

IChO 1976

Teorik sorular ve çözümler · Halle, Demokratik Alman Cumhuriyeti · 7 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1976/

Soru 1: Perokso bileşikleri

1.1 Yaygın olarak kullanılan uluslararası sembol ve formüller aracılığıyla hangi bileşiklerin perokso bileşikleri olarak adlandırıldığını açıklayınız. Bunlardan altısının kapalı formüllerini yazınız.

1.2 Kalsiyum(II) peroksitteki peroksit içeriğinin nicel tayini için iki yöntemin kimyasal denklemlerini yazınız.

1.3 Aşağıdaki kimyasal tepkimeleri kimyasal denklemlerle ifade ediniz:

a) Suda çözünmüş $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, aşırı miktarda sodyum hidroksit çözeltisiyle karıştırılır. Berrak, yeşil bir çözelti oluşur. Sulu hidrojen peroksit çözeltisi eklendiğinde çözeltinin rengi sarıya döner.

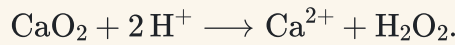
b) Mor renkli bir mangan bileşiğinin sulu çözeltisi hidrojen peroksit çözeltisiyle karıştırıldığında, elde edilen çözelti renksizleşir ve çözeltiden bir gaz açığa çıkar.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

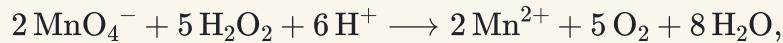
Cevaplar

- 1.1** Perokso bileşikleri, oksijenin yükseltgenme basamağının -1 olduğu, biçimsel olarak O_2^{2-} ile gösterilen, oksijen–oksijen tek bağı içeren bir peroksit grubu barındırır. Altı örnek, H_2O_2 , Na_2O_2 , CaO_2 , BaO_2 , H_2SO_5 ve $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bileşikleridir. Bunların adları ve SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir.

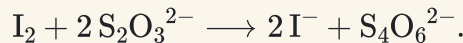
- 1.2** Asitleştirerek hidrojen peroksiti açığa çıkarınız:



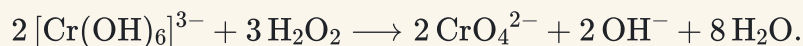
Hidrojen peroksiti **permanganometri** ile tayin ediniz:



veya ardından tiyosülfat titrasyonu uygulanan **iyodometri** ile tayin ediniz:

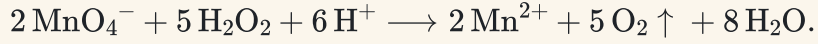


- 1.3(a)** Çözünmüş yeşil krom(III) türünü temsil etmek için heksahidroksidokromat(III) kullanıldığında:



Sarı ürün kromat(VI)'dır.

- **1.3(b)** Mor tür permanganattır. Asidik ortamda hidrojen peroksit, dioksijen açığa çıkarak permanganatı neredeyse renksiz mangan(II)'ye indirger:



Çözüm

1.1 — Perokso bileşiklerinin tanımı ve örnekleri

Tanımlayıcı yapısal özellik, bir peroksit grubuna ait **oksijen–oksijen tek bağıdır**. SMILES gösterimi [O–] [O–] olan peroksit iyonunda, O_2^{2-} , her oksijenin yükseltgenme basamağı -1 'dir. Hidrojen peroksitteki ve kovalent bağlı perokso gruplarındaki iki peroksit oksijeni de aynı yükseltgenme basamağına sahiptir.

Dolayısıyla perokso bileşikleri, hem iyonik peroksitleri hem de peroksit bağı içeren moleküler bileşikler kapsar.

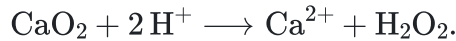
Bileşik	Kapalı formül	SMILES
Hidrojen peroksit	H_2O_2	OO
Sodyum peroksit	Na_2O_2	[Na+] . [Na+] . [O-] [O-]
Kalsiyum(II) peroksit	CaO_2	[Ca+2] . [O-] [O-]
Baryum(II) peroksit	BaO_2	[Ba+2] . [O-] [O-]
Peroksomonosülfürik asit	H_2SO_5	OOS(=O)(=O)O
Peroksodisülfürik asit	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	OS(=O)(=O)OOS(=O)(=O)O

Son iki yapı sırasıyla S–O–O–H ve S–O–O–S bağ dizilerini içerir. Yalnızca peroksit oksijenlerinin yükseltgenme basamağı -1 'dir; diğer oksijenlerinin yükseltgenme basamağı -2 'dir.

İyonik katılar için noktayla ayrılmış SMILES gösterimleri, iyonları ve formül biriminin stokiyometrisini belirtir; kristal örgüyü betimlemez.

1.2 — İki nicel peroksit tayini

Asit, kalsiyum peroksitteki peroksit grubunu hidrojen peroksite dönüştürür:

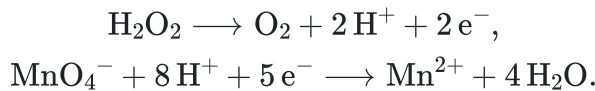


Dolayısıyla her iki tayin yönteminde de bir mol kalsiyum peroksit, bir mol hidrojen peroksit sağlar.

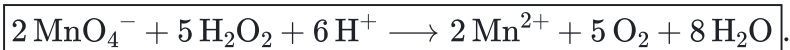
Yöntem 1: asidik ortamda permanganat titrasyonu

Hidrojen peroksit indirgen olarak davranır. Oksijeni -1 'den 0 'a yükseltgenirken mangan $+7$ 'den $+2$ 'ye indirgenir.

Yarı tepkime denklemleri şöyledir:



Birinci denklem beşle, ikinci denklem ikiyle çarpılıp elektronlar ve fazla hidrojen iyonları sadeleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Az miktarda permanganat fazlasını gösteren soluk pembe renk kalıcı olana kadar derişimi ayarlanmış permanganat çözeltisi eklenir.

Bu çözeltinin derişimi c_{Mn} ve harcanan hacmi V_{Mn} ise,

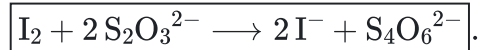
$$n_{\text{peroxide}} = \frac{5}{2} c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}.$$

Yöntem 2: iyodometri

Burada hidrojen peroksit yükseltgen olarak davranır. Asidik çözeltide iyodürü iyoda yükseltger:



Açığa çıkan iyot, derişimi ayarlanmış tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir:



Dolayısıyla bir mol peroksit, bir mol iyot açığa çıkarır ve iki mol tiyosülfat tüketir. Tiyosülfat derişimi c_{thio} ve harcanan hacim V_{thio} için,

$$n_{\text{peroxide}} = \frac{1}{2} c_{\text{thio}} V_{\text{thio}}.$$

Her iki ifadede de c 'nin mol L^{-1} , V 'nin ise L biriminde kullanılması, peroksit miktarını mol cinsinden verir. Sayısal titrasyon verisi verilmemiştir.

Bu tayinlerde kullanılan diğer moleküler ve iyonik türler şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
H^+	Hidrojen iyonu, proton	[H+]
Ca^{2+}	Kalsiyum(II) iyonu	[Ca+2]
H_2O	Su	O
O_2	Dioksijen	O=O
MnO_4^-	Permanganat iyonu	[O-][Mn](=O)(=O)=O
Mn^{2+}	Mangan(II) iyonu	[Mn+2]
I^-	İyodür iyonu	[I-]
I_2	İyot	II
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiyosülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetrtiyonat iyonu	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

Permanganat tetrahedraldir. SMILES gösterimi, rezonans delokalizasyonunu betimlemeden, biçimsel bağ gösterimlerinden birini verir. Dioksijenin SMILES gösterimi, onun triplet temel hâlini kodlamaz.

