TÜBİTAK

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
BİLİM İNSANI DESTEK PROGRAMLARI BAŞKANLIĞI

ULUSAL KİMYA OLİMPİYATI
İKİNCİ AŞAMA SINAVI

2018

25 Kasım 2018 Pazar, 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 bilimsel hesap makinesi kullanabilirsiniz. Ancak bilgisayar özellikli, programlanabilir, hafıza kartlı vb. hesap makinalarının kullanılması yasaktır. Buna ilave olarak sınavda hesap makinası 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 çözümlerini cevap kağıdı üzerine yazmanız gerekmektedir. Soru kitapçığı üzerinde yapılan çözümler geçerli değildir ve puanlandırılmayacaktır.

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. Bir sorunun cevabını diğer bir soruya ait cevap kağıdının arkasına çözmeyiniz. Boş olsa bile tüm cevap kağıtlarına, kullandığınız her ek kağıda / arka yüze adınızı yazınız.

Bu sınavda toplam 7 soru vardır ve kapak/cevap sayfaları dahil tamamı 26 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)													

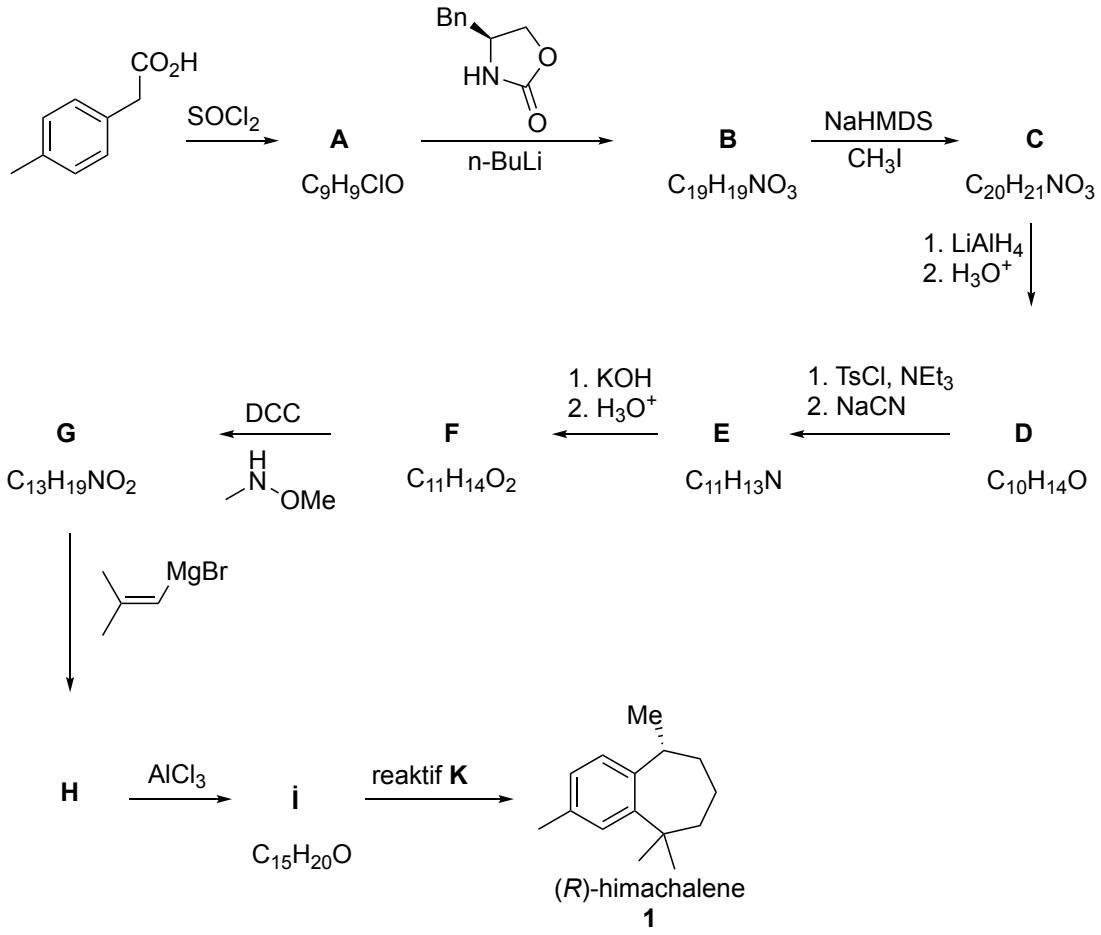
58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101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

