TÜBİTAK

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 uyarmak 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 çözmeyeniz. İhtiyaç duyulması halinde ek kağıt kullanabilirsiniz.
- Soru kağıdındaki boş sayfalarını müsvedde olarak kullanabilirsiniz.

B a ş a r ı l a r D i l e r i z

Sabitler

R=8.314 J/K.mol=0.082 L.atm/K.mol=0.083 L.bar/K.mol 1 Faraday=96500 Coulomb

N_A=6.02x10^{23}/mol 1 bar=1x10^5 pa 1 atm=1.01325 bar

1 eV= 1.60 x10^{-19} J h=6.626 x 10^{-34} J.s c=2,998 x10^8 m/s

m_e=9.12x10^{-31}kg 1nm=1x10^{-9} m 1 pm=1x10^{-12}m

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

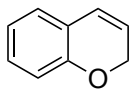
Bu sınavda toplam 8 soru vardır ve kapak sayfaları dahil tamamı 9 sayfadır.

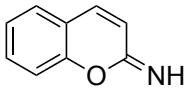
IA 1																VIIIA 18
1 H 1,0	IIA 2											IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	2 He 4,0
3 Li 6,9	4 Be 9,0											5 B 10,8	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2
11 Na 23,0	12 Mg 24,3	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIB 7	← 8	VIII 9	→ 10	IB 11	IIB 12	13 Al 27,0	14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 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)													

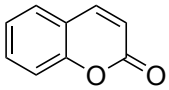
58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

