TEORİK SINAV

15 Kasım 2014 Cumartesi, 09:00-13:00

Sabitler

R=8,314 J/K.mol=0,082 L.atm/K.mol	1 Faraday=96500 Coulomb	N_A=6,02x10^{23}/mol
1 eV= 1,60 x10^{-19} J	h=6,62x10^{-34} J.s	c=3.0x10^{8}m/s
m_e=9,1x10^{-31}kg	1nm=1x10^{-9} m	1 pm=1x10^{-12}m

Lütfen her soruyu size verilen cevap kağıtlarına çözünüz.

Bu sınavda toplam 8 soru vardır. Toplam 8 sayfadır.

IA 1																	0 18
1 H 1,0	IIA 2											IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	2 He 4,0
3 Li 6,9	4 Be 9,0											5 B 10,8	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2
11 Na 23,0	12 Mg 24,3	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIB 7	← 8	VIII 9	→ 10	IB 11	IIB 12	13 Al 27,0	14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9
19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45,0	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52,0	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79,0	35 Br 79,9	36 Kr 83,8
37 Rb 85,5	38 Sr 87w	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc 98,6	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 208,2	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226,0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													

58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

Analitik Kimya-1 (*10 puan*) (*Murat Alanyalıoğlu*)

Aşağıdaki çözeltilerin 25 ml'sine, 10 ml 0,075 M HCl çözeltisi ilavesi sonrası pH değerlerindeki değişim miktarını hesaplayınız.

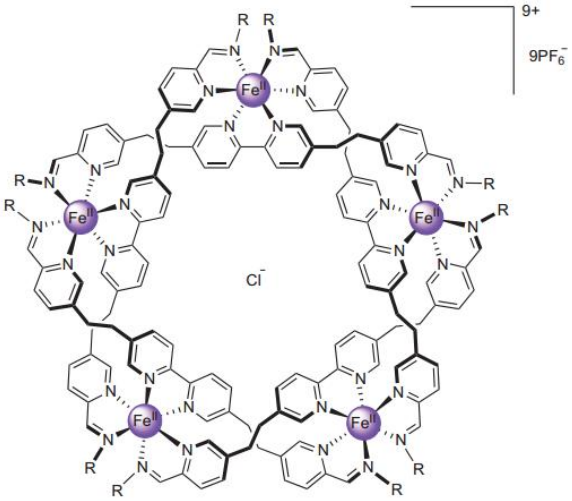
(a) 0,030 M NH_3 ve 0,015 M NH_4Cl içeren çözelti
(b) 0,035 M NH_3 çözeltisi
(c) 0,010 M KOH ve 0,060 M KCN içeren çözelti
(d) 0,065 M $NaHCO_3$ çözeltisi (ilave sonrası çözelti ısıtılıp, oda sıcaklığına soğutuluyor)
(e) 0,020 M potasyum malonat ($K^{+-}OOCCH_2COO^-K^+$) çözeltisi

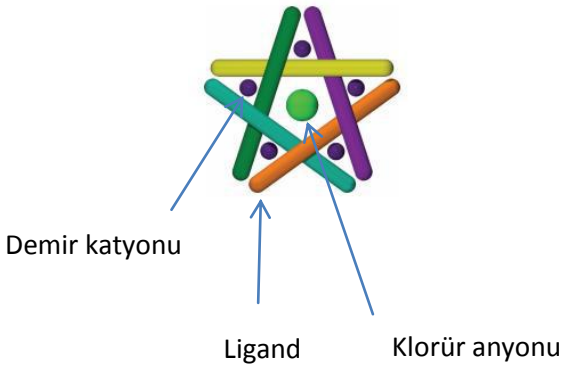
Amonyak için $K_b=1{,}75\times10^{-5}$; hidrojen siyanür için $K_a=6{,}2\times10^{-10}$; karbonik asit için $K_{a1}=4{,}5\times10^{-7}$, $K_{a2}=4{,}7\times10^{-11}$; malonik asit için $K_{a1}=1{,}4\times10^{-3}$, $K_{a2}=2{,}0\times10^{-6}$; $K_{su}=1{,}0\times10^{-14}$

Analitik Kimya-2 (*10 puan*) (*Tuğrul Nalbantoğlu*)

Bu soru iki şıktan oluşmaktadır ve her şık 5'er puandır

Nobel ödüllü Jean-Marie Lehn tarafından 1990'lı yıllarda keşfedilen *helicate* adlı moleküller uygun ligandların demir atomları etrafında oktahedral geometride kompleksleşmesi sonucu birbirlerinin altından ve üstünden geçerek aşağıdaki şekli alırlar.





