

2010 Yılı 18. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

Anorganik Kimya I

a) SO_3^{2-} , PF_6^- , BrF_3 ve N_2O iyonlarının ve moleküllerinin Lewis yapılarını çizip;

i. her atomun formal yükünü bulunuz.

ii. her atomun değerliğini bulunuz.

iii. bağ açılarını tahmin ediniz.

iv. merkez atomun hibridleşmesini belirtiniz.

v. her iyonun veya molekülün yapısını (geometrisini) bulup, polar veya apolar olduğunu yazınız.

b) 0.989 nm boyundaki bir X-ışını fotonu metal yüzeyine çarptığında kinetik enerjisi 969 eV olan bir elektronun koparılmasına sebep olmaktadır. Kopan elektronun bağlanma enerjisi (binding energy) kaç kJ/mol olur?

ÇÖZÜM

a)	SO_3^{2-}	PF_6^-	BrF_3	N_2O
Lewis Yapısı				
i. Formal yük	$\text{S} : 6 - 4 - 2 = 0$ $\text{O}^1 : 6 - 2 - 4 = 0$ $\text{O}^2 : 6 - 6 - 1 = -1$	$\text{P} : 5 - 6 = -1$ $\text{F} : 7 - 6 - 1 = 0$	$\text{Br} : 7 - 4 - 3 = 0$ $\text{F} : 7 - 6 - 1 = 0$	$\text{O} : 6 - 6 - 1 = -1$ $\text{N}^1 : 5 - 4 = +1$ $\text{N}^2 : 5 - 2 - 3 = 0$
ii. Atom değeriği	$\text{O} : -2$ $\text{S} : -2 + 6 = +4$	$\text{F} : -1$ $\text{P} : -1 + 6 = +5$	$\text{F} : -1$ $\text{Br} : 0 + 3 = +3$	$\text{O} : -2$ $\text{N}^1 : +2$ $\text{N}^2 : 0$
iii. Bağ açısı	$\sim 105^\circ$	90°	90°	180°
iv. Hibritleşme	sp^3	sp^3d^2	sp^3d	sp

v. Geometri, apolar/polar	Üçgen piramit, polar	Düzgün sekizyüzlü, apolar	T şekli, polar	Doğrusal, polar
------------------------------	-------------------------	---------------------------------	-------------------	--------------------

b.

$$E_{foton} = E_{bağlanma} + K.E(kinetik enerji)$$

$$E_{foton} = h \frac{c}{\lambda} = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times \frac{3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}}{0.989 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.01 \times 10^{-16} \text{ J}$$

$$KE = 969 \text{ eV} \times 1.60 \times 10^{-19} \text{ J/eV} = 1.55 \times 10^{-16} \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \text{Bağlanma enerjisi} &= 2.01 \times 10^{-16} - 1.55 \times 10^{-16} = 0.46 \times 10^{-16} \text{ J} = 4.6 \times 10^{-20} \text{ kJ} \\ &= 4.6 \times 10^{-20} \text{ kJ} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 27692 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Anorganik Kimya 2

a) **A** elementi doğada az bulunur fakat dünya rezervlerinin yarıdan fazlası Türkiye’dedir. Çimento sanayiinden, tekstil ve cam sanyine olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Kolemanit ve Boraks içinde bulunduğu minerallerden bazılarıdır. Oksidinin (**B**) Mg ile indirgenmesinden amorf hali, Al elementi ile indirgenmesinden ise kristal hali elde edilir. Saf hali elmas kadar sert ve saydam kristaller yapabilir. B’ nin su ile tepkimesinden **C** ve HCl ile tepkimesinden **D** oluşur.

i. Yukarıda sözü edilen tepkimeleri ve harflerle sembolleştirilen element ve bileşiklerin kimyasal formüllerini yazınız.

ii. Kolemanit ve Kernite’in kimyasal formüllerini yazınız.

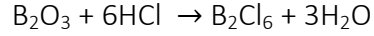
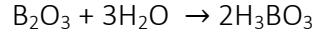
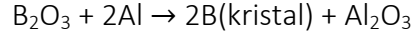
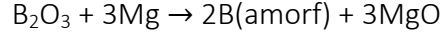
b) Doğada üç izotopu bulunan **X** elementi kömürün ayrımsal damıtılmasıyla elde edilir. Saf hali şekerin havasız ortamda ısıtılmasıyla yapılır. Elmas ve grafit X elementinin allotroplarıdır. X elementinin oksijen ile tepkimesinden Y bileşiği oluşur. Y bileşiğinin su ile tepkimesinden Z bileşiği oluşur. X elementinin sülfürlü bileşiğinin klor gazı ile tepkimesinden de **W** bileşiği oluşur.

i. Yukarıda sözü edilen tepkimeleri ve harflerle sembolleştirilen element ve bileşiklerin kimyasal formüllerini yazınız.

ii. Elmas ve grafit arasındaki en önemli 3 farkı yazınız.

