4$$

$$\text{Yük denklği: } [\text{M}^+] = [\text{X}^-] + [\text{B} \cdot \text{X}^-]$$

$$C_B = 0.500 \text{ M} = [\text{B}] + [\text{B} \cdot \text{X}^-]$$

Bu şartlar altında, $[\text{B} \cdot \text{X}^-]$ 'ye nazaran $[\text{X}^-]$ değerinin oldukça düşük olacağını ve dolayısıyla ihmal edilebileceğini varsayabiliriz.

Böylece, $[\text{M}^+] \cong [\text{B} \cdot \text{X}^-]$ olduğunu varsayabiliriz.

$$[\text{B} \cdot \text{X}^-] = 1.9 \times 10^4 \times [\text{B}] \times [\text{X}^-]$$

$$\Rightarrow 0.500 M - [B] = 1.9 \times 10^4 \times [B] \times [X^-]$$

$$[B] = \frac{0.500 M}{1 + \{1.9 \times 10^4 \times [X^-]\}}$$

$$[B \cdot X^-] = 1.9 \times 10^4 \times [B] \times [X^-] = \frac{1.9 \times 10^4 \times 0.500 M \times [X^-]}{1 + \{1.9 \times 10^4 \times [X^-]\}}$$

$$[M^+] = \frac{3.72 \times 10^{-9}}{[X^-]} = \frac{1.9 \times 10^4 \times 0.500 M \times [X^-]}{1 + \{1.9 \times 10^4 \times [X^-]\}}$$

$$9.5 \times 10^3 \times [X^-]^2 = 7.07 \times 10^{-5} \times [X^-] + 3.72 \times 10^{-9}$$

$$\Rightarrow [X^-] = 6.29 \times 10^{-7} M$$

$$\Rightarrow [B] = 0.494 M$$

$$\Rightarrow [B \cdot X^-] = 5.90 \times 10^{-3} M$$

$$\frac{[B \cdot X^-]}{[X^-]} = \frac{5.90 \times 10^{-3} M}{6.29 \times 10^{-7} M} = 9.38 \times 10^3$$

Böylece, yaptığımız varsayımın geçerli olduğunu görmüş oluruz.

$$\Rightarrow [M^+] = 5.90 \times 10^{-3} M$$

ANALİTİK KİMYA (80P)

a-Asitli ortamda Fe^{3+} , Cl^- ile iki aşamada toplam iki ligant içerene kadar kompleks oluşturur.

$$\log K_1 = 1,48$$

$$\log K_2 = 0,65$$

Bilinmeyen derişimde Fe^{3+} içeren bir çözeltiden, 25.00 mL alınarak 100.00 ml'lik bir ölçülü balona koyuluyor. 1.00 ml % 10 hidroksilamin çözeltisi katılarak demir iyonları +2 değerliğe indirgeniyor. pH 3.5 değerine ayarlanıyor. Yeterince kompleks yapıcı o-fenantrolin katılıp su ile hacim 100.00 ml'ye tamamlanıyor. Bu çözelti, 1.00 cm'lik bir cam hücrede, 508 nm dalga boyunda 0.0800 absorbans değeri veriyor. Aynı koşullarda, son Fe^{2+} derişimi 1.00×10^{-5} M olan Standart çözelti ise 0.3200 absorbans değeri veriyor. Anılan derişimlerde Beer yasası ilişkisinin doğrusal olduğu bilinmektedir.

Yukarıdaki bilinmeyen derişimde Fe^{3+} içeren bu çözeltinin başka bir bölümüne, Cl^- son denge değeri 0.100 M olacak kadar NaCl katılıyor ve pH değeri HNO_3 ile 2.00'ye ayarlanıyor. Çözeltide oluşan tüm demir türlerini yazınız ve molar derişimlerini bulunuz. **(50p)**

b-Ayrışma reaksiyonu; ara yükseltgenme basamağındaki bir elementin hem yüksek hem de düşük yükseltgenme basamağında ürün verdiği bir süreçtir.

Aşağıda klor için standart elektrot potansiyelleri ve yarı hücre reaksiyonları verilmiştir.

