

40. Uluslararası  
Kimya Olimpiyatı

# Teorik Problemler

**17 Temmuz 2008**

**Budapeşte, Macaristan**

# Uygulama Bilgileri

- Herbir kağıda ad, soyad ve ülke kodunuzu yazın.
- Sorular için 5 saat süreniz bulunmaktadır. Sadece START komutu verildiğinde başlayın.
- Sadece size verilen hesap makinası ve tükenmez kalem kullanın.
- Tüm sonuçları uygun kutulara yazın. Başka yerlere yazılanlar değerlendirilmeyecektir. Karalama için kağıtların arkasını kullanın.
- Gerektiğinde uygun kutulara hesaplamalarınızı yazın. Karmaşık problemlerde eğer sadece doğru sonucu yazarsanız, puan alamazsınız.
- Sınavı bitirdiğinizde, kağıtlarınızı size verilen zarfa koyun. Zarfı kesinlikle yapıştırmayın.
- STOP komutu verildiğinde derhal çalışmalarınızı bırakın. 3 Dakikalık gecikme yaptığınızda sınavınız geçersiz sayılacaktır.
- Görevliler izin verene kadar yerinizi terk etmeyin.
- Bu sınav 26 sayfadır.
- Talep etmeniz durumunda sınavın İngilizce yazılımı size verilebilir.

# Sabitler ve Formüller

Avogadro sabiti:  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  Ideal gaz denklemi:  $pV = nRT$

Gaz sabiti:  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  Gibbs enerjisi:  $G = H - TS$

Faraday sabiti:  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$   $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$

Planck sabiti:  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$  Nernst denklemi:  $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

Işık hızı:  $c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$  Bir fotonun enerjisi:  $E = \frac{hc}{\lambda}$

Sıfır Celsius : 273.15 K Lambert-Beer kanunu:  $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

Denge sabiti hesaplamalarında, tüm derişimler için 1 mol/dm<sup>3</sup> derişimi referans alınmaktadır. Sınavda tüm gazların ideal olduğu kabul edilmektedir.

## Periyodik tablo

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

İsim:

Kod: TUR-

## Problem 1

toplamın %6'sı

1a	1b	1c	1d	Soru 1
4	2	8	8	22

Seyreltik sulu asit çözeltisi içeren bir şişenin etiketi zarar görmüştür. Sadece derişimi okunabilmektedir. Yakındaki pH metre ile yapılan ölçüm sonucu, hidrojen iyon derişiminin etikette yazılı olan değerle aynı olduğunu göstermektedir.

- a) On kat seyreltme sonrasında pH'sı bir birim değişen, şişedeki çözelti içerisinde olabilecek dört adet asitin formülünü verin.

--	--	--	--

- b) Bu asit, sülfürik asit içeren sulu çözelti olabilir mi?

Sülfürik asit:  $pK_{a2} = 1.99$

Evet  Hayır

Eğer cevabınız evet ise, pH'yı hesaplayın (ya da en azından tahmin edin) ve yaptığınız işlemleri gösterin.

<p>pH:</p>
------------

İsim:

Kod: TUR-

c) Çözelti asetik asit içerebilir mi?

Asetik asit:  $pK_a = 4.76$

Evet  Hayır

Eğer cevabınız evet ise, pH'yı hesaplayın (ya da ne azından tahmin edin) ve yaptığınız işlemleri gösterin.

pH:

İsim:

Kod: TUR-

d) Çözelti EDTA (etilen diamin tetraasetik asit) olabilir mi? Kabul edilebilir yaklaşımlar yapabilirsiniz.

EDTA:  $pK_{a1} = 1.70$ ,  $pK_{a2} = 2.60$ ,  $pK_{a3} = 6.30$ ,  $pK_{a4} = 10.60$

Evet  Hayır

Eğer cevabınız evet ise, derişimi hesaplayınız.

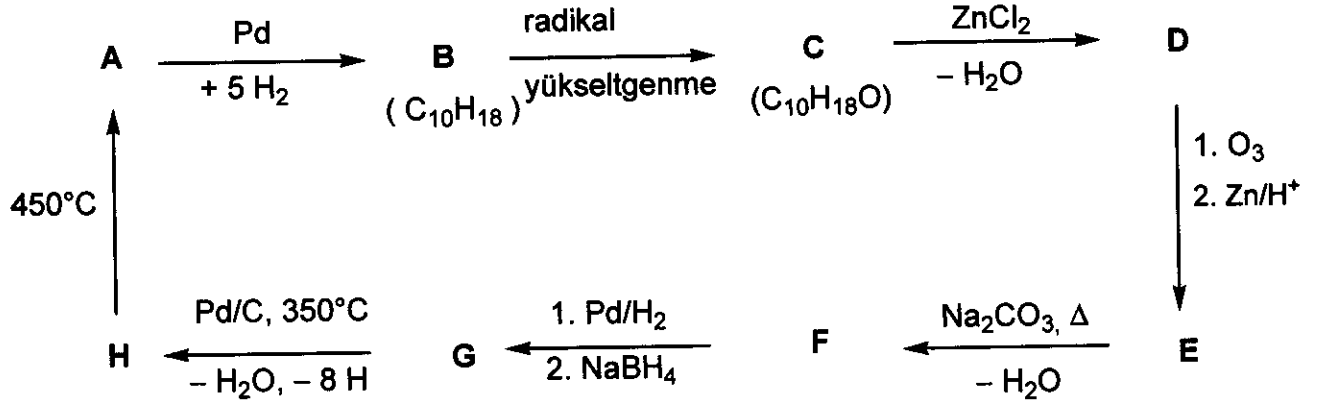
EDTA:

## Problem 2

toplaminin %7' si

Soru 2
18

Aşağıda verilen tepkime şemasındaki bilgileri kullanarak, tüm A-H bileşiklerinin yapısını bulun. (stereokimyasal özellikleri istenmemektedir)



İpuçları:

- A çok iyi bilinen bir aromatik hidrokarbondur.
- C'nin hekzan çözeltisi sodyum ile tepkime vermektedir (gaz oluşumu gözlenebilir), fakat C kromik asit ile tepkime vermemektedir.
- $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi D ve E'de sadece iki tip  $\text{CH}_2$  grubu olduğunu göstermektedir.
- E bileşiği sodyum karbonat bazı ile ısıtıldığında önce kararsız bir araürün oluşur ve bunun dehidrasyonu F bileşiğini verir.

