

2002 Yılı 2. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

Analitik Kimya 1

$M(OH)_3$ yapısında bir çökeltiyle dengede olan bir sulu çözelti göz önüne alınmaktadır.

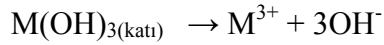
$$pK_{\text{çç}} = 26.57$$

- Yukarıdaki çözeltide pH değerini bulunuz.
- Bu çözeltide $M(OH)_3$ için molar çözünürlük nedir?
- Yukarıdaki çözeltiden alınan iki ayrı parçaya aşağıda tanımlanan asit-baz indikatör çözeltilerinden birer damla katılırsa oluşacak rengi belirleyiniz. Yanıtınızı kısaca açıklayınız.

Indikator	Asit Rengi	Baz Rengi	pK_a
Metil Turuncusu	Kırmızı	Turuncu	3.46
Fenolftaleyn	Renksiz	Kırmızı	9.00

ÇÖZÜM

$M(OH)_3$ için molar çözünürlük = s



c	0	0
- s	+s	+3s
<hr/>		
c-s	s	3s

- $K_{\text{çç}} = [M^{3+}][OH^-]^3 \Rightarrow 10^{-26.57} = (s)(3s)^3 \Rightarrow s = 9.99 \times 10^{-8}$
- $[OH^-] = 3 \times s = 2.99 \times 10^{-7} \Rightarrow pOH = -\log([OH^-]) \Rightarrow pOH = 6.52$
- $pH = 14 - pOH = 7.48$

b) Molar çözünürlük = $s = 9.99 \times 10^{-8}$

c) Indikatorler için:

$pK_a \pm 1 < pH \Rightarrow$ bazik rengi

$pK_a \pm 1 > pH \Rightarrow$ asidik rengi

Metil Turuncusu : Baz rengi = Turuncu

Fenolftaleyn : Asit rengi = Renksiz

Analitik Kimya 2

HIn yapısında bir asit-baz indikatörü için K_a değeri 1.00×10^{-6} olarak veriliyor. Indikatörün asidik şekli 450 nm de absorblamaktadır. Bazik şekli renksizdir. Toplam HIn derişimi 1.00×10^{-4} M olan ve pH 5.50 değerine tamponlanmış bir çözelti, 1.00 cm örnek hücresi içinde absorbans değeri olarak 0.350 vermektedir.

- Yukarıdaki çözeltide hacim değışmesi olmadan pH değeri 6.50 yapılabilseydi, aynı koşullardaki absorbans değeri ne olurdu?
- pH 5.50 iken çözelti ne renktir?
- pH 6.50 iken çözelti ne renktir?
- (b) ve (c) çözeltilerinin hangisinin rengi daha soluktur?
- Absorblama deneylerinde kullanılacak bir ışık filtresi hangi renkte olmalıdır?

ÇÖZÜM

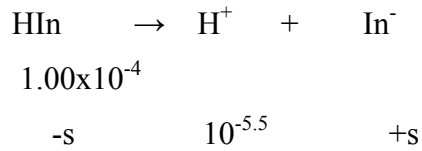
Lambert-Beer kanunu konsantrasyonla Absorbans arasında ilişki kuruyor:

$$A = \epsilon lc$$

A: Absorbans, ϵ : Molar absorbtivite, l = hücre uzunluğu ve c : Konsantrasyon

- Önce pH = 5.5 olan çözeltiyi kullanarak Molar absorbtivite değerini bulunabilir:

$$pH = 5.5 \Rightarrow [H^+] = 10^{-5.5}$$



$$(1.00 \times 10^{-4} - s) \quad (10^{-5.5}) \quad (s)$$

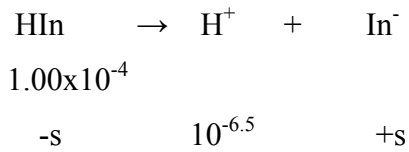
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1.00 \times 10^{-6}$$

$$s = 2.40 \times 10^{-5} \Rightarrow [\text{HIn}] = 1.00 \times 10^{-4} - s \Rightarrow [\text{HIn}] = 7.60 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Bulunan konsantrasyon değerini ve Lambert-Beer yasasını kullanarak Molar absorbtivite bulunabilir:

$$A = 0.350 = e \times 1 \times 7.60 \times 10^{-5} \Rightarrow e = 4.606 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{pH} = 6.50 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-6.50}$$



