

KİMYA OLİMPİYADI SORULARI

Prof. Dr. Namık K. ARAS
TÜBİTAK, Bilim Adamı Yetiştirme
Grubu Yürütme Komitesi Üyesi

Bilim ve Teknik'in Aralık 1978 sayısında 2 - 12 Temmuz 1978'de Polonya'nın Toron şehrinde yapılan X. Kimya Olimpiyatında sorulan sorulardan ilk ikisini yayınlamıştık. Bilim ve Teknik'in bu sayısında ise geçen sayıda sorulan 1. ve 2. soruların yanıtları ile 3., 4., 5. soruları bulacaksınız. Olimpiyad kurallarına göre sınavlar kapalı kitap şeklinde olup, yalnız hesap cetveli veya elektronik hesap makinası kullanılabilir. Başarılar.

Problem : 3

Kromla kaplama genellikle bir metalin kromik asit çözeltisinde elektrolizi ile yapılır. Elektroliz kabı, 230 g/dm³ kromik asit anhidridi içeren 100,0 dm³ çözelti ile doldurulmuş ve 1500 amper akımla 10,00 saat süre ile elektroliz edilmiştir. Böylece katotdaki madde kromla kaplanmıştır. Yukarıdaki koşullarda anotdaki alaşıma hiç bir şey olmamış ve deney sonunda katodun ağırlığı 679 g artmıştır. Katotda açığa çıkan gazların aynı koşullarda anotta açığa çıkan gazlara hacim oranı $V_K/V_A = 1,603$ dür.

3.1. Katotda toplanan krom için harcanan elektrik yükünün yüzdesini hesaplayınız.

3.2. Yukarıda belirtilen elektrik yükünün tamamen kullanılması halinde ve anotta oluşan reaksiyon veriminin bilindiği göz önüne alarak her iki hal için katot ve anotta oluşan gazların hacimlerini hesaplayınız. Eğer elde ettiğiniz sonuç problemde verilen gaz oranlarıyla uyum içinde değilse elektroliz sırasında daha başka hangi reaksiyonların olabileceğini yazınız. Buna göre hesaplarınızı yenileyiniz. Atom Ağırlığı Cr = 51, 996.

Problem : 4

5,0 dm³ lük bir kap, 300°K ve 1 atm basınçta etan gazı ile doldurulmuş ve sıkıca kapatılmıştır. Kap ısıtılarak basınç değişik sıcaklıklarda ölçülüp aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

T (K°)	Ölçülen basınç P' (atm)	Hesaplanan basınç P ₀ (atm)
1	2	3
300	1,000	
500	1,666	
800	2,725	
1000	4,942	

4.1. Etanın ideal gaz olduğunu kabul ederek her sıcaklık için P₀ değerini hesaplayıp yukarıdaki cetvelde (3) yerine yazınız.
 $R = 0,08205 \text{ atm} \times \text{dm}^3 \times \text{der}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$ veya $8,31 \text{ J} \times \text{der}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$

4.2. Ölçülen ve hesaplanan basınç değerlerinin yüksek sıcaklıktaki farklılığının nedenini yazınız.

4.3. Yüksek sıcaklıkta kapta oluşabilecek reaksiyonun denklemini yazınız.

4.4. 800 ve 1000°K de etanın parçalanma reaksiyonu için K_p değeri ve parçalanmış etanın yüzdesini hesaplayınız.

4.5. İki sıcaklık (T₁ ve T₂) deki denge sabitleri K_p'ler ile reaksiyon ısısı (Q) arasında vant't Hoff denklemi denilen aşağıdaki bağıntı vardır.

$$2,303 \log \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{Q}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Buna göre, 800 ve 1000°K için Q değerini hesaplayınız.

4.6. Sıcaklığın veya basıncın artırılması reaksiyonun hangi yöne doğru kaymasına neden olur? Açıklayınız.

Problem : 5

Kömür katranında bulunan ve organik bir sıvı olan 1,06 g X bileşiğinin yanması sonucu 0,90 g H₂O ve 3,52 g CO₂ elde edilmektedir.

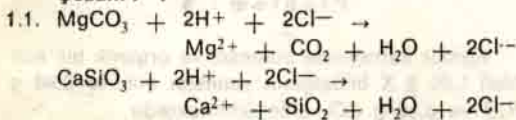
X bileşiğinin buharının yoğunluğu N_2 ye göre, 3,79 dur. X bileşiği sıcak $CrO_3 + H_2SO_4$ karışımında yükseltgenmektedir. Yükseltgenme sonunda elde edilen renksiz kristal yapıdaki bileşik A NaOH veya $NaHCO_3$ çözeltilerinde çözünmektedir. A bileşiği ısıtıldığında kolayca su kaybederek B bileşiğine dönüşmektedir. A veya B bileşiğine H_2SO_4 ekleyerek butanol ile ısıtılması sonucu aynı C bileşiği elde edilmektedir. B bileşiğinin H_2SO_4 veya $ZnCl_2$ nin olduğu ortamda fenol ile tepkimesinden (kondansasyonundan) asid - baz titrasyonunda kullanılan Y bileşiği elde edilmektedir. A veya B bileşiklerinin H_2SO_4 lü ortamda aşırı miktarda 1 — butanolle reaksiyonundan aynı C bileşiği oluşmaktadır.

