

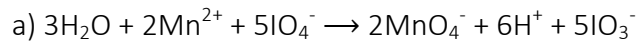
2011 Yılı 19. Ulusal Kimya Olimpiyatları 2. Aşama Soru ve Çözümleri

Analitik Kimya I

Çelik numunesinde mangan tayinini gerçekleştirmek amacıyla, 0.10 g ağırlığında çelik numunesi HNO_3 içerisinde çözülmüş ve hacmi 100 mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltiden alınan 20 mL'lik kısma aşırı miktarda KIO_4 katılmış ve oluşan koyu renkli çözelti 50 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltinin görünür bölgede spektrumu alındığında 530 nm dalga boyunda maksimum absorbans gösterdiği ve 10 mm lik ölçüm hücresinde absorbans değerinin 0.24 olduğu belirlenmiştir. 1.0×10^{-3} mg/mL mangan içeren ve yukarıdaki gibi hazırlanan standart çözeltinin aynı dalga boyunda absorbans değeri ise 0.12 olarak bulunmuştur.

- Denkleştirilmiş reaksiyon denklemini yazarak çözeltilerde oluşan renkli bileşiği belirleyiniz.
- Numune çözeltisi için %T değerini hesaplayınız.
- Renkli bileşiğin molar absorptivite değerini hesaplayınız.
- Analizi yapılan çelik numunesinde mangan miktarını ağırlık yüzdesi olarak hesaplayınız.

ÇÖZÜM



renkli bileşik: KMnO_4

b) $A = -\log T$

$$0.24 = -\log T$$

$$T = 0.5754$$

$$\%T = \%57.54$$

c) $\text{absorptivite} = \frac{A}{b \cdot C} = \frac{0.12}{1 \text{ cm} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ mg/ml}} = 120 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}$

$$\text{molar absorptivite} = \frac{120 \text{ L}}{\text{g} \cdot \text{cm} \times \frac{1}{54.9 \text{ g/mol}}} = 6588 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$$

d) $0.24 = 120 \text{ L/g} \cdot \text{cm} \times C$

$$C = 2.0 \times 10^{-3} \text{ g/L numune}$$

$$0.10 \text{ çelikteki Mn} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ g/L} \times \frac{50 \text{ ml}}{20 \text{ ml}} \times 100 \text{ ml} \times 10^{-3} \text{ L/ml} = 5 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$(5 \times 10^{-4} \text{ g} / 0.10 \text{ g}) \times \%100 = \%0.5$$

Analitik Kimya II

a) 50 mL 0.10 M NaOH ve 50 mL 0.04 M ZnCl_2 nin karıştırılması ile elde edilen çözeltide Zn(OH)_2 nin çözünürlüğünü aktiflikleri kullanarak hesaplayınız. ($K_{\text{çç}} \text{Zn(OH)}_2$ için $=3 \times 10^{-16}$)

b) NaOH, Na_3A ve Na_2HA türlerinden birini veya birkaçını içeren bir seri çözelti (i, ii, iii) 0.12 M HCl kullanılarak titre ediliyor. Herbir çözeltiden 25 mL alınıp indikatör olarak fenolftalein ve bromokrezol yeşili kullanılıyor. Titrasyonda harcanan asit hacimleri aşağıdaki tabloda verilmiştir. Tablodaki değerleri kullanarak çözeltilerin bileşimlerini ve her bir çözünenin mg/mL değerini bulunuz (H_3A için $K_{a1}=7.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3}=4.2 \times 10^{-13}$, M.A. (Na_3A)= 164 g/mol, M.A. (Na_2HA)= 142 g/mol)

	V_{HCl} (Fenolftalein), mL	V_{HCl} (Bromokrezol yeşili), mL
i	17.08	46.37
ii	34.68	34.72
iii	0.00	39.51

