

IChO 1972

Teorik sorular ve çözümler · Moskova, Sovyetler Birliği · 6 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1972/

Soru 1: İki katı elementin karışımı

Kütlesi 1.52 g olan iki katı elementten oluşan bir karışım, aşırı miktarda hidroklorik asitle muamele edildi. Bu işlem sırasında 0.896 dm³ hacminde bir gaz açığa çıktı ve asidin fazlasında çözünmeyen 0.56 g kalıntı kaldı.

Başka bir deneyde, aynı karışımın 1.52 g'ı aşırı miktarda % 10'luk sodyum hidroksit çözeltisiyle tepkimeye sokuldu. Bu durumda da 0.896 dm³ hacminde bir gaz açığa çıktı, ancak 0.96 g çözünmemiş kalıntı kaldı.

Üçüncü deneyde, başlangıçtaki karışımın 1.52 g'ı hava ile temas etmeyecek şekilde yüksek sıcaklığa kadar ısıtıldı. Bu yolla, hidroklorik asitte tamamen çözünen bir bileşik oluştu ve 0.448 dm³ hacminde bilinmeyen bir gaz açığa çıktı. Elde edilen gazın tamamı, oksijenle doldurulmuş bir litrelik kapalı bir kaba aktarıldı. Bilinmeyen gazın oksijenle tepkimesinden sonra kaptaki basınç yaklaşık on kat azaldı ($T = \text{const}$).

Soru:

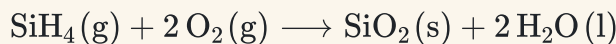
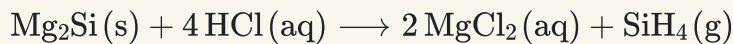
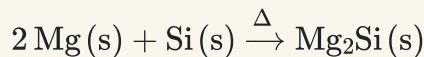
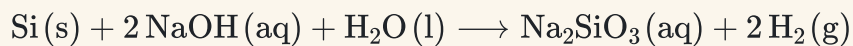
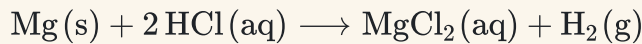
1.1 Yukarıdaki tepkimelerin kimyasal denklemlerini yazınız ve hesaplamalarla doğruluklarını kanıtlayınız.

Soruyu çözerken gaz hacimlerinin standart sıcaklık ve basınç koşullarında (STP) ölçüldüğünü kabul ediniz ve bağıl atom kütlelerini tam sayılara yuvarlayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1** Karışım **0.96 g magnezyum** ve **0.56 g silisyum** içerir. İlk iki deneyde hidrojen, H₂, [H], açığa çıkar. Isıtma sonucunda magnezyum silisür, Mg₂Si, oluşur; bu bileşik hidroklorik asitle muamele edildiğinde silan, SiH₄, [SiH₄], açığa çıkarır. Tepkimeler şöyledir:



Hesaplanan gaz hacimleri sırasıyla **0.896, 0.896 ve 0.448 dm³**'tür. Su buharı ihmal edildiğinde, başlangıçtaki oksijen basıncına göre son basınç yaklaşık $0.104p_0$ olur; bu, basıncın **9.6 kat azalması** demektir.

Çözüm

1.1

STP koşullarındaki molar gaz hacmini

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

ve tam sayıya yuvarlanmış atom kütlelerini, $A_r(\text{Mg}) = 24$ ve $A_r(\text{Si}) = 28$, kullanalım.

Elementlerin belirlenmesi.

İlk iki deneyin her birinde oluşan hidrojen miktarı

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.896}{22.4} = 0.0400 \text{ mol}.$$

Asitte ve alkalide çözünen kütleler şöyledir:

$$m_{\text{asit}} = 1.52 - 0.56 = 0.96 \text{ g}, \quad m_{\text{alkali}} = 1.52 - 0.96 = 0.56 \text{ g}.$$

Bir mol hidrojenin oluşması için iki mol elektron gerekir. Dolayısıyla bir element atom başına z elektron kaybediyorsa molar kütlesi M şu bağıntıyı sağlar:

$$\frac{M}{z} = \frac{m}{2n(\text{H}_2)}.$$

Asitle tepkimeye giren bileşen için

$$\frac{M}{z} = \frac{0.96}{2(0.0400)} = 12 \text{ g mol}^{-1}.$$

Yükseltgenme basamağı 0'dan +2'ye yükselen magnezyum bu bağıntıyı sağlar:

$$\frac{24}{2} = 12.$$

Magnezyum, hidroklorik asitle tepkimeye girerek magnezyum klorür ve hidrojen oluşturur. Hesaplanan hacim şöyledir:

$$V_{\text{asit}}(\text{H}_2) = \frac{0.96 \text{ g}}{24 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

Alkaliyle tepkimeye giren bileşen için

$$\frac{M}{z} = \frac{0.56}{2(0.0400)} = 7.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Silikat oluştururken yükseltgenme basamağı 0'dan +4'e yükselen silisyum şu bağıntıyı sağlar:

$$\frac{28}{4} = 7.$$

Silisyum, hidroklorik aside karşı dayanıklıdır; ancak sulu sodyum hidroksitle tepkimeye girerek çözünebilen silikat ve her bir mol silisyum başına iki mol hidrojen oluşturur:

$$V_{\text{alkali}}(\text{H}_2) = 2 \frac{0.56 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

Magnezyum, belirtilen alkali koşullarda kayda değer ölçüde tepkimeye girmez. Dolayısıyla kalıntılar, verilenlerle uyumlu olarak, asitle muameleden sonra 0.56 g silisyum ve alkaliyle muameleden sonra 0.96 g magnezyumdur.

