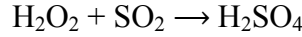


1996 Yılı 4. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

Analitik Kimya I

0.5073 g kükürt içeren bir organik bileşik O_2 ile yakılarak SO_2 oluşturuluyor. Oluşan SO_2 , H_2O_2 ile aşağıdaki denklemlere göre H_2SO_4 'e dönüştürülüyor:



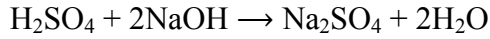
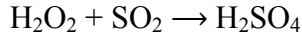
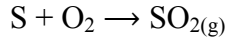
Açığa çıkan H_2SO_4 'ü titre etmek için 33.29 mL 0.1115M NaOH çözeltisi gerekiyor.

Örnekteki kükürdün ağırlıkça yüzdesini hesaplayınız.

ÇÖZÜM

$$m_{\text{bileşik}} = 0.5073 \text{ g}$$

Soruda bahsedilen tepkimeler aşağıda verilmiştir.



$$n_{NaOH} = 2n_{H_2SO_4} = 2n_{SO_2} = 2n_S$$

$$n_{NaOH} = 33.29 \text{ ml} \times 0.1115 \text{ M} = 3.712 \text{ mmol} = 2n_S$$

$$n_S = 1.856 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_S = n_S \times MA_S = 1.856 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 32.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.0596 \text{ g}$$

$$\text{Bileşik içinde S yüzdesi} = \frac{0.0596 \text{ g}}{0.5073 \text{ g}} \times \%100 = \%11.74$$

Analitik Kimya 2

Toprak alkali metaller, F^- iyonu ile çöktürülebilir.

a) 0.015M Ba^{2+} nın çökmesi için en az kaç molar F^- gerekir? $K_{çç} = 1.73 \times 10^{-6}$

b) 0.015 M 100.00 mL Ba^{2+} içeren çözeltiyi çöktürmek için en az kaç mg NaF ilavesi gerekir?

c) 0.50 g NaF 0.015 M 100 mL Ba^{2+} çözeltisine katıldığında kalan Ba^{2+} derişimi nedir?

ÇÖZÜM

Bir maddenin çöktüğünü kabul edebilmek için derişiminin 1000’de 1’inden daha azına inmiş olması gerekir.

a) Bu durumda dengedeki Ba^{2+} derişimi 1.5×10^{-5} olmalıdır.

Dengede, $K_{\text{çç}} = 1.73 \times 10^{-6} = 0.015 \times 10^{-3} \times [\text{F}^-]^2$, $[\text{F}^-] = 0.340 \text{ M}$

Bu durumda çökme tepkimesine göre derişim değışimleri aşağıda verilmiştir.



Başlangıç (M)	0.015	C	-
Değişim (M)	- n	- 2n	-
Denge (M)	1.5×10^{-5}	0.340	-

Eklenmesi gereken florür iyonu derişimi = $C = 0.340 + 2(0.015 - 1.5 \times 10^{-5}) = 0.370 \text{ M}$

b) $0.370 \text{ M} \times 100 \text{ ml} = 37 \text{ mmol (NaF)}\text{F}^-$ eklenmelidir.

$m(\text{NaF}) = 37 \text{ mmol} \times (23.0 + 19.0) \text{ mg/mmol} = 1554 \text{ mg}$

c) Eklenen NaF mol miktarı = $0.50 \text{ g} / (42.0 \text{ g/mol}) = 0.0119 \text{ mol}$

Eklenen NaF derişimi = $0.0119 \text{ mol} / 0.100 \text{ L} = 0.119 \text{ M}$ (Hacmin değışmediğı varsayılır)

Ortamda bulunan Ba^{2+} iyonu derişimi = 0.015 M



Başlangıç (M)	0.015	0.119	-
Değişim (M)	- 0.015	- 0.030	-
Değişim (M)	+ s	+ 2s	
Denge (M)	s	$0.089 + 2s$	-

$K_{\text{çç}} = 1.73 \times 10^{-6} = s \times (0.089 + 2s)^2 = 4s^3 + 0.356s^2 + 7.921 \times 10^{-3}s$

$s = 2.16 \times 10^{-4} \text{ M}$, denge sağlandıktan sonra ortamda kalan baryum iyonu derişimi

