

IChO 1978

Teorik sorular ve çözümler · Toruń, Polonya · 5 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1978/

Soru 1: Bir krom cevherinin analizi

- a) Su içermeyen bir krom cevheri şu bileşiklerden oluşmaktadır: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$, MgCO_3 ve CaSiO_3 .
- b) Analiz sonucunda cevherin % 45.6 Cr_2O_3 , % 7.98 Fe_2O_3 ve % 16.12 MgO içerdiği bulunmuştur.
- c) Cevher derişik hidroklorik asitle muamele edildiğinde, cevherde bulunan krom bileşikleri asitle tepkimeye girmemiştir.
- d) Tepkime tamamlandığında cevher suyla iyice yıkanmış (Cl^- testi negatif sonuç verene kadar) ve katı kalıntı sabit kütleye ulaşınca kadar kurutulmuştur.

Sorular:

1.1 Cevher c)'de belirtildiği gibi hidroklorik asitle muamele edildiğinde gerçekleşen tepkimelerin stokiometrik ve iyonik denklemlerini yazınız.

1.2 Aşağıdakileri hesaplayınız:

- cevherde bulunan bileşiklerin içeriklerini (kütlece % olarak),
- cevherde bulunan bileşiklerin madde miktarlarını.

1.3 d)'ye göre elde edilen kurutulmuş kalıntındaki Cr_2O_3 içeriğini (kütlece % olarak) hesaplayınız.

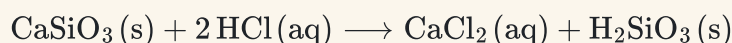
1.4 Bir cam tüp yeterli miktarda granül CaO ile doldurulmuş ve doldurulmuş tüpün toplam kütlesi 412.02 g olarak ölçülmüştür. c)'de verilen tepkimede oluşan gaz kurutulmuş ve ardından cam tüpten geçirilmiştir. Tepkime tamamlandıktan sonra cam tüpün içindeki maddeyle birlikte kütlesini hesaplayınız.

Bağıl atom kütleleri: $A_r(\text{Cr}) = 52.01$; $A_r(\text{Fe}) = 55.85$; $A_r(\text{Mg}) = 24.32$; $A_r(\text{Ca}) = 40.08$; $A_r(\text{Si}) = 28.09$; $A_r(\text{C}) = 12.01$; $A_r(\text{O}) = 16.00$.

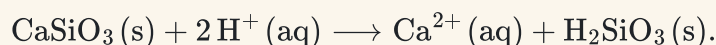
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1** Moleküler denklemler şöyledir:



Net iyonik denklemler ise şöyledir:



Burada H_2SiO_3 , geleneksel gösterimle çökelmiş hidratlı silikayı temsil eder. Her iki kromit de değişmeden kalır.

• 1.2 100 g cevher esas alındığında:

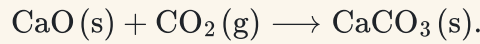
Bileşik	Kütle yüzdesi	100 g cevher başına madde miktarı
Demir(II) kromit, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$	22.4%	0.0999 mol
Magnezyum kromit, $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$	38.5%	0.200 mol
Magnezyum karbonat, MgCO_3	16.8%	0.200 mol
Kalsiyum silikat, CaSiO_3	22.3%	0.192 mol

Kütlesi m olan bir cevher numunesi için bu madde miktarlarını $m/(100 \text{ g})$ ile çarpınız.

• 1.3 Hidratlı silikanın susuz silisyum dioksit, SiO_2 , dönüşene kadar kurutulduğu varsayılırsa,

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 63.0\%$$

• 1.4 Kalsiyum oksit karbondioksiti soğurur:



Kütlesi m olan bir cevher numunesi için,

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 \text{ g} + 0.08792 m.$$

$m = 100 \text{ g}$ ise son kütle 420.81 g olur. Verilen soru metninde cevherin kütlesi belirtilmediğinden, koşulsuz bir sayısal cevap verilemez.

Çözüm

1.1 — Hidroklorik asitle tepkimeler

Soruda açıkça belirtildiği gibi, iki kromit tepkimeye girmez.

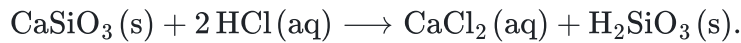
Magnezyum karbonat asitle tepkimeye girer; çünkü karbonatın protonlanması sonucunda karbondioksit ve su oluşur. Magnezyum klorür çözeltide kalır:



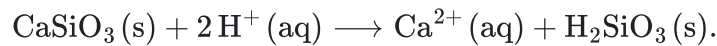
Seyirci klorür iyonları çıkarıldığında şu denklem elde edilir:



Kalsiyum silikat asitle tepkimeye girerek çözünen kalsiyum klorür ve çözünmeyen hidratlı silika oluşturur; hidratlı silika geleneksel olarak metasilisik asit şeklinde yazılır:



Net iyonik denklemi şöyledir:



Burada kullanılan moleküler ve iyonik türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıdaki gibidir:

Tür	Adı	SMILES
HCl	Hidrojen klorür; sulu çözeltisi hidroklorik asittir	Cl
H^+	Hidrojen iyonu	[H+]
Cl^-	Klorür iyonu	[Cl-]
Mg^{2+}	Magnezyum(II) iyonu	[Mg+2]
Ca^{2+}	Kalsiyum(II) iyonu	[Ca+2]

Tür	Adı	SMILES
CO ₃ ²⁻	Karbonat tuzlarında bulunan karbonat iyonu	[O-]C(=O)[O-]
CO ₂	Karbondioksit	O=C=O
H ₂ O	Su	O

Biçimsel olarak monomerik **metasilisik asit**, H₂SiO₃, O[Si](=O)O ile gösterilebilir. Gerçek çökelti, hidratlı bir silika ağıdır; bu moleküler SMILES gösterimi onun polimerik yapısını tanımlamaz. Benzer şekilde, kristal tuzlar, kromitler ve katı oksitler, kristal yapıları tek bir moleküler SMILES ile belirtilemeyen, uzanımlı örgü yapısına sahip katılardır. İyonik SMILES gösterimlerinde sulu ortamdaki hidratasyon da gösterilmez.