ÇÖZÜM

a) $V_{\text{Toplam}} = 100 \text{ ml}$, $C_{\text{NaOH}} = 0.05 \text{ M}$, $C_{\text{ZnCl}_2} = 0.02 \text{ M}$

$$K_{\text{çç}} = 3 \times 10^{-16} = (\alpha_{\text{Zn}^{2+}})(\alpha_{\text{OH}^-})^2 = (\gamma_{\text{Zn}^{2+}})(\gamma_{\text{OH}^-})^2 [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

Zn(OH)_2 düşük bir $K_{\text{çç}}$ değerine sahiptir. Oluşan çözeltide Zn(OH)_2 'nin tamamen çöktüğü düşünülerek iyonik şiddet hesaplaması yapılır.

0.002 mol Zn(OH)_2 çöker, ortamda kalan iyonlar 0.01 M OH^- , 0.05 M Na^+ ve 0.04 M Cl^- 'dir.

$$\mu = 0.5 \times (0.01 + 0.05 + 0.04) = 0.05$$

Aktivite katsayılarının hesaplanmasında Debye-Hückel eşitliği kullanılır.

$$-\log \gamma = \frac{0.51 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + (3.3 \alpha \sqrt{\mu})}$$

$$\alpha(\text{Zn}^{2+}) = 0.6 \text{ nm}, \quad \alpha(\text{OH}^-) = 0.35 \text{ nm}$$

$$\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 0.48, \quad \gamma_{\text{OH}^-} = 0.81$$

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K'_{\text{çs}} = \frac{3 \times 10^{-16}}{0.48 \times (0.81)^2} = 9.53 \times 10^{-16}$$

çözünürlük = $[\text{Zn}^{2+}] = 9.53 \times 10^{-16} / (0.01)^2 = 9.53 \times 10^{-12}$, çözünme sonrası hidroksit derişimi değişimi ihmal edilmiştir ve ihmal doğrudur.

$$\text{b) } C_{\text{HCl}} = 0.12 \text{ M}$$

NaOH, Na₃A ve Na₂HA için olası 5 farklı kombinasyon vardır. Ve bu seçenekler için titrasyonda harcanan HCl miktarı ilişkisi aşağıda verilmiştir.

Yalnız NaOH	$V_{\text{HCl}}(\text{Fenolftalein}) \approx V_{\text{HCl}}(\text{Bromokrezol yeşili})$
Yalnız Na ₃ A	$2 \times V_{\text{HCl}}(\text{Fenolftalein}) \approx V_{\text{HCl}}(\text{Bromokrezol yeşili})$
Yalnız Na ₂ HA	$V_{\text{HCl}}(\text{Fenolftalein}) = 0$
Na ₃ A ve Na ₂ HA	$2 \times V_{\text{HCl}}(\text{Fenolftalein}) < V_{\text{HCl}}(\text{Bromokrezol yeşili})$
NaOH ve Na ₃ A	$2 \times V_{\text{HCl}}(\text{Fenolftalein}) > V_{\text{HCl}}(\text{Bromokrezol yeşili})$

i numaralı çözelti için $2V_{\text{HCl}}(\text{fenolftalein}) < V_{\text{HCl}}(\text{bromokrezol yeşili})$ olduğundan, içeriği Na₃A ve Na₂HA'dır.


$$C_{\text{Na}_3\text{A}} = \frac{17.08 \text{ ml} \times 0.12 \text{ M}}{25 \text{ ml}} = 0.082 \text{ M}, \quad 0.082 \text{ M} \times 164 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 13.4 \text{ mg/ml}$$