%27.06 Na, %16.47 N, %56.47 O içeren (A) bileşiği, %21.2 N, %48.9 O, %6.1 H ve %23.8 S içeren (B) bileşiği ile 250°C’de dikkatlice ısıtılıyor, (tepkime-1).Oluşan gazlar kurutucu bir sistemden geçirilerek (C) gazı ayrıştırılıyor. Na metalinin sıvı amonyak ile tepkimesi sonucu (D) katısı oluşuyor (tepkime-2). (C) ve (D) bileşiklerinin 190°C de tepkimeye girmesi sonucu (E), (F) ve (G) bileşikleri elde ediliyor, (tepkime-3) (E) katısı otomobillerde hava yastıklarında kullanılır. Isı ve katalizörün etkisi ile (E) katısı bozunarak oluşturduğu gaz, hava yastığını doldurarak kazalardaki ölüm riskini azaltır, (tepkime-4) (F) katısı kuvvetli bir bazdır. (G) bileşiği ise gaz olup zayıf baz özelliği göstermektedir.

- a) A-G' ye kadar olan tüm bileşikleri bulup, formüllerini yazınız.
b) Belirtilen tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız.

ÇÖZÜM

$$A: \quad n_{Na} = \frac{27.06k}{23.0} = 1.176k$$

$$n_N = \frac{16.47k}{14.0} = 1.176k$$

$$n_O = \frac{56.47k}{16.0} = 3.529k$$

$$Na_{\frac{1.176k}{1.176k}} N_{\frac{1.176k}{1.176k}} O_{\frac{3.529k}{1.176k}} : NaNO_3$$

$$B: \quad n_H = \frac{6.1k}{1.0} = 6.1k$$

$$n_N = \frac{21.2k}{14.0} = 1.514k$$

$$n_O = \frac{48.9k}{16.0} = 3.05k$$

$$n_S = \frac{23.8k}{32.1} = 0.74k$$

$$H_{\frac{6.1k}{0.74k}} N_{\frac{1.514k}{0.74k}} O_{\frac{3.05k}{0.74k}} S_{\frac{0.74k}{0.74k}} : H_8N_2O_4S : (NH_4)_2SO_4$$

C: N₂O, D: NaNH₂, E: NaN₃, F: NaOH, G: NH₃

b) **Tepkime-1:** 2NaNO₃ + (NH₄)₂SO₄ → 2N₂O(C) + 4H₂O + Na₂SO₄

Tepkime-2: Na + NH₃ → NaNH₂(D) + ½ H₂

Tepkime-3: N₂O + 2NaNH₂(D) → NaN₃(E) + NaOH(F) + NH₃(G)

Tepkime-4: NaN₃ → Na + 3/2 N₂

Anorganik Kimya 2

a) Bir metalin klor ile yaptığı bileşiklerin birincisinde metalin ağırlıkça yüzdesi %85.2 ikinci bileşikte ise %65.7'dir.

i. Bu bileşiklerin katlı oranlar kanununa uyduğunu gösteriniz.

ii. Metaller ve halojenlerin kimyasal özelliklerini de dikkate alarak metalin molekül ağırlığını ve bileşiklerin basit formüllerini yazınız.

iii. Birinci bileşiğin CsCl yapısında olduğunu kabul ederek, metal katyonun yarıçapı 1.40 \AA ve klor anyonunun yarıçapı 1.81 \AA olduğuna göre, Cl^- anyonlarının birbirlerine dokunup dokunmadıklarını bulunuz. Eğer dokunmuyorlarsa aralarındaki boşluğu hesaplayınız.

b) Bir atomun kovalent bileşiklerindeki gerçek yükü, değerliği ile formal yükü arasındadır. Bu gerçek yük ise yaklaşık olarak Lewis-Longmuir formülü ile hesaplanır ve bu yüke Lewis-Langmuir yükü denir.

