

IChO 1973

Teorik sorular ve çözümler · Sofya, Bulgaristan · 6 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1973/

Soru 1: Bir hidroksibenzenin nitrolama ürünü ve elektroindirgenmesi

Benzenin bir hidroksi türevinin nitrolanması sırasında, kütlece % 49.0 oksijen içeren bir bileşik oluşmaktadır. Bileşiğin 0.458 g'ının tamamen elektroindirgenmesi için, verim % 80 iken 4350 C yük gerekmektedir.

Soru:

1.1 Elektrokimyasal indirgenme ürünü aromatik bir hidroksi amino türevi ise bileşiğin hem stokiometrik formülünü hem de yapı formülünü belirleyiniz.

$$F \text{ (Faraday yükü)} = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1** Stokiyometrik formül $\boxed{\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7}$ şeklindedir. Beklenen nitrolama ürünü **2,4,6-trinitrofenol (pikrik asit)**, $\text{O}=\text{C}(\text{[N+]}(=\text{O})[\text{O-}])\text{C}(\text{[N+]}(=\text{O})[\text{O-}])\text{C}(\text{[N+]}(=\text{O})[\text{O-}])$ bileşiğidir. Yapı formülü $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ olup hidroksil grubu 1 konumunda, nitro grupları ise 2, 4 ve 6 konumlarındadır.

Çözüm

1.1

Nitrolama ürününün bir benzen halkası üzerinde h hidroksil grubu ve n nitro grubu içerdiğini varsayalım. Buna göre bileşik altı karbon atomu, $6 - n$ hidrojen atomu, n azot atomu ve $h + 2n$ oksijen atomu içerir. Yaygın olarak kullanılan yuvarlatılmış atom kütleleriyle molar kütlesi şöyledir:

$$M = [6(12) + (6 - n) + 14n + 16(h + 2n)] \text{ g mol}^{-1} = (78 + 16h + 45n) \text{ g mol}^{-1}.$$

Bir nitro grubunun amino grubuna indirgenmesi, azotun yükseltgenme basamağını $+3$ 'ten -3 'e değiştirir ve **nitro grubu başına altı elektron** gerektirir.

Verilen yükün yalnızca % 80'i istenen indirgenmeyi gerçekleştirir:

$$Q_{\text{effective}} = 0.80(4350 \text{ C}) = 3480 \text{ C}.$$

Dolayısıyla kullanılan elektronların madde miktarı şöyledir:

$$n(\text{e}^-) = \frac{3480 \text{ C}}{96\,500 \text{ C mol}^{-1}} = 0.0360622 \text{ mol.}$$

Bileşiğin her molü için $6n$ mol elektron gerektiğinden,

$$\frac{0.458 \text{ g}}{M}(6n) = 0.0360622 \text{ mol},$$

şu sonuç elde edilir:

$$\boxed{\frac{M}{n} = 76.20 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Oksijenin kütle kesri ikinci bir bağıntı sağlar:

$$0.490 = \frac{(16.0 \text{ g mol}^{-1})(h + 2n)}{M}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{h}{n} = \frac{0.490(76.2017)}{16.0} - 2 = 0.33368.$$

Bu sonuç molar kütle ifadesiyle birleştirilip kütleler sayısal olarak g mol^{-1} cinsinden ifade edildiğinde,

$$76.2017 = \frac{78}{n} + 16(0.33368) + 45,$$

şu değerler elde edilir:

$$n \simeq 3.016, \quad h \simeq 1.006.$$

Dolayısıyla grupların alması gereken tam sayı değerleri şöyledir:

$$\boxed{n = 3, \quad h = 1}.$$

Bileşik bir trinitrofenoldür; molekül formülü ve aynı zamanda basit formülü şöyledir:

$$\boxed{\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7}, \quad M = 229 \text{ g mol}^{-1}.$$

İlgili kontrol hesaplamaları şöyledir:

$$w_{\text{O}} = \frac{7(16)}{229} \times 100\% = 48.91\%,$$

ve

$$Q = \frac{(0.458/229) \text{ mol} \times 18 \times 96\,500 \text{ C mol}^{-1}}{0.80} = 4342.5 \text{ C},$$

her iki sonuç da verilen değerlere yakındır.

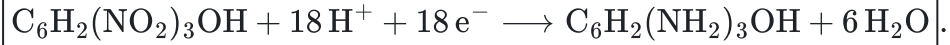
Başlangıçtaki hidroksibenzen **fenol**, Oc1ccccc1 bileşiğidir. Hidroksil grubu, nitrolamayı iki orto konumuna ve para konumuna yönlendirir. Bu nedenle üç nitro grubunun eklenmesi, yukarıda tanımlanan beklenen ürün **2,4,6-trinitrofenol** bileşiğini verir. Yapısını çizmek için bir benzen halkasının 1 numaralı karbonuna hidroksil grubunu, 2, 4 ve 6 numaralı karbonlarına nitro gruplarını, 3 ve 5 numaralı karbonlarına ise hidrojen atomlarını yerleştiriniz.

Denkleştirilmiş nitrolama tepkimesi şöyledir:



Burada reaktif **nitrik asit**, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)\text{O}$, birlikte oluşan diğer ürün ise **su**, O bileşiğidir.