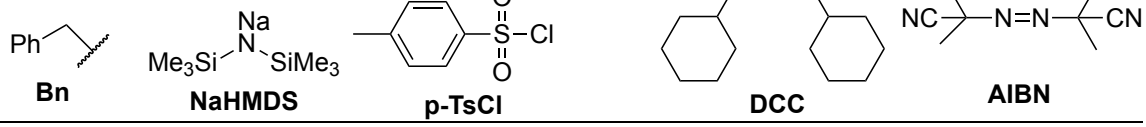
1. Organik Kimya 1 (H.K.) *(160p)*

Birkaç izomerik formu olan himachalenler, seskiterpenoidler olarak bilinen organik bileşikler sınıfına girer ve canlı organizmada bir kaç formu bulunur. İnsan vücudunun dışında, himachalene anasonda, bazı bitkilerde ve baharatlarda bulunabilir. Gamma-himachalene'i gıda ürünlerinin tüketimi için potansiyel bir biyobelirteç rolüne sahiptir.

(*R*)-Himachalene (**1**)'in sentez şeması aşağıda verilmiştir. **A**–**İ** bileşiklerinin yapılarını stereokimyaları ile birlikte çiziniz. (**A**–**İ** yapılarının her biri 10 puandır).

a) (90p)



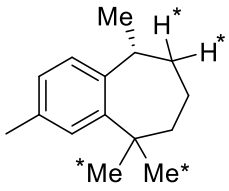


b) **İ**'nin (*R*)-himachalene (**1**)'e dönüşümü için aşağıda verilen listede kullanılabilecek tüm **K** reaktiflerini cevap kağıdı üzerinde ✔ sembolü ile işaretleyiniz.
(Her bir doğru cevap için 5 puan, ***yanlış her bir cevap için – 5 puandır ancak sorunun bu seçeneği için en düşük puan sıfır olacaktır****).*

- Zn(Hg)/HCl
- a) $NaBH_4$ / EtOH b) NaH / CS_2 / CH_3I c) AIBN / Bu_3SnH
- Na / NH_3
- H_2 / Pd/C
- a) $NaBH_4$ / EtOH b) TsCl / $LiAlH_4$
- a) CH_3CO_3H b) $NaBH_4$ / EtOH
- N_2H_4 / KOH / $(CH_2OH)_2$
- a) $NaBH_4$ / EtOH b) CF_3CO_2H / Et_3SiH
- PPh_3 / CBr_4
- AIBN / Bu_3SnH

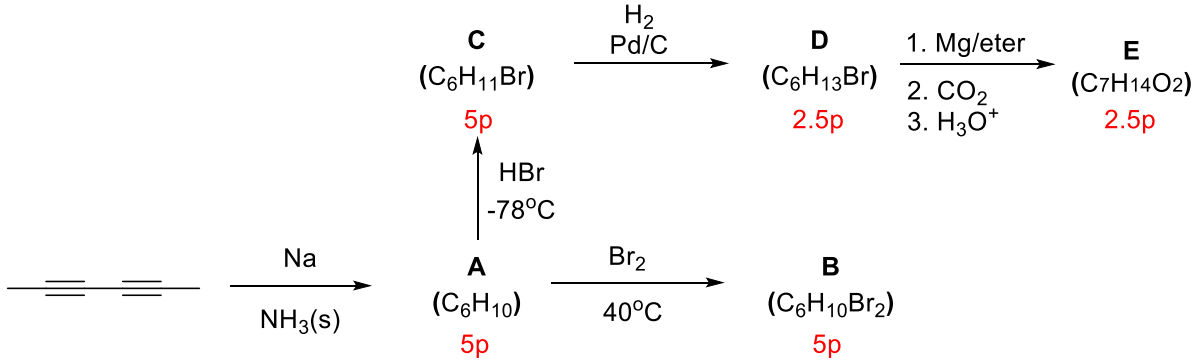
c) (**30p**) (*R*)-Himachalene (**1**)'in özgül (spesifik) çevirme açısı $[\alpha]^{23}_{D}$ **=** - 2.40 (*c* = 1.19, $CHCl_3$) ve *ee* (enantiomeric excess / enantiyomerik zenginlik / enantiyomerik aşırılık / enantiyomerik fazlalık) değeri %97.7 olarak bulunmuştur. Buna göre <u>enantiyomerik saf (%100 *ee*)</u> <u>(*S*)-himachalene</u> (**1**)'in aynı şartlar altında özgül (spesifik) çevirmesi kaçtır? (Hesaplamalarınızı 3 anlamlı rakam olarak yapınız).