1.2 — Bileşim ve madde miktarları

Hesaplama temeli olarak **100 g cevher** seçiniz. Gerçek numune kütlesi verilmediğinden bu, uygun bir normalleştirmedir.

Bildirilen oksit yüzdeleri, cevherdeki ilave bileşikler değil, **analitik eşdeğerleri** ifade eder. Dolayısıyla analiz şu değerlere karşılık gelir:

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 45.6 \text{ g}, \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 7.98 \text{ g}, \quad m(\text{MgO}) = 16.12 \text{ g}.$$

İki kromit için daha kısa olan FeCr₂O₄ ve MgCr₂O₄ formüllerini kullanınız. Bunların madde miktarları x ve y , magnezyum karbonat ve kalsiyum silikatın madde miktarları ise sırasıyla z ve t olsun.

Verilen atom kütlelerinden hesaplanan gerekli molar kütleler şöyledir:

Bileşik	Molar kütle / g mol ⁻¹
Cr ₂ O ₃	152.02
Fe ₂ O ₃	159.70
MgO	40.32
FeCr ₂ O ₄	223.87
MgCr ₂ O ₄	192.34
MgCO ₃	84.33
CaSiO ₃	116.17

Demirin tamamı demir(II) kromitte bulunur. Bir mol demir(III) oksit eşdeğeri, iki mol demiri temsil eder; dolayısıyla

$$x = 2 \frac{7.98 \text{ g}}{159.70 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0999374 \text{ mol}.$$

Her iki kromitin de bir molü iki mol krom atomu içerir ve bu nedenle bir mol krom(III) oksit eşdeğerine karşılık gelir:

$$x + y = \frac{45.6 \text{ g}}{152.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2999605 \text{ mol}.$$

Buradan

$$y = 0.2999605 - 0.0999374 = 0.2000231 \text{ mol}.$$

Magnezyum, magnezyum kromit ve magnezyum karbonatta bulunur. Her biri formül birimi başına bir magnezyum atomu içerir; dolayısıyla

$$y + z = \frac{16.12 \text{ g}}{40.32 \text{ g mol}^{-1}} = 0.3998016 \text{ mol},$$

ve buradan

$$z = 0.3998016 - 0.2000231 = 0.1997784 \text{ mol.}$$

Yuvarlama hatalarını önlemek için ek basamaklar korunarak kütleler şöyle bulunur:

$$\begin{aligned} m(\text{FeCr}_2\text{O}_4) &= (0.0999374)(223.87) \text{ g} = 22.37298 \text{ g}, \\ m(\text{MgCr}_2\text{O}_4) &= (0.2000231)(192.34) \text{ g} = 38.47245 \text{ g}, \\ m(\text{MgCO}_3) &= (0.1997784)(84.33) \text{ g} = 16.84732 \text{ g}. \end{aligned}$$

Cevher yalnızca bu bileşiklerden ve kalsiyum silikattan oluştuğundan,

$$m(\text{CaSiO}_3) = 100 - 22.37298 - 38.47245 - 16.84732 = 22.30725 \text{ g},$$

dolayısıyla

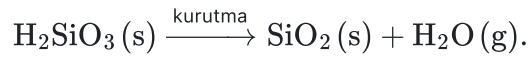
$$t = \frac{22.30725 \text{ g}}{116.17 \text{ g mol}^{-1}} = 0.1920225 \text{ mol.}$$

100 g esas alındığında, gram cinsinden kütlelerin sayısal değerleri kütle yüzdelere eşittir. Yuvarlama yapıldığında **Cevaplar** bölümünde listelenen sonuçlar elde edilir.

1.3 — Kurutulmuş kalıntının krom içeriği

Yıkama, çözünmüş magnezyum klorürü, kalsiyum klorürü ve fazla hidroklorik asidi uzaklaştırır. Kalıntı, değişmeden kalan iki kromiti ve silika çökeltisini içerir.

Kurutmanın silikayı susuzlaştırdığına ilişkin geleneksel varsayım kullanıldığında,



Bu nedenle her bir mol kalsiyum silikattan geriye bir mol silisyum dioksit kalır. Bunun molar kütlesi

$$M(\text{SiO}_2) = 28.09 + 2(16.00) = 60.09 \text{ g mol}^{-1},$$

ve kütlesi

$$m(\text{SiO}_2) = (0.1920225 \text{ mol})(60.09 \text{ g mol}^{-1}) = 11.53863 \text{ g}.$$

Böylece

$$m_{\text{residue}} = 22.37298 + 38.47245 + 11.53863 = 72.38406 \text{ g}.$$

Kromun tamamı kalıntıda kaldığından, kalıntının krom(III) oksit eşdeğeri hâlâ 45.6 g'dır:

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{45.6}{72.38406} \times 100\% = 62.9973\% \approx \boxed{63.0\%}.$$

Bu yüzde, krom içeriğini **oksit eşdeğeri olarak** ifade eder; serbest krom(III) oksit oluştuğu anlamına gelmez.