Tam elektroindirgenme sonucunda, formülü $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ olan **2,4,6-triaminofenol**, Oc1c(N)cc(N)cc1N elde edilir. Denkleştirilmiş indirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Asidik ortamda gerçekleşen bu yarı tepkimedeki hidrojen iyonları **protonlardır**, $[\text{H}^+]$.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Gaz hâlindeki bir hidrokarbonun kapalı bir kaptaki yanması

Gaz hâlindeki bir hidrokarbon ile oksijen karışımı, 406.5 K sıcaklıkta ve 101 325 Pa basınçta, hacmi 1 dm³ olan bir kaptaki bulunmaktadır. Karışımdaki oksijen miktarı, hidrokarbonla tepkimeye girmesi için gereken miktarın iki katıdır. Hidrokarbonun yanmasından sonra kaptaki basınç (aynı sıcaklıkta) %5 artmaktadır.

Soru:

2.1 Yanma sonucu oluşan suyun kütlesi 0.162 g olduğuna göre karışımda hangi hidrokarbon bulunuyordu?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

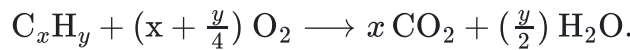
Cevaplar

- 2.1** Molekül formülü C_3H_6 şeklindedir. Hidrokarbon, **propen** $\text{C}=\text{CC}$ veya **siklopropan** C1CC1 olabilir; verilen bilgiler bu iki izomeri ayırt etmeye yeterli değildir.

Çözüm

2.1

Hidrokarbonun formülü C_xH_y , başlangıçtaki miktarı ise a mol olsun. Tam yanması sırasında oksijen $\text{O}=\text{O}$ tüketilir, karbondioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ve su O oluşur:



406.5 K sıcaklıkta ve belirtilen basınçlarda oluşan su gaz hâlinde kalır. Gazlar ideal kabul edildiğinde, sabit sıcaklık ve hacimde basınç toplam gaz miktarıyla orantılıdır.

Başlangıçtaki toplam madde miktarı

$$n_i = \frac{pV}{RT} = \frac{(101325 \text{ Pa})(1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(406.5 \text{ K})} \approx 3.00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Oluşan suyun madde miktarı

$$n_{\text{water}} = \frac{0.162 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 9.00 \times 10^{-3} \text{ mol} = \frac{ay}{2}.$$

Başlangıçtaki oksijen miktarı, yanma için gereken miktarın iki katı olduğundan,

$$n_{\text{oxygen},i} = 2a \left(x + \frac{y}{4}\right).$$

Böylece,

$$n_i = a + 2a \left(x + \frac{y}{4} \right) = a \left(1 + 2x + \frac{y}{2} \right).$$

Yanma sonrasında başlangıçtaki oksijenin yarısı kalır. Artan bu oksijenin miktarı ile karbondioksit ve su miktarları toplandığında

$$n_f = ax + \frac{ay}{2} + a \left(x + \frac{y}{4} \right) = a \left(2x + \frac{3y}{4} \right).$$

Dolayısıyla,

$$n_f - n_i = a \left(\frac{y}{4} - 1 \right) = \frac{n_{\text{water}}}{2} - a.$$

Basıncın 5% artmasıyla

$$n_f - n_i = 0.05n_i \approx 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Buna göre başlangıçtaki hidrokarbon miktarı

$$a = \frac{9.00 \times 10^{-3}}{2} - 1.50 \times 10^{-3} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Hidrojenin alt indisi, oluşan su miktarından bulunur:

$$y = \frac{2n_{\text{water}}}{a} = \frac{2(9.00 \times 10^{-3})}{3.00 \times 10^{-3}} = 6.$$

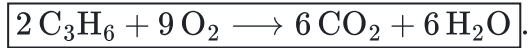
Başlangıçtaki toplam madde miktarı kullanıldığında,

$$1 + 2x + \frac{y}{2} = \frac{n_i}{a} \approx 10,$$

buradan

$$1 + 2x + 3 = 10 \implies x = 3.$$

Dolayısıyla molekül formülü C_3H_6 olup denkleştirilmiş yanma denklemi şöyledir:



Kontrol amacıyla, hidrokarbonun her bir molü için başlangıç karışımı $1 + 9 = 10$ mol gaz içerir. Yanma sonrasında $3 + 3 + 4.5 = 10.5$ mol gaz içerir; bu da tam olarak belirtilen 5% basınç artışını verir.

Hem propen $\text{C}=\text{CC}$ hem de siklopropan C1CC1 bu formüle sahiptir ve koşulları sağlar.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Bir karışımda asetik ve hipokloröz asitlerin iyonlaşması

CH_3COOH ve HClO bileşiklerinin 0.01 molarlık çözeltilerinden eşit hacimler (10 cm^3) karıştırılmış ve ardından toplam hacim 100 cm^3 olacak şekilde seyreltilmiştir. CH_3COOH bileşiğinin iyonlaşma sabiti 1.8×10^{-5} , HClO bileşiğinki ise 3.7×10^{-8} değerindedir.