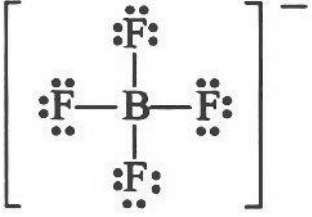
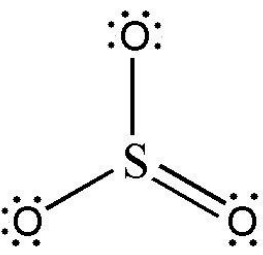
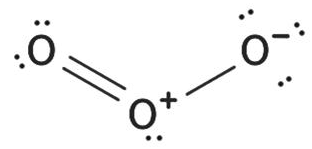
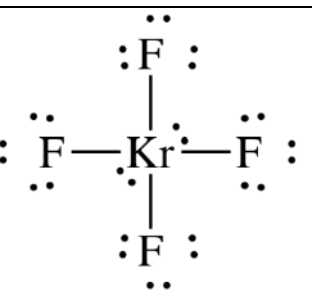
$$C_{\text{Na}_2\text{HA}} = \frac{(46.37 - 2 \times 17.08) \text{ ml} \times 0.12 \text{ M}}{25 \text{ ml}} = 0.059 \text{ M}, \quad 0.059 \text{ M} \times 142 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 8.32 \text{ mg/ml}$$

ii numaralı çözelti için iki değer hemen hemen birbirine eşittir. Bu nedenle yalnız NaOH içerir.

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{\left(\frac{34.72 + 34.68}{2} \right) \text{ ml} \times 0.12 \text{ M}}{25 \text{ ml}} = 0.167 \text{ M}, \quad 0.167 \text{ M} \times 40 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 6.66 \text{ mg/ml}$$

iii numaralı çözeltinin fenolftalein ile titrasyonunu dönüm noktası 0 ml'dir, yalnız Na₂HA içerir.

	Moleküler geometri şekil ve adı	Nokta Grubu ve Simetri elemanları	Polarlık	Merkez atom formal yükü ve hibritleşme çeşidi
CS ₂	 <p>doğrusal</p>	$D_{\infty h}$: E, σ_h , $2C_{\infty}$, ∞C_2 , $\infty \sigma_v$, i, $2S_{\infty}$	Apolar	<p>Merkez atom f.y: 0</p> <p>Hibritleşme: sp</p>

BF ₄ ⁻	 <p>Tetrahedral, düzgün dörtyüzlü</p>	T _d :E, 8C ₃ , 3C ₂ , 6σ _d , 6S ₄	Apolar	Merkez atom f.y: -1 Hibritleşme: sp ³
SO ₃	 <p>Düzlem üçgen</p>	D _{3h} :E, σ _h , 2C ₃ , 3C ₂ , 3σ _v , 2S ₆	Apolar	Merkez atom f.y: +2 Hibritleşme: sp ²
O ₃	 <p>Kırık doğru</p>	C _{2v} :E, C ₂ , σ _v , σ _v '	Polar	Merkez atom f.y: +1 Hibritleşme: sp ²
KrF ₄	 <p>Kare düzlem</p>	D _{4h} :E, σ _h , 2C ₄ , 2C ₂ , 2C ₂ ', 2C ₂ '', 2σ _v , 2σ _d	Apolar	Merkez atom f.y: 0 Hibritleşme: sp ³ d ²

b) i. Ti : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d²

Ti⁺ : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s¹ 3d²

Ti⁴⁺ : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶

ii. Ti⁺ iyonunun değerlik elektronları: 4s¹ 3d²

n=4, l=0, ml=0

$n=3, l=2, m_l=-2$

$n=3, l=2, m_l=-1$

iii. Yarıçap: $Sc > Ti > V$

İyonlaşma enerjisi: $Ti(6.83 \text{ eV}) > V(6.74 \text{ eV}) > Sc(6.56 \text{ eV})$

Elektron ilgisi: $V > Ti > Sc$

iv. Ti^{4+} iyonunun bulunma olasılığı daha yüksektir, çünkü tüm orbitaller tam doludur.

