

1995 Yılı 3. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

ANALİTİK KİMYA I

Zayıf bir monoproitik asit olan aspirin ($C_9H_8O_4$) in pK_a değeri 3.49, çözünürlüğü 3.55 gr/dm^3 tür. Sodyum ile yaptığı tuz suda tamamen çözünür.

- Katısı ile dengede olan aspirinin pH' si nedir?
- 0.01 M aspirin suda tamamen çözünmesi için kaç gram NaOH ilave edilmelidir ve son pH ne olur?

ÇÖZÜM

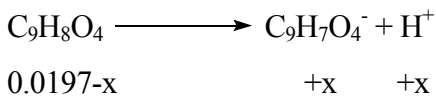
a. Suda çözünen aspirin miktarı 3.55 g/L ise

$$M(C_9H_8O_4) = 180 \text{ g/mol}$$

$$\text{Molarite} = (3.55 \text{ g} / 180 \text{ g/mol}) / 1 \text{ L}$$

Bu miktarın molaritesi: 0.0197 M

Katı ile dengede olan aspirin çözündükçe protonunu suya veriyor:

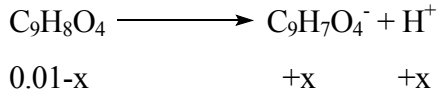


$$K_a = [C_9H_7O_4^-] [H^+] / [C_9H_8O_4] = 10^{-3.49} = x^2 / (0.0197-x)$$

$$x = [H^+] = 0.00237 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2.62$$

b) Aspirinin sudaki çözünürlüğü 3.57 g/dm^3 olduğuna göre doymuş bir aspirini çözeltisinin derişiminin 0.0197 M olacağı (a) bölümünde bulunmuştu. Bu nedenle sudaki 0.01 M aspirinin tamamıyla çözünmesi için NaOH eklenmesi gerekli değildir. Çünkü bu derişim doymuş çözeltisinin derişiminden azdır. Bu durumda 0.01 M aspirinin pH değerini bulmak yeterli olacaktır.



$$K_a = [\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-] [\text{H}^+] / [\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4] = 10^{-3.49} = x^2 / (0.01-x)$$

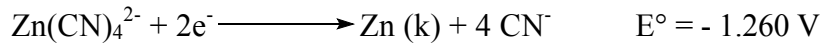
$$x = [\text{H}^+] = 0.00180 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2.75$$

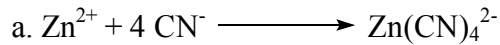
ANALİTİK KİMYA II

0.05 M KCN çözeltisine yeterli Zn metali atılıyor. Aşağıdaki yarı pil tepkimesini kullanarak;

- Kaptaki reaksiyonu yazınız.
- Kompleksin oluşum sabitini hesaplayınız.
- Dengedeki iyon derişimlerini hesaplayınız.



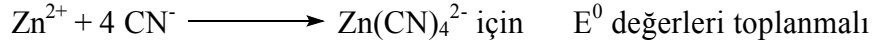
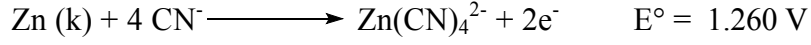
ÇÖZÜM



İstemli bir pil tepkimesi oluşturmak için voltaj değerinin pozitif olması

gereklidir. Bu nedenle kompleks tepkimesi yükseltgenme tepkimesi olarak anotta yer almalıdır. Zn^{2+} katyonunun indirgenme tepkimesi ise katotta yer almalıdır.

b.



$$E^\circ_{pil} = 1.260 \text{ V} - 0.763 \text{ V} = 0.497 \text{ V}$$

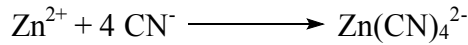
Kompleksin oluşum sabiti denge anında ölçülebildiği için, $E_{pil} = 0$ oluyor.

$$E_{pil} = E^\circ_{pil} - 0.0592/2 \times \log ([Zn(CN)_4^{2-}]/([Zn^{2+}][CN^-])) = E^\circ_{pil} - 0.0592/2 \times \log K_f$$

$$E^\circ_{pil} = 0.0592/2 \times \log K_f$$

$$K_f = 7.04 \times 10^{16}$$

c. K_f çok büyük olduğundan kullanılan 0.05 M CN^- tamamıyla $ZnCN_4^{2-}$ şekline dönüşecektir.



$$\text{yeterli } 0.05-0.05 \quad +0.0125$$

Bu durumda;

$$[CN^-] = 4[Zn^{2+}]$$

$$0.05 - [Zn^{2+}] / [Zn^{2+}] \times (4[Zn^{2+}])^4 = 7.04 \times 10^{16}$$

$[Zn^{2+}]$ miktarı 0.05 M yanında ihmal edilebilir. Çünkü kompleksin oluşum sabiti çok yüksek olduğundan, geri dönüş tepkimesinin denge sabiti oldukça küçüktür.