ÇÖZÜM

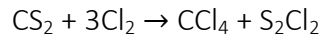
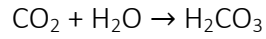
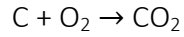
a) i. A: Bor(B) B: B₂O₃ C: H₃BO₃ D: B₂Cl₆



ii. Kolemanit: CaB₃O₄(OH)₃.H₂O

Kernite: Na₂B₄O₇.5H₂O

b) i. X: Karbon(C) Y: CO₂ Z: H₂CO₃ W: CCl₄

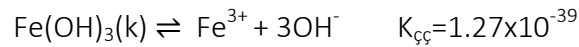


ii.

Elmas	Grafit
Elektriği iletmez	Elektriği iletir
C atomları sp ³ hibritleşmesi yapmıştır	C atomları sp ² hibritleşmesi yapmıştır
Ağ örgülü yapıdadır	Katmanlardan oluşur

Analitik Kimya I

a) Demir iyonu (Fe³⁺), hidroksit iyonu ile reaksiyona girerek Fe(OH)₃ bileşiğini oluşturur:



Fe(OH)₃ in pH'sı 10.00 ve 4.00 olan iki ayrı tampon çözelti içerisindeki Fe³⁺ iyonunun denge değişimini hesaplayınız. Fe(OH)₃ in çözünürlüğünün pH ya bağımlılığını açıklayınız.

b) Bir kimyacı su içerisinde 1.00 mol/L 2-oktanol çözeltisi hazırlamak istiyor. 2-oktanol ün mol kütlesi 130.23 g/mol ve özkütlesi de 0.8193 g/mL dir. Eğer 2-oktanol ün sudaki çözünürlüğü 25 °C de 0.96 mL/L ise bu çözeltiyi hazırlamak için eklenen suyun hacmi ne olmalıdır?

Not: 2-oktanol ve su karıştırıldığı zaman çözeltinin hacminin değişmediğini varsayınız.

c) Oksijen gazı için kısmi basınç değeri 240 torr ise, 25 °C de oksijen gazının sudaki çözünürlüğünü hesaplayınız. Sonucu mg/L veya ppm olarak rapor ediniz. Çözünürlük değerinin düşük çıkması durumunda nedenini açıklayınız.

Oksijen için $k_H = 1.26 \times 10^{-3}$ mol/L.bar

1 bar = 750.06 torr

ÇÖZÜM

$$a) \text{Çözünürlük} = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{K_{\text{çç}}}{[10^{\text{pH}-14}]^3} = \frac{1.27 \times 10^{-39}}{10^{-4}^3} = 1.27 \times 10^{-27} \text{ M (pH = 10 ise)}$$

Aynı eşitlik pH=4 için kurulduğunda çözünürlük 1.27×10^{-9} M'dır.

pH azaldıkça, çözünürlük artar. Bunun sebebi ortamdaki hidroksit iyonunun azalması ve çözünürlük dengesinin çözünme yönüne doğru kaymasıdır, sonuç olarak çözünürlük artar.

b) 2-oktanolün çözünürlüğü 0.96 ml / L ise

$$= \frac{0.96 \text{ ml} \times 0.8193 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times \frac{1}{130.23 \text{ g/mol}}}{\text{L}} \\ = 6.04 \times 10^{-3} \text{ mol/L} < 1.00 \text{ mol/L}$$

Çözünürlük, hazırlanmak istenen çözeltinin derişiminden düşüktür. Bu çözelti hazırlanamaz.

c) $c(\text{derişim}) = k_H (1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L.bar}) \cdot p(\text{bar})$ Henry Kanunu

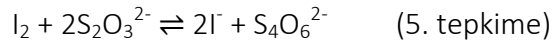
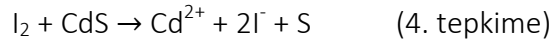
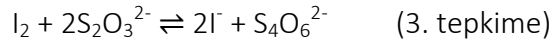
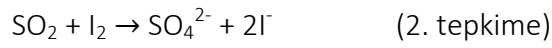
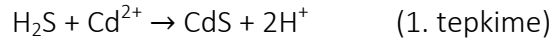
$$c(\text{derişim}) = 1.26 \times \frac{10^{-3} \text{ mol}}{\text{L.bar}} \times \frac{240 \text{ Torr}}{750.06 \text{ Torr/bar}} = 4.03 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{derişim}) = 4.03 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 10^3 \times 32 \text{ mg/mol} = 12.9 \text{ mg/L}$$