Alkali (Bazık)	E°/V	Asidik	E°/V
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} / \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0.37	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ / \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.20
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} / \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.30	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ / \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.19
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} / \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0.68	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ / \text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}$	1.67
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} / \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^-$	0.42	$\text{HOCl} + \text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	1.36	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	1.36

Aşağıdakileri hesaplayınız **(30p)**.

i) Suyun iyonlaşma sabitini (K_{su}) hesaplayınız.

ii) Klorun +1 ve -1 yükseltgenme basamaklarındaki ayrışma reaksiyonu için denge sabitini bazık ortamda hesaplayınız.

iii) HOCl için pK_a değerini hesaplayınız.

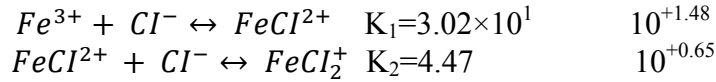
ÇÖZÜM

a-

$$25 \text{ mL} \rightarrow 100 \text{ mL} \quad 4 \times \text{seyrelme} \quad A = \varepsilon b C \quad \varepsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.3200}{1.0 \times 1.00 \times 10^{-5}} = 32000$$

$$C' = \frac{A}{\varepsilon b} = \frac{0.0800}{32000 \times 1.0} = 2.50 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$4 \times C' = 1.00 \times 10^{-5} = C$$



$$K_1 = \frac{[\text{FeCl}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^{-}]} = 30.2$$

$$K_2 = \frac{[\text{FeCl}_2^{+}]}{[\text{FeCl}^{2+}][\text{Cl}^{-}]} = 4.47$$

$$\text{FeCl}^{2+} = (30.2) \times (0.100) \times (\text{Fe}^{3+})$$

$$\text{FeCl}^{2+} = 3.02 \times (\text{Fe}^{3+})$$

$$\text{FeCl}_2^{+} = 4.47 \times (\text{FeCl}^{2+}) \times (0.100) = (4.47) \times (30.2) \times (0.100) \times (0.100) \times (\text{Fe}^{3+})$$

$$\text{FeCl}_2^{+} = 1.35 \text{ Fe}^{3+}$$

$$\text{Toplam Fe} = 1.00 \times 10^{-5} = \text{Fe}^{3+} + \text{FeCl}^{2+} + \text{FeCl}_2^{+}$$

$$1.00 \times 10^{-5} = \text{Fe}^{3+} + 3.02 \text{ Fe}^{3+} + 1.35 \text{ Fe}^{3+}$$

$$= 5.37 \text{ Fe}^{3+}$$

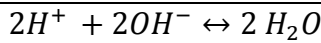
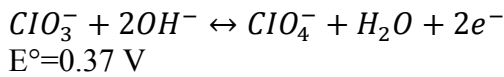
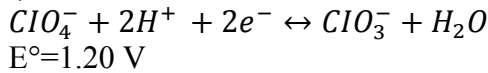
$$\text{Fe}^{3+} = 1.86 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{FeCl}^{2+} = 5.62 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{FeCl}_2^{+} = 2.51 \times 10^{-6} \text{ M}$$

b-

i)



$$0 = 1.20 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{ClO}_3^{-}]}{[\text{H}^{+}]^2 [\text{ClO}_4^{-}]} - \left[0.37 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{ClO}_3^{-}][\text{OH}^{-}]^2}{[\text{ClO}_4^{-}]} \right]$$

$$-1.20 + 0.37$$

$$= -\frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{ClO}_3^{-}]}{[\text{H}^{+}]^2 [\text{ClO}_4^{-}]} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{ClO}_3^{-}][\text{OH}^{-}]^2}{[\text{ClO}_4^{-}]}$$

$$= \frac{-0.0592}{2} \log \left[\frac{[ClO_3^-][ClO_4^-]}{[H^+]^2[ClO_4^-][ClO_3^-][OH^-]^2} \right]$$

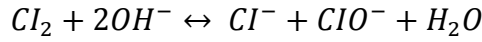
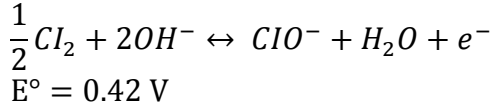
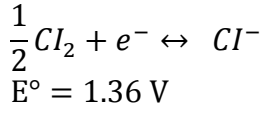
$$-1.20 + 0.37 = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[K_{su}]^2}$$

$$\frac{-1.20 + 0.37}{-0.0592} = \log \frac{1}{[K_{su}]^1}$$

$$\log K_{su} = -14.02$$

$$K_{su} = 9.54 \times 10^{-15}$$

ii)



$$K_{dis} = \frac{[Cl^-][ClO^-]}{[OH^-]^2[P_{Cl_2}]}$$

$$0 = 1.36 - 0.0592 \log \frac{[Cl^-]}{[P_{Cl_2}]^{\frac{1}{2}}} - \left[0.42 - 0.0592 \log \frac{[P_{Cl_2}]^{\frac{1}{2}}[OH^-]^2}{[ClO^-]} \right]$$

