

IChO 1974

Teorik sorular ve çözümler · Bükreş, Romanya · 5 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1974/

Soru 1: Elektrolizle elde edilen hidrojenle metil oranja

Suyun elektrokimyasal olarak ayrıştırıldığı bir elektrik devresinde bir voltmetre, platin elektrotlar ve her biri 1.5 V gerilime ve 0.4 Ω iç dirence sahip, seri bağlanmış on galvanik hücreden oluşan bir batarya bulunmaktadır. Voltmetrenin direnci 0.5 Ω ve bataryanın polarizasyon gerilimi 1.5 V'tur. Elektrolitten 8 saat, 56 dakika ve 7 saniye boyunca elektrik akımı geçer. Bu yolla elde edilen hidrojen, başka bir maddeyle bir sentez tepkimesinde kullanılarak gaz hâlindeki **A** maddesi oluşturulur; bu madde, oksijenle yükseltgenerek oksit üzerinden **B** maddesine dönüştürülebilir.

B maddesi kullanılarak **C** maddesi hazırlanabilir ve bu maddenin hidrojenle indirgenmesiyle **D** maddesi elde edilebilir. **D** maddesi, 180 °C'de derişik sülfürik asit çözeltisiyle tepkimeye girerek sülfanilik asit oluşturur. Diazolama ve ardından p-N,N-dimetilanilin ile kenetlenme sonucunda bir azo boyası olan metil oranj oluşur.

Sorular:

- Yukarıda sözü edilen tüm tepkimelerin kimyasal denklemlerini yazınız.
- D** ürününün kütlesini hesaplayınız.
- Metil oranj indikatörünün tam kimyasal adını veriniz. Çözeltideki H_3O^+ iyonlarının derişimine bağlı olarak hangi değışikliklerin gerçekleştiğini yapı formülleriyle gösteriniz.

Bağıl atom kütleleri: $A_r(\text{N}) = 14$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{H}) = 1$.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

1. Maddeler şunlardır:

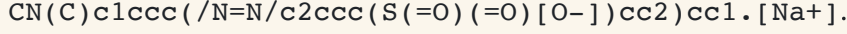
Etiket	Madde	SMILES
A	Amonyak, NH_3	<chem>N</chem>
B	Nitrik asit, HNO_3	<chem>O=[N+]([O-])O</chem>
C	Nitrobenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>
D	Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	<chem>Nc1ccccc1</chem>

Anilin sülfolanarak sülfanilik aside dönüştürülür; bu asit diazolanır ve N,N-dimetilanilin ile kenetlenerek metil oranji verir. Tüm denkleştirilmiş denklemler Çözüm 1'de yer almaktadır.

2. Dönüşümün nicel olduğu ve **C**'nin indirgenmesi için ek hidrojen sağlandığı varsayımıyla,

$$m(\mathbf{D}) \approx 31 \text{ g}.$$

3. Metil oranj, **sodyum 4-[[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]benzensülfonat** olup sodyum 4-[(4-dimetilaminofenil)azo]benzensülfonat olarak da adlandırılır. Yaygın *E* biçiminin SMILES gösterimi şöyledir:



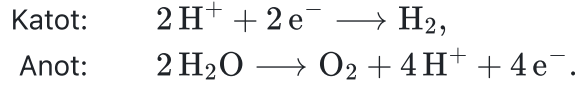
Azo anyonu **sarıdır**; hidronyum derişiminin artması, rezonans katkı yapıları Çözüm 3'te gösterilen **kırmızı protonlanmış biçimi** oluşturur.

Çözüm

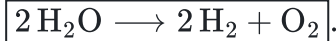
1. Maddelerin belirlenmesi ve denkleştirilmiş tepkime denklemleri

Sondan başa doğru gidildiğinde, sülfanilik asit, amino grubuna göre para konumunda bir sülfonik asit grubu taşıyan bir anilin türevidir. Dolayısıyla **D**, anilindir. Nitrobenzenin hidrojenlenmesi anilin verir; böylece **C** belirlenir. Nitrobenzen, benzenin nitrik asitle nitrolanmasıyla hazırlanabilir; böylece **B** belirlenir. Son olarak amonyak, hidrojen ve azottan sentezlenir ve azot oksitleri üzerinden nitrik aside yükseltgenebilir; böylece **A** belirlenir.

Suyun elektrolizi. Su (O), hidrojen ($[\text{H}][\text{H}]$) ve oksijen ($\text{O}=\text{O}$) oluşturur. Sulu çözeltide proton için kullanılan geleneksel H^+ ($[\text{H}^+]$) gösterimiyle elektrot tepkimeleri şöyledir:

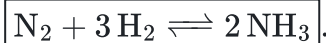


Böylece,

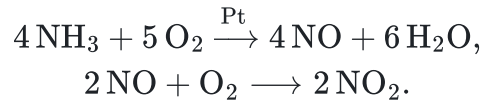


Bu proton gösteriminde protonun sudaki hidratasyonu belirtilmez.

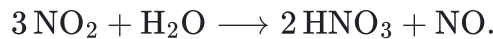
Amonyak, A'nın sentezi. Hidrojen, yüksek sıcaklık ve basınçta demir katalizör kullanılarak azotla ($\text{N}\equiv\text{N}$) tepkimeye girer:



A'nın nitrik asit, B'ye dönüştürülmesi. Katalitik yükseltgenme önce azot monoksit ($[\text{N}]=\text{O}$) verir; bu da daha ileri yükseltgenerek azot dioksite ($\text{O}=[\text{N}^+][\text{O}^-]$) dönüşür:



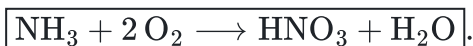
Suda soğurulma, nitrik asit oluşturur ve azot monoksiti yeniden meydana getirir:



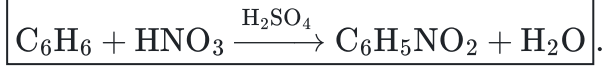
Yeniden oluşan azot monoksit tekrar yükseltgenir. Dolayısıyla yeterli oksijen varlığında soğurulmanın toplam denklemi şöyledir:



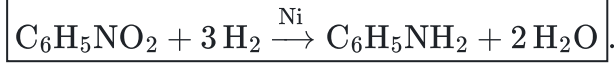
Buna göre amonyağın nitrik aside net dönüşümü şöyledir:



Nitrobenzen, C'nin hazırlanması. Benzen (c1ccccc1), derişik sülfürik asit (OS(=O)(=O)O) varlığında nitrik asitle nitrolanır:



Anilin, D'ye indirgenme. Örneğin nikel üzerinde gerçekleştirilen katalitik hidrojenleme şu tepkimeyi verir:



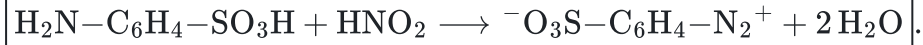
Anilinin sülfolanması. Derişik sülfürik asitle 180°C 'de ısıtma, sülfanilik asit, diğer adıyla 4-aminobenzensülfonik asit oluşturur: Nc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1.



Amino ve sülfonik asit grupları 1 ve 4 konumlarında bulunur. Sülfanilik asit genellikle [NH3+]c1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1 zwitteriyonu hâlinde bulunur; yukarıdaki denklemde nötr yapı gösterimi kullanılmıştır.

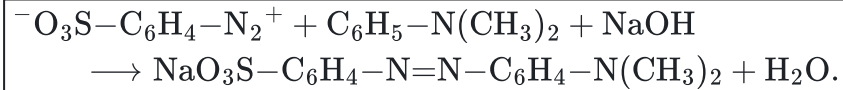
Diazolama. Nitröz asit (O=NO), yaklaşık $0-5^\circ\text{C}$ 'de asidik çözeltide amino grubunu bir diazonyum grubuna dönüştürür. Ürün, bir iç tuz olan 4-diazonyobenzensülfonattır: N#[N+]c1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1.