Aşağıdaki sonuçlara baktığımızda da bu ihmalin doğru olduğunu görmekteyiz.

$$[Zn^{2+}] = 7.74 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[CN^-] = 3.10 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[ZnCN_4^{2-}] = 0.05 \text{ M}$$

ANORGANİK KİMYA I

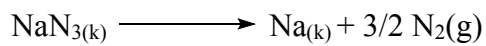
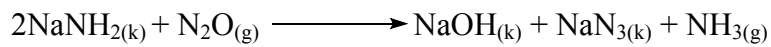
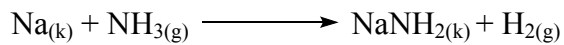
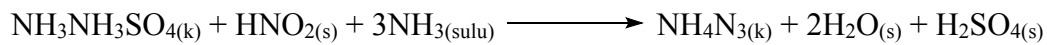
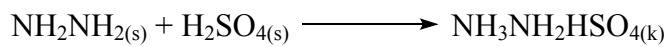
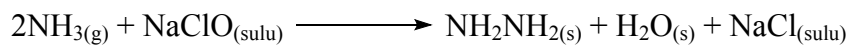
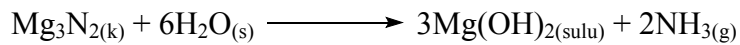
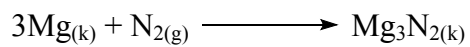
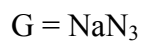
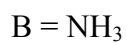
Magnezyum elementi N_2 gazı içinde ısıtıldığı zaman açık renkli bir A bileşiği elde edilmektedir. A bileşiği hidroliz olunca (su ile tepkimeye girince), renksiz B gazı oluşmakta ve bu gazın sudaki çözeltisi bazik özellik göstermektedir. B gazının sodyum hipoklorit ile tepkimesinden sodyum klorür, su ve basit formülü NH_2 olan renksiz bir C sıvısı oluşmaktadır. C'nin sülfürik asit ile 1:1 oranında tepkimesi kapalı formülü $N_2H_6SO_4$ olan D tuzunu meydana getirmektedir, D tuzunda bir anyon ve bir katyon bulunmaktadır, D tuzunun sulu çözeltisine nitröz asit eklenip amonyak ile nötrleştirildiğinde basit formülü NH olan ve her biriminde bir amonyum içeren E tuzu elde edilmektedir. B gazı ve sodyum metali ısıtılınca F katısı ve hidrojen gazı oluşmaktadır. F'nin N_2O ile $190^\circ C$ de 1:1 oranındaki tepkimesinden, amonyak gazı, sodyum hidroksit ve G katısı oluşmaktadır, G katısı ısıtılınca sodyum ve azot elementlerine ayrılmaktadır.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında A dan G ye bileşiklerin formüllerini bulunuz ve her basamak için ilgili tepkimeleri yazarak denkleştiriniz.

ÇÖZÜM

2A metalleri ısıtılınca azotla nitrür oluşturuyorlar. Bu nitrürler suda bazik olup, hidroliz olunca amonyak gazı ve metal hidroksitleri oluşturuyorlar. Sodyum hipoklorit amonyumu hidrazine yükseltiyor. Sülfürik asit ise iki bazik pozisyonu olan hidrazini protonlandırıyor. Nitröz asitle hidrazin dikatyonu diazotizasyon reaksiyonundan sodyum azid oluşturuyor. Sodyum amonyak ile sodyum amid tuzunu oluşturur. Sodyum amid N_2O gazı ile $190^\circ C$ 1:1 oranındaki tepkimesinden amonyak, sodyum hidroksit ve NaN_3 katısı oluşuyor ki, bu da ısıtılınca sodyum ve azot gazına parçalanıyor.





ANORGANİK KİMYA II

a) Oksijen, renksiz, kokusuz ve normal koşullar altında iki atomlu bir gazdır. Kimyasal olarak çok aktif olup, asal gazlar dışında diğer bütün elementlerle tepkimeye girerek bileşikler meydana getirir. Atmosferin yaklaşık 21%'i oksijendir.

i) Oksijen molekülünün ve iyonların en kararlı Lewis yapısını gösteriniz ve bu yapıdan paramanyetik mi yoksa diamanyetik mi olması gerektiğini belirtiniz.

ii) DeneySEL ölçümler O_2 molekülünün paramanyetik olduğunu göstermiştir. Bu sonucu teorik olarak nasıl açıklayabiliriz?

iii) Oksijen molekülünün temel hal elektron dizilişinin yazınız.

b) Aşağıdaki molekül ve iyonların en kararlı Lewis yapılarını çizin ve her atom üzerindeki formal yükleri gösteriniz. Ayrıca VSEPR yaklaşımını kullanarak üç boyutlu yapılarını çizin ve bağlar arasındaki açıları tahmin ediniz.

i) SeS_2Br_2 (Se merkez) ii) ICl_4^- (I merkez)

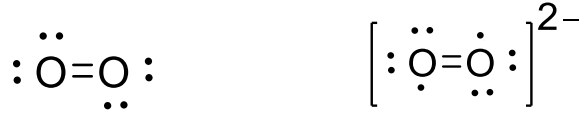
iii) $IBrCl^-$

iv) O_2NNO_2

ÇÖZÜM

a.

i)