Anorganik Kimya II

a) Aşağıda verilenlerin herbirinin **Doğru** yada **Yanlış** olduğuna karar verdikten sonra, yanlışlığının sebebini açıklayınız:

i. Grup 3A elementlerinin hepsi bileşiklerinde iyonik bağ yaparlar **D / Y**

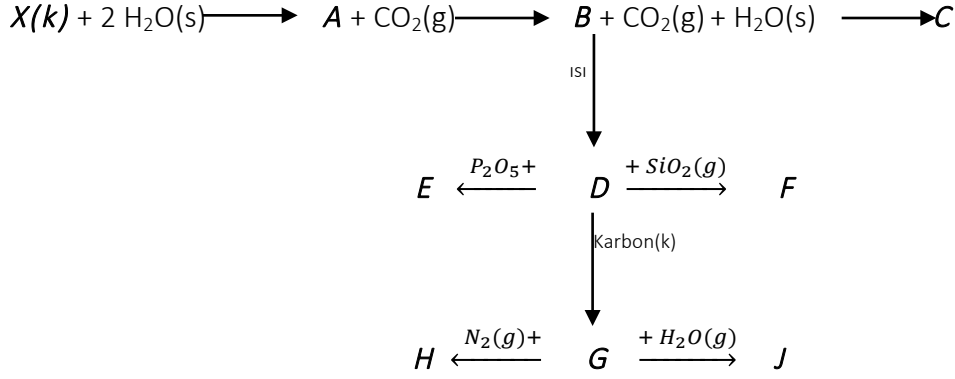
ii. Grup 3A elementlerinin hepsi +3 değerlikte bulunurlar **D / Y**

iii. Bileşiklerde oksit (O^{2-}) iyonik iletkenlik sıcaklık arttıkça azalır **D / Y**

iv. Grup 3A elementlerinin hidroliz olma hızları bu grubun katyonlarının yarıçapı ile doğru orantılıdır **D / Y**

b) Aşağıda detaylı özellikleri verilen elementi bulunuz ve bu elementin verilen tepkimeleri sonucu oluşan A, B, C, D, E, F, G, H ve J bileşiklerini tanımlayınız.

- Doğada bolluk sıralamasına göre 5. sıradadır.
- Kırılgan olmasına rağmen yumuşaktır ve erime noktası 850°C 'dir.
- Kimyasal tepkime reaktifliği yüksek olduğunda doğada serbest halde bulunmaz ve bu nedenle doğada birçok minerali şeklinde çıkartılır.
- Metalik formu yalnızca klorür tuzunun elektrolizi ile elde edilir.
- İyi bir nem çekicidir ve organik çözücülerin suyunu almada kullanılır.
- Metalurjide ergimiş metallerin içindeki gazları almada kullanılır.
- Alaşımları çelik endüstrisinde kullanılır.
- Uranyum eldesinde indirgen olarak kullanılır.



ÇÖZÜM

a)

i. Yanlış. Bor bileşiklerinde kovalent bağ yapar.

ii. Yanlış. Talyum elementi bileşiklerinde +1 ve +3 değerliklerini alabilir.

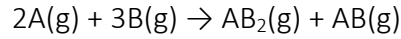
iii. Doğru.

iv. Doğru

b) X(k) : Ca, A: Ca(OH)₂, B: CaCO₃, C: Ca(HCO₃)₂, D: CaO, E: Ca₃(PO₄)₂
 F: CaSiO₃, G: CaC₂, H: Ca(CN)₂, J: C₂H₂

Fizikoimya I

Aşağıdaki tepkimenin A' ya göre ikinci derece ve B'ye göre birinci derece ve hız sabitinin 0.10 L² mol⁻² s⁻¹ olduğu deneysel olarak bulunmuştur.



Bir deneyde 2.0 L lik boş bir kapta 0.700 mol A ve 1.00 mol B 298 K'de karıştırılmıştır.