Bir A-B bileşiğindeki A' nın Lewis-Langmuir yükü şu şekilde hesaplanır:

$$A_{L-L} = [\text{değerlik elektron sayısı}] - [\text{eşlenmemiş elektron sayısı}] - 2 \times \sum \frac{X_A}{X_A + X_B}$$

Burada X_A ve X_B , A ve B atomlarının elektronegativiteleridir. Örneğin HCN molekülünde Lewis-Langmuir yükü şöyle hesaplanır (Elektronegativiteler: C:2.6 N:3.05 H:2.1)

$$C_{L-L} = 4 - 0 - 2 \times \left[\frac{2.6}{2.6 + 3.05} \times 3 + \frac{2.6}{2.6 + 2.1} \right] = 0.13$$

* Yukarıdaki işlemin 3 ile çarpılma nedeni karbon-azot bağının üçlü olmasıdır.

i. S_2F_2 , SF_2 , SF_4 , SF_6 moleküllerindeki kükürt atomunun formal yükünü, değerliğini ve Lewis-Langmuir yükünü hesaplayınız. (El. Neg. : S:2.6 F:4)

ii. Bunların hangisi, S-F bağının polarizasyon derişimi ile en yakın paralellik gösterir? Sebebinin açıklayınız.

c) $(\text{Cl}_5\text{Ru})_2\text{O}$ bileşiğinde Ru-O-Ru bağ açısı 180° olduğuna göre oksijenin yaptığı hibritleşme türünü yazınız. Bağ açısının neden bu kadar büyük olduğunu açıklayınız.

ÇÖZÜM

a) i)

Birinci bileşik : MCl_a	İkinci bileşik : MCl_b
M : 85.2 Cl : 14.8	M : 65.7 Cl : 34.3

M'nin mol kütlesi M bilinmeyişi olarak denklemlerde kullanılabilir.

$$a = \frac{14.8/35.5}{85.2/M}$$

$$b = \frac{34.3/35.5}{65.7/M}$$

$$\text{Bileşilerin katlı oranı} = b/a = \frac{(34.3/35.5)(85.2/M)}{(14.8/35.5)(65.7/M)} = 3$$

ii) $a=1$ ise $M=204.4$ g/mol olarak bulunur. Tl bileşiklerinde hem +1 hem de +3 değerlik alabilen bir elementtir, bulunan sonucu doğrular.

Birinci bileşik : $TlCl$

İkinci bileşik : $TlCl_3$

iii) CsCl yapısında anyonlar basit kübik şekilde istiflenmiştir ve katyonlar hücre merkezinde bulunur. Anyon ve katyonun birbirine değdiği kabul edilir.

Tl^+ ve Cl^- iyonları birbirlerine değeri ve çapları toplamı hücre köşegen uzunluğunu verir.

Köşegen uzunluğu kullanılarak hesaplanan hücre boyutu(a), Cl^- anyon çapından daha büyükse aralarında boşluk olduğunu gösterir. Aradaki fark da boşluktur.

$$(1.40 + 1.81) \times 2 = 6.42 \text{ Å} = a\sqrt{3}$$

$$a = 3.71 \text{ Å}$$

$$\text{Anyon çapı} = 1.81 \times 2 = 3.62 \text{ Å}$$

$$\text{Aradaki boşluk} = 0.09 \text{ Å}$$

b) i) Kükürt ve florun bileşiklerinde daha elektronegatif olan atom flordur ve florun verilen bileşiklerdeki yükü -1'dir.

Formal yük = Değerlik elektron sayısı – Bağı katılmayan elektron sayısı – Bağ sayısı

S_2F_2 :

$$\text{Değerlik} = -\frac{2 \times -1}{2} = +1$$

$$\text{Formal yük} = 6 - 4 - 2 = 0$$

$$S_{L-L} = 6 - 4 - 2 \times \left[\frac{2.6}{2.6 + 2.6} + \frac{2.6}{2.6 + 4} \right] = 2 - 1.79 = 0.21$$

SF₂ :

$$\text{Değerlik} = -\frac{2 \times -1}{1} = +2$$

$$\text{Formal yük} = 6 - 4 - 2 = 0$$

$$S_{L-L} = 6 - 4 - 2 \times \left[2 \times \frac{2.6}{2.6 + 4} \right] = 2 - 1.58 = 0.42$$

SF₄ :

$$\text{Değerlik} = -\frac{4 \times -1}{1} = +4$$

$$\text{Formal yük} = 6 - 2 - 4 = 0$$

$$S_{L-L} = 6 - 2 - 2 \times \left[4 \times \frac{2.6}{2.6 + 4} \right] = 4 - 3.15 = 0.85$$