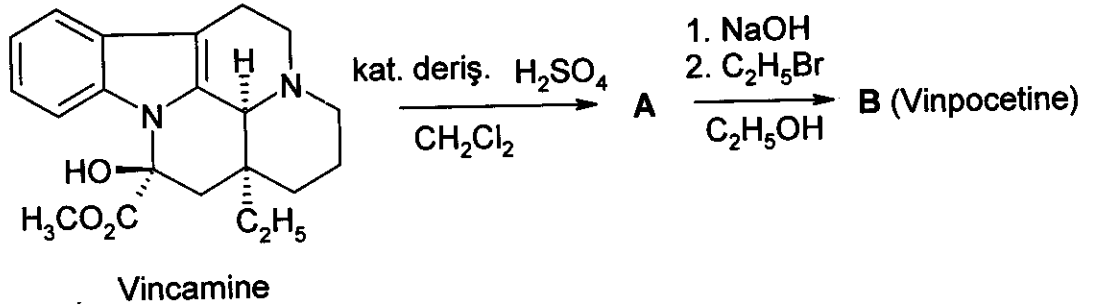
A	B	C	D
H	G	F	E

## Problem 3

toplaminin %6 sı

3a	3b	3c	Soru 3
4	8	2	14

Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) Macaristanda geliştirilen en çok satan orijinal ilaçlardan bir tanesidir. Bunun hazırlanışı için, *vinca minor* vine bitkisinden izole edilen doğal bir başlangıç maddesi olan (+)-vincamine ( $C_{21}H_{26}N_2O_3$ ) kullanılmaktadır. (+)-Vincamine nin vinpocetine dönüştürülmesi aşağıda verilen iki basamak sonucunda başarılmaktadır.



A' dan F'ye kadar tüm bileşikler enantiyomerce saf bileşiklerdir.

- A'nın elementel kompozisyonu: C %74.97, H %7.19, N %8.33, O % 9.55.
- B kendinden başka 3 stereoizomere sahiptir.

a) Arada oluşan A ve vinpocetine (B) nin yapılarını gösterin.

A	B
---	---

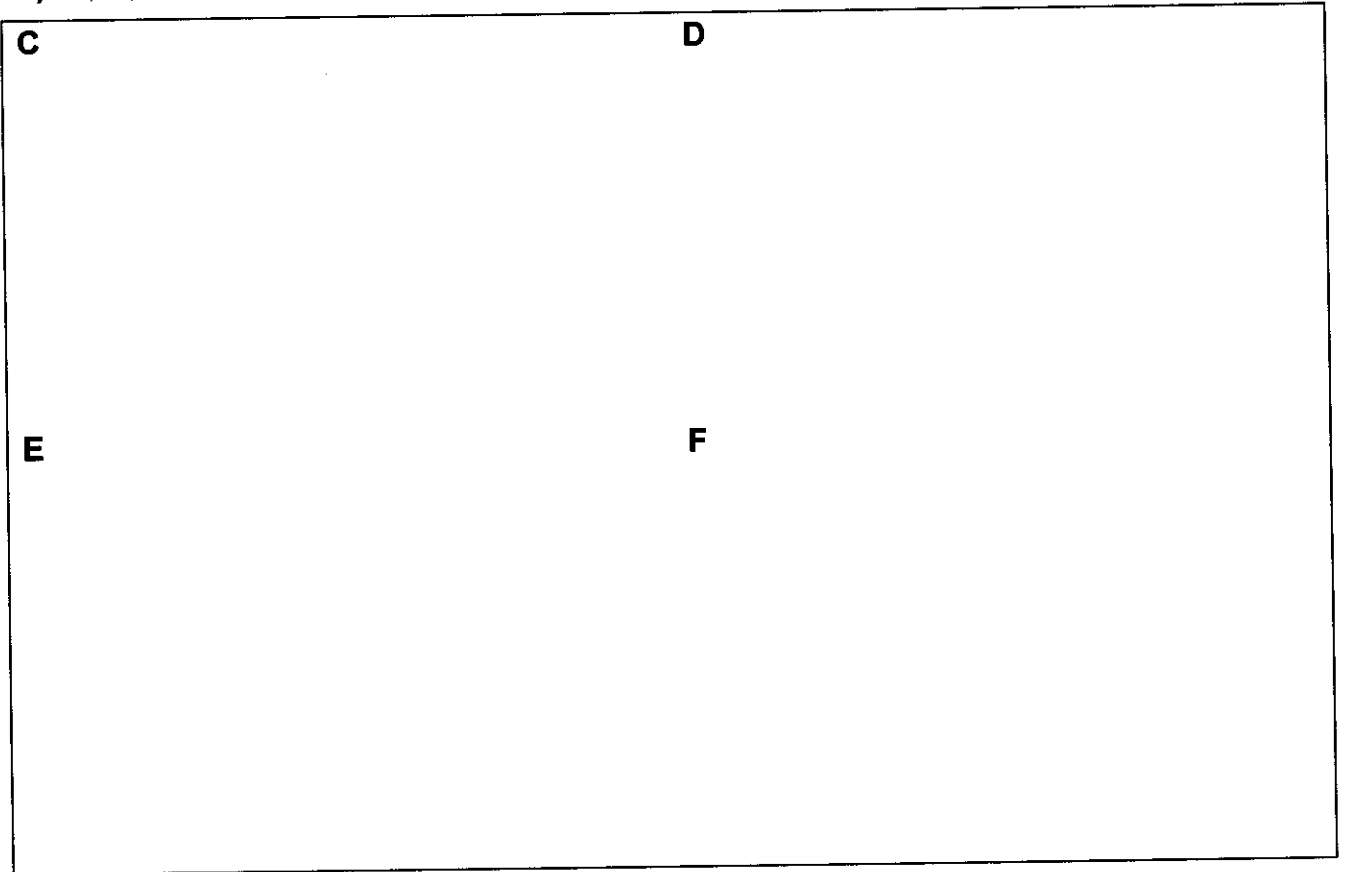
Herhangi bir ilacın metabolizma çalışması, ilaç belgelendirme çalışmalarının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Dört ana metabolit yapının herbiri vinpocetine (B) den elde edilmektedir: C ve D hidroliz ya da hidrasyon tepkimeleri ile oluşurken, E ve F yükseltgenme ürünleri olarak oluşmaktadır.