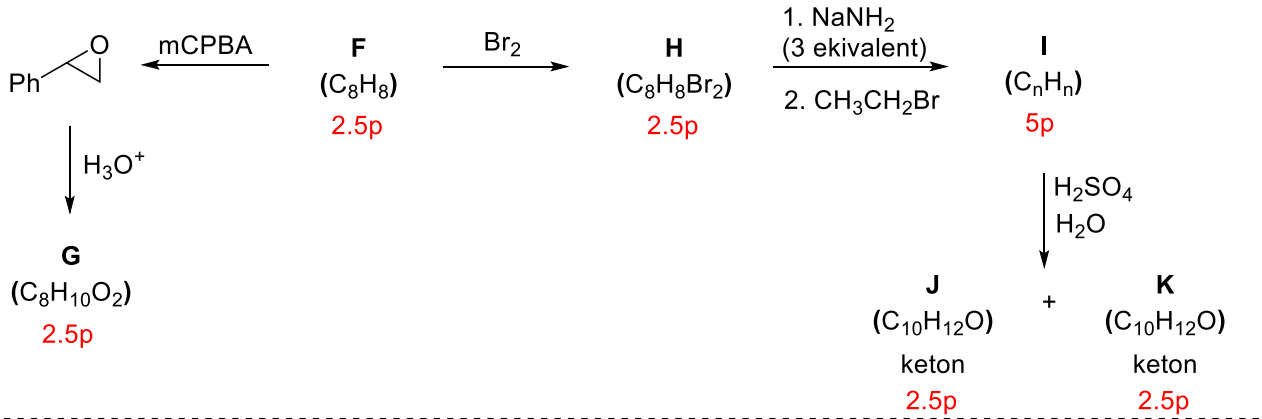
d) (**15p**) (*R*)-Himachalene (**1**)'in * ile işaretlenmiş hidrojen atomları ve metil grupları için doğru ifadeyi işaretleyiniz. ***(Yanlış cevap için – 4 puan)***

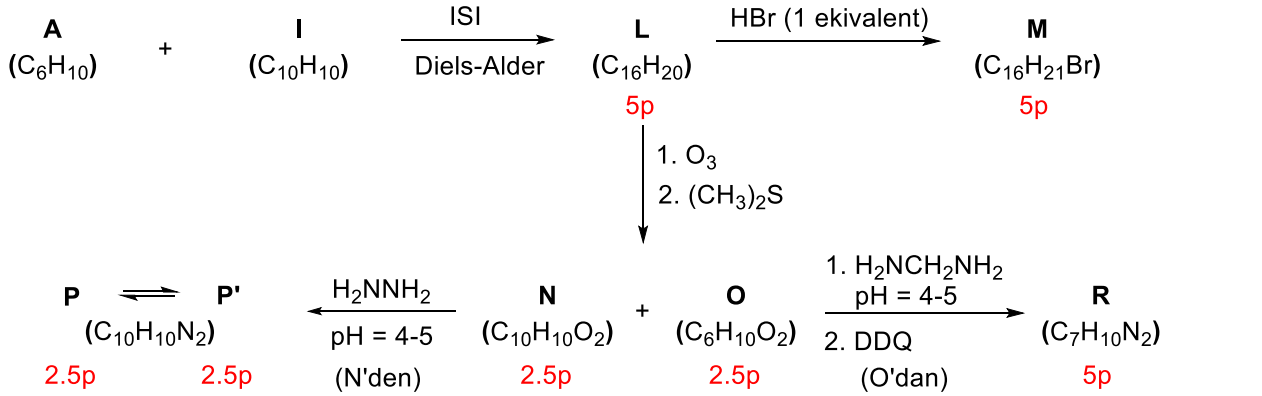
 (*R*)-himachalene **1**	- Hidrojen atomları homotopik, metil grupları enantiyotopikdir. - Hidrojen atomları enantiyotopik, metil grupları enantiyotopikdir. - Hidrojen atomları diastereotopik, metil grupları enantiyotopikdir. - Hidrojen atomları diastereotopik, metil grupları diastereotopikdir. - Hidrojen atomları diastereotopik, metil grupları homotopikdir

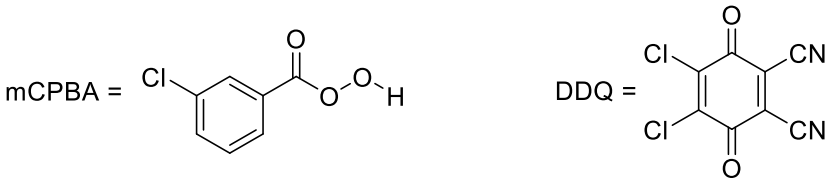
2. Organik Kimya 2 (N.S.) *(160p)*

A) A-R bileşiklerinin yapılarını yazınız. **(62.5p)**







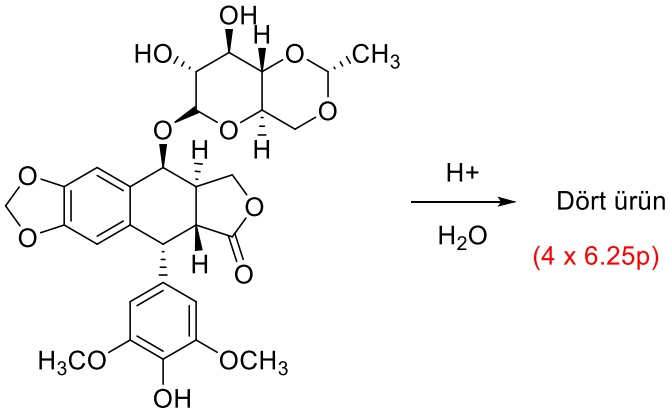


Notlar:

1. **B** simetrik bir yapıya sahiptir.
2. **A** → **B** dönüşümünde konjuge-katılma gerçekleşmektedir.
3. **A** → **C** dönüşümünde 1,2-katılma gerçekleşmektedir.

4. **P, P'** ve **R** heteroaromatik molekül sınıfında bileşiklerdir.
5. **P ve P'** iki eşdeğer tautomerik formu ifade etmektedir.

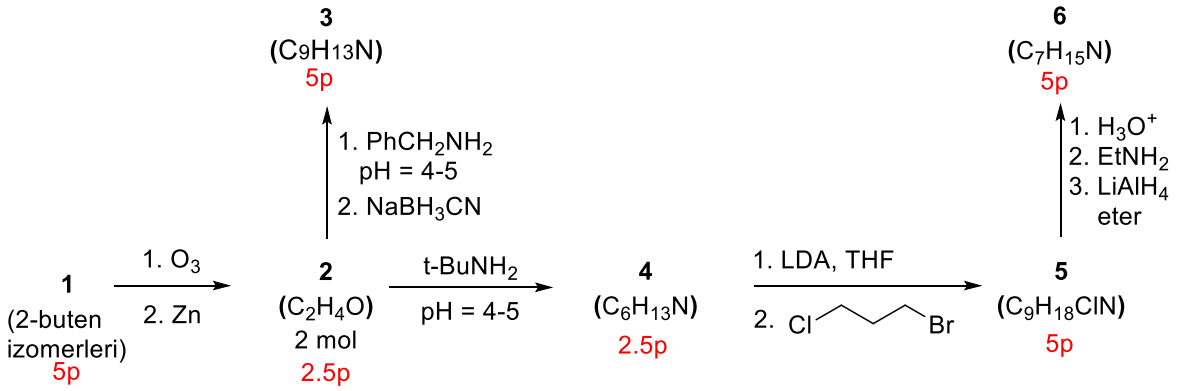
B) Etoposide, akciğer kanseri ve lenfomanın tedavisinde kullanılmaktadır. Etopside, H^+/H_2O ile hidroliz edildiğinde molekül ağırlıkları **30**, **44**, **180** ve **406** g/mol olan dört ürün oluşmaktadır. Gerektiğinde stereokimyayı da dikkate oluşan ürünlerin açık yapılarını yazınız. **(6.25p x 4 = 25p)**