Moleküler oksijen

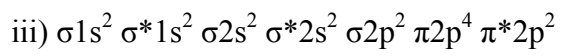
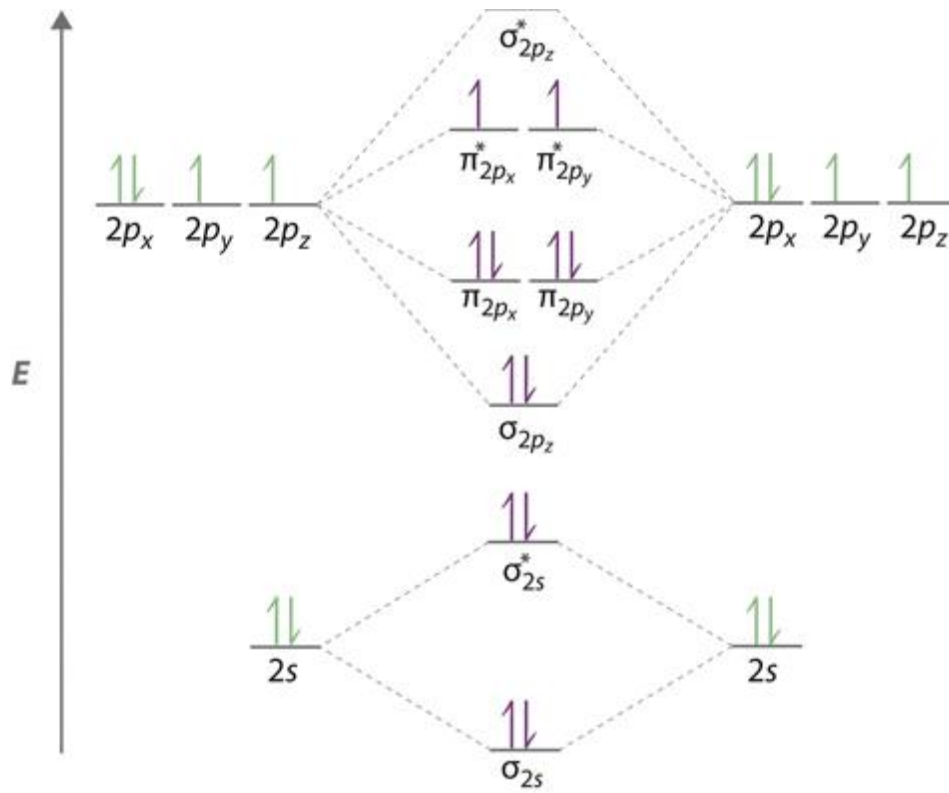
en kararlı iyonik oksijen

Moleküler oksijen son p orbitalinde eşlenmemiş 2 elektron bulundurduğu için paramanyetiktir.

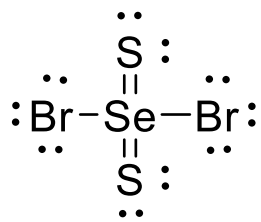
İyonik oksijen ise O_2^{2-} son orbitalde p elektronlarının çiftlenmiş olması sebebiyle diyamanyetiktir.

ii) Lewis yapılarına bakıldığında oksijen molekülünde çiftlenmemiş elektron çifti bulunmamaktadır. Fakat Lewis yapısı molekül oluşumda orbital hibritleşmelerini hesaba katmaz. Bu nedenle bir bileşiğin diamanyetik veya paramanyetik olduğunu anlamak için molekül orbital dizilimine bakılması gereklidir. Üstte de belirtildiği üzere son p orbital seviyesinde 2 çiftlenmemiştir.

Bu yüzden oksijen molekülü paramanyetiktir ve çok reaktiftir.

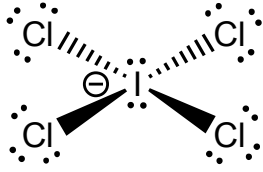


b.



tüm atomların formal yükü sıfırdır

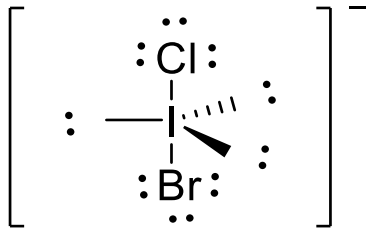
Bağ açısı = 109.5



Klor için formal yük = 0

İyot için formal yük = -1

Bağ açısı = 90°



Cl ve Br atomları için formal yük = 0

İyot için formal yük = -1

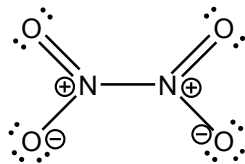
bağ açısı = 180°

azot atomları için formal yük = 1

tekbağlı oksijenler için formal yük = -1

çiftbağlı oksijenler için formal yük = -1

Bağ açısı = 120°

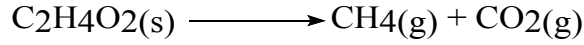


FİZİKOKİMYA I

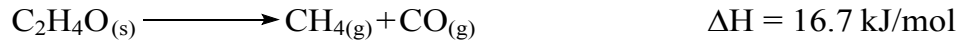
Su buharının, asetik asidin, karbondioksitin 25°C 'deki oluşum entalpileri, sırasıyla; -241.3, -485.85, -391.51 kJ/mol'dur. Metan gazının H_2O ve CO_2 oluşturarak yanmasının entalpisi, 890.325 kJ/mol'dur. Suyun 100°C deki buharlaşma entalpisi $\Delta H_b = 40.7$ kJ/mol'dur. Asetaldehitin, karbonmonoksitin, suyun, su buharının ve metanın ısı kapasiteleri, C_p , sırasıyla 25°C de; 29.09, 29.14, 33.66, 33.58, 35.71 J/K.mol'dur.

a) Suyun 25 °C'deki oluşum entalpisini hesaplayınız.

b) Aşağıdaki reaksiyonun ΔH 'ını hesaplayınız.

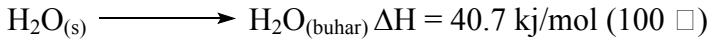
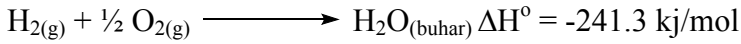


c) Sıcaklıkla ısı kapasitesinin değişmediğini kabul ederek, aşağıdaki reaksiyonun entalpisinin kaç Kelvin'de sıfıra eşit olduğunu hesaplayınız.