SF₆ :

$$\text{Değerlik} = -\frac{6 \times -1}{1} = +6$$

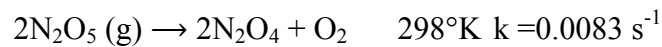
$$\text{Formal yük} = 6 - 6 = 0$$

$$S_{L-L} = 6 - 0 - 2 \times \left[6 \times \frac{2.6}{2.6 + 4} \right] = 6 - 4.73 = 1.27$$

ii) SF₆ bileşiğinde polariteyi etkileyen bağa katılmamış elektron çifti yoktur. Halbuki diğer bileşiklerde polarizasyonu elektron çifti de etkiler. Bu nedenle SF₆ bileşiği için bulunan değer en yakın paralellik gösterir.

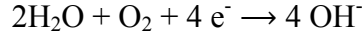
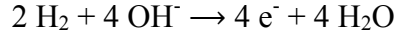
c) 180° olması sp hibritleşmesi yaptığını gösterir. Bunun sebebi Ru(Cl)₅ gruplarının sterik etkisidir.

Fizikokimya I



a. Yukarıdaki denkleme göre 2.5 mol N_2O_5 , 5 litrelik bir kaba konduğunda 1 dakika sonra kapta kaç mol N_2O_5 kalır? (Verilen tepkime birinci derecedendir)

b. Tepkime sonucu oluşan O_2 , N_2O_4 gazından ayrılarak bir yakıt pilinde kullanılmak üzere depolanıyor. Yakıt pili, CH_4 , H_2 , NH_3 gibi maddelerin O_2 ile yakılması sonucu ortaya çıkan enerjinin elektrik enerjisine dönüştüğü pillerdir.



Depolanan O_2 'nin tamamen tüketilmesi için 10 saat gerektiğine göre pilin ürettiği ortalama akımı hesaplayınız.

c. Yakıt pilinin standart elektrot potansiyeli 1.23 V olduğuna göre ΔG° 'ı hesaplayınız.

ÇÖZÜM

a) $[N_2O_5]^\circ = 2.5 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0.5 \text{ M}$

$$\ln\left(\frac{[N_2O_5]^\circ}{[N_2O_5]_t}\right) = k \cdot t$$

$$\ln\left(\frac{0.5 \text{ M}}{[N_2O_5]_{1 \text{ dk}}}\right) = 0.0083 \text{ s}^{-1} \times 60 \text{ s}$$

$$[N_2O_5]_{1 \text{ dk}} = 0.3 \text{ M}, \quad n = 1.5 \text{ mol}$$

b) Tepkime sonucu oluşan O_2 miktarı = $2.5 / 2 = 1.25 \text{ mol}$

1 mol O_2 başına 4 mol elektron geçmektedir.

$$\text{Sistemden geçen elektron miktarı} = 1.25 \text{ mol} \times 4 = 5 \text{ mol } e^-$$

$$\text{Sistemden geçen elektron miktarı} = 5 \text{ mol} \times 96485 \text{ C/mol} = 482425 \text{ C}$$

$$\text{Akım} = \text{Yük/Zaman} = 482425 \text{ C} / (10 \times 60 \times 60) \text{ s} = 13.4 \text{ A}$$

c) $\Delta G^\circ = - nFE = - 4 \times 96485 \times 1.23 = -474.7 \times 10^3 \text{ J}$

Fizikokimya 2

Saf oktanın ve saf heptanın 40°C 'deki buhar basınçları sırasıyla 31.0 mmHg ve 92.0 mmHg'dir.

1 mol heptan ve 4 mol oktan karışımının toplam buhar basıncı 43.2 mmHg olduğuna göre:

- a) Oktan ve heptanın gaz fazındaki mol kesirlerini hesaplayınız.
- b) 2 mol heptan oktan karışımı kaygan bir pistonlu kap içerisine konduğunda basınç 43.2 mmHg gelmektedir. Bu gaz karışımı adyabatik tersinir olarak 21.6 mmHg genişletildiğinde son sıcaklık kaç derece santigrat olur?
- c) Bu gaz karışımı sabit hacim kalorimetresinde yakıldığında kalorimetrenin sıcaklığı 1.8°C yükselmektedir. Kalorimetrenin ısı kapasitesini hesaplayınız.