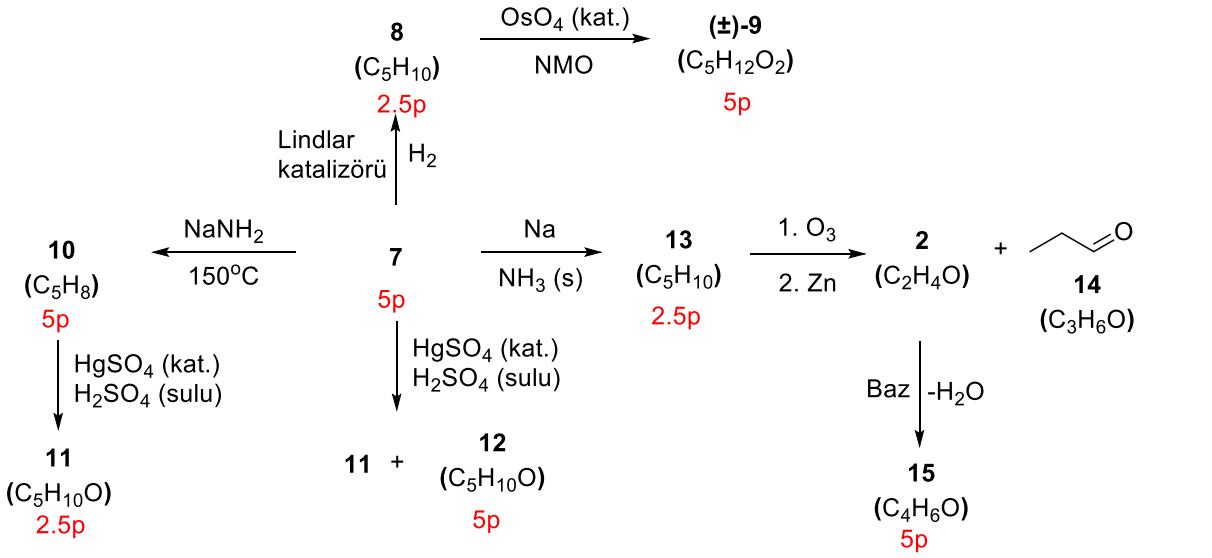


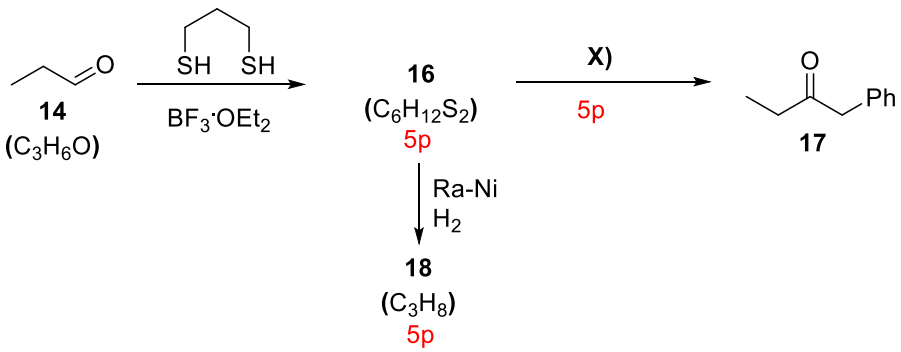
Etoposide

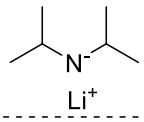
(Organik Kimya 2 (N.S.) sorusunun devamı arka sayfadadır)

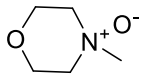
C) 1-18 bileşiklerinin yapılarını ve **16 → 17** dönüşümü için **reaktifleri** sırasıyla yazınız. **9** nolu bileşiğin her iki stereoizomerini yazınız ve stereojenik merkezleri ***R*** ve ***S*** olarak gösteriniz. (**72.5p**)



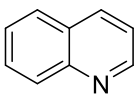




LDA = lityum diizopropilamit = 

NMO = 4-Metilmorfolin *N*-oksit = 

Lindlar katalizörü = Pd-$CaCO_3$-kinolin

kinolin = 

Notlar:

1. **7** nolu bileşik beş karbonlu bir hidrokarbondur.
2. **7** ve **10** birbirlerinin izomerleridir.

3. Anorganik-Analitik Kimya (Y.E.T.) (160p)

NaF, NaCl, NaBr ve NaI bileşiklerinin hepsi katı halde kaya tuzu kristal yapısına sahiptir. Örneğin NaCl bileşiğini ele alırsak, bu bileşiğin yapısında anyonlar yüzey merkezli kübik yapıyı oluştururken, katyonlar oktahedral boşlukları doldurmaktadır.

Bu bileşiklerin katı haldeki yoğunlukları şu şekildedir:

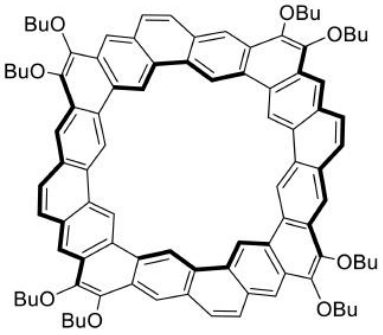
$d(NaF) = 2.56\ g/cm^3$ $d(NaCl) = 2.16\ g/cm^3$ $d(NaBr) = 3.20\ g/cm^3$ $d(NaI) = 3.67\ g/cm^3$

a) Yukarıdaki bilgiler ışığında F^-, Cl^-, Br^- ve I^- anyonlarının iyon yarıçaplarını hesaplayınız. Na^+ katyonunun iyon yarıçapı 102 pm'dir. **(40p)**