İsim:

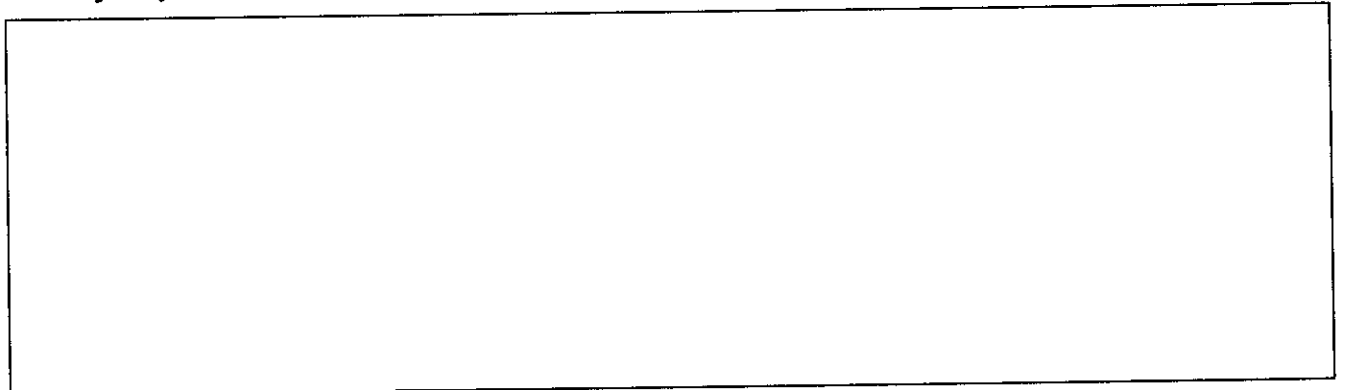
Kod: TUR-

İpuçları:

- Metabolitlerin asitlikleri şu sıralamada azalmaktadır  $C \gg E \gg D$ . F herhangi bir asidik hidrojen içermemektedir.
  - C ve E nin herbiri kendilerinden başka 3 stereoizomere sahipken, D ve F nin herbiri kendilerinden başka 7 stereoizomere sahiptir.
  - F pentasiklik (pentahalkalı) zwitteriyondur ve E ile aynı elementel analiz sonuçlarına sahiptir:  
C %72.11, H %7.15, N %7.64, O %13.10.
  - B'den E'nin oluşumu elektrofilik bir yol izlemektedir.
  - B'den D'nin oluşumu hem regio(pozisyon)seçici ve hem de stereoseçicidir.
- b) C, D, E ve F metabolitlerinin herbiri için birer olası yapı çizin!



- c) D'nin regioseçici olarak eldesini ve özellikle diğer regioizomerinin olmamasını açıklayan, B'nin bir rezonans yapısını çiziniz.



## Problem 4

toplaminin %6' sı

4a	4b	4c	4d	4e	Soru 4
6	2	6	8	6	28

Okziranlar (epoksitler) için ana dönüşüm yolu halka açılmasıdır. Bu çeşitli yollarla yapılabilmektedir.

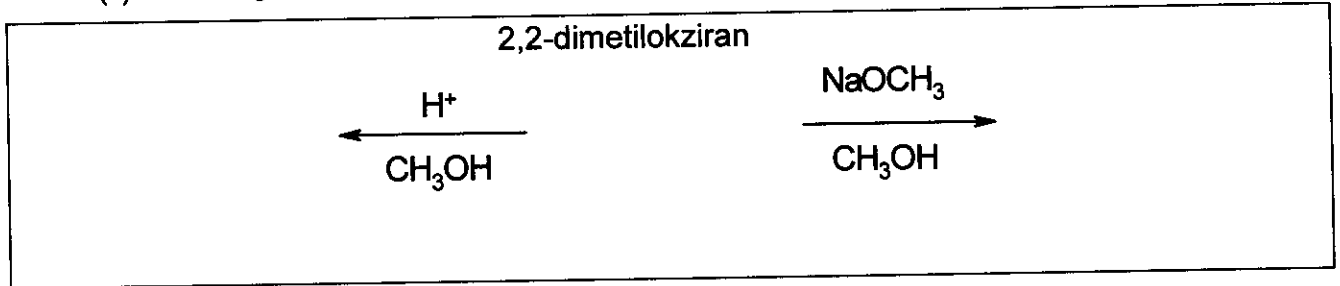
Asit katalizörlüğünde, tepkimeler, katyon-benzeri (karbenyum iyon-benzeri) araürünler yoluyla yürür. Substitue okziranlar için, halka açılmasının yönü (bu sırada C–O bağı kırılır) karbenyum iyon araürününün kararlılığına bağlıdır. Araürün karbenyum iyonu, ne kadar kararlıysa, oluşma olasılığı da daha yüksektir. Bununla beraber, (düzlemsel yapıda) açık bir karbenyum iyonu sadece tersiyer, benzilik ya da alilik sistem varsa oluşur.