$$(1.00 \times 10^{-4} - s) \quad (10^{-6.5}) \quad (s)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{[10^{-6.5}][s]}{[10^{-4} - s]} = 1.00 \times 10^{-6}$$

$$s = 7.60 \times 10^{-5} \Rightarrow [\text{HIn}] = 1.00 \times 10^{-4} - s \Rightarrow [\text{HIn}] = 2.40 \times 10^{-5}$$

$$A = \epsilon c l = (4606)(1)(2.40 \times 10^{-5}) = \underline{\underline{0.111}}$$

b) 450 nm : portakal rengi

c) $A_{\text{pH} = 6.5} < A_{\text{pH} = 5.5} \Rightarrow$ Soluk Portakal rengi

d) c

e) Absorplama deneylerinde kullanılacak ideal ışık filtresinin absorplanan rengi tam geçirmesi gerekir. 450 nm’de absorplanan renk mavi, görünen renk turuncudur. Bu nedenle en uygun filtre mavi renktir.

Anorganik Kimya 1

a. ClF_2^+ , BrCl_2^- , CH_3^+ ve SF_4^{2+} moleküllerinin Lewis yapılarını çiziniz, moleküllerdeki tüm atomların formal yüklerini, değerliklerini bulunuz. Merkez atomların hibritlerini yazınız ve molekülün geometrisini, bağ açılarını, polar mı apolar mı olduğunu bulunuz.

b. Bir gün 119 atom numaralı element bulunursa atomun en belirgin özelliği hangisi olur?

i. Geçiş metali olması

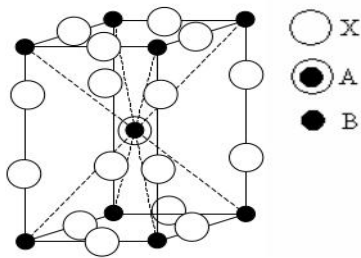
iii. Konfigürasyonunun $7p^5$ ile bitmesi

ii. 3 tane eşleşmemiş elektron bulunması

iv. Ametal olması

v. İyonlaşma enerjisinin küçük olması

c. Aşağıdaki molekülün formülünü bulunuz



ÇÖZÜM

a)

Formal yük(F.Y) = B – A

B: Bağ yapmamış atomdaki değerlik elektron sayısı

A: Bağ yapmış atomdaki değerlik elektron sayısı (bağ sayısı + eşleşmemiş elektron sayısı)

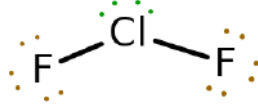
Molekül Geometrisi : AX_nE_m ($n, m = 1, 2, 3, \dots$, X : Atom, E: Eşleşmemiş elektron)

ClF_2^+

toplam valans elektron sayısı : $7 + 7 \times 2 - 1 = 20$

Merkez atom : Cl

Lewis yapısı:



Formal Yükler:

F.Y(F) = $7 - 7 = 0$ Her iki Flor için de aynı

F.Y(Cl) = $7 - 6 = +1$

Değerlikler:

F = -1

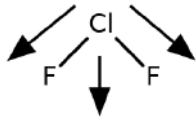
Cl = +3

Merkez atom için Hibrit: 4 elektron grubu olduğu için $\Rightarrow sp^3$

Molekul Geometrisi: $AX_2E_2 \Rightarrow$ Açısal

Bağ açısı : 104.5°

Molekul Polaritesi : net dipol sıfırdan farklı olduğu için molekül Polar

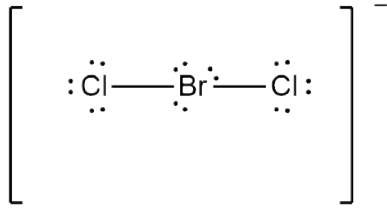


BrCl₂⁻

toplam valans elektron sayısı : $3 \times 7 + 1 = 22$

Merkez atom : Br

Lewis yapısı:



Formal Yükler:

F.Y(Cl) = 7 – 7 = 0 Her iki Cl için de aynı

F.Y(Br) = 7 – 8 = –1

Değerlikler:

Br = +1; Cl = -1

Merkez atom için Hibrit: 5 elektron grub olduğu için => sp³d

Molekul Geometrisi: AX₂E₃ : Doğrusal

Bağ açısı : 180°

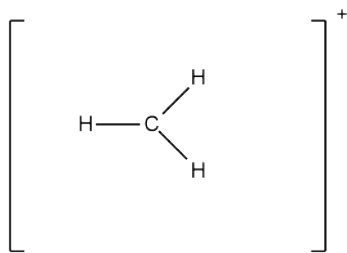
Molekul Polaritesi : net dipol = 0 olduğu için molekül Apolar

CH₃⁺

toplam valans elektron sayısı : 4 + 3 – 1 = 6

Merkez atom : C

Lewis yapısı:



Formal Yükler:

F.Y(H) = 1 – 1 = 0 Tüm Hidrojenler için aynı

F.Y(C) = 4 – 3 = +1

Değerlikler:

C = -2

$$H = +1$$

Merkez atom için Hibrit: 3 elektron grub olduğu için $\Rightarrow sp^2$

Molekul Geometrisi: AX_3 : Üçgen-düzlemsel

Bağ açısı : 120°

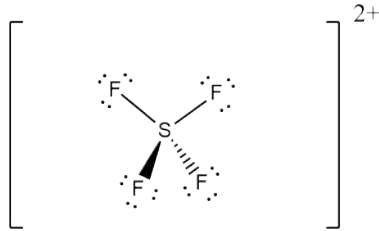
Molekul Polaritesi : net dipol = 0 olduğu için molekül Apolar



toplam valans elektron sayısı : $6 + 4 \times 7 - 2 = 32$

Merkez atom : S

Lewis yapısı:



Formal Yükler:

$$F.Y(S) = 6 - 4 = +2$$

$$F.Y(F) = 7 - 7 = 0 \quad \text{Tüm F atomları için aynı}$$

Değerlikler:

$$F = -1; \quad S = +6$$

Merkez atom için Hibrit: 4 elektron grub olduğu için $\Rightarrow sp^3$

Molekul Geometrisi: AX_4 : Düzgün-Dört yüzlü

Bağ açısı : 109.5°

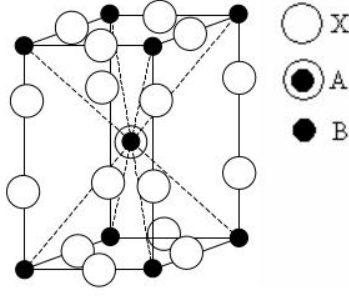
Molekul Polaritesi : net dipol = 0 olduğu için molekül Apolar

b)

Atom Numarası = 119 \Rightarrow 1 A Grubu

1-A grubu Elementlerinin İyonlaşma enerjileri küçüktür

c)



Birimi hücreye atomların yaptığı katkı, atomun hücre içindeki yerine göre değişir.

Kenardaki atomların her biri $\frac{1}{4}$, köşedeki atomların her biri $\frac{1}{8}$ atom olarak sayılır. Merkezdeki atomun tamamı birim hücreye aittir. Burdan yola çıkarak birim hücredeki atomların sayıları dolayısıyla da oranları hesaplanabilir.

$$\text{X atomu sayısı} = 16 \times \frac{1}{4} = 4$$

$$\text{A atomu sayısı} = 1$$

$$\text{B atomu sayısı} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

Molekülün formülü: **ABX₄**

Anorganik Kimya 2

Alkali veya toprak alkali metallerden biri oksijen ile B, hidrojen ile A bileşiğini oluşturur.

B nin A ya oranı kütlece 1.33 olduğuna göre;

a. A ve B bileşiklerinin formüllerini yazınız.

b. $B + H_2O \rightarrow$

c. $B + CO_2 \rightarrow$

ÇÖZÜM

a)

M Alkali Metal olursa

$$B = M_aO_b$$

$$A = MH$$

$$1.33 = \frac{a \times M + b \times 15.99}{M + 1.008}$$

$a = b = 1 \Rightarrow M = 44.45$ Bu molekül ağırlıklı element 1-A Grubunda bulunmuyor

$a = b = 2 \Rightarrow M < 0$

$a = 1, b = 2 \Rightarrow M = 92.9$ Bu molekül ağırlıklı element 1-A Grubunda bulunmuyor