Bir gaz numunesinde H₂S ve SO₂ derişimleri gaz numunesinin seri bağlanmış üç absorblayıcı çözelti içinden geçirilmesi ile tayin edilmektedir. Birinci çözelti sülfürü CdS olarak tutmak için Cd²⁺ içermekte, ikinci çözelti SO₂'i SO₄²⁻'a oksitlemek amacıyla 10.00 ml 0.02006 M I₂ içermekte, üçüncü çözelti ise ikinci absorblayıcı çözeltiden gaz akışı dolayısı ile taşınan I₂'u tutan 0.03457 M Na₂S₂O₃ içermektedir.

25 litre gaz numunesi bu absorblayıcı çözeltilerden geçirildikten sonra birinci absorblayıcı çözelti asitlendirilmiş ve üzerine 20.00 ml I₂ ilave edilerek CdS, Cd²⁺ ve S'e dönüştürülmüştür. I₂ nin aşırısı 0.03457 M Na₂S₂O₃ ile titre edildiğinde dönüm noktasına kadar 7.45 ml Na₂S₂O₃ tüketilmiştir. İkinci ve üçüncü absorblayıcı çözelti birleştirilerek 2.44 ml 0.03457 M Na₂S₂O₃ ile titre edildiğinde dönüm noktasına ulaşılmıştır. Numunedeki H₂S ve SO₂ derişimlerini mg/L cinsinden hesaplayınız.

ÇÖZÜM



H₂S'in miktarı birinci absorblayıcı çözelti üzerine yapılan deneyler ile tayin edilir.

$$n^0(\text{I}_2) = 20.00 \text{ ml} \times 0.02006 \text{ M} = 0.4012 \text{ mmol}$$

$$\text{geri titrasyonda harcanan I}_2 = \frac{7.45 \text{ ml} \times 0.03457 \text{ M}}{2} = 0.129 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H}_2\text{S}) = 0.4012 \text{ mmol} - 0.129 \text{ mmol} = 0.272 \text{ mmol}$$

$$(0.272 \text{ mmol} \times 34 \text{ mg/mmol}) / (25 \text{ L}) = \mathbf{0.370 \text{ mg/L}}$$

SO₂'nin I₂ ile SO₄²⁻ iyonuna yükseltgenmesinden artan I₂ nin miktarı 2. ve 3. absoblayıcı çözeltinin birleştirilerek geri titrasyonundan bulunur ve SO₂ miktarına ulaşılır.

$$n^0(\text{I}_2) = 10.00 \text{ ml} \times 0.02006 \text{ M} = 0.2006 \text{ mmol}$$

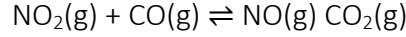
$$\text{geri titrasyonda harcanan } I_2 = \frac{2.44 \text{ ml} \times 0.03457 \text{ M}}{2} = 0.04218 \text{ mmol}$$

$$n(H_2S) = 0.2006 \text{ mmol} - 0.04218 \text{ mmol} = 0.1584 \text{ mmol}$$

$$(0.1584 \text{ mmol} \times 64 \text{ mg/mmol}) / (25 \text{ L}) = \mathbf{0.406 \text{ mg/L}}$$

7. Soru

a) Yüksek sıcaklıkta aşağıdaki tepkime tek basamakta olmaktadır.



i. Hız yasasını (eşitliğini) yazınız.

ii. Eğer bu reaksiyonun (tepkimenin) hızını hız sabiti k ve

a) $[NO_2] = \frac{1}{2}[CO]$ olduğunda

b) $[NO_2] = 2[CO]$ olduğunda ve

c) $[NO_2] = [CO]$ olduğunda

ve $[CO]$ olarak gösteriniz.

iii. Reaksiyonun yarım ömrünü başlangıç derişimi $[NO_2] = 2[CO]$ için NO_2 derişimi türünden hesaplayınız.

iv. Aktivasyon enerjisi 105 kJ olan bu tepkimenin hız sabiti $400^\circ C$ 'de $5.75 \times 10^2 \text{ L/(mol.s)}$ ise $500^\circ C$ 'deki hızı sabitini hesap ediniz. ($R=8.314 \text{ J/K.mol}$)

v. Yukarıda eşitliği verilen tepkime ($NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$) Heterojen katalizör varlığında farklı bir mekanizma izlemektedir. Bu mekanizmaya göre önce NO_2 ve CO katalizör yüzeyine tutunmakta (adsorpsiyon) ve yüzeyde NO ve $O(g)$ ya parçalanmaktadır. Daha sonra oluşan $O(g)$, $CO(g)$ ile tepkimeye girerek CO_2 yi oluşturmaktadır. Mekanizmanın basamakları aşağıda verilmiştir.