Bu moleküller sonraki yıllarda birçok araştırma grubu tarafından derinlemesine incelenmiş ve birçok projenin ana konusu olmuştur. Şimdi bu molekülleri kullanarak hayali bir deney dizayn edelim.

Merkezindeki klorür anyonu çıkarılmış bir *helicate*(Hel) molekülü ile "N" adındaki bir molekülün kompleksleşme sabiti bir seri UV titrasyonu yapılarak hesaplanmak isteniyor.

Merkezdeki boşluğun ancak bir adet N molekülü barındıracak büyüklükte olduğu biliniyor. Hem *helicate* (Hel) hem de N ile kompleskleşmiş *helicate* (HelN) molekülü farklı absorblama katsayıları ile 320 nm'de ışığı absorblayabiliyor. Deney boyunca Hel konsantrasyonu sabit tutularak farklı değerlerdeki N derişimi varlığında absorbans ölçümleri yapılıyor.

A^0= N katılmadan önceki sadece Hel'den kaynaklanan absorbans

A^∞= Aşırı miktarda N katılarak elde edilen çözeltinin absorbansı (Bu sayede tüm Hel'in HelN moleküllerine dönüşmesi sağlanıyor)

A= Çeşitli N konsantrasyonlarındaki çözeltilerin absorbansı

a) Gerekli absorbans ölçümleri yapıldıktan sonra elde edilen data ile A'nın $\frac{(A-A^0)}{c_N}$ 'e karşı grafiği çizilerek lineer bir doğru elde ediliyor, bu doğrunun eğimi m= -2.4×10^{-3} olduğuna göre HelN kompleksinin oluşum sabitini hesaplayınız. (Eşitlikleri aşama aşama yazarak gösteriniz, en son elde ettiğiniz denklemi y=mx+n (y=A, x= $\frac{(A-A^0)}{c_N}$)formatına oturtmanız gerekiyor. Soruda bahsedilen doğrunun eğimi bu denklemdeki 'm' dir. En son elde ettiğiniz denklemde [N]=c_N (N'nin analitik konsantrasyonu) kabulünü yapabilirsiniz. Çünkü her bir absorbans ölçümünde kullanılan N miktarı görece olarak Hel miktarından yeterince fazladır)

b) Yukarıdaki şekilde de görüldüğü üzere bir *helicate* molekülü merkezindeki boşlukta 1 klorür anyonu barındırabilmektedir. Merkezi boş olan helicate (Hel) ile klorür anyonunun oluşturduğu kompleksin (HelCl) oluşum sabiti asetonitril içerisinde 5×10^{12} olduğuna göre; 25 ml asetonitril içerisinde 1 M'lık HelCl ile 25 ml asetonitril içerisinde 0.5 M'lik $AgPF_6$ 'ın karıştırılması ile elde edilen çözeltideki Hel konsantrasyonunu hesaplayınız

- $AgPF_6$ tuzunun asetonitril içerisindeki çözünürlük sabiti sonsuzdur (Ag^+ ve PF_6^- iyonları şeklinde çözünür)
- AgCl nin asetonitril içerisindeki çözünürlük sabiti = 4×10^{-13}

[Hel] = Boş *helicate* konsantrasyonu
[HelCl] = Klor bağlı *helicate* konsantrasyonu
$[HelCl]_0$ = Seyrelmeden sonraki (t = 0 anindaki) HelCl nin başlangıç konsantrasyonu, yani analitik konsantrasyonu
K_{ol} = Kompleksin oluşum sabiti
$K_{çç}$ = AgCl' nin asetonitril içerisindeki çözünürlük sabiti

$[Ag^+]$ = Gümüş iyonu konsantrasyonu
$[Ag^+]_0$ = Seyrelmeden sonraki (t = 0 anindaki) Ag^+ nin başlangıç konsantrasyonu, yani analitik konsantrasyonu