$$C_p \text{ heptan (g), } 40^\circ\text{C} = 225 \text{ J/K.mol}$$

$$C_p \text{ oktan (g), } 40^\circ\text{C} = 255 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta H_{\text{yanma}} (\text{oktan})(\text{g}), 40^\circ\text{C} = -5512 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{yanma}} (\text{heptan})(\text{g}), 40^\circ\text{C} = -4854 \text{ kJ/mol}$$

ÇÖZÜM

$$a) X_{\text{oktan}} = \frac{0.8 \times 31.0 \text{ mmHg}}{43.2 \text{ mmHg}} = 0.574$$

$$X_{\text{heptan}} = \frac{0.2 \times 92.0 \text{ mmHg}}{43.2 \text{ mmHg}} = 0.426$$

$$b) n_{\text{oktan}} = 0.574 \times 2 \text{ mol} = 1.148 \text{ mol}$$

$$n_{\text{heptan}} = 0.426 \times 2 \text{ mol} = 0.852 \text{ mol}$$

Adyabatik değişimlerde $Q=0$, $\Delta U = W$

$$n C_v dT = - P dV = \frac{- n R T dV}{V}$$

$$(n_{\text{oktan}} C_{v,\text{oktan}} + n_{\text{heptan}} C_{v,\text{heptan}}) dT = - n_{\text{toplaml}} R T \frac{dV}{V}$$

$$(n_{\text{oktan}} C_{v,\text{oktan}} + n_{\text{heptan}} C_{v,\text{heptan}}) \frac{dT}{T} = - n_{\text{toplaml}} R \frac{dV}{V}$$

$$(n_{\text{oktan}} C_{v,\text{oktan}} + n_{\text{heptan}} C_{v,\text{heptan}}) \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = - n_{\text{toplaml}} R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = - n_{\text{toplaml}} R \ln\left(\frac{T_2 P_1}{T_1 P_2}\right)$$

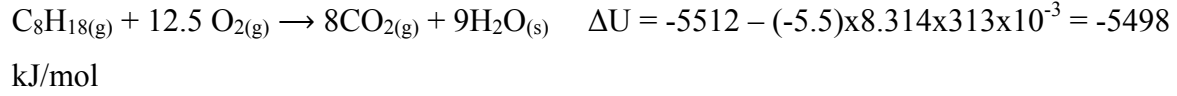
$$(n_{\text{oktan}} C_{v,\text{oktan}} + n_{\text{heptan}} C_{v,\text{heptan}}) \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n_{\text{toplaml}} R \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = - n_{\text{toplaml}} R \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$(n_{\text{oktan}} C_{p,\text{oktan}} + n_{\text{heptan}} C_{p,\text{heptan}}) \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = - n_{\text{toplaml}} R \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$(1.148 \times 255 + 0.852 \times 225) \ln\left(\frac{T_2}{313 \text{ K}}\right) = - 2 \times 8.314 \ln\left(\frac{43.2}{21.6}\right)$$

$$T_2 = 305.6 \text{ K} = 32.6^\circ\text{C}$$

c) Sabit hacimdeki enerji değişimi iç enerji değişimiyle hesaplanabilir. Tepkimenin 40 °C’de gerçekleştiği düşünülmüştür. $\Delta U = \Delta H - \Delta n_{\text{gaz}}RT$



$$C_v \text{ heptan (g), } 40^\circ\text{C} = 225 - 8.314 \text{ J/K.mol} = 216.686 \text{ J/K.mol}$$

$$C_v \text{ oktan (g), } 40^\circ\text{C} = 255 - 8.314 \text{ J/K.mol} = 246.686 \text{ J/K.mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Yanma sonucu açığa çıkan enerji} &= - (n_{\text{oktan}} \Delta U_{\text{yanma (oktan)}} + n_{\text{heptan}} \Delta U_{\text{yanma (heptan)}}) \\ &= - (-5498 \text{ kJ/mol} \times 1.148 \text{ mol} + -4841 \text{ kJ/mol} \times 0.852 \text{ mol}) = 6311.7 \text{ kJ} + 4124.5 \text{ kJ} = 10436.2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$10436.2 \text{ kJ} = \text{ısı kapasitesi} \times \Delta T = \text{ısı kapasitesi} \times 1.8^\circ\text{C}$$

$$\text{ısı kapasitesi} = 5797.9 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$$

