

1997 Yılı 5. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

Analitik Kimya I

50 ml 0.05 M Sr^{2+} 0.05 M EDTA ile titre ediliyor. $\text{pK}_{\text{ol}} = -8.73$ (kompleks oluşum sabiti), $\text{pH} = 10$, $\alpha_4 = 0.36$ ise;

- 0, 10, 20, 50, 55 ve 60 ml sarfiyattaki pSr^{2+} değerlerini bulunuz.
- Titrasyon grafiğini çiziniz.

ÇÖZÜM

$$\text{a. } K_{\text{ol}} = 10^{8.73} = 5.37 \times 10^8 = \frac{[\text{SrY}^{2-}]}{[\text{Sr}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

$$K'_{\text{ol}} = \frac{[\text{SrY}^{2-}]}{[\text{Sr}^{2+}]\text{C}_{\text{EDTA}}} = K_{\text{ol}} \alpha_4 = 1.93 \times 10^8$$

$$V_{\text{EDTA}} = 0 \text{ ml, } \text{pSr} = -\log(0.05) = 1.3$$

$$V_{\text{EDTA}} = 10 \text{ ml, } V_{\text{Toplam}} = 60 \text{ ml}$$

	Sr^{2+}	+	EDTA(toplam)	\rightleftharpoons	SrY^{2-}
Başlangıç (mmol)	2.5		0.5		
Değişim (mmol)	- 0.5		- 0.5		+ 0.5
Denge (M)	$(2.0/60+e)$		e		$(0.5/60 - e)$

$$K'_{\text{ol}} = \frac{[\text{SrY}^{2-}]}{[\text{Sr}^{2+}]\text{C}_{\text{EDTA}}} = \frac{(0.5/60 - e)}{(2.0/60+e)e} = \frac{(0.5/60 - e)}{(2.0/60+e)e} = 1.93 \times 10^8$$

$e = 1.30 \times 10^{-9} \text{ M}$, yapılan ihmal doğrudur.

$$\text{pSr} = -\log(2.0 / 60) = 1.48$$

$$V_{\text{EDTA}} = 20 \text{ ml, } V_{\text{Toplam}} = 70 \text{ ml}$$

	Sr^{2+}	+	EDTA(toplam)	\rightleftharpoons	SrY^{2-}
Başlangıç (mmol)	2.5		1.0		

Değişim (mmol)	- 1.0	- 1.0	+ 1.0
Denge (M)	(1.5/70+e)	e	(1.0/70 – e)

$$K'_{ol} = \frac{[SrY^{2-}]}{[Sr^{2+}]C_{EDTA}} = \frac{(1.0/70 - e)}{(1.5/70+e)e} = \frac{(1.0/70 - e)}{(1.5/70+e)e} = 1.93 \times 10^8$$

$e = 3.45 \times 10^{-9} M$, yapılan ihmal doğrudur.

$$pSr = -\log (1.5 / 70) = 1.67$$

$$V_{EDTA} = 50 \text{ ml}, \quad V_{Toplam} = 100 \text{ ml}$$

	Sr^{2+}	+	EDTA(toplam)	\rightleftharpoons	SrY^{2-}
Başlangıç (mmol)	2.5		2.5		
Değişim (mmol)	- 2.5		- 2.5		+ 2.5
Denge (M)	e		e		(2.5/100 – e)

$$K'_{ol} = \frac{[SrY^{2-}]}{[Sr^{2+}]C_{EDTA}} = \frac{(2.5/100 - e)}{e^2} = \frac{(2.5/100 - e)}{e^2} = 1.93 \times 10^8$$

$e = 1.14 \times 10^{-5} M$, $e < 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-2}$, yapılan ihmal doğrudur.

$$pSr = -\log (1.14 \times 10^{-5}) = 4.49$$

$$V_{EDTA} = 55 \text{ ml}, \quad V_{Toplam} = 105 \text{ ml}$$

	Sr^{2+}	+	EDTA(toplam)	\rightleftharpoons	SrY^{2-}
Başlangıç (mmol)	2.5		2.75		
Değişim (mmol)	- 2.5		- 2.5		+ 2.5
Denge (M)	e		(0.25/105+e)		(2.5/105 – e)

$$K'_{ol} = \frac{[SrY^{2-}]}{[Sr^{2+}]C_{EDTA}} = \frac{(2.5/105 - e)}{e(0.25/105+e)} = \frac{(2.5/105 - e)}{e(0.25/105+e)} = 1.93 \times 10^8$$