M 2-A Grubunda olursa

$A = MH_2$

$B = M_aO_b$

$$1.33 = \frac{a \times M + b \times 15.99}{M + 2 \times 1.008}$$

$a = b = 1 \Rightarrow M = 40 \Rightarrow Ca$

B : CaO

A : CaH₂

b) CaO + H₂O → Ca(OH)₂

c) CaO + CO₂ → CaCO₃

Fizikokimya 1

$AB_2X \rightarrow AB_2 + 1/2X_2$ reaksiyonunun hızı $k[AB_2X]$ olarak bulunmuştur. Tepkime mekanizması;

$AB_2X \rightarrow AB_2 + X$ (k_1)

$AB_2X + X \rightarrow AB_2 + X_2$ (k_2)

a. $k = 2k_1$ olduğunu gösteriniz.

b. Yarılanma süresinin 3 dakika olduğu sıcaklığı bulunuz.

T (K)	300	310	320	330
k (s ⁻¹)	3.85×10^{-3}	13.85×10^{-3}	50×10^{-3}	150×10^{-5}

c. $\Delta S_{\text{tepkime}}$ yi hesaplayınız. Yaptığınız varsayımları açıklayınız.

ÇÖZÜM

a)

$$\text{Hız} = k[\text{AB}_2\text{X}] = k_1[\text{AB}_2\text{X}] + k_2[\text{AB}_2\text{X}][\text{X}] \quad (1)$$

X için Durgun hal yaklaştırması:

$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{AB}_2\text{X}] - k_2[\text{AB}_2\text{X}][\text{X}] = 0$$

$$k_2[\text{AB}_2\text{X}][\text{X}] = k_1[\text{AB}_2\text{X}] \quad (2)$$

$$\text{Hız} = 2k_1[\text{AB}_2\text{X}] = k[\text{AB}_2\text{X}] \Rightarrow \mathbf{k = 2k_1}$$

b)

$$\text{Hız} = k[\text{AB}_2\text{X}] \quad 1. \text{ dereceden denklem}$$

Birinci dereceden denklem için konsantrasyonun zamanla değişimi:

$$\ln[\text{C}] = \ln[\text{C}_0] - kt$$

$$\text{yarılanma süresi} = t_{1/2}$$

$$t = t_{1/2} \Rightarrow [\text{C}] = [\text{C}_0]/2$$

$$\ln([\text{C}_0/2]) = \ln([\text{C}_0]) - kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

$$t_{1/2} = 3 \text{ dakika} = 180 \text{ saniye}$$

$$k = 3.85 \times 10^{-3} \text{ san}^{-1}$$

$$\mathbf{T = 300 \text{ K}}$$

c)

$$\ln \frac{k(300)}{k(310)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right)$$

$$E_a = 98992.05 \text{ J}$$

$E_a = \Delta H$ varsayımı yapılabilir

$$\Delta H = 98992.05 \text{ J/mol}$$

$$k = e^{-\Delta G/RT}$$

$$k = 3.85 \times 10^{-3}, T = 300 \text{ K}$$

$$\Delta G = 13867.79 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$13867.79 = 98992.05 - 300 \times \Delta S$$

$$\Delta S = 283.74 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Fizikokimya 2

0.361 gram izooktan ın 25.0000 °C’de 500 gram su içeren sabit hacimli(bomba) kalorimetresinde stokiyometrik miktarda oksijen ile yakılmıştır. Kalorimetrenin ısı kapasitesi (içerdiği su dışında) 32 J/K olarak ölçülmüştür. İzooktanın tamamıyla yanması sonucunda suyun sıcaklığı 33.220 °C ye ulaşmıştır.

- 0.361 gram izooktanın yanması sonucundaki iç enerji değişimini hesaplayınız.
- 1 mol izooktanın yanması sonucundaki ΔE ’yi hesaplayınız.
- Eğer aynı miktarda izooktan sabit basınç kalorimetresinde yakılsaydı yapılan iş ne olurdu?
- İzooktan için ΔH° oluşma değerini hesaplayınız.

$$\Delta H^\circ \text{ oluşma } (\text{CO}_2 \text{ (g)}) = -393,51 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H^\circ \text{ oluşma } (\text{H}_2\text{O(s)}) = -285,83 \text{ kJ/mol}$$

$$R = 8,314 \text{ J/K.mol (25 °C’de izooktan sıvıdır.)}$$

ÇÖZÜM

a)