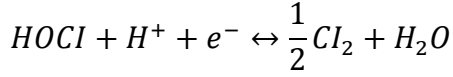
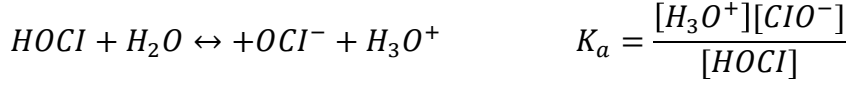
$$-1.36 + 0.42 = -0.0592 \left[\log \frac{[Cl^-]}{[P_{Cl_2}]^{\frac{1}{2}}} + \log \frac{[ClO^-]}{[OH^-]^2[P_{Cl_2}]^{\frac{1}{2}}} \right]$$

$$\frac{-1.36 + 0.42}{-0.0592} = \log \frac{[Cl^-][ClO^-]}{\underbrace{P_{Cl_2}[OH^-]^2}_{K_{dis}}}$$

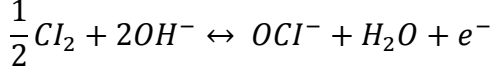
$$+15.87 = \log K_{dis}$$

$$K_{dis} = 1.32 \times 10^{+16}$$

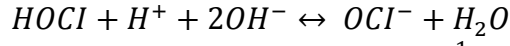
iii)



$$E^\circ = 1.63 \text{ V}$$



$$E^\circ = 0.42 \text{ V}$$



$$0 = 1.63 - 0.0592 \log \frac{[P_{Cl_2}]^{\frac{1}{2}}}{[HOCl][H^+]} - \left[0.42 - 0.0592 \frac{[P_{Cl_2}]^{\frac{1}{2}}[OH^-]^2}{[ClO^-]} \right]$$

$$\frac{-1.63 + 0.42}{-0.0592} = \log \left[\frac{[P_{Cl_2}]^{\frac{1}{2}} [ClO^-]}{[HOCl][H^+][P_{Cl_2}]^{\frac{1}{2}}[OH^-]^2} \right]$$

$$= \log \left[\frac{[ClO^-]}{[HOCl][H^+][OH^-]^2} \right] = \log \left[\frac{[ClO^-]}{[HOCl][K_{su}][\frac{K_{su}}{H_3O^+}]} \right]$$