1.3(a) — Aşırı alkali ortamda krom(III) ve ardından yükseltgenmesi

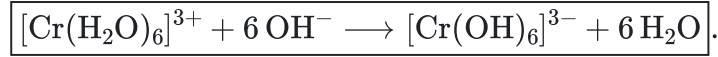
Başlangıçtaki tuz, heksoakuakrom(III) iyonunu sağlar. Hidroksit eklenmesi önce krom(III) hidroksit oluşturur:



Krom(III) hidroksit amfoteriktir. Aşırı hidroksit varlığında çözünerek burada yaygın gösterimiyle heksahidroksidokromat(III) olarak temsil edilen yeşil bir hidrokso kompleksi oluşturur:

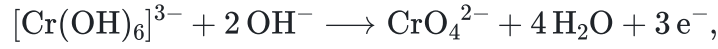


Bu denklemler toplandığında şu denklem elde edilir:

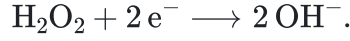


Ardından hidrojen peroksit, kromu +3'ten +6'ya yükseltir. Bazik çözeltide krom(VI) ürünü sarı renkli kromattır.

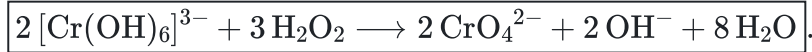
Yükseltgenme yarı tepkimesinin denklemi şöyledir:



peroksitin indirgenme yarı tepkimesinin denklemi ise şöyledir:



İki krom merkezi, üç hidrojen peroksit molekülünün aldığı altı elektronu verir. Yarı tepkime denklemleri birleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Dolayısıyla yeşilden sarıya renk değişimi, krom(III)'ün krom(VI)'ya yükseltgendiğini gösterir.

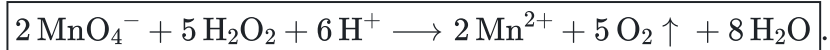
Tür	Adı	SMILES
OH^-	Hidroksit iyonu	[OH-]
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Heksaakuakrom(III) iyonu	[Cr+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Krom(III) hidroksit	[Cr+3].[OH-].[OH-].[OH-]
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	Heksaahidroksidokromat(III) iyonu	[Cr+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])
CrO_4^{2-}	Kromat(VI) iyonu	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]

Donör okları içeren SMILES gösterimleri, oksijenden kroma koordinasyonu betimler. Altı koordinasyonlu krom(III) komplekslerinin ikisi de **oktahedral** olarak gösterilir; kromat ise **tetrahedraldir**. Bağlantısız bileşenlerden oluşan krom hidroksit SMILES gösterimi, ayrı bir moleküler yapı değil, katının stokiyometrik bir gösterimidir.

1.3(b) — Permanganatın hidrojen peroksitle indirgenmesi

Karakteristik mor renk, permanganat iyonunu, MnO_4^- , tanımlar. Bu iyonun seyreltik çözeltide neredeyse renksiz olan mangan(II)'ye indirgenmesi, renksizleşmeyi açıklar.

Hidrojen peroksit indirgendir ve dioksijene yükseltgenir; bu da gaz çıkışını açıklar. Yarı tepkime denklemleri, 1.2'deki permanganat tayininde kullanılanlarla aynıdır ve şu denklemi verir:



Böylece her iki mol permanganat, beş mol hidrojen peroksit tüketir ve beş mol dioksijen üretir. Bu denklemin belirtilen sonucu açıklayabilmesi için yeterli asitlik gereklidir.

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

Soru 2: Bir kristal hidratin formülü

M'nin bir metal olduğu $M_xA_y \cdot zH_2O$ türündeki bir kristal hidratin 2.3793 g'lık bir örneği, aşırı miktarda $SOCl_2$ ile tepkimeye sokulmuştur. Tepkimede oluşan gaz ürünler, hidroklorik asit ve hidrojen peroksit içeren bir baryum klorür çözeltisine verilmiştir. Gaz ürünlerle taşınan az miktardaki $SOCl_2$, dondurularak uzaklaştırılmıştır. Çözeltiden çöken katının kütlesi 14.004 g olarak bulunmuştur. Bu katının kütlece %13.74 kükürt içerdiği belirlenmiştir.

Başka bir deneyde, başlangıç maddesinin 1.1896 g'ı suda çözölmüş ve çözelti 100 cm³ hacme seyreltilmiştir. Bu çözeltinin beşte birinin tepkimeye girmesi için 0.2 molar $AgNO_3$ çözeltisinden 10 cm³ gerekmiştir. Titrasyonda oluşan çökeltinin kütlesi 0.28664 g olarak bulunmuştur. (Titrasyonun son noktası kondüktometrik yöntemle belirlenmiştir.)

Sorular:

2.1 Kristal hidratin bileşim formülünü hesaplayınız. (Ekteki Elementlerin Periyodik Tablosu'nda verilen bağıl atom kütlesi değerlerini kullanınız.)

2.2 Örneğin, bir mol kristal hidrat başına en fazla yedi mol su içerebileceğini bilerek, verilen sınırlama nedeniyle değerlendirmeye alınamayacak başka bir olası hidrata örnek veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1** $[CoCl_2 \cdot 6H_2O]$, **kobalt(II) klorür hekzahidrat**. Bileşimi gösteren SMILES: $[Co+2] \cdot [Cl-] \cdot [Cl-] \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O$.
- 2.2** Farklı bir metal içeren biçimsel bir aday, $[SnCl_4 \cdot 12H_2O]$, **kalay(IV) klorür dodekahidrattır**; $12 > 7$ olduğundan sınırı aşar. Bileşimi gösteren SMILES: $[Sn+4] \cdot [Cl-] \cdot [Cl-] \cdot [Cl-] \cdot [Cl-] \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O$. **Ancak bu, yalnızca yaklaşık olarak uygun bir adaydır: sayısal verilerin tümüyle, belirtilen hassasiyet düzeyinde uyuşmaz.** Bu uyumsuzluk aşağıda nicel olarak gösterilmiştir.

Birbirine bağılı olmayan bileşenlerden oluşan bu SMILES gösterimleri bileşimi ifade eder; metalin koordinasyonunu, su moleküllerinin konumlarını veya kristal yapıyı belirtmez.