Suyun Isı kapasitesi = 75.291 J/Kmol

Suyun Mol Ağırlığı = 18.015 gram/mol

Yapılan iş = $w = -p \times \Delta V$

$V = \text{sabit} \Rightarrow w = 0$

Açığa çıkan ısı = $q_v = C_{\text{kalorimetre}} \times \Delta T + n_{\text{su}} C_{\text{su}} \times \Delta T$

$$q_v = -(33.220 - 25.000) \times \left(32.00 + \frac{500}{18.015} \times 75.291 \right) \times 10^{-3} = -17.45 \text{ kJ}$$

$\Delta E = q + w = q$ ($w = 0$ olduğu için)

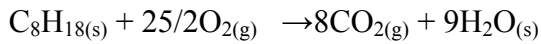
$\Delta E = 17.45 \text{ kJ}$

b)

$$n(\text{izooktan}) = \frac{0.361}{114.231} = 3.160263 \times 10^{-3}$$

$$\Delta E_{\text{yanma}} = - \frac{-17.45 \text{ kJ}}{3.160263 \times 10^{-3} \text{ mol}} = -5522 \text{ kJ/mol}$$

c)

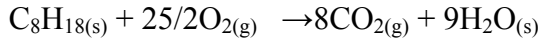


$$\Delta n_{\text{gaz}} = 8 - 12.5 = -4.5$$

$$\Delta(pV) = \Delta nRT = -11.1554 \text{ kJ/mol}$$

d)

$$\Delta H_{\text{yanma}} = \Delta E + \Delta(pV) = -5522 - 11.155 = -5533 \text{ kJ/mol}$$



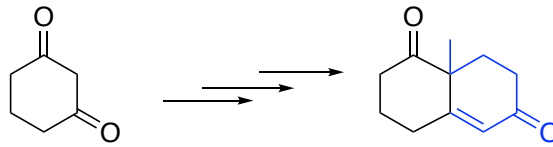
$$\Delta H_{\text{reaksiyon}} = \Delta_{\text{oluşma}}H(\text{ürünler}) - \Delta_{\text{oluşma}}H(\text{reaktifler})$$

$$-5533 = 8 \times (-393.51) + 9 \times (-285.83) - \Delta_{\text{oluşma}}H$$

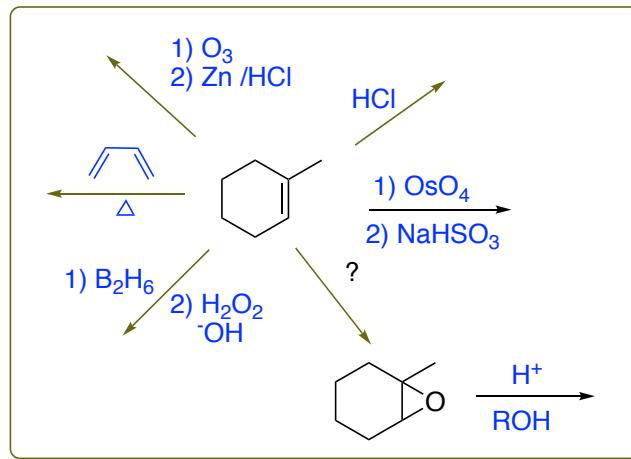
$$\Delta_{\text{oluşma}}H = -187 \text{ kJ/mol}$$

Organik Kimya I

a) Aşağıdaki dönüşümü nasıl gerçekleştirirsiniz.



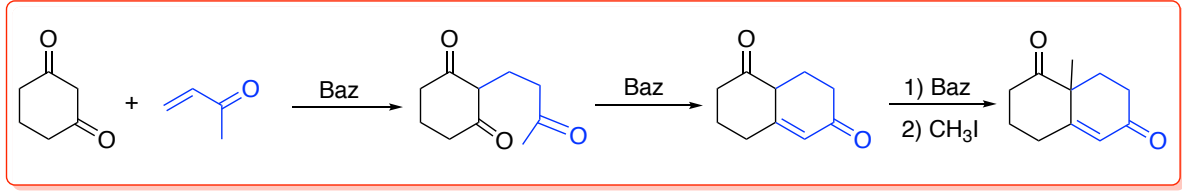
b) Aşağıdaki tepkimede boş bırakılan kısımları tamamlayınız