Baz katalizörlüğünde ise, daha az kalabalık olan C–O bağı kırılmaktadır.

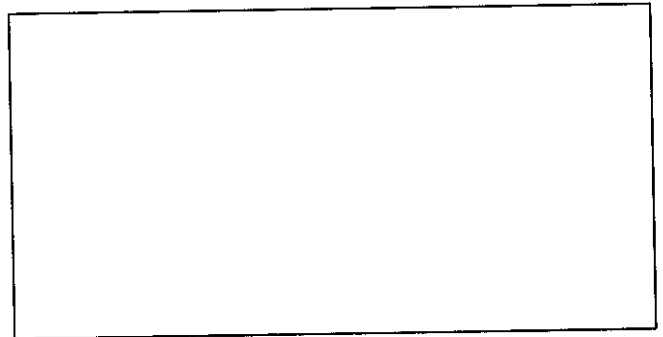
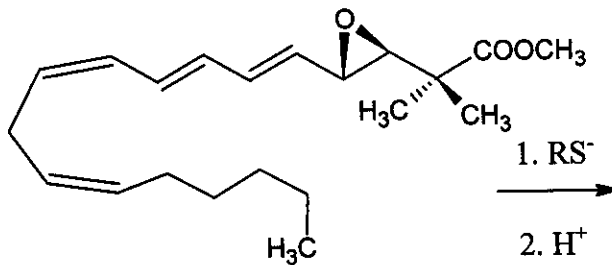
Bu problem süresince stereokimiyayı aklınızda tutun. Gerekliğinde stereokimyasal çizimlerde sadece  $\text{---}$   $\text{.....}$   $\text{---}$  bağ sembollerini kullanın, başka bir şey kullanmayın.

- a) 2,2-Dimetil-okziran (1,2-epoksi-2-metilpropan) düşük sıcaklıkta aşağıda verilen katalizörlerin varlığında metanol ile tepkimeye girmektedir. Aşağıdaki koşullarda oluşan anaürünlerin ve başlangıç maddesinin yapılarını çizin.

- (i) sülfürik asit  
(ii)  $\text{NaOCH}_3$ .



- b) Aşağıdaki leukotrien türevinin epoksit halkasının bir tiyolat ( $\text{RS}^-$ ) ile açılması sonunda oluşan anaürünün yapısını çiziniz.



Çeşitli gözenekli **asidik** alüminosilikatlar alkil okziranların dönüştürülmesinde katalizör olarak kullanılırlar. Halka açılmasına ek olarak, 1,4-diokzan türevlerini (6-üyelı 1,4 pozisyonlarında oksijenler olan doymuş halkasal yapı) veren halkasal dimerleşmeler temel bir tepkime tipi olarak bilinmektedir.

İsim:

Kod: TUR-

- c) Başlangıç maddesi olarak (S)-2-metilokziran ((S)-1,2-epoksiopropan) kullanıldığında en yüksek olasılıkla oluşan 1,4-diokzan türevini (türevlerini) çizin. Başlangıç maddesinin yapısını da çizin.

(S)-2-metilokziran ürün

- d) Tepkimeye giren epoksit, (R)-1,2-epoksi-2-metilbütan ((R)-2-etil-2-metilokziran) olduğunda, oluşan substitue 1,4-diokzanın (diokzanların) yapısını (yapılarını) çizin. Başlangıç maddesinin yapısını da çizin.

(R)-1,2-epoksi-2-metilbütan:

- e) Bu tepkime rasemik 1,2-epoksi-2-metilbütan (2-etil-2-metilokziran) ile yapıldığında oluşacak olan substitue 1,4-diokzanın (diokzanların) yapısını (yapılarını) çizin.

## Problem 5

toplamin % 7'si

5a	5b	Soru 5
67	33	100

A ve B beyaz kristal yapıda maddelerdir. Her ikisi de suda yüksek oranda çözünürler ve her hangi bir değişikliğe uğramadan orta derecelerde (200 °C'ye kadar) ısıtılabilirler, ama daha yüksek derecelerde bozunurlar. Eğer 20.00 g A'nın sulu çözeltisi (az miktarda bazik, pH ≈ 8.5-9) 11.52 g B'nin sulu çözeltisine (az miktarda asidik, pH ≈ 4.5-5) eklenirse süzme, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra 20.35 g olan beyaz bir çökelek, C oluşur. Çözelti nötraldir ve asitlenmiş KI çözeltisi ile birlikte kahverengi bir tepkime verir. Kaynatıldığı zaman çözelti her hangi bir kalıntı bırakmadan buharlaşır.

A'nın havasız ortamda ısıtılması ile beyaz bir katı olan D elde edilebilir. D'nin su ile ekzotermik tepkimesi renksiz bir çözelti verir. Bu çözelti ağzı açık bir kaptaki saklanırsa yavaş yavaş beyaz bir katı olan E sudan ayrılır, çöker. Uzun süre, oda sıcaklığında hava ile teması halinde D katısı E'ye de dönüşür. Bununla beraber, D'nin havanın varlığında 500 °C'de ısıtılması sonunda farklı bir madde olan ve suda çok az çözünen, beyaz F maddesi oluşur. Aynı miktarda D'den oluşan F'nin ağırlığı, aynı şartlarda oluşan E'ninkinin % 85.8'i kadardır. F asitlenmiş KI çözeltisi ile birlikte kahverengi bir tepkime verir.