Çözüm

2.1 — Anyonun belirlenmesi

Titrasyonda kullanılan gümüş nitratin madde miktarı

$$n(AgNO_3) = (0.2 \text{ mol dm}^{-3})(0.010 \text{ dm}^3) = 0.0020 \text{ mol}.$$

Gümüş nitrat, $[Ag+] \cdot [O-] [N+] (=O) [O-]$, gümüş(I) iyonları, $[Ag+]$, sağlar. Eklenen gümüşün bir molü başına düşen çökelti kütlesi

$$\frac{0.28664 \text{ g}}{0.0020 \text{ mol}} = 143.32 \text{ g mol}^{-1}.$$

Gümüşün molar kütlesi çıkarıldığında

$$143.32 - 107.87 = 35.45 \text{ g mol}^{-1},$$

elde edilir; bu değer klorür iyonunu, Cl^- , $[\text{Cl}^-]$, belirler. Dolayısıyla çöktür **gümüş klorür**, AgCl , $[\text{Ag}^+]$. $[\text{Cl}^-]$, olur:



1.1896 g'lık örneğin tamamındaki klorür miktarı

$$n(\text{Cl}^-) = 5(0.0020) = 0.0100 \text{ mol}.$$

Buna göre, 2.3793 g'lık örnekteki klorür miktarı

$$n(\text{Cl}^-) = 0.0100 \frac{2.3793}{1.1896} = 0.02000084 \text{ mol} \simeq 0.02000 \text{ mol}.$$

Suyun belirlenmesi

Baryum içeren çöktür **baryum sülfat**, BaSO_4 , $[\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{O}^-]_2 \text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]_2$, bileşimidir. Hesaplanan kükürt içeriği

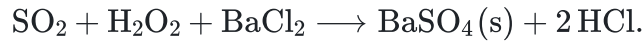
$$w(\text{S}) = \frac{32.06}{137.34 + 32.06 + 4(16.00)} = \frac{32.06}{233.40} = 0.13736,$$

yani 13.736% olup bildirilen 13.74% değeriyle uyumludur.

Tiyonil klorür, kristal suyunu tüketir:



Hidrojen peroksit kükürt dioksidi yükseltger ve baryum sülfat çöker. Toplam absorpsiyon tepkimesi şöyledir:



Bu denklemlerdeki moleküler türler ve reaktif bileşimleri şunlardır:

Adı	Formül	SMILES
Tiyonil klorür	SOCl_2	$\text{O}=\text{S}(\text{Cl})\text{Cl}$
Su	H_2O	O
Kükürt dioksit	SO_2	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$
Hidrojen klorür	HCl	Cl
Hidrojen peroksit	H_2O_2	OO
Baryum klorür	BaCl_2	$[\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$

Böylece bir mol kristal suyu, bir mol kükürt dioksit ve sonuçta bir mol baryum sülfat oluşturur:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{14.004 \text{ g}}{233.40 \text{ g mol}^{-1}} = 0.06000 \text{ mol}.$$

Gazlarla sürüklenen tiyonil klorürün uzaklaştırılması zorunludur: aksi takdirde absorpsiyon çözeltisinde hidrolize uğrayarak ek sülfat oluşturur ve kristal suyu miktarının olduğundan fazla hesaplanmasına yol açar.

Dolayısıyla suyun klorüre oranı

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{Cl}^-)} = \frac{0.06000}{0.02000084} = 2.99987 \simeq 3.$$

Buna göre **her klorür iyonu başına üç su molekülü** bulunur.

Metalin belirlenmesi

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında, 2.3793 g'lık örnekteki kütleler

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0.06000(18.016) = 1.08096 \text{ g},$$

$$m(\text{Cl}) = 0.02000084(35.45) = 0.70903 \text{ g},$$

ve dolayısıyla

$$m_M = 2.3793 - 1.08096 - 0.70903 = 0.58931 \text{ g}.$$

Bir mol klorür başına düşen metal kütlesi

$$E_M = \frac{0.58931 \text{ g}}{0.02000084 \text{ mol}} = 29.464 \text{ g mol}^{-1}.$$

Metalin yükseltgenme basamağının $+q$ olduğu sıradan bir MCl_q metal klorürü için

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

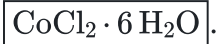
$q = 2$ için

$$A_r(M) \simeq 58.929,$$

elde edilir; bu değer, kobalt(II) iyonu, $[\text{Co}^{+2}]$, hâlinde bulunan **kobaltı**, $A_r(\text{Co}) \simeq 58.93$, belirler. Bu durumda su moleküllerinin sayısı

$$z = 3(2) = 6.$$

Dolayısıyla,



Hesaplanan molar kütlesi bir kontrol sağlar:

$$M = 58.93 + 2(35.45) + 6(18.016) = 237.926 \text{ g mol}^{-1},$$

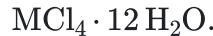
böylece 2.3793 g yaklaşık 0.01000 mol eder ve gerektiği gibi 0.02000 mol klorür ile 0.06000 mol su içerir.

2.2 — Farklı bir metal ve daha yüksek değerlik

Analizden elde edilen bağıntılar şöyledir:

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

Dolayısıyla yedi su molekülü sınırlaması, basit bir klorür hidratı için yalnızca $q = 1$ veya $q = 2$ değerlerine izin verir. Dört değerlikli bir metal, on iki su molekülü gerektirir:



Farklı bir metal içeren biçimsel bir örnek **kalay(IV) klorür dodekahidrat**, $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, bileşiğidir. On iki su molekülü içermesi, belirtilen sınırlama uyarınca bu bileşiği eler.

Ancak bunun başlangıçtaki analiz sonuçlarını tam olarak sağladığı ileri sürülürse sayısal bir tutarsızlık ortaya çıkar. Dört değerlikli bir metal için çıkarılan atom kütlesi

$$A_r(M) = 4(29.464) = 117.857,$$

iken kalay için $A_r(\text{Sn}) \simeq 118.69$ olur.

İkinci deneyde ölçülen 0.0100 mol klorür için, önerilen kalay hidratının kütlesi

$$\begin{aligned} m &= \frac{0.0100}{4} [118.69 + 4(35.45) + 12(18.016)] \\ &= 1.191705 \text{ g}, \end{aligned}$$

olur; 1.1896 g olmaz. Yaklaşık 2.1 mg olan fark, bildirilen örnek kütlesinin yuvarlanmasından kaynaklanabilecek farkı aşar.

Dolayısıyla $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, **hidratasyon sınırı nedeniyle elenen, daha yüksek değerlikli biçimsel bir örnek** sağlar; ancak verilen ölçümlerin tümünü tam olarak karşılayan ikinci bir çözüm olarak nitelendirilmesi doğru olmaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Teknik saflıkta demir(II) sülfür ve hidroklorik asit

% 5 metalik demir içeren, teknik saflıkta demir(II) sülfürden FeS alınan 5 g kütleli bir örnek hidroklorik asitle tepkimeye girmiştir.

Sorular:

3.1 Gaz hâlindeki ürünlerin standart sıcaklık ve basınç (STP) koşullarındaki hacmini hesaplayınız.

3.2 Gaz karışımının bileşimi (hacimce %) nedir?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

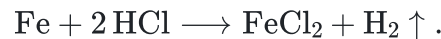
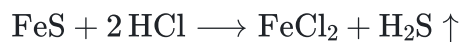
Cevaplar

- 3.1** STP koşullarında toplam gaz hacmi 1.31 L'dir: 1.21 L hidrojen sülfür, H_2S (SMILES s) ve 0.100 L hidrojen, H_2 (SMILES [H][H]).
- 3.2** Karışım hacimce 92.4% H_2S ve 7.6% H_2 içerir.

Çözüm

3.1

Yeterli miktarda hidroklorik asitle tepkimenin tam olarak gerçekleştiğini varsayalım. İki bileşen aşağıdaki denklemlere göre tepkimeye girer:



Asit, sülfür bileşenini protonlayarak hidrojen sülfür oluşturur. Metalik demir, hidrojen iyonlarını hidrojen gazına indirgerken demir(II)'ye yükseltgenir. Böylece, her bir mol FeS bir mol H_2S , her bir mol metalik demir ise bir mol H_2 oluşturur.