1. *Organik Kimya 13p (A.D.)*

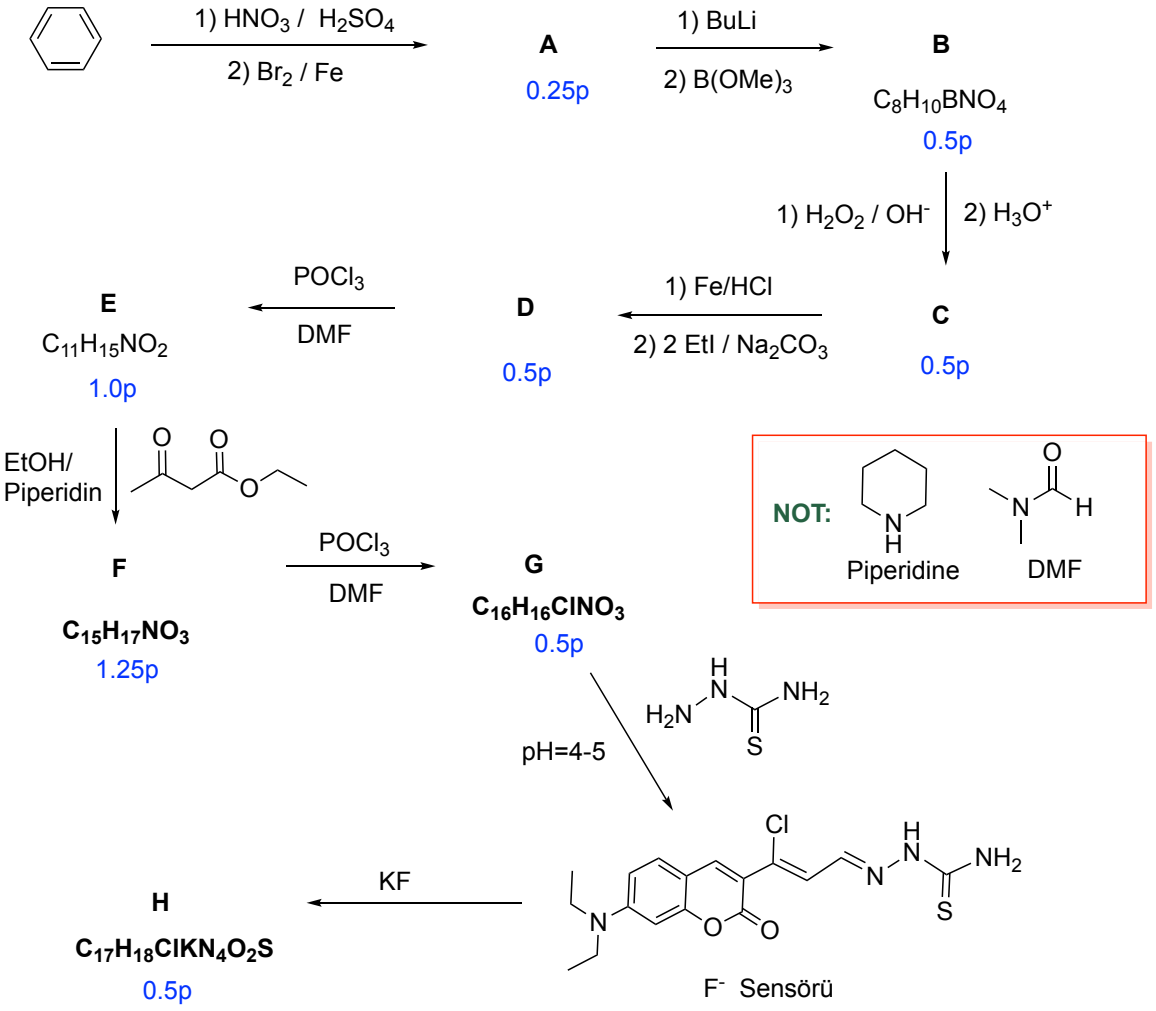
Yüksek konjügasyona sahip moleküller ışığa karşı duyarlıdırlar. Görünür bölgede ya da ultra viyole ışık altında farklı absorbans ve emisyon göstermelerinden dolayı, bu moleküller farklı renklerde ortaya çıkarlar. Organik moleküllerdeki bu renk olayı, yüksek konjügasyon ile doğrudan ilişkilidir. Ancak bir molekülün yapısına bakarak rengi hakkında öngörüde bulunmak çok kolay değildir. Bazı durumlarda renk olayındaki mekanizma oldukça karmaşıktır. Molekül yapısındaki küçük değişiklikler bazen molekülün yapısında muazzam renk dönüşümüne ve ışık absorbsiyonunda değişime yol açabilir. Bu tür özellik gösteren maddelere fotokromik maddeler ve bu olguya da fotokromizm denir. Sadece belli bir reaktife 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