1.4 — Soğurma tüpünün son kütlesi

Açığa çıkan gaz, yalnızca magnezyum karbonattan oluşan karbondioksittir:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{MgCO}_3) = 0.1997784 \text{ mol}$$

Bu miktar, 100 g cevher başıdır.

Gaz kurutulur, ardından kalsiyum oksit tarafından soğurularak kalsiyum karbonat oluşturur:



Yeterli miktarda kalsiyum oksit bulunduğundan, tüpün kütlesi karbondioksitin kütlesinin tamamı kadar artar.

$$M(\text{CO}_2) = 12.01 + 2(16.00) = 44.01 \text{ g mol}^{-1},$$

değeri kullanıldığında, 100 g cevher başına kütle artışı

$$\Delta m = (0.1997784 \text{ mol})(44.01 \text{ g mol}^{-1}) = 8.79225 \text{ g}.$$

Sonuç olarak, gerçek cevher kütlesi m için,

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 \text{ g} + (8.79225 \text{ g}) \frac{m}{100 \text{ g}}.$$

100 g'lık bir numune için bu ifade şu hâli alır:

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 + 8.79225 \approx \boxed{420.81 \text{ g}}.$$

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

Soru 2: Fe²⁺ ve Ca²⁺ iyonlarının neden olduğu su sertliği

İncelenen bir su örneğinin geçici sertliği 10°, kalıcı sertliği ise 10° idi. Suyun sertliğine yalnızca Fe²⁺ ve Ca²⁺ katyonları neden oluyordu.

Bu sudan 10.00 dm³ hacminde bir örnek mevcuttu. Sonraki işlemler için bu hacimden 100.00 cm³ alındı. Su, bir H₂O₂ çözeltisiyle yükseltgendi ve ardından sulu amonyak çözeltisiyle çöktürme işlemi yapıldı. Kahverengi çökelek kurutuldu ve uygun şekilde ısıtıldıktan sonra 0.01432 g susuz ürün elde edildi.

Sorular:

2.1 İncelenen sudaki Fe²⁺ : Ca²⁺ mol oranını hesaplayınız.

2.2 Başka bir deneyde yine 10.00 dm³ su kullanıldı. Önce Ca²⁺ katyonlarının neden olduğu geçici sertlik giderildi; Fe²⁺ katyonlarının neden olduğu kalıcı sertlik ise Na₃PO₄ eklenerek giderildi. Analiz edilen 10.00 dm³ sudaki Fe²⁺ katyonlarının yalnızca yarısının Fe³⁺ iyonlarına yükseltgendiğini varsayarak çökeleğin kütlesini (susuz hâlde) hesaplayınız. Hesaplama virgülden sonra iki basamak hassasiyetle yapılmalıdır. Mol oranını tam sayılarla veriniz.

1° sertlik = 1 dm³ suda 10 mg CaO.

Bağıl atom kütleleri:

$$\begin{array}{lll} A_r(\text{Ca}) = 40.08; & A_r(\text{Fe}) = 55.85; & A_r(\text{C}) = 12.01; \\ A_r(\text{H}) = 1.01; & A_r(\text{P}) = 31.00; & A_r(\text{O}) = 16.00. \end{array}$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1:** Amaçlanan tam sayılı mol oranı yaklaşık olarak

$$\boxed{\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1}.$$

Basılı metindeki sayısal veriler 1.01150 : 1 oranını verir.

- 2.2:** Her iki sertlik giderme aşamasında oluşan susuz çökeleklerin toplam kütlesi

$$\boxed{4.20 \text{ g}}.$$

Yalnızca demir fosfat çökeleğinin kütlesi $\boxed{2.42 \text{ g}}$ olur. Bu sonuçlarda ölçülen demir içeriği ve toplam sertlik korunmuştur.

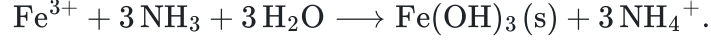
Çözüm

2.1 — Demirin kalsiyuma oranının belirlenmesi

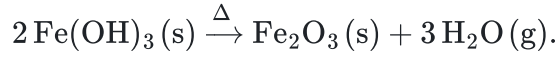
Hidrojen peroksit, demir(II)'yi demir(III)'e yükseltir. Asidik ortam için yazılan denkleştirilmiş yükseltgenme denklemi şöyledir:



Ardından sulu amonyak, geleneksel olarak $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile gösterilen kahverengi sulu demir(III) hidroksidi çöktürür:



Amaçlanan gravimetrik işlemde kalsiyum çözeltide kalır. Demir çökeleğinin ısıtılması suyu uzaklaştırır ve susuz demir(III) oksit verir:



Dolayısıyla tartılan ürün Fe_2O_3 olup mol kütlesi şöyledir:

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2(55.85) + 3(16.00) = 159.70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Buna göre, 100.00 cm^3 hacmindeki alikotta başlangıçta bulunan demirin madde miktarı şöyledir:

$$n_{\text{Fe}} = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2(0.01432 \text{ g})}{159.70 \text{ g mol}^{-1}} = 1.7933626 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Toplam sertlik

$$10^\circ + 10^\circ = 20^\circ,$$

olup bu değer, desimetreküp başına 200 mg CaO miktarına eşdeğerdir. Dolayısıyla alikottaki eşdeğer miktar şöyledir:

$$m_{\text{CaO,equiv}} = (0.200 \text{ g dm}^{-3})(0.10000 \text{ dm}^3) = 0.02000 \text{ g}.$$