Belli bir zaman sonunda sistemde kalan B'nin derişimi 0.050M olarak ölçülmüştür.

a. Tepkimenin başlangıç hızını hesaplayınız.

b. B'nin bozunma hızını, derişim 0.050 M olduğu zaman için hesaplayınız.

c. Tepkimenin hızı sıcaklık 100°C artırıldığı zaman iki kat artmaktadır. Tepkimenin aktivasyon enerjisini hesaplayınız.

d. Bir deneyde 1.5 M A ile 0.0010M B karıştırılmaktadır. Bu tepkime için yarı zamanını hesaplayınız.

e. Bu tepkimenin ΔS , ΔH ve ΔG değerlerinin nasıl olmasını beklersiniz? Gerekçelerinizi yazınız. (sıfırdan büyük, sıfırdan küçük ya da sıfıra eşit)

ÇÖZÜM

a. Reaksiyon hızı = $k[A]^2[B]$

$$[A] = 0.700 \text{ mol} / 2L = 0.35 \text{ M}$$

$$[B] = 1.00 \text{ mol} / 2L = 0.50 \text{ M}$$

$$\text{Başlangıç hızı} = 0.10 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} (0.35 \text{ mol/L})^2 (0.50 \text{ mol/L}) = 6.125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b. $2A(g) + 3B(g) \rightarrow AB_2(g) + AB(g)$

Başlangıç 0.35 0.50 - -

Değişim -2k -3k

Sonuç 0.35-2k 0.05

$$k = (0.50 - 0.05)/3 = 0.15 \text{ M}$$

$$[A] = 0.35 - 0.30 = 0.05 \text{ M}$$

$$B\text{'nin bozunma hızı} = 3 \times \text{reaksiyon hızı} = 3 \times 0.10 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} (0.05 \text{ mol/L})^2 (0.05 \text{ mol/L}) = 3.75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

c.

$$\ln \frac{k_{398}}{k_{298}} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{398} \right)$$

$$\ln 2 = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{398} \right)$$

$$E_a = 6835 \text{ J/mol}$$

d. A aşırı miktarda eklenmiştir. Değişimi ihmal edilecek kadar küçüktür, bu nedenle derişimi sabit değer olarak kabul edilebilir. Tepkime B'ye göre birinci dereceden hal alır.

$$\text{tepkime hızı} = k[A]^2[B] = k'[B]$$

$$k' = 0.10 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} (1.5 \text{ mol/L})^2 = 0.225 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{birinci dereceden tepkimeler için yarı ömür} = \ln(2) / k' = 3.1 \text{ s}$$

e. Tepkime istemli olarak gerçekleşiyor, bu nedenle $\Delta G < 0$

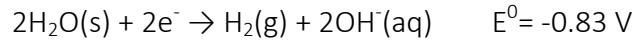
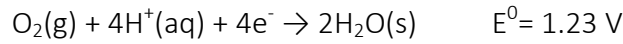
Tepkimede A ve B atomları arasında bağlar oluşur, AB₂ ve AB bileşikleri açığa çıkar. Bağ oluşumu sonucu ısı açığa çıkar ve ekzotermik bir olaydır. $\Delta H < 0$

Tepkime bağ oluşum tepkimesidir ve düzenliliğe gider. $\Delta S < 0$

Fizikoimya II

Seyreltik sülfürik asit çözeltisinin elektrolizi sonucu hidrojen ve oksijen gazları açığa çıkmaktadır.

Suyun standart indirgenme potansiyelleri aşağıda verildiği gibidir



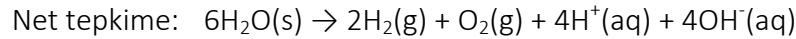
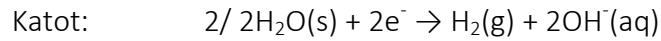
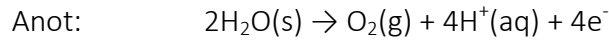
a) Elektroliz hücresinin anot ve katot tepkimeleri ve net kimyasal denge eşitliğini yazınız.

b) Eğer elektroliz hücresi yeterli büyüklükte ise yarım saat içinde 1 mol hidrojen gazı üretmek için gerekli akımı bulunuz.

c) Suyun ayrışım Gibbs enerjisini hesaplayınız.