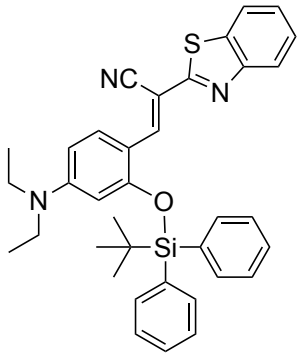

2H-kromen-2-imin


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



İ

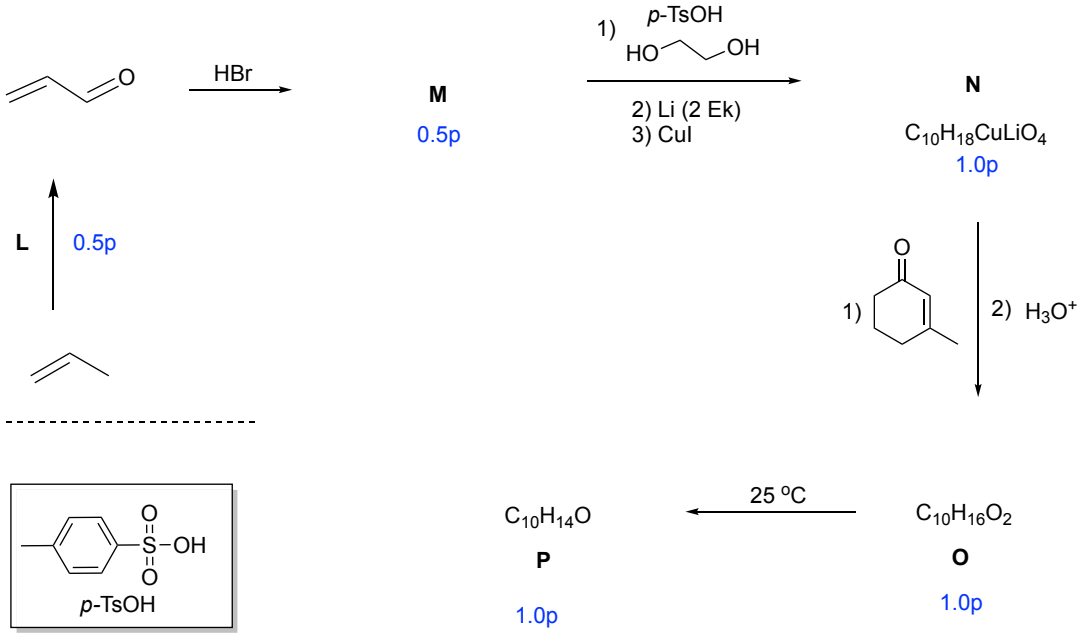
$C_{36}H_{37}N_3OSSi$

Et_4NF

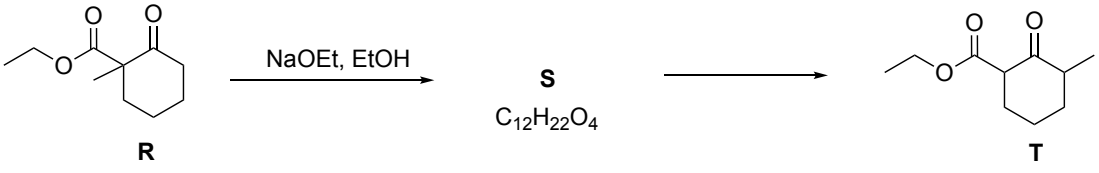
$C_{20}H_{19}N_3OS$ + $C_{16}H_{19}FSi$

J 1.5p (Renkli) **K** 0.5p

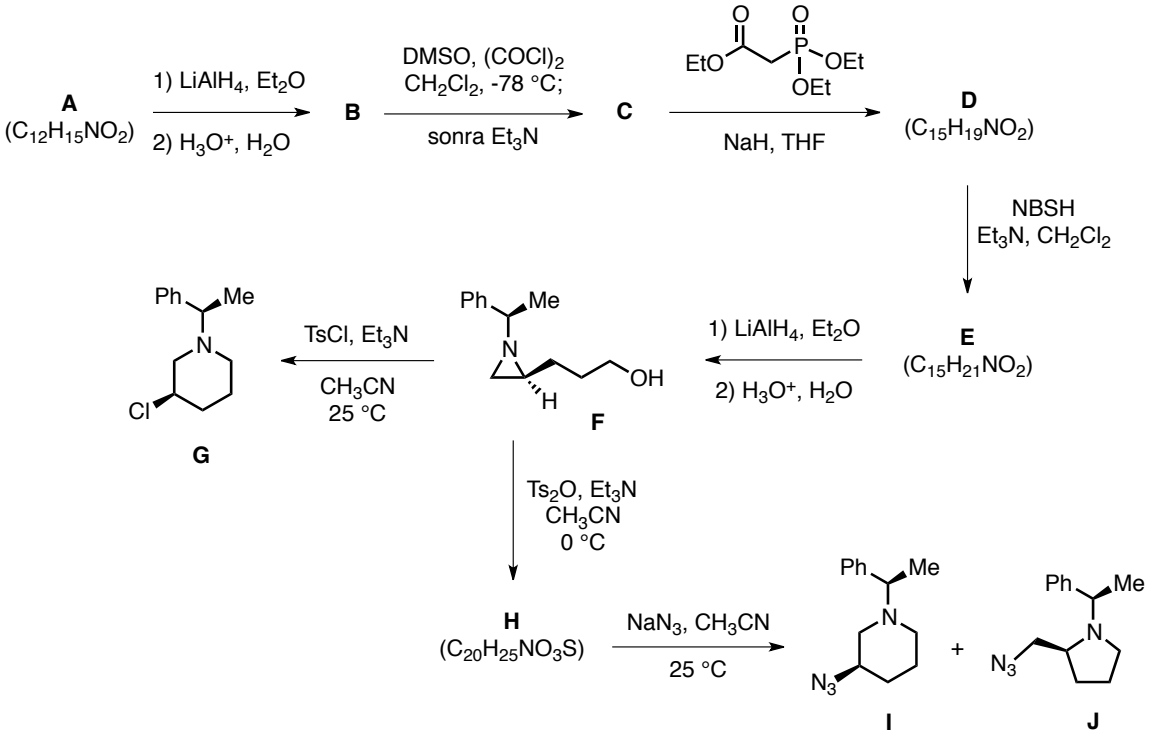
c) Aşağıdaki tepkime şemasında **L** reaktifi/reaktifleri ve **M**, **N**, **O** ve **P** moleküllerinin açık yapısını cevap kağıdındaki ilgili kutucuğa yazınız.