Sertliğe neden olan her iki katyon da iki değerliklidir; bu nedenle her birinin bir molü, bir mol CaO ile aynı sertlik katkısını yapar.

$$M(\text{CaO}) = 40.08 + 16.00 = 56.08 \text{ g mol}^{-1},$$

olduğundan şu sonuç elde edilir:

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Ca}} = \frac{0.02000}{56.08} = 3.5663338 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Böylece

$$n_{\text{Ca}} = (3.5663338 - 1.7933626) \times 10^{-4} = 1.7729713 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

ve

$$\frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Ca}}} = \frac{1.7933626}{1.7729713} = 1.01150.$$

Dolayısıyla amaçlanan basit tam sayılı oran yaklaşık olarak şöyledir:

$$\boxed{\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1}.$$

Aşağıda, tam olarak 1 : 1 oranı dayatılmak yerine yuvarlanmamış madde miktarları kullanılmıştır.

2.2 — Susuz çökeleklerin kütlesi

Bu deneydeki hacim, alikot hacminin 100 katıdır. Dolayısıyla,

$$n_{\text{Fe,total}} = 0.017933626 \text{ mol}, \quad n_{\text{Ca}} = 0.017729713 \text{ mol}.$$

Kalsiyumdan kaynaklanan geçici sertlik, kalsiyum karbonatın çökmesini sağlayan ısıtma işlemiyle giderilir:



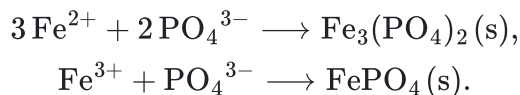
Kalsiyum karbonatın mol kütlesi ve çöken kütlesi şöyledir:

$$M(\text{CaCO}_3) = 40.08 + 12.01 + 3(16.00) = 100.09 \text{ g mol}^{-1},$$
$$m(\text{CaCO}_3) = (0.017729713)(100.09) = 1.774567 \text{ g}.$$

Demirin yarısı demir(II) olarak kalır, diğer yarısı ise demir(III)'e yükseltgenir:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{3+}) = \frac{0.017933626}{2} = 0.008966813 \text{ mol}.$$

Trisodyum fosfat eklenmesi fosfat iyonlarını sağlar. İki çökelme tepkimesi şöyledir:



Ürünler sırasıyla demir(II) fosfat ve demir(III) fosfattır. Madde miktarları şöyledir:

$$n(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{0.008966813}{3} = 0.002988938 \text{ mol},$$
$$n(\text{FePO}_4) = 0.008966813 \text{ mol}.$$

Susuz bileşiklerin formül kütleleri kullanıldığında,

$$M(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = 3(55.85) + 2[31.00 + 4(16.00)] = 357.55 \text{ g mol}^{-1},$$
$$M(\text{FePO}_4) = 55.85 + 31.00 + 4(16.00) = 150.85 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$m(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = (0.002988938)(357.55) = 1.068695 \text{ g},$$
$$m(\text{FePO}_4) = (0.008966813)(150.85) = 1.352644 \text{ g}.$$

Dolayısıyla yalnızca fosfat çökeleğinin kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{phosphates}} = 1.068695 + 1.352644 = 2.421338 \text{ g} \approx 2.42 \text{ g}.$$

İlk aşamada çöktürülen kalsiyum karbonat da hesaba katıldığında şu sonuç elde edilir:

$$m_{\text{all precipitates}} = 1.774567 + 2.421338 = 4.195905 \text{ g} \approx 4.20 \text{ g}.$$

Kullanılan kimyasal türlerin adları ve SMILES gösterimleri

İyonik katılar için aşağıdaki bağlantısız SMILES gösterimleri biçimsel formül birimlerini temsil eder. Bunlar kristal örgüyü, hidratasyonu veya metalin koordinasyon geometrisini tanımlamaz; sulu demir(III) hidroksit ayrı bir moleküler tür değildir.

Tür ve adı	SMILES
Fe^{2+} , demir(II) iyonu	[Fe+2]
Fe^{3+} , demir(III) iyonu	[Fe+3]
Ca^{2+} , kalsiyum iyonu	[Ca+2]
H^+ , hidrojen iyonu	[H+]
H_2O_2 , hidrojen peroksit	OO
H_2O , su	O
NH_3 , amonyak	N
NH_4^+ , amonyum iyonu	[NH4+]

Tür ve adı	SMILES
Fe(OH) ₃ , demir(III) hidroksit	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
Fe ₂ O ₃ , demir(III) oksit	[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2]
CaO, kalsiyum oksit	[Ca+2].[O-2]
HCO ₃ ⁻ , hidrojen karbonat iyonu	OC(=O)[O-]
CO ₂ , karbon dioksit	O=C=O
CaCO ₃ , kalsiyum karbonat	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Na ₃ PO ₄ , trisodyum fosfat	[Na+].[Na+].[Na+].[O-]P(=O)([O-])[O-]
PO ₄ ³⁻ , fosfat iyonu	[O-]P(=O)([O-])[O-]
Fe ₃ (PO ₄) ₂ , demir(II) fosfat	[Fe+2].[Fe+2].[Fe+2].[O-]P(=O)([O-])[O-].[O-]P(=O)([O-])[O-]
FePO ₄ , demir(III) fosfat	[Fe+3].[O-]P(=O)([O-])[O-]

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Krom kaplama

Krom kaplama genellikle kromik asit çözeltisinde elektroliz yoluyla yapılır. Krom kaplanacak nesneler katodu oluşturur. Anot, verilen koşullarda inert olan, yani kimyasal veya elektrokimyasal olarak tepkimeye girmeyen bir alaşımdır.