Bileşiğin oluşumu ve asitle muamelesi.

Elementlerin madde miktarları şöyledir:

$$n(\text{Mg}) = \frac{0.96}{24} = 0.040 \text{ mol}, \quad n(\text{Si}) = \frac{0.56}{28} = 0.020 \text{ mol}.$$

Mol oranları tam olarak 2 : 1 olup magnezyum silisürün, Mg_2Si , bileşimiyle uyumludur. Bu nedenle ısıtma sırasında her iki element de tamamen tüketilir.

Ürünün madde miktarı ve kütlesi şöyledir:

$$\begin{aligned} n(\text{Mg}_2\text{Si}) &= 0.020 \text{ mol}, \\ m(\text{Mg}_2\text{Si}) &= 0.020(2 \times 24 + 28) = 1.52 \text{ g}. \end{aligned}$$

Hidroklorik asitle muamele, magnezyumu çözünebilen magnezyum klorüre, silisyumu ise silana dönüştürür. Bir mol magnezyum silisürden bir mol silan oluşur; dolayısıyla

$$\begin{aligned} n(\text{SiH}_4) &= 0.020 \text{ mol}, \\ V(\text{SiH}_4) &= 0.020 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

Bu sonuç, üçüncü deneydeki gaz hacmiyle örtüşür ve katı kalıntı kalmamasını açıklar.

Oksijenle tepkime ve basınç düşüşü.

Silan yanarak katı silisyum dioksit ve su oluşturur. Su yoğuştuğunda her iki ürün de gaz fazından ayrılmış olur.

Başlangıçta kaba doldurulan oksijenin STP koşullarındaki hacmi 1.00 dm^3 alınırsa

$$n_0(\text{O}_2) = \frac{1.00}{22.4} = 0.04464 \text{ mol}.$$

Yanma sırasında tüketilen oksijen miktarı

$$n_{\text{tüketilen}}(\text{O}_2) = 2n(\text{SiH}_4) = 0.0400 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla kalan oksijen miktarı

$$n_f(\text{O}_2) = 0.04464 - 0.0400 = 0.00464 \text{ mol}.$$

Sıcaklık ve kap hacmi sabitken basınç, gazın madde miktarıyla orantılıdır:

$$\frac{p_f}{p_0} = \frac{n_f(\text{O}_2)}{n_0(\text{O}_2)} = \frac{1.00 - 2(0.448)}{1.00} = 0.104.$$

Böylece

$$\frac{p_0}{p_f} = \frac{1}{0.104} \approx 9.6,$$

elde edilir; bu sonuç, basıncın yaklaşık on kat azalmasıyla uyumludur.

Tepkimelerde kullanılan moleküler ve iyonik gösterimler şöyledir:

Madde	SMILES
Hidrojen, H_2	[H] [H]
Çözündüğünde hidroklorik asit oluşturan hidrojen klorür, HCl	Cl; biçimsel ayrılmış gösterim: [H+] . [Cl-]
Sodyum hidroksit, $NaOH$	[Na+] . [OH-]
Magnezyum klorür, $MgCl_2$	[Mg+2] . [Cl-] . [Cl-]
Sodyum metasilikat, Na_2SiO_3 , biçimsel gösterim	[Na+] . [Na+] . [O-] [Si] (=O) [O-]
Silan, SiH_4	[SiH4]
Oksijen, O_2	O=O
Su, H_2O	O

Silanda silisyumun çevresindeki geometri tetrahedraldir. Metasilikat denklemi ve SMILES gösterimi, bileşim düzeyinde kullanılan geleneksel gösterimlerdir; sulu çözeltideki silikat türlerinin dağılımı, hidratasyon ve asit–baz dengelerini içerir. Magnezyum silisür ve silisyum dioksit (silika), sürekli örgü yapısına sahip katılardır; bu nedenle ikisinin de tek bir moleküler SMILES gösterimi yoktur; silika, birbirine bağlı silisyum–oksijen tetrahedrlarından oluşan bir ağ içerir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Demir ve demir oksitleri karışımı

Metalik demir ile yeni hazırlanmış demir(II) ve demir(III) oksitlerinden oluşan bir karışım, kapalı bir kapta hidrojen atmosferinde ısıtılmıştır. Karışımın 4.72 g'ı tepkimeye girdiğinde 3.92 g demir ve 0.90 g su oluşmaktadır.