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.)*



a. Yukarıda verilen tepkime şemasındaki **A**, **B**, **C**, **D**, **E** ve **H** bileşiklerinin yapılarını bulunuz. (***4.5p***)

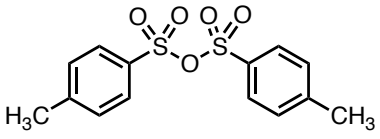
b. **F** ve **G** bileşiklerindeki stereojenik karbon merkezlerinin stereokimyasal konfigürasyonlarını (R veya S olduklarını) belirleyiniz. (***1.5p***)

c. **F** bileşiğinden başlanarak **G**'nin elde edilme tepkimesi için bir mekanizma öneriniz. (***4p***)

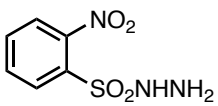
d. **H** bileşiği CH_3CN çözücüsü içinde NaN_3 ile tepkimeye sokulduğunda **I** ve **J** ürünleri ana ürünler olarak elde ediliyor. Bu ürünlerin oluşum mekanizmalarını gösteriniz. (***2p***)

Notlar:

- NBSH (2-nitrobenzensülfonilhidrazit) alkenlerin alkanlara indirgenmesini sağlayan bir bileşiktir.
- **H** bileşiği iyonik bir bileşiktir.
- DMSO: Dimetil sülfoksit; TsCl: *para*-tolüensülfonil klorür; Ts_2O: *para*-tolüensülfonik anhidrit.



Ts_2O



NBSH

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

a) 0.10 M CH_3COOH ve 0.05 M CH_3COONa 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_3COOH için $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

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 çözünmüş oksijen tayini için kullanılan Winkler yöntemi, bazik ortamda katı $Mn(OH)_2$'nin $Mn(OH)_3$'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 $Mn(OH)_2$'nin yükseltgenmesi 1 dakika içinde tamamlanmıştır. Sonra, çökelti 2.00 mL derişik H_2SO_4 ilavesi ile çözülmüş ve bu sırada $Mn(OH)_3$'e eşdeğer (tabii ki çözünmüş O_2'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 mililitresindeki O_2'nin kütlesini miligram olarak hesaplayınız (Derişik reaktiflerin oksijensiz olduğunu varsayınız ve numunenin seyrelmesini de hesaba katınız. Denkleştirilmemiş tepkimeler aşağıda verilmiştir). [M.A. (O_2) = 32 g/mol].

$$O_2 + Mn(OH)_2(k) + H_2O \rightarrow Mn(OH)_3(k)$$

$$Mn(OH)_3(k) + H^+ + I^- \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + H_2O$$

$$S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$$

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

A) Altın ve platin yerdeğiştirme alaşımı yapmışlardır: Altın atomlarından oluşan yüzey merkezli küp yapısında köşelerdeki atomlar platin atomları ile yer değiştirmiş ve altın atomları yüzey merkezlerdeki yerlerini korumuşlardır. Bu açıklamaya göre aşağıdaki soruları cevaplayınız.