E'yi D'ye tekrar döndürmek için E'nin 1400 °C üzerinde ateşlenmesi gerekmektedir. B'nin D ile suda tepkimesi sonunda karakteristik bir koku ile birlikte C çökeleği oluşur.

a) A - F 'ye kadar tüm maddelerin formülünü yazın

A	B	C
D	E	F

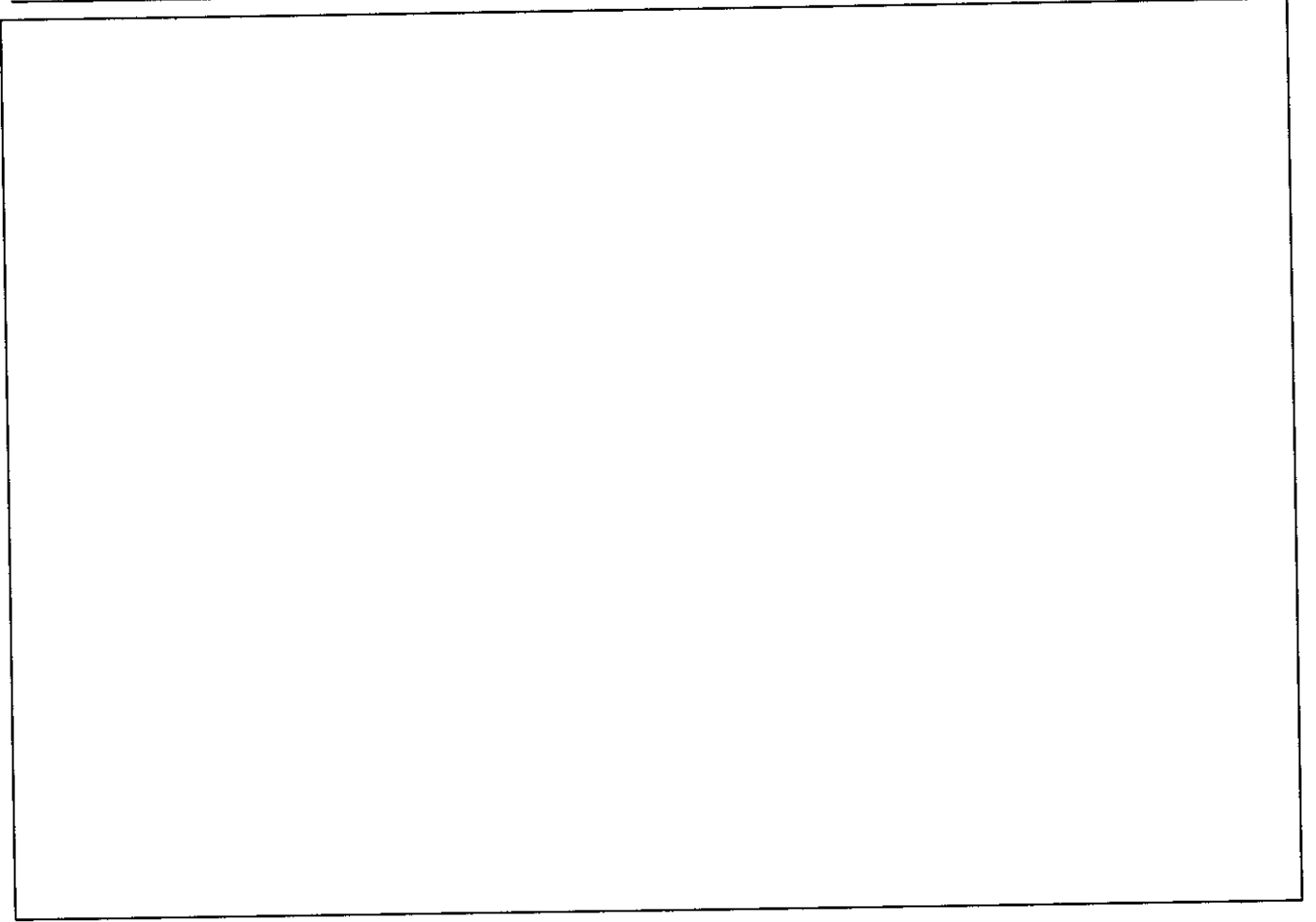
b) Yukarıda bahsedilen tüm tepkimelerin denkleştirilmiş hallerini yazın (B'nin ısı bozunumu ile ilgili tepkime istenmemektedir.)

Tepkimeler:

İsim:

Kod: TUR-

---



İsim:

Kod: TUR-

## Problem 6

toplamın% 7'si

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Soru 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Donma noktasına yakın sıcaklıktaki sudan klor gazı geçirildiğinde tüyümsü, yeşilimsi bir katı çökelek gözlenebilir. Benzer çökelekler, metan ve asal gazlar gibi gazlarla da oluşur. Metan-hidratlar olarak adlandırılan bu maddeler, yoğun miktarlarda (miktar olarak diğer doğal gaz depozitleri ile karşılaştırılabilir) doğada da bulunabilmeleri beklendiği için ilginçlerdir.

Bu çökeleklerin hepsinin benzer yapıları vardır. Donma noktasının hemen üzerinde su molekülleri hidrojen - bağlı bir yapı oluşturur. Gaz molekülleri göreceli büyük boşlukları doldurarak klataatlar oluşturur ve bu yapıyı kararlı yaparlar.

Klor ve metan klataatları aynı yapıdadır. En temel özellikleri, 20 su molekülünün oluşturduğu dodekahedralardır. Kristalin birim hücresinin, hemen hemen küresel olan bu dodekahedraların oluşturduğu hacim-merkezli kübik yapıda olduğu düşünülmektedir. Bu dodekahedralar, birim hücresinin yüzeylerine yerleşen su molekülleri ile bağlanmıştır. Her yüzeyde iki su molekülü bulunabilmektedir. Birim hücrenin kenar uzunluğu 1.182 nm'dir.