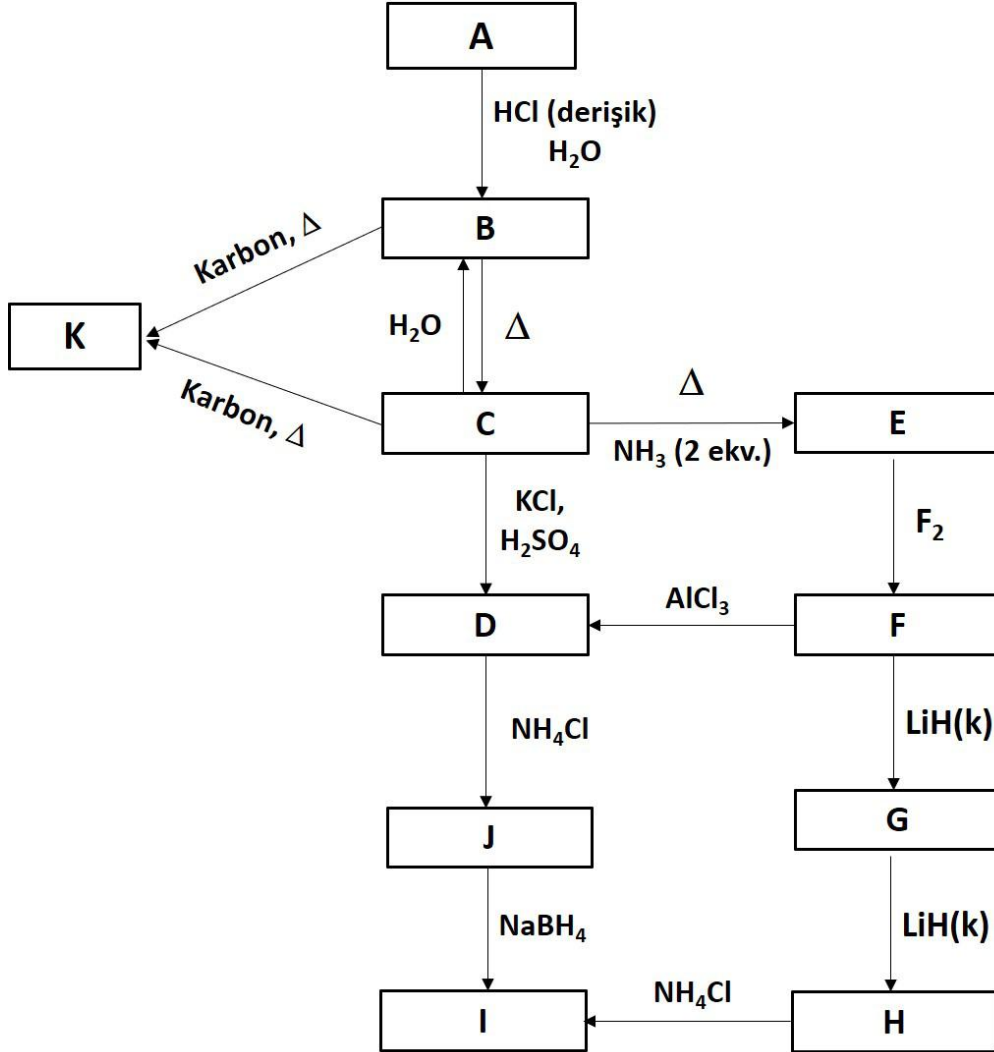
$$20.43 = \log \left[\frac{[ClO^-][H_3O^+]}{[HOCl][K_{su}]^2} \right] = \log K_a - \log [K_{su}]^2$$

$$20.43 + 2 \log K_{su} = \log K_a \rightarrow K_a = 2.748 \times 10^{-8}$$

$$pK_a = 7.561$$

ANORGANİK KİMYA (160P)

A minerali enerji alanında önemli bir yeri olan **X** elementini içerir. **X** elementi son yörüngesinde ns^2np^1 elektron konfigürasyonuna sahiptir. Bahsi geçen **A** mineralinin formülü: $Na_2X_4O_7 \cdot yH_2O$ olup (y tam sayıdır), kütlece %11,52 **X** elementi içerir. Aşağıda **A** mineralinden başlayarak diğer **X** bileşiklerinin sentezleri için diyagram verilmiştir.



- **E** bileşiği grafit yapısında olup, aynı zamanda grafitle izoelektroniktir.
- **G** bileşiği kütlece %78,2 oranında **X** elementi içeriğine sahip, D_{2h} nokta grubundadır.
- **J** ve **I** bileşikleri siklik yapıda olup, D_{3h} nokta grubundadırlar.
- **K** bileşiği yüksek erime noktasına sahip, çok sert bir bileşiktir.

1. **X** elementini bulunuz. **A** mineralinin gerçek formülünü hesaplayarak bulunuz. (20p)
2. **B'den K'ya** kadar tüm bileşikleri bulunuz, kapalı formüllerini yazınız. **E** ve **K** bileşikleri hariç molekül yapılarını çiziniz. (104p)

3. i) $G \rightarrow H$, ii) $H \rightarrow I$ ve iii) $J \rightarrow I$ dönüşümleri için tepkime denklemlerini yazınız. (36p)