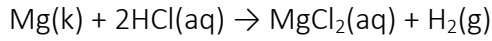


Bu mekanizmaya göre tepkime hız ifadesini CO_2 nin oluşma hız ifadesi cinsinden yazınız ve yüksek $CO(g)$ basıncında hız ifadesinin $NO_2(g)$ ye göre birinci dereceden olduğunu gösteriniz.

b) Aşağıdaki tepkime kapalı bir ortamda bir silindirin içinde gerçekleştiriliyor. Silindirin içinde sürtünmesiz hareket eden piston tepkimenin sıfır zamanında tepkimeye girenler ile temas

halindedir ve aralarında herhangi bir boşluk yoktur.

Tepkime



2.15 g katı Mg metali 350 mL 1M'lık HCl çözeltisi içine atılıp piston hemen üstüne kapatılıyor. Dış hava basıncı 1 atm ve sıcaklık 25°C'dir

- Tepkimenin sonunda kaç gram MgCl_2 ve $\text{H}_2(\text{g})$ oluşacağını hesaplayınız.
- Çıkan Hidrojen gazının yaptığı işi hesaplayınız. (1 litre= $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ve 1 atm= 101300 Pa)
- Bu reaksiyon ekzotermik, ısı veren bir reaksiyondur. HCl (aq) ve $\text{MgCl}_2(\text{aq})$ nin oluşum entalpileri – 167.2 ve – 777.8 kJ/mol olduğuna göre bu tepkimenin entalpisini hesaplayınız.
- Tepkimedeki iç enerji değişimi nedir?
- Bu tepkime için ΔG° hesaplayınız. Tepkimeye giren maddelerin oluşum entropileri (Mutlak entropileri) Mg(k) , $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ ve $\text{H}_2(\text{g})$ için sırasıyla 148.5, 0.0, 56.5, 154.3 ve 130.6 J/K.mol

ÇÖZÜM

a) i. $r = k [\text{NO}_2][\text{CO}]$

ii. a) $r = k \frac{1}{2} [\text{CO}][\text{CO}] = k/2 [\text{CO}]^2$

b) $r = k 2 [\text{CO}][\text{CO}] = 2k[\text{CO}]^2$

c) $r = k [\text{CO}][\text{CO}] = k[\text{CO}]^2$

iii.

$$r = 2k[\text{CO}]^2 = k/2 [\text{NO}_2]^2 = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

$$\int_0^{t_{1/2}} \frac{k}{2} dt = \int_{[\text{NO}_2]^0}^{[\text{NO}_2]^0/2} -\frac{d[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$

$$\frac{k}{2} t_{1/2} = \frac{1}{[\text{NO}_2]^0}$$

$$t_{1/2} = \frac{2}{k[\text{NO}_2]^0}$$

iv.

$$\ln \frac{k_{773}}{k_{673}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{773} \right)$$

$$\ln \frac{k_{773}}{5.75 \times 10^2} = \frac{150 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{773} \right)$$

$$k_{773} = 1.844 \times 10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

v.

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_2 [\text{CO}][\text{O}]$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 = k_1 [\text{NO}_2] - k_{-1} [\text{NO}][\text{O}] - k_2 [\text{CO}][\text{O}]$$

$$[\text{O}] = \frac{k_1 [\text{NO}_2]}{k_{-1} [\text{NO}] + k_2 [\text{CO}]}$$

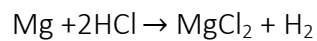
$[\text{CO}] \gg [\text{NO}]$ ise

$$[\text{O}] = \frac{k_1 [\text{NO}_2]}{k_2 [\text{CO}]}$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_2 [\text{CO}][\text{O}] = k_1 [\text{NO}_2]$$

b) i. $n_{\text{Mg}} = 2.15 \text{ g} / 24.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0885 \text{ mol}$

$$n_{\text{HCl}} = 0.35 \text{ L} \times 1 \text{ M} = 0.35 \text{ mol}$$



$0.0885 < 0.35/2$ ise Mg sınırlayıcı bileşendir.