Kimyasal tanımlama açısından, hidrojen klorürün SMILES gösterimi Cl 'dir; hidroklorik asit bunun sulu çözeltisidir. Demir(II) sülfürün ve demir(II) klorürün biçimsel iyonik gösterimleri sırasıyla $[\text{Fe}+2] \cdot [\text{S}-2]$ ve $[\text{Fe}+2] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-]$ 'dir. Bunlar, kristal yapısını veya sulu ortamdaki solvatasyonu temsil etmeksizin iyonik bileşenleri belirtir.

Bileşenlerin kütleleri şöyledir:

$$m(\text{Fe}) = 5.00 \text{ g} \times 0.05 = 0.250 \text{ g},$$

$$m(\text{FeS}) = 5.00 - 0.250 = 4.750 \text{ g}.$$

Yuvarlatılmış molar kütleler olan $M(\text{Fe}) = 56.0 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M(\text{FeS}) = 88.0 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{4.750}{88.0} = 0.0539773 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.250}{56.0} = 0.00446429 \text{ mol}.$$

Geleneksel STP koşullarında, yani 0°C ve 1 atm 'de, ideal gazın molar hacmini 22.4 L mol^{-1} olarak alalım. Buna göre,

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 0.0539773 \times 22.4 = 1.20909 \text{ L},$$

$$V(\text{H}_2) = 0.00446429 \times 22.4 = 0.10000 \text{ L}.$$

Dolayısıyla,

$$V_{\text{toplam}} = 1.30909 \text{ L} \approx 1.31 \text{ L}.$$

3.2

Aynı sıcaklık ve basınçtaki ideal gazlar için hacim kesirleri mol kesirlerine eşittir:

$$\text{Hacimce \% H}_2\text{S} = \frac{0.0539773}{0.0539773 + 0.00446429} \times 100 = 92.3611\%.$$

Geriye kalan gaz hidrojendir:

$$\text{Hacimce \% H}_2 = 100 - 92.3611 = 7.6389\%.$$

Böylece,

$$\text{H}_2\text{S} : 92.4\% \quad \text{H}_2 : 7.6\% \quad \text{hacimce}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Azot içeren dört doğal madde

Doğada sık rastlanan dört maddenin kapalı (basit) formülleri aşağıda verilmiştir:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	(A)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	(C)
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	(B)	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	(D)

Verilen maddeler, bir alkali metal hidroksit çözeltisiyle tepkimeye sokulduklarında alkali metal tuzlarını oluşturur. Ancak nötr veya asidik bir çözeltide tepkime azot atomu üzerinde gerçekleşir.

Sorular:

4.1 A, B, C ve D bileşiklerinin yapı formüllerini yazınız.

4.2 Verilen maddelerden hangileri optikçe aktiftir, hangileri optikçe aktif değildir?

4.3 Bazı doğal maddelerin karakteristik özelliği olan ve A bileşiğinin iki molekülünün tepkimesiyle oluşan üründe de bulunan fonksiyonel grubun formülünü yazınız. Yukarıda sözü edilen ürünün ait olduğu doğal madde grubunun adını veriniz.

4.4 Teknik açıdan önemli olan halkalı bir organik bileşik de 3. maddede belirtilen fonksiyonel grubu içerir.

a) Bu halkalı bileşiğin yapı formülünü yazınız.

- b) Sözü edilen bileşikten elde edilebilen bir makromoleküler maddenin yapı formülünün karakteristik bölümünü yazınız.
- c) Teknik açıdan önemli olan izomer bir makromoleküler maddenin yapı formülünün karakteristik bölümünü yazınız.
- d) Yukarıda sözü edilen makromoleküler maddelerin ait olduğu bileşik grubunun adını veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıda, **B**'nin α -alanin ve **C**'nin β -alanin olarak alındığı alışılmış amino asit eşleştirmeleri kullanılmıştır. Verilen bilgiler bu eşleştirmeleri tek bir olasılıkla sınırlandırmaz. Stereokimyasal SMILES gösterimleri, uygulanabildiği durumlarda doğada yaygın olan L biçimlerini göstermektedir.

Parça SMILES gösterimlerinde *, yapının geri kalanına bağlanma noktasını belirtir.

• 4.1

Bileşik	Adı	Kısaltılmış yapı formülü	SMILES
A	Glisin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	<chem>NCC(=O)O</chem>
B	α -Alanin; doğada yaygın biçimi: L-(S)-alanin	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	<chem>N[C@@H](C)C(=O)O</chem>
C	β -Alanin veya 3-aminopropanoik asit	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	<chem>NCCC(=O)O</chem>
D	Fenilalanin; doğada yaygın biçimi: L-(S)-fenilalanin	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	<chem>N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O</chem>

- **4.2 B ve D** kiraldir ve rasemik olmadıklarında optikçe aktiftir. **A ve C** akiraldir ve optikçe aktif değildir.
- **4.3** Fonksiyonel grup, **amit veya peptit bağıdır**, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}^-$; parça SMILES gösterimi $*\text{C}(=\text{O})\text{N}^*$ şeklindedir. İki glisin molekülü, bir **dipeptit** olan **glisilglisini**, NCC(=O)NCC(=O)O, oluşturur. Peptitler ve proteinler bu bağı içerir.
- **4.4(a) ϵ -Kapolaktam**, O=C1CCCCN1: bir NH , beş CH_2 grubu ve bir karbonil karbonu içeren yedi üyeli bir halka.
- **4.4(b)** Polikaprolaktam olarak da adlandırılan **nylon-6**:

$$\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}- \right]_n$$

Tekrarlanan birimin parça SMILES gösterimi: *NCCCCC(=O)*.
- **4.4(c) Nylon-6,6** veya poli(heksametilen adipamit):

$$\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}- \right]_n$$

Tekrarlanan birimin parça SMILES gösterimi: *NCCCCCNC(=O)CCCC(=O)*.
- **4.4(d)** Her iki polimer de **poliamittir**.

Çözüm

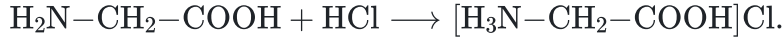
4.1 — Tanımlama ve yapı formülleri

Soruda amaçlanan yorum, maddelerin asidik bir karboksil grubu ile bazik bir amino grubu içeren **amino asitler** olduğudur.

Karboksil grubu, alkali metal tuzlarının oluşumunu açıklar. Örneğin glisin, sodyum hidroksitle, $[Na^+]$ $[OH^-]$, tepkimeye girerek sodyum glisinat, $[Na^+]$ $NCC(=O)[O^-]$, ve su, H_2O , oluşturur:



Amino grubu bir proton alabilir. Yüksüz yapı gösterimi kullanıldığında, hidrojen klorürle, HCl , tepkime sonucunda glisin hidroklorür, $[Cl^-]$ $[NH_3^+]CC(=O)O$, oluşur:



Bu denklemler, önerilen yapıların ortak asit-baz özelliklerini açıklar. Nötre yakın pH değerlerinde glisin, ağırlıklı olarak **zwitteriyon** biçiminde, $[NH_3^+]CC(=O)[O^-]$, bulunur. Dolayısıyla bu zwitteriyonun bulunduğu ortamın asitleştirilmesi, karboksilat grubunun protonlanmasına yol açar; önceki denklemde alışılmış yüksüz çizim kullanılmıştır.

