

15. ULUSAL KİMYA OLİMPİYATI - 2007

İKİNCİ AŞAMA SINAVI

8 Aralık 2008 Cumartesi, 09.00-13.00

Sabitler

R=8.314 J/K.mol=0,082 L.atm/K.mol 1 Faraday=96500 Coulomb

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

Lütfen her cevap kağıdına bir soru çözü.

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	VIIIB 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 87w	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. C_5H_{12} kapalı formülüne sahip bileşiğin fotokimyasal (ışık altında) olarak bir defa klorlanmasından $C_5H_{11}Cl$ kapalı formülüne sahip, birbirlerinin yapısal izomerleri olan **A**, **B**, **C** ve **D** bileşenleri farklı miktarlarda oluşmaktadır. Oluşan bu bileşenler daha sonra ayrı ayrı etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimeye girerek kapalı formülleri C_5H_{10} olan yapılara dönüşmektedir.

A bileşeninin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden yalnızca bir ürün **A1** elde ediliyor. **A1** ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırıldığında formaldehit ve 2-bütanon açığa çıkıyor.

Diğer taraftan **B** bileşeninin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden iki ürün **B1** ve **B2** bileşenleri oluşuyor. **B1** ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırıldığında yine formaldehit ve 2-bütanon elde edilirken aynı şartlarda **B2** den aseton ve etanal (asetaldehit) elde ediliyor.

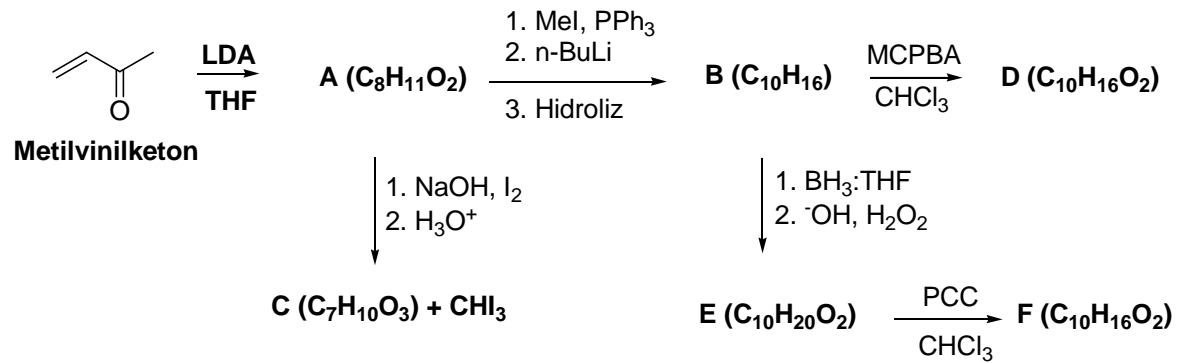
Üçüncü ürün **C**'nin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden yine iki ürün, **C1** ve **C2** açığa çıkıyor. **C1** ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırıldığında yine aseton ve etanal elde edilirken aynı şartlarda **C2** den formaldehit ve 2-metilpropanal oluşuyor.

Son olarak **D** bileşeninin etanol içerisinde sodyum etoksit ile tepkimesinden yalnız **D1** elde ediliyor. Bu bileşenin ozonlanıp arkasından asit ortamında çinko ile karıştırılmasından da yine formaldehit ve 2-metilpropanal açığa çıkıyor.

- A**, **B**, **C**, **D**, **A1**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2** ve **D1** bileşenlerinin yapılarını yazınız.
- A1**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2** ve **D1** bileşenlerinin kararlılık sırası ve IUPAC adlarını yazınız.
- A**, **B**, **C**, **D**, **A1**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2** ve **D1** bileşenlerinden sadece kiral merkezi olanların yapısını çizip, kiral merkez üzerine yıldız işareti koyarak gösteriniz.
- A1**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2** ve **D1** bileşenlerinden *cis/trans* veya *E/Z* özelliğine sahip yapı varsa çizerek gösteriniz.

2. Aşağıdaki şemada yapısı verilen metilvinilketon bileşiğinin LDA varlığında kendisi ile **tandem** (peşpeşe) olarak verdiği tepkime sonucunda **A** bileşiği elde edilmektedir. Bu bileşiğin, ayrı bir kapta **aşırı** miktarda hazırlanan Wittig reaktifi ile verdiği tepkime sonucunda, **Terpen** sınıfı bir bileşik olan **B** bileşiği elde edilmektedir. **A** ve **B** bileşikleri şemada gösterilen çeşitli tepkimelere girerek **C**, **D**, **E** ve **F** bileşiklerini vermektedir. Tüm bu tepkimelerde kullanılan reaktifler **aşırı** oranda kullanılmaktadır.

