

## 16. ULUSAL KİMYA OLİMPİYATI - 2008

## İKİNCİ AŞAMA SINAVI

29 Kasım 2008 Cumartesi, 09.00-13.00

## Sabitler

 $R=8.314 \text{ J/K.mol}=0,082 \text{ L.atm/K.mol}$ 

1 Faraday=96500 Coulomb

 $N_A=6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$  $1 \text{ eV}= 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$  $h=6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  $c=3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$  $m_e=9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  $1 \text{ nm}=1 \times 10^{-9} \text{ cm}$  $1 \text{ pm}=1 \times 10^{-12} \text{ m}$ 

Lütfen her cevap kağıdına bir soru çözün.

IA  
10  
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 87,6	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)

1. a) Çinko ve bakır atomları yerdeğiştirme alaşımı oluşturmaktadır: Yüzey merkezli küp yapısındaki alaşımda, köşelerdeki çinko atomları bakır atomları ile yer değiştirirken yüzey merkezlerindeki çinko atomları yerlerini korumaktadırlar.

i. Bu alaşımın en basit kimyasal formülü nedir?

ii. Birim hücre yapısını çizip atomların pozisyonlarını gösteriniz. Bakır ve çinko atomlarının birbirine değdiklerini düşünerek alaşımın yoğunluğunu hesaplayınız.  $r(\text{Zn}) = 137 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$ . Bu alaşımda boş kalan hacim ne kadardır? Hesaplayınız.

iii. Çinko ve bakır atomlarının koordinasyon sayıları nedir?

b) **M** metalinin bir bileşiği olan 1 gram beyaz **A** katısı kuvvetlice ısıtıldığında diğer bir beyaz katı olan **B** ye dönüşürken;  $25^\circ\text{C}$  de 450 mL lik balonda 209 mm basınç oluşturan **C** gazı açığa çıkıyor. **C** gazının  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltisinden geçirilmesiyle beyaz **D** katısı çökelmektedir. **B** katısının sulu çözeltisi kırmızı turnusol kağıdını maviye çevirir ve bu çözeltiye seyreltik  $\text{HCl}$  katılıp kuruluğa kadar buharlaştırılırsa beyaz **E** katısı elde edilir. **E**, bunzen alevinde ısıtıldığında yeşil renk verir. **B** nin sulu çözeltisi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile muamele edilirse yine beyaz bir katı olan **F** elde edilir.

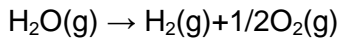
**A** dan **F**'ye maddeleri tanımlayıp, kimyasal tepkimeleri yazınız. **M**'nin Na, Rb, Ca, Cu, Sn, ve Ba arasından hangi element olduğunu belirtiniz.

2. a) Kromun iş fonksiyonu  $4.5 \text{ eV}$  'tur. Dalga boyu  $250 \text{ nm}$  olan fotonlar ince bir krom plaka üzerine yönlendirildiği zaman kopan elektronların de Broglie dalga boyunu hesaplayınız. Kullanılan ışık kaynağının gücü  $4.782 \text{ kJ/s}$  ve iyonlaşma verimi %85 ise,  $5.0 \text{ s}$  süresince ışınlama devam ettiği takdirde ne kadar mol  $\text{Cr}^+$  oluşur?

b)  $\text{Cr}$  ve  $\text{Cr}^+$  da, kaç tane elektronun kuantum sayılarından biri  $l=0$ 'dır?

c)  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  nın iyonlaşma enerjileri ve yarı çapları ne şekilde değişir?

3. a) Gaz fazındaki suyun ( $298 \text{ K}$ 'deki) standart oluşum entalpileri  $-241.83 \text{ kJ/mol}$ 'dür. Aşağıdaki tepkime için  $298 \text{ K}$ 'deki entalpi değişimini bulunuz.