Yapıların belirlenmesi aşağıdaki şekilde yapılır:

- **A:** Bir karboksil grubu, bir karbon atomunu ve her iki oksijen atomunu içerir. Geriye kalan karbon, amino grubunu taşıyabilir; böylece aminoasetik asit, yani **glisin**, H_2N-CH_2-COOH , elde edilir. Formülü $C_2H_5O_2N$ şeklindedir.
- **B ve C:** Üç karbonlu bir amino asitte amino grubu, karboksil karbonundan başlayarak numaralandırıldığında 2. veya 3. karbon üzerinde bulunabilir. Bu yapılar sırasıyla **α -alanin** ve **β -alanin** olup her ikisinin de formülü $C_3H_7O_2N$ şeklindedir.
- **D:** Verilen formül molekül formülü olarak alındığında doymamışlık derecesi şöyledir:

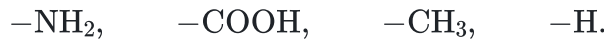
$$DBE = \frac{2(9) + 2 + 1 - 11}{2} = 5.$$

Bir fenil halkası dört doymamışlık derecesine, bir karboksil karbonili ise beşinci doymamışlık derecesine karşılık gelir. Doğada yaygın bulunan amino asit **fenilalanin**, $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, tam olarak istenen $C_9H_{11}O_2N$ formülüne sahiptir.

Yapısal ve stereokimyasal SMILES gösterimleri cevap tablosunda verilmiştir.

4.2 — Optik aktivite

B'de α -karbonu dört farklı sübstitüente bağlıdır:



D'de karşılık gelen sübstitüentler şunlardır:



Dolayısıyla her molekül bir stereojenik karbon içerir ve bir enantiyomer çifti hâlinde bulunur. Doğada yaygın olan L biçimlerinin her ikisi de *S* konfigürasyonuna sahiptir.

A'da amino grubunu taşıyan karbona iki özdeş hidrojen sübstitüenti bağlıdır. **C'**de karbonil dışındaki her iki karbon da metilen grupları hâlinindedir. Bu moleküllerin hiçbirisi kiral değildir.

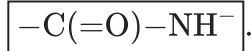
Buna göre **B ve D optik aktivite gösterebilir, A ve C ise optikçe aktif değildir**. B veya D'nin rasemik bir örneği de optikçe aktif olmaz.

4.3 — A'nın iki molekülünün kondenzasyonu

Peptit oluşumuna uygun koşullarda, bir glisin molekülünün karboksil grubu başka bir glisin molekülünün amino grubuyla birleşir ve bir su molekülü ayrılır:



Ürün, bir dipeptit olan **glisilglisindir**. Yeni oluşan bağ şöyledir:



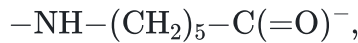
Bu bağ çizmek için, bir NH grubunun azotuna doğrudan bağlı bir karbonil karbonu gösteriniz; karbonil karbonu ile azotun her birini molekül yapısının geri kalanına bağlayınız.

Bu, amino asit kalıntılarını birbirine bağladığında **peptit bağı** olarak adlandırılan bir **amit bağıdır**. Glisilglisin **peptitler** grubuna aittir; aynı bağ, proteinlerde amino asit kalıntılarını birbirine bağlar.

4.4(a) — Teknik açıdan önemli halkalı bileşik

Kastedilen endüstriyel halkalı amit **ε-kaprolaktamdır**, $\text{O}=\text{C}1\text{CCCCCN}1$.

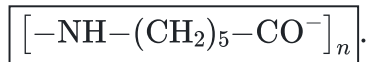
Halkası şu dizilimle tanımlanabilir:



burada karbonil karbonu yeniden azota bağlanarak halkayı kapatır. Böylece halka yedi atom içerir: bir azot, beş metilen karbonu ve bir karbonil karbonu. Oksijen halkanın dışında yer alır.

4.4(b) — Halkalı bileşikten elde edilen polimer

ε-Kaprolaktamın halka açılma polimerleşmesi **nylon-6** verir:



Her tekrarlanan birim, bir amit bağı ve art arda gelen beş metilen grubu içerir.

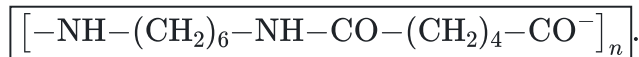
Amino ve karboksil uç gruplarına sahip doğrusal bir zincir için toplam hidrolitik polimerleşme denklemi açıkça şu şekilde denkleştirilebilir:



burada $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, ε-kaprolaktamı belirtir. Uçlardaki H^- ve $-\text{OH}$, amino ve karboksil uç gruplarını tamamlar.

4.4(c) — Teknik açıdan önemli izomer bir polimer

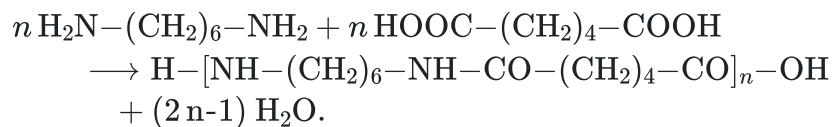
Buna karşılık gelen endüstriyel örnek **nylon-6,6**'dır:



Şu maddelerden oluşur:

- Heksametilendiamin olarak da adlandırılan **heksan-1,6-diamin**, NCCCCCN ;
- **Adipik asit** veya heksandioik asit, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCCC}(\text{O})\text{O}$.

Her monomerden n molekül kullanılarak oluşturulan doğrusal bir zincir için denkleştirilmiş kondenzasyon tepkimesi şöyledir:



$2n$ monomer molekülü, $2n - 1$ amit bağıyla birbirine bağlanır ve $2n - 1$ su molekülü açığa çıkar.

Naylon-6'nın bir tekrarlanan biriminin bileşimi $C_6H_{11}NO$ şeklindedir. Dolayısıyla bu birimlerden ikisinin bileşimi $C_{12}H_{22}N_2O_2$ olup naylon-6,6'nın bir tekrarlanan birimininkiyle aynıdır. Atomlarının birbirine bağlanma düzeni farklıdır; bu da soruda istenen izomerlik ilişkisini açıklar.

4.4(d) — Sınıflandırma

Her iki sentetik polimer de ana zincirlerinde tekrarlanan $-CO-NH-$ bağları içerir ve bu nedenle **poliamittir**.

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

Soru 5: $C_6H_{12}O_3$ esterinden elde edilen A-H organik bileşikleri

- Organik bir **A** maddesi (molekül formülü $C_6H_{12}O_3$), sodyum hidroksit çözeltisiyle tepkimeye girdiğinde (sabunlaşma) **B** ve **E** bileşikleri oluşur.
- B** maddesi, iki basamaklı bir süreçte yükseltgenerek **C** maddesine dönüştürülebilir.
- C** maddesi bromla tepkimeye girdiğinde, sodyum hidroksit çözeltisiyle tepkimeye sokularak hidroliz edilebilen ve **E** maddesini veren bir **D** yer değiştirme ürünü oluşur.
- E** maddesi stokiyometrik miktarda hidroklorik asitle tepkimeye sokulduğunda **F** bileşiğini verir (%40.0 C, %6.66 H, kalanı oksijendir).
- F** maddesi, biyolojik süreçlerde metabolizmanın önemli bir ürünüdür.
- F** bileşiği bekletildiğinde, maddenin iki molünden bir mol su ayrılır ve bunun sonucunda kararsız bir **G** bileşiği oluşur.
- F** maddesi, azot içeren bir **H** bileşiğinin nitröz asitle tek basamaklı tepkimesinden de elde edilebilir. Tepkimenin nicel olarak gerçekleştiği varsayıldığında, 4.45 g **H** maddesinden 4.5 g **F** maddesi oluşur.