ÇÖZÜM

a.



$$\Delta C_p = 33.58 - 33.66 = -0.08 \text{ J/K.mol}$$

Oluşum entalpileri standart sıcaklık olan 25 °C'de verilmektedir. Bu nedenle gazdan sıvıya geçiş yapabilmek için buharlaşma entalpisinin 25 °C'deki entalpisi bulunmalıdır.

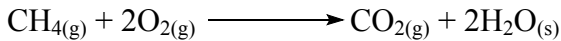
$$\Delta H^\circ_{(\text{buh})} = \Delta H + nC_p\Delta T$$

$$\Delta H^\circ_{(\text{buh})} = 40700 + 1\text{mol} \cdot (-0.08)\text{J/mol.K} \cdot (298 - 373)\text{K} = 40706 \text{ J/mol}$$

$\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{siv})}$ tepkimesinin entalpisini bulmak için ilk tepkimenin entalpisinden ikincisini çıkarmak gereklidir. Bu durumda yeni entalpi aşağıdaki gibi olacaktır.

$$\Delta H_{\text{oluşum}} = -241.3 \text{ kJ/mol} - 40.706 \text{ kJ/mol} = -282.006 \text{ kJ/mol}$$

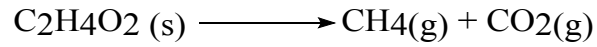
b.



$$\Delta H_{\text{yanma}} = 2 \times \Delta H_{\text{oluşum}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}) + \Delta H_{\text{oluşum}}(\text{CO}_{2(\text{g})}) - \Delta H_{\text{oluşum}}(\text{CH}_{4(\text{g})}) = -890325 \text{ J/mol}$$

$$-890325 \text{ J/mol} = -282006 \text{ J/mol} \times 2 - 391510 \text{ J/mol} - \Delta H_{\text{oluşum}}(\text{CH}_{4(\text{g})})$$

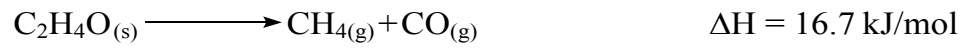
$$\Delta H_{\text{oluşum}}(\text{CH}_{4(\text{g})}) = -65197 \text{ J/mol} = -65.197 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{\text{rkn}} = \Delta H_{\text{oluşum}}(\text{CO}_{2(\text{g})}) + \Delta H_{\text{oluşum}}(\text{CH}_{4(\text{g})}) - \Delta H_{\text{oluşum}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{2(\text{s})}) ?$$

$$\Delta H_{\text{rkn}} = -391.5 \text{ kJ/mol} - 65.197 \text{ kJ/mol} + 485.85 \text{ kJ/mol} = 29.143 \text{ kJ/mol}$$

c.



$$\Delta C_p = C_p(\text{CH}_{4(\text{g})}) + C_p(\text{CO}_{(\text{g})}) - C_p(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{(\text{s})}) = 35.71 + 29.14 - 29.09 = 35.76 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta H(T) = 0 = 16700 \text{ J/mol} + \Delta C_p(T - 298)$$

$$35.76(T - 298) = -16700 \text{ J/mol}$$

$$T = -169 \text{ K}$$

FİZİKOKİMYA II

$3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ tepkimesinin 450 °C deki hızları tabloda verilmiştir.

	Başlangıç P_{H_2} (torr)	Başlangıç P_{N_2} (torr)	Başlangıç hızı mmHg/saat
1. Deney	100	1.00	0.010
2. Deney	200	1.00	0.040
3. Deney	400	0.50	0.080

- a) $r = kP^x P^y$ olarak verildiğinde x ve y'yi bulunuz.
- b) $-dP_{\text{H}_2} / dT = -d P_T / 2dT$ olduğunu gösteriniz.
- c) $-dP_{\text{N}_2} / dT = k' P_{\text{N}_2}$ olması için gereken koşulları belirtiniz.
- d) 1. deneyde N_2 'nin 0.5 mmHg'ya gelmesi için gereken zamanı hesaplayınız.

ÇÖZÜM

- 1) Reaksiyon hızı ürün oluşum hızına eşittir. Yani bu soruda hız amonyak oluşumuna göre ifade edilmektedir.
1. ve 2. deneyler oranlandığında P_{H_2} 2 kat artıyorsa hız 4 kat artıyor. Demek ki reaksiyon hızı $P_{\text{H}_2}^2$ ile doğru orantılıdır.
1. ve 3. deneyler kıyaslandığında ise P_{H_2} 4 kat artıyorsa ve P_{N_2} 2 kat azalıyorsa hız 8 kat artıyor.

Demek ki P_{N_2} birinci dereceden reaksiyon hızına etki ediyor. Çünkü P_{H_2} 4 kat artması hızı

16 kez artıracak P_{N_2} yarıya düşmesiyle birlikte hız 8 kat artıyorsa P_{N_2} hızla doğru orantılı

Değişiyor. Yani

$$r = k P_{H_2}^2 P_{N_2}^1 \quad x = 2; y = 1$$

$$2) \quad P_T = P_{H_2} + P_{N_2} + P_{NH_3}$$

$$-dP_{H_2} / 3dT = -dP_{N_2} / dT = dP_{NH_3} / 2dT$$

$$-dP_T / dT = -dP_{H_2} / dT - dP_{N_2} / dT - dP_{NH_3} / dT$$

$$-dP_T / dT = -dP_{H_2} / dT - dP_{H_2} / 3dT + 2/3 dP_{H_2} / dT$$

$$-dP_T / dT = -2/3 dP_{H_2} / dT$$

(Sorada verilen ifade yanlış yazılmıştır. Eşitliğin sağlanması için katsayının -2/3 olması gereklidir.)