b)  $298.00 \text{ K}$  ve  $4 \text{ bar}$ 'daki  $\text{O}_2$  gazı adyabatik ve tersinir olarak genişletildiğinde basıncının  $2 \text{ bar}$  ve sıcaklığının  $244.36 \text{ K}$  olduğu gözlenmiştir. Bu işlem için  $q$ ,  $w$  ve  $\Delta U$ 'nun değerlerini ve  $\text{O}_2$  gazının  $C_p$  değerini bulunuz. ( $C_p$ 'nin sıcaklıktan bağımsız olduğunu ve  $\text{O}_2$  gazının ideal davrandığını varsayınız)

c)  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ve  $\text{H}_2(\text{g})$  için ( $298 \text{ K}$ 'deki)  $C_p$  değerleri sırasıyla  $33.58 \text{ J/K mol}$  ve  $28.824 \text{ J/K mol}$ 'dür.  $C_p$  değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayarak ve (b) şıkında  $\text{O}_2$  gazı için bulduğunuz  $C_p$  değerini kullanarak, (a) şıkındaki tepkimenin  $388 \text{ K}$ 'deki entalpisini bulunuz.

d)  $1 \text{ bar}$  basınç altında  $3 \text{ dm}^3$ 'lük bir hacim kaplayan ideal bir gaz sabit sıcaklıkta  $2 \text{ dm}^3$ 'lük bir hacme sıkıştırılmaktadır.

i. Sıkıştırma işlemi  $2 \text{ bar}$ 'lık sabit dış basınçta gerçekleştirildiğinde yapılan işi bulunuz.

ii. Aynı sıkıştırma işlemi en az miktarda iş yaparak gerçekleştirmek için nasıl bir yol izlenmelidir. Bu yolla yapılacak iş miktarını bulunuz.

- 4) Bazı değerleri aşağıdaki tabloda verilen, hidrazin,  $N_2H_4$ , yanma tepkimesi yüksek miktarlarda ısı açığa çıkardığı için roket yakıtı olarak da kullanılmaktadır.

Donma noktası	2.0 °C	Erime entalpisi	12.66 kJ/mol
Kaynama noktası	113.5 °C	Yanma entalpisi	-667.2 kJ/mol
Kritik sıcaklık	380 °C	Kritik basınç	145.4 atm
25 °C yoğunluk	1.0045 g/mL	Buhar basıncı (25°C'de) buhar	14.4 mmHg

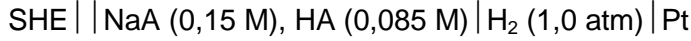
- a) Hidrazin için faz diagramını çizerek önemli noktaları işaretleyiniz. Hidrazin için erime noktasında süblimleşme entalpisini,  $\Delta H^\circ_{\text{süblimleşme}}$  ve 5°C'de buhar basıncını (mmHg) hesaplayınız.
- b) Atmosferde bulunan ozon, hidrazin ile tepkimeye girdiğinde azot ve su oluşmaktadır. Suyun oluşma hızı  $2.0 \times 10^4$  M/san olduğuna göre, ozonun harcanma hızını hesaplayınız.
- c) Hidrazin, rodyum(IV)'i rodyum(III)'e indirgenmesinde kullanılmaktadır. Aşağıdaki tabloda, bu indirgenme tepkimesi için 40 °C de yapılan farklı deneylerde bulunan ilk hızlar verilmiştir.

Deney	$[Rh(IV)]$ (M)	$[N_2H_5^+]$ (M)	$[H^+]$ (M)	$d[Rh(IV)]/dt$ (1/san)
1	0.0100	0.0100	0.0100	-0.00010
2	0.0200	0.0100	0.0100	-0.00020
3	0.0200	0.0200	0.0100	-0.00040
4	0.0200	0.0100	0.0200	-0.00010

Bu tablodan yararlanarak indirgenme tepkimesi için hız ifadesini yazınız ve hız sabitini hesaplayınız. Tepkime koşullarında, hidrazinin niçin hidrazinyum iyonu,  $N_2H_5^+$ , şeklinde bulunduğunu açıklayınız.