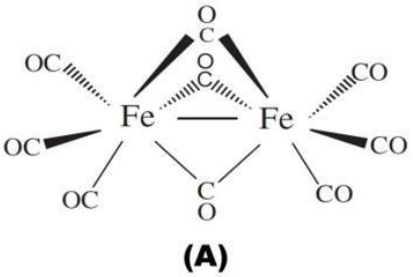
$ax^2+bx+c = 0$ şeklindeki bir denklemin çözümü aşağıdaki gibidir

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

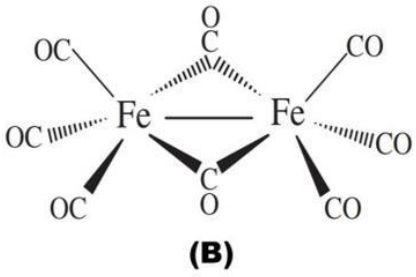
İnorganik Kimya-1 (*10 puan*) *(Önder Metin-Ayşen Yılmaz)*

1) **(a)** M. Safa ve arkadaşları[1] didemir nonakarbonil ($Fe_2(CO)_9$)'in yüksek basınç altında uyarılma sonucu yapısal değişikliklerini Raman spektroskopi ile incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre; ***(i)*** 0-7 GPa basınç aralığında sadece faz değişiminin olduğu ve molekül yapısının **Şekil (A)**'daki gibi olduğu; ***(ii)*** 7 GPa basınçta uyarılma ile yapıdan bir CO grubunun ayrıldığı ve yüksek basınç altında kararlı kalabilen $Fe_2(CO)_8$'e dönüştüğü (**Şekil (B)**); ***(iii)*** 7 GPa'dan daha yüksek basınçlarda ise $Fe_2(CO)_8$ molekülünün köprü CO bağlarının koptuğu ve **Şekil (C)** ve **Şekil (D)**'de yapıları verilen moleküllere dönüştüğü bulunmuştur. **Şekil A, B, C** ve **D**'de verilen moleküllerin ait oldukları simetri nokta gruplarını bulunuz. (**Not:** *Çalışmalarınızı moleküller üzerinde gösteriniz*)

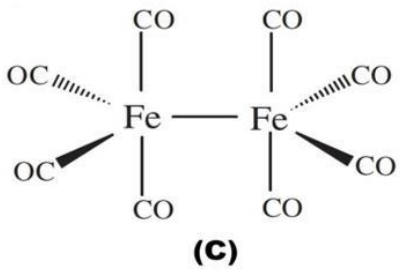
*([1]M. Safa, Z. Dong, Y. Song, Y. Huang, Canadian Journal of Chemistry, **2007**, 85, 866-872.)*



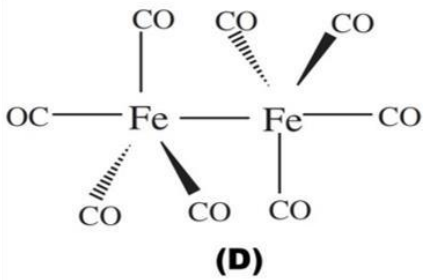
(A)



(B)



(C)



(D)

(b) N_2^+ iyonunun molekül orbitali enerji düzeyi diyagramını çiziniz. σ_{2p} molekül orbitalinde kaç tane elektron bulunur?

İnorganik Kimya-2 (*10 puan*) *(Ferdi Karadaş)*

Kalsiyum metalinin farklı gruplarda bulunan **A**, **B** ve **C** elementleri ile tepkimesinden **D**, **E** ve **F** bileşikleri oluşmaktadır. **D** ve **F** bileşikleri suda bazik bir çözelti oluştururken **E** bileşiğinin sulu çözeltisi nötrdür. **D** bileşiği yapısında hem kovalent hem de iyonik bağ içermektedir. Nem çekici özelliğe sahip iyonik **E** bileşiğinin erime noktası **F** bileşiğinden daha düşüktür. **F** bileşiğinin kristal yapısında Ca iyonları **C** iyonlarının oluşturduğu tüm oktahedral boşlukları doldurmaktadır.

A'nın **B** ile tepkimesinden **K**, **B** ile **C**'nin tepkimesinden **L**, **A** ile **C** nin tepkimesinden **M** bileşikleri oluşmaktadır. **K** ve **M** apolar, **L** polar bileşiktir.