ÇÖZÜM

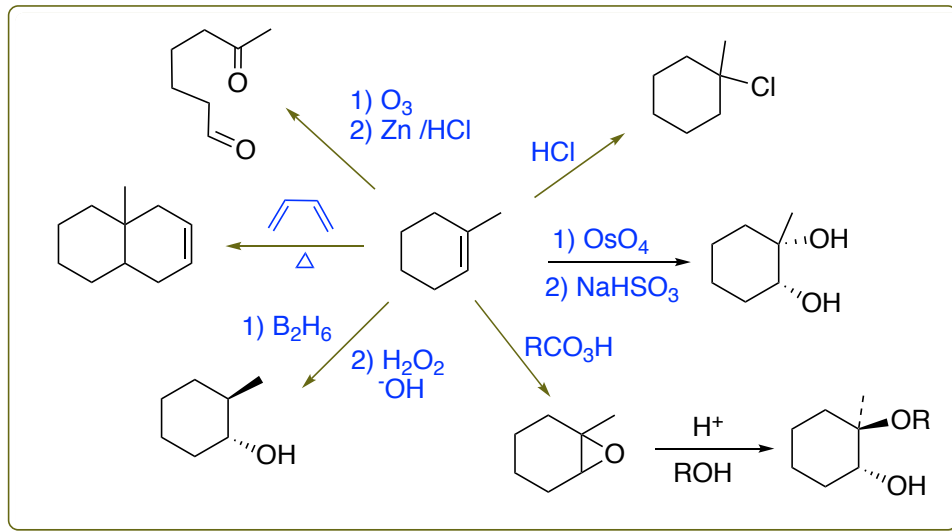
Tepkime Robinson annulation (Robinson) kenetlenmesi olarak bilinir ve altılı halka oluşumunda, özellikle doğal ürün sentezlerinde yaygın olarak kullanılır. Tepkimede öncelikle baz diketonun en asidik hidrojenini koparır ve oluşan enolatın enon bileşiğine Micheal tipi katılması sonuca triketon bileşiği oluşur. Triketon bileşiğinin molekül içi aldol kondenzasyonu sonucu bisiklik yapıdaki diketon elde edilir. Son aşama en asidik hidrojen

atomlarına sahip karbon atomunun alkilasyonunu içermektedir.



b.

Tepkime şeması Diels-Alder siklokatılma, hidroborasyon (cis ve anti Markovnikov katılma) epoksidasyon ve epoksitin borderline SN2 şartlarında açılması, cis dihidroksilasyon, ve Markovnikov kuralına göre alkenlere hidrohalojenür katılması tepkimelerini içermektedir.



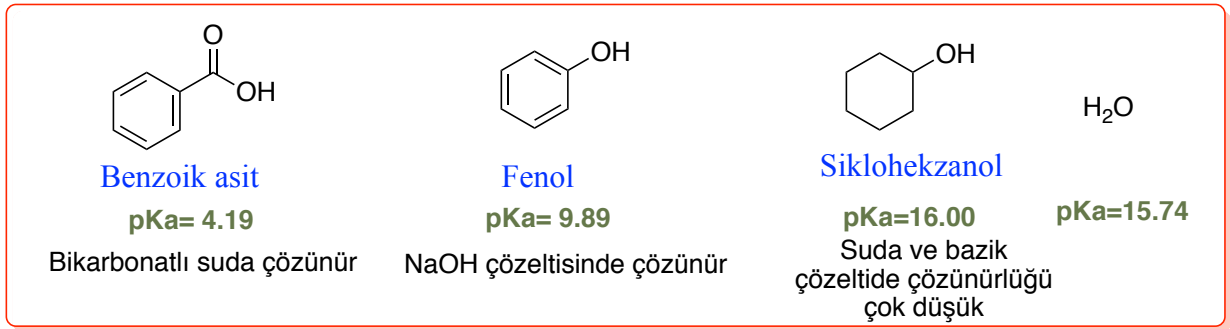
Organik Kimya II

- Alkol, fenol, karboksilik asit nasıl ayırt edilir?
- Fenol, benzoik asit, siklo hekzanol, o-kloro benzoik asit, p-nitrofenol, p-klorobenzoik asidi, asitlik kuvvetlerine göre büyükten küçüğe sıralayınız.

ÇÖZÜM

a. Karışım halindeki alkol, fenol, karboksilik asit nasıl ayırt edilir?