$$3) \quad -dP_{N_2}/dt = dP_{NH_3}/2dt$$

$$dP_{NH_3}/dt = k P_{H_2}^2 P_{N_2}$$

$$dP_{NH_3}/2dt = k/2 P_{H_2}^2 P_{N_2}$$

$$-dP_{N_2}/dt = k/2 P_{H_2}^2 P_{N_2} = k' P_{N_2}$$

$$\text{Yani } k' = k/2 P_{H_2}^2$$

Hız değerinin yalnızca N_2 basıncına bağlı olması için, H_2 basıncının N_2 basıncına göre oldukça büyük olması gerekmektedir. Böylelikle N_2 basıncındaki değişim, H_2 basıncını ihmal edilebilecek bir düzeyde etkileyecektir. Böylelikle H_2 basıncını sabit kabul edebiliriz ve bu basınç hız sabiti içerisinde yer alır.

$$d) \quad \text{Hız} = dP_{NH_3}/dt = k P_{H_2}^2 P_{N_2} = k' P_{N_2}$$

$$v = k' P_{N_2} \rightarrow 0.01 \text{ mmHg/saat} = k' \times 1 \text{ mmHg}$$

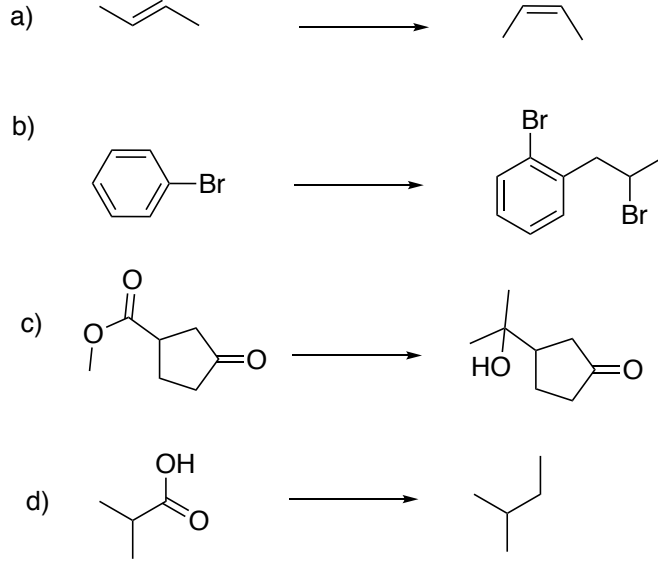
$$k' = 0.01 \text{ mmHg/saat} / 1 \text{ mmHg} = 0.01 \text{ saat}^{-1}$$

$$\ln(1.00/0.50) = 0.01 \text{ saat}^{-1} \times t$$

$$t = 69.3 \text{ saat}$$

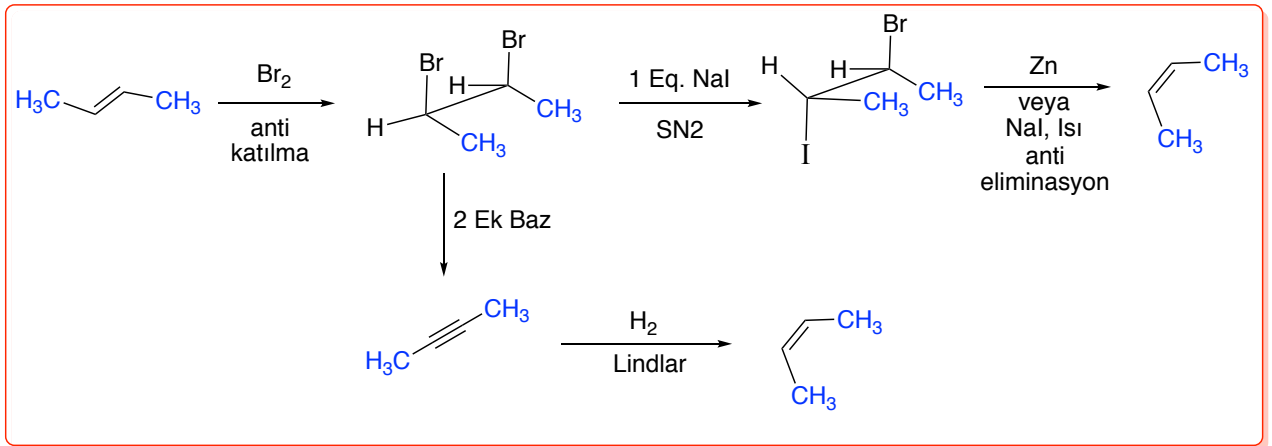
ORGANİK KİMYA I

Gerekli organik ve inorganik kimyasalları kullanarak aşağıdaki dönüşümleri gerçekleştiriniz