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

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

Altın yarıçap (Au) = 144 pm, Platin yarıçap (Pt) = 139 pm. Atom ağırlıkları: Au 196.97 ve Pt 195.08 g mol^{-1}. Avogadro sayısı: 6.023×10^{23} mol^{-1}. (1 pm =$1x10^{-10}$ cm).

c) Birim hücre içinde kullanılmayan boş hacmin oranı nedir? Hesaplayınız. **(*1p*)**

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

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

HPO_4^{2-}(*suda*) + H_2O(*s*)↔

HCO_3^-(*suda*) + H_2O(*s*) ↔

CO_3^{2-}(*suda*) +H_3O^+(*s*) ↔

b) En kuvvetli asidi belirtiniz: $HBrO_3$, H_2SO_4, $HBrO_4$, H_3PO_4, **Nedeni nedir, açıklayınız.**

c) En kuvvetli asidi belirtiniz: $[Na(OH_2)_6]^+$ ya da $[Mg(OH_2)_6]^{2+}$. **Nedeni nedir, açıklayınız.**

d) En kuvvetli asidi belirtiniz alınız: $Si(OH)_4$ ya da $Ge(OH)_4$. **Nedeni nedir, açıklayınız.**

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

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

$BeCl_2$ ya da BCl_3
SO_2 ya da SO_3
BF_3 ya da BCl_3
SiF_4 ya da $SiCl_4$

g) Aşağıdaki tepkimelerin, 25 ºC de hangi yöne doğru kendiliğinden ilerleme eğiliminde olduğunu belirtiniz. (Sol ya da sağ)

i. $R_3PBBr_3 + R_3NBF_3 \leftrightarrow R_3PBF_3 + R_3NBBr_3$

ii. $SO_2 + (C_6H_5)_3PHOC(CH_3)_3 \leftrightarrow (C_6H_5)_3PSO_2 + HOC(CH_3)_3$

iii. $CH_3HgI + HCl \leftrightarrow CH_3HgCl + HI$

iv. $[AgCl]^-$(aq) + $2CN^-$(aq) ↔ $[Ag(CN)_2]^-$ + $2Cl^-$(aq)

v. $BF_3 + NH_4Cl \leftrightarrow BF_3NH_3 + HCl$

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.

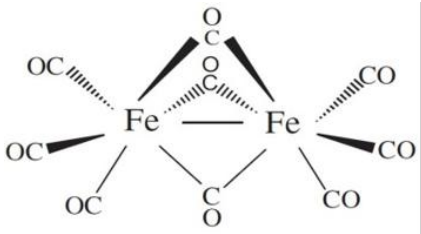
ii) Manyetik özelliğini tartışınız.

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

iv) NF^{-2} ve 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) 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) $Fe_{(k)}$ için 25 °C deki termal genleşme katsayısı $\alpha = 3.6 \times 10^{-5}\ K^{-1}$ dir. Metal üzerine etki eden basınç 100 bar arttırıldığında metalin molar entropi değişimi ne olur? ($Fe_{(k)}$ için 25 °C deki yoğunluk 7.9 g/cm^3 tür.) (***4.5p***).

NOT: Termal genleşme 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.

$$I_2 \rightarrow 2I$$
$$I + CH_3CHO \rightarrow HI + CH_3CO$$
$$CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$$
$$CH_3 + HI \rightarrow CH_4 + I$$
$$2I \rightarrow I_2$$

Durağan/kararlı hal yaklaşımını kullanarak tepkimenin hız ifadesini türetiniz.

BAŞARILAR DİLERİZ