$$n_{\text{MgCl}_2} = n_{\text{H}_2} = n_{\text{Mg}} = 0.0885 \text{ mol}$$

$$m_{\text{MgCl}_2} = 0.0885 \text{ mol} \times (24.3 + 71) \text{ g/mol} = 8.43 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2} = 0.0885 \text{ mol} \times 2.0 \text{ g/mol} = 0.177 \text{ g}$$

ii. $V_{\text{son}(\text{H}_2)} = \frac{0.0885 \text{ mol} \times 0.082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 298.15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 2.16 \text{ L}$

$$\text{yapılan iş} = 101325 \text{ Pa} \times (2.16 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 218.8 \text{ J}$$

$$\text{iii. } \Delta H_{\text{reaksiyon}} = 0 - 777.8 - 2 \times (-167.2) = -443.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{iv. } \Delta U = \Delta H (\text{tepkime sonucu açığa çıkan enerji}) - Q (\text{yapılan iş})$$

$$(-443.4 \text{ kJ/mol} \times 0.0885 \text{ mol}) - 218.8 \times 10^{-3} \text{ kJ} = -39.26 \text{ kJ}$$

$$\text{v. } \Delta S = 130.6 + 154.3 - 148.5 = 136.4 \text{ J/K.mol}$$

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

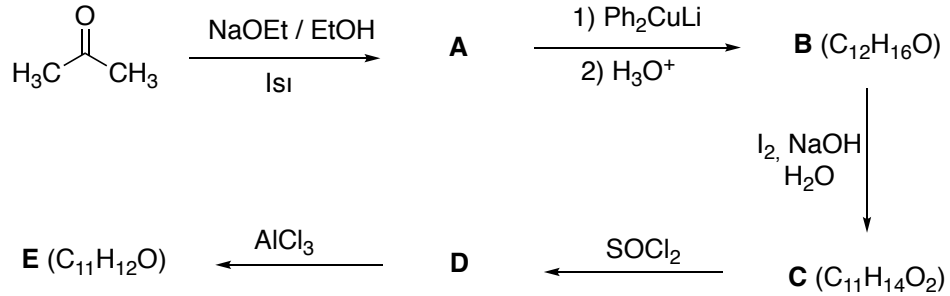
$$= -443.4 \times 10^3 - (298.15)(136.4)$$

$$= -484 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

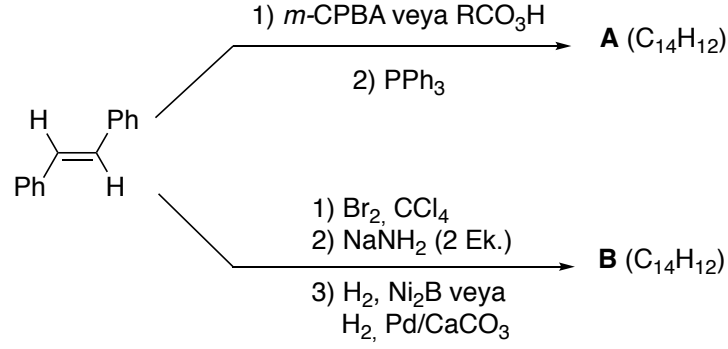
$$= -484 \text{ kJ/mol}$$

Organik Kimya I

a) Aşağıdaki tepkimelerdeki A-E bileşiklerinin açık yapılarını yazınız.