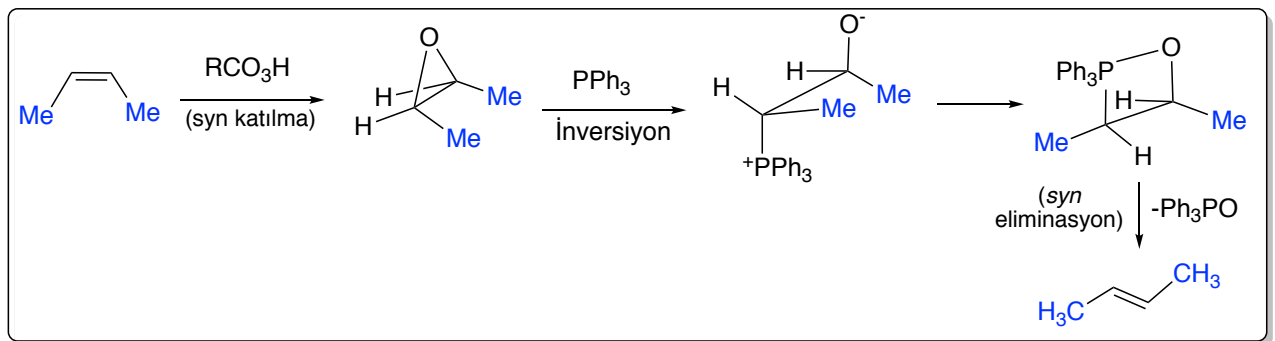


ÇÖZÜM

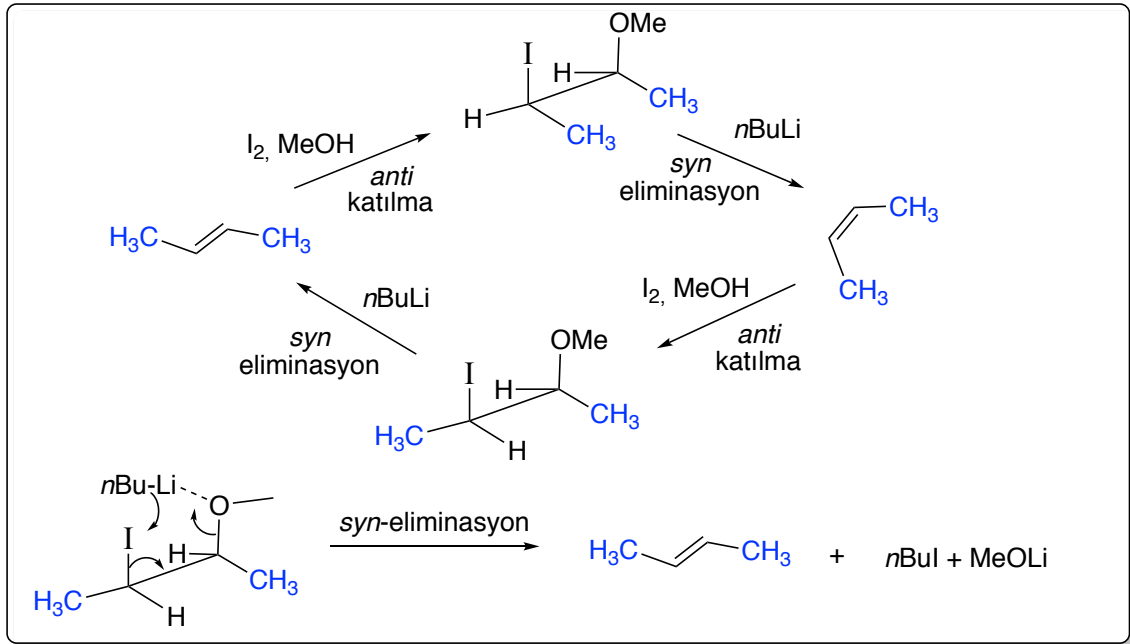
a) Çift bağ izomerizasyonu için farklı yöntemler mevcuttur. Genel olarak çift bağlara *anti* (*trans*) katılma yapılır ve *cis* eliminasyon yapılırsa çift bağda izomerleşme gerçekleşir. Bunun tersi de mümkündür. Yani *cis* katılma ve daha sonra *anti* eliminasyon tepkimesi ile de çift bağ inversiyonu mümkündür. Yada aşağıdaki örnekte olduğu gibi, *anti* katılmadan sonra stereojenik merkezlerin sadece birinde inversiyon yapılırsa, eliminasyon *anti* de olsa bir çift bağ izomerizasyonu gerçekleşir. Diğer bir yaklaşımda ise alkenlerden alkinlere geçilerek, alkinlenlerin selektif olarak *cis* yada *trans* hidrojenasyon şartları uygulanmak suretiyle isteğe göre E veya Z alkenlerin sentezi mümkün olabilmektedir.



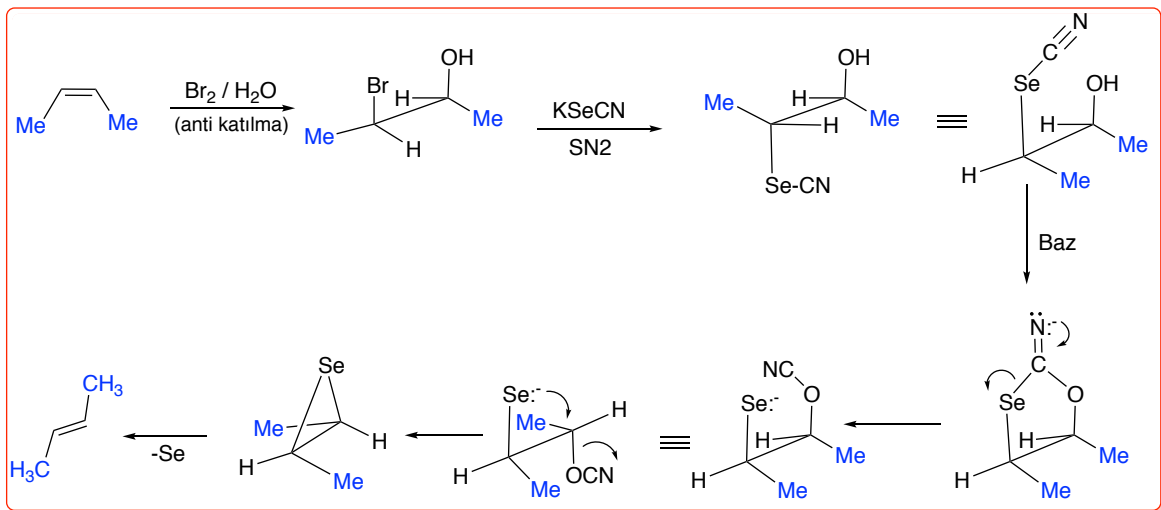
Benzer bir örnekte çift bağların epoksidasyonu ve oluşan epoksitin PPh_3 ile anti açılması ve *syn* deoksidasyonu ile çift bağ izomerizasyonu gerçekleştirilebilmektedir.