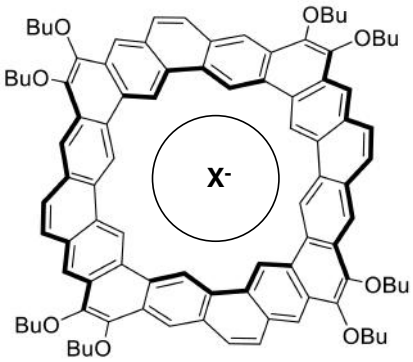
b) 2016 yılında sentezi gerçekleştirilen ve yapısı aşağıda gösterilen **A** bileşiğinin halojenür anyonlarıyla kompleks oluşturma özelliği incelenmiş ve **A** bileşiğinin F^-, Cl^-, Br^- ve I^- anyonlarından birine karşı oldukça seçici olduğu gözlenmiştir. Bu kompleks oluşumunda anyon, **A** bileşiğinin ortasında bulunan boşluğa tam olarak sığmakta ve aromatik C-H grupları ile etkileşime girmektedir. **A** bileşiğinin ortasındaki boşluğun çapının yaklaşık olarak 580 pm olduğu bilinmektedir (bu değer boşluğun karşılıklı iki ucunda bulunan aromatik C-H hidrojenleri arasındaki uzaklıktır). Buna göre, **A** bileşiğinin F^-, Cl^-, Br^- ve I^- anyonlarından hangisi ile seçici bir şekilde kompleks oluşturduğunu bulunuz. **(30p)**

Not: Hidrojen atomunun Van der Waals yarıçapını 110 pm olarak alınız.

A bileşiğinin yapısı:



A'nın X^- anyonu ile oluşturduğu kompleks:



c) **A** bileşiğinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunda, bileşiğin 344, 372 ve 400 nm dalga boylarındaki ışığı yüksek miktarda absorbladığı gözleniyor. Buna göre, **A** bileşiğinin en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali ile en düşük enerjili dolu olmayan moleküler orbitali arasındaki enerjiyi eV cinsinden hesaplayın. **(30p)**

d) Şimdi, **A** bileşiğinin dış tarafındaki sübstitüentlerin değiştirilerek bileşiğin suda çözülebilen bir türevinin elde edildiğini varsayalım ve bu bileşiğe **B** diyelim. **B** bileşiğinin suda X^- ile oluşturduğu **B•**X^- kompleksinin 25 °C'deki oluşum denge sabitinin 1.9×10^4 olduğunu varsayın. **B** bileşiğinin 0.500 M'lık sulu çözeltisine aşırı miktarda MX katısı ekleniyor ve sistemin dengeye gelmesi bekleniyor. M^+ katyonunun dengedeki derişimini M (molar) cinsinden hesaplayın.
MX, suda az çözünen iyonik bir katı olup 25 °C'deki $K_{çç}$ (çözünürlük çarpımı sabiti) değeri 3.72×10^{-9} dur. **(60p)**

4. Analitik Kimya-2 (Y.A.) (80p)

a-Asitli ortamda Fe^{3+}, CI^- ile iki aşamada toplam iki ligant içerene kadar kompleks oluşturur.

$$\log K_1 = 1{,}48 \qquad \log K_2 = 0.65$$

Bilinmeyen derişimde Fe^{3+} içeren bir çözeltiden, 25.00 mL alınarak 100.00 ml'lik bir ölçülü balona koyuluyor. 1.00 ml % 10 hidroksilamin çözeltisi katılarak demir iyonları +2 değerliğe indirgeniyor. pH 3.5 değerine ayarlanıyor. Yeterince kompleks yapıcı o-fenantrolin katılıp su ile hacim 100.00 ml'ye tamamlanıyor. Bu çözelti, 1.00 cm'lik bir cam hücrede, 508 nm dalga boyunda 0.0800 absorbans değeri veriyor. Aynı koşullarda, son Fe^{2+} derişimi 1.00×10^{-5} M olan Standart çözelti ise 0.3200 absorbans değeri veriyor. Anılan derişimlerde Beer yasası ilişkisinin doğrusal olduğu bilinmektedir.

Yukarıdaki bilinmeyen derişimde Fe^{3+} içeren bu çözeltinin başka bir bölümüne, CI^- son denge değeri 0.100 M olacak kadar NaCI katılıyor ve pH değeri HNO_3 ile 2.00'ye ayarlanıyor.

Çözeltide oluşan tüm demir türlerini yazınız ve molar derişimlerini bulunuz. **(50p)**

b-Ayrışma reaksiyonu; ara yükseltgenme basamağındaki bir elementin hem yüksek hem de düşük yükseltgenme basamağında ürün verdiği bir süreçtir.

Aşağıda klor için standart elektrot potansiyelleri ve yarı hücre reaksiyonları verilmiştir.

Alkali (Bazik)	**E°/V**	**Asidik**	**E°/V**
$ClO_4^- + H_2O / ClO_3^- + 2OH^-$	0.37	$ClO_4^- + 2H^+ / ClO_3^- + H_2O$	1.20
$ClO_3^- + H_2O / ClO_2^- + 2OH^-$	0.30	$ClO_3^- + 3H^+ / HClO_2 + H_2O$	1.19
$ClO_2^- + H_2O / ClO^- + 2OH^-$	0.68	$HClO_2 + 2H^+ / HOCl + H_2O$	1.67
$ClO^- + H_2O / \frac{1}{2}Cl_2 + 2OH^-$	0.42	$HOCl + H^+ / \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63
$\frac{1}{2}Cl_2 / \ Cl^-$	1.36	$\frac{1}{2}Cl_2 / \ Cl^-$	1.36

Aşağıdakileri hesaplayınız **(30p)**.