Bir elektroliz hücresi, çözeltinin 1 dm³'ünde 0.230 kg kromik asit anhidriti içeren sulu bir çözeltiden 100.0 dm³ ile doldurulmuştur.

Elektroliz sırasında elektrolitten 10.0 saat boyunca 1500 A akım geçirilmiştir. Elektroliz sonunda katodun kütlesindeki artış 0.679 kg olmuştur.

Gaz hacimlerinin oranı

$$\frac{V_C}{V_A} = 1.603$$

olup burada V_C katotta açığa çıkan gazların hacmini, V_A ise anotta açığa çıkan gazların hacmini gösterir. Her iki hacim de aynı koşullarda ölçülmüştür.

Sorular

3.1 Toplam yükün yüzde kaç 0.679 kg kromun biriktirilmesi için kullanılmıştır?

3.2 Aşağıdakileri hesaplayınız:

- katotta ve anotta yan ürün olarak açığa çıkan iki gazın hacim oranını (STP'de),
- gazlar açığa çıkarken katotta ve anotta ayrı ayrı gerçekleşen ilgili tepkimelerin akım verimlerini.

Hesapladığınız veriler ile soruda verilenler arasında herhangi bir uyumsuzluk bulursanız, elektroliz hücresinde şimdiye kadar dikkate alınmamış hangi sürecin gerçekleşebileceğini açıklamaya çalışınız.

Elektrotlardaki tepkimelere karşılık gelen toplam denklemi yazınız ve mümkünse önceki hesaplamalarınızı düzeltiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1:** Krom biriktirmek için kullanılan yükün oranı 14.0%'tır.
- **3.2(a):** Gazlar katotta hidrojen, anotta ise oksijendir. Yalnızca krom birikmesi ve gaz çıkışı dikkate alındığında $V_C/V_A = 1.720$ öngörülür. Kapalı krom(VI)/krom(III) döngüsü hesaba katıldığında, ölçülen 1.603 oranı elde edilir ve STP'deki düzeltilmiş hacimler şöyledir:

$$V_C = 3.55 \times 10^3 \text{ dm}^3, \quad V_A = 2.21 \times 10^3 \text{ dm}^3.$$

- **3.2(b):** Başlangıçta hesaplanan gaz oluşumuna ilişkin akım verimleri hidrojen için 86.0%, oksijen için 100%'dür. Düzeltilmiş verimler şöyledir:

$$\eta_{H_2} = 56.5\%, \quad \eta_{O_2} = 70.5\%.$$

Krom(VI)'nın krom(III)'e indirgenmesi ve bunun tersi olan yükseltgenme, ilgili elektrotların her birinde yükün 29.5%'ini tüketir.

Çözüm

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad M(\text{Cr}) = 52.00 \text{ g mol}^{-1},$$

değerlerini ve burada 273.15 K ve 1 atm olarak alınan STP koşullarındaki ideal gaz molar hacmi $V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ değerini kullanalım.

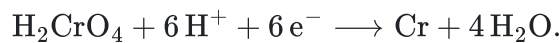
Aşağıda kullanılan kimyasal türler şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
CrO_3	Krom(VI) oksit, kromik asit anhidriti	<chem>O=[Cr](=O)=O</chem>
H_2CrO_4	Kromik asit	<chem>O=[Cr](=O)(O)O</chem>
Cr^{3+}	Krom(III) iyonu	<chem>[Cr+3]</chem>
H^+	Hidrojen iyonu, proton	<chem>[H+]</chem>
H_2O	Su	<chem>O</chem>
H_2	Hidrojen	<chem>[H][H]</chem>
O_2	Oksijen	<chem>O=O</chem>
Cr	Krom	<chem>[Cr]</chem>

İyonların SMILES gösterimlerinde hidratasyon yer almaz ve [Cr], metalik bir örgü yerine bir atomu temsil eder. Oksidin SMILES gösterimi biçimsel bir moleküler gösterimdir; O=O, oksijenin triplet temel hâlini belirtmez. Çözünmüş krom(VI), aşağıdaki denklemlerde biçimsel olarak H2CrO4 ile temsil edilmiştir.

3.1 — Krom biriktirilmesi için kullanılan yük

Kromun başlangıçtaki yükseltgenme basamağı +6 olduğundan, metale net indirgenmesi krom atomu başına altı elektron gerektirir:



Geçen toplam yük şöyledir:

$$Q = It = (1500 \text{ A})(10.0 \times 3600 \text{ s}) = 5.40 \times 10^7 \text{ C}.$$

Biriken kromun madde miktarı şöyledir:

$$n_{\text{Cr}} = \frac{679 \text{ g}}{52.00 \text{ g mol}^{-1}} = 13.0577 \text{ mol.}$$

Dolayısıyla,

$$Q_{\text{Cr}} = 6Fn_{\text{Cr}} = 7.559 \times 10^6 \text{ C,}$$

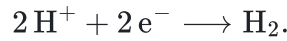
ve

$$\eta_{\text{Cr}} = \frac{Q_{\text{Cr}}}{Q} \times 100\% = 14.0\%.$$

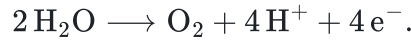
Bu, ara indirgenme basamaklarından bağımsız olarak, krom(VI)'dan krom meteline toplam indirgenme için gereken yüküdür.