$e = 5.18 \times 10^{-8} M$, yapılan ihmal doğrudur.

$$pSr = -\log (5.18 \times 10^{-8}) = 7.29$$

$$V_{\text{EDTA}} = 60 \text{ ml}, \quad V_{\text{Toplam}} = 110 \text{ ml}$$

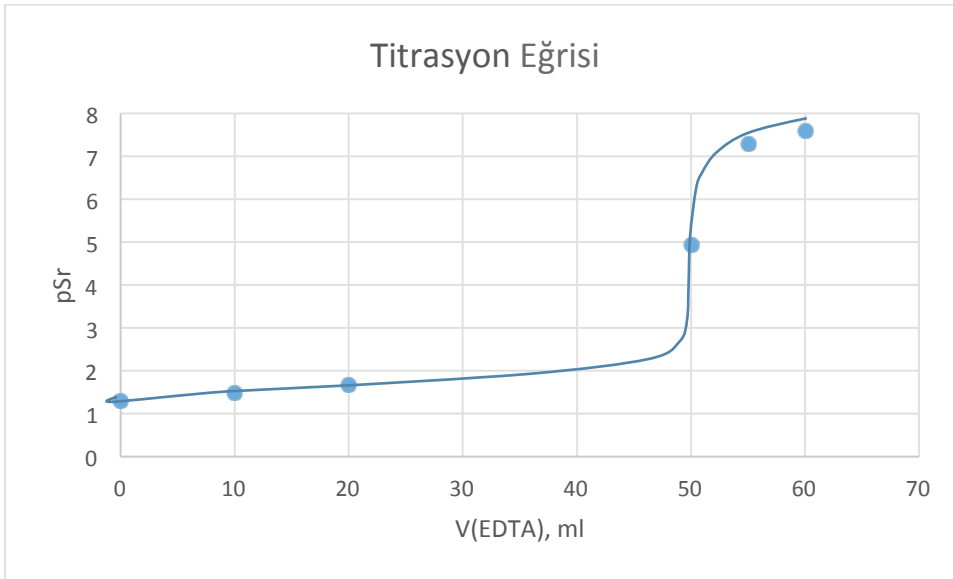
	Sr^{2+}	+	EDTA(toplam)	\rightleftharpoons	SrY^{2-}
Başlangıç (mmol)	2.5		3.0		
Değişim (mmol)	- 2.5		- 2.5		+ 2.5
Denge (M)	e		(0.50/110+e)		(2.5/110 – e)

$$K'_{\text{ol}} = \frac{[\text{SrY}^{2-}]}{[\text{Sr}^{2+}]\text{C}_{\text{EDTA}}} = \frac{(2.5/110 - e)}{e(0.50/110 + e)} = \frac{(2.5/110 - e)}{e(0.50/110 + e)} = 1.93 \times 10^8$$

$e = 2.59 \times 10^{-8} \text{ M}$, yapılan ihmal doğrudur.

$$\text{pSr} = -\log(2.59 \times 10^{-8}) = 7.59$$

b.



Analitik Kimya II

0.04 M 10 ml NaH_2PO_4 çözeltisi 0.025 M NaOH ile titre ediliyor.

- 0.04 M NaH_2PO_4 çözeltisinin pH'ı nedir?
- HPO_4^{2-} ve PO_4^{3-} 'in eşdeğerlik noktalarına kadar gerekli olan NaOH çözeltileri miktarı nedir?
- Bu noktaların ortasındaki pH değeri nedir?

$$K_1 = 7.11 \times 10^{-3} \quad K_2 = 6.34 \times 10^{-8} \quad K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$$

ÇÖZÜM

a. NaH_2PO_4 tuzu amfiprotik tuzdur. Amfiprotik tuzların çözeltileri için hidronyum iyonu derişimi aşığıdaki denkleme göre hesaplanır:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_2 K_1 C_{\text{HA}} + K_{\text{su}} K_1}{K_1 + C_{\text{HA}}}} = 1.96 \times 10^{-5} \text{ M}$$
$$\text{pH} = 4.71$$

b. $V_{\text{NaOH}} (\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{0.04 \text{ M} \times 10 \text{ ml}}{0.025 \text{ M}} = 16 \text{ ml}$