Aynı miktarda karışım, fazlasıyla alınan bakır(II) sülfat çözeltisiyle tepkimeye sokulduğunda 4.96 g katı karışım elde edilmiştir.

Sorular:

2.1 Başlangıçtaki karışımın 4.72 g'ının tamamen çözünmesi için gereken % 7.3'lük hidroklorik asit ($\rho = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$) miktarını hesaplayınız.

2.2 Standart sıcaklık ve basınçta (STP) açığa çıkan gazın hacmi nedir?

Bağıl atom kütleleri:

$A_r(O) = 16$; $A_r(S) = 32$; $A_r(Cl) = 35.5$; $A_r(Fe) = 56$; $A_r(Cu) = 64$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1: 70 g % 7.3'lük hidroklorik asit çözeltisi;** bu, yaklaşık 68 cm^3 hacme karşılık gelir.
- 2.2: Hidrojen, H_2 ,** SMILES [H] [H]: STP'de 0.448 dm^3 veya yaklaşık 0.45 L.

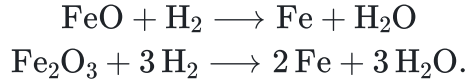
Çözüm

2.1. Karışımın bileşimi ve gereken asit miktarı

Metalik demir, demir(II) oksit FeO ve demir(III) oksit Fe_2O_3 maddelerinin başlangıçtaki miktarları sırasıyla x, y, z mol olsun.

Oksitlerin bileşimleri, iyonik SMILES gösterimleri $[\text{Fe}+2] \cdot [\text{O}-2]$ ve $[\text{Fe}+3] \cdot [\text{Fe}+3] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$ ile ifade edilebilir. Bu gösterimler kristal yapılarını değil, biçimsel iyon oranlarını temsil eder.

Hidrojen her iki oksidi de demire indirgerken su, H_2O , SMILES o , oluşur:



Dolayısıyla demir atomlarının toplam miktarı şöyledir:

$$x + y + 2z = \frac{3.92}{56} = 0.0700 \text{ mol}.$$

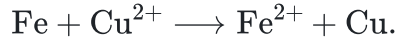
Oluşan su miktarı, başlangıçtaki oksijen atomlarının miktarını verir:

$$y + 3z = \frac{0.90}{18} = 0.0500 \text{ mol}.$$

Bu sonuç, katının kütle kaybıyla uyumludur:

$$4.72 - 3.92 = 0.80 \text{ g} = 0.0500 \text{ mol} \times 16 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bakır(II) sülfat deneyinde metalik demir çözünürken eşit mol miktarında bakır birikir. Net iyon denklemi şöyledir:



Burada bakır(II) iyonu Cu^{2+} , SMILES $[\text{Cu}+2]$, demir(II) iyonu ise Fe^{2+} , SMILES $[\text{Fe}+2]$ şeklindedir.

Oksitler katı kalıntıda kaldığından, bakırla yer değiştiren her bir mol metalik demir, katı kalıntının kütlesini $64 - 56 = 8 \text{ g}$ artırır. Böylece

$$x = \frac{4.96 - 4.72}{64 - 56} = 0.0300 \text{ mol}.$$

Buna göre,

$$y + 2z = 0.0700 - 0.0300 = 0.0400, \quad y + 3z = 0.0500,$$

eşitliklerinden

$$\boxed{x = 0.0300, \quad y = 0.0200, \quad z = 0.0100 \text{ mol}}.$$

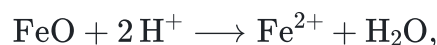
elde edilir. Bunlara karşılık gelen kütleler

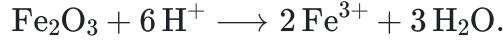
$$m(\text{Fe}) = 1.68 \text{ g}, \quad m(\text{FeO}) = 1.44 \text{ g}, \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.60 \text{ g},$$

olup toplamı 4.72 g 'dır.

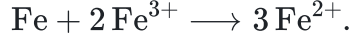
Hidroklorik asit, hidrojen klorürün, HCl , SMILES c1 , sulu çözeltisidir. Hidrojen iyonları, H^+ , SMILES $[\text{H}+]$, ve klorür iyonları, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}-]$, sağlar. Hidrojen iyonları çözeltide hidratlaşmış hâlde bulunur; aşağıdaki denklemlerde geleneksel net iyon gösterimi kullanılmıştır.