3.2(a) — Gaz hacimleri oranının ilk hesaplaması

Asidik elektrolitte katotta hidrojen açığa çıkar:



İnert anotta su oksijene yükseltgenebilir:



Başlangıçta, gaz oluşturan bu tepkimeler ile krom birikmesinin tek elektrot tepkimeleri olduğunu varsayalım. Bu durumda

$$n_{\text{H}_2}^{(0)} = \frac{Q - Q_{\text{Cr}}}{2F} = 240.66 \text{ mol,}$$

$$n_{\text{O}_2}^{(0)} = \frac{Q}{4F} = 139.92 \text{ mol.}$$

Aynı sıcaklık ve basınçta gaz hacimleri madde miktarlarıyla orantılıdır. Bu nedenle,

$$\begin{aligned} \left(\frac{V_{\text{C}}}{V_{\text{A}}} \right)_0 &= \frac{(Q - Q_{\text{Cr}})/(2F)}{Q/(4F)} \\ &= 2 \left(1 - \frac{Q_{\text{Cr}}}{Q} \right) \\ &= \boxed{1.720}. \end{aligned}$$

Buna karşılık gelen ilk STP hacimleri, hidrojen için yaklaşık $5.39 \times 10^3 \text{ dm}^3$, oksijen için ise $3.14 \times 10^3 \text{ dm}^3$ olurdu. Bunların oranı, ölçülen 1.603 değerinden farklıdır.

3.2(b) — İlk akım verimleri

Başlangıçtaki aynı varsayımlar altında,

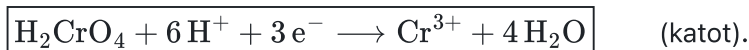
$$\eta_{\text{H}_2}^{(0)} = \frac{Q - Q_{\text{Cr}}}{Q} \times 100\% = \boxed{86.0\%},$$

$$\eta_{\text{O}_2}^{(0)} = \frac{Q}{Q} \times 100\% = \boxed{100\%}.$$

Bu uyumsuzluk, bu tepkime modelinin eksik olduğunu gösterir.

3.2 — Ek elektrot tepkimeleri ve düzeltilmiş hesaplama

Krom(VI), metal birikmesi veya gaz çıkışı olmaksızın çözünmüş krom(III)'e de indirgenebilir:



Krom(III) daha sonra anotta yeniden yükseltgenebilir:



İnert bir anot, kendisi kimyasal olarak değişmeden kalırken çözünmüş bir türün bu yükseltgenmesine olanak sağlayabilir.

Net krom(III) birikiminin olmadığı **kapalı bir redoks döngüsünde**, eşit miktarda krom bu birbirine zıt üç elektronlu tepkimelere girer. Dolayısıyla her iki elektrotta döngüye aynı Q_s yükü ayrılır.

Yük kesirlerini şöyle tanımlayalım:

$$d = \frac{Q_{\text{Cr}}}{Q} = 0.139986, \quad s = \frac{Q_s}{Q}.$$

Elektrotların ayrı ayrı yük denklikleri şu sonuçları verir:

$$\eta_{\text{H}_2} = 1 - d - s, \quad \eta_{\text{O}_2} = 1 - s,$$

burada verimler yüzde yerine kesir olarak ifade edilmiştir. Hidrojen oluşumu molekül başına iki elektron gerektirdiğinden ve oksijen çıkışı molekül başına dört elektron sağladığından,

$$1.603 = \frac{V_C}{V_A} = 2 \frac{1 - d - s}{1 - s}.$$

Yeniden düzenlersek,

$$(2 - 1.603)(1 - s) = 2d,$$

dolayısıyla

$$1 - s = \frac{2(0.139986)}{0.397} = 0.705218, \quad s = 0.294782.$$

Böylece,

$$\boxed{\eta_{\text{O}_2} = 70.5\%},$$

$$\boxed{\eta_{\text{H}_2} = (1 - 0.139986 - 0.294782) \times 100\% = 56.5\%}.$$

Yükün tüm süreçler arasındaki dağılımı şöyledir:

Elektrot	Net süreç	Yükün yüzdesi
Katot	Krom(VI)'nın biriken kroma dönüşmesi	14.0%
Katot	Döngüde krom(VI)'nın krom(III)'e dönüşmesi	29.5%
Katot	Hidrojen çıkışı	56.5%
Anot	Döngüde krom(III)'ün krom(VI)'ya dönüşmesi	29.5%
Anot	Oksijen çıkışı	70.5%

Her elektrot için yüzdelerin toplamı 100%'dür.

Düzeltilmiş gaz miktarları şöyledir:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{\eta_{\text{H}_2} Q}{2F} = 158.172 \text{ mol},$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{\eta_{\text{O}_2} Q}{4F} = 98.6727 \text{ mol}.$$

Yuvarlanmamış değerler kullanıldığında,

$$V_C = n_{\text{H}_2} V_m = 3545.28 \text{ dm}^3 \approx \boxed{3.55 \times 10^3 \text{ dm}^3},$$

$$V_A = n_{\text{O}_2} V_m = 2211.65 \text{ dm}^3 \approx \boxed{2.21 \times 10^3 \text{ dm}^3},$$

ve

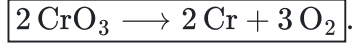
$$\frac{V_C}{V_A} = 1.603.$$

Toplam tepkime denkliği

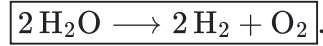
Redoks döngüsünün iki yarı tepkimesi toplandığında birbirini götürür. Krom birikmesi oksijen çıkışıyla birleştirildiğinde



veya başlangıçtaki asit anhidriti kullanılarak ifade edilirse,



Buna eşlik eden net su elektrolizi şöyledir:



Dolayısıyla yararlı bir bağımsız stokiyometrik kontrol şu bağıntıdır:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{3}{2} n_{\text{Cr}} + \frac{1}{2} n_{\text{H}_2},$$

ve düzeltilmiş miktarlar bu bağıntıyı sağlar.