Son yıllarda yapılan bir çalışma, *anti* metoksi halojenasyon ve *cis* eliminasyon aşamalarını içermektedir. Burada *cis* (*syn*) eliminasyon, kullanılan lityum bazındaki lityum katyonunun yapıdaki alkoksi oksijeni ile koordine olarak, demetoksihalojenasyon tepkimesini *cis* olarak gerçekleştirmesi esasına dayanmaktadır.

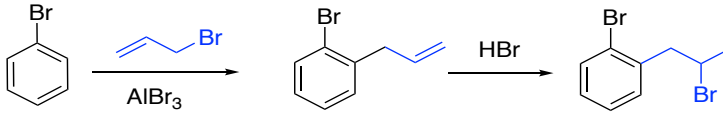
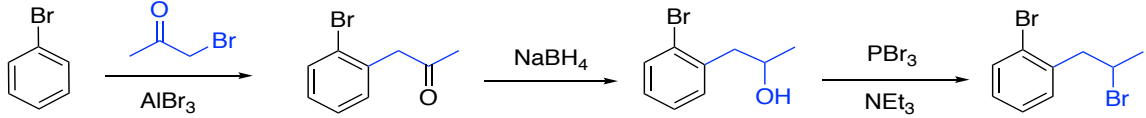
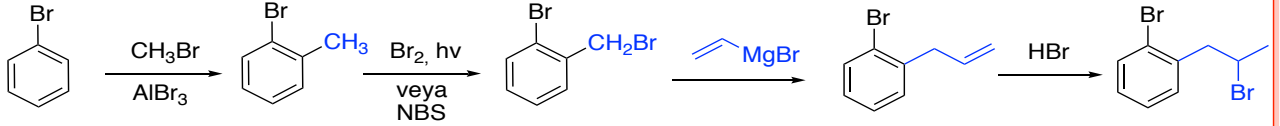
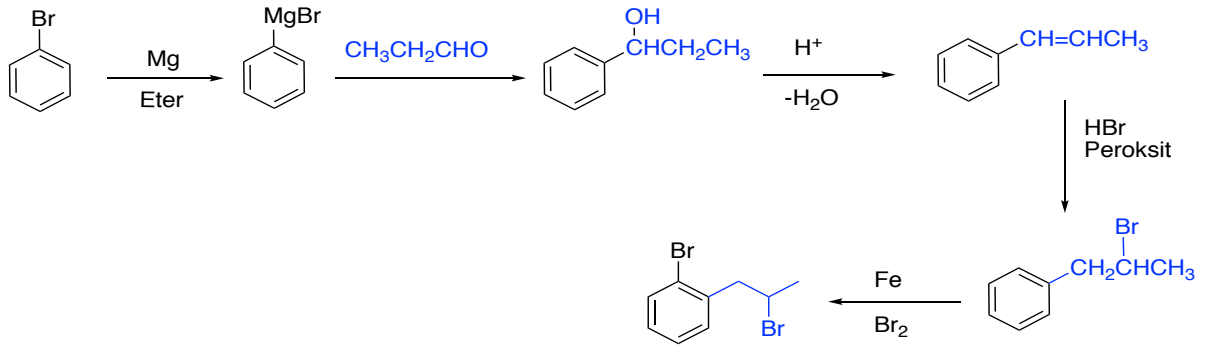


Literatürde bilinen diğer bir metot aşağıda verilmiştir. Tepkime şemasında da görüldüğü gibi, dönüşüm, *anti*-katılma, iki kez inversiyon ve *syn* eliminasyon aşamalarından oluşmaktadır.

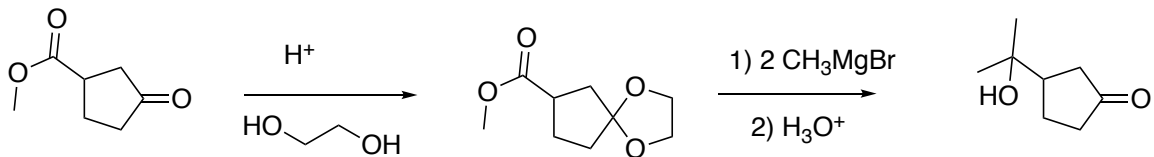


b)