Sorular:

Hesaplayınız:

3.1 çözeltildeki asitlerin her birinin iyonlaşma derecesini,

3.2 seyreltilmiş çözelti CH_3COOH içermeseydi HClO bileşiğinin iyonlaşma derecesini,

3.3 aynı anda hem CH_3COOH hem de HClO içeren çözeltinin pH değerini.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1** Karışımda:
 - Asetik asit, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$: $\alpha = 0.125$, yani 12.5%.
 - Hipokloröz asit, OCl : $\alpha = 2.94 \times 10^{-4}$, yani 0.0294%.
- **3.2** Yalnızca hipokloröz asit: $\alpha = 6.06 \times 10^{-3}$, yani 0.606%.
- **3.3** Karışımın pH değeri $\text{pH} = 3.90$ olur.

Çözüm

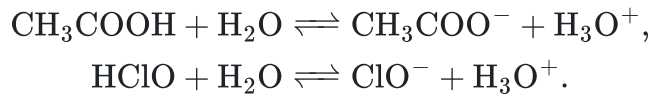
Aktiviteler yerine derişimleri kullanıyor ve suyun kendi kendine iyonlaşmasını ihmal ediyoruz. Yukarıda adı geçen iki asidin yanı sıra sistemde bulunan türler su, O ; hidronyum iyonu, $[\text{OH}_3^+]$; asetat iyonu, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; ve hipoklorit iyonu, $[\text{O}^-]\text{Cl}$ şeklindedir.

3.1 Karışımdaki her bir asidin iyonlaşma derecesi

Seyreltme sonucunda her iki asit için de aynı analitik derişim elde edilir:

$$C = (0.01 \text{ mol dm}^{-3}) \frac{10 \text{ cm}^3}{100 \text{ cm}^3} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

İyonlaşma dengeleri şöyledir:



Her iki denge için de hidronyum iyonu derişimi aynıdır:

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

α_1 ve α_2 , sırasıyla asetik asidin ve hipokloröz asidin iyonlaşma dereceleri olsun. Denge derişimleri şöyledir:

$$\begin{aligned} &= C\alpha_1, & [\text{CH}_3\text{COOH}] &= C(1 - \alpha_1), \\ [\text{ClO}^-] &= C\alpha_2, & [\text{HClO}] &= C(1 - \alpha_2).\end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$K_1 = \frac{h\alpha_1}{1 - \alpha_1}, \quad K_2 = \frac{h\alpha_2}{1 - \alpha_2},$$

buradan

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{h + K_1}, \quad \alpha_2 = \frac{K_2}{h + K_2}.$$

Burada ve bundan sonraki denge ifadelerinde yer alan derişimler mol dm^{-3} cinsinden ifade edilmektedir.

Elektriksel nötrlük koşulu şunu gerektirir:

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{ClO}^-] = C(\alpha_1 + \alpha_2).$$

Böylece h , şu denklemi sağlar:

$$h = C \left(\frac{K_1}{h + K_1} + \frac{K_2}{h + K_2} \right).$$

$C = 1.0 \times 10^{-3}$, $K_1 = 1.8 \times 10^{-5}$ ve $K_2 = 3.7 \times 10^{-8}$ değerleri yerine konulduğunda pozitif çözüm şöyledir:

$$h = 1.25623 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Buna göre,

$$\alpha_1 = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.25623 \times 10^{-4} + 1.8 \times 10^{-5}} = 0.125328 \approx \boxed{12.5\%},$$

$$\alpha_2 = \frac{3.7 \times 10^{-8}}{1.25623 \times 10^{-4} + 3.7 \times 10^{-8}} = 2.94446 \times 10^{-4} \approx \boxed{0.0294\%}.$$

Asetik asidin iyonlaşma derecesi yeterince yüksek olduğundan, iyonlaşma nedeniyle derişimindeki azalmanın $1 - \alpha_1$ çarpanı aracılığıyla hesaba katılması, hesaplamanın doğruluğunu belirgin ölçüde artırır.

3.2 Yalnızca hipokloröz asit bulunduğunda iyonlaşma derecesi

Analitik derişimi aynı kalır:

$$C = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Asetik asit bulunmadığında,

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}^-].$$

olarak tanımlayalım. Bu durumda $[\text{HClO}] = C - x$ olur ve şu ifade elde edilir:

$$K_2 = \frac{x^2}{C - x}.$$

Denklem yeniden düzenlenip pozitif kök alındığında,

$$x^2 + K_2x - K_2C = 0,$$
$$x = \frac{\sqrt{K_2^2 + 4K_2C} - K_2}{2} = 6.06429 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Böylece

$$\alpha = \frac{x}{C} = 6.06429 \times 10^{-3} \approx \boxed{0.606\%}.$$

Bu durumda iyonlaşmanın daha fazla olması ortak iyon etkisini gösterir: asetik asidin sağladığı hidronyum iyonları, karışimdaki hipokloröz asidin iyonlaşmasını baskılar.