B ve **C** aynı periyotta iken **A** elementi farklı periyottadır.

a) A, B ve C hangi elementlerdir?
b) A, B ve C elementlerinin Ca elementi ile tepkimelerini denkleşmiş halleriyle yazınız.
c) K, L ve M bileşiklerini oluşma tepkimeleriyle birlikte yazınız.
d) Ca, A, B ve C elementlerinin erime noktalarını karşılaştırınız.

Fizikokimya-1 (*10 puan*) *(Özgür Birer)*

Bir kaptaki 10.0 g su -10,0 ^oC de süper soğutulmuş olarak (sıvı fazda) bulunmaktadır.

A. Eğer kabın duvarları adiyabatik ise ve donma sabit basınçta gerçekleşiyorsa, entalpi değişiminin sıfır olduğunu gösteriniz. Donma bittikten sonra dengede kaç gram buz bulunacaktır?
B. Eğer kabın duvarları çevre ile ısı alış verişine izin veriyorsa ve donma sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleşiyorsa, suyun tamamı -10 ^oC de buza dönüşür. Toplam entropi değişimini $\Delta S_{su}+\Delta S_{çevre}$ hesaplayınız.

Su için c_p: 4,18 J/g.K Buz için c_p: 2,05 J/g.K ΔH_{erime}: 333,6 J/g

Fizikokimya-2 (*10 puan*) *(Yavuz Dede)*

1. Hidrojen moleküllerinin (H_2) dikromat iyonları $(Cr_2O_7)^{2-}$ tarafından yükseltgenmesi, Cu^{2+} katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Bu tepkimenin hız ifadesi

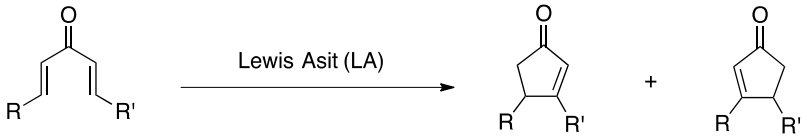
$$v = \frac{k[H_2][Cu^{2+}]^2}{k'[H_2] + k''[Cu^{2+}]}$$

şeklindedir. (Hız ifadesi dikromattan bağımsızdır.)

a) Verilen hız ifadesi ile uyumlu bir tepkime mekanizması öneriniz.
b) Durağan hal (steady state) yaklaşımını kullanarak hız ifadesini doğrulayınız.

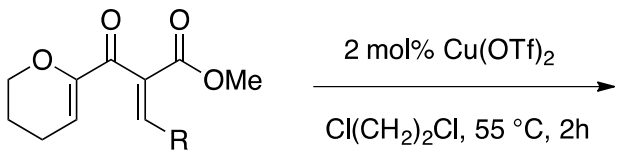
Organik Kimya-1 (10 Puan)*(Görkem Günbaş)*

Nazarov halkalanması, mucidi Ivan Nikolaevich Nazarov (1906–1957) ardından adlandırılmıştır ve organik kimyada siklopentanon tipi yapıların sentezinde sıklıkla kullanılır. Genel bir örneği aşağıda verilmiştir.



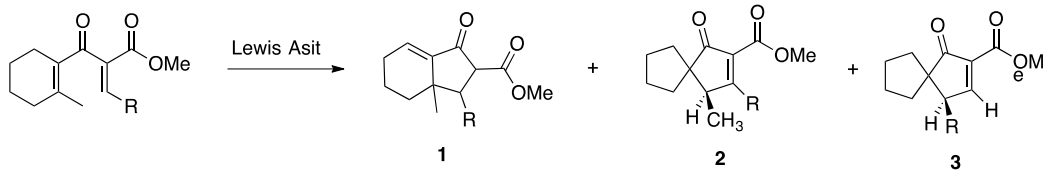
a) Yukarıda verilen bu örnek için mekanizmayı çiziniz ve neden iki farklı regioizomer oluştuğunu açıklayınız.

b) Frontier ve arkadaşları (JACS, **2003**, *125*, 14278) aşağıda gösterilen ön maddeye uygulandığı zaman Nazarov halkalanmasının 99% regioseçicilikte (konumsal seçicilik) sadece 1 ürün verdiğini göstermiştir.



Bu ürünü çiziniz ve regioseçiciliğin sebebini kısaca açıklayınız.