Sorular:

5.1 Yukarıda belirtilen kimyasal tepkimelerin tüm denklemlerini yazınız.

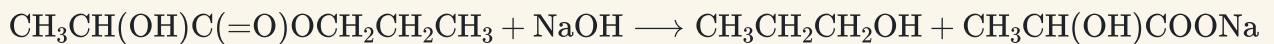
5.2 A – H organik bileşiklerinin yapı formüllerini veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

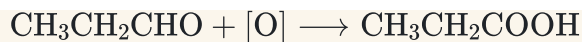
- 5.1.** Soru metnine göre etiketlenmiş denkleştirilmiş denklemler şöyledir:

(a) Sabunlaşma

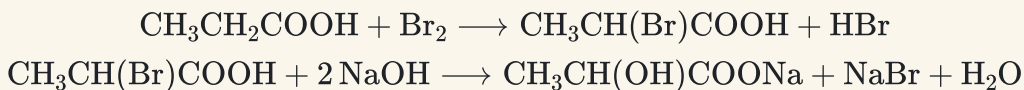


(b) Ardışık iki yükseltgenme

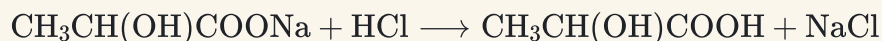




(c) Bromlama ve bazik hidroliz



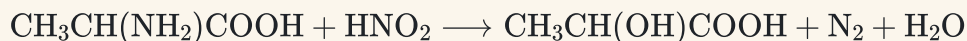
(d) Asitlendirme



(f) Moleküller arası esterleşme



(g) Nitröz asitle deaminasyon



Burada $[\text{O}]$, bir yükseltgen tarafından sağlanan bir oksijen atomu eşdeğerini gösterir. (b)'deki ara ürün **propanal**, $\text{CCC}=\text{O}$, bileşiğidir. (e) ifadesi, maddenin tanımlanmasına yardımcı olan bir bilgi sağlar ve ek bir tepkime belirtmez.

- **5.2.** Organik bileşikler şunlardır:

Bileşik	Adı	Kısaltılmış yapı formülü	SMILES
A	Propan-1-il 2-hidroksipropanoat; <i>n</i> -propil laktat	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CC(O)C(=O)OCCC</chem>
B	Propan-1-ol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	<chem>CCCO</chem>
C	Propanoik asit	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	<chem>CCC(=O)O</chem>
D	2-Bromopropanoik asit	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}$	<chem>CC(Br)C(=O)O</chem>
E	Sodyum 2-hidroksipropanoat; sodyum laktat	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-, \text{Na}^+$	<chem>CC(O)C(=O)[O-].[Na+]</chem>
F	2-Hidroksipropanoik asit; laktik asit	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
G	Laktoillaktik asit; 2-[(2-hidroksipropanoil)oksi]propanoik asit	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)OC(C)C(=O)O</chem>
H	2-Aminopropanoik asit; alanin	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	<chem>CC(N)C(=O)O</chem>

Çözüm

5.1. Tepkime dizisi ve bileşiklerin belirlenmesi

(a)'daki sabunlaşma tepkimesi, **A**'nın bir ester olduğunu gösterir: **B** onun alkol bileşeni, **E** ise asit bileşeninin sodyum tuzudur.

(b)'deki iki basamaklı yükseltgenme, karakteristik birincil alkol $\rightarrow$ aldehit $\rightarrow$ karboksilik asit dizisidir. Bu süreçte karbon iskeleti korunur. (c)–(d)'deki bromlama, hidroliz ve asitlendirme işlemleri de bu iskeleti korur. Dolayısıyla **B**, **C**, **D**, **E** ve **F** aynı sayıda karbon atomu içerir.

Bu sayı n ise **A** esteri, alkol bileşeninden gelen n ve asit bileşeninden gelen n karbon atomu içerir. Bu nedenle,

$$2n = 6, \quad n = 3.$$

Dolayısıyla üç karbonlu birincil alkol **B**, **propan-1-ol**dür. Yükseltgenmesiyle, (b) için verilen iki denkleştirilmiş denklemde gösterildiği gibi, önce **propanal**, ardından **propanoik asit C** oluşur.

(c)'de propanoik asidin α -bromlanması, karboksil grubuna komşu karbona bağlı bir hidrojenin yerini bromun almasıyla **2-bromopropanoik asit D**'yi verir. Bu, fosforun yardımıyla sağlanan uygun koşullarda, örneğin fosfor tribromür, $\text{BrP}(\text{Br})\text{Br}$, kullanılıp ardından sulu ortamda işleme tabi tutularak gerçekleştirilen olağan Hell–Volhard–Zelinsky tepkimesi olarak anlaşılır.

D'nin sulu sodyum hidroksitle işleme tabi tutulması, bromun yerine bir hidroksi grubu geçirir ve karboksil grubunu nötrleştirir. Bu nedenle **iki eşdeğer sodyum hidroksit** gerekir: biri yer değiştirme, diğeri nötrleşme için. **E** ürünü sodyum laktattır.

(d)'de bir eşdeğer hidroklorik asit, karboksilat grubunu protonlayarak **laktik asit F**'yi oluşturur. Bileşimi bağımsız olarak kontrol edilebilir. 100 g'lık bir numune için, yaygın olarak kullanılan yuvarlatılmış atomik molar kütlelerle,

$$\begin{aligned}n(\text{C}) &= \frac{40.0 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol}, \\n(\text{H}) &= \frac{6.66 \text{ g}}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 6.66 \text{ mol}, \\n(\text{O}) &= \frac{53.34 \text{ g}}{16 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Böylece atomların oranı yaklaşık olarak

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 2 : 1.$$

Basit formül CH_2O 'dur. **F** üç karbon atomuna sahip olduğundan molekül formülü $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 'tür; bu, laktik asitle ve (e)'deki metabolizmaya ilişkin ipucuyla uyumludur.

(f)'de laktik asit hem bir alkol grubu hem de bir karboksil grubu içerir. Bir molekülün karboksil grubu, başka bir molekülün alkol grubuyla esterleşir ve bir su molekülü ayrılır. Oluşan **G**, laktoillaktik asit, şu formüle sahiptir:



Bu, bir serbest alkol grubu ve bir serbest karboksil grubunu koruyan **açık zincirli bir monoester dimeridir**. Oluşumu, hidroliz yoluyla tersine çevrilebilir. Halkalı bir diesterin oluşması için iki laktik asit molekülünden iki su molekülünün ayrılması gerekir.

(g)'de nitröz asit, birincil amino grubunu azot çıkışıyla bir hidroksi grubuna dönüştürür. Dolayısıyla laktik asidin hidroksi grubunun bir amino grubuyla değiştirilmesi, **H**'nin **alanin** olduğunu gösterir.

Yuvarlatılmış atomik molar kütleler kullanıldığında,

$$M(\text{H}) = M(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2) = 89 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{F}) = M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90 \text{ g mol}^{-1}.$$

Denkleştirilmiş deaminasyon denklemi, molce 1 : 1 oranında bir dönüşüm verir:

$$n(\text{H}) = \frac{4.45 \text{ g}}{89 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

Sonuç olarak,

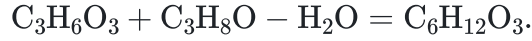
$$m(\text{F}) = 0.0500 \text{ mol} \times 90 \text{ g mol}^{-1} = 4.50 \text{ g},$$

bu da verilen 4.5 g değeriyle uyumludur.

Eksiksiz olması için, denklemlerdeki inorganik türler sodyum hidroksit $[Na^+] \cdot [OH^-]$, su O , brom $BrBr$, hidrojen bromür Br , sodyum bromür $[Na^+] \cdot [Br^-]$, hidrojen klorür (sulu hidroklorik asit) Cl , sodyum klorür $[Na^+] \cdot [Cl^-]$, nitroz asit $ON=O$ ve azot $N\equiv N$ olarak verilebilir.

5.2. Yapı formülleri

Yapılar cevap tablosunda verilmiştir. Özellikle, laktik asidin karboksil grubunun alkol bileşeni propan-1-ol ile birleştirilmesi, **A'**'yı, yani *n*-propil laktatı verir. Molekül formülü son bir kontrol sağlar:



E, iyonik bir sodyum karboksilatıdır; sodyum, organik iskelete kovalent olarak bağlı değildir. **G**, iki laktik asit birimi arasında bir ester bağı içerir.

Soruda stereokimya belirtilmediğinden SMILES gösterimlerinde mutlak konfigürasyonlar belirtilmemiştir. Olağan akıral koşullarda **C**'nin bromlanması rasemik **D** oluşturur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Gaz termometresi

Büyükçe bir odanın sıcaklığı bir gaz termometresi yardımıyla ölçülecektir. Bu amaçla iç hacmi 80 cm^3 olan bir cam tüp, 20°C sıcaklıkta ve 101.325 kPa basınçta azotla doldurulmuştur. Ardından tüp, odanın her yerinde yavaşça ve düzenli bir şekilde gezdirilmiştir. Isıl genleşme nedeniyle, daha yüksek sıcaklıktaki gaz tüpten çıkar ve buhar basıncı ihmal edilebilir olan bir sıvının üzerinde toplanır. Tüpten çıkan gazın toplam hacmi, 20°C sıcaklıkta ve 101.325 kPa basınçta 35 cm^3 olarak ölçülmüştür.

Sorular:

6.1 Cam tüpü doldurmak için kaç mol azot kullanılmıştır?

6.2 Daha yüksek sıcaklıkta tüpten kaç mol azot çıkmıştır?

6.3 Cam tüpün ısıl genleşmesinin ihmal edilebilir olduğu varsayımıyla, incelenen odanın ortalama sıcaklığını hesaplayınız.

6.4 Saf azot yerine hacimce %50 azot ve hacimce %50 hidrojen içeren bir karışım kullanılırsa herhangi bir şey değişir mi?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 6.1** Başlangıçta $3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}$ azot, N_2 , $N\equiv N$.
- 6.2** Tüpten çıkan azot: $1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- 6.3** Hesaplanan oda sıcaklığı yaklaşık olarak $521 \text{ K} = 248^\circ\text{C}$ olur.
- 6.4** İdeal ve tepkimeye girmeyen bir karışım için hesaplanan sıcaklık ve toplam mol miktarları değişmez. Homojenliğini koruyan bir karışımda azot ve hidrojenin, H_2 , $[H][H]$, her biri başlangıçta $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol}$, tüpten çıkan gazda ise $7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}$ bulunur.

Çözüm

Gazları ideal kabul ediniz ve genleşme sırasında basınçlarının belirtilen atmosfer basıncına eşit kaldığını varsayınız. Aşağıdaki bağıntıyı ve sabiti kullanınız:

$$pV = nRT, \quad R = 8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

Referans sıcaklığı ise şöyledir:

$$T_0 = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}.$$

6.1

Azotun başlangıç hacmi şöyledir:

$$V_0 = 80 \text{ cm}^3 = 0.080 \text{ L}.$$

Dolayısıyla,

$$n_0 = \frac{pV_0}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.080 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 3.3259 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Böylece,

$$n_0 \approx 3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

6.2

Tüpten çıkan gaz, aynı referans sıcaklığı ve basıncında ölçülür. Gazın üzerinde toplandığı sıvının buhar basıncı ihmal edilebilir olduğundan, buhar basıncı düzeltmesi gerekmez.

$$n_{\text{escaped}} = \frac{pV_{\text{escaped}}}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.035 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 1.4551 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Buradan,

$$n_{\text{escaped}} \approx 1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

6.3

Tüpte kalan gaz miktarı şöyledir:

$$n_{\text{remaining}} = n_0 - n_{\text{escaped}} = 1.8708 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Ölçülen her iki hacim de aynı sıcaklık ve basınca ait olduğundan,

$$\frac{n_{\text{remaining}}}{n_0} = \frac{80 - 35}{80} = \frac{45}{80}.$$

Cam tüpün hacmi 80 cm^3 olarak kalır. Başlangıçtaki ve ısıtılmış durumdaki gaza ideal gaz yasası uygulandığında şu eşitlik elde edilir:

$$pV_0 = n_0RT_0 = n_{\text{remaining}}RT.$$

Buna göre,

$$T = T_0 \frac{n_0}{n_{\text{remaining}}} = 293.15 \text{ K} \times \frac{80}{45} = 521.16 \text{ K}.$$

Celsius derecesine dönüştürüldüğünde,

$$t = (521.16 - 273.15) ^\circ\text{C} = 248.01 ^\circ\text{C}.$$

Böylece termometre ölçümünden elde edilmesi amaçlanan sonuç şöyledir:

$$T \approx 521 \text{ K}, \quad t \approx 248 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

6.4

Azot, N_2 , $\text{N}\# \text{N}$, ve hidrojenin, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$, ideal bir karışımı için,

$$pV = (n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2})RT.$$

Aynı sıcaklık ve basınçta hacim kesirleri mol kesirlerine eşittir. Dolayısıyla belirtilen karışım için,

$$x_{\text{N}_2} = x_{\text{H}_2} = 0.50.$$

İdeal gaz yasası, gazın hangi moleküllerden oluştuğuna bakılmaksızın **toplam gaz miktarına** bağlıdır. Bu nedenle başlangıçtaki toplam miktar, tüpten çıkan toplam miktar ve hesaplanan sıcaklık değişmez.

Azotun kendi miktarı ise yarıya iner. Tüpten çıkan gazın, tüpteki homojen gaz karışımıyla aynı bileşime sahip olduğu varsayılırsa, her bir bileşen için şu miktarlar elde edilir:

$$n_{i,0} = \frac{n_0}{2} \approx 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

ve

$$n_{i,\text{escaped}} = \frac{n_{\text{escaped}}}{2} \approx 7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Kurşun akümülatör

Şarjlı bir kurşun akümülatördeki sülfürik asit çözeltisinin yoğunluğu, kütlece % 36.87 H_2SO_4 içeren çözeltiye karşılık gelen $\rho = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$ değerine eşit olmalıdır. Deşarj olmuş bir kurşun akümülatörde ise yoğunluk, % 14.35'lik sülfürik asit çözeltisine karşılık gelen $\rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$ değerinin altına düşmemelidir.

(Faraday sabiti F , 26.8 Ah mol^{-1} değerine eşittir.)

Sorular:

7.1 Kurşun akümülatörün şarj ve deşarj olması sırasında gerçekleşen toplam elektrokimyasal tepkimenin denklemini yazınız.

7.2 1 numaralı sorudaki denkleme göre tüketilen veya oluşan H_2O ve H_2SO_4 kütlelerini hesaplayınız.

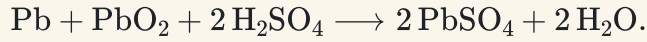
7.3 H_2SO_4 içeriğinin soruda verilen aralıkta olması için 120 Ah kapasiteli bir kurşun akümülatöre eklenmesi gereken H_2SO_4 kütlesini hesaplayınız.

7.4 120 Ah kapasiteli bir kurşun akümülatörün şarjlı ve deşarj olmuş durumlarındaki sülfürik asit çözeltilerinin hacimleri arasındaki farkı hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 7.1 Deşarj:



Şarj, ters tepkimeyle gerçekleşir.

- 7.2 Yazıldığı biçimiyle, 53.6 Ah yüke karşılık gelen tepkime başına deşarj sırasında 196 g H_2SO_4 **tüketilir** ve 36.0 g H_2O **oluşur**. Eşdeğer olarak bu miktarlar sırasıyla 3.66 ve 0.672 g Ah^{-1} değerlerindedir. 120 Ah için bu miktarlar 439 g ve 80.6 g olur. Şarj sırasında tüketim ve oluşum tersine döner.

- 7.3 Başlangıçta bulunması gereken en az saf H_2SO_4 miktarı

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 634 \text{ g},$$

olup bu miktar, şarjlı durumdaki yaklaşık 1.72 kg elektrolitin içinde bulunur.

- 7.4

$$V_{\text{charged}} - V_{\text{discharged}} = 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3 = 0.106 \text{ L}.$$

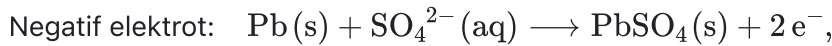
Deşarj sırasında elektrolit hacmi azalır.

Çözüm

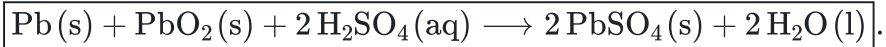
7.1

Deşarj sırasında metalik kurşun, 0 yükseltgenme basamağından +II basamağına yükseltgenirken kurşun(IV) oksitteki kurşun, +IV basamağından +II basamağına indirgenir. Her iki elektrotta da kurşun(II) sülfat oluşur.

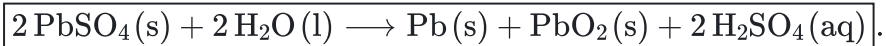
Deşarj yarı tepkimeleri şöyledir:



Bu yarı tepkimeler toplandığında toplam deşarj tepkimesi elde edilir:



Şarj sırasında dış bir kaynak ters tepkimenin gerçekleşmesini sağlar:



Burada kullanılan moleküler ve iyonik türler sülfürik asit, OS(=O)(=O)O ; su, O ; sülfat iyonu, $[\text{O-}] \text{S(=O)(=O)} [\text{O-}]$; ve hidrojen iyonu, $[\text{H+}]$ şeklindedir. Sulu çözeltideki hidrojen iyonu, solvatlanmış bir protonu ifade eder. Kurşun, kurşun(IV) oksit ve kurşun(II) sülfat, uzanımlı katı fazlardır; moleküler SMILES gösterimleri bunların kristal örgülerini tanımlamaz.

7.2

Şu molar kütleleri kullanalım:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Toplam tepkime yazıldığı biçimiyle gerçekleştiğinde dış devreden iki mol elektron geçer. Buna karşılık gelen yük

$$Q_0 = (2 \text{ mol})(26.8 \text{ Ah mol}^{-1}) = 53.6 \text{ Ah}.$$

Bu tepkime ilerleme miktarında deşarj sırasında tüketilen asit kütlesi

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (2 \text{ mol})(98.0 \text{ g mol}^{-1}) = 196 \text{ g}$$

ve oluşan su kütlesi

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (2 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) = 36.0 \text{ g}.$$

Dolayısıyla aktarılan her bir mol elektron başına bir mol asit tüketilir ve bir mol su oluşur. Q yükü için,

$$m_{\text{tüketilen asit}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{SO}_4), \quad m_{\text{oluşan su}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{O}).$$

Amper-saat başına bu miktarlar

$$\frac{98.0}{26.8} = 3.66 \text{ g Ah}^{-1}, \quad \frac{18.0}{26.8} = 0.672 \text{ g Ah}^{-1}.$$

Sonraki kısımlarda ele alınan 120 Ah deşarj için,

$$n(e^-) = \frac{120 \text{ Ah}}{26.8 \text{ Ah mol}^{-1}} = 4.47761 \text{ mol}.$$

Buna göre,

$$\begin{aligned} a &\equiv m_{\text{tüketilen asit}} = 4.47761(98.0) = 438.806 \text{ g}, \\ b &\equiv m_{\text{oluşan su}} = 4.47761(18.0) = 80.5970 \text{ g}. \end{aligned}$$

Şarj sırasında aynı kütlerde su tüketilir ve aynı kütlerde asit yeniden oluşur.

7.3

Şarjlı akümülatördeki elektrolitin kütlesi m_c olsun. Başlangıçtaki asit kütlesi

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687m_c.$$

Deşarj sonrasında asit kütlesi $0.3687m_c - a$ olur. Asit tüketilip su oluştuğu için toplam elektrolit kütlesi şu değeri alır:

$$m_d = m_c - a + b = m_c - 358.209 \text{ g}.$$

Başlangıçtaki en az miktar, 120 Ah deşarj sonunda asit derişimi izin verilen alt sınıra tam olarak ulaştığında elde edilir:

$$\frac{0.3687m_c - a}{m_c - a + b} = 0.1435.$$

Yeniden düzenlersek,

$$m_c = \frac{a - 0.1435(a - b)}{0.3687 - 0.1435} = \frac{438.806 - 0.1435(358.209)}{0.2252} = 1720.26 \text{ g}.$$

Dolayısıyla başlangıçta gereken saf sülfürik asit kütlesi

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687(1720.26) = 634.261 \text{ g},$$

ya da

$$\boxed{m_{\text{acid},c} = 634 \text{ g}}.$$

Kontrol amacıyla, deşarj sonrasında elektrolitteki asit kütlesi

$$634.261 - 438.806 = 195.455 \text{ g}$$

olup bu asit 1362.05 g çözelti içinde bulunur; böylece

$$\frac{195.455}{1362.05} \times 100\% = 14.35\%.$$

7.4

Verilen yoğunlukları kullanıp son çıkarma işlemine kadar fazladan basamakları korursak,

$$V_c = \frac{m_c}{\rho_c} = \frac{1720.26 \text{ g}}{1.28 \text{ g cm}^{-3}} = 1343.95 \text{ cm}^3.$$

Deşarj olmuş durumdaki elektrolit kütlesi

$$m_d = 1720.26 - 438.806 + 80.5970 = 1362.05 \text{ g},$$

olduğundan hacmi

$$V_d = \frac{m_d}{\rho_d} = \frac{1362.05 \text{ g}}{1.10 \text{ g cm}^{-3}} = 1238.23 \text{ cm}^3.$$

Böylece

$$\boxed{V_c - V_d = 105.725 \text{ cm}^3 \approx 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.