Oksitler aşağıdaki denklemlere göre çözünür:

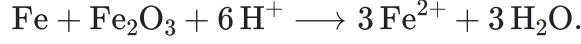




Demir(III) iyonunun, Fe^{3+} , SMILES gösterimi $[\text{Fe}+3]$ şeklindedir. Buradaki kritik nokta, bu iyonun metalik demirle tepkimeye girmesidir:



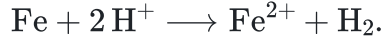
Böylece 0.0100 mol Fe_2O_3 , 0.0200 mol demir(III) oluşturur ve **hidrojen açığa çıkarmadan** 0.0100 mol metalik demir tüketir. Birleştirilmiş tepkime şöyledir:



Geriye kalan metal miktarı,

$$0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol},$$

asitle tepkimeye girer:



Dolayısıyla gereken toplam hidroklorik asit miktarı şöyledir:

$$\begin{aligned} n(\text{HCl}) &= 2n(\text{FeO}) + 6n(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2n(\text{kalan Fe}) \\ &= 2(0.0200) + 6(0.0100) + 2(0.0200) \\ &= 0.140 \text{ mol}. \end{aligned}$$

$M(\text{HCl}) = 36.5 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$m(\text{HCl}) = 0.140 \times 36.5 = 5.11 \text{ g}.$$

Kütlece % 7.3'lük bir çözelti için,

$$m_{\text{çözelti}} = \frac{5.11}{0.073} = 70.0 \text{ g},$$

ve buradan

$$V_{\text{çözelti}} = \frac{70.0}{1.03} = 67.96 \text{ cm}^3 \approx 68 \text{ cm}^3.$$

2.2. Açığa çıkan gazın hacmi

Gaz hidrojendir. Yalnızca demir(III)'ün indirgenmesinden sonra kalan metal, oluşan hidrojen miktarına katkıda bulunur:

$$n(\text{H}_2) = 0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol}.$$

STP'de geleneksel molar hacim olan $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$V(\text{H}_2) = 0.0200 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3 = 448 \text{ cm}^3.$$

Kontrol amacıyla, belirlenen oranlar için toplam çözünme tepkimesi şöyledir:



Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 3: Sodyum klorür çözeltisinin bakır elektrotlarla elektrolizi

2 normal sodyum klorür çözeltisinin ($\rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$) 200 cm^3 hacmindeki bir örneği, bakır elektrotlar içeren bir elektroliz hücresinde sürekli karıştırılarak elektroliz edildi. Katotta (standart sıcaklık ve basınçta, STP) 22.4 dm^3 gaz açığa çıktığında elektroliz durduruldu.

Soru:

3.1 Elektrolizden sonra çözeltideki NaCl'nin kütlece yüzdesini hesaplayınız.

Bağıl atom kütleleri:

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5; \quad A_r(\text{Cu}) = 64.$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 3.1 Aşağıda açıklanan bakır(II) hidroksit modeline göre, kalan sıvı çözeltide 12.7% NaCl kütlece.

Çözüm

3.1

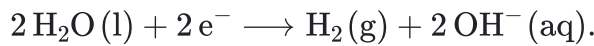
Sodyum klorür, NaCl (iyonik SMILES gösterimi $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$), mol başına bir eşdeğer sağladığından başlangıç derişimi 2 mol dm^{-3} 'tür. Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} n_0(\text{NaCl}) &= 2 \text{ mol dm}^{-3} \times 0.200 \text{ dm}^3 = 0.400 \text{ mol}, \\ m_0(\text{NaCl}) &= 0.400(23 + 35.5) = 23.4 \text{ g}. \end{aligned}$$

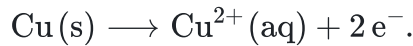
Başlangıçtaki çözelti kütlesi

$$m_0(\text{çözelti}) = \rho V = 1.10 \text{ g cm}^{-3} \times 200 \text{ cm}^3 = 220 \text{ g}.$$

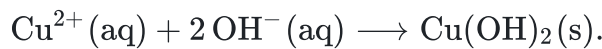
Katotta oluşan gaz **hidrojen**, H_2 , $[\text{H}] [\text{H}]$ 'dir. Sulu çözeltide sodyum iyonları, Na^+ , $[\text{Na}^+]$, yerine su, H_2O , o, indirgenir. Bunun sonucunda hidroksit iyonları, OH^- , $[\text{OH}^-]$, oluşur:



Bakır elektrot aktif bir anottur. Geleneksel bakır(II) yaklaşımında bakır, **bakır(II) iyonları**, Cu^{2+} , $[\text{Cu}^{2+}]$, hâlinde çözünür:

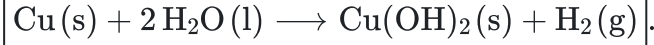


Karıştırma, bakır(II) ve hidroksit iyonlarını bir araya getirerek **bakır(II) hidroksitin**, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$, çökmesini sağlar:



Birbirine bağlı olmayan iyonları içeren SMILES gösterimleri bileşimi ve yükleri belirtir; bir kristal örgüsünü betimlemez.

Bu tepkimeler toplandığında



Sodyum iyonları ve klorür iyonları, Cl^- , $[\text{Cl}^-]$, seyirci iyonlardır; dolayısıyla çözünmüş sodyum klorürün kütlesi 23.4 g olarak kalır.