3.3 Karışımın pH değeri

3.1 bölümünde elde edilen hidronyum iyonu derişimi kullanılarak,

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = -\log_{10}(1.25623 \times 10^{-4}) = 3.90093.$$

Dolayısıyla,

$$\text{pH} = 3.90$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: İki bilinmeyen çözeltiden elde edilen çökelek ve kuru kalıntı

İki bilinmeyen maddenin çözeltileri stokiometrik oranda karıştırıldığında, iki değerlikli bir metalin M tuzunu içeren 1.25 g çökelek oluşur. Çökelek 1100 °C'ye ısıtıldığında 0.70 g katı metal oksit MO ve gaz hâlinde başka bir oksit oluşturacak şekilde bozunur. Süzüntünün buharlaştırılmasından sonra, kütlesi 2.0 g olan bir kuru kalıntı kalır; bu kalıntı 215 °C'de ısı bozunmayla iki ürün verir: gaz hâlinde bir oksit ve 0.90 g su buharı. Gaz karışımının toplam hacmi 1.68 dm³'tür (STP'de).

Soru:

4.1 Bilinmeyen bileşikler belirleyiniz ve yukarıda belirtilen tepkimelerin kimyasal denklemlerini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1** Başlangıçta çözünmüş olan maddeler **kalsiyum nitrat** ve **amonyum karbonattır**. Metal **kalsiyum**, çökelek **kalsiyum karbonat**, kuru kalıntı ise **amonyum nitrattır**.

Rolü	Bileşik	Formül	SMILES
Başlangıçta çözünmüş madde	Kalsiyum nitrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	[Ca+2].[O-][N+](=O)[O-].[O-][N+](=O)[O-]
Başlangıçta çözünmüş madde	Amonyum karbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	[NH4+].[NH4+].[O-]C(=O)[O-]
Çökelek	Kalsiyum karbonat	CaCO_3	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Katı bozunma ürünü	Kalsiyum oksit	CaO	[Ca+2].[O-2]
Çökelekten çıkan gaz	Karbon dioksit	CO_2	O=C=O
Süzüntünün kuru kalıntısı	Amonyum nitrat	NH_4NO_3	[NH4+].[O-][N+](=O)[O-]
Kuru kalıntıdan çıkan oksit	Diazot monoksit	N_2O	N#[N+][O-]
Diğer bozunma ürünü	Su	H_2O	O

Bağılantısız SMILES gösterimleri, tuzları oluşturan iyonları belirtir; kristal örgülerini kodlamaz.

Çözüm

4.1

STP için geleneksel molar hacim olan 22.4 dm³ mol⁻¹ ve yuvarlatılmış atomik molar kütleler kullanılır. Ara hesaplamalarda yuvarlama hatalarını sınırlamak için ek basamaklar korunur.

Kuru kalıntının belirlenmesi

Verilen hacim, kuru kalıntıdan oluşan her iki ürünün STP'deki eşdeğer hacmi olarak yorumlandığında,

$$n_{\text{toplam}} = \frac{1.68 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0750 \text{ mol}.$$

Oluşan suyun madde miktarı

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.90 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

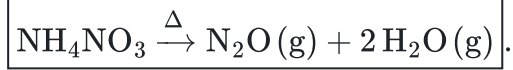
Dolayısıyla gaz hâlindeki oksidin madde miktarı ve kütlesi

$$\begin{aligned} n_{\text{oksit}} &= 0.0750 - 0.0500 = 0.0250 \text{ mol}, \\ m_{\text{oksit}} &= 2.0 - 0.90 = 1.1 \text{ g}, \end{aligned}$$

ve dolayısıyla molar kütlesi

$$M_{\text{oksit}} = \frac{1.1 \text{ g}}{0.0250 \text{ mol}} = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

Oksidin suya mol oranı 1 : 2'dir. 215 °C'de molar kütlesi 44 g mol⁻¹ olan bir okside ve bu oranda suya bozunması, kalıntının **amonyum nitrat** olduğunu ve **diazot monoksit** verdiğini gösterir:



Molar kütlesi 80.0 g mol⁻¹ olduğundan, kalıntının içerdiği amonyum nitratın madde miktarı

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{2.0 \text{ g}}{80.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Bundan 0.0500 mol, yani 0.90 g su ve toplam eşdeğer gaz hacmi olarak

$$(0.0250 + 0.0500) \times 22.4 = 1.68 \text{ dm}^3,$$

elde edilir; bu da verilen değerle uyumludur.

Metalin ve çökeleğin belirlenmesi

Çözünür ürün amonyum nitrattır. Nitratlar ve amonyum tuzları çözünür olduğundan, başlangıçta çözünmüş olan maddeler iki değerlikli metalin bir nitratı ve çökeleği oluşturan anyonun bir amonyum tuzudur.

Metal nitratın her molü iki nitrat grubu sağlar ve bu nedenle iki mol amonyum nitrat oluşturur. Böylece,

$$n(\text{MO}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{2} = 0.0125 \text{ mol}.$$

Metal oksidin molar kütlesi

$$M(\text{MO}) = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 56 \text{ g mol}^{-1}.$$

Oksijenin katkısı çıkarıldığında

$$M(\text{M}) = 56 - 16 = 40 \text{ g mol}^{-1},$$

elde edilir; bu da metalin **kalsiyum** olduğunu gösterir.