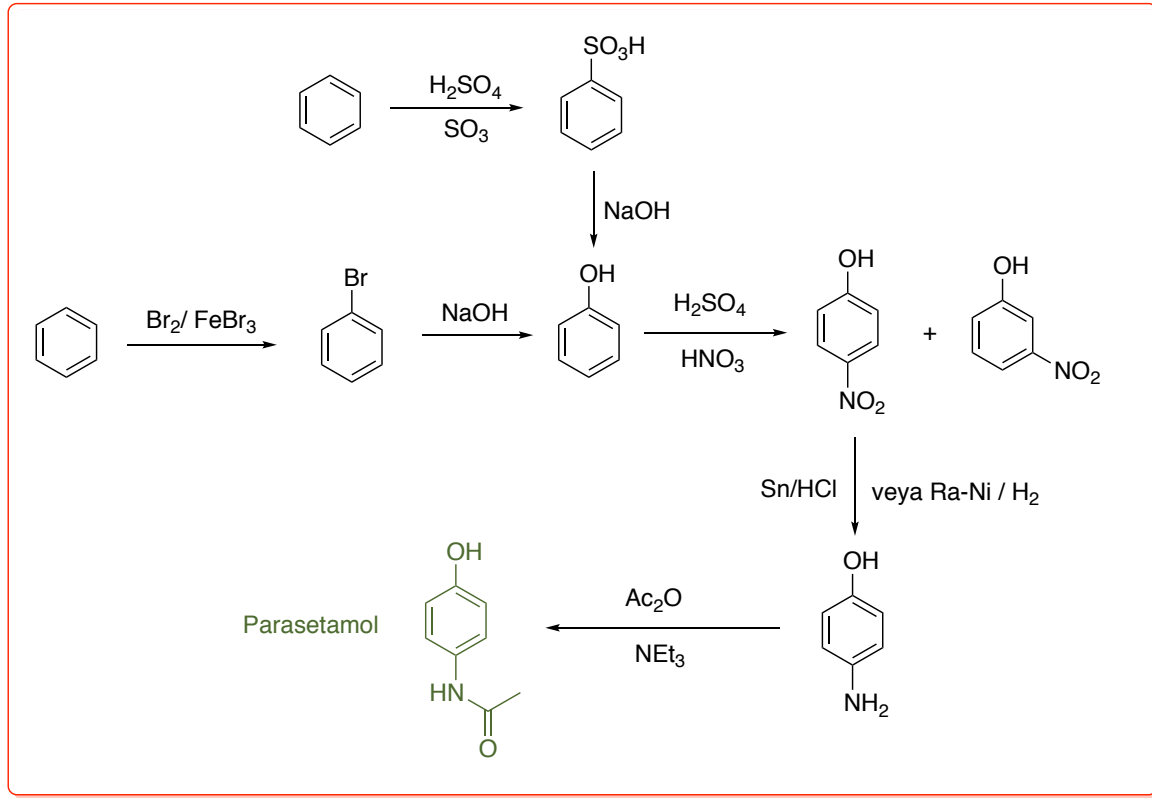
Organik Kimya I

Parasetamol olarak adı geçen organik bileşik ilaç sanayisinde önemli bir yere sahiptir. Özellikle ağrı kesicilerde aktif madde rolü oynayan bu bileşik 4-hidroksiaseanilin veya N-aseaminofenol olarak adlandırılır. Benzenden çıkarak bu bileşiği sentezleyiniz. İstedığınız maddeleri kullanabilirsiniz. Bu sentezde kullandığınız maddelerin yapılarını çiziniz, tepkimeleri gösteriniz. (Mekanizmasını göstermenize gerek yoktur.)

ÇÖZÜM

Benzenden çıkılarak sülfolama yada halojenleme tepkimeleri üzerinden iki aşamada fenol geçilebilir. Fenol türevinin nitrolama tepkimesinden orto- ve para-nitrofenol karışım halinde elde

edilir. p-Nitrofenolde nitro grubunun indirgenmesi ve daha sonra amin grubunun asetilasyonu sonucu parasetamol sentezlenir.