STP'deki molar gaz hacmi kullanılarak,

$$n(\text{H}_2) = \frac{22.4 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 1.00 \text{ mol}.$$

Bu nedenle net tepkimede 2.00 mol su tüketilir:

$$m(\text{tüketilen su}) = 2.00 \times 18.0 = 36.0 \text{ g}.$$

Sonuç olarak, çökelti hariç son **sıvı çözelti** kütlesi

$$m_f(\text{çözelti}) = 220 - 36.0 = 184 \text{ g}.$$

Eşdeğer olarak kütle denkliği, anottan gelen 64 g bakırı, çöken 98 g hidroksiti ve ortamdan ayrılan 2 g hidrojeni içerir:

$$m_f(\text{çözelti}) = 220 + 64 - 98 - 2 = 184 \text{ g}.$$

Böylece,

$$\boxed{w(\text{NaCl}) = \frac{23.4}{184} \times 100\% = 12.7\%}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Nötralleşme ısısı ve karıştırılan çözeltilerin son sıcaklığı

20 °C sıcaklıkta, % 4'lük sodyum hidroksit çözeltisinden 50 g ile % 1.825'lik hidroklorik asit çözeltisinden 50 g, ısı yalıtımlı bir kapta karıştırıldı. Bu şekilde elde edilen çözeltinin sıcaklığı 23.4 °C'ye yükseldi. Ardından bu çözeltiye, 20 °C sıcaklıktaki % 3.5'lik sülfürik asit çözeltisinden 70 g eklendi.

Sorular:

4.1 Elde edilen çözeltinin son sıcaklığını hesaplayınız.

4.2 Çözeltinin buharlaştırılmasından sonra kalan kuru kalıntının miktarını belirleyiniz.

İlk sorunun hesaplamasında ısı kapasitesi için $c = 4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değerini kullanınız.

Bağıl atom kütleleri:

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5.$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1:** $T_f = 24.0 \text{ °C}$.

- **4.2:** Buharlaştırma ve kurutma sırasında hidrojen klorürün tamamen uzaklaştırıldığı varsayımıyla, $m_{\text{dry}} = 3.55 \text{ g}$ susuz sodyum sülfat, Na_2SO_4 , SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$.

Çözüm

4.1

Başlangıçtaki reaktifler sodyum hidroksit, NaOH , SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, ve hidrojen klorürün sulu çözeltisi olan hidroklorik asit, HCl , SMILES Cl , şeklindedir.

Bunların madde miktarları şöyledir:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{(50 \text{ g})(0.04)}{40 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol},$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{(50 \text{ g})(0.01825)}{36.5 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Nötralleşme sonucunda sodyum klorür, NaCl , SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, ve su, H_2O , SMILES O , oluşur:



Hidroklorik asit sınırlayıcı reaktiftir. Dolayısıyla 0.0250 mol su oluşur ve aynı miktarda sodyum hidroksit artar:

$$n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) = 0.0500 - 0.0250 = 0.0250 \text{ mol}.$$

Bu ilk tepkimede açığa çıkan ısı şöyledir:

$$Q_1 = mc\Delta T = (100 \text{ g})(4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})(3.4 \text{ K}) = 1424.6 \text{ J}.$$

Buna göre, deneyden elde edilen molar nötralleşme entalpisi şöyledir:

$$\Delta_{\text{neut}}H = -\frac{1424.6 \text{ J}}{0.0250 \text{ mol}} \approx -57.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Eklenen sülfürik asidin, H_2SO_4 , SMILES $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, madde miktarı şöyledir:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(70 \text{ g})(0.035)}{98 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Bu asit, artan sodyum hidroksitle 1 : 1 mol oranında tepkimeye girer. Biçimsel olarak oluşan tuz sodyum hidrojen sülfattır, NaHSO_4 , SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$:



Ek olarak 0.0250 mol su oluşur. Aynı molar nötralleşme ısıları kullanılıp seyreltme etkileri ihmal edildiğinde,

$$Q_2 = Q_1 = 1424.6 \text{ J}.$$

Son ısı dengesi, eklenen asit çözeltisinin 20°C 'den itibaren ısınmasını da içermelidir:

$$(100 \text{ g})c(T_f - 23.4^\circ\text{C}) + (70 \text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_2.$$

Eşdeğer olarak, başlangıçtaki üç çözeltinin de sıcaklığı 20°C olduğundan,

$$(170 \text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_1 + Q_2.$$

Dolayısıyla,

$$T_f - 20.0^\circ\text{C} = \frac{2849.2\text{ J}}{(170\text{ g})(4.19\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1})} = 4.0\text{ K},$$

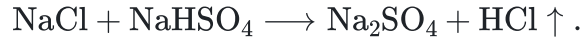
$$\boxed{T_f = 24.0^\circ\text{C}}.$$

4.2

Karıştırma sonrasında tuzların biçimsel madde miktarları şöyledir:

$$n(\text{NaCl}) = 0.0250\text{ mol}, \quad n(\text{NaHSO}_4) = 0.0250\text{ mol}.$$