ÇÖZÜM

1. Verilen elektron konfigürasyonundan yararlanılarak **X** elementinin 13. grupta yer aldığı belirlenir. O zaman olası elementler B, Al, Ga, In, Tl'dur. **A** mineralinde X yüzdesi:

$$4M_x / (4M_x + 23 \times 2 + 16 \times 7 + 18y) = 0.1152$$

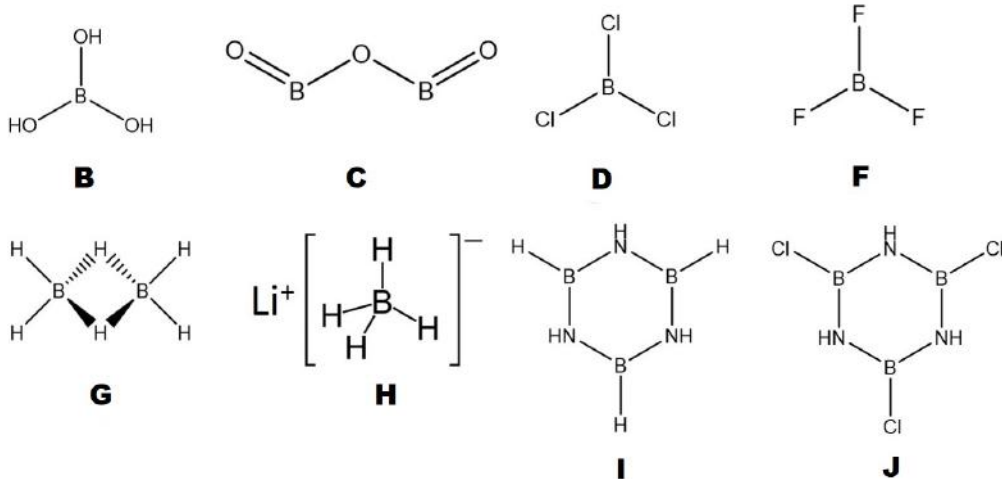
Enerji alanında kullanılması ipucu elementin bor (B) olması ihtimalini artırıyor ve yerine koyduğumuz zaman:

$$4 \times 11 / (4 \times 11 + 23 \times 2 + 16 \times 7 + 16y) = 0.1152$$

$y = 10$ çıkıyor. Tam sayı olmasından dolayı elementin **bor (B)**, **A** mineralinin formülünün ise $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, yani boraks minerali olduğu bulunur. (Toplam 20 puan)

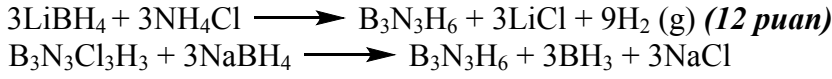
2. Borat yapılarının asidik ortamlarda suyla hidrolizinden borik asit – H_3BO_3 (**B**) oluşur. Borik asidin ısıtılması sonucu bor trioksit- B_2O_3 (**C**) oluşur. B_2O_3 'ün 2 ekv. amonyak varlığında yüksek sıcaklıklarda ısıtılması ile grafitle izoelektrik ve aynı yapıda olan bor nitrür- **BN** (**E**) oluşur. BN'nin florürle reaksiyondan bor triflorür- BF_3 (**F**) gazı açığa çıkar ve bu gazın AlCl_3 ile tepkimesi sonucu bor triklorür- BCl_3 (**D**) bileşiği oluşur. BF_3 'ün LiH(k) ile tepkimesinden diboran- B_2H_6 (**G**) ve B_2H_6 'nın tekrar LiH(k) ile tepkimesinden lityum borhidür- LiBH_4 (**H**) oluşur. LiBH_4 'ün NH_4Cl ile tepkimesinden benzen yapısına benzer borazin- $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (**I**) oluşur. B_2O_3 'ün NH_4Cl ile tepkimesinden benzen yapısında $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ (**J**) bileşiği ve bu bileşiğinde NaBH_4 ile tepkimesi ile **borazin (I)** oluşur. H_3BO_3 veya B_2O_3 'ün yüksek sıcaklıkta karbon ile tepkimesi sonucu elmas sertliğine sahip olan bor karbür- B_4C (**K**) bileşiği elde edilir.

(her madde için 8 puan, toplamda 80 puan)



(her yapı için 3 puan, toplamda 24 puan)

3. $\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{LiH} \longrightarrow 2\text{LiBH}_4$ (12 puan)

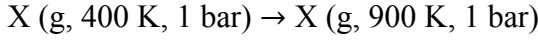


FİZİKOKİMYA-1 (180p)

(a) **(58p)** 2 mol monoatomik ideal gaz 1 bar ve 300 K'de adyabatik tersinir olarak genişletiliyor. Son basınç 0.4 bar olduğuna göre:

- (i) Son hacim nedir?
- (ii) Son sıcaklık nedir?
- (iii) Bu işlem sırasında gaz üzerine yapılan iş ne kadardır?
- (iv) Bu işlem sırasında gazın iç enerji değişimi ne kadardır?