Çökeleğin bir mol kalsiyum başına kütlesi

$$\frac{1.25 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu değer kalsiyum karbonatla örtüşür:

$$M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3(16) = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

1100 °C'de aşağıdaki denkleme göre bozunur:



Hesaplanan kütleler

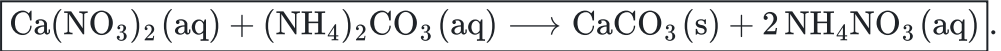
$$m(\text{CaO}) = 0.0125 \times 56 = 0.70 \text{ g},$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.0125 \times 44 = 0.55 \text{ g}.$$

Bunların toplamı 1.25 g'dır; bu da çökeleğin doğru belirlendiğini doğrular.

Başlangıç tepkimesi

Sonuç olarak, bilinmeyen iki bileşik kalsiyum nitrat ve amonyum karbonattır:



Süzüntünün buharlaştırılması çözücüyü uzaklaştırır ve geride katı amonyum nitrat bırakır. Hesaplanan kalıntı kütlesi

$$2(0.0125 \text{ mol})(80.0 \text{ g mol}^{-1}) = 2.0 \text{ g},$$

olup soruda verilen değerle uyumludur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Etil benzoat ve aminobenzoik asitlerin en kısa sentezleri

Benzen ve türevlerinin özellikleri hakkındaki bilgilerinizi kullanarak, benzoik asidin etil esterinin ve o-, m- ve p-aminobenzoik asitlerin en kısa yoldan hazırlanmasını sağlayan tepkimelerin kimyasal denklemlerini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Ortak başlangıç maddesi olarak benzen alındığında, geleneksel kısa sentez yolları şunlardır:

- **Etil benzoat**, CCOC(=O)c1ccccc1: benzen → tolüen → benzoik asit → etil benzoat. **Üç tepkime.**
- **o-Aminobenzoik asit (2-aminobenzoik asit, antranilik asit)**, Nc1ccccc1C(=O)O: benzen → tolüen → 2-nitrotolüen → 2-nitrobenzoik asit → 2-aminobenzoik asit. **Dört tepkime.**
- **m-Aminobenzoik asit (3-aminobenzoik asit)**, Nc1cccc(C(=O)O)c1: benzen → tolüen → benzoik asit → 3-nitrobenzoik asit → 3-aminobenzoik asit. **Dört tepkime.**
- **p-Aminobenzoik asit (4-aminobenzoik asit)**, Nc1ccc(C(=O)O)cc1: benzen → tolüen → 4-nitrotolüen → 4-nitrobenzoik asit → 4-aminobenzoik asit. **Dört tepkime.**

İzomerlerin fiziksel olarak ayrılması kimyasal tepkime olarak sayılmaz.

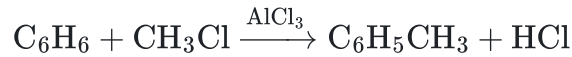
Çözüm

Temel seçim, **nitrolamanın ne zaman yapılacağıdır**. Metil grubu, elektrofilik yer değiştirmeyi başlıca **orto ve para** konumlarına yönlendirirken karboksil grubu başlıca **meta** konumuna yönlendirir. Her aminobenzoik asit sentezinde, amino grubunun güçlü yükseltgene maruz kalmaması için nitro grubunu metil grubunu yükseltgedikten sonra indirgeyin.

Aşağıdaki yükseltgenme denklemleri, sıcak ve asitlendirilmiş dikromat için denkleştirilmiş **net iyon denklemleridir**.

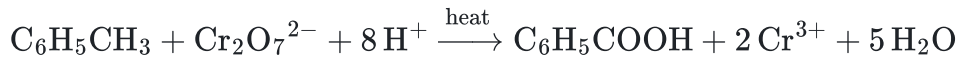
Benzoik asidin etil esteri

Önce susuz alüminyum klorür kullanarak benzenin, c1ccccc1, klorometan, CCl, ile Friedel–Crafts metillenmesi yoluyla toluen, Cc1ccccc1, hazırlayın:



Daha ileri metillenmeyi sınırlamak için benzeni fazlalıkta kullanın.

Benzoik asit, O=C(O)c1ccccc1, elde etmek için metil yan zincirini yükseltgeyin:



Son olarak, katalitik miktarda sülfürik asit eşliğinde ısıtarak etanol, CCO, ile esterleştirin:

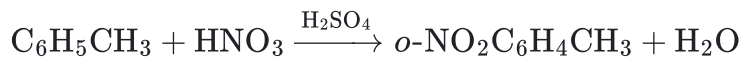


Etanolün fazlalıkta kullanılması veya suyun uzaklaştırılması dengeyi etil benzoat yönüne kaydırır.

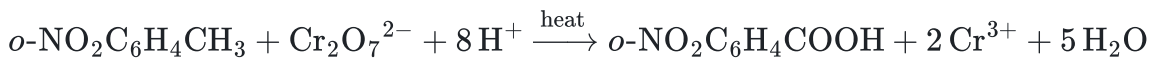
o-Aminobenzoik asit

Yukarıdaki metilleme tepkimesiyle toluen hazırlayın, ardından derişik nitrik asit ve sülfürik asit ile nitrolayın. Nitrolama sonucunda başlıca orto ve para izomerleri ile birlikte az miktarda meta izomeri oluşur. Gerekli orto izomerini, **2-nitrotolueni**, Cc1ccccc1[N+](=O)[O-], ayırın.