- d) Bu tepkime için iki olası mekanizma düşünülmüştür. Birinci mekanizmaya göre tepkime tek basamaklı olup bu basamakta hidrazinyum iyonu  $Rh(IV)$  ile tepkimeye girip  $Rh(III)$  oluşturmaktadır. Bu tepkime için aktivasyon enerjisi 70 kJ/mol dür. İkinci mekanizma da ise birinci basamakta hidrazinyum iyonu hidrazinle hızlı bir denge oluşturmakta ve hidrazin ikinci basamakta  $Rh(IV)$  ile tepkimeye girip  $Rh(III)$  oluşturmaktadır. İkinci mekanizmanın basamakları için aktivasyon enerjileri birinci basamak ileri tepkime için 30, birinci basamak geri tepkime için 50 ve ikinci basamak için 70 kJ dür. Bu mekanizmalardan hangisi c şıkkinda bulduğunuz hız ifadesi ile uyumludur, gösteriniz ve tepkimenin aktivasyon enerjisini hesaplayınız.
- e) Hidrazin yüksek yanma enerjisi nedeni ile yakıt pillerinde de kullanılabilir.  $N_2H_4/O_2$  yakıt pillerinde ortam bazik olup bu ortamda hidrazinin yükseltgenmesinde su ve  $N_2(g)$  çıkmaktadır. Diğer yarı tepkime ise  $O_2(nin)$  indirgenmesi olup bu yarı tepkime için  $E^\circ = +1.23V$  dur. Bu pil için katot ve anot tepkimerini yazınız, pil potansiyelini ve katot tepkimesi için standart elektrot potansiyeli hesaplayınız. ( $S^\circ(O_2(g))=205.0$ ,  $S^\circ(N_2(g))=191.5$ ,  $S^\circ(H_2O(s))=69.9$ , ve  $S^\circ(N_2H_4(s))=237.5$  J/K.mol)

5. Aşağıdaki hücrenin gerilimi -0,47 V olduğuna göre zayıf asit HA'nın  $K_a$  sabitini hesaplayınız.




6.  $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$  suda az çözünen bir tuzdur;  $K_{\text{çç}} = 3.2 \times 10^{-10}$ . 50,00 mL, 0,0500 M  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ile 50,00 mL  $\text{KIO}_3$  sulu çözeltileri karıştırılıyor. Sonuçta oluşan karışımda  $\text{Ce}^{3+}$  derişiminin  $1,64 \times 10^{-7}$  M olabilmesi için  $\text{KIO}_3$  çözeltisinin molar derişimi ne olmalıdır?

7. **1-Metilsiklopenten**'in aşağıdaki reaktiflerle tepkimesi sonucunda oluşacak ürünlerin **stereo izomerlerini** (a ve b şıkları için) belirterek ve **R,S-sistemini** kullanarak yapılarını ve isimlerini yazınız.

a) HOBr

b) 1.  $\text{BH}_3$  2.  $\text{H}_2\text{O}_2$

c) 1.HBr 2.Mg 3.  4.  $\text{H}_2\text{O}$  5.  $\text{PBr}_5$  6.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  7.  $\text{CH}_3\text{ONa}$  8.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  9.  $\text{H}_2\text{O}_2$

8. Yapısında **halka** içeren  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  kapalı formülüne sahip **alken** bileşeninin olası izomerlerinden 4 tanesi *cis-trans* geometrik izomer yapısına sahiptir. Bu izomerler **A**, **B**, **C** ve **D** olarak işaretlenmiş 4 ayrı şişede bulunmaktadır. Ancak hangi şişede hangi izomer olduğu bilinmemektedir.

Bu şişelerin hangi izomeri içerdiğini bulmak için her birinden numuneler alınarak ayrı ayrı ozonlama tepkimesi ( $\text{O}_3$ , sonra  $\text{Zn}/\text{H}^+$ ) yapıldığında, **A**'dan tek bir ürün elde edilmektedir. Buna göre **A**-izomerinin yapısını yazınız. Diğer taraftan, aynı tepkime sonucunda **B**, **C** ve **D** izomerlerinden iki ürün oluşmaktadır. **B**-izomerinden elde edilen ürünlerden biri halkaketon (sikloketon) yapısına sahip olduğuna göre **B**-izomerinin yapısını yazınız. **C**-izomerinden elde edilen ürünlerden biri asetaldehit (etanal) iken **D**-izomerinden elde edilen ürünlerden biri formaldehittir (metanal). Buna göre **C** ve **D**-izomerlerinin yapılarını yazınız.