Denkleştirilmiş net oluşum tepkimesi şöyledir:



Diazonyum ve sülfonat grupları birbirlerine göre para konumunda kalır.

Azo kenetlenmesi ve metil oranj oluşumu. N,N-Dimetilanilin (CN(C)c1ccccc1), dimetilamino grubuna göre para konumundaki karbon atomundan kenetlenir. Kenetlenme ve ardından sodyum hidroksitle ([Na+].[OH-]) nötralleşmenin birleşik denklemi şöyledir:



Üründeki her iki benzen halkası da para-disüstitüedir. Ürün, Cevap 3'te tanımlanan sodyum tuzu metil oranjdır.

2. Anilinin kütlesi

Verilen dirençler seri bağlı dirençler olarak ele alındığında, toplam elektromotor kuvvet ve direnç şöyledir:

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= 10(1.5 \text{ V}) = 15 \text{ V}, \\ R &= 10(0.4 \Omega) + 0.5 \Omega = 4.5 \Omega.\end{aligned}$$

Polarizasyon gerilimi, uygulanan elektromotor kuvvete karşı koyar. Dolayısıyla

$$I = \frac{\mathcal{E} - E_{\text{pol}}}{R} = \frac{15 - 1.5}{4.5} = 3.0 \text{ A}.$$

Elektroliz süresi şöyledir:

$$t = 8(3600) + 56(60) + 7 = 32167 \text{ s}.$$

Dolayısıyla geçen yük şöyledir:

$$Q = It = (3.0 \text{ A})(32167 \text{ s}) = 96501 \text{ C}.$$

Standart Faraday sabiti $F \approx 96500 \text{ C mol}^{-1}$ kullanılarak ve akım veriminin tam olduğu varsayılarak, iki mol elektronun bir mol hidrojen oluşturduğu bulunur:

$$n(\text{H}_2) = \frac{Q}{2F} = \frac{96501}{2(96500)} \approx 0.500 \text{ mol}.$$

Amonyak sentezinden şu sonuç elde edilir:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{2}{3}n(\text{H}_2) \approx \frac{1}{3} \text{ mol}.$$

Sonraki stokiometrik ilişkiler şöyledir:

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{HNO}_3) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2),$$

burada dönüşümün nicel olduğu, diğer reaktiflerin yeterli miktarda bulunduğu ve nitrobenzenin indirgenmesi için ek hidrojen sağlandığı varsayılmıştır.

Anilinin molekül formülü $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ olduğundan,

$$M(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}) = 6(12) + 7(1) + 14 = 93 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece,

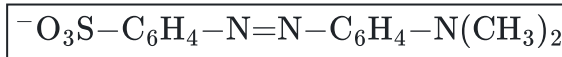
$$m(\text{D}) = \left(\frac{1}{3} \text{ mol} \right) (93 \text{ g mol}^{-1}) \approx 31 \text{ g}.$$

3. Metil oranj: adı, yapıları ve indikatör dengesi

Tam kimyasal adı **sodyum 4-{[4-(dimetilamino)fenil]diazenil}benzensülfonat** olup yaygın *E* azo konfigürasyonuna sahiptir:

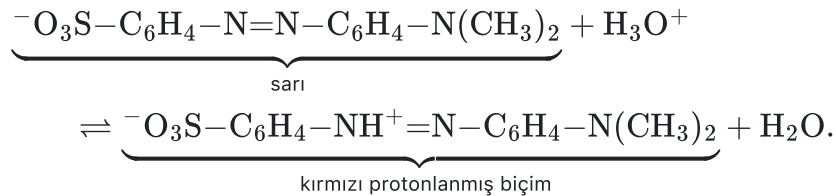
CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.[Na+].

Sodyum iyonu, Na^+ ([Na+]), seyirci iyondur. Bu iyon gösterilmediğinde, sarı metil oranj anyonu şöyledir:



SMILES gösterimi CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1 şeklindedir.

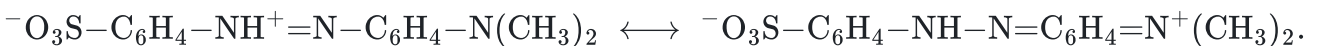
Hidronyum, H_3O^+ ([OH3+]), sülfolanmış halkaya bağlı azo azotunu protonlar:



Bu protonlanmış metil oranj zwitteriyonunun azo biçiminin SMILES gösterimi şöyledir:

CN(C)c1ccc(/N=[NH+]/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.

Pozitif yükü delokalizedir. Önemli bir alternatif rezonans katkı yapısı, para-kinoid biçimdir:



Protonlanmış metil oranjın para-kinoid rezonans katkı yapısının SMILES gösterimi şöyledir:

C[N+](C)=C1C=CC(=NNc2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)C=C1.

Bu katkı yapısını doğru biçimde çizmek için sülfolanmış halkayı aromatik olarak koruyunuz. Diğer halkada, azo grubundan gelen azotu 1 numaralı karbona, dimetilamino azotunu ise 4 numaralı karbona yerleştiriniz. Bu iki karbondan kendilerine bağlı azotlara halka dışı çift bağlar ve 2–3 ile 5–6 numaralı karbonlar arasına halka içi çift bağlar çiziniz. Pozitif yükü dimetilamino azotu taşır; proton, sülfolanmış halkaya bağlı azot üzerinde kalır.

Bunlar, aynı protonlanmış türün rezonans katkı yapılarıdır. SMILES, her katkı yapısını ayrı ayrı kaydeder; elektronların bu yapılar arasındaki delokalizasyonunu kendi başına göstermez.

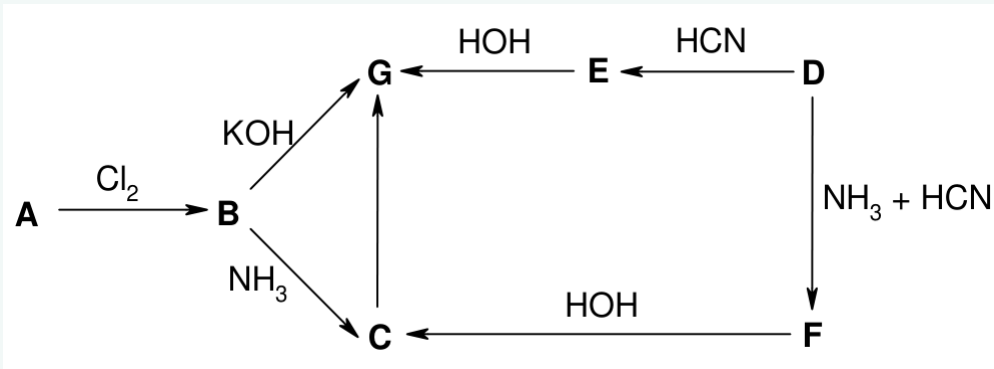
Sonuç olarak:

- $[\text{H}_3\text{O}^+]$ derişiminin artması protonlanmış biçimi destekler ve **kırmızı** bir çözelti verir.
- $[\text{H}_3\text{O}^+]$ derişiminin azalması azo anyonunu destekler ve **sarı** bir çözelti verir.
- Ara oranlar **turuncu** geçiş rengini oluşturur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: G maddesinin elde edilmesini sağlayan tepkime şeması

G maddesi, aşağıdaki şemaya göre çeşitli yöntemlerle hazırlanabilir:



A bileşiği kütlece %48.60 karbon, %8.10 hidrojen ve %43.30 oksijen içerir. Taze hazırlanmış gümüş(I) oksit ile tepkimeye girerek çözünmeyen bir tuz oluşturur. 0.74 g **A** bileşiğinden 1.81 g gümüş(I) tuzu oluşur.

D bileşiği kütlece %54.54 karbon, %9.09 hidrojen ve %36.37 oksijen içerir. NaHSO_3 ile birleşerek %21.6 kükürt içeren bir bileşik oluşturur.

Sorular:

1. **A** ve **D** maddelerinin molekül formüllerini ve yapı formüllerini yazınız.
2. **B**, **C**, **E**, **F** ve **G** maddelerinin yapı formüllerini yazınız.
3. Şemada oklarla gösterilen tepkimeleri sınıflandırınız ve **B** → **G** ile **D** → **E** tepkimelerini daha ayrıntılı olarak tartışınız.
4. **G** maddesinin olası izomerlerinin yapı formüllerini yazınız ve izomerlik türünü belirtiniz.

Bağıl atom kütleleri:

$$A_r(\text{C}) = 12; \quad A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Ag}) = 108; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{S}) = 32.$$

Cevaplar

1. A ve D:

Madde	Adı	Molekül formülü	Yoğunlaştırılmış yapı formülü	SMILES
A	Propanoik asit (propiyonik asit)	$C_3H_6O_2$	CH_3CH_2COOH	<chem>CCC(=O)O</chem>
D	Etanal (asetaldehit)	C_2H_4O	CH_3CHO	<chem>CC=O</chem>

2. Diğer bileşikler:

Madde	Adı	Yoğunlaştırılmış yapı formülü	SMILES
B	2-Kloropropanoik asit	$CH_3CHClCOOH$	<chem>CC(Cl)C(=O)O</chem>
C	2-Aminopropanoik asit (alanin)	$CH_3CH(NH_2)COOH$	<chem>CC(N)C(=O)O</chem>
E	2-Hidroksipropannitril (asetaldehit siyanohidrini)	$CH_3CH(OH)CN$	<chem>CC(O)C#N</chem>
F	2-Aminopropannitril	$CH_3CH(NH_2)CN$	<chem>CC(N)C#N</chem>
G	2-Hidroksipropanoik asit (laktik asit)	$CH_3CH(OH)COOH$	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>

Bu SMILES gösterimlerinde stereokimya belirtilmemiştir. Akiral tepkime koşullarında kiral ürünler rasematlar olarak elde edilir.

3. Tepkimelerin sınıflandırılması:

Ok	Sınıflandırma
A → B	Yer değiştirme: karboksil grubuna komşu karbondan klorlama
B → G	Nükleofilik yer değiştirme: klorun hidroksil ile yer değiştirmesi
B → C	Amonyak ile nükleofilik yer değiştirme; amonoliz
C → G	Nitrozatif deaminasyon; amino grubunun hidroksil ile yer değiştirmesi
D → E	Karbonil grubuna nükleofilik katılma; siyanohidrin oluşumu
E → G	Bir nitrilin karboksilik aside hidrolizi
D → F	Kondenzasyon ve ardından siyanür katılması; Strecker sentezinin aminonitril oluşum aşaması
F → C	Bir nitrilin karboksilik aside hidrolizi

C → G için eksik bırakılan reaktif nitroz asittir, HNO_2 , $ON=O$. Sulu potasyum hidroksit, **B → G** tepkimesinde başlangıçta bir laktat tuzu verir; asitlendirme sonucunda serbest **G** elde edilir.

4. G'nin, birbirinin enantiyomeri olan iki optik izomeri vardır:

İzomer	Stereokimyasal SMILES
(<i>S</i>)-2-Hidroksipropanoik asit	<chem>C[C@H](O)C(=O)O</chem>
(<i>R</i>)-2-Hidroksipropanoik asit	<chem>C[C@@H](O)C(=O)O</chem>

Hidroksikarboksilik asitler ailesindeki **3-hidroksipropanoik asit**, HOCH2CH2COOH, OCCC(=O)O, aynı zamanda G'nin **konum izomerliği gösteren bir yapı izomeridir**.

Çözüm

1. A ve D'nin belirlenmesi

A için, 100 g numunedeki madde miktarları şöyledir:

$$n(\text{C}) = \frac{48.60}{12} = 4.050 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = \frac{8.10}{1} = 8.10 \text{ mol}, \quad n(\text{O}) = \frac{43.30}{16} = 2.70625 \text{ mol}.$$

Böylece,

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 1.4965 : 2.9931 : 1 \approx 3 : 6 : 2.$$

Dolayısıyla basit formül C3H6O2 olup basit formüle karşılık gelen molar kütle

$$3(12) + 6(1) + 2(16) = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

Gümüş(I) oksit ile gümüş tuzu oluşması, bileşiğin bir karboksilik asit olduğunu gösterir. Bu basit formülün tam sayı katı olan C_{3k}H_{6k}O_{2k} formülünün doymamışlık derecesi yalnızca birdir:

$$\text{DBE} = 1 + 3k - \frac{6k}{2} = 1.$$

Bu nedenle yalnızca bir karboksil grubu içerebilir. Gümüş tuzu oluşurken molekül başına bir asidik hidrojenin yerini gümüş alır ve molar kütle şu kadar artar:

$$108 - 1 = 107 \text{ g mol}^{-1}.$$

Buna göre,

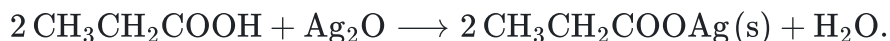
$$n(\text{A}) = \frac{(1.81 - 0.74) \text{ g}}{107 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0100 \text{ mol},$$

ve

$$M(\text{A}) = \frac{0.74 \text{ g}}{0.0100 \text{ mol}} = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

Molekül formülü basit formüle eşittir. Üç karbonlu karboksilik asit **propanoik asittir**, CCC(=O)O.

Tuz oluşum tepkimesi şöyledir:



Burada gümüş(I) oksit iyonik olarak $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^{2-}]$, gümüş propanoat CCC(=O)[O-] \cdot [\text{Ag}^+] ve su o ile gösterilir. Bu iyonik SMILES gösterimleri, katı hâldeki koordinasyonu değil bileşimi belirtir.

Gümüş tuzunun molar kütlesi

$$M(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}) = 36 + 5 + 32 + 108 = 181 \text{ g mol}^{-1},$$

olduğundan beklenen tuz kütlesi

$$0.0100 \text{ mol} \times 181 \text{ g mol}^{-1} = 1.81 \text{ g},$$

olup verilen ürün miktarıyla tam olarak örtüşür.

D için, 100 g numunedeki karşılık gelen madde miktarları şöyledir:

$$\frac{54.54}{12} : \frac{9.09}{1} : \frac{36.37}{16} = 4.545 : 9.09 : 2.273125 \approx 2 : 4 : 1.$$

Dolayısıyla basit formülü $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ olup basit formüle karşılık gelen molar kütle 44 g mol^{-1} değerindedir.

Sodyum hidrojen sülfid, NaHSO_3 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})\text{O}$, katılması bir karbonil bileşiğine işaret eder.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ formülünün herhangi bir tam sayı katının da doymamışlık derecesi yalnızca birdir; dolayısıyla bir karbonil grubu vardır ve molekül başına bir hidrojen sülfid birimi katılır.

$$M(\text{NaHSO}_3) = 23 + 1 + 32 + 3(16) = 104 \text{ g mol}^{-1},$$

olduğundan, katılma ürünündeki kükürdün kütle kesri şu bağıntıyı verir:

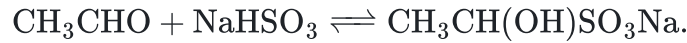
$$\frac{32}{M(\text{D}) + 104} = 0.216.$$

Dolayısıyla,

$$M(\text{D}) = \frac{32}{0.216} - 104 = 44.1 \text{ g mol}^{-1} \approx 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece D'nin molekül formülü $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ olur. İki karbonlu bir karbonil bileşiği, **etanal** aldehidi, $\text{CC}=\text{O}$, olmalıdır.

Katılma tepkimesi şöyledir:



Ürün **sodyum 1-hidroksietan-1-sülfonattır**, $\text{CC}(\text{O})\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Na}^+]$. Molar kütlesi 148 g mol^{-1} olduğundan

$$w(\text{S}) = \frac{32}{148} \times 100\% = 21.6\%.$$

2. B, C, E, F ve G'nin belirlenmesi

D'den yola çıkmak, G'yi belirlemenin en doğrudan yoludur.

Etanale **hidrojen siyanür**, $\text{C}\equiv\text{N}$, katılmasıyla hidroksil ve siyano grupları, başlangıçtaki karbonil karbonuna bağlanır. Dolayısıyla E ürünü **2-hidroksipropannitrildir**:



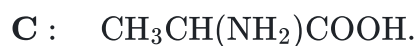
Hidroliz, karbon iskeletini değiştirmeden nitril karbonunu karboksil karbonuna dönüştürür. Böylece G, **2-hidroksipropanoik asittir**:



Klorun hidroksil ile yer değiştirmesiyle bu G'nin elde edilebilmesi için B'deki klorun 2 numaralı karbona bağlı olması gerekir:



Amonyak, N , kullanılarak bu klorun bir amino grubu ile yer değiştirmesi C'yi, yani **alanini**, verir:



Son olarak etanal, amonyak ve hidrojen siyanür ile tepkimeye girerek karşılık gelen aminonitril F'yi oluşturur:



Nitril grubunun hidrolizi alanin verir; bu da hem F'yi hem de C'yi bağımsız olarak doğrular.

3. Denkleştirilmiş denklemler ve tepkime mekanizmaları

Aşağıdaki denklemlerde, açıkça bir tuz gösterilmediği sürece organik bileşiklerin yüksüz moleküler biçimleri kullanılmıştır. Nitril hidrolizi, genellikle ısıtma eşliğinde, uygun sulu asidik veya bazik koşullar gerektirir; tepkime sırasındaki protonlanma durumları pH'ye bağlıdır.

A → B: α-klorlama



Bu, bir karboksilik asidin α-halojenlenmesi için olağan koşullarda, bir α hidrojeninin klor ile yer değiştirmesidir. Klorun SMILES gösterimi ClCl ; hidrojen klorürün SMILES gösterimi Cl şeklindedir.

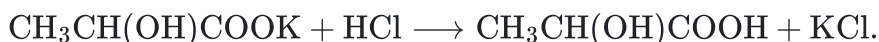
B → G: hidrolitik nükleofilik yer değiştirme

Sulu **potasyum hidroksit**, $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, ile nötralleşme ve klorun yer değiştirmesi sonucunda

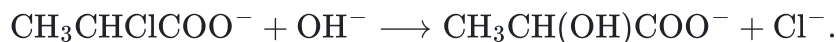


Bazik çözeltideki organik ürün **potasyum laktattır**, $\text{CC}(\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{K}^+]$. Potasyum klorürün gösterimi $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ şeklindedir.

Ardından asitlendirme, serbest laktik asit verir:



Bir eşdeğer hidroksit karboksil grubunu nötralleştirir; bir diğeri yer değiştirmeyi gerçekleştirir. Yer değiştirme iyonik olarak şöyle gösterilebilir:

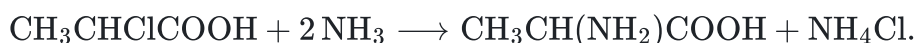


Tepkimeye katılan iyonlar şunlardır:

- **2-Kloropropanoat:** $\text{CC}(\text{Cl})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$
- **Hidroksit:** $[\text{OH}^-]$
- **Laktat:** $\text{CC}(\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$
- **Klorür:** $[\text{Cl}^-]$

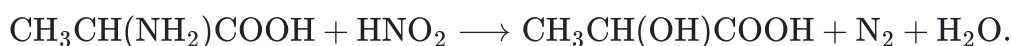
Doğrudan bir S_N2 mekanizmasıyla açıklamada, hidroksitin oksijenindeki bir ortaklanmamış elektron çifti, α karbonuna klorun karşı tarafından saldırır. Karbon–oksijen bağı oluşurken karbon–klor bağının elektron çifti klora geçer. Böyle bir doğrudan yer değiştirme, tek bir stereomerkezin konfigürasyonunu tersine çevirir. B, akiral koşullarda rasemik olarak oluştuğundan bu yol rasemik G verir.

B → C: amonoliz



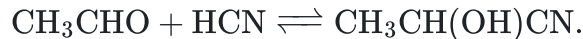
Bu bir nükleofilik yer değiştirmedir. Bir amonyak molekülü amino grubunu sağlarken diğeri açığa çıkan protonu alır. **Amonyum klorürün** SMILES gösterimi $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ şeklindedir.

C → G: nitrozatif deaminasyon



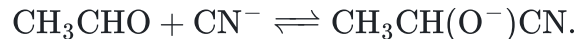
Nitröz asit, $\text{ON}=\text{O}$, **azot**, $\text{N}\equiv\text{N}$, çıkışıyla amino grubunun hidroksil ile yer değiştirmesini sağlar. Bu, şemadaki dikey ok üzerinde eksik bırakılan reaktifi belirler.

D → E: siyanohidrin oluşumu



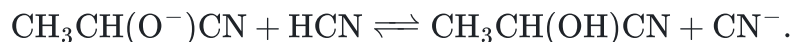
Bu, karbonil grubuna nükleofilik katılmadır. Mekanizma iki basamakta ilerler.

İlk olarak **siyanür iyonu**, $[\text{C}-]\equiv\text{N}$, karbon atomu üzerinden elektrofilik karbonil karbonuna saldırır. Karbonilin π elektron çifti oksijene geçer:



Ara ürün **siyanohidrin alkoksittir**, $\text{CC}([\text{O}-])\text{C}\equiv\text{N}$.

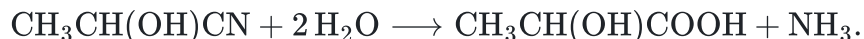
İkinci olarak alkoksit, hidrojen siyanürden bir proton alır:



Siyanür yeniden oluşur. Net değişimler, bir karbon-karbon bağının oluşması ve karbonil grubunun bir alkol grubuna dönüşmesidir.

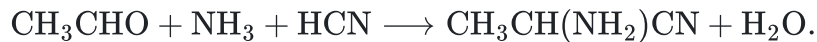
Karbonil karbonu başlangıçta üçgen düzlemsel geometriye sahiptir. Akiral bir ortamda iki yüzüne saldırı olasılığı eşittir ve E'nin iki enantiyomeri eşit miktarlarda oluşur. Bu nedenle ardından gerçekleşen nitril hidrolizi rasemik G verir.

E → G: nitril hidrolizi

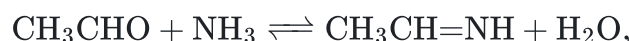


Nitril grubu, bir amit ara ürünü üzerinden hidroliz edilerek karboksil grubuna dönüşür.

D → F: aminonitril oluşumu



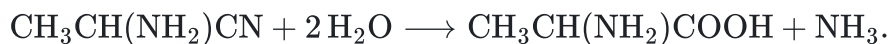
Bu, Strecker sentezinin aminonitril oluşum aşamasıdır. Etanalın amonyak ile kondenzasyonunu ve ardından siyanür katılmasını içerir. Kondenzasyon ara ürünü **etanimindir**, $\text{CC}=\text{N}$:



ardından toplamda şu tepkime gerçekleşir:



F → C: nitril hidrolizi



Amino grubu korunurken nitril grubu karboksil grubuna dönüşür ve alanin elde edilir.

4. G'nin izomerliği

Laktik asidin merkezdeki karbonu dört farklı gruba bağlıdır:



Dolayısıyla bu karbon bir stereojenik merkezdir. Bu bağlanma düzenine sahip tam olarak iki stereoizomer vardır: (*S*)-**laktik asit**, $\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ ve (*R*)-**laktik asit**, $\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Bunlar üst üste çakıştırılamayan ayna görüntüleridir: **optik izomerler, yani enantiyomerlerdir**.