ÇÖZÜM

a)

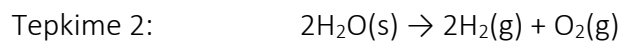
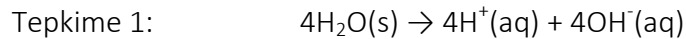


b) 1 mol hidrojen gazı üretmek için sistemden 2 mol elektron geçmesi gerekir.

$$2 \text{ mol e}^- \text{ yükü} = 2 \text{ mol} \times 96500 \text{ C/mol} = 193000 \text{ C}$$

$$\text{gerekli akım} = 193000 \text{ C} / (30 \times 60) \text{ s} = 107.2 \text{ Amper}$$

c) $6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$ aşağıda verilen tepkimelerin toplamıdır.



$$\Delta G(1) = -RT \ln(K_{su}) \times 4 = -8.314 \times 298 \times \ln(10^{-14}) = 319470 \text{ J/mol}$$

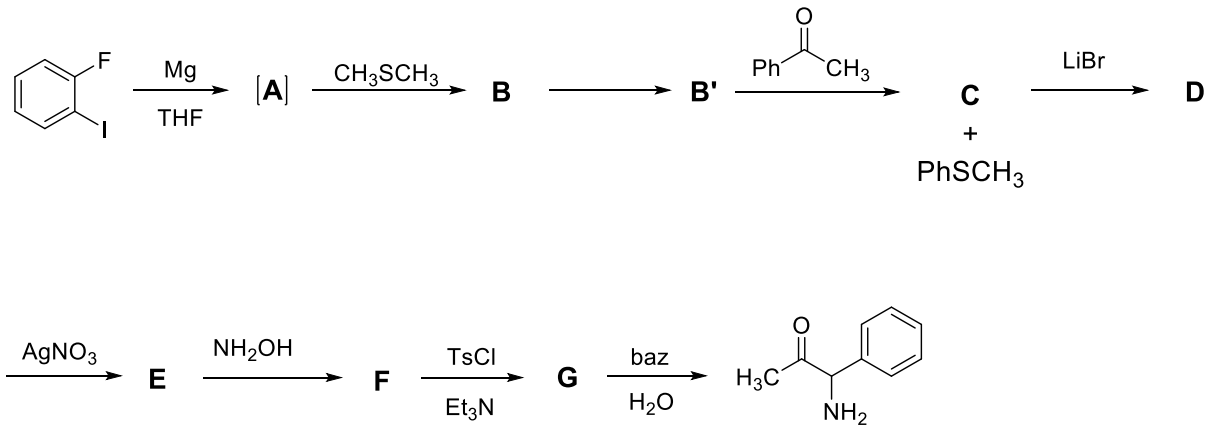
$$\Delta G(\text{net tepkime}) = -nFE = -4 \times 96500 \times (-0.83 - 1.23) \text{ V} = 795160 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G(2) = 795160 - 319470 = 475690 \text{ J/mol}$$

$$\text{Bir mol su için ayrışım Gibbs enerjisi} = (475690/2) \text{ J/mol} = 237845 \text{ J/mol}$$

Organik Kimya I

Aşağıda sözü edilen her bir tepkimenin oluşum mekanizmasını ve her bir harfe karşılık gelen bileşiğin açık yapısını çiziniz.



A bileşiği kararsız olup, dimetilsülfür ile anında tepkimeye sokulmaktadır. A bileşiğinde halojen yoktur.

B ve B' bileşikleri birbirinin izomeri olan iki zwitter iyonik bileşiktir. B bileşiğinin intramoleküler hidrojen değişimi sonucu daha kararlı olan B' oluşur.

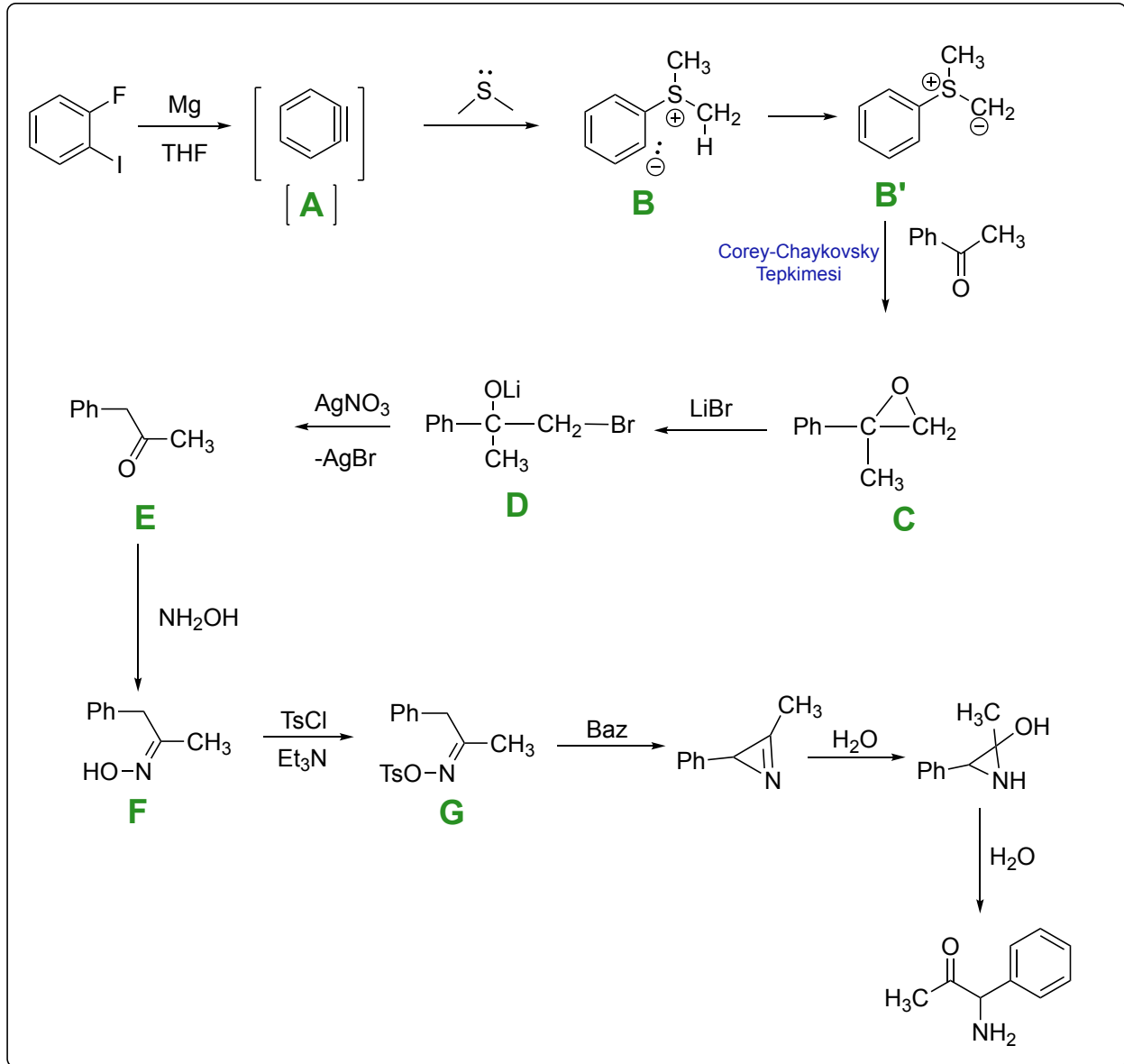
C ve E bileşiğinin kapalı formülü $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ 'dur.