Bu yapıda iki tür boşluk vardır. Birincisi dodekahedraların (A) içindeki hacimdir. Bunlar birim hücrede 6 adet olan diğer boşluklardan (B), bir miktar daha küçüktür.

a) Birim hücrede kaç tane A boşluğu bulunabilir?

b) Birim hücrede kaç tane su molekülü vardır?

c) Eğer bütün boşluklarda bir misafir molekül bulunursa, su moleküllerinin misafir moleküllere oranı nedir?

d) Metan hidrat c) deki yapıda, 0-10 °C sıcaklık aralığında oluşmaktadır. Klataatların yoğunluğu nedir?

İsim:

Kod: TUR-

Yoğunluk:

- e) Klor hidratın yoğunluğu  $1.26 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Kristalde bulunan su ve misafir moleküllerin sayılarının oranı nedir?

Oran:

Kusursuz klor hidrat kristallerinde hangi boşlukların doldurulması daha olasıdır? Bir veya daha fazla işaretleyin.

- Bazı A'ların  Bazı B'lerin  Bütün A'ların  Bütün B'lerin

Atomlar kovalent olarak bağlandıklarında, kovalent yarı çaplar, atomların uzaklıklarını yansıtır. Atomlar kovalent olarak bağlanmadıklarında, bağlanmamış veya van der Waals yarı çaplar, atomik büyüklük hakkında bir ölçü verir (sert küre olarak modellenmiş).

Atom	Kovalent yarı çap (pm)	Bağlanmamış yarı çap (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

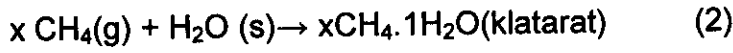
İsim:

Kod: TUR-

- f) Bu atomların kovalent ve bağlanmamış yarı çaplarına dayanarak, boşlukların alt ve üst ortalama yarı çaplarını olası durumlarda tahmin edin. Bu sonuca varmanızın nedenlerini gösterin.

$\langle r(A) \rangle$	$\langle r(B) \rangle$
------------------------	------------------------

Aşağıdaki işlemleri düşünün



- g) Yukarıdaki tepkimelerin 4 °C'de verilen yönde gerçekleşmesi durumunda aşağıdaki molar miktarların işaretleri ne olacaktır? -, 0 veya + ile işaretleyin.

	sign
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

**Problem 7****toplaminin % 8'i**

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Soru 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

Ditiyonat iyonu ( $S_2O_6^{2-}$ ) oldukça kararlı (inert) bir anorganik iyonudur. Sülfür dioksitin, küçük miktarlarda mangan dioksit parçacıkları ilave edilmiş, buz sıcaklığındaki sudan sürekli olarak geçirilmesi ile elde edilebilir. Bu şartlarda ditiyonat ve sülfat iyonları oluşur.

a) Bu iki tepkime için denkleştirilmiş kimyasal denklemleri yazın.

Tepkime tamamlandıktan sonra, karışıma, bütün sülfat iyonları tamamen çökene kadar,  $Ba(OH)_2$  eklenir. Bu işlemi  $Na_2CO_3$  ilavesi takip eder.

b)  $Na_2CO_3$  ilavesi ile ortaya çıkan tepkimenin denkleştirilmiş halini yazın.

Çözücünün bir kısmı uçurularak, sodyum ditiyonat kristallendirilir. Elde edilen kristaller suda hemen çözünür ve  $BaCl_2$  çözeltisinde çökelek vermez. Katı ısıtılıp  $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bırakılınca, % 14.88'lik ağırlık kaybı gözlenir. Meydana gelen beyaz toz suda çözünür ve  $BaCl_2$  çözeltisinde çökelek vermez. Başlangıç maddesinden alınan bir başka kristal örnek,  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir kaç saat bekletildiğinde, % 41.34'lük ağırlık kaybına uğrar. Meydana gelen beyaz toz suda çözünür ve  $BaCl_2$  çözeltisinde çökelek verir.

c) Hazırlanan kristallerin kompozisyonunu verin ve ısıtma sırasında oluşan iki işlemin denkleştirilmiş tepkimelerini yazın.

Formül:

Denklem ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ):

Denklem ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ):

İsim:

Kod: TUR-

Ditiyonat iyonu termodinamik olarak oldukça iyi bir indirgeyici olmasına rağmen, oda sıcaklığında yükseltgeyicilerle tepkimeye girmez. Bununla beraber, 75 °C'de asidik çözeltilerde yükseltgenebilir. Bromun yükseltgen olarak kullanıldığı bir seri kinetik deney yapılmıştır.

d) Brom ve ditiyonat iyonu arasındaki tepkimenin denkleştirilmiş halini yazın.

Tepkimenin başlangıç hızları ( $v_0$ ) bir seri deneyde 75 °C 'de saptanmıştır.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$v_0$ (nmol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

e) Tepkimenin  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}^+$  ve  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  'ye göre derecesini, deneysel hız denklemini ve hız sabitinin değerini ve birimini saptayın.

Tepkimenin dereceleri  $\text{Br}_2$  ye göre:

$\text{H}^+$  ya göre:

$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  ye göre:

Deneysel hız denklemini:

k:

Benzer deneylerde, klor, bromat iyonu, hidrojen peroksit ve kromat iyonu 75 °C'de yükseltgeyici olarak kullanılmıştır. Bu işlemlerin hız denklemleri, brom için gözlenenle uyumludur ve hız sabitlerinin birimleri aynıdır ve değerleri  $2.53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2.60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2.56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ve  $2.54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )' dir.

Deneyler sodium ditiyonatın, hiç bir yükseltgeyici içermeyen asidik çözeltisinde de yürütüldü. İşlem UV spektrofotometre ile takip edildiğinde, 275 nm'de yeni bir soğurma (absorption) bandının yavaş yavaş görünüm kazandığı gözlemlendi. Hidrojen sülfat, tepkimenin gözlenebilir bir ürünü olmasına rağmen, 200 nm üzerinde hiç bir ışık absorplamamaktadır.

f) Yeni soğurma bandına neden olan başlıca maddelerin formülünü ve yükseltgenlerin yokluğunda gerçekleşen denkleştirilmiş kimyasal tepimeyi yazın.