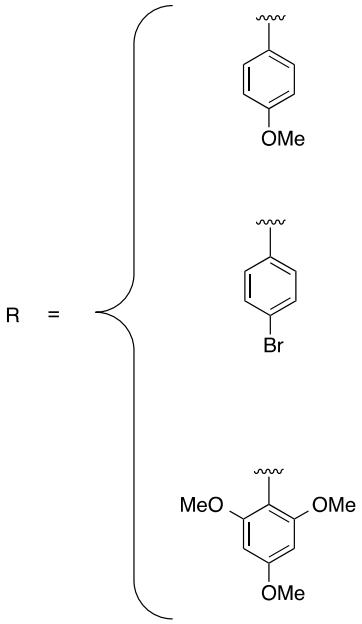
c) Nazarov halkalanmaları bazen "sekteye" uğrayabilir. Aşağıdaki Nazarov ön maddesinden oluşan 3 farklı ürünün nasıl oluştuğunu mekanizmasını kısaca çizerek açıklayınız.



Lewis asit: Ligand-Cu(X)

d) D kısmındaki reaksiyonda bakır katalizöründen 100% mol oranında konduğunda (yani katalitik değil stokiyometrik), ve "katalizör" yapısında bulunan X anyonları koordine olamayan tip anyonlar seçildiğinde (anyondaki negatif yükün birçok atom üzerine dağılmış olduğu tip moleküller, örneğin SbF_6) çok büyük miktarda spiro bileşiklerinin (**2** ve **3**) oluştuğu gözlenmiştir. Bu sonucu kısaca açıklayınız.

e) D kısmında bahsedilen koşullar altında yapılan reaksiyonlarda farklı **R** gruplarının ürün seçiciliğine (**2** ve **3** arasında) olan etkisi incelenmiştir ve aşağıdaki sonuçlar gözlemlenmiştir. Bu sonuçlarının olası sebeplerini kısaca açıklayınız.

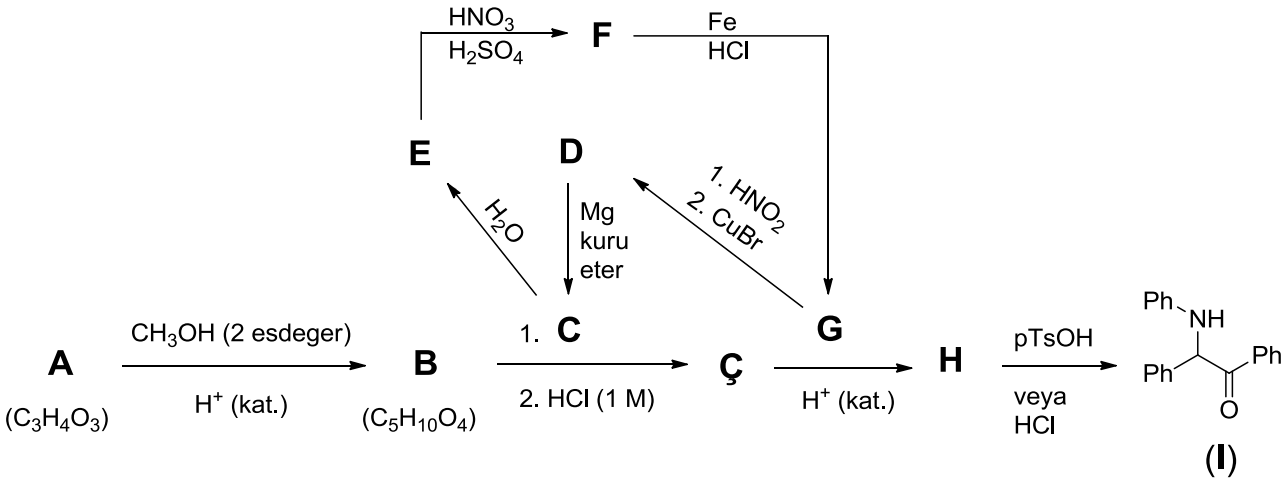


Sadece **3** oluşmuştur.

1:1 oranında **2** ve **3** oluşmuştur.

Sadece **2** oluşmuştur.

Organik Kimya-2 (*10 puan*)*(Salih Özçubukçu)*



- A bileşiğinin çözeltisi asidik <u>değildir</u>.
- (kat.) katalitik miktarda kullanıldığı anlamına gelmektedir.
- pTsOH = *para*-toluensülfonik asit

a) A'dan H'a tüm bileşiklerin yapısını bulunuz.
b) H'dan I'ya geçiş tepkimesinin mekanizmasını çiziniz.