Fischer izdüşümleri tam olarak şöyle belirtilebilir. Karboksil grubunu üste, metil grubunu alta yerleştirin:

İzomer	Soldaki yatay grup	Sağdaki yatay grup
(S)-Laktik asit	OH	H
(R)-Laktik asit	H	OH

Bu izdüşümlerde yatay bağlar gözlemciye doğru, dikey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir. Öncelik sırası hidroksil > karboksil > metil > hidrojen şeklindedir.

Enantiyomerlerin aynı ölçüm koşullarındaki optik döndürmeleri eşit büyüklükte ve zıt yönlüdür. Eşmolar karışımları optikçe etkin değildir.

Yapı izomerleri de kastediliyorsa, $C_3H_6O_3$ formülüne sahip diğer doymuş hidroksikarboksilik asit şudur:

Adı	Yapısı	SMILES	G ile ilişkisi
3-Hidroksipropanoik asit	$HOCH_2CH_2COOH$	<chem>occc(=O)O</chem>	Konum izomeri; akiral

Farklı fonksiyonel grup düzenlemeleri de dikkate alındığında başka yapı izomerleri elde edilir. Örnekler arasında **metoksietanoik asit**, CH_3OCH_2COOH , occc(=O)O ve **metil 2-hidroksietanoat (metil glikolat)**, $HOCH_2COOCH_3$, coc(=O)CO yer alır. Bunlar **fonksiyonel grup izomerliğine** örnektir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: 0.2 M A-H çözeltilerinin asit-baz tepkimeleri

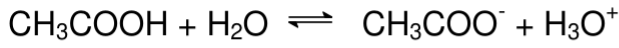
Aşağıdaki 0.2 molar çözeltiler mevcuttur:

A: HCl	B: HSO_4^-	C: CH_3COOH	D: NaOH
E: CO_3^{2-}	F: CH_3COONa	G: HPO_4^{2-}	H: H_2SO_4

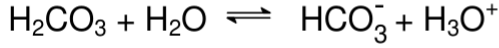
Sorular:

1. **C** çözeltisindeki H_3O^+ iyonlarının derişimini belirleyiniz.
2. **A** çözeltisinin pH değerini belirleyiniz.
3. **B** ve **E** maddeleri tepkimeye sokulduğunda gerçekleşen kimyasal tepkimenin denklemini yazınız ve eşlenik asit-baz çiftlerini belirtiniz.
4. **A**, **B** ve **C** maddelerinin asit-baz özelliklerini karşılaştırınız ve hangisinin en belirgin bazik özellikleri göstereceğini belirleyiniz. Kararınızı açıklayınız.
5. **B** ve **G** maddeleri arasındaki tepkimenin kimyasal denklemini yazınız ve dengenin kayma yönünü açıklayınız.
6. **C** ve **E** maddeleri arasındaki tepkimenin kimyasal denklemini yazınız ve dengenin kayma yönünü açıklayınız.
7. 20.0 cm^3 **H** çözeltisini nötrleştirmek için gereken **D** çözeltisinin hacmini hesaplayınız.
8. Bir litre **A** çözeltisinde bulunan hidrojen klorür, 202.65 kPa basınçta ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gaz hâlinde olsaydı hacmi ne olurdu?

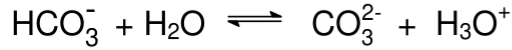
İyonlaşma sabitleri:



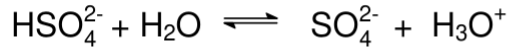
$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$



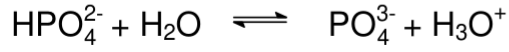
$$K_a = 4.4 \times 10^{-7}$$



$$K_a = 4.7 \times 10^{-11}$$



$$K_a = 1.7 \times 10^{-2}$$



$$K_a = 4.4 \times 10^{-13}$$

Bağıl atom kütleleri:

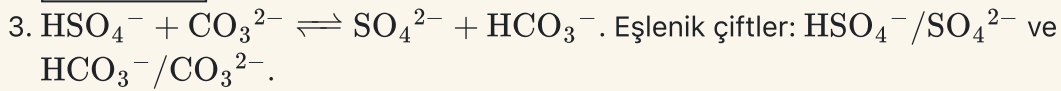
$$A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{O}) = 16.$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

$$1. [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$2. \text{pH} = 0.70.$$



4. Asit kuvveti: $A > B > C$. **C en yüksek pH değerine sahiptir ve en az asidiktir; B amfiprotiktir.** Bunlar, "en belirgin bazı özellikler" ifadesinin iki olası yorumunu birbirinden ayırır.

5. $\text{HSO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$; denge ürünler yönündedir. Bu tepkimenin denge sabitini hesaplamak için gereken sabit verilmemiştir.

6. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^-$; $K = 3.8 \times 10^5$ olup denge büyük ölçüde ürünler yönündedir. Yeterli miktarda asit bulunduğunda, tepkimenin devamında CO_2 açığa çıkar.

$$7. V_D = 40.0 \text{ cm}^3.$$

$$8. \text{ Gazın ideal olduğu kabul edilirse } V \approx 2.54 \text{ dm}^3.$$

Çözüm

Cevaplarda ve hesaplamalarda kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıda bir araya getirilmiştir. SMILES, atomların bağlanma düzenini ve formal yükleri gösterir; sulu ortamda solvatasyonu, rezonans delokalizasyonunu veya proton aktarımının yönünü göstermez. Noktalar, tuzların iyonik bileşenlerini birbirinden ayırır.

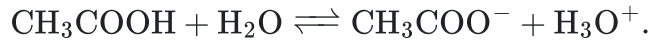
Tür	Adı	SMILES
HCl	Hidrojen klorür	Cl
HSO_4^-	Hidrojen sülfat iyonu	O=S(=O)(O)[O-]
CH_3COOH	Asetik asit	CC(=O)O

Tür	Adı	SMILES
NaOH	Sodyum hidroksit	[Na+] . [OH-]
CO ₃ ²⁻	Karbonat iyonu	O=C([O-])[O-]
CH ₃ COONa	Sodyum asetat	CC(=O)[O-].[Na+]
HPO ₄ ²⁻	Hidrojen fosfat iyonu	O=P(O)([O-])[O-]
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit	O=S(=O)(O)O
H ₂ O	Su	O
H ₃ O ⁺	Hidronyum iyonu	[OH3+]
Cl ⁻	Klorür iyonu	[Cl-]
CH ₃ COO ⁻	Asetat iyonu	CC(=O)[O-]
SO ₄ ²⁻	Sülfat iyonu	O=S(=O)([O-])[O-]
HCO ₃ ⁻	Hidrojen karbonat iyonu	O=C(O)[O-]
H ₂ CO ₃	Karbonik asit	O=C(O)O
CO ₂	Karbon dioksit	O=C=O
H ₂ PO ₄ ⁻	Dihidrojen fosfat iyonu	O=P(O)(O)[O-]
PO ₄ ³⁻	Fosfat iyonu	O=P([O-])([O-])[O-]
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat	[Na+] . [Na+] . [O-]S(=O)(=O)[O-]

Hesaplamalarda sulu çözelti dengeleri için kullanılan standart derişim yaklaşımı uygulanmıştır.

1. C çözeltisindeki hidronyum derişimi

Asetik asit aşağıdaki denkleme göre ayrışır:



$c_0 = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ ve $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ olsun. Suyun çok küçük katkısı ihmal edildiğinde,

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - x.$$

Böylece

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x} = 1.8 \times 10^{-5}.$$

İkinci dereceden denklem çözüldüğünde

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_ac_0}}{2} = 1.8884 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

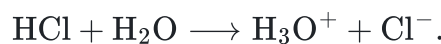
Dolayısıyla,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$x \approx \sqrt{K_ac_0}$ yaklaşımı, yuvarlama yapıldığında aynı sonucu verir. Asidin yalnızca 0.94% kadarı ayrıştığından bu yaklaşım geçerlidir.

2. A çözeltisinin pH değeri

Hidrojen klorür kuvvetli bir asittir ve hemen hemen tamamen iyonlaşır:



Buna göre,

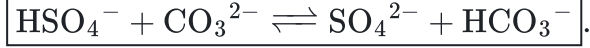
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.2 \text{ mol dm}^{-3},$$

ve

$$\text{pH} = -\log_{10}(0.2) = 0.699 \approx 0.70.$$

3. B ile E arasındaki tepkime; eşlenik çiftler

Hidrojen sülfat, karbonata bir proton verir:



Asit önce yazılmak üzere eşlenik asit–baz çiftleri şunlardır:

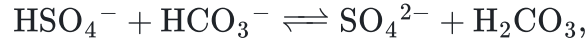


Bu proton aktarımının denge sabiti

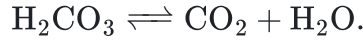
$$K = \frac{K_a(\text{HSO}_4^-)}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1.7 \times 10^{-2}}{4.7 \times 10^{-11}} = 3.6 \times 10^8.$$

Bu nedenle tepkimede denge büyük ölçüde ürünler yönündedir.

Karbonat iyonu başına en az iki eşdeğer hidrojen sülfat sağlanırsa ikinci bir proton aktarımı mümkündür:



ardından

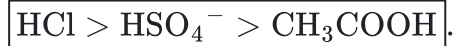


Ek eşlenik çift $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ çiftidir. Karbon dioksitin ortamdan uzaklaşmasıyla toplam tepkime şöyledir:



4. A, B ve C'nin asit–baz özellikleri

Asit kuvvetleri aşağıdaki sırayla azalır:



Hidrojen klorür kuvvetli bir asittir. Hidrojen sülfatın asitlik sabiti $K_a = 1.7 \times 10^{-2}$ iken asetik asidinki çok daha küçük olup $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ değerindedir.

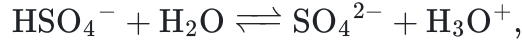
Eşit analitik derişimlerde, yaklaşık hidronyum derişimleri ve pH değerleri şöyledir:

Çözelti	$[\text{H}_3\text{O}^+]$, mol dm ⁻³	pH
A	0.200	0.70
B	0.0504	1.30
C	0.00189	2.72

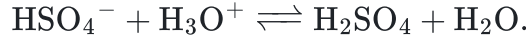
B için bu değer $x^2 / (0.2 - x) = 1.7 \times 10^{-2}$ denkleminde elde edilir.

Dolayısıyla, **“en bazik” ifadesi üç çözelti arasında en yüksek pH değerine sahip olmayı ifade ediyorsa cevap C'dir.** Bununla birlikte üç çözelti de asidiktir.

Ayrı bir ayırım daha vardır: Sulu ortamlar için kullanılan olağan asit–baz sınıflandırmasında **B amfiprotiktir**. Bir proton verebilir,



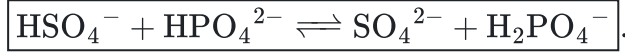
veya yeterince asidik bir ortamda bir proton alabilir,



Bu nedenle, belirlenmesi istenen tür hem asit hem de baz davranışı gösteren tür ise cevap B'dir. Amfiprotik özellik tek başına türlerin kendilerine özgü proton alma bazlıklarını sıralamaya yetmez.

5. B ile G arasındaki tepkime

Hidrojen sülfat proton vericisi, hidrojen fosfat ise proton alıcısı olarak davranır:

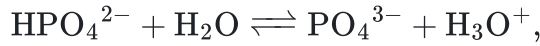


Dihidrojen fosfat, hidrojen sülfattan daha zayıf bir asit olduğundan denge ürünler yönündedir: Proton aktarımı sonucunda daha zayıf asit–baz çifti oluşur.

Denge sabiti şu şekilde ifade edilir:

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HSO}_4^-][\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_a(\text{HSO}_4^-)}{K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}.$$

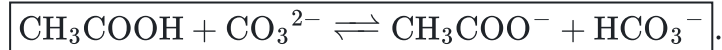
Ancak $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ verilmemiştir. Listelenen 4.4×10^{-13} değeri



tepkimesine aittir ve istenen tepkime için paydada kullanılamaz. Dolayısıyla yukarıda belirtilen yön, asit kuvvetleri arasındaki nitel ilişkiye dayanır; yalnızca verilen tablo kullanılarak sayısal bir denge sabiti hesaplanamaz.

6. C ile E arasındaki tepkime

Asetik asit, karbonata bir proton aktarır:

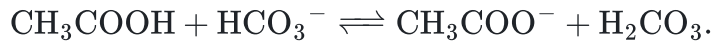


Bu tepkimenin denge sabiti

$$K = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.7 \times 10^{-11}} = \boxed{3.8 \times 10^5}.$$

Dolayısıyla denge büyük ölçüde sağ taraftadır. Asetik asit, proton vericisi olarak hidrojen karbonattan çok daha kuvvetlidir.

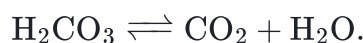
Ek asetik asit bulunduğu hidrojen karbonat da bir proton alır:



Bu basamak için,

$$K = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.4 \times 10^{-7}} \approx 41,$$

olduğundan bu tepkime de denge ürünler yönündedir. Karbon dioksitin oluşması ve ortamdan uzaklaşması tepkimeyi daha da ileri götürür:



Karbonat iyonu başına iki eşdeğer asit bulunduğunda toplam tepkime şöyledir:



7. H'yi nötrleştirmek için gereken D hacmi

Tam nötrleşme için her bir mol sülfürik asit başına iki mol sodyum hidroksit gerekir:



Sülfürik asidin madde miktarı

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \times 20.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$n(\text{NaOH}) = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

ve

$$V_D = \frac{8.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.2 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.0400 \text{ dm}^3.$$

Böylece,

$$V_D = 40.0 \text{ cm}^3.$$

Ortak molarite sadeleştiğinden, belirtilen koşullarda gereken baz hacmi asit hacminin tam olarak iki katıdır.

8. Gaz hâlindeki hidrojen klorürün hacmi

Bir litre A çözeltisi, aşağıdaki miktara eşdeğer hidrojen klorür içerir:

$$n(\text{HCl}) = 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \times 1 \text{ dm}^3 = 0.2 \text{ mol}.$$

İdeal gaz denklemi

$$V = \frac{nRT}{p},$$

şu değerlerle kullanıldığında,

$$T = 37 + 273.15 = 310.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

şu sonuç elde edilir:

$$V = \frac{(0.2)(8.314)(310.15)}{202.65} \text{ dm}^3 = 2.5449 \text{ dm}^3.$$

Böylece,

$$V \approx 2.54 \text{ dm}^3,$$

yani yaklaşık 2.5 L bulunur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Oksijen içeren iki organik bileşiğin karışımı

Bir karışım, **A** ve **B** olmak üzere iki organik bileşik içermektedir. Her ikisinin de moleküllerinde oksijen bulunur ve bu bileşikler birbirleriyle her oranda karışabilir. Bu karışım soğutularak yükseltgendiğinde, NaHSO_3 ile birleşen tek bir madde, **C**, oluşur. NaHSO_3 ile tepkimede oluşan maddenin molar kütlesinin **C** maddesinin molar kütlesine oranı 2.7931'dir.

A ve **B** maddelerinin karışımı, bir ödyometrede stokiometrik miktarda hava (hacimce %20 O_2 ve %80 N_2) varlığında yakıldığında, standart sıcaklık ve basınçta (STP) toplam hacmi 5.432 dm^3 olan bir gaz karışımı elde edilir. Gaz karışımı bir $\text{Ba}(\text{OH})_2$ çözeltisinden kabarcıklar hâlinde geçirildikten sonra hacmi %15.46 azalır.

Sorular:

4.1 **A** ve **B** maddelerinin yapı formüllerini yazınız.

4.2 Karışımdaki **A** ve **B** maddelerinin mol oranını hesaplayınız.

$$A_r(\text{C}) = 12; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{Na}) = 23.$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1** Kastedilen bileşikler **A**: **propan-2-ol**, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, SMILES $\text{CC}(\text{O})\text{C}$ ve **B**: **propan-2-on (aseton)**, CH_3COCH_3 , SMILES $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ bileşikleridir. Etiketler birbiriyle değiştirilebilir.
- 4.2** Bu etiketlerle,

$$n(\text{A}) : n(\text{B}) \approx 1 : 4.$$

Metinde verilen yüzde doğrudan kullanıldığında 1 : 3.94 elde edilir; basit 1 : 4 oranı, yuvarlama sonrasında verilen yüzdeyi yeniden verir.

Çözüm

4.1 — Bileşiklerin belirlenmesi

Bir aldehit veya keton, genellikle karbonil grubu başına bir formül birimi sodyum hidrojen sülfid, NaHSO_3 , SMILES $[\text{Na}+].[O-]\text{S}(=\text{O})\text{O}$, ile başka bir molekül ayrılmaksızın katılma tepkimesi verir.

$A_r(\text{H}) = 1$ alındığında,

$$M(\text{NaHSO}_3) = 23 + 1 + 32 + 3(16) = 104 \text{ g mol}^{-1}.$$

Tek karbonil grubu içeren bir **C** bileşiği için,

$$\frac{M(\text{C}) + 104}{M(\text{C})} = 2.7931,$$

dolayısıyla

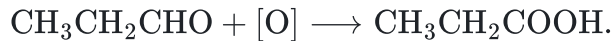
$$M(\text{C}) = \frac{104}{1.7931} = 58.0001 \dots \text{ g mol}^{-1} \approx 58.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu molar kütleyle sahip olağan aldehit ve keton adaylarının formülü C_3H_6O 'dur:

- Propanal, CH_3CH_2CHO , SMILES CCC=O.
- Propan-2-on (aseton), CH_3COCH_3 , SMILES CC(=O)C.

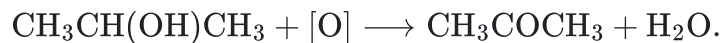
Burada kastedilen alışılmış yükseltgenme koşullarında bir aldehit daha ileri yükseltgenmeye uğrar.

Propanal, propanoik asit, SMILES CCC(=O)O oluşturur:



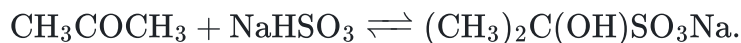
Buna karşılık aseton, ılımlı yükseltgenme koşullarında değişmeden kalır. Dolayısıyla kastedilen karışım, aseton ile yükseltgendiğinde asetona dönüşen sekonder alkol olan propan-2-ol'den oluşur.

Propan-2-ol **A**, aseton ise **B** olarak adlandırılırsa,



Burada $[O]$, türü belirtilmeyen yükseltgen tarafından sağlanan bir oksijen atomu eşdeğerini gösterir; suyun SMILES gösterimi O 'dur. Başlangıçtaki aseton değişmeden kaldığından, tek organik ürün **C = B**, yani asetondur. Bu iki sıvı birbiriyle her oranda karışabilir.

Aseton, bisülfite katılma bileşiğini oluşturur:



Ürün **sodyum 2-hidroksipropan-2-sülfonat**, SMILES CC(C)(O)S(=O)(=O)[O-].[Na+], bileşiğidir.

Formülü $C_3H_7NaO_4S$ 'dir ve

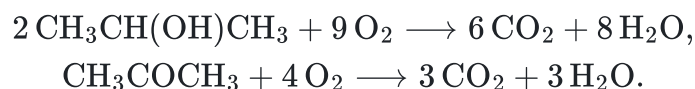
$$M = 3(12) + 7 + 23 + 4(16) + 32 = 162 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu, belirtilen oranı doğrular:

$$\frac{162}{58} = 2.793103 \dots \approx 2.7931.$$

4.2 — Mol oranı

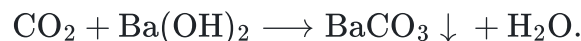
Denkleştirilmiş yanma tepkimeleri şöyledir:



İlgili gazlar oksijen, SMILES O=O; azot, SMILES N#N; ve karbon dioksit, SMILES O=C=O, gazlarıdır. STP'de verilen gaz hacimleri kuru gazlara ait kabul edildiğinde, yanma sırasında oluşan su hesaba katılmaz.

Hava stokiometrik miktarda olduğundan oksijen artmaz: ölçülen gazlar karbon dioksit ve azottur.

Baryum hidroksit, karbon dioksiti uzaklaştırır:



Baryum hidroksitin formül biriminin SMILES gösterimi [Ba+2].[OH-].[OH-]; baryum karbonatın formül biriminin SMILES gösterimi ise [Ba+2].[O-]C(=O)[O-]'dir.

Buna göre,

$$\begin{aligned} V(CO_2) &= 0.1546(5.432) = 0.8397872 \text{ dm}^3 \approx 0.8398 \text{ dm}^3, \\ V(N_2) &= 5.432 - 0.8397872 \approx 4.592 \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

Her ikisi de mol cinsinden olmak üzere $x = n(A)$ ve $y = n(B)$ olsun. Yanma denklemlerinden

$$n(\text{CO}_2) = 3x + 3y, \quad n(\text{O}_2) = \frac{9}{2}x + 4y.$$

elde edilir. Hava, bir mol oksijen başına dört mol azot içerdiğinden,

$$n(\text{N}_2) = 4 \left(\frac{9}{2}x + 4y \right) = 18x + 16y.$$

Aynı sıcaklık ve basınçta gazların hacim kesirleri mol kesirlerine eşittir. Bu nedenle,

$$0.1546 = \frac{3x + 3y}{(3x + 3y) + (18x + 16y)} = \frac{3(x + y)}{21x + 19y}.$$

Yeniden düzenlendiğinde,

$$\begin{aligned} 3.2466x + 2.9374y &= 3x + 3y, \\ 0.2466x &= 0.0626y, \end{aligned}$$

ve dolayısıyla

$$\frac{y}{x} = \frac{0.2466}{0.0626} = 3.9393 \dots$$

Böylece metinde verilen sayılar $n(A) : n(B) = 1 : 3.94$ sonucunu verir. Kastedilen basit 1 : 4 oranını kontrol etmek için,

$$\frac{V(\text{CO}_2)}{V_{\text{toplam}}} = \frac{3(1 + 4)}{21 + 19(4)} = \frac{15}{97},$$

bu da aşağıdaki yüzdeye karşılık gelir:

$$15.4639 \dots \% = 15.46\% \quad \text{yuvarlama sonrasında.}$$

Belirtilen toplam hacim için bu oran,

$$V(\text{CO}_2) = \frac{15}{97}(5.432) = 0.840 \text{ dm}^3,$$

sonucunu verir ve bu sonuç soğurma verileriyle uyumludur. Dolayısıyla,

$$n(\text{propan-2-ol}) : n(\text{aseton}) \approx 1 : 4.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: İki metalin karışımı: hidrürler, hidroksitler ve bir çökelti

Mendelejev'in periyodik tablosunda farklı gruplarda bulunan iki metalin karışımı, ısıtıldığında 56 cm³ hidrojenle (standart sıcaklık ve basınç koşullarında (STP) ölçülmüş) tepkimeye girerek iki iyonik bileşik oluşturdu. Bu bileşikler 270 mg su ile tepkimeye sokuldu, ancak suyun yalnızca üçte biri tepkimeye girdi. Hidroksit içeriği kütlece %30 olan bazik bir çözelti oluştu ve aynı zamanda, kütlesi tepkime sonucunda oluşan ürünlerin toplam kütlelerinin %59.05'ini oluşturan bir çökelti meydana geldi. Süzme işleminden sonra çökelti ısıtıldı ve kütlesi 27 mg azaldı.

Bazik çözeltiye stokiyometrik miktarda amonyum karbonat eklendiğinde, az çözünen bir çökelti elde edildi; aynı zamanda amonyak açığa çıktı ve çözeltinin hidroksit içeriği %16.81'e düştü.

Soru:

5.1 Başlangıç karışımındaki metalleri ve kütlelerini belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1** Beklenen bileşim **sodyum, Na: yaklaşık 23 mg ve kalsiyum, Ca: yaklaşık 80 mg** şeklindedir.

Çözüm

5.1

STP koşullarındaki geleneksel molar hacim olan $22\,400\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ değerini ve yuvarlatılmış molar kütleleri kullanınız.

İyonik hidrürlerin oluşması, AH ve BH_2 oluşturan bir alkali metal A ve bir toprak alkali metal B bulunduğunu düşündürür. Bunların hidrolizi sonucunda karşılık gelen hidroksitler ve hidrojen oluşur.

Hidrür oluşumunda tüketilen hidrojen miktarı şöyledir:

$$n(H_2) = \frac{56}{22\,400} = 2.50 \times 10^{-3}\text{ mol}.$$

Dolayısıyla hidrürler 5.00 mmol hidrür hidrojeni içerir. Hidroliz sırasında her bir mol hidrür hidrojeni bir mol su tüketir; bu da aşağıdaki sonuçla uyumludur:

$$m(H_2O)_{\text{reacted}} = \frac{270}{3} = 90\text{ mg}, \quad n(H_2O)_{\text{reacted}} = \frac{90}{18} = 5.00\text{ mmol}.$$

Buna göre tepkimeye girmeyen suyun kütlesi şöyledir:

$$270 - 90 = 180\text{ mg}.$$

Oluşan hidroksitler toplam 5.00 mmol hidroksit grubu içerir.

Çökelen hidroksitin belirlenmesi.

Çözünmüş hidroksitlerin kütlesi S olsun. Başlangıçtaki çözelti kütleye %30 hidroksit içerir:

$$\frac{S}{S + 180} = 0.30, \quad S = 77.14\text{ mg} \simeq 77\text{ mg}.$$

Verilen %59.05 değerini, çökeltinin **hidroksit ürünlerinin toplam kütlesi** içindeki payı olarak yorumlayınız. Çökeltinin kütlesi P ise,

$$\frac{P}{P + S} = 0.5905, \quad P = \frac{0.5905}{0.4095}(77.14) = 111.24\text{ mg}.$$

Bir toprak alkali metal hidroksiti, ısıtılarak oksidine dönüştürüldüğünde mol başına bir mol su kaybeder. Dolayısıyla,

$$n(B(OH)_2)_{\text{precipitated}} = \frac{27\text{ mg}}{18\text{ mg mmol}^{-1}} = 1.50\text{ mmol}.$$

Buradan hesaplanan molar kütlesi şöyledir:

$$M(\text{B}(\text{OH})_2) = \frac{111.24 \text{ mg}}{1.50 \text{ mmol}} = 74.16 \text{ g mol}^{-1},$$

böylece

$$M(\text{B}) \simeq 74.16 - 2(17) = 40.16 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu sonuç, metalin **kalsiyum** olduğunu gösterir. Isıl tepkime şöyledir:



Çökelti $2(1.50) = 3.00 \text{ mmol}$ hidroksit grubu içerir; çözeltide ise 2.00 mmol hidroksit grubu kalır.

Çözünmüş alkali metalin belirlenmesi ve miktarların hesaplanması.

Çözünmüş miktarları $x \text{ mmol}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve $y \text{ mmol}$ AOH olarak yazınız. Bu durumda

$$y + 2x = 2.00.$$

Eklenen karbonat miktarı, çözünmüş kalsiyuma göre stokiyometrik olarak yorumlanır:



$x \text{ mmol}$ kalsiyum hidroksit için bu tepkime, çözünmüş hidroksit miktarını yaklaşık $74x \text{ mg}$ azaltır ve $36x \text{ mg}$ su oluşturur. Geriye kalan hidroksit AOH 'tir.

$S \simeq 77 \text{ mg}$ kullanıldığında, son kütle kesrinden şu bağıntı elde edilir:

$$\frac{77 - 74x}{180 + 36x + 77 - 74x} \simeq 0.1681.$$

Dolayısıyla,

$$x \simeq 0.500, \quad y = 2.00 - 2x \simeq 1.00.$$

Geriye kalan alkali metal hidroksitinin kütlesi şöyledir:

$$m(\text{AOH}) \simeq 77 - 74(0.500) = 40.0 \text{ mg}.$$

Böylece

$$M(\text{AOH}) \simeq \frac{40.0 \text{ mg}}{1.00 \text{ mmol}} = 40.0 \text{ g mol}^{-1},$$

ve

$$M(\text{A}) \simeq 40.0 - 17.0 = 23.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla A , **sodyum**dur.

Buna göre başlangıçtaki metal miktarları şöyledir:

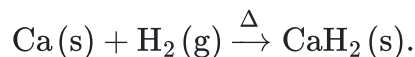
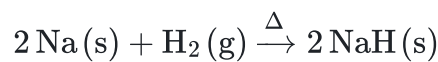
$$n(\text{Na}) \simeq 1.00 \text{ mmol}, \quad n(\text{Ca}) \simeq 1.50 + 0.500 = 2.00 \text{ mmol}.$$

Kütleleri şöyledir:

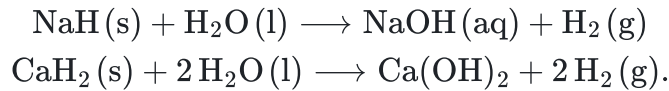
$$\boxed{m(\text{Na}) \simeq 23 \text{ mg}}, \quad \boxed{m(\text{Ca}) \simeq 80 \text{ mg}}.$$

Tepkime denklemleri ve sayısal kontroller.

Hidrür oluşumu:



Hidroliz:



Önerilen miktarların tükettiği hidrojen miktarı

$$n(\text{H}_2) = \frac{1.00}{2} + 2.00 = 2.50 \text{ mmol},$$

olup 56 cm^3 hacme karşılık gelir; tüketilen su miktarı ise şöyledir:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 + 2(2.00) = 5.00 \text{ mmol} = 90 \text{ mg}.$$

İlk süzöntü yaklaşık 40 mg sodyum hidroksit, 37 mg kalsiyum hidroksit ve 180 mg su içerir:

$$w_{\text{hydroxides}} = \frac{40 + 37}{40 + 37 + 180} \times 100\% = 29.96\% \simeq 30\%.$$

1.50 mmol kalsiyum hidroksit çöktürmesinin kütlesi yaklaşık 111 mg'dır ve ısıtıldığında 27 mg su kaybeder.

Karbonat çöktürmesi, çözünmüş kalsiyum hidroksiti çözeltiden uzaklaştırır ve 18 mg su oluşturur. Dolayısıyla son çözelti 40 mg sodyum hidroksit ve 198 mg su içerir:

$$w_{\text{hydroxides,final}} = \frac{40}{40 + 198} \times 100\% = 16.8067\% \simeq 16.81\%.$$

Yukarıda kullanılan moleküler ve iyonik maddelerin SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir. İyonik bileşikler için bu gösterimler, kristal örgüyü veya sulu ortamdaki hidratasyonu değil, bileşiği oluşturan iyonları belirtir.

Madde	Formül	SMILES
Hidrojen	H_2	[H][H]
Su	H_2O	O
Sodyum hidrür	NaH	[Na+].[H-]
Kalsiyum hidrür	CaH_2	[Ca+2].[H-].[H-]
Sodyum hidroksit	NaOH	[Na+].[OH-]
Kalsiyum hidroksit	Ca(OH)_2	[Ca+2].[OH-].[OH-]
Kalsiyum oksit	CaO	[Ca+2].[O-2]
Amonyum karbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	[NH4+].[NH4+].[O-]C(=O)[O-]
Kalsiyum karbonat	CaCO_3	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Amonyak	NH_3	N

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.