Asitler, fenol ve alkollere göre suda daha iyi çözünürler. Bununla beraber bu üç tür bileşiklerin asitliği farklı olduğu için bu özelliklerinden faydalanılarak bunlar birbirinden ayrılabilir. Her üçünü içeren karışım organik bir çözücünde çözüldükten sonra, karışım karbonatlı su ile ekstrakte edildiğinde, karboksilik asit tuzuna dönüşerek su fazına geçerken, alkol ve fenol organik gazda kalır. Su fazı alındıktan sonra, organik faz bu kez sodyum hidroksit çözeltisi ile ekstrakte edilirse bu kez fenol, fenolate dönüşerek su fazına alınmış olur. Su fazı ve organik faz birbirinden ayrıldığında, organik fazda alkol kalacaktır. Su fazı asitlendirilerek, su fazındaki fenolat tekrar fenole dönüştürülür. Düşük karbonlu alkoller (örneğin metanol ve etanol) suda iyi çözünür. Alkollerde karbon sayısı arttıkça sudaki çözünürlükleri azalır. Bu yüzden düşük karbonlu alkolleri asit ve fenollerden ayırmak için kullanılacak en etkin yöntem, fraksiyonlu destilasyon yöntemidir.



b) Asitlik kuvvetini etkileyen en önemli parametre proton (H⁺) ayrıldıktan sonra geriye kalan anyonun kararlı kılınmasıdır. Anyonlar başlıca iki şekilde kararlı kılınır. i) Anyondaki negatif yük rezonans ile ne kadar çok atom üzerine etkin bir şekilde dağılırsa anyon o kadar kararlı olur. ii) Elektron çeken gruplar anyonları kararlı kılarken, elektron sağlayan gruplar anyonları kararsız yapar. Bu yüzden de molekülde elektronegatif atom sayısı ve bu atomların asit merkezine yakınlığı asitlik gücünü önemli derecede etkiler.

Verilen örnekler içinde karboksilik asit içeren türlerin diğerlerine göre daha asidiktir. Çünkü karboksilik asitlerde karboksil grubu proton verdikten sonra oluşan anyon mutlak bir rezonansla karbonil grubu oksijenine dağılır. Benzoik asitin klorlu türevinin benzoik asite göre daha asidik olması beklenir çünkü klor elektronegatif bir atomdur. Klor atomu karboksil grubuna ne kadar yakın ise etkisini o kadar fazla gösterir. Klor atomunun mezomerik etkisi

orto ve para konumlarında aynı olacağı için, bu iki izomerlerin asitlikleri arasındaki fark üzerine bariz bir etki göstermez. Fenolik hidrojen atomları alkollerdeki OH hidrojeni ile kıyaslandığında, fenollerin daha asidik olması beklenen bir durumdur. Burada asıl etken yine rezonanstır. Fenoller protonlarını verdikten sonra oluşan fenoksi iyonu, oksijen atomları üzerindeki elektronların ve dolayısıyla negatif yükün rezonansla kısmen aromatik halkaya dağılmasından dolayı kararlı kılınırlar ve bu da fenollerin alkollere göre daha asidik yapar. Bu noktada çok az da olsa, indüktif etkiden de söz etmek gerekir. Alkollerde alkil grubu indüktif olarak elektron sağlayan bir grup iken, fenollerde aril grubunun elektron sağlama gücü nispeten düşmüştür. *p*-Nitrofenol ile fenol mukayese edildiğinde, nitro grubunun asitliği artırması beklenir. Çünkü nitro grubu hem indüktif olarak hem de mezomerik etki ile halkadan elektron çeken bir gruptur. Nitro grubu fenolik OH grubuna uzak olsa bile, alkoksi anyonu para konumundaki nitro grubu tarafından hem ilave bir rezonans yapısı hemde güçlü elektron çekme kabiliyeti ile rezonans yapılarını kararlı kılar. Fenol ile benzoik asitin asitliği karşılaştırıldığında, benzoik asitin daha asidik olmasının nedeni şudur. Buradaki asıl faktör, ilave bir oksijen atomu olmasından ziyade, karboksilik asitlerde karboksil grubu proton verdikten sonra oluşan anyon mutlak bir rezonansla karbonil grubu oksijenine dağılırken, fenoksit iyonundaki yük yada elektron çiftleri kısmen rezonansa uğrar. Çünkü bu tür rezonans yapılarında aromatik halkanın aromatikliği kaybolduğu için bu rezonans halleri kısmen tercih edilir. Elektron çifti ve anyon zamanının çoğunu oksijen atomu üzerinde geçirir.

