



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU  
BİLİM İNSANI DESTEK PROGRAMLARI BAŞKANLIĞI**

**ULUSAL KİMYA OLİMPİYATI  
İKİNCİ AŞAMA SINAVI**

**2017**

**16 Aralık 2017 Cumartesi, 9.30-13.30**

**ADAYIN ADI SOYADI** :  
**T.C. KİMLİK NO** :  
**OKULU / SINIFI** :

**SINAVLA İLGİLİ UYARILAR:**

- Sorular zorluk sırasında DEĞİLDİR. Dolayısıyla yanıtlamaya geçmeden önce bütün soruları gözden geçirmeniz önerilir.
- Sınavda hesap makinesi kullanmak serbesttir, bunun dışında herhangi bir yardımcı materyal ya da karalama kağıdı kullanılması yasaktır. Soru kitapçığındaki boşlukları karalama için kullanabilirsiniz.
- Sınav süresince görevlilerle konuşulması ve soru sorulması, öğrencilerin birbirlerinden kalem, silgi vb. şeyler istemeleri yasaktır.
- Bu sınavda sorulan soruların üçüncü kişiler tarafından kullanılması sonucunda doğacak olan hukuki sorunlardan TÜBİTAK ve Olimpiyat Komitesi sorumlu tutulamaz. Olimpiyat Komitesi, bu tip durumlarda sorular ile ilgili görüş bildirmek zorunda değildir.
- Sınav sırasında kopya çeken, çekmeye teşebbüs eden ve kopya verenlerin kimlikleri sınav tutanağına yazılacak ve bu kişilerin sınavları geçersiz sayılacaktır. Görevliler kopya çekmeye veya vermeye kalkışanları uyararak zorunda değildir, sorumluluk size aittir.
- Sınav başladıktan sonraki ilk yarım saat içinde sınav salonundan ayrılmak yasaktır.
- Sınav süresince sınava giriş belgenizi ve resimli bir kimlik belgesini masanızın üzerinde bulundurunuz.
- Sınav salonundan ayrılmadan önce cevap kağıdınızı ve soru kitapçığını görevlilere teslim etmeyi unutmayınız.
- Her soruyu ait olduğu cevap kağıdına çözünüz. Cevap kağıdının arka yüzünü de ait olduğu soru çözümü için kullanabilirsiniz. Bir sorunun cevabını diğer bir sorunun cevap kağıdı üzerinde veya arka yüzünde çözmeyiniz. İhtiyaç duyulması halinde ek kağıt kullanabilirsiniz.
- Soru kağıdındaki boş sayfaları müsvedde olarak kullanabilirsiniz.

**Başarılar Dileriz**

## Sabitler

$$R=8.314 \text{ J/K.mol}=0.082 \text{ L.atm/K.mol}=0.083 \text{ L.bar/K.mol} \quad 1 \text{ Faraday}=96500 \text{ Coulomb}$$

$$N_A=6.02 \times 10^{23}/\text{mol} \quad 1 \text{ bar}=1 \times 10^5 \text{ pa} \quad 1 \text{ atm}=1.01325 \text{ bar}$$

$$1 \text{ eV}=1.60 \times 10^{-19} \text{ J} \quad h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s} \quad c=2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$m_e=9.12 \times 10^{-31} \text{ kg} \quad 1 \text{ nm}=1 \times 10^{-9} \text{ m} \quad 1 \text{ pm}=1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

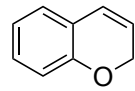
**Lütfen her soruyu o soruya ait cevap kağıdına çözüünüz. Gerekirse arka yüzleri de aynı sorunun çözümünün devamı için kullanabilirsiniz.**