$V_{\text{NaOH}} (\text{PO}_4^{3-}) = \frac{2 \times 0.04 \text{ M} \times 10 \text{ ml}}{0.025 \text{ M}} = 32 \text{ ml}$

c. Bu noktada $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{PO}_4^{3-}]$

$$K_{\text{a3}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = [\text{H}^+] = 4.2 \times 10^{-13}, \text{ pH} = 12.38$$

Anorganik Kimya I

a. Bir X elementi Cl ile XCl_2 , XCl_4 , XCl_6 olmak üzere üç bileşik oluşturur. O_2 ile oluşturduğu bileşiklerden birisi XO_3 tür. Bu element Na ile Na_2X bileşğini oluşturur.

- X elementi metal midir, ametal midir?
- X elementinin grup ve periyodunu bulunuz.
- XCl_2 , XCl_4 , XCl_6 ve XO_3 bileşiklerinin lewis yapılarını çiziniz.
- Yukarıdaki bileşiklerin geometrilerini merkez atomun hibritleşmesini bulunuz.
- Her bir bileşğin polar mı yoksa apolar mı olduğunu yazınız.

b. Son zamanlarda bulunan polimorf C-metal bileşiklerinin fiziksel özellikleri ilgi çekicidir.

İletkenlikleri metalinkine benzemektedir. K ve Cs nin grafitle yaptığı MC_n formüllü bileşiklerden potasyumunkinde tabakalar arası mesafe 5.4 Å , sezyumunkinde 5.9 Å dur. Saf grafitte tabakalar arası mesafe 3.34 Å ve C-C bağ uzunluğu 1.41 Å dur.

i. Bu metal grafit bileşiklerinde metallerin iyon mu yoksa atom mu olduğunu açıklayınız.

ii. Altıgen prizmaların %12.5'i dolu olduğuna göre MC_n formülündeki n yi bulunuz.

İpucu: C nin yarıçapını tabakalar arası mesafenin yarısı alınız.

Element	Nötr (Å)	İyonik (Å)
K	2.33	1.35

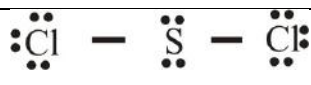
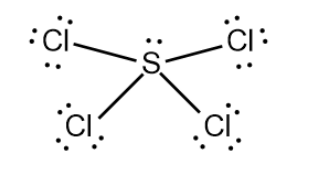
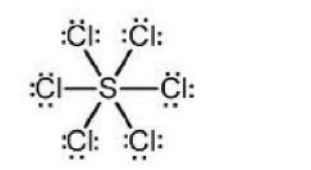
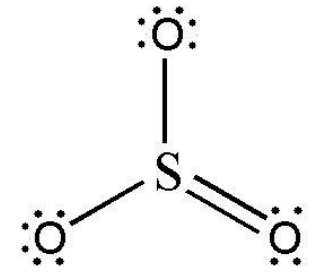
Cs	2.69	1.68
----	------	------