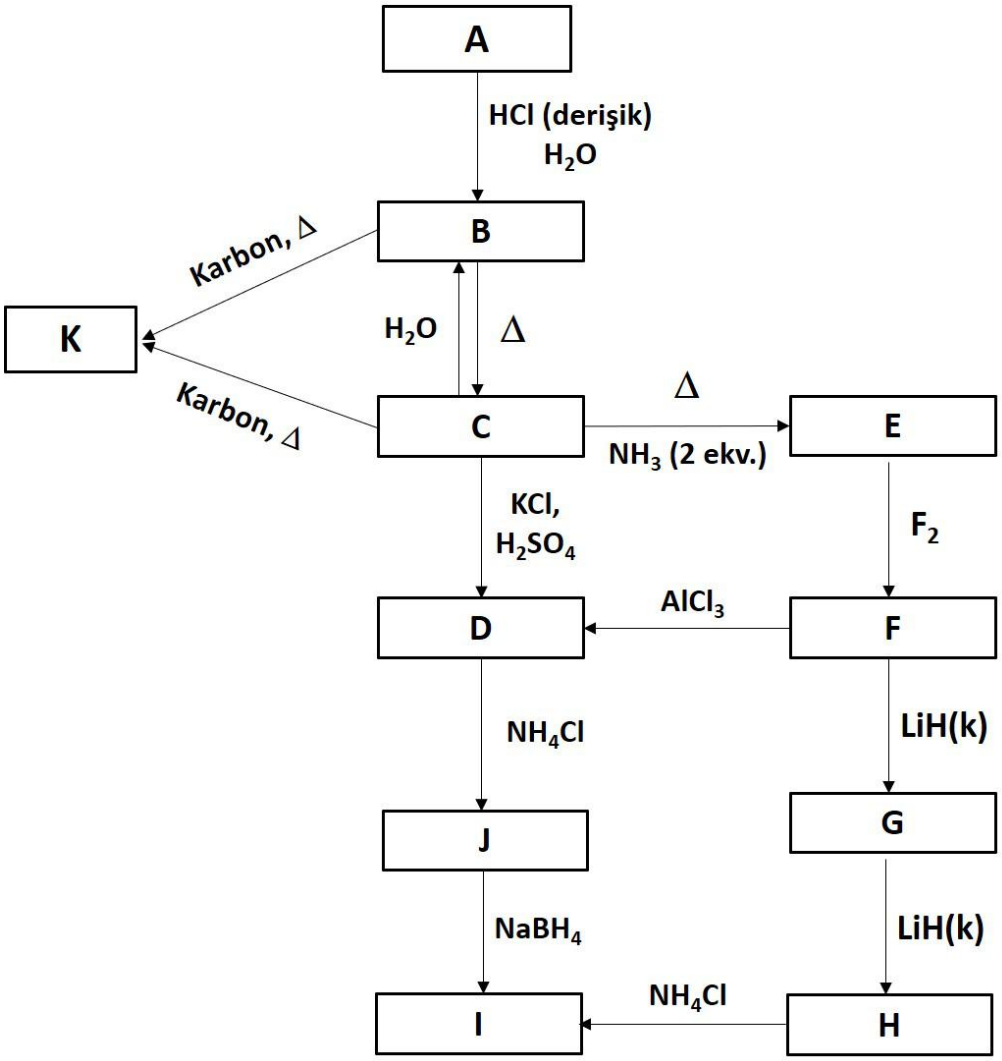
i) Suyun iyonlaşma sabitini (K_{su}) hesaplayınız.

ii) Klorun +1 ve -1 yükseltgenme basamaklarındaki ayrışma reaksiyonu için denge sabitini bazik ortamda hesaplayınız.

iii) HOCI için pK_a değerini hesaplayınız.

5. Anorganik Kimya (Ö.M.)(160p)

A minerali enerji alanında önemli bir yeri olan **X** elementini içerir. **X** elementi son yörüngesinde ns^2np^1 elektron konfigürasyonuna sahiptir. Bahsi geçen **A** mineralinin formülü: $Na_2\mathbf{X}_4O_7 \cdot yH_2O$ olup (y tam sayıdır), kütlece %11,52 **X** elementi içerir. Aşağıda **A** mineralinden başlayarak diğer **X** bileşiklerinin sentezleri için diyagram verilmiştir.