(b) **(64p)** 3 mol ideal gaz aşağıdaki hal değişimine uğratılıyor:



İdeal gaz için:

$$C_{p,m} = 27.52 + 43.3 \times 10^{-3} T - 138.2 \times 10^{-7} T^2 \frac{J}{\text{mol K}}$$

denklemi sağlanıyor. Buna göre bu işlem sırasındaki;

- (i) entalpi değişimini hesaplayınız.
- (ii) entropi değişimini hesaplayınız.

(c) **(58p)** Mol kütlesi 136.30 g/mol olan bir AB₂ tuzunun sulu çözeltisi için aşağıdaki veriler sağlanıyor:

AB ₂ nin kütlece yüzdesi	6	10	14
Çözeltinin Yoğunluğu (g/cm ³)	1.0532	1.0891	1.1275

Buna göre 1 molal 100g AB₂ çözeltisinin hacmini hesaplayınız.

ÇÖZÜM

(a)

- (i) İdeal gazların adyabatik değişimleri için P-V ilişkisi:

$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ den hesaplanabilir. Burada $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$ dir. Monoatomik ideal gaz için $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ ve $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ dir. Dolayısıyla $\gamma = 5/3$ tür.

Öncelikle gazın ilk hacmi ideal gaz denkleminde $V_1 = 49.884 \text{ L}$ bulunur. Yukarıdaki denklemden $V_2 = 86.4421 \text{ L}$ bulunur.

(ii) Gazın son hacmi ve basıncı bilindiğinden son sıcaklık artık ideal gaz denkleminde bulunabilir. $T_2 = 207.9435 \text{ K}$ bulunur.

(iii) Adyabatik değişimler için iş:

$w = n C_{v,m} \Delta T$ formülünden hesaplanabilir. $w = -2296.07440 \text{ J}$ bulunur.

(iv) Adyabatik değişimlerde iç enerji değişimi işe eşittir. $\Delta U = -2296.07440 \text{ J}$ dür.

(b)

$dH = n C_{p,m} dT$ ifadesinden başlarsak ve

$C_{p,m} = a + bT + cT^2$ parametrik denklemini ele alırsak. Entalpi ifadesi integer edildiğinde:

$$\Delta H = n * \left(a \Delta T + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3) \right)$$

ifadesi elde edilir. Soruda verilen rakamlar yerine konduğunda

$\Delta H = 74.3 \text{ kJ}$ bulunur.

Entropi hesaplamak için:

$dS = n C_{p,m} dT/T$ ifadesinden başlarsak ve parametrik denklemi yerine koyup integer edersek aşağıdaki denklemi elde ederiz

$$\Delta S = n * \left(a \ln \frac{T_2}{T_1} + b \Delta T + \frac{c}{2} (T_2^2 - T_1^2) \right)$$

ifadesi elde edilir. Soruda verilen rakamlar yerine konduğunda

$\Delta S = 118 \text{ J/K}$ bulunur.

(c)

Öncelikle 1 molal çözeltinin kütlece % sini hesaplayalım.

% = 11.99507172 bulunur. Çözeltinin toplam hacmi çözeltinin kütlesi ve yoğunluğundan yararlanılarak bulunabilir.

kütlece %	V
6	94.9487277
10	91.8189331
14	88.691796

Çözeltinin toplam hacmi çözelti derişimin bir fonksiyonu olduğuna göre, çözelti hacmini kütlece % derişime göre grafiğe geçirirsek.

$V = -0.78211646 * c + 99.64098352$ denklemini elde ederiz.

Bu denklemde $c = 11.99507172$ değerini yerine koyduğumuzda:

$V = 90.2594 \text{ cm}^3$ bulunur.