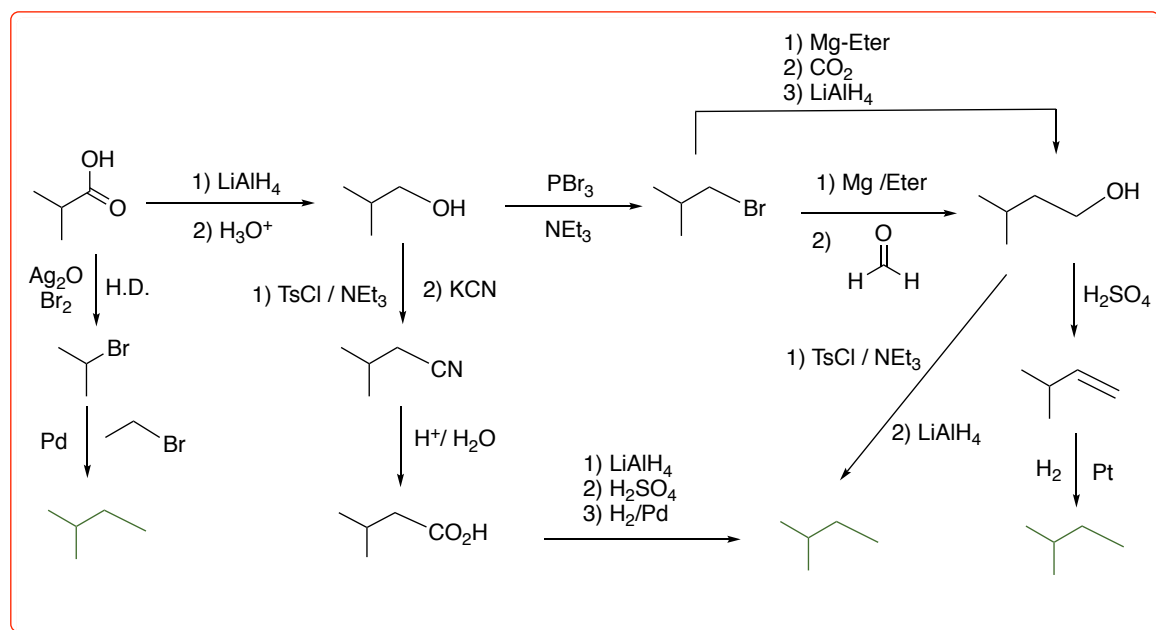
Tepkime için farklı yollar mümkündür. Bunlardan bir kaçı aşağıdaki şemada tüm kademeleri ile verilmiştir.

I. YOL**II. YOL****III. YOL****IV. YOL**

c) Esterlerin Grignard reaktifleri ile tepkimeleri sonucu tersiyer alkoller elde edilir. Bu tepkimeyi yapmadan önce, Grignard reaktiflerine karşı, esterlerden daha hızlı tepkime veren ketonun korunması gerekir.

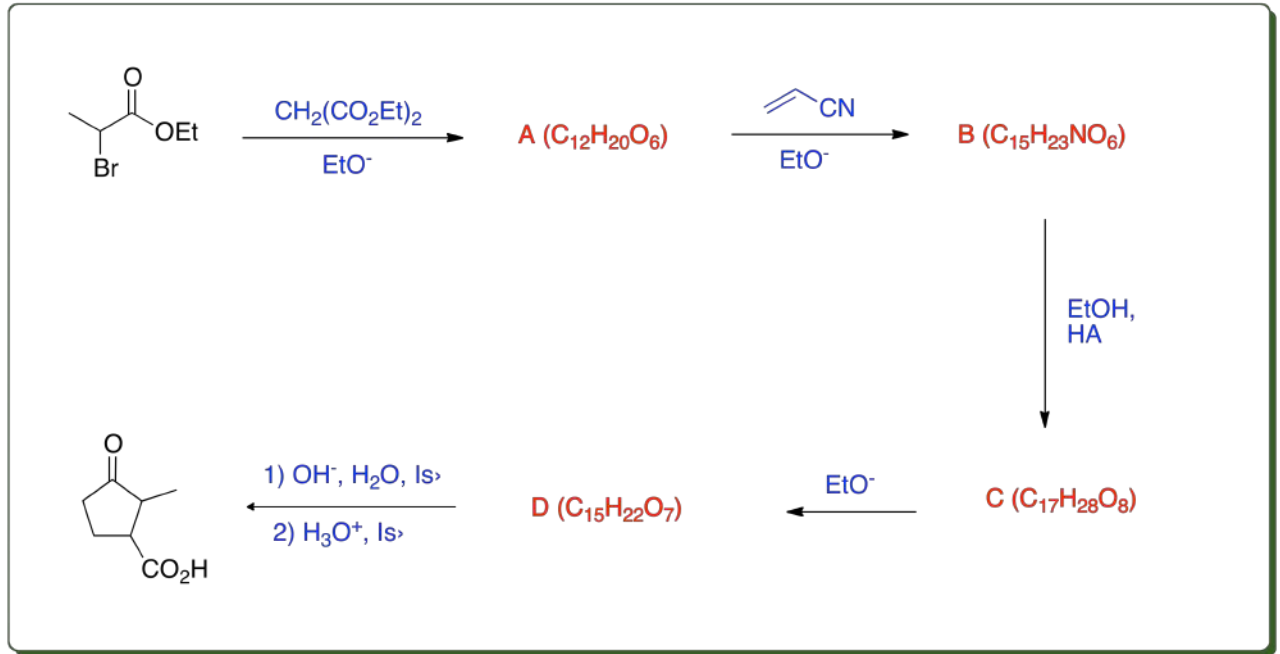


d) Bu dönüşüm için farklı sentez yolları mümkündür. Tepkime hem karboksil grubunun indirgenmesi hem de karbon sayısının bir karbon artırılmasını içeren tepkime zincirlerinden oluşmaktadır.



ORGANİK KİMYA II

Aşağıdaki tepkimedeki **A**'dan **D**'ye kadar bilinmeyenleri bulunuz.



ÇÖZÜM