1941 de Haayman ve Wibaut X bileşiğini $CHCl_3$ çözeltisinde ozonizasyona tabi tutmuşur. Elde edilen ozonitlerin hidrolizi sonunda sıvı fazda üç değişik organik bileşik elde etmişler ve bunların mol oranlarının $D/E/F = 3/2/1$ bulmuşlardır. Bunların hafif yükseltgenmesinde yalnız ikisinin yeni G ve H bileşiklerini oluşturduklarını görmüşlerdir. Üçüncü madde ise bu şartlar altında yükseltgenmemekte fakat H_2O_2 gibi kuvvetli oksitleyicilerle keskin kokulu I bileşiğini vermektedir. (Susuz G bileşiğinden 0,288 g 1 M H_2SO_4 de çözünmüş ve 0,05 M $KMnO_4$ ile titre edildiğinde permanganat çözeltisinden 25,6 cm^3 harcanmıştır).

- 5.1. X bileşiğinin formülünü bulunuz.
- 5.2. Yukarıdaki bilgilerden faydalanarak A, B, C bileşiklerinin elde edilmesine ait denklemleri yazınız.
- 5.3. Y bileşiğinin sentezine ait denklemleri yazınız. Yapısı ve asit ve baz çözeltilerindeki rengini belirtiniz.
- 5.4. X bileşiğinin ozonizasyonu ve ozonitlerin hidrolizi sonunda oluşan D, E, F bileşiklerini yazınız.
- 5.5. G, H, I bileşiklerinin elde edilmesi ile ilgili reaksiyonları yazınız.
- 5.6. X bileşiği hangi sıvı organik bileşiğin, ki o da odun katranında bulunmaktadır, türevidir. Bu maddenin ozonizasyonu ile hangi bileşik elde edilir,
- 5.7. X, Y ve A dan I ya kadar tüm bileşikler için diğer bildiğiniz isimleri yazınız.
C = 12, H = 1, O = 16, $KMnO_4 = 158$

ÇÖZÜMLER

Çözüm : 1



- 1.2. Bir mol Fe_2O_3 , g mol $Fe(CrO_2)_2$ den oluşacağından 159,70 g Fe_2O_3 $2 \times 223,87$ g $Fe(CrO_2)_2$ den oluşur, veya % 7,98 Fe_2O_3 'e karşıt gelen $Fe(CrO_2)_2$ nin % 22,37 olduğu bulunur.

Cr_2O_3 , $Fe(CrO_2)_2$ ve $Mg(CrO_2)_2$ den kaynaklanmaktadır. Buna göre % 22,37 $Fe(CrO_2)_2$ içeren filizden % 15,19 - Cr_2O_3 oluşur. Toplam Cr_2O_3 yüzdesi 45,6 olduğuna göre, $Mg(CrO_2)_2$ gelen Cr_2O_3 , % 30,41 olur. Buna göre, formül ağırlıkları göz önüne alınırsa % 30,41 Cr_2O_3 'e karşıt gelen $Mg(CrO_2)_2$ % 38,47 bulunur.

$Mg(CrO_2)_2$ yüzdesi bilindiğine göre, MgO yüzdesi, 8,06 bulunur. Toplam MgO yüzdesi 16,12 olduğuna göre, $MgCO_3$ den gelen % $MgO = 16,12 - 8,06 = 8,06$ bulunur. Buna karşıt gelen $MgCO_3$ ise % 16,86 olmalıdır. $Fe(CrO_2)_2$, $Mg(CrO_2)_2$ ve $MgCO_3$ yüzdeleri bilindiğine göre, % $CaSiO_3 = 100 - (22,37 + 38,47 + 16,86) = 22,30$ olur.

- 1.3. Tepkime sonunda $MgCO_3$ 'ün tümü çözüldüğünden $MgCO_3$ 'ün tümü, SiO_2 kaldığından $CaSiO_3$ 'dan da CaO kayıp olmaktadır. Buna göre 1 kg karışımından 168,6 g $MgCO_3$ ve 223 g $CaSiO_3$ 'e karşılık gelen 107,65 g CaO kaybolacaktır. O halde, toplam kayıp, 276,25 g kuru madde ise $1000 - 276,25 = 723,75$ g dir. Böylece kuru kütledeki

$$Cr_2O_3 \% = 45,6 \times \frac{1000}{723,75} = 63,0 \text{ olur.}$$

- 1.4. Cam borudaki CaO , $MgCO_3$ ile HCl nin tepkimesi sonucunda çıkan CO_2 ile birleşeceğinden ağırlığı CO_2 nin ağırlığı kadar artar. 1000 g filizde 168,6 g $MgCO_3$ bundan da 87,98 g CO_2 elde edileceğine göre, cam borunun son ağırlığı $412,02 + 87,98 = 500,00$ g olur.

Çözüm : 2

- 2.1. 100 cm^3 suda 0,01432 g Fe_2O_3 olduğuna göre 10 dm^3 suda 1,432 g Fe_2O_3 veya 1,289 g FeO vardır. 1° sertlik 10 mg CaO/dm^3 veya 12,81 mg FeO/dm^3 olduğundan suyun kalıcı sertliği $1,289 : 0,1281 = 10^\circ$ bulunur. O halde 10 dm^3 suda 1 g CaO ve 1,29 g da FeO vardır. Buradan Fe^{+2}/Ca^{2+} mol oranı 1 : 1 bulunur.

- 2.2. Suda 1,289 g FeO olduğuna göre, yarısı yani 0,6443 g mı yükseltgenmiş ve $FePO_4$ halinde, geri kalanı ise $Fe_3(PO_4)_2$ halinde çökelmiştir. Oksit miktarları bilindiğine göre 1,353 g $Fe_3(PO_4)_2$ ve 1,069 g $FePO_4$ veya toplam 2,422 g fosfat çöktüğü hesaplanır.