- A** bileşiğinin oluşum mekanizmasını oklar kullanarak detaylı bir şekilde gösteriniz.
- A-F** tüm bileşiklerin yapılarını gösteriniz.



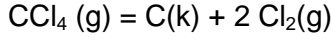
LDA: Lityum diizo-propilamid

THF: Tetrahidrofuran

MCPBA: m-Kloroperbenzoik asit

PCC: Piridinyumklorokromat

3. 427 °C ' ta aşağıdaki tepkimenin denge sabiti $K_p=0,76$ 'dır.



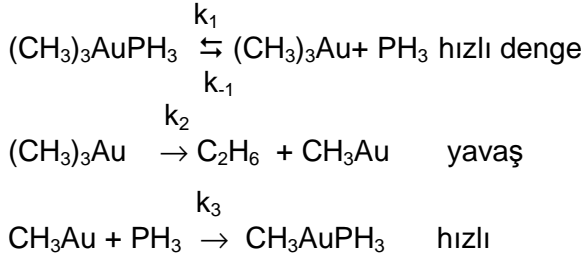
İçi boşaltılmış bir reaktöre 2,00 atm CCl_4 eklendikten sonra sıcaklık 427 °C'a artırılarak denge sağlanmaktadır. Aşağıda verilen termokimyasal verileri kullanarak

	ΔH_{ol}^0 (kJ/mol)
$\text{CCl}_4 (\text{g})$	-106,7
$\text{Cl}_2(\text{g})$	-46,2

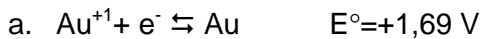
$$R=0,082 \text{ atm.L}/(\text{K.mol})= 8,314 \text{ J}/(\text{K.mol})$$

- K_c denge sabitini hesaplayınız.
- Dengedeki toplam basıncı ve Cl_2 gazının kısmi basıncını hesaplayınız.
- Dengede bulunan Cl_2 gazının yarısı ortamdaki uzaklaştırıldığı takdirde ortamındaki CCl_4 gazının mol kesrini hesaplayınız.
- Standart entropi, ΔS^0 ve iç enerji, ΔE değişimlerini hesaplayınız. Bu hesaplamalarda kullandığınız varsayımlar nelerdir?
- Sıcaklık 527 °C'a artırılınca oluşan yeni denge sabitini hesaplayınız.

4. $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3$ bileşiği uygun bir çözücünde etan ve diğer bir altın bileşiğine bozunmaktadır. Bozunma tepkimesi için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir:



- Tepkime eşitliğini ve önerilen mekanizmaya göre tepkime hız ifadesini yazınız.
- Tepkimenin her bir basamağı için aktivasyon enerjileri $E_{a,1}=32,0$ kJ/mol, $E_{a,-1}=88,0$ kJ/mol, $E_{a,2}=60$ kJ/mol ve $E_{a,3}=12,0$ kJ/mol olduğuna göre, tepkime için aktivasyon enerjisini hesaplayınız.
- Yüksek PH_3 derişiminde, PH_3 derişimindeki değişim ihmal edilecek düzeyde olacağından tepkime yalancı birinci derecen tepkime olarak düşünülebilir. Bu koşullarda, tepkime 1,0 cm lik UV küveti içinde 25 °C'ta gerçekleştirilmekte ve tepkime hızı $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3$ ün soğurma spektrumundaki değişimden takip edilmektedir. Bu maddenin molar soğurma sabiti $5,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ olup, bozunma tepkimesi başlangıcında soğurma 0,605 ve 30 dakika sonra ise 0,250 olarak ölçülmüştür. Tepkimenin hız sabiti dak^{-1} olarak ve yarılanma süresini dakika olarak hesaplayınız.
- Tepkime 30 °C'ta gerçekleştirildiğinde, soğurmanın 0,100 'e düşmesi için geçen süreyi dak olarak hesaplayınız.
- Bileşikdeki altın uygun yükseltgeyiciler ile Au^{+1} ve Au^{+3} ya yükseltgenmektedir. Aşağıda verilen standard potansiyel değerlerinden yararlanarak $\text{Au}^{+3} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}^{+1}$ yarı tepkimesi için standard potansiyeli hesaplayınız.



5.

- a. Birelektronlu-atom veya iyonlarda, elektronun enerjisi, $E_e = (-2,18 \times 10^{-18} \text{ J})(Z^2/n^2)$ 'ye eşittir. Bu formülde **Z** çekirdek yükünü, **n** ise baş kuantum numarasını gösterir. Çok elektronlu atom veya iyonlarda da bir elektronun enerjisini hesaplamak için aynı formülü, Z yerine Z* (etken çekirdek yükü) koyarak, kullanabiliriz. Lityum atomunun birinci iyonlaşma enerjisi 520 kJ/mol olarak verildiğine göre, valans elektronu için etken çekirdek yükünü hesaplayınız.
- b. Standart koşullarda fosfor elementinin en kararlı hali düzgün dört-yüzlü yapıdaki P₄ moleküllerinden oluşur ve katı haldedir.
- P₄ molekülünün Lewis yapısını gösteriniz.
 - Azotun aynı yapıdaki moleküllerden (N₄) oluşan halinin de katı olmasını bekler misiniz? Cevabınızın nedenini açıklayınız.
 - Fosforun(P₄) süblimleşme enerjisi 58,9 kJ/mol; P(g) nin oluşum entalpisi ise 316,4 kJ/mol dür. Bu değerleri kullanarak, P-P tekli bağın enerjisini hesaplayınız.

6.

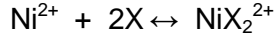
- a. Metalik sodyum hacim merkezli küp yapısındadır. Yoğunluğu 970 kg/m³ ise birim hücre boyutu nedir, hesaplayınız.
- b. Demirin kristal formu α -Fe, hacim merkezli küp ve birim hücre boyutu 2.87 Å, 25 °C deki yoğunluğu 7.86 g/cm³, diğer (yüksek sıcaklık) formu γ -Fe, yüzey merkezli küp, birim hücre boyutu 3.59 Å olarak bilinir. Her iki yapıya başka atomlar eklenmek istenmektedir. α -Fe yapısında eklenen element atomu birim hücrenin yüzey merkezine oturmakta ve merkezdeki demir atomuna değmektedir. Aynı şekilde γ -Fe yapısında eklenen atom hacim merkezdedir. Her iki yapıda eklenen atomların yarıçapları ne olmalıdır?
- c. Çinko blent yapısı için aşağıdaki soruları yanıtlayınız.
- Birim hücreyi tanımlayınız.
 - Anyon ve katyon için koordinasyon sayılarını yazınız.
 - Bir birim hücrede kaç tane anyon bulunur?
 - Bir birim hücrede kaç tane katyon bulunur?
 - Bir birim hücrede kaç tane oktahedral boşluk bulunur?
 - Bir birim hücrede kaç tane tetrahedral boşluk bulunur?

7. Aşağıda verilen elektrokimyasal pil, her iki hücrede de 100-mL çözelti olacak şekilde hazırlanmıştır.



- a. Yarı pil tepkimelerini yazınız.
- b. Teorik pil potansiyelini hesaplayınız.
- c. Sağ taraftaki hücreye nikel iyonunun tamamını Ni(OH)₂ olarak çöktürmek üzere 100.0 mL 0,0800 M NaOH katıldığında pil potansiyeli -0,0442 V olarak ölçülüyor. Bu çözeltideki Ni(OH)₂ 'in molar çözünürlüğünü (mol/L) hesaplayınız.
- d. Ni(OH)₂ nin çözünürlük çarpım sabitini, K_{çç} 'yi hesaplayınız.
- $$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}; \quad E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,250 \text{ V}; \quad K_b(\text{NH}_3) = 1,75 \times 10^{-5}$$

8. Ni^{2+} iyonları sulu ortamda X ligandı ile NiX_2^{2+} yapısında renkli bir kompleks iyon oluşturmaktadır. Ligand derişimi, bakır iyonu derişiminin 5 katı veya daha fazla ise, oluşan çözültide absorbands değeri metal iyonunun ilk derişimine bağılı olmaktadır. Ortamda ışık absorplayan tek tür kompleks iyondur. Aşağıdaki verileri kullanarak soruları yanıtlayınız.



Analitik derişim, mol/L		410 nm'de absorbands değeri (1.00 cm hücre)
$[\text{Ni}^{2+}]$	$[\text{X}]$	
$2,50 \times 10^{-4}$	0,220	0,765
$2,50 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-3}$	0,360

- Kompleksleşme sabiti (K_f) değerini bulunuz.
- Çözelti ne renkdir?
- Hangi çözelti (absorbans değeri ile tanımlayınız) daha soluk renktedir?
- Absorplama deneylerinde kullanılacak bir ışık filtresi hangi renkte olmalıdır?