**Bu sınavda toplam 8 soru vardır ve kapak sayfaları dahil tamamı 9 sayfadır.**

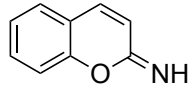
IA 1																	VIII A 18																												
1 H 1,0	IIA 2											III A 13	IV A 14	VA 15	VIA 16	VII A 17	2 He 4,0																												
3 Li 6,9	4 Be 9,0											5 B 10,8	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2																												
11 Na 23,0	12 Mg 24,3	III B 3	IV B 4	VB 5	VIB 6	VII B 7	← 8	VIII 9	→ 10	IB 11	II B 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)																																									
<table border="1"> <tr> <td>58 Ce 140,1</td> <td>59 Pr 140,9</td> <td>60 Nd 144,2</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150,4</td> <td>63 Eu 152,0</td> <td>64 Gd 157,2</td> <td>65 Tb 158,9</td> <td>66 Dy 162,5</td> <td>67 Ho 164,9</td> <td>68 Er 167,3</td> <td>69 Tm 168,9</td> <td>70 Yb 173,0</td> <td>71 Lu 175,0</td> </tr> <tr> <td>90 Th 232,0</td> <td>91 Pa 231,0</td> <td>92 U 238,0</td> <td>93 Np 237,0</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (254)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (256)</td> <td>102 No (254)</td> <td>103 Lr (257)</td> </tr> </table>																		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)
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. Organik Kimya 13p (A.D.)

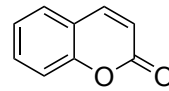
Yüksek konjüstasyona sahip moleküller ışığa karşı duyarlıdır. Görünür bölgede ya da ultra viyole ışık altında farklı absorpsiyon ve emisyon göstermelerinden dolayı, bu moleküller farklı renklerde ortaya çıkarlar. Organik moleküllerdeki bu renk olayı, yüksek konjüstasyon ile doğrudan ilişkilidir. Ancak bir molekülün yapısına bakarak rengi hakkında öngöründe bulunmak çok kolay değildir. Bazı durumlarda renk olayındaki mekanizma oldukça karmaşıktır. Molekül yapısındaki küçük değişiklikler bazen molekülün yapısında muazzam renk dönüşümüne ve ışık absorpsiyonunda değişime yol açabilir. Bu tür özellik gösteren maddelere fotokromik maddeler ve bu olguya da fotokromizm denir. Sadece belli bir reaktifte karşı (bu bir anyon olacağı gibi, katyon da olabilir) renk dönüşümü yapan moleküller o tür için sensör (algılayıcı) olarak kullanılır ve ilgili moleküllerin bu özellikleri bazı anyon ve katyonların teşhisinde ve konsantrasyonlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Bazı kromen ve türevleri de yapılarındaki polikonjugasyondan dolayı kromofor maddelerdir. Son yıllarda kromen halkası içeren iki molekülün florür ( $F^-$ ) sensörü (algılayıcısı) olarak kullanılabileceği literatürde rapor edilmiştir. Buradaki olay, zayıf bir baz ve aynı zamanda sert bir nükleofil olan florür ( $F^-$ ) anyonunun ilgili moleküller ile verdiği kimyasal tepkimeye dayanır. Sorunun (a) ve (b) seçenekleri iki farklı kromen türevinin  $F^-$  sensör uygulamalarına dayanır.



2H-kromen

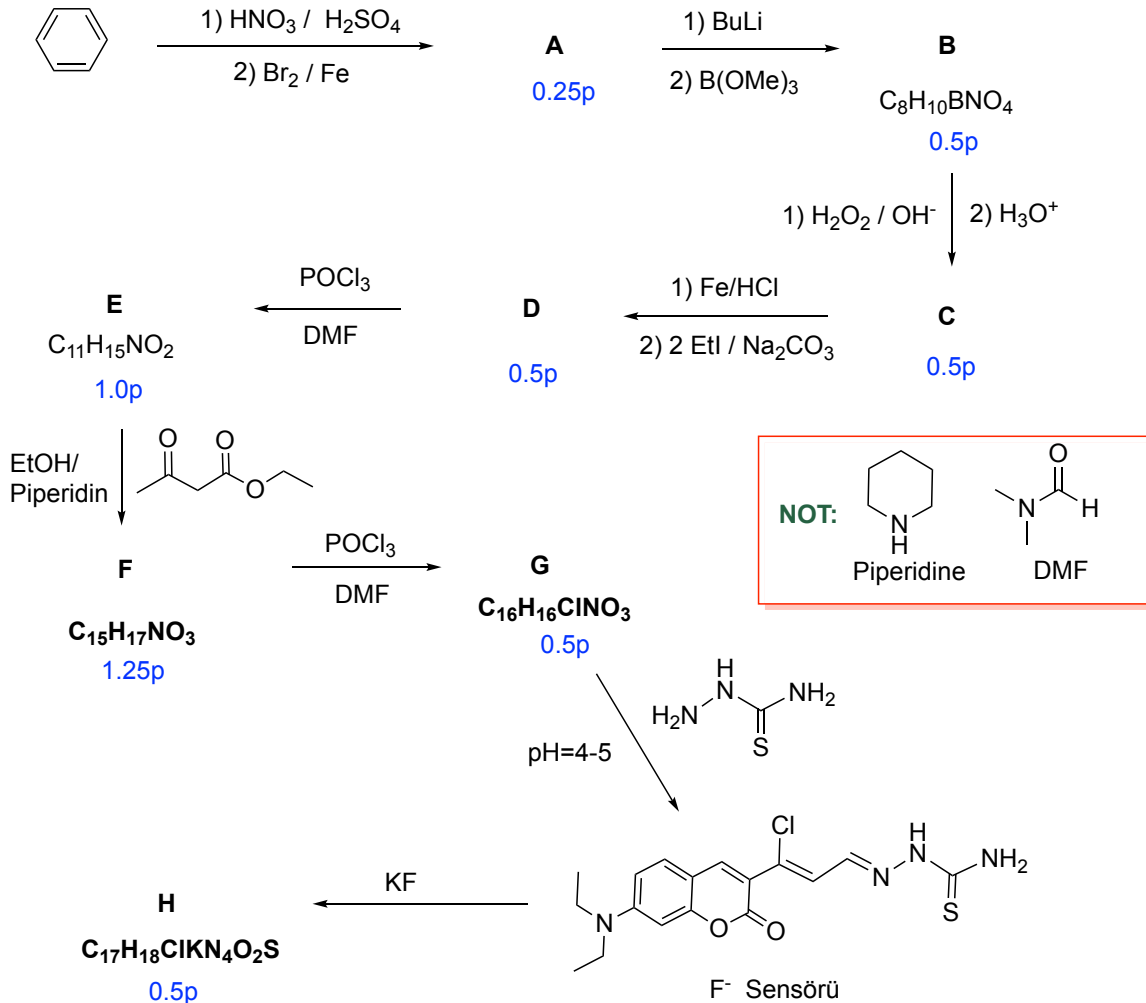


2H-kromen-2-imin

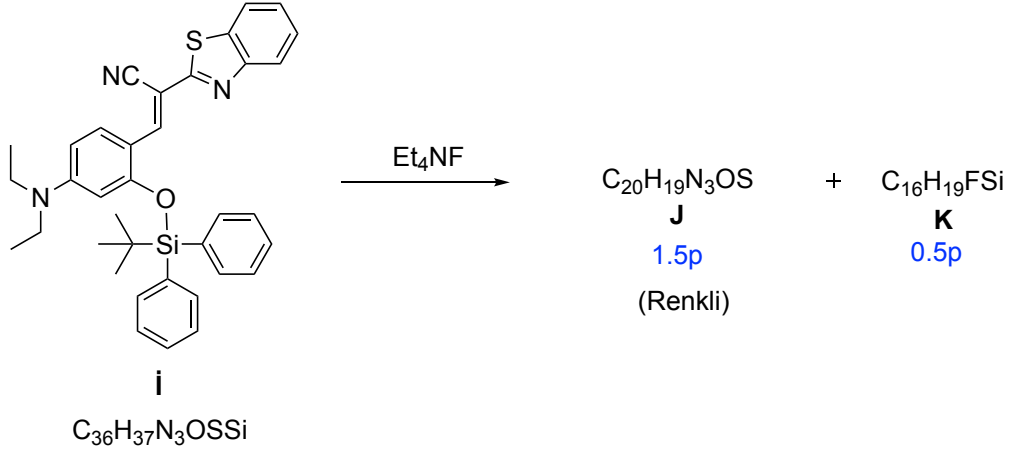


2H-kromen-2-on

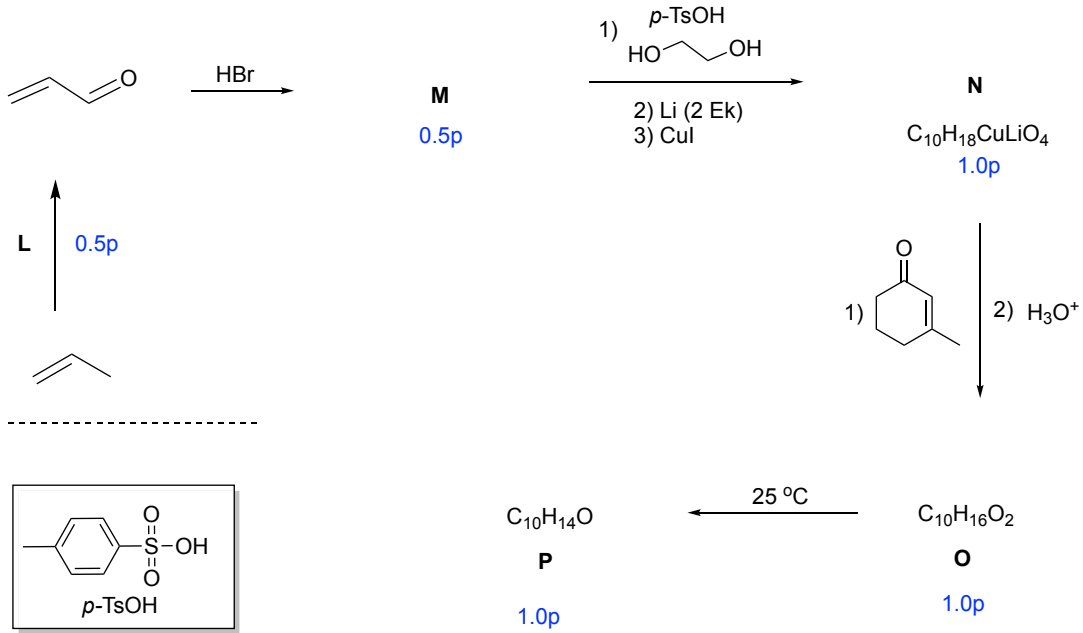
a) Bir  $F^-$  sensörün sentezini içeren **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** ve **G** adımlarındaki tüm moleküllerin, sentezlenen molekülün  $F^-$  sensörü olarak kullanıldığı adımda oluşan **H** molekülünün açık yapısını cevap kağıdındaki ilgili kutucuklara yazınız.



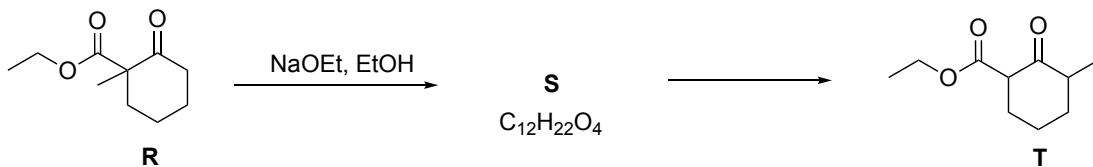
**b)** **i** molekülü, F<sup>-</sup> anyonu ile sulu ortamda tepkimeye girerek, kromen türevi **J** molekülüne dönüşürken tepkime sonunda ayrıca **K** molekülü de oluşmaktadır. Oluşan ürün (**J**) renkli özelliğe olduğu için **i** molekülü, verilen tepkime üzerinden florür sensörü olarak kullanılmaktadır. Açık mekanizmayı göstererek oluşan ürünlerin yapısını çiziniz.