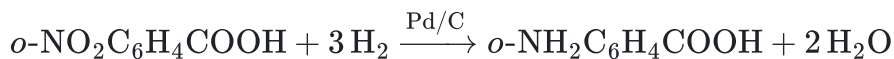
Orto ürünün oluşum denklemi şöyledir:



2-Nitrobenzoik asit, O=C(O)c1ccccc1[N+](=O)[O-], elde etmek için metil grubunu yükseltgeyin:



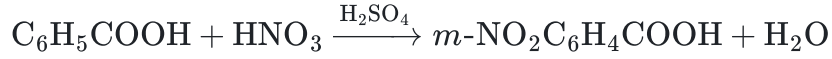
Ardından, örneğin karbon destekli paladyum üzerinde hidrojen kullanarak nitro grubunu seçici olarak hidrojenleyin:



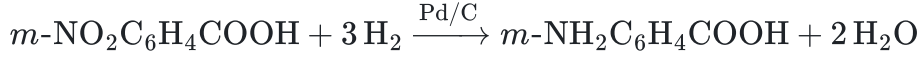
Süstitüentler yükseltgenme ve indirgenme boyunca konumlarını korur ve böylece 2-aminobenzoik asit elde edilir.

m-Aminobenzoik asit

Etil benzoat sentez yolunun ilk iki tepkimesiyle benzoik asit hazırlayın. Karboksil grubu halkanın reaktivitesini azalttığı için ısıtarak, derişik nitrik asit ve sülfürik asit ile nitrolayın:



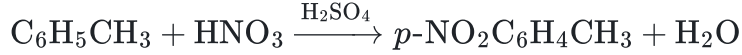
Karboksil grubu meta yönlendirici olduğundan ana ürün **3-nitrobenzoik asittir**, O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1. Bu ürünü ayırın ve nitro grubunu indirgeyin:



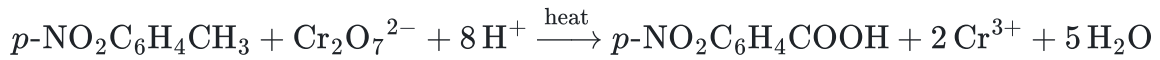
Böylece 3-aminobenzoik asit elde edilir.

p-Aminobenzoik asit

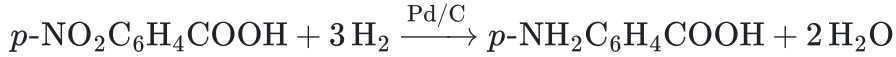
Toluen hazırlayın ve yukarıdaki gibi nitrolayarak para fraksiyonunu, **4-nitrotolueni**, Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1, ayırın:



4-Nitrobenzoik asit, O=C(O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1, elde etmek için metil grubunu yükseltgeyin:



Son olarak nitro grubunu indirgeyin:



Böylece amino grubuna bir koruyucu grup eklemeyen 4-aminobenzoik asit elde edilir.

Eksiksiz olması için, bu denklemlerde kullanılan diğer moleküler ve iyonik türlerin SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir:

Tür	SMILES
Hidrojen klorür, HCl	<chem>Cl</chem>
Nitrik asit, HNO ₃	<chem>O=[N+]([O-])O</chem>
Sülfürik asit, H ₂ SO ₄	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Su, H ₂ O	<chem>O</chem>
Hidrojen, H ₂	<chem>[H][H]</chem>
Hidrojen iyonu, H ⁺	<chem>[H+]</chem>
Dikromat iyonu, Cr ₂ O ₇ ²⁻	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
Krom(III) iyonu, Cr ³⁺	<chem>[Cr+3]</chem>
Alüminyum klorür, AlCl ₃ , monomerik gösterim	<chem>Cl[Al](Cl)Cl</chem>

Bu gösterimlerde sulu ortamda solvasyon gösterilmemiştir; alüminyum klorürün gösteriminde olası dimerleşmesi de gösterilmemiştir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: İki homolog hidrokarbondan oluşan bir karışımın hidratasyonu

Aynı homolog serinin ardışık iki üyesi olan hidrokarbonları içeren bir gaz karışımının yoğunluğu, hidrojenin yoğunluğunun 14.4 katıydı. Hacmi 16.8 dm³ olan bu karışım hidratasyona uğratıldı ve hidratasyon ürünlerinin suda soğurulmasıyla 350 g çözelti elde edildi. Bu çözeltiden on gram alındı

ve 70 cm³ 1 N gümüş(I) nitrat çözeltisinden hazırlanmış gümüş(I) oksit varlığında ısıtıldı. Tepkimeye girmeyen Ag₂O, sulu amonyak çözeltisinde çözündü ve geriye kalan çökelti süzülerek ayrıldı. Süzüntü nitrik asitle asitlendirildi ve üzerine aşırı miktarda sodyum bromür eklenmesi sonucunda 9.4 g çökelti oluştu.