- **E** bileşiği grafit yapısında olup, aynı zamanda grafitle izoelektroniktir.
- **G** bileşiği kütlece %78,2 oranında **X** elementi içeriğine sahip, D_{2h} nokta grubundadır.
- **J** ve **I** bişikleri siklik yapıda olup, D_{3h} nokta grubundadırlar.
- **K** bileşiği yüksek erime noktasına sahip, çok sert bir bileşiktir.

1. **X** elementini bulunuz. **A** mineralinin gerçek formülünü hesaplayarak bulunuz. **(20p)**
2. ***B'den K'ya*** kadar tüm bileşikleri bulunuz, kapalı formüllerini yazınız. **E** ve **K** bileşikleri hariç molekül yapılarını çiziniz. **(104p)**
3. i) **G** ⟶ **H**, ii) **H** ⟶ **I** ve iii) **J** ⟶ **I** dönüşümleri için tepkime denklemlerini yazınız. **(36p)**

6. Fizikokimya-1 (U.B.) (180p)

(a) **(58p)** 2 mol monoatomik ideal gaz 1 bar ve 300 K'de sabit bir basınca karşı adyabatik olarak genleştiriliyor. Son basınç 0.4 bar olduğuna göre:

(i) Son hacim nedir?
(ii) Son sıcaklık nedir?
(iii) Bu işlem sırasında gaz üzerine yapılan iş ne kadardır?
(iv) Bu işlem sırasında gazın iç enerji değişimi ne kadardır?

(b) **(64p)** 3 mol ideal gaz aşağıdaki hal değişimine uğratılıyor:

X (g, 400 K, 1 bar) → X (g, 900 K, 1 bar)

İdeal gaz için:

$$C_{p,m} = 27.52 + \ 43.3\ x\ 10^{-3}\ T - 138.2\ x\ 10^{-7}\ T^2 \frac{J}{mol\ K}$$

denklemi sağlanıyor. Buna göre bu işlem sırasındaki;

(i) entalpi değişimini hesaplayınız.
(ii) entropi değişimini hesaplayınız.

(c) **(58p)** Mol kütlesi 136.30 g/mol olan bir AB_2 tuzunun sulu çözeltisi için aşağıdaki veriler sağlanıyor:

AB_2 nin kütlece yüzdesi	6	10	14
Çözeltinin Yoğunluğu (g/cm^3)	1.0532	1.0891	1.1275

Buna göre 1 molal AB_2 çözeltisinin hacmini hesaplayınız.

7. Fizikokimya-2 (Y.K.) (100p)

1. Bir radyoaktik izotop olan ^{131}I (e saçar) radyografik görüntüleme cihazlarında kullanılmaktadır ve radyoaktif bozunma sabiti $10.1x10^{-7}$ s^{-1} dir. Bu radyoaktif bozunma için

a) Bozunma yarılanma süresini gün olarak bulunuz. **(15p)**

b) ^{131}I nin başlangıç miktarının %20'sine düşmesi için gerekli süreyi gün cinsinden hesaplayınız. **(15p)**

2. Bir Co-60 örneği için bozunma hızı 8800 ışıma/saat'dir. Co-60 için yarılanma süresi 5.5 yıl ise örnekteki Co-60 miktarını g cinsinden bulunuz. **(20p)**

3. Fotokimyasal bir reaksiyonun kuantum veriminin hesaplandığı bir deney düzeneğindeki absorplayıcı madde 520 nm dalgaboyunda ve 75W gücündeki kaynağa 20 dakika maruz bırakılıyor. Işığa maruz bırakılma sonucu ortamda bulunan maddenin 0.120 mol miktarı dekompoze oluyorsa kuantum verimini hesaplayınız. (Ortamdan geçen ışık % 70 oranında absorblanıyor) (1W= 1J/s) **(20p)**

4.

$E+S \rightleftharpoons ES$ İleri reaksiyon hız sabiti = ka, Geri reaksiyon hız sabiti = ka'

$ES \longrightarrow P$ Reaksiyon hız sabiti = k_b

$$\upsilon = \frac{k_b[S]\ [E]_o}{K_M + [S]}$$

$K_M = (ka' + k_b)/k_a$

Bir maddenin 25 °C'ta enzim katalizli reaksiyonu ve hız ifadesi yukarıda verilmiştir. Substrat konsantrasyonu 0.132 mol/L olduğunda reaksiyon hızı 1.22×10^{-3} mol $.L^{-1}.s^{-1}$ ise bu enzimoliz reaksiyonu için maximum hızı bulunuz. Reaksiyon için Michaelis Sabiti = K_M= 0.029 mol/L

(İpucu : Maximum hıza $K_M << [S]$ olduğunda ulaşır. [S] konsantrasyondaki değişim ihmal edilir). **(30p)**

BAŞARILAR DİLERİZ