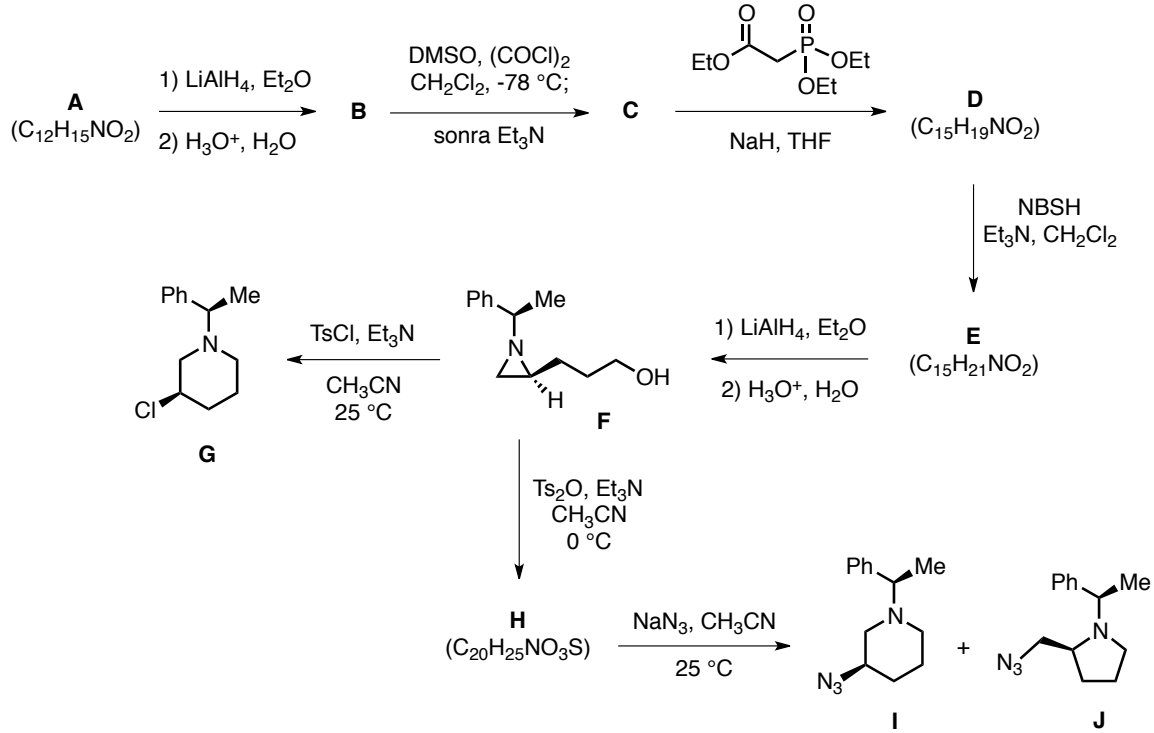
**c)** Aşağıdaki tepkime şemasında **L** reaktifi/reaktifleri ve **M**, **N**, **O** ve **P** moleküllerinin açık yapısını cevap kağıdındaki ilgili kutucuğa yazınız.



**d)** Tıpkı Aldol tepkilerinde olduğu gibi Dieckmann tepkimesi de tersinir (dönüşümlü) bir tepkimedir ve bu tepkimeler sırasıyla *retro*-Aldol ve *retro*-Dieckmann tepkimesi olarak adlandırılır. Böyle bir tepkimede **R** molekülü etil alkol içerisinde sodyumetoksit ile muamele edildiğinde, **S** bileşiği üzerinden **T** bileşiği elde ediliyor. **S** bileşiğinin açık yapısını yazınız (**1p**) ve **S** ve **T**'nin oluşum mekanizmasını gösteriniz (**1p**).



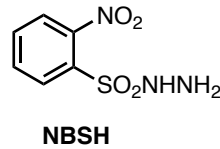
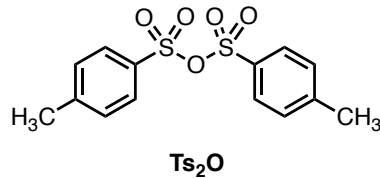
## 2. Organik Kimya-2 (12 puan) (Y.E.T.)



- Yukarıda verilen tepkime şemasındaki **A**, **B**, **C**, **D**, **E** ve **H** bileşiklerinin yapılarını bulunuz. (4.5p)
- F** ve **G** bileşiklerindeki stereojenik karbon merkezlerinin stereokimyasal konfigürasyonlarını (R veya S olduklarını) belirleyiniz. (1.5p)
- F** bileşiğinden başlanarak **G**'nin elde edilme tepkimesi için bir mekanizma öneriniz. (4p)
- H** bileşiği  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözücüsü içinde  $\text{NaN}_3$  ile tepkimeye sokulduğunda **I** ve **J** ürünleri ana ürünler olarak elde ediliyor. Bu ürünlerin oluşum mekanizmalarını gösteriniz. (2p)

## Notlar:

- NBSH (2-nitrobenzensülfonilhidrazit) alkenlerin alkanlara indirgenmesini sağlayan bir bileşiktir.
- H** bileşiği iyonik bir bileşiktir.
- DMSO: Dimetil sülfoksit; TsCl: *para*-tolüensülfonil klorür;  $\text{Ts}_2\text{O}$ : *para*-tolüensülfonik anhidrit.



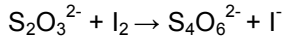
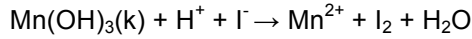
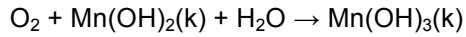
**3. Analitik Kimya-1 (12.5 puan) (A.R.T.)**

- a) 0.10 M CH<sub>3</sub>COOH ve 0.05 M CH<sub>3</sub>COONa içeren tampon çözeltinin tampon kapasitesi nedir?
- b) a şıkkındaki tampon çözeltinin 1 mL'si alınarak hacim suyla 10 L'ye tamamlanırsa çözeltinin pH değeri değişir mi, değişmez mi? Ayrıntılı hesap yapmadan açıklayınız. CH<sub>3</sub>COOH için K<sub>a</sub> = 1.8 x 10<sup>-5</sup>

NOT: Tampon kapasitesi, bir litre tampon çözeltinin pH değerini bir birim değiştiren kuvvetli asit veya kuvvetli bazın mol sayısıdır.

**4. Analitik Kimya-2 (12.5 puan) (Y.A.)**

Sularda çözülmüş oksijen tayini için kullanılan Winkler yöntemi, bazik ortamda katı Mn(OH)<sub>2</sub>'nin Mn(OH)<sub>3</sub>'e hızlı bir şekilde yükseltgenmesine dayanır. Ortam asitlendirildiğinde, Mn(III) kolayca iyodürden iyot açığa çıkarır. Kapaklı bir kaptaki 150.00 mL'lik bir su numunesi 1.00 mL derişik NaI, NaOH ve 1.00 mL mangan(II) çözeltisi ile muamele edilmiştir. Oluşan Mn(OH)<sub>2</sub>'nin yükseltgenmesi 1 dakika içinde tamamlanmıştır. Sonra, çökelti 2.00 mL derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi ile çözülmüş ve bu sırada Mn(OH)<sub>3</sub>'e eşdeğer (tabii ki çözülmüş O<sub>2</sub>'ye eşdeğer) iyot açığa çıkmıştır. 25.00 mL'lik bir su numunesinde açığa çıkan iyot 13.67 mL 0.00942 M tiyosülfat ile titre edilmiştir. Numunenin millilitresindeki O<sub>2</sub>'nin kütlesini miligram olarak hesaplayınız (Derişik reaktiflerin oksijensiz olduğunu varsayınız ve numunenin seyrelmesini de hesaba katınız. Denkleştirilmemiş tepkimeler aşağıda verilmiştir). [M.A. (O<sub>2</sub>) = 32 g/mol].



**5. Anorganik Kimya-1 (12.5 puan) (A. Y.)**

**A)** Altın ve platin yerdeğiştirme alaşımı yapmışlardır: Altın atomlarından oluşan yzey merkezli kzb yapısında koşelerdeki atomlar platin atomları ile yer değiştirmiş ve altın atomları yzey merkezlerdeki yerlerini korumuşlardır. Bu aēıklamaya gze aşağıdaki soruları cevaplayınız.

a) Bu alaşımın en basit kimyasal formzlu nedir? **(0.5p)**

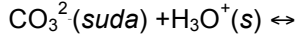
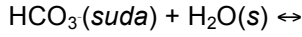
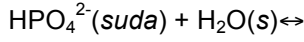
b) Platin ve altın atomlarının birbirlerine değdiklerini kabul ederek alaşımın yoğunluğunu hesaplayınız. **(2p)**

Altın yarıēap (Au) = 144 pm, Platin yarıēap (Pt) = 139 pm. Atom ağırlıkları: Au 196.97 ve Pt 195.08 g mol<sup>-1</sup>. Avogadro sayısı: 6.023×10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>. (1 pm = 1×10<sup>-10</sup> cm).

c) Birim hzcre iēinde kullanılmayan boş hacmin oranı nedir? Hesaplayınız. **(1p)**

d) Saf altın 24 ayar ise yukarıda anlatılan alaşım kaē ayardır? Hesaplayınız. **(1p)**

**B)** a) Aşağıdaki tepkimeleri tamamlayıp, asit, baz, konjuge asit ve konjuge bazları belirtiniz **(8p)**.



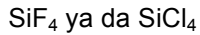
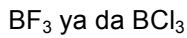
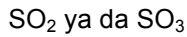
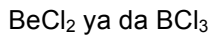
b) En kuvvetli asidi belirtiniz: HBrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBrO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Nedeni nedir, aēıklayınız.**

c) En kuvvetli asidi belirtiniz: [Na(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> ya da [Mg(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. **Nedeni nedir, aēıklayınız.**

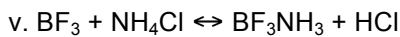
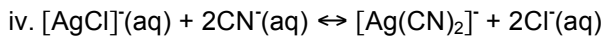
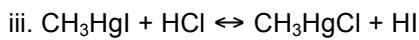
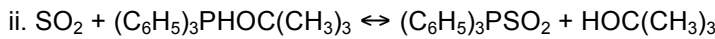
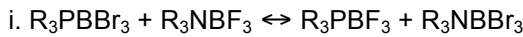
d) En kuvvetli asidi belirtiniz alınız: Si(OH)<sub>4</sub> ya da Ge(OH)<sub>4</sub>. **Nedeni nedir, aēıklayınız.**

e) Hidrojen perklorat ve hidrojen perbromat asitlerinin kuvvetini ayırt etmeye yarayacak en uygun zozucu hangisidir? Belirtiniz: Su, amonyak, asetik asit.

f) Aşağıda verilen molekul çiftlerinden hangisi daha kuvvetli Lewis asididir? **Nedeni nedir, aēıklayınız.**



g) Aşağıdaki tepkimelerin, 25 °C de hangi yone doęru kendilięinden ilerleme eęiliminde olduğunu belirtiniz. (Sol ya da saę)