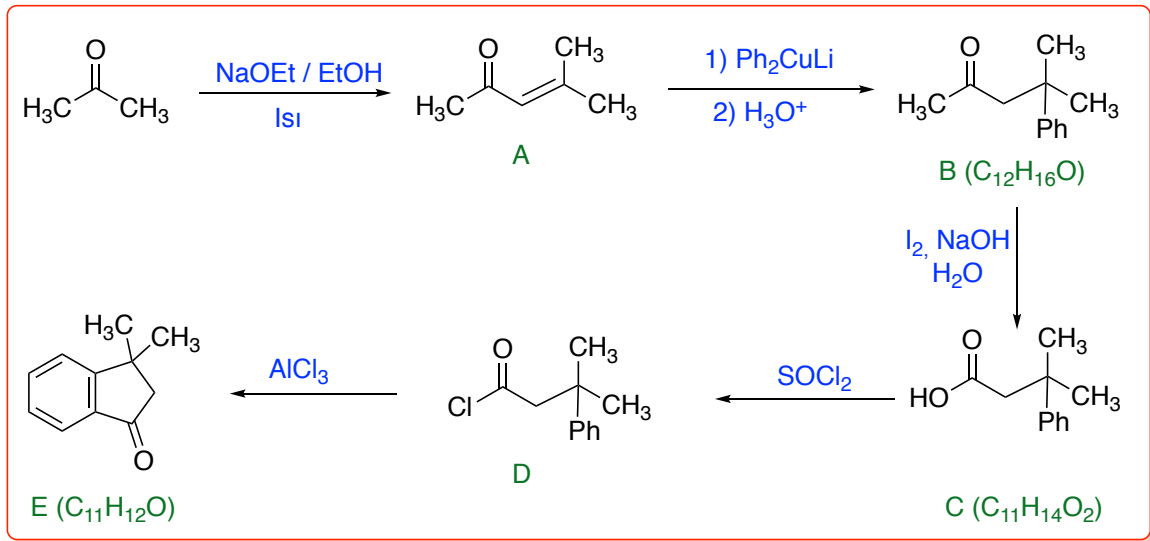


b) Aşağıdaki tepkimelerde oluşan A ve B bileşiklerinin ve ara basamaklarda oluşan bütün ürünlerin açık yapılarını yazınız. Ayrıca PPh₃ ile olan basamak için mekanizma yazınız.

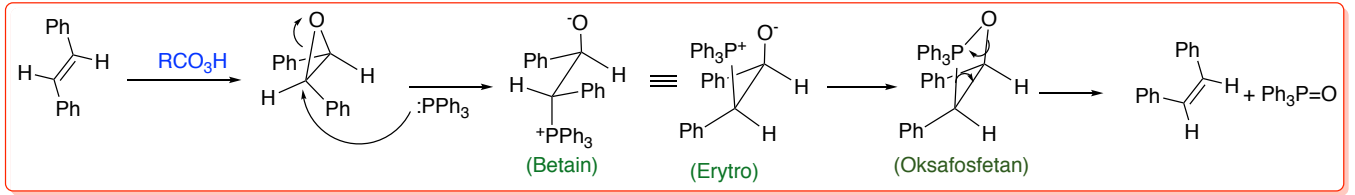


ÇÖZÜM

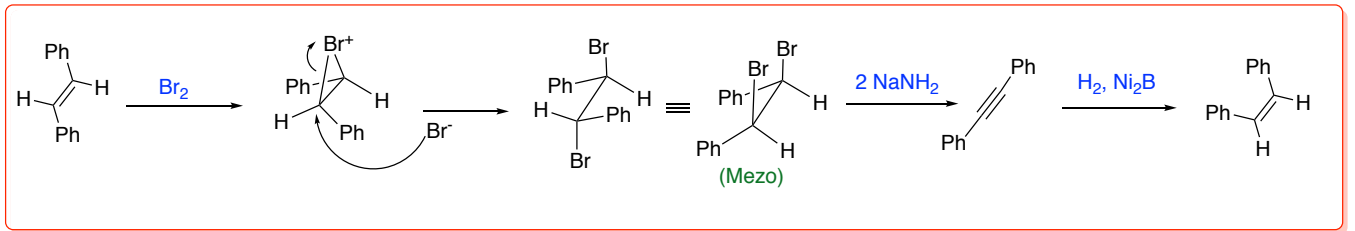
a) İlk kademe bir kondenzasyon tepkimesidir. Sonraki adımda Gilman reaktifinin Micheal tipi katılmasından B molekölü oluşur. B molekölünün iyodoform tepkimesi ile asit (C) elde edilir. Açı klorür sentezi ve akabinde moleköl içi (intramoleküler) Friedel-Craft açılması sonucu E molekölü oluşur.



b) Tepkimenin ilk adımı çift bağlarda trans-cis izomerleşmesini kapsamaktadır. Epoksidasyon, ve oluşan epoksitin anti açılması ile erythro yapısındaki betain oluşur. Betain'in Wittig tepkimesindeki gibi syn eliminasyonu Z yapısındaki alkeni oluşturur.

