18. ULUSAL KİMYA OLİMPİYATI - 2010

İKİNCİ AŞAMA SINAVI

28 Kasım Pazar 09.00-13.00

Sabitler

R=8.314 J/K.mol=0,082 L.atm/K.mol
$N_A=6.02x10^{23}$/mol

1 Faraday=96500 Coulomb

1 eV= 1.60 $x10^{-19}$ J

h=6.62$x10^{-34}$ J.s

c=3.0$x10^{8}$m/s

m_e=9.1$x10^{-31}$kg

1nm=1$x10^{-9}$ cm

1 pm=1$x10^{-12}$m

Lütfen her cevap kağıdına bir soru çözün.

IA 1																	0 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 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)

SORULAR

1. 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?

2. a) **A** elementi doğada az bulunur fakat dünya rezervlerinin yarıdan fazlası Türkiye'dedir. Çimento sanayiinden, tekstil ve cam sanyiine 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.

3. a) Demir iyonu (Fe^{3+}), hidroksit iyonu ile reaksiyona girerek $Fe(OH)_3$ bileşiğini oluşturur:

$$Fe(OH)_3(k) \leftrightarrow Fe^{3+} + 3OH^- \qquad K_{çç}=1,27x10^{-39}$$

$Fe(OH)_3$ in pH'sı 10,00 ve 4,00 olan iki ayrı tampon çözelti içerisindeki Fe^{3+} iyonunun denge derişimini 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 karıstırıldığı 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.

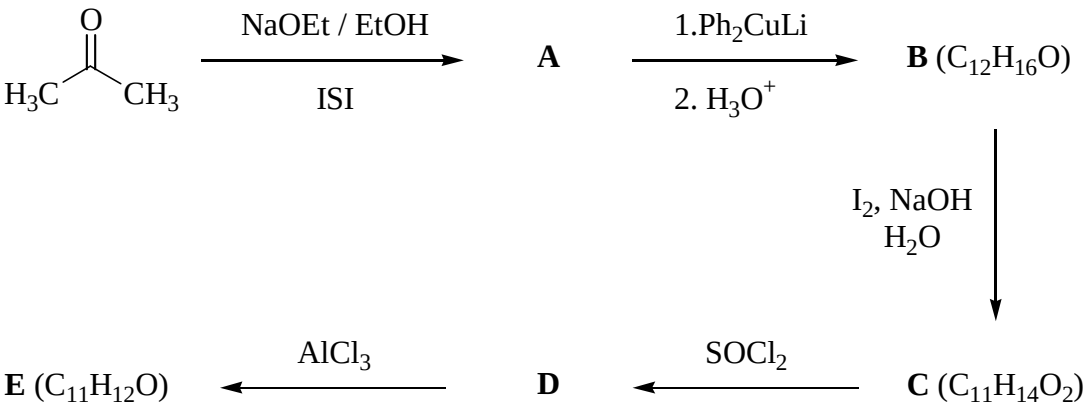
Oksijen için $k_H=1,26x10^{-3}$ mol/L.bar

1 bar=750,06 torr

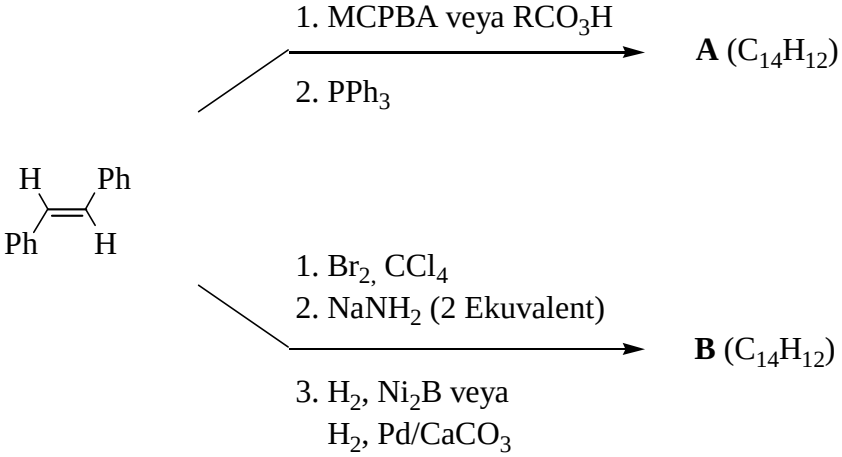
4. Bir gaz numunesinde H_2S ve SO_2 derişimleri gaz numunesinin seri bağlanmış üç absorblayıcı çözelti içinden geçirilmesi ile tayin edilmektedir. Birinci çözelti sülfürü CdS olarak tutmak için Cd^{2+}içermekte, ikinci çözelti SO_2'i SO_4^{2-} 'a oksitlemek amacıyla 10,00 ml 0,02006 M I_2 içermekte, üçüncü çözelti ise ikinci absorblayıcı çözeltiden gaz akışı dolayısı ile taşınan I_2'u tutan 0,03457 M $Na_2S_2O_3$ içermektedir.

25 litre gaz numunesi bu absorblayıcı çözeltilerden geçirildikten sonra birinci absorblayıcı çözelti asitlendirilmiş ve üzerine 20,00 ml I_2 ilave edilerek CdS, Cd^{2+} ve S' e dönüştürülmüştür. I_2 nin aşırısı 0,03457 M $Na_2S_2O_3$ ile titre edildiğinde dönüm noktasına kadar 7.45 ml $Na_2S_2O_3$ tüketilmiştir. İkinci ve üçüncü absorblayıcı çözelti birleştirilerek 2,44 ml 0,03457 M $Na_2S_2O_3$ ile titre edildiğinde dönüm noktasına ulaşılmıştır. Numunedeki H_2S ve SO_2 derişimlerini mg/L cinsinden hesaplayınız.