ÇÖZÜM

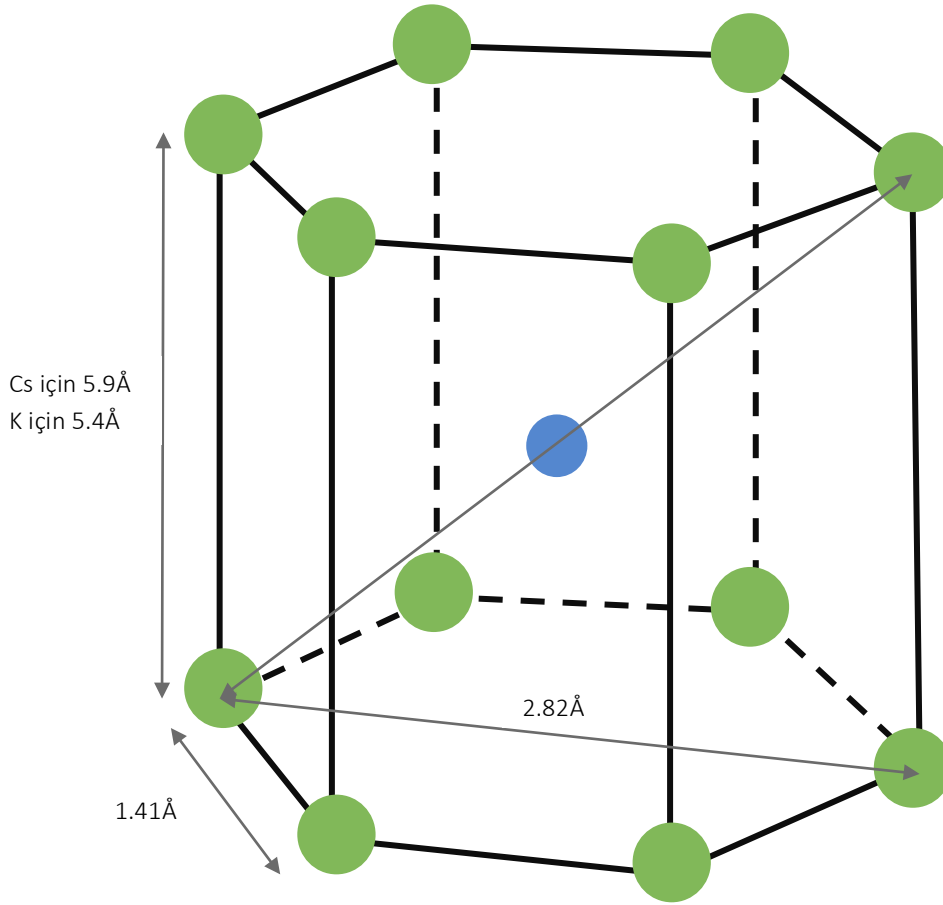
a. i. Ametaldir

ii. S : Grup 16(6A) elementidir, 3. periyottadır.

iii., iv., v.

	Lewis Yapısı	Geometri & Hibritleşme	Apolar/Polar
SCl ₂		Açısal sp ³	Polar
SCl ₄		Tahterevalli sp ³ d	Polar
SCl ₆		Düzgün sekizyüzlü sp ³ d ²	Apolar
SO ₃		Düzlem Üçgen sp ²	Apolar

b.



i. KC_n için, altıgen prizmanın köşegeni $= \sqrt{2.82^2 + 5.4^2} = 6.09 \text{ Å} = 2 (r_C + r_K)$
 $r_C = 3.34 / 2 = 1.67 \text{ Å}$
 $r_K = 1.38 \text{ Å} \approx 1.35 \text{ Å}$, iyonik halde bulunur.

CsC_n için, altıgen prizmanın köşegeni $= \sqrt{2.82^2 + 5.9^2} = 6.54 \text{ Å} = 2 (r_C + r_K)$
 $r_C = 3.34 / 2 = 1.67 \text{ Å}$
 $r_K = 1.60 \text{ Å} \approx 1.68 \text{ Å}$, iyonik halde bulunur.

ii. Bir birim hücrede bulunan C miktarı $= 1/6 \times 12 = 2 \text{ C atomu}$
 0.125 M bulunuyorsa.
 $\text{M}_{0.125}\text{C}_2 = \text{MC}_{16}$

Anorganik Kimya II

Sarımsı yeşil renkli bir gaz olan **A** elementi beyaz renkli **B** katısının üzerinden geçirildiğinde **C** sıvısı oluşturmaktadır. **A** gazı, balonda damıtılan **C** sıvısı ile reaksiyona sokulursa, **D** katısı oluşmaktadır. **D** bileşiği gaz halinde üçgen bipiramit şeklinde iken, katı halde tetragonal geometrilidir.

E katyonu ile oktahedral geometrili F anyonlarından oluşur. D katısı kısıtlı miktarda su ile birleşip, bir oksihalojenür bileşiği olan G sıvısı ile H gazını oluşturur. G sıvısı fazlaca su ile tepkimeye girerek, I zayıf asidi ile J kuvvetli asidini oluşturur. I zayıf asidi 220 °C’de ısıtılınca K diasidini vermektedir. Knın sodyum ile yaptığı asidik tuz L, kabartma tozlarında kullanılan önemli bir maddedir. (Ekmek mayası değil) A su ile kısmen tepkimeye girerek M oksiasidi ile J asidini oluşturur. J asidi Pb(NO₃)₂ ile sıcak suda çözünen beyaz bir çökelek oluşturur. Bu çökelek N dir.