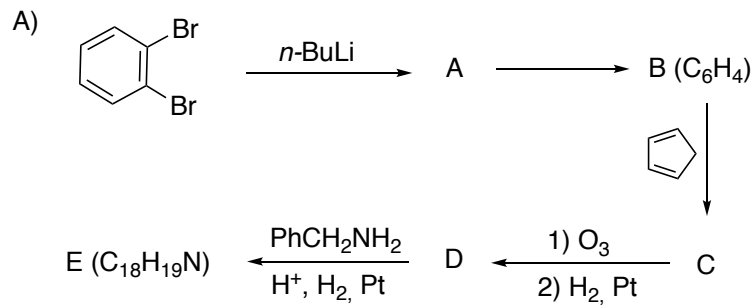


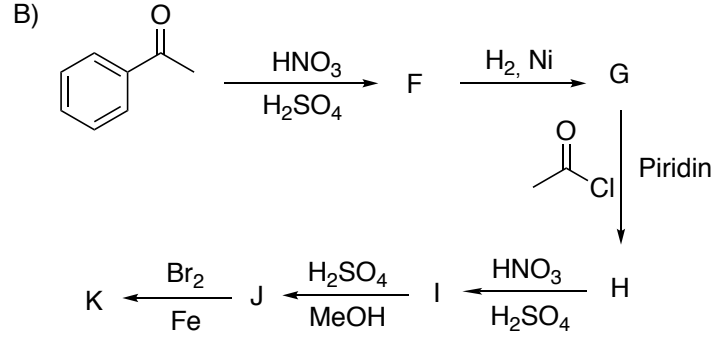
Burada da yine çift bağ izomerleşmesi tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Önce alkin yapısı elde edilmiş ve alkinin syn-hidrojenasyonu sonucu Z yapısındaki alken oluşmaktadır.



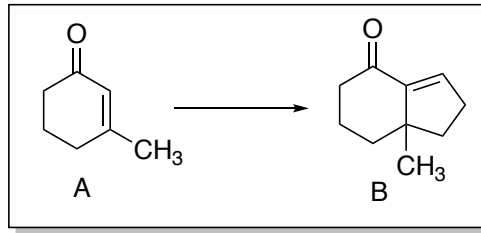
Organik Kimya II

a) Aşağıdaki tepkimelerdeki **A-K** yapılarını bulunuz.





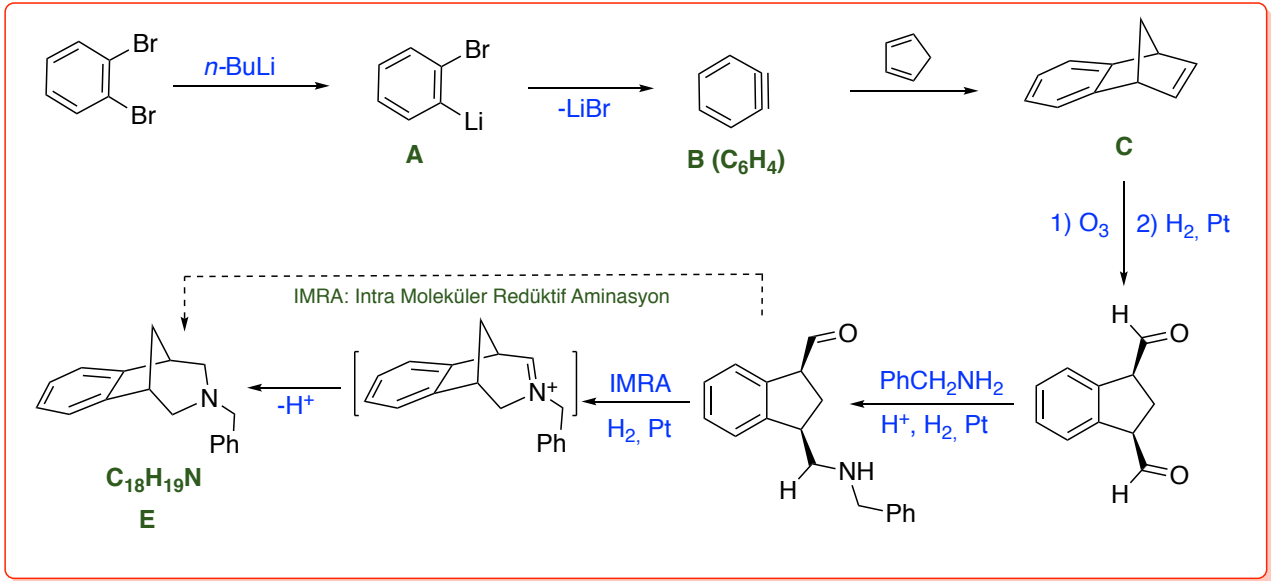
b) Aşağıdaki verilen **A** bileşiğinden başlayarak ve gerekli maddeleri de kullanarak **B** yapısını **mekanizma** göstererek sentezleyiniz.