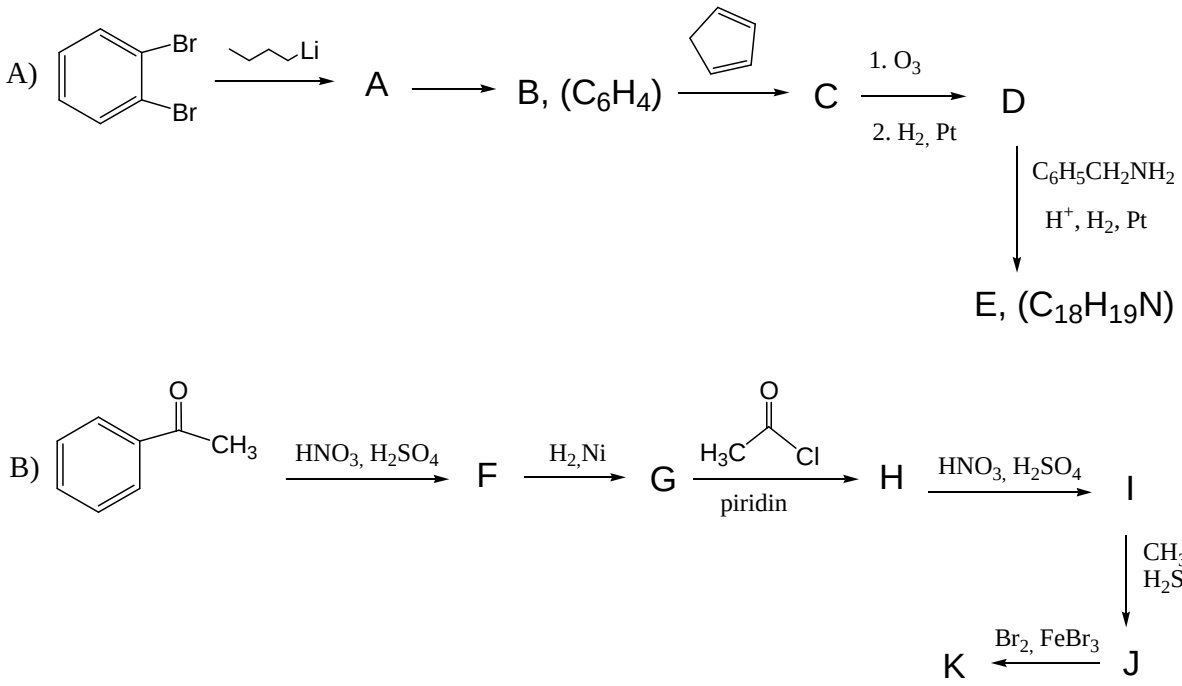
5. a) Aşağıdaki tepkimelerdeki **A**-**E** bileşiklerinin açık yapılarını yazınız.



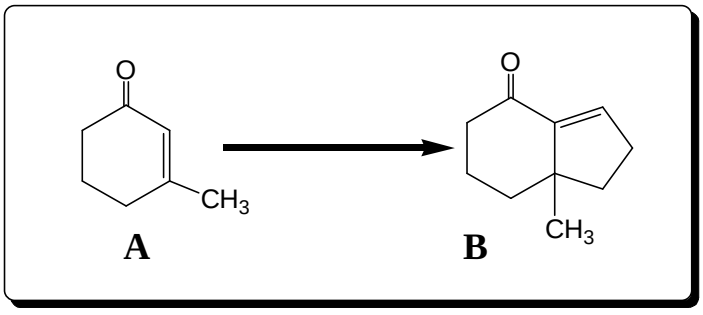
b) Aşağıdaki tepkimelerde oluşan **A** ve **B** bileşiklerinin ve ara basamaklarda oluşan bütün ürünlerin açık yapılarını yazınız. Ayrıca PPh_3 ile olan basamak için mekanizma yazınız.



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



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



7. a) Yüksek sıcaklıkta aşağıdaki tepkime tek basamakta olmaktadır**.**

$$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) \; CO_2(g)$$

i. Hız yasasını (eşitliğini) yazınız.

ii.

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

a) $[NO_2] = ½[CO]$ 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^oC'de $5,75x10^2$ L/(mol.s) ise **500^oC'deki hızı sabitini** hesap ediniz. (R=8,314 J/K.mol)

v. Yukarıda eşitliği verilen tepkime ($NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) \; CO_2(g)$) Hetojen 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.

$NO_2(g) \rightleftarrows NO(g) + O(g)$ (Hız sabitleri k_1 ve k_{-1})

$O(g) + CO(g) \rightarrow CO_2(g)$ (Hız sabiti k_2)

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

$$Mg(k) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

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^oC' dir

i. Tepkimenin sonunda kaç gram $MgCl_2$ ve $H_2(g)$ oluşacağını hesaplayınız.

ii. Çıkan Hidrojen gazının yapıtığı işi hesaplayınız. (1 litre= lx10^{-3} m^3 ve 1 atm= 101300 Pa)

iii. Bu reaksiyon ekzotermik, ısı veren bir reaksiyondur. HCl (aq) ve MgCl2(aq) nin oluşum entalpileri - 167,2 ve - 777,8 kJ/mol olduğuna göre bu tepkimenin entalpisini hesaplayınız.

iv. Tepkimedeki iç enerji değişimi nedir?

v. Bu tepkime için ΔG^o hesaplayınız. Tepkimeye giren maddelerin oluşum entropileri (Mutlak entropileri) Mg(k), $H^+(aq)$, $Cl^-(aq)$, $Mg^{2+}(aq)$ ve $H_2(g)$ için sırasıyla 148,5, 0,0, 56,5, 154,3 ve 130,6 J/K.mol