Tepkimeye girmeden kalan hidrokarbonların karışımı, %50 fazlasıyla hidrojenle karıştırılıp ısıtılmış bir Pt katalizörü üzerinden geçirildiğinde, elde edilen gazın hacmi 11.2 dm³'e düştü. Gaz hacimleri standart sıcaklık ve basınç (STP) koşullarında ölçüldü.

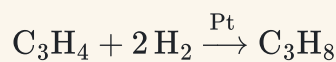
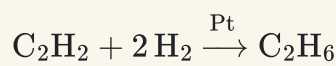
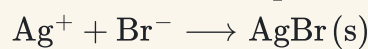
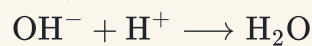
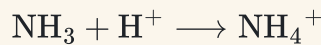
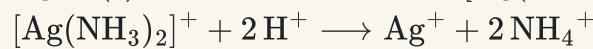
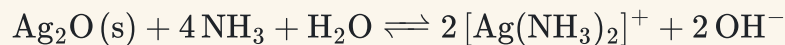
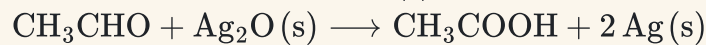
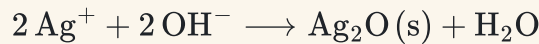
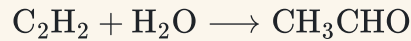
Sorular:

- 6.1 Başlangıç karışımında hangi hidrokarbonlar bulunuyordu?
- 6.2 Yukarıda belirtilen tepkimelerin kimyasal denklemlerini yazınız.
- 6.3 Başlangıç karışımının bileşimini hacimce yüzde olarak hesaplayınız.
- 6.4 Her bir hidrokarbonun yüzde kaç hidratasyona uğramıştır?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 6.1 Etin (asetilen), C₂H₂, C≡C ve propin (metilasetilen), C₃H₄, CC≡C.
- 6.2 Denkleştirilmiş denklemler aşağıda verilmiştir; analitik tepkimeler net iyon denklemleri biçiminde yazılmıştır.



- 6.3 Başlangıç karışımı hacimce %80.0 etin ve %20.0 propin içeriyordu.
- 6.4 Etinin %58.3'ü ve propinin %100'ü hidratasyona uğramıştır.

Çözüm

Bu verilere uygun, yaygın olarak kullanılan yuvarlatılmış atom kütlelerini kullanalım:

$$A_r(\text{H}) = 1, \quad A_r(\text{C}) = 12, \quad A_r(\text{Ag}) = 108, \quad A_r(\text{Br}) = 80,$$

ve STP koşullarındaki molar gaz hacmini alalım:

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

6.1 Hidrokarbonların belirlenmesi

Hidrojene, $[H][H]$, göre bağıl yoğunluk, karışımın ortalama molar kütlelerini verir:

$$\overline{M} = 14.4 M(H_2) = 14.4(2.00) = 28.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Gümüşle yapılan deney, bir hidratasyon ürününün gümüş(I)'i indirgediğini ortaya koyar. Başlangıçta 0.070 mol gümüş(I) bulunurken, son gümüş bromür çökeltisindeki gümüş miktarı yalnızca

$$\frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}.$$

Aradaki fark, metal hâline indirgenen gümüşü temsil eder.

Olağan alken hidratasyonu, bu aldehit yükseltgenme tepkimesini vermeyen alkoller oluşturur. Olağan alkin hidratasyonunda etin, bir aldehit olan **etanal (asetaldehit)**, $CC=O$, oluşturur; daha yüksek karbon sayılı alkinler ise ketonları oluşturur. Dolayısıyla karışımda etin bulunmalıdır.

Aynı homolog serideki komşu üyesi propindir. Molar kütleleri,

$$M(C_2H_2) = 26.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(C_3H_4) = 40.0 \text{ g mol}^{-1},$$

gerektiği gibi, gözlenen 28.8 g mol^{-1} ortalama değerinin biri altında, diğeri üstündedir.

6.2 Tepkimelerin açıklanması

Denkleştirilmiş denklemler Cevaplar 6.2'de verilmiştir.

Etin hidratasyonu etanal verirken, propinin hidratasyonu **propanon (aseton)**, $CC(=O)C$, verir.

Alkinlerin olağan asit katalizli hidratasyonunda, su katılmasını enol-karbonil tautomerleşmesi izler.

Etanal, **etanoik aside (asetik asit)**, $CC(=O)O$, yükseltgenir. Her bir mol etanal, bir mol gümüş(I) oksidi indirgeyerek **iki mol metalik gümüş** oluşturur. Propanon bu aldehit yükseltgenmesine uğramaz.

Gümüş(I) oksit, gümüş(I) nitrat çözeltisine hidroksit eklenerek hazırlanabilir. Yükseltgenmeden sonra amonyak, çözünebilen **diammin gümüş(I) iyonunu**, $[NH_3] \rightarrow [Ag^+] \leftarrow [NH_3]$, oluşturarak kalan oksidi çözer. Bu iyonun gümüş çevresindeki koordinasyonu doğrusaldır; SMILES gösterimi donör bağlarını belirtir, ancak bu geometriyi ortaya koymaz. Metalik gümüş, süzülerek ayrılan çökelti olarak kalır.