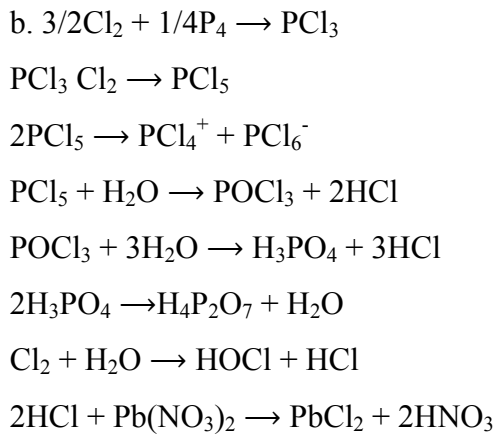
a. A dan N ye kadar olan bileşikleri bulun ve isimlerini yazın. Nasıl bulduğunuzu kısaca açıklayın.

b. Tepkimeleri yazın.

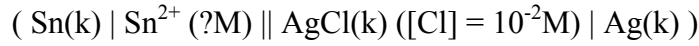
ÇÖZÜM

a. A: Cl₂ B: P₄ C: PCl₃ D: PCl₅ E: PCl₄⁺
 F: PCl₆⁻
 G: POCl₃ H: HCl I: H₃PO₄ J: HCl K: H₄P₂O₇ L: Na₂H₂P₂O₇
 M: HOCl N: PbCl₂

Yeşilimsi bir gaz ipucu klor gazı için verilmiştir. D bileşiği ile ilgili verilen ipucu AX₅ yapısında olduğunu söyler (bu yapılar AX₄⁺ ve AX₆⁻ olarak iyonlar oluşturabilir) . Bu ve beyaz renk bilgisi ışığında B katısının fosfor olduğu bulunur. Bulunan bu maddeler ile tarif edilen reaksiyonlar sonucu çıkan ürünler bulunur. I bileşiğinin bulunmasında merkez atom olan fosforun başlangıç ve son değeri aynı olacak şekilde denkleştirme yapılmalı, çünkü I ve J bileşikler hidroliz sonucu oluşur, redoks değildir. K bileşiği 2 I bileşiğinin dehidrasyonu ile oluşur.



Aşağıda verilen pilin 25 °C de ölçülen EMK değeri 0.3114 V tur.



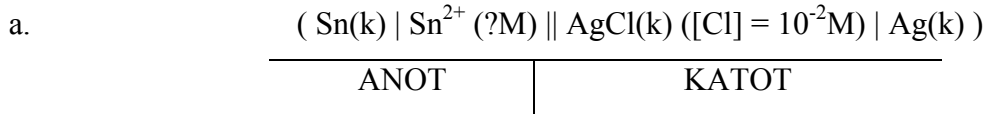
a. Anot ve katot hangi bölmelerdir?

b. Sn^{2+} derişimini bulunuz.

c. Burada üretilen enerjinin hepsi işe çevrilirse kaç J lük iş yapılır?

d. Bunun 12% si mekanik işe çevrilse 298 K ve 1 atm'de $C_v = 12.5 \text{ J/K.mol}$ olan 1 mol ideal gazı adyabatik tersinir sıkıştırırsak T_2 ne olur? Eğer izotermal olsaydı verilen ısı ne olurdu

ÇÖZÜM



b. $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{yükseltgenmiş tür}]}{[\text{indirgenmiş tür}]}$

$$E_{\text{katot}} = E_{\text{katot}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E_{\text{anot}} = E_{\text{anot}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Sn}^{2+}]$$

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}}$$

$$E_{\text{pil}} = (E_{\text{katot}}^\circ - E_{\text{anot}}^\circ) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

$$0.3114 = (0.2223 - (-0.1335)) + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96485} \ln \frac{1}{[10^{-2}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = 3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

c. Üretilen enerji = $-\Delta G^\circ = nFE = 2 \times 96485 \times 0.3114 = 60091 \text{ J}$

d. $W = 60091 \times 0.12 = 7211 \text{ J}$

Adyabatik değişimlerde $Q = 0$, $\Delta U = W = 7211 \text{ J} = n C_v \Delta T = 1 \text{ mol} \times 12.5 \text{ J/K.mol} \times (T_2 - 298) \text{ K}$
 $T_2 = 874.9 \text{ K}$

İzotermal olsaydı sıcaklık sabit kalırdı. $\Delta U = 0$

$W = -Q$, 7211 J ısı verirdi.