ÇÖZÜM

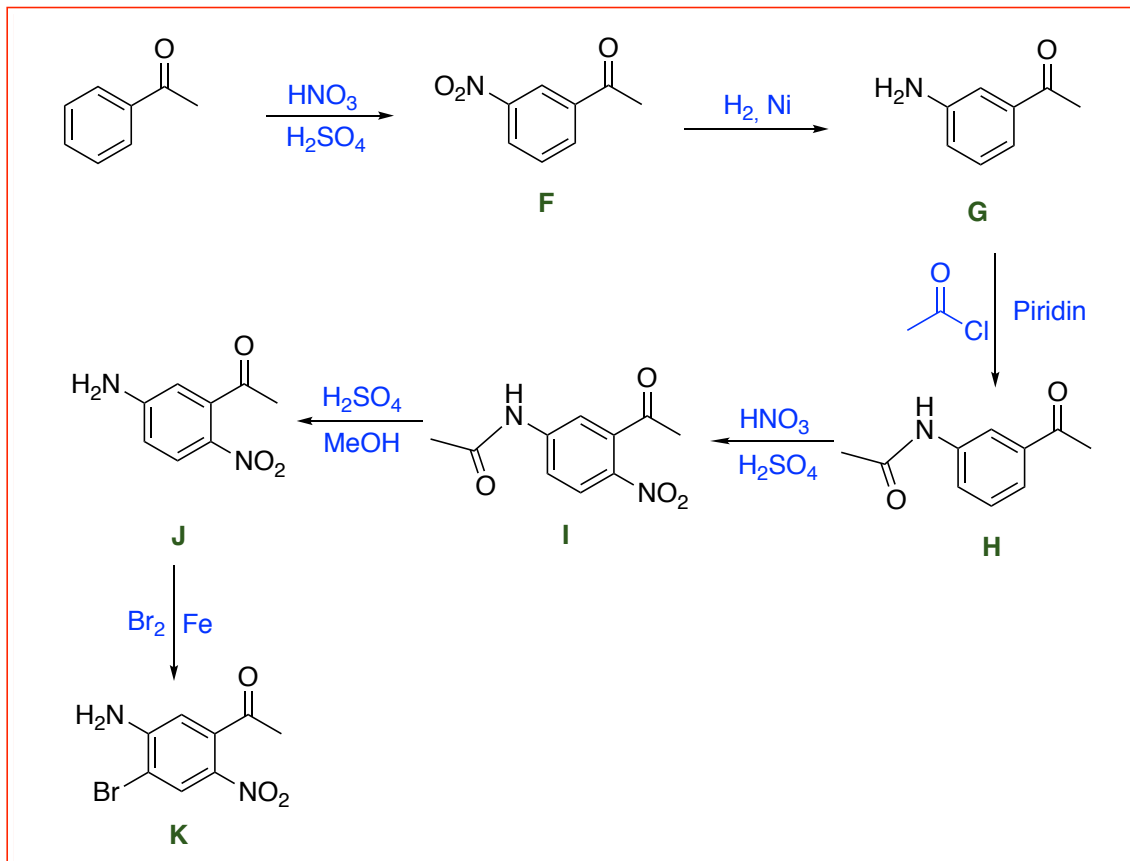
a) Tepkime adımları reaktif arın sentezi ve bunun Diels-Alder tepkimesi, ozonoliz, redüktif aminasyon tepkimelerini kapsamaktadır.

A)



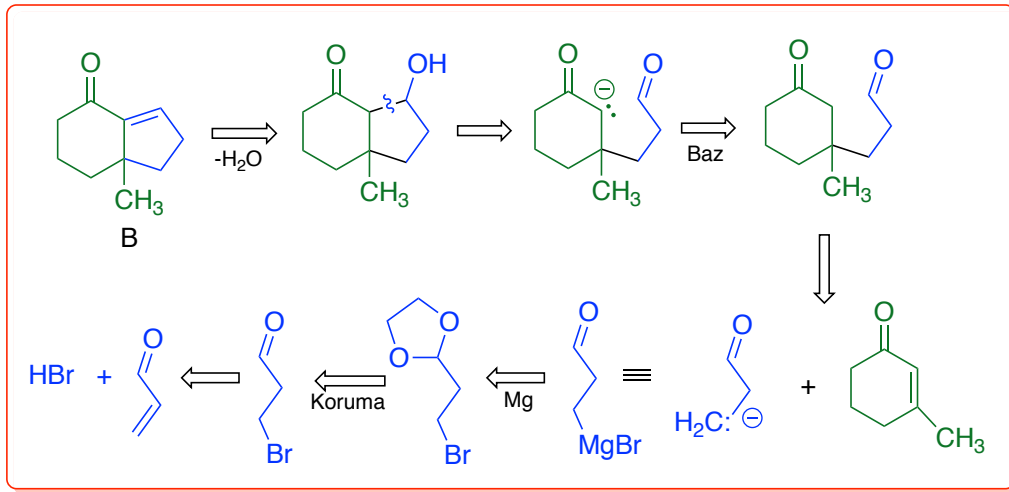
B)

Sentez aşağıdaki şemada verilen tepkime adımlarını kapsamaktadır.



b)

Sentezi gerçekleştirmek için *retro*-sentez tepkimesi tasarlayalım.



Bu *retro* sentezden gerçek senteze geçebiliriz.