Maddeler:

Tepkime:

275 nm'deki soğurmayı takip etmek için  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$  başlangıç derişimlerinde ve 75 °C 'de bir deney yapıldı. Yarı-ömrü 10 saat 45 dakika olan bir yalancı (pseudo) birinci-derece kinetik eğrisi gözlemlendi.

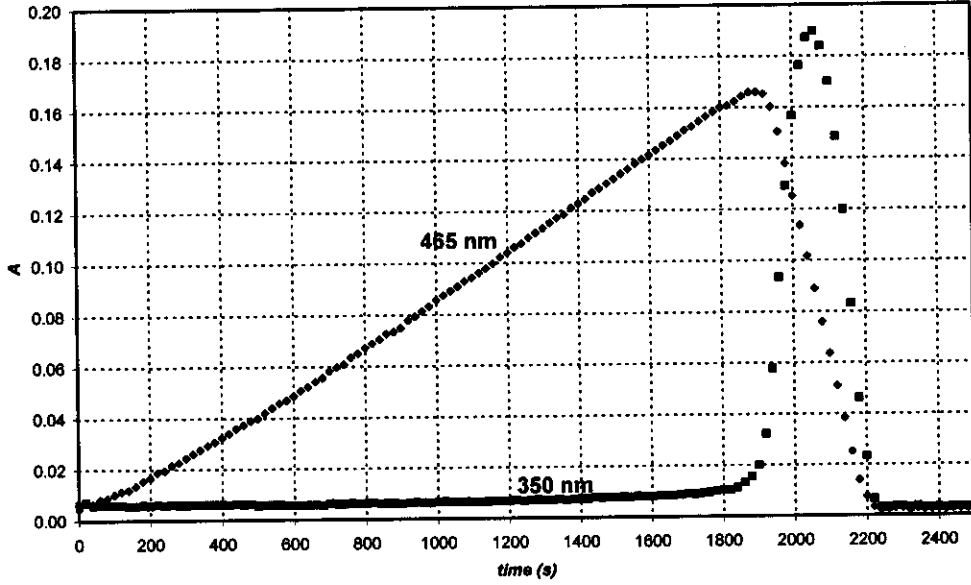
g) Tepkimenin hız sabitini hesaplayın.

k:

Yükseltgenin kullanıldığı tepkimelerin hız belirleme basamağı (rate determining step) için denkleştirilmiş kimyasal bir denklem önerin.

hız belirleme basamağı:

Ditiyonat iyonunu yükseltgemek için, periyodat iyonu (sulu çözeltide  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  olarak bulunur) kullanıldığında, aynı deney sırasında, 75 °C'de, iki farklı dalga boyunda grafikte verilen iki kinetik eğrisi gözlemlendi. Başlangıç derişimleri  $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$ . 465 nm'de sadece  $\text{I}_2$  absorblamaktadır ve molar soğurma katsayısı  $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. 350 nm'de sadece  $\text{I}_3^-$  absorblamaktadır ve molar soğurma katsayısı  $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Optik yol uzunluğu 0.874 cm'dir.



h) Soğurmanın 465 nm'de arttığı, soğurmanın 465 nm'de azaldığı bölgelerde oluşan tepkimelerin denkleştirilmiş hallerini yazın.

Artan:

Azalan:

465 nm'de kinetik eğrisinde maksimum soğurmanın görünmesi için beklenen süreyi hesaplayın.

$t_{\max}$ :

465 nm'de kinetik eğrisindeki artan ve azalan bölgelerdeki eğimlerin, beklenen oranını tahmin edin

Eğim oranı:

## Problem 8

## toplaminin %7'si

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Soru 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Parlak bir talebe olan Ms. Z'nin araştırma projesi, lantanit(III) iyonlarının yeni tasarlanmış ligandlar ile kompleksleşmesini ölçmektir. Bir gün, Ce(III) ile zayıf bir kompleksleşme ligandının UV-vis soğurmasını spektrofotometre ile takip etti. Deneyin 12. saatinin sonunda, kapalı hücrede bazı baloncukların oluştuğunu fark etti. Kısa zaman sonra ligandın varlığının baloncukların oluşumu için gerekli olmadığını fark etti ve deneylerine asitleştirilmiş  $\text{CeCl}_3$  çözeltisi ile devam etti. Çözeltiyi spektrofotometrenin içine yerleştirip ancak aleti çalıştırmadığında, baloncuklar hiç bir zaman oluşmadı. Daha sonra, Ms. Z, spektrofotometrik ölçümlerde örnekler alabilmek için de kullanabileceği ve klor iyon seçici elektrot yerleştirdiği küçük bir kuartz flask aldı. İki değişik NaCl çözeltisi kullanarak klor iyon seçici elektrodu kalibre etti ve aşağıdaki sonuçları elde etti.

$C_{\text{NaCl}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$E$ (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) Elektrot potansiyellerine ( $E$ ) bağlı olarak, bilinmeyen (unknown) bir örneğin klor iyonu derişimini hesaplamakta kullanılabilecek bir formül verin.

$$[\text{Cl}^-] =$$

Ms. Z aynı zamanda, 295 nm'de  $\text{Ce}^{3+}$  'ün molar soğurma katsayısını ( $\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ve önlem olarak  $\text{Ce}^{4+}$  'ünkini ( $\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) saptadı.

- b)  $\text{CeCl}_3$  içeren bir çözeltide (küvet yol uzunluğu: 1.000 cm), 295 nm'deki absorptans değerini ( $A$ ) kullanarak  $\text{Ce}^{3+}$  'ün derişimini hesaplamak için bir formül verin.

$$[\text{Ce}^{3+}] =$$

Ms. Z,  $0.0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$  ve  $0.1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ , içeren bir çözelti hazırladı ve kuartz lambayı açarak deneyine başladı. HCl 295 nm'de soğurmamaktadır.