E bileşiği ile birlikte katı bir çökelek oluşmaktadır.

G bileşiğine baz ilave edilmesi durumunda oluşan halkalı bileşiğe su katılması sonucu yapısı verilen alfa-amino keton bileşiği oluşmaktadır.

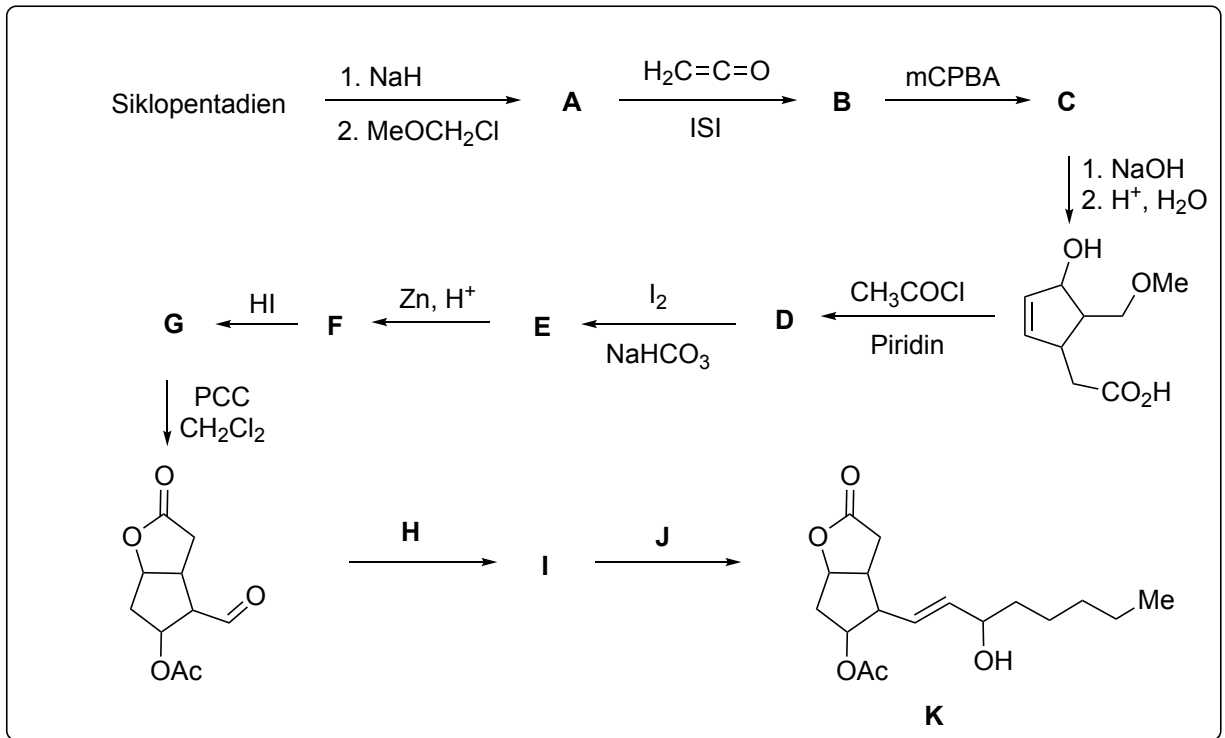
ÇÖZÜM

Sentez aşağıdaki şemada verilen tepkime adımlarını kapsamaktadır.



Organik Kimya II

Biyolojik ve tıbbi açıdan önemli K bileşiğinin sentezi aşağıda gösterilmiştir. Sentez esnasında oluşan ara ürünlerin (**A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** ve **I**) ve sentezde kullanılan reaktiflerin (**H** ve **J**) açık yapılarını yazınız.



ÇÖZÜM

Sentez aşağıdaki şemada verilen tepkime adımlarını kapsamaktadır.