FİZİKOKİMYA-2 (100P)

1. Bir radyoaktif izotop olan ^{131}I (e saçar) radyografik görüntüleme cihazlarında kullanılmaktadır ve radyoaktif bozunma sabiti $10.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ dir. Bu radyoaktif bozunma için

a) Bozunma yarılanma süresini gün olarak bulunuz. **(15p)**

b) ^{131}I nin başlangıç miktarının %20'sine düşmesi için gerekli süreyi gün cinsinden hesaplayınız. **(15p)**

2. Bir Co-60 örneği için bozunma hızı 8800 ışıma/saat'dir. Co-60 için yarılanma süresi 5.5 yıl ise örnekteki Co-60 miktarını g cinsinden bulunuz. **(20p)**

3. Fotokimyasal bir reaksiyonun kuantum veriminin hesaplandığı bir deney düzeneğindeki absorplayıcı madde 520 nm dalgaboyunda ve 75W gücündeki kaynağa 20 dakika maruz bırakılıyor. Işığa maruz bırakılma sonucu ortamda bulunan maddenin 0.120 mol miktarı dekompoze oluyorsa kuantum verimini hesaplayınız. (Ortamdan geçen ışık % 70 oranında absorblanıyor) ($1\text{W} = 1\text{J/s}$) **(20p)**

4.



İleri reaksiyon hız sabiti = k_a , Geri reaksiyon hız sabiti = k_a'

Reaksiyon hız sabiti = k_b

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

$$K_M = (k_a' + k_b)/k_a$$

Bir maddenin 25 °C'ta enzim katalizli reaksiyonu ve hız ifadesi yukarıda verilmiştir. Substrat konsantrasyonu 0.132 mol/L olduğunda reaksiyon hızı $1.22 \times 10^{-3} \text{ mol } \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ise bu enzimoliz reaksiyonu için maximum hızı bulunuz. Reaksiyon için Michaelis Sabiti = $K_M = 0.029 \text{ mol/L}$ (İpucu : Maximum hıza $K_M \ll [S]$ olduğunda ulaşır. $[S]$ konsantrasyondaki değişim ihmal edilir). **(30p)**

ÇÖZÜM

1. Bir radyoaktif izotop olan ^{131}I (e saçar) radyografik görüntüleme cihazlarında kullanılmaktadır ve radyoaktif bozunma sabiti $10.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ dir. Bu radyoaktif bozunma için
a) Bozunma yarılanma süresini gün olarak bulunuz.

b) ^{131}I nin başlangıç miktarının %20 sine düşmesi için gerekli süreyi gün cinsinden hesaplayınız.

a) $t_{1/2} = \ln 2 / k$ 1 gün = 86400 s $t_{1/2} = 7.94$ gün

b) $\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot t$ $\ln (100/20) = 10.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1} \cdot t$ $t = 1.59 \times 10^6 \text{ s} = 18.44$ gün

2. Bir Co-60 örneği için bozunma hızı 8800 ışıma/saat dir. Co-60 için yarılanma süresi 5.5 yıl ise örnekteki Co-60 miktarını gr cinsinden bulunuz.

$t_{1/2} = 5.5 \text{ yıl} = 48180 \text{ saat}$

Aktivite = $A = (\ln 2 / t_{1/2}) \cdot N$

$N = 8800 \text{ ışıma/saat} \cdot (48180 \text{ saat} / 0.693) = 6.12 \times 10^8 \text{ atom}$

$M = (N \cdot M_a) / N_a = 6.1 \times 10^{-14} \text{ g}$

3. Fotokimyasal bir reaksiyonun kuantum veriminin hesaplandığı bir deney düzeneğindeki absorplayıcı madde 520 nm dalga boyunda ve 75W gücündeki kaynağa 20 dakika maruz bırakılıyor. Işığa maruz bırakılma sonucu ortamda bulunan maddenin 0.120 mol miktarı dekompoze oluyorsa kuantum verimini hesaplayınız. (Ortamdan geçen ışık % 70 oranında absorblanıyor) (1W= 1J/s)

$n = \frac{P \cdot \lambda \cdot t}{h \cdot c \cdot N_A} = 0.393 \text{ mol}$ %70 absorbe oluyor $n = 0.275 \text{ mol}$ foton absorblanıyor

Quantum Verimi = $0.120 \text{ mol} / 0.275 \text{ mol} = 0.44$

4. $[S] = [S]_0$

$v_{\max} = k_b \cdot [E]_0 = [(K_M + [S]) / [S]] \cdot \square = [(0.029 \text{ mol/L} + [0.132 \text{ mol/L}]) / [0.132 \text{ mol/L}]] \cdot 1.22 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$v_{\max} = 1.48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