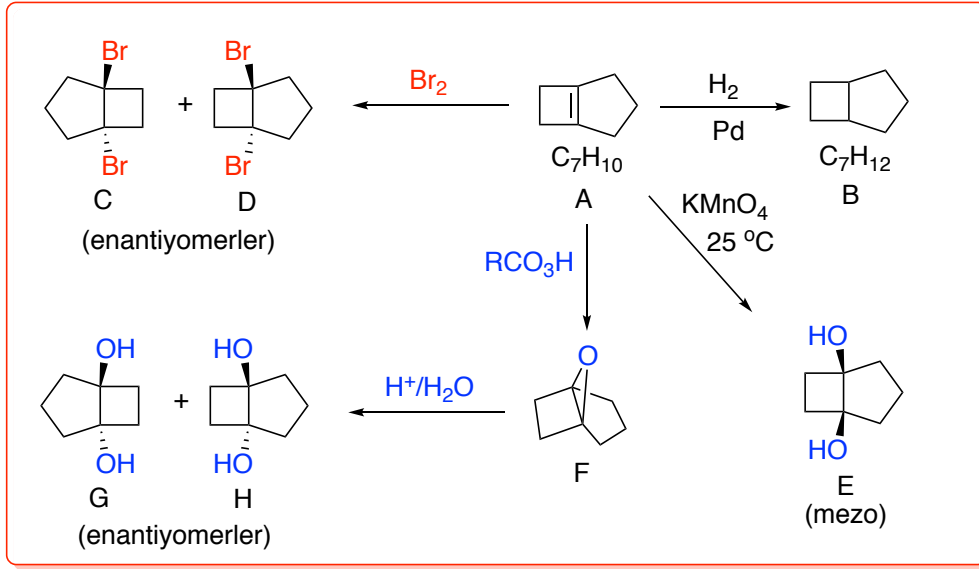


Organik Kimya II

C_7H_{10} kapalı formülüne sahip (A) bileşiğinin katalitik hidrojenasyonu sonucu C_7H_{12} kapalı formüllü (B) bileşiği oluşmaktadır. (A) bileşiğinin CCl_4 içerisinde Br_2 ile tepkimesi sonucu (C) ve (D) bileşikleri oluşur. (C) ve (D) bileşikleri birbirlerinin enantiomeridirler. (A) bileşiği bazık oramda, oda sıcaklığında KMnO_4 ile muamelesi sonucu (E) bileşiği oluşur. (E) bileşiği bir mezo yapısında bir bileşiktir. (A) bileşiğinin peroksikarboksilik asit ile tepkimesi sonucu (F) bileşiği oluşur. (F) bileşiğinin asidik su ile tepkimesinde (G) ve (H) bileşikleri oluşur. (G) ve (H) birleşikleri birbirlerinin enantiomeridirler. A'dan H'ye kadar tüm bileşiklerin yapısını bulunuz ve tepkimeleri açık olarak gösteriniz.

ÇÖZÜM

Kapalı formül molekülde üç çift bağ ekivalenti (üç çift bağ, üç halka, bir çift bağ iki halka vb) olduğunu göstermekte olup molekülün 1 mol hidrojen katıyor olması yapıda tek bir çift bağın olduğunu asetilenik üçlü bağın olmadığını gösterir. Bu durumda molekülün iki halkalı bir alken olduğu anlaşılmaktadır. Molekülün bazı tepkimelerinden mezo bileşiklerinin oluşması halkalı yapıda ve ikili bağda bir simetri olduğunu göstermektedir.



A yapısı için aşağıda açık yapıları verilen alkenler **1-9** vb alkenler de öngörülebilir. Ancak bu molekülden **1-8** yapısındaki alken çift bağlarının iki yüzü özdeş olmadığı için, bu moleküllerin hem perasit ile tepkimelerinden hem de KMnO_4 ile *cis* diolleme tepkimelerinden birden fazla ürün (*anti/syn* veya *exo/endo*) oluşur. Bunların dışında **9** yapısındaki alkenin perasit ve KMnO_4 ile tepkimelerinden tepkimelerinden her ne kadar tek ürün oluşsa da, hidrojenasyon tepkimelerinde gerilimli siklopropan halkasında da açılacağı göz önüne alındığında bu molekülün de, **A** molekülü için verilen tepkimeleri tam karşılamadığı söylenebilir.