Buharlaştırma ve yeterince kapsamlı ısıtma sırasında, uçucu hidrojen klorür aşağıdaki tepkimeye göre uzaklaştırılabilir:



İki tuz tam olarak gereken oranda bulunmaktadır. Bu nedenle hidrojen klorürün tamamen uzaklaştırılması sonucunda geriye şu miktarda sodyum sülfat kalır:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.0250\text{ mol}.$$

Verilen atom kütleleri kullanılarak,

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2(23) + 32 + 4(16) = 142\text{ g mol}^{-1},$$

ve buradan

$$\boxed{m_{\text{dry}} = (0.0250\text{ mol})(142\text{ g mol}^{-1}) = 3.55\text{ g}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Tek bir bromlama ürünü veren hidrokarbon

Bromun bilinmeyen bir hidrokarbonla tepkimesinden yalnızca bir ürün elde edilmiştir. Bu ürünün yoğunluğu, havanın yoğunluğunun 5,207 katıdır.

Soru:

5.1 Bilinmeyen hidrokarbonun yapı formülünü belirleyiniz.

Bağıl atom kütleleri: $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{Br}) = 80$.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1** Hidrokarbon, **2,2-dimetilpropan (neopentan)**, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, SMILES: CC(C)(C)C bileşiğidir. Merkezdeki karbon atomu dört metil grubuna bağlıdır.

Çözüm

5.1

Aynı sıcaklık ve basınçtaki gazlar için yoğunluk oranı, molar kütle oranına eşittir. Havanın ortalama molar kütlesi yaygın olarak kullanılan 29.0 g mol^{-1} değeri olarak alındığında, bromlanmış ürünün molar kütlesi şöyledir:

$$M_{\text{ürün}} = 5.207 M_{\text{hava}} \approx 5.207 \times 29.0 \approx 151 \text{ g mol}^{-1}.$$

Yalnızca iki brom atomunun katkısı bile 160 g mol^{-1} olurdu. Dolayısıyla ürün **bir brom atomu** içerir ve bromun çoklu bir bağa olağan katılma tepkimesi olasılığı elenir. Tepkime, bir hidrojen atomunun bromla yer değiştirmesidir.

Ürünün formülünü C_nH_mBr olarak yazalım. Verilen atom kütlelerini kullanırsak,

$$12n + m + 80 = 151, \quad 12n + m = 71.$$

Karbon, hidrojen ve bir brom atomu içeren nötr bir molekülde hidrojen atomlarının sayısı en fazla $m = 2n + 1$ olabilir. Dolayısıyla

$$0 \leq 71 - 12n \leq 2n + 1,$$

eşitsizliğinden

$$5 \leq n \leq \frac{71}{12} < 6.$$

elde edilir. Buna göre $n = 5$ ve $m = 11$ olur: ürünün formülü $C_5H_{11}Br$, başlangıçtaki hidrokarbonun formülü ise C_5H_{12} şeklindedir.

Bu hidrokarbonun üç yapı izomeri vardır:

Hidrokarbon	SMILES	Yapıca farklı monobromlama ürünlerinin sayısı
Pentan	CCCCC	3
2-Metilbutan	CC(C)CC	4
2,2-Dimetilpropan (neopentan)	CC(C)(C)C	1

Pentanda hidrojenlerin bulunduğu üç eşdeğer olmayan konum vardır: uçlardaki metil grupları, bunlara komşu metilen grupları ve ortadaki metilen grubu. 2-Metilbutanda hidrojenlerin bulunduğu dört eşdeğer olmayan konum vardır.

Neopentanda merkezdeki karbona bağlı hidrojen yoktur ve dört metil grubunun tümü eşdeğerdir. Bu nedenle, on iki hidrojen atomundan herhangi birinin yer değiştirmesi aynı ürünü verir.

Radikal tepkime koşullarındaki denkleştirilmiş monobromlama denklemi şöyledir:



Burada brom, $BrBr$, hidrojen bromür, $[H]Br$, ile birlikte **1-bromo-2,2-dimetilpropan (neopentil bromür)**, $CC(C)(C)CBr$, oluşturur. Organik ürün akıraldır; dolayısıyla stereokimyasal bir ayırım yapılması gerekmez.

Molar kütlesi sonucu doğrular:

$$M(C_5H_{11}Br) = (5 \times 12 + 11 \times 1 + 80) \text{ g mol}^{-1} = 151 \text{ g mol}^{-1},$$

$$\frac{151}{29.0} = 5.2069 \approx 5.207.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Element analizi ve titrasyonla belirlenen A-D organik bileşikleri

Organik **A** bileşiğinin % 41.38'i karbon, % 3.45'i hidrojen, geri kalanı ise oksijendir. **A** bileşiği, bir asit varlığında etanolle ısıtıldığında % 55.81 karbon, % 6.97 hidrojen ve oksijen içeren yeni bir **B** maddesi oluşturur.