Fizikokimya II

Deney	[A]	[B]	V (mol/L.s) x 10 ⁵
1	0.10	0.10	2.00
2	0.20	0.10	8.00
3	0.20	0.20	16.00

298 K de $3A + 2B \rightarrow 3C$ tepkimesinin kinetiği incelenmiş, veriler toplanmıştır.

- Tepkimenin A ve B ye göre derecelerini bulunuz.
- Tepkimenin toplam derecesini bulunuz.
- Hız denklemini yazınız.
- Hız sabitini hesaplayınız.
- 398 K de tepkimenin hız sabiti 0.1 (birimi d'deakinin aynısı) olarak ölçülmüştür. Buna göre aktivasyon enerjisini hesaplayınız.
- Deney 1 koşullarında A'nın derişimi on bin katına çıkartılırsa tepkimenin derecesi ne olur? B'nin derişiminin yarıya inmesi için gerekli süreyi hesaplayınız.

ÇÖZÜM

- Tepkimenin hız ifadesini bilinmeyenlerle şu şekilde yazabiliriz.

$$\text{Tepkime hızı} = k[A]^a[B]^b$$

Deneyle karşılaştırarak ve k değerinin sabit olduğu göz önüne alınarak a ve b değerleri bulunur. a değeri için B derişiminin sabit olduğu deneyler kıyaslanır.

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{8.0}{2.0} = 4 = \frac{k 0.20^a 0.10^b}{k 0.10^a 0.10^b} = 2^a$$
$$4 = 2^a$$
$$a = 2$$

Tepkime A'ya göre 2. derecedendir.

b değeri için A derişiminin sabit olduğu deneyler kıyaslanır.

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{16.0}{8.0} = 2 = \frac{k 0.20^a 0.20^b}{k 0.20^a 0.10^b} = 2^b$$
$$2 = 2^b$$
$$b = 1$$

Tepkime B'ye göre 1. derecedendir.

b. Toplam derece = 1 + 2 = 3

c. Tepkim hızı = $k[A]^2[B]^1$

d. Deney 1’de göre, Hız = $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L.s} = k(0.1)^2(0.1)$

$k = 0.02 \text{ L}^2/\text{mol}^2.\text{s}$

e.

$$\ln \frac{k_{398}}{k_{298}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{398} \right)$$
$$\ln \frac{0.1}{0.02} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{398} \right)$$
$$E_a = 15870 \text{ J.mol}^{-1}$$

f. [A] çok değişmeyeceğinden sabit kabul edilir. Böylece tepkime birinci dereceden hız ifadesine sahip olur.

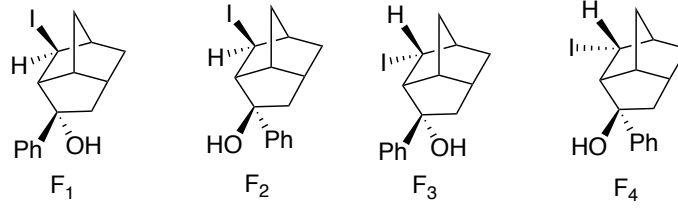
Tepkime hızı = $0.02 \times (0.1 \times 10^4)^2 [B] = k' [B]$, $k' = 20000$

B’nin yarılanma süresi = $\ln 2 / k' = 3.47 \times 10^{-5} \text{ s}$

Organik Kimya I

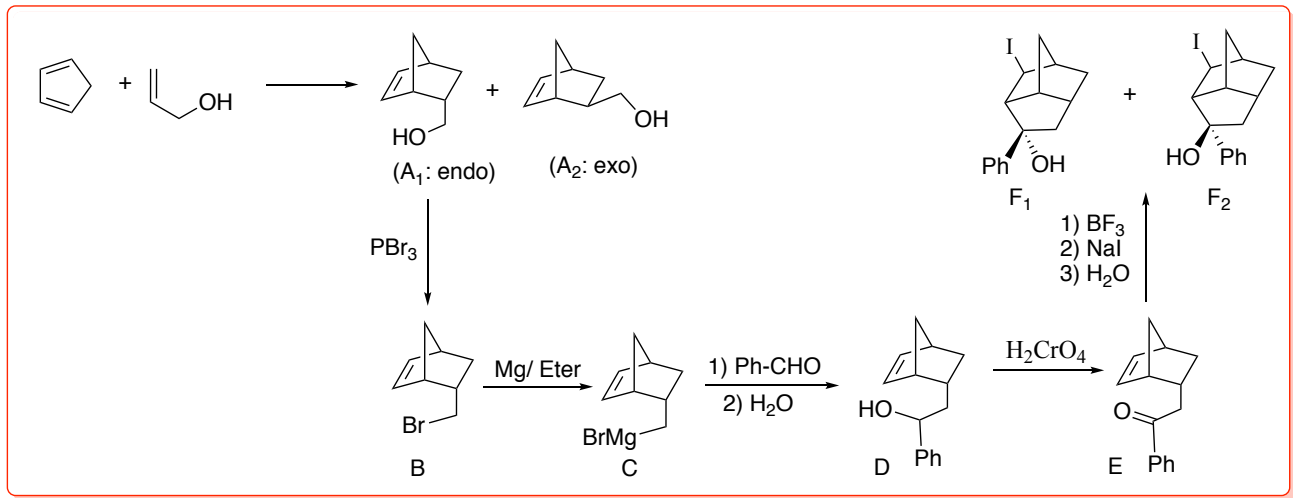
Siklopentadienle allil alkolün tepkimesinden A_1 (endo) ve A_2 (ekzo) oluşur. A_1 damıtılıp PBr_3 ile muamele edilirse B oluşur. B, kuru eter içerisinde Mg ile reaksiyona girip C ye dönüşür. C önce benzaldehit ve sonra asitli su ile muamele edilince D oluşur. D nin Jones reaktifiyle (H_2CrO_4) yükseltgenmesiyle E oluşur. E sırası ile BF_3 , NaI ve H_2O ile muamelesinden bir diastereomer karışımı olan F_1 ve F_2 oluşur.

- A_1 , A_2 , B, C, D ve E yi bulunuz.
- Siklopentadienle allil alkol arasındaki tepkimenin adı nedir?
- E’nin F_1 ’e dönüşüm mekanizmasını yazınız.
- Normalde 4 tane diastereomer karışımı olan F_1 , F_2 , F_3 , F_4 ten neden sadece F_1 ve F_2 oluşur.
- F_1 deki işaretli karbonların konfigürasyonunu bulunuz.



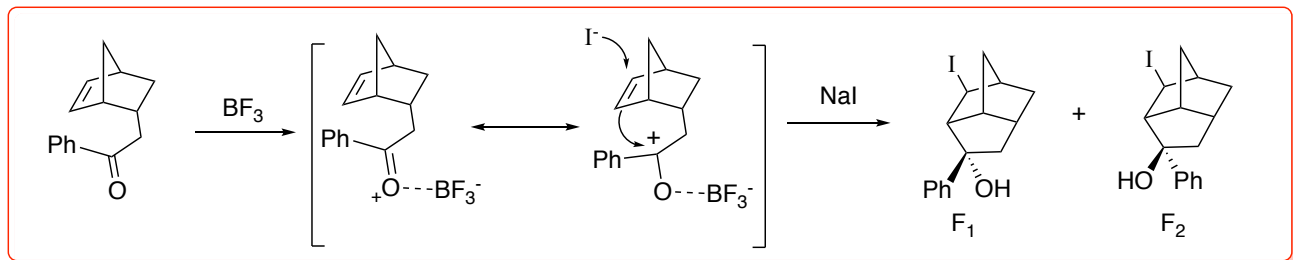
ÇÖZÜM

a) Soruda verilen bilgilere göre tepkime şeması aşağıdaki gibi oluşturulabilir. İlk tepkime [4+2] Diels-Alder siklokatılma tepkimesidir ve bu tepkimede endo ve exo olmak üzere iki izomer oluşur. Alkollerin forfortribromür ile etpkimleri alkilbromürleri verir. Alkil halojenürün magnezyum metali ile Grignard reaktifine dönüştürülmesi ve Grignard reaktifinin aldehit ile tepkimesi sonucu sekonder alkol elde edilir. Sekonder alkolün bir yükseltgeyici ile tepkimesinden ketonunda bir Lewis asidi olan BF_3 ile muamelesi ile polarize edilen karbonil karbonu, aşağıda verildiği gibi, I^- nükleofili ile muamele edilerek bir siklizasyon tepkimesi ile izomerik alkol molekülleri oluşur.