Nitrik asitle, $O=[N^+](O^-)O$, asitlendirme amonyağı protonlar ve gümüş-amonyak kompleksini parçalar. Ardından **sodyum bromür**, $[Na^+].[Br^-]$, eklenmesi, kalan gümüş(I)'i gümüş bromür olarak çöktürür.

Analitik denklemlerdeki diğer moleküler ve iyonik türler şunlardır:

Tür	SMILES
Su	O
Amonyak	N
Gümüş(I) iyonu	[Ag+]
Hidroksit iyonu	[OH-]
Sulu ortamda asit-baz tepkimeleri için kısaltılmış gösterim olarak kullanılan hidrojen iyonu	[H+]
Amonyum iyonu	[NH4+]

Tür	SMILES
Bromür iyonu	[Br-]
Gümüş(I) oksit, iyonik formül birimi	[Ag+] . [O-2] . [Ag+]
Gümüş bromür, iyonik formül birimi	[Ag+] . [Br-]

Katıların formül birimlerine ait SMILES gösterimleri, kristal örgülerini temsil etmez.

Isıtılmış platin üzerinde tam hidrojenasyon, etinden **etan**, CC, propinden ise **propan**, CCC, verir. Her bir mol alkin için iki mol hidrojen gerekir. 6.4'teki hesaplama, bu aşama için gerçekte yalnızca etinin kaldığını gösterecektir.

6.3 Başlangıç karışımının bileşimi

Etinin mol kesri x olsun. Aynı koşullarda ölçülen gazlar için mol kesri hacim kesrine eşittir. Dolayısıyla,

$$26.0x + 40.0(1 - x) = 28.8,$$

buradan

$$x = \frac{40.0 - 28.8}{40.0 - 26.0} = 0.800.$$

Böylece hacimce bileşim

80.0% etin,	20.0% propin.
-------------	---------------

Başlangıçtaki toplam madde miktarı

$$n_0 = \frac{16.8 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.750 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$n_0(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.800(0.750) = 0.600 \text{ mol},$$

$$n_0(\text{C}_3\text{H}_4) = 0.200(0.750) = 0.150 \text{ mol}.$$

6.4 Her bir hidrokarbonun hidratasyona uğrayan yüzdesi

Gümüş(I) nitratin, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$, bir molü bir eşdeğer gümüş(I) sağlar; dolayısıyla 1 N çözelti, 1 mol dm^{-3} gümüş(I) içerir. Bu nedenle çözeltiden alınan kısım ile yapılan deneyde başlangıçtaki gümüş miktarı

$$n_{\text{Ag,initial}} = (0.070 \text{ dm}^3)(1 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.070 \text{ mol}.$$

İndirgenmemiş gümüş, gümüş bromür olarak geri kazanılmıştır:

$$n_{\text{Ag,unreduced}} = \frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}.$$

Sonuç olarak,

$$n_{\text{Ag,reduced}} = 0.070 - 0.050 = 0.020 \text{ mol}.$$

Bir mol etanal iki mol gümüş oluşturduğundan, alınan 10 g çözelti kısmının içerdiği etanal miktarı

$$n_{\text{etanal,alınan kısım}} = \frac{0.020}{2} = 0.010 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla 350 g çözeltinin tamamının içerdiği etanal miktarı

$$n_{\text{etanal, toplam}} = 0.010 \left(\frac{350}{10} \right) = 0.350 \text{ mol.}$$

Hidratasyonda her bir mol etinden bir mol etanal oluşur; buradan

$$n_{\text{etin, hidratasyona uğrayan}} = 0.350 \text{ mol.}$$

Böylece etinin hidratasyona uğrayan yüzdesi

$$\frac{0.350}{0.600} \times 100 = 58.3\%.$$

Geriye kalan etin miktarı

$$0.600 - 0.350 = 0.250 \text{ mol.}$$

Propinin dönüşümünü belirlemek için, hidratasyona uğramamış alkinlerin toplam mol sayısı u olsun. Tam hidrojenasyon için $2u$ mol hidrojen gerekir. 50% fazlasıyla eklenen miktar

$$n_{\text{H}_2, \text{added}} = 1.50(2u) = 3u.$$

Hidrojenasyondan sonra gaz, u mol alkan ve $3u - 2u = u$ mol artan hidrojen içerir. Dolayısıyla toplam madde miktarı $2u$ olur:

$$2u = \frac{11.2 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol,}$$

buradan

$$u = 0.250 \text{ mol.}$$

Bu, geriye kaldığı bilinen etin miktarına eşittir. Dolayısıyla hiç propin kalmamıştır:

$$n_{\text{propin, hidratasyona uğramayan}} = 0.250 - 0.250 = 0.$$

Başlangıçtaki 0.150 mol propinin tamamı hidratasyona uğramıştır:

$$\text{Hidratasyona uğrayan propin} = 100\%.$$

Hacim kontrolü olarak, son gaz 0.250 mol etan ve 0.250 mol hidrojenden oluşur; bunlar STP koşullarında $5.60 + 5.60 = 11.2 \text{ dm}^3$ hacim kaplar.

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