Başlangıç bileşiği **A**, hidrojen bromürle tepkimeye sokulduğunda **C** ürününü verir; bu ürün suda kaynatıldığında % 35.82 karbon, % 4.48 hidrojen ve oksijen içeren **D** maddesi oluşur. **D** maddesinin 2.68 g'ının tepkimeye girmesi için 2 N potasyum hidroksit çözeltisinden 20 cm³ gerekmiştir.

Sorular:

6.1 Yukarıda belirtilen **A**, **B**, **C** ve **D** maddelerinin tümünün yapı formüllerini belirleyiniz.

A bileşiğinin ısıtıldığında su kaybettiği bulgusunu kullanınız.

6.2 Yukarıdaki tepkimelerin kimyasal denklemlerini yazınız.

Bağıl atom kütleleri: $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{K}) = 39$.

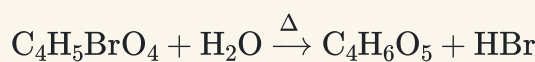
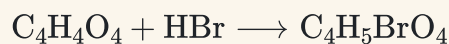
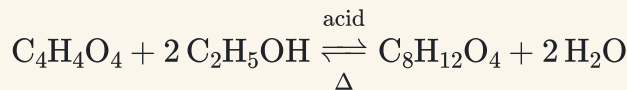
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

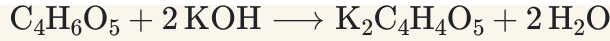
Cevaplar

- 6.1** Bileşikler şunlardır:

Bileşik	Adı ve molekül formülü	Yapısal SMILES
A	Maleik asit , (<i>Z</i>)-büt-2-endioik asit, C ₄ H ₄ O ₄	O=C(O)/C=C\C(=O)O
B	Dietil maleat , dietil (<i>Z</i>)-büt-2-endioat, C ₈ H ₁₂ O ₄	CCOC(=O)/C=C\C(=O)OCC
C	Rasemik 2-bromosüksinik asit , 2-bromobütandioik asit, C ₄ H ₅ BrO ₄	Eşit miktarlarda O=C(O)[C@H](Br)CC(=O)O ve O=C(O)[C@@H](Br)CC(=O)O
D	Rasemik malik asit , 2-hidroksibütandioik asit, C ₄ H ₆ O ₅	Eşit miktarlarda O=C(O)[C@H](O)CC(=O)O ve O=C(O)[C@@H](O)CC(=O)O

- 6.2** Moleküler biçimdeki denkleştirilmiş denklemler şunlardır:





Son iki organik ürün sırasıyla dipotasyum malat ve maleik anhidrittir; yapıları aşağıda belirtilmiştir.

Çözüm

6.1 — A–D'nin belirlenmesi

Her bileşiğin 100 g'lık bir örneğinde oksijen kütlesi, toplam kütleden diğer elementlerin kütleleri çıkarılarak bulunur. Element kütlelerinin verilen bağıl atom kütlelerine bölünmesiyle şu değerler elde edilir:

Bileşik	Oksijen yüzdesi	$n(\text{C})/\text{mol}$	$n(\text{H})/\text{mol}$	$n(\text{O})/\text{mol}$	En basit oran ve basit formül
A	55.17	3.4483	3.450	3.4481	1 : 1 : 1, CHO
B	37.22	4.6508	6.970	2.3263	2 : 3 : 1, C ₂ H ₃ O
D	59.70	2.9850	4.480	3.7313	4 : 6 : 5, C ₄ H ₆ O ₅

Molekül formüllerinin belirlenmesi. Etanolla asit katalizli tepkime, esterleşmeye işaret eder. Esterleşen her karboksil grubu için bileşiğe net olarak C₂H₄ eklenirken oksijen atomlarının sayısı değişmez.

A'nın molekül formülü C_nH_nO_n olsun. B'nin basit formülünden ve oksijen sayısının değişmemesinden, B'nin formülü C_{2n}H_{3n}O_n olur. n karbon atomunun eklenmesi, $n/2$ karboksil grubunun esterleşmesini gerektirir. Bu gruplar A'daki n oksijen atomunun tümünü içerir.

A'nın doymamışlık derecesi

$$\text{DBE} = \frac{2n + 2 - n}{2} = \frac{n}{2} + 1.$$

şeklinde. A'daki $n/2$ karboksil karbonili, bir derece dışında tüm doymamışlığı karşılar. Geriye kalan doymamışlık, hidrojen bromür katılmasına uğrayan karbon–karbon çift bağıdır.

Hidrojen bromür katılmasını izleyen karbon–brom bağının hidrolizi, bu çift bağa bir su molekülünün katılmasına eşdeğerdir. Dolayısıyla,

$$M_D = M_A + 18 \text{ g mol}^{-1}.$$

Mol başına karbon kütlesi değişmez. Karbon yüzdeleri kullanıldığında,

$$0.4138M_A = 0.3582(M_A + 18),$$

buradan

$$M_A = \frac{0.3582(18)}{0.4138 - 0.3582} = 115.96 \text{ g mol}^{-1} \approx 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

A'nın basit formül kütlesi $12 + 1 + 16 = 29$ olduğundan,

$$n = \frac{116}{29} = 4.$$

Sonuç olarak,

$$A : \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4, \quad B : \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4, \quad C : \text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_4, \quad D : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5.$$

Özellikle A, $n/2 = 2$ karboksil grubu içerir.

D'nin titrasyonla kontrol edilmesi. Potasyum hidroksit,

$$n_{\text{eq}} = (20 \times 10^{-3} \text{ L})(2 \text{ eq L}^{-1}) = 0.040 \text{ eq.}$$

kadar eşdeğer sağlar. Buna göre D'nin nötralleşme eşdeğer kütlesi

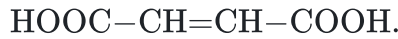
$$E_D = \frac{2.68 \text{ g}}{0.040 \text{ eq}} = 67 \text{ g eq}^{-1}.$$

olur. Mol kütlesi ise

$$M_D = 4(12) + 6(1) + 5(16) = 134 \text{ g mol}^{-1}.$$

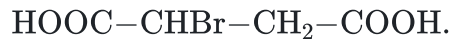
şeklinde. Dolayısıyla D, mol başına $134/67 = 2$ asit eşdeğeri sağlar; bu da iki karboksil grubunu doğrular. Beşinci oksijeni, hidrolizle oluşan alkolik hidroksil grubuna aittir. Bu alkolik grup, sulu ortamda gerçekleştirilen karboksilik asit titrasyonunda nötralleşmez.

Bağlanma düzeninin ve stereokimyanın belirlenmesi. Isıtmayla ilgili ipucu, beş üyeli halkalı bir anhidridin doğrudan oluşmasına izin veren düzeni belirler:

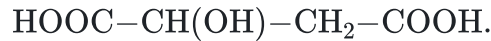


İki karboksil grubu çift bağın **aynı tarafında** bulunmalıdır. Dolayısıyla A, *Z* izomeri olan **maleik asittir**. Trans izomer olan fumarik asit, $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{O}$, doğrudan halka kapanmasına uygun geometriye sahip değildir.

Her iki karboksil grubunun esterleşmesiyle, çift bağın *Z* geometrisi korunarak **dietil maleat B** elde edilir. Hidrojen bromür katılmasıyla **2-bromosüksinik asit C** oluşur:



Bromun hidroksille yer değiştirmesiyle **malik asit D** elde edilir:

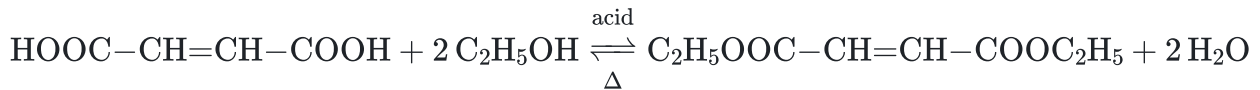


C ve D'nin her biri bir stereomerkez içerir. Başlangıç maddesi ve tepkime koşulları akiral olduğundan, her iki ürün de cevap tablosundaki iki enantiyomerik SMILES ile gösterilen rasemik karışımlardır.

6.2 — Tepkime denklemleri

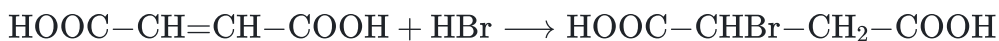
Küçük moleküllü reaktifler ve ürünler etanol CCO , hidrojen bromür Br , su O ve potasyum hidroksit $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Esterleşme, A → B:



Her iki alken yapısı da *Z* geometrisine sahiptir.

Hidrojen bromür katılması, A → C:

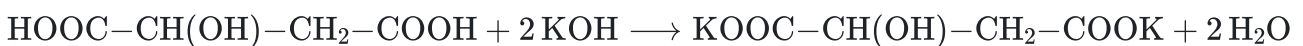


Hidrojen ve brom çift bağa katılır. A'nın simetrisi, iki alken karbon atomunu eşdeğer kılar.

Suda kaynatılarak hidroliz, C → D:

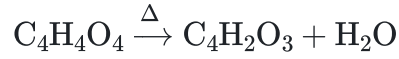


D'nin nötralleşmesi:



Ürün, eşit miktarlarda $[K^+] \cdot [K^+] \cdot O=C([O^-])[C@H](O)CC(=O)[O^-]$ ve $[K^+] \cdot [K^+] \cdot O=C([O^-])[C@@H](O)CC(=O)[O^-]$ ile gösterilen **rasemik dipotasyum malattır**.

A'nın ısı dehidrasyonu:



Ürün **maleik anhidrit**, furan-2,5-dion, $O=C1OC(=O)C=C1$ bileşiğidir. İki alken karbon atomunu, iki karbonil karbon atomunu ve köprü oluşturan anhidrit oksijenini içeren beş üyeli bir halkaya sahiptir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.