**6. Anorganik Kimya-2 (12.5 puan) (Ö.M.)**

**A)** Azot monoflorür (NF) yarı kararlı bir moleküldür. NF için uygun bir molekül orbital diyagramı çizip, aşağıdaki soruları cevaplayınız. (7p)

(Atomik orbital enerjileri (eV): N(2p)= -13.1 N(2s)= -25.5, F(2p)= -18.7, F(2s)= -46.4)

**i)** Bağ derecesini hesaplayınız, lewis nokta yapısını çiziniz. Sahip olduğu tüm simetri işlemlerini göstererek, ait olduğu nokta grubunu belirtiniz.

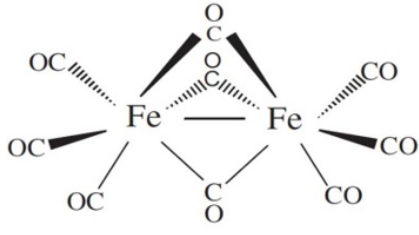
**ii)** Manyetik özelliğini tartışınız.

**iii)** Bir metal atomu ile etkileşime hangi orbitali ve atomu üzerinden gireceğini çizdiğiniz molekül orbital diyagramından yararlanarak tartışınız.

**iv)**  $\text{NF}^{-2}$  ve  $\text{NF}^{+2}$  iyonunları ile bağ uzunluklarını sıralayınız.

**B)** Aşağıda verilen moleküllerin var olan tüm simetri işlemlerini göstererek, liste halinde yazınız. Ayrıca bu moleküllerin ait oldukları nokta gruplarını bulunuz. (3.5p)

**i)**



**ii)**  $\text{ClF}_5$

**C)** Gümüş atomunun son yörüngesindeki s orbitalinde bulunun bir elektronun etkin çekirdek yükünü hesaplayınız (2p)



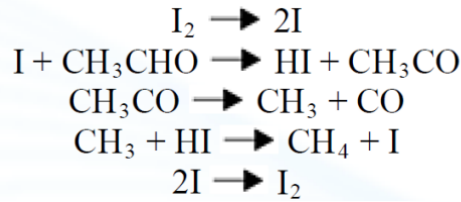
**7. Fizikokimya-1 (12.5 puan) (U.B.)**

- (a) Azot ve oksijen gazlarının karışması sonucu 298 K de 1 mol hava elde ediliyor. Havanın molce %80 nini azot %20 sini ise oksijen gazının oluşturduğunu kabul edebilirsiniz. Bu karışma işlemi için Gibbs enerjisi değişimini ve entropi değişimini hesaplayınız. (4p)
- (b) 1 mol X ve 1 mol Y gazları 1 bar basınç, 298 K de karıştırılıyor. Her bir gazın son hali 1 bar, 298 K olmak koşuluyla, bu gazları birbirinden ayırmak için gerekli olan işi hesaplayınız. (4p)
- (c) Fe<sub>(k)</sub> için 25 °C deki termal genişleme katsayısı  $\alpha = 3.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  dir. Metal üzerine etki eden basınç 100 bar arttırıldığında metalin molar entropi değişimi ne olur? (Fe<sub>(k)</sub> için 25 °C deki yoğunluk 7.9 g/cm<sup>3</sup> tür.) (4.5p).

**NOT:** Termal genişleme katsayısı:  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

**8. Fizikokimya-2 (12.5 puan) (Y.D.)**

Asetaldehitin iyot katalizli parçalanma tepkimesinin mekanizması 1937'de Rollefson ve Faull tarafından önerilmiştir (*J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 625, 1937). Mekanizmaya dair elementer adımlar sadeleştirilerek aşağıda verilmiştir.



Durağan/kararlı hal yaklaşımını kullanarak tepkimenin hız ifadesini türetiniz.