- c) Beklenebilecek absorptans ve potansiyel değerleri nedir?

$$A_{295\text{nm}} =$$

$$E =$$

İsim:

Kod: TUR-

Kantitatif deneylerden önce, Ms. Z, oluşan gazı dikkatlice nötralleştirilmiş metil oranj çözeltisinin (asit-baz ve redoks indikatörü) içine topladı. Çözeltide baloncukların oluşumunu görmesine rağmen ertesi gün bile renk değişimi veya solması gözlemedi.

- d) Işınlanmış örnekteki elementleri içeren, bu deney sonuçlarına göre ortamda bulunamayacak iki gazın formülünü verin.

Kantitatif deneyler sırasında soğurma (absorbans) ve voltaj değerlerini muntazam olarak kaydetti. Spektrofotometrik ölçümlerde belirsizlik  $\pm 0.002$  ve voltaj ölçümlerinde doğruluk  $\pm 0.3$  mV'dur.

zaman(dak)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
$E$ (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

- e)  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , ve  $\text{H}^+$  derişimlerindeki ortalama hızı tahmin edin.

$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$

$d[\text{Cl}^-]/dt =$

$d[\text{H}^+]/dt =$

Ertesi gün, Ms. Z, şiddeti 0.0500 W olan, şiddetli (intense) monokromatik ışık demeti (254 nm) kullandı. Daha önce kullandığı aynı asidik  $\text{CeCl}_3$  çözeltisi ile doldurulmuş, 5-cm uzunluğundaki kuartz fotoreaktörden bu ışığı geçirdi.  $\text{Ce}^{3+}$ 'ün molar soğurma kat sayısını ( $\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) 254 nm'de ölçtü.

- f) Bu deneysel düzende soğurulan ışığın yüzdesi nedir?

Kullanılan düzene, gazın, önce çok az miktardaki su buharını uzaklaştırmak için kurutma tüpünden geçirilmesinden sonra hacmi  $68 \text{ cm}^3$  olan kapalı bir kabta toplanmasına olanak vermektedir. Kaba yüksek hassasiyette manometre ve ateşleyici bağlıdır. Önce kabı  $102165 \text{ Pa}$ 'la kadar kuru argonla doldurdu ve lambayı açtı. 18 saat içinde basınç  $114075 \text{ Pa}$ 'a yükseldi. Düzeneğin sıcaklığı  $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

g) Kapta toplanan gaz maddenin miktarını tahmin edin.

$n_{\text{gaz}}$ :

Bu noktada, Ms. Z ışığı kapattı ve ateşleme düğmesine bastı. Kap, başlangıç sıcaklığına soğuduğu zaman, son basınç 104740 Pa'dır.

Oluşan ve toplanan gazın (gazların) formülünü (formüllerini) önerin ve ilüminasyon (ışıklama) altında oluşan başlangıçtaki tepkimenin denkleştirilmiş halini verin.

Gaz (gazlar):

Tepkime:

h) Eğer kap ateşleme işleminden 24 saat önce doldurulmuş olsa idi, ateşleme işlemi sonunda son basınç ne olacaktı?

$p =$

i) Ce(III) çözeltisindeki ürün oluşumunun kuantum verimini tahmin edin.

Kuantum verimi:

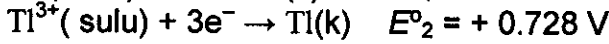
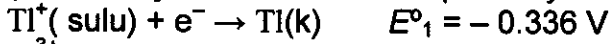
## Problem 9

toplaminin %6'sı

9a	9b	9c	9d	Soru 9
12	21	15	9	57

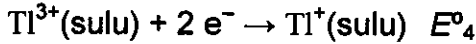
Talyum iki farklı yükseltgenme değerine sahiptir:  $Tl^+$  and  $Tl^{3+}$ . Sulu çözeltide iyot iyonları, iyotla birleşerek tri-iyot iyonlarını ( $I_3^-$ ) oluşturur,

Bazı tepkimeler için standard redoks potansiyelleri:

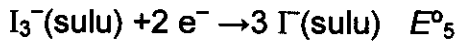


Bu problem için  $T=25^\circ\text{C}$ 'dir.

a) Aşağıdaki tepkimenin redoks potansiyelini hesaplayın:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Teorik olarak olası olan, bir talyum iyonu ve her hangi bir sayıda iyot ve/veya tri-iyot iyonunu (iyonlarını) anyon (anyonlar) olarak içeren bütün nötral maddelerin en basit (ampirik) formüllerini yazın.

Bir ampirik formül iki değişik maddeye özgüdür. Bu nedir?

İsim:

Kod: TUR-

Standart redoks potansiyellerine dayanarak, yukarıda bahsedilen iki izomerden hangisi standart şartlarda daha karardır? Talyum iyodürün diğer izomerinin izomerleşmesinin kimyasal tepkimesini yazın.

Daha karardı:

İzomerizasyon:

Kompleks oluşumu dengeyi kaydırabilir. Tepkimenin, kümülatif (toplam) kompleks oluşum sabiti  $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$   $K_4 = 10^{35.7}$

c) İyotun daha karardı izomeri aşırı miktarda KI ile işleme sokulduğu zaman ki tepkimeyi yazın. Tepkimenin denge sabitini hesaplayın.

Tepkime:

$K_2$ :

Eğer daha karardı izomeri içeren çözelti kuvvetli bazik reaktif ile işleme tabi tutulursa siyah renkli bir maddenin çöktüğu gözlemlenebilir. Çökelekteki su uzaklaştırılınca kalan madde % 89.5 talyum (ağırlık olarak) içermektedir.

d) Bu maddenin ampirik formülü nedir? Hesaplarınızı gösterin. Oluşumu için denkleştirilmiş bir tepkime yazın.

İsim:

Kod: TUR-

Formül:

Denklem: