21. ULUSAL KİMYA OLİMPİYATI

TEORİK SINAVI

23 Kasım 2013 Cumartesi, 09:00-13:30

Sabitler

R=8.314 J/K.mol=0,082 L.atm/K.mol	1 Faraday=96500 Coulomb	$N_A=6.02\times10^{23}$/mol
1 eV= 1.60×10^{-19} J	h=6.62×10^{-34} J.s	c=3.0×10^{8}m/s
$m_e=9.1\times10^{-31}$kg	1nm=1×10^{-9} m	1 pm=1×10^{-12}m

Lütfen her soruyu size verilen cevap kağıtlarına çözünüz.

Sadece Organik-2'yi soruda verilen kutulara çözünüz.

Bu sınavda toplam 8 soru vardır. Toplam 12 sayfadır.

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)

Analitik Kimya-1 (*10 puan*)

H_3A, 3 değerlikli bir zayıf asittir. Bu asidin bir sodyum tuzundan 7,5 g alınıp 100 mL suda çözülüyor. Daha sonra bu çözeltiden 10 ml alınıp 0,56 M NaOH ile titre ediliyor. Bu titrasyonda indikatör olarak timolftalein kullanılıyor ve 10,20 mL NaOH harcanıyor.

a) Asidin sodyum tuzunun formülünü bulunuz.
b) Bu asit bir okzoasit (H_yZO_x) olduğuna göre formüldeki Z 'nin hangi element olduğunu bulunuz.

Na_2HA tuzundan 10 mmol alınarak 50 ml suda çözülüyor ve aynı NaOH çözeltisi ile A^{-3} formuna kadar titre edilmek isteniyor. Bunun için alizarin sarısı indikatör olarak kullanılıyor.

c) Teorik olarak harcanması gereken NaOH hacmi ne kadardır?
d) Gerçekte harcanacak NaOH hacmini hesaplayarak titrasyonda yapılan yüzde hatayı bulunuz.

Bilgiler

H_3A için $pKa_1=2,22$ $pKa_2=7$ $pKa_3=11$

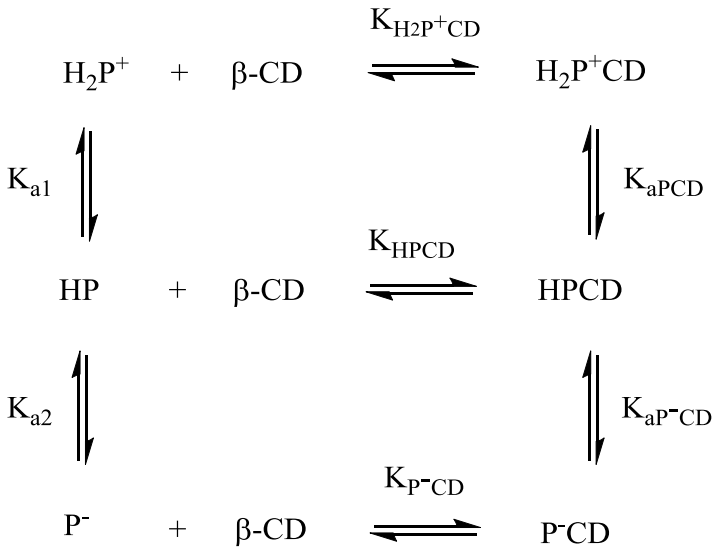
İndikatör	**Geçiş aralığı pH**	**Renk**
Timolftalein	9,3-10,5	Renksiz-Mavi
Alizarin Sarısı	10,2-12,0	Sarı-Kırmızı

*Renk geçişlerinde indikatörün **renginin tamamen değiştiği noktay**ı dikkate alınız ilk değişikliğin başladığı noktayı değil.

*Alizarin sarısı kullanılan 2. titrasyonda **ihmallere dikkat ediniz.**

Analitik Kimya-2 (*10 puan*)

Bir çözeltide süspansiyon halinde asılı bir şekilde bulunan taneciklerin elektrik alanı etkisi ile birbirinden ayrılmasına elektroforez tekniği adı verilir. Çözeltide karışım halinde bulunan yüklü taneciklerin elektrik alanı ile etkileşimleri birbirinden farklı olduğu için farklı hızlarda hareket edecekler ve belirli bir zaman sonrasında birbirlerinden ayrılacaklardır. Bir çok farklı molekül üzerinde farklı teknikler kullanılarak uygulanabilen bu ayırma yöntemi ile rasemik halde bulunan bir dipeptid stereoizomerlerine ayrılmak isteniyor. Bunun için gerekli temel maddeler kiral seçici bir madde, üre ve β-cyclodextrin (CD) adı verilen bir katkı maddesidir. Peptidlerin CD ile etkileşimleri ayırmada önemli bir rol oynamaktadır. Negatif (P^-), nötral (HP) ve pozitif yüklü (H_2P^+) peptitlerin CD ile etkileşimleri aşağıda gösterilmektedir;



Bu sistem için tanımlı bağıl denge sabiti ise;

$$K' = \frac{[P'CD]}{[P'][CD]}$$

$[P'CD]$ → CD ile komplekslesmis toplam peptid konsantrasyonu

$[P'][CD]$ → CD ile komplekslesmemis toplam peptid konsantrasyonu

a) Yeterince düşük pH'larda (yani P^- derişiminin düşük olduğu) aşağıdaki eşitliğin nasıl türetildiğini gösteriniz.

$$K' = K_{HPCD} + \frac{K_{H2P^+CD} - K_{HPCD}}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]}}$$

b) Elektroforezde hareket eden maddelerin uygulanan elektrik alanına göre hızları ile ilintili olan mobilite (μ) kavramı, farklı yükleri ile denge içerisinde olabilen multi-yüklü moleküller için efektif mobilite altında aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$\mu_{ef,P'} = \alpha_{H2P^+}\,\mu_{H2P^+} + \alpha_{HP}\,\mu_{HP} + \alpha_{P^-}\,\mu_{P^-}$$

Bu denklemdeki α molar fraksiyonu simgelemektedir. Örneğin HP için;

$$\alpha_{HP} = \frac{[HP]}{[H_2P^+] + [HP] + [P^-]}$$

Bizim durumumuzda HP nötr olduğu için katkısı sıfır, P- nin ise katkısı ihmal edilebilecek kadar azdır (düşük pH da derişimi çok az olduğu için). Bu bilgileri de hesaba katarsak eşitlik aşağıdaki halini alır;

$$\mu_{ef,P'} = \alpha_{H2P^+}\,\mu_{H2P^+} + \alpha_{HP}\,\mu_{HP} + \alpha_{P^-}\,\mu_{P^-}$$

$$\boxed{\mu_{ef,P'} = \alpha_{H2P^+}\,\mu_{H2P^+}}$$

Gerekli dönüşümler yapıldığında türetilen y=mx+c formatındaki denkleme göre $1/\mu_{ef,P}$'ye karşı $1/H^+$ nin grafiği çizilmiş ve lineer bir grafik elde edilmiştir. Bu grafikten rastgele seçilen iki noktanın bilgileri;

	Nokta 1	Nokta 2
$\mu_{ef,P'}$	10^{-8}	$4.21\text{x}10^{-9}$
pH	2	2.5

Bu bilgileri kullanarak, peptidin Ka1'ini hesaplayınız.

c) B molekülleri konsantrasyona bağlı olarak B ya da BB dimeri halinde bulunabilmektedir. Seyreltik çözeltilerde B'lar birbirinden yeteri kadar uzak olacağı için baskın tür B monomeridir , derişim belli bir seviyeye çıkınca ise B'lar arası mesafe azalıcak ve kendi arasında hidrojen bağı yapabilen bir tür olan B diğer bir B ile BB hidrojen bağı kompleksini oluşturacaktır. B'nın tek başına 450 nm deki ışığı absorplamadığı, BB kompleksinin ise absorpladığı bilinmektedir. Seyreltik bir B çözeltisi alınıyor ve yavaşça solvent uçuruluyor, B'nın derişimi tam olarak $2.0\text{x}10^{-3}$ M olduğunda BB oluşmaya başlıyor ve baskın tür oluyor. 1 cm'lik hücrede 450nm de 0.426 absorbans değerini verdiğine göre BB'nın molar absorplama katsayısı nedir?

İnorganik Kimya-1 (*10 puan*)

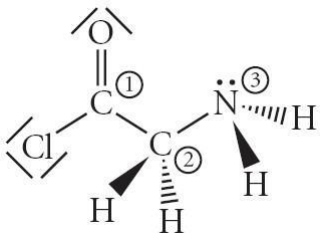
i. 531 nm dalga boyundaki elektromanyetik ışık insanlar tarafından yeşil renkte görülür. Bu ışıktaki bir fotonun enerjisi 3,74 x 10^{-19} J'dur. Eğer lazer bir vuruşta 1,3 x 10^{-2} J enerji harcıyorsa her vuruşta kaç foton vardır, hesaplayınız.

ii. Aşağıdaki grupta verilenlerde X merkez atomu belirtmektedir. XO bağ uzunluklarını azalan düzende sıralayınız.

SiO_3^{2-}, CO_2, CO_3^{2-}

iii. BrO_4^- iyonu için tercih edilen Lewis yapısında brom atomunun formal yükü nedir?

iv. Aşağıdaki molekülde işaretlenen atomların hibritleşme çeşidini yazınız.



v. Aşağıdaki molekülleri azalan dipol moment değerlerine göre sıralayınız.

I. cis-CHCl=CHCl II. trans-CHCl=CHCI III. cis-CHF=CHF

İnorganik Kimya-2 (*10 puan*)

A elementinin uygun oranlarda **X** elementi ile tepkimesinden **B** veya **C** bileşiği elde edilebilmektedir. Normal şartlarda kararlı olan **B** bileşiğinin aksine, **C** bileşiği hava veya nem ile temas ettiğinde dumanlaşarak keskin bir koku oluşturur ve bu özelliği nedeniyle 1. Dünya Savaşında kullanılmıştır. **A** elementi ile aynı grupta bulunan **F** ve **K** elementlerinin **X** ile tepkimesi sonucunda sırasıyla **G** ve **L** bileşikleri elde edilmektedir. 5.00 gram **L** bileşiğinin suyla tepkimesi sonucu oluşan 1.76 gram **M** bileşiği uygun şartlarda ısıtıldığında çok düşük özkütleye sahip aerojel olarak bilinen katılar elde edilebilmektedir. Bu bilgiler ışığı altında;

i) **X** hangi elementtir? Gerekçenizi açıklayınız.
ii) **A**, **F**, ve **K** hangi elementlerdir? Erime noktasındaki değişimi bu elementlerini yapılarını göz önünde bulundurarak açıklayınız.
iii) **B**, **C**, **G**, ve **L** bileşiklerini bulunuz. Bu bileşiklerin erime noktalarını karşılaştırarak yapılarını açıklayınız.
iv) **C** bileşiğinin havayla temas ettiğinde neden keskin bir koku oluşturduğunu girdiği tepkime ile birlikte açıklayınız.
v) Isıtıldığında aerojel oluşturan **M** bileşiğini bu soruda geçen tepkimeleriyle birlikte gösteriniz.

Element / Bileşik	**Erime Noktası (^oC)**
A	**505**
B	**247**
C	**-33**
F	**327**
G	**501**
K	**1414**
L	**-69**

Fizikokimya-1 (*8 puan*)

$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow I_2 + 2H_2O$ reaksiyonu asidik ortamda iki farklı mekanizma ile gerçekleşebilir.

Hız= k $[H_2O_2][H^+][I^-]$ ifadesiyle uyumlu mekanizmayı öneriniz. Yavaş, hızlı ve denge adımlarını belirtiniz ve mekanizmanın verilen hız ifadesini sağladığını gösteriniz.

Fizikokimya-2 (*12 puan*)

Gazların özelliklerini, ideal koşullardan uzakta olduklarında, hesaplamak için kullanılan van der Waals denklemi aşağıdaki gibi verilir:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Burada, V_m molar hacim, a ve b ise van der Waals sabitleridir.

Bir gaz karışımı için ortalama van der Waals sabitleri bileşenlerin mol kesirlerine (x_i, x_j) bağlı olarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$a_{karışım} = x_i^2 a_1 + 2x_i x_j a_{12} + x_j^2 a_2$$

$$b_{karışım} = x_i^2 b_1 + 2x_i x_j b_{12} + x_j^2 b_2$$

$$a_{12} = (a_1\, a_2)^{1/2}$$

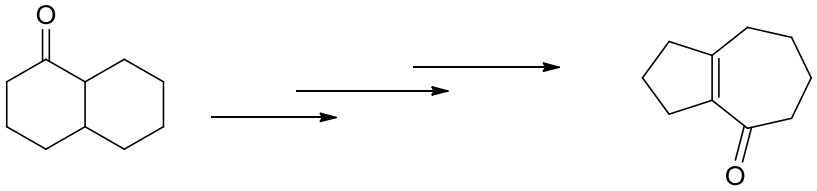
$$b_{12} = 0.125(b_1^{1/3} + b_2^{1/3})^3$$

Burada, a_1, a_2, b_1, b_2 aynı cins moleküllerin etkileşimini; a_{12}, b_{12} ise farklı cins moleküllerin etkileşimini gösterir. Metan ve etan molekülleri için a ve b sabitleri sırasıyla; 2.25 atm L^2 mol^{-2}, 0.0428 L mol^{-1}; 5.49 atm L^2 mol^{-2}, 0.0638 L mol^{-1} ise:

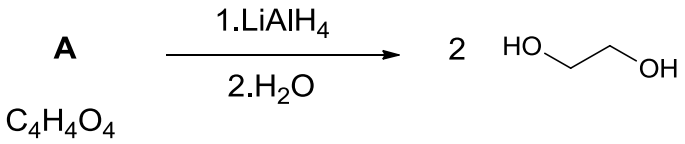
a) Molce %60 metan içeren bir metan – etan karışımı için ortalama van der Waals sabitlerini hesaplayınız:
b) 50 °C sıcaklıkta yarım litre molar hacme sahip saf metan gazının basıncını van der Waals denklemi ile hesaplayanız.
c) 50° sıcaklıkta yarım litre molar hacme sahip saf etan gazının basıncını van der Waals denklemi ile hesaplayınız.
d) b ve c şıklarındaki cevaplarınızı kullanarak, molce %60 metan içeren bir metan – etan karışımın toplam basıncını 50 °C sıcaklıkta hesaplayınız.
e) a şıkkında bulduğunuz ortalama van der Waals sabitlerini kullanarak, molce %60 metan içeren bir metan – etan karışımın toplam basıncını 50 °C sıcaklıkta van der Waals denklemi ile hesaplayınız. (Hacim = 0.5 L mol^{-1})
f) d ve e şıklarındaki cevaplarınızın sayısal yakınlığı/uzaklığını kıyaslayıp sebeplerini yorumlayınız.

Organik Kimya-1 (7 Puan)

a. Aşağıdaki dönüşümü tüm basamakları ile gösteriniz (Mekanizmalarını göstermenize gerek yoktur).



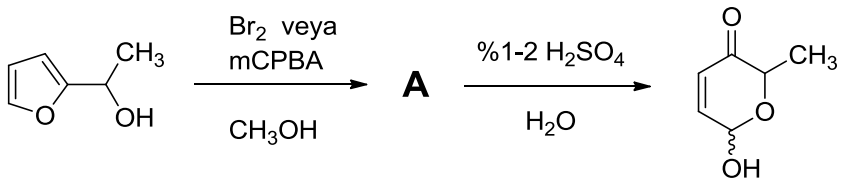
b. **A** bileşiğinin açık yapısını çiziniz.



Organik Kimya-2 (*13 puan*)

Achmatowicz tepkimesi, kökeni Kırım Tatarlarına dayanan ünlü Polonyalı kimyager Osman Achmatowicz'in yine kendisi gibi kimyager olan oğlu Osman Achmatowicz, Jr tarafından 1971 yılında geliştirilen ilginç bir tepkimedir.

Bu tepkime, furfuril alkol türevlerinin Br_2 veya mCPBA gibi yükseltgenler ile metanol içerisindeki tepkimesi sonucu oluşan ürünün, seyreltik asit ile düzenlenme tepkimesine girmesi sonucu dihidropiran türevlerini oluşturmasıdır.