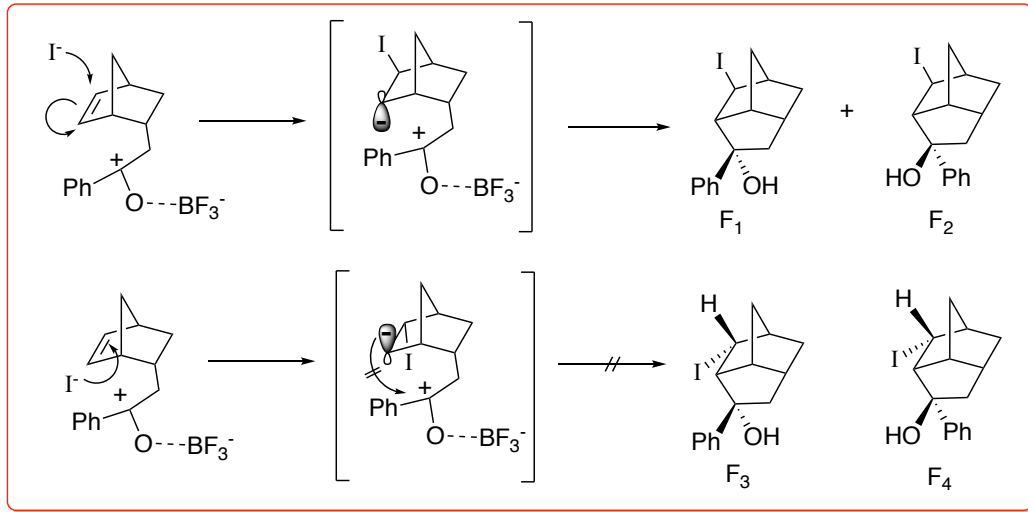


b) Tepkime [4+2] Diels-Alder Siklo Katılma tepkimesidir.

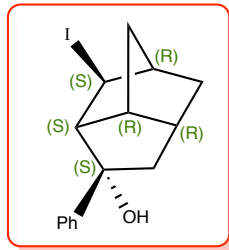
c) Tepkime mekanizması aşağıdaki gibidir.



d)

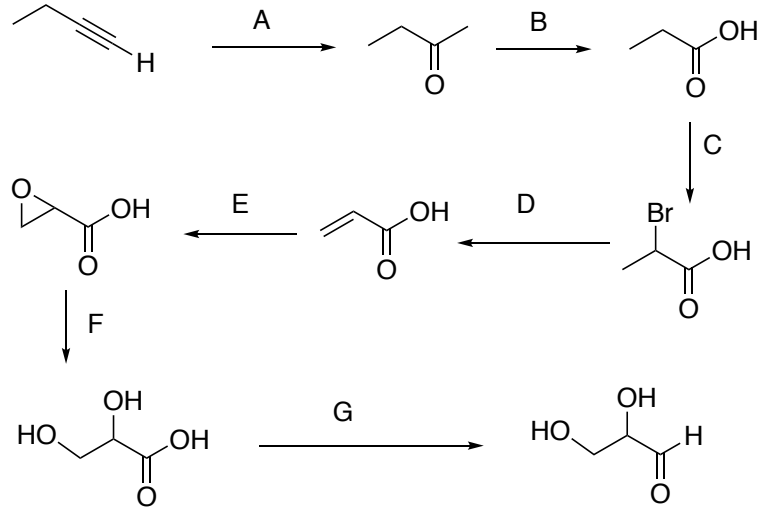


e) Moleküldeki bütün stereojenik merkezlerin konfigürasyonları ilgili karbon atomları üzerinde gösterilmiştir.



Organik Kimya II

Aşağıdaki dönüşümleri gerçekleştirmek için gerekli A, B, C, D, E, F ve G maddelerini yazınız.



ÇÖZÜM

Sentez aşağıdaki şemada verilen tepkime adımlarını kapsamaktadır.