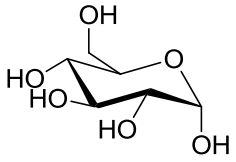
Br_2 veya mCPBA ile gerçekleşen tepkimenin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte oluşan ürünün kapalı formülü $C_8H_{14}O_4$'dür. Yapılan yapısal analizler sonucu furfuril alkol karbon iskeletine ve bis-asetal, alkol ve çift bağ fonksiyonel gruplarına sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca tepkimenin $^{13}CH_3OH$ içerisinde yapılması durumunda A ürününde ^{13}C izotopuna rastlanırken, oluşan dihidropiran türevinde ^{13}C izotopuna <u>rastlanmamıştır</u>.

a. Bu bilgiler ışığında A bileşiğinin yapısını bulunuz.

A bileşiğinin seyreltik asit çözeltisi ile tepkimesi sonunda yeniden düzenlenme tepkimesine girerek yukarıda yapısı görülen dihidropiran türevi oluşmaktadır.

b. Bu tepkimenin mekanizmasını detaylı bir şekilde basamak basamak gösteriniz.

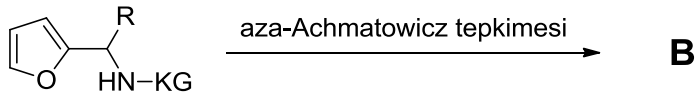
Achmatowicz tepkimesinin bir sentetik uygulaması da karbohidrat türevlerinin (örneğin Glikoz) uygun furfuril alkol türevleri ile başlanarak sentezlenmesidir.



Glukoz

c. Glikoz sentezi için kullanılması gereken furfuril alkol türevinin yapısını **stereokimyasını** göz önünde bulundurarak çiziniz.

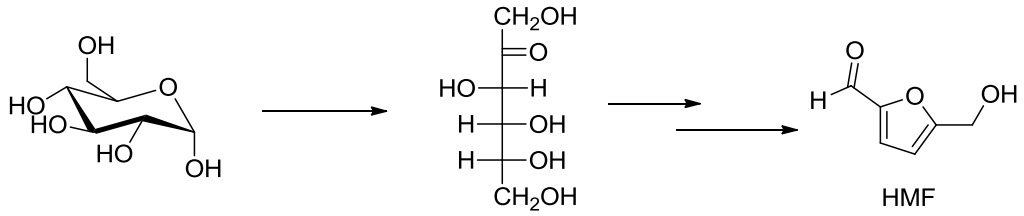
Achmatowicz tepkimesinin furfuril amin türevleri ile de gerçekleştirilmesi mümkün olup bu durumda azot içeren aromatik, zwitter iyonik bir bileşik oluşmaktadır. Buna aza-Achmatowicz tepkimesi denmektedir.



KG = Koruma grubu

d. Klasik Achmatowicz tepkimesi ile aynı mekanizmada gerçekleşen bu tepkimede çıkan aromatik **B** ürününün yapısını gösteriniz.

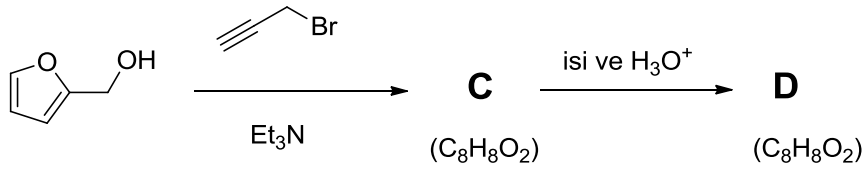
Hidroksimetil furfural (HMF), balın içerisinde çok az miktarda bulunan doğal bir bileşiktir. Glikozun fruktoza dönüşmesi ve ardından da fruktozun su kaybına uğraması sonucu oluşur. Ancak HMF miktarı saklama koşulları kötü olan ballarda, çok ısıtılan ballarda veya sahte ballarda 100 kat kadar daha fazla olmaktadır ve sağlığı tehdit eder boyuta ulaşabilmektedir. Bu nedenle balın kalitesi ve gerçekliği, içeriğindeki HMF miktarı ölçülerek tayin edilebilmektedir.



Glukoz Fruktoz

e. HMF'nin fruktozun asit çözeltisi ile muamelesi sonucu oluşum tepkimesinin mekanizmasını gösteriniz.

Furanil alkolün proparjil bromür ile tepkimesi sonucu oluşan ürünün (**C**) ısıtılması ve ardından asit ile muamelesi sonucu fenol türevi bir bileşik (**D**) oluşmaktadır.



f. **C** ve **D** bileşiklerinin yapısını çiziniz.