Banyo başlangıçta 23.0 kg CrO_3 içerir. Biriktirme işlemi net olarak yalnızca

$$(13.0577 \text{ mol})(100.00 \text{ g mol}^{-1}) = 1.31 \text{ kg}$$

tüketir; kapalı krom(VI)/krom(III) döngüsü ek bir net tüketime yol açmaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Kapalı bir kaptaki etanın ısı bozunması

Hacmi 5.0 dm^3 olan bir kap, 300 K sıcaklıkta ve normal basınçta etanla doldurulup sızdırmaz biçimde kapatılmıştır. Ardından gazın bulunduğu kap ısıtılmış ve içindeki basınç farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Aşağıdaki veriler elde edilmiştir:

T (K)	Ölçülen basınç p (kPa)	Hesaplanan basınç p' (kPa)
300	101.25	
500	169.20	
800	276.11	
1000	500.48	

Sorular:

4.1 Kaptaki etanın p' basıncını ideal gaz denklemini kullanarak hesaplayınız ve değerleri yukarıdaki tablonun boş sütununa yazınız.

$$(R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

4.2 Kuramsal p' değeri ile ölçümlerden elde edilen değerler (p) arasındaki farkları açıklayınız.

4.3 Kaptaki yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi muhtemel tepkimenin kimyasal denklemini yazınız.

4.4 800 ve 1000 K sıcaklıklarda gerçekleşen tepkime için etanın dönüşüm derecesi α ile denge sabiti K_p değerlerini hesaplayınız.

4.5 van't Hoff denkleminde göre iki farklı sıcaklıktaki denge sabiti K_p değerlerinin oranı aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{R} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\ln = 2.303 \log)$$

800 – 1000 K sıcaklık aralığında tepkime ısısının ortalama değeri ΔH 'yi hesaplayınız.

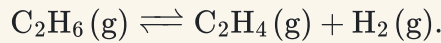
4.6 Sıcaklığın ve basıncın artırılması etanın dönüşüm derecesini nasıl etkiler?

4.7 Hesaplamanın bağıl hatasını hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1 Sırasıyla 300, 500, 800 ve 1000 K sıcaklıklarda: $p' = 101.25, 168.75, 270.00, 337.50$ kPa.
- 4.2 Isıl bozunma gaz miktarını artırarak basıncın, etanın değişmeden kaldığı durum için öngörülen değerin üzerine çıkmasına yol açar.
- 4.3 Etan CC, dehidrojenasyona uğrayarak eten C=C ve hidrojen $[H][H]$ oluşturur:



- 4.4 800 K sıcaklıkta: $\alpha = 0.0226 = 2.26\%$, $K_p = 0.141$ kPa. 1000 K sıcaklıkta: $\alpha = 0.483 = 48.3\%$, $K_p = 152$ kPa. Bu K_p değerleri, basınçların oranına dayalı tanıma göre verilmiştir; $p^\circ = 100$ kPa için boyutsuz değerler 1.41×10^{-3} ve 1.52'dir.
- 4.5 Dönüşen etanın molü başına $\Delta H = +232 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 4.6 Sıcaklığın artırılması dönüşümü artırır; izotermal sıkıştırmayla basıncın artırılması dönüşümü azaltır.
- 4.7 "Bağıl hata" $|p' - p|/p$ olarak yorumlandığında, 300, 500, 800 ve 1000 K sıcaklıklardaki değerler sırasıyla 0, 0.266%, 2.21%, 32.6%'dir. İstenen hata başka bir şekilde belirtilmemiştir.

Çözüm

4.1

Başlangıçtaki etan miktarı n_0 olsun. Referans hesaplamasında etanın miktarı ve kabın hacmi sabit kalır:

$$p_0 V = n_0 R T_0, \quad p' V = n_0 R T.$$

Denklemler birbirine bölündüğünde hem n_0 hem de V sadeleşir:

$$p' = p_0 \frac{T}{T_0} = (101.25 \text{ kPa}) \frac{T}{300 \text{ K}}.$$

Buna göre tamamlanmış tablo şöyledir:

T (K)	Ölçülen p (kPa)	Hesaplanan p' (kPa)
300	101.25	101.25
500	169.20	168.75
800	276.11	270.00
1000	500.48	337.50

4.2

Yukarıdaki hesaplamada, ısıtmanın kimyasal bileşimi değiştirmedeği varsayılır. Gaz molekölü sayısını artıran bir tepkime, toplam gaz miktarını ve dolayısıyla belirli bir sıcaklık ve hacimde gazın basıncını artırır:

$$p = \frac{n_{\text{total}}RT}{V}.$$

Ardışık dört sıcaklıkta basınç fazlalıkları

$$p - p' = 0, 0.45, 6.11, 162.98 \text{ kPa}$$

değerlerindedir. Yüksek sıcaklıktaki belirgin artış, etanın ısıl bozunmasıyla tutarlıdır.

500 K sıcaklıktaki küçük fark, gazın ideal davranıştan sapmasının veya deneysel hatanın katkısını da içerebilir. Verilen veriler bu katkıları birbirinden ayırmaya olanak tanımaz. İstenen denge hesaplamaları için ideal gaz davranışını varsayıyor ve yüksek sıcaklıktaki basınç fazlalığını aşağıdaki tepkimeye bağlıyoruz.

4.3

Olası bir tepkime dehidrojenasyondur: etan, C₂H₆, hidrojen, [H]₂, kaybederek karşılık gelen alkeni, yani eteni, C₂H₄, oluşturur:



Denklemden hem karbon hem de hidrojen korunur. Dönüşen her bir mol etan, iki mol gaz ürün oluşturur ve gaz miktarında net bir mollar artışı sağlar. Bu, gözlenen basınç artışını açıklar.

4.4

Dönüşüm derecesini aşağıdaki gibi tanımlayalım:

$$\alpha = \frac{\text{dönüşen etan miktarı}}{n_0}.$$

Saf etanla başlandığında miktarlar şöyledir:

Durum	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂
Başlangıçta	n_0	0	0
Dengede	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

Böylece,

$$n_{\text{total}} = n_0(1 + \alpha), \quad p = p'(1 + \alpha),$$

ve

$$\alpha = \frac{p - p'}{p'}.$$

800 K sıcaklıkta,

$$\alpha_{800} = \frac{276.11 - 270.00}{270.00} = 0.0226296 \approx \boxed{2.26\%}.$$

1000 K sıcaklıkta,

$$\alpha_{1000} = \frac{500.48 - 337.50}{337.50} = 0.482904 \approx \boxed{48.3\%}.$$

İdeal gazlarda her bir gazın kısmi basıncı, miktarının RT/V ile çarpımına eşittir. Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} p_{\text{C}_2\text{H}_6} &= (1 - \alpha)p' = 2p' - p, \\ p_{\text{C}_2\text{H}_4} &= p_{\text{H}_2} = \alpha p' = p - p'. \end{aligned}$$

Basınçların oranına dayalı tanım kullanıldığında,

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{\alpha^2 p'}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} = \boxed{\frac{(p - p')^2}{2p' - p}}.$$

Kısmi basınçlar şöyledir:

T (K)	$p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (kPa)	$p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (kPa)	p_{H_2} (kPa)
800	263.89	6.11	6.11
1000	174.52	162.98	162.98

Sonuç olarak,

$$K_{p,800} = \frac{(6.11)^2}{263.89} = 0.141468 \dots \text{ kPa} \approx \boxed{0.141 \text{ kPa}},$$

$$K_{p,1000} = \frac{(162.98)^2}{174.52} = 152.203 \dots \text{ kPa} \approx \boxed{152 \text{ kPa}}.$$

Boyutsuz termodinamik denge sabitinin tanımında standart basınç yer alır:

$$K_{p,\text{dimensionless}} = \frac{(p_{\text{C}_2\text{H}_4}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}/p^\circ} = \frac{K_p}{p^\circ}.$$

$p^\circ = 100 \text{ kPa}$ için değerleri sırasıyla 1.41×10^{-3} ve 1.52 'dir. Her iki tanım da farklı sıcaklıklardaki değerler arasında aynı oranı verir.

4.5

Basılı van't Hoff denklemindeki ikinci eşitlik işareti çarpma işlemiyle değiştirilmelidir. Boyutsal olarak tutarlı denklem şöyledir:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

$T_1 = 1000 \text{ K}$ ve $T_2 = 800 \text{ K}$ alınırsa,

$$\overline{\Delta H} = \frac{R \ln(K_{p,1000}/K_{p,800})}{1/800 - 1/1000}.$$

Yuvarlanmamış denge sabitleri kullanıldığında,

$$\ln \frac{152.203 \dots}{0.141468 \dots} = 6.98089,$$

ve

$$\frac{1}{800} - \frac{1}{1000} = 2.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

Buradan,

$$\overline{\Delta H} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(6.98089)}{2.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}} = 2.32157 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$\boxed{\overline{\Delta H} \approx +232 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Tepkime endotermiktir.

4.6

Sıcaklığın artırılması endotermik olan ileri tepkimeyi destekler ve dolayısıyla etanın dengedeki dönüşümünü artırır.

Sabit sıcaklıkta sıkıştırmayla basıncın artırılması, daha az gaz molekülü bulunan tarafı destekler.

Stokiyometrik tepkime başına girenler tarafında bir mol, ürünler tarafında ise iki mol gaz bulunur; bu nedenle sıkıştırma dönüşümü azaltır.

Bu sonuç aşağıdaki bağıntıdan da elde edilir:

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} \implies \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{p + K_p}}.$$

Sabit sıcaklıkta K_p sabittir; dolayısıyla p 'nin artırılması α 'yı azaltır.

Belirtilen deneyde, hacmi değişmeyen bir kabın ısıtılması sıcaklığın, basıncın ve dönüşümün birlikte artmasına neden olur; basınç, sıkıştırma yoluyla bağımsız olarak artırılmamaktadır.

4.7

Soruda hangi hesaplamanın bağıl hatasının istendiği belirtilmemiştir. Doğrudan yapılabilecek karşılaştırma, hesaplanan ve ölçülen basınçlar arasındadır.

Ölçülen basıncı referans alarak bağıl farkın büyüklüğünü aşağıdaki gibi tanımlayalım:

$$\varepsilon_p = \frac{|p' - p|}{p} \times 100\%.$$

Bunun yerine istenen nicelik, hesaplanan basınca göre basınç fazlalığı ise payda p' olur. Her iki tanıma göre elde edilen değerler şöyledir:

T (K)	$\frac{ p' - p }{p} \times 100\%$	$\frac{ p - p' }{p'} \times 100\%$
300	0%	0%
500	0.266%	0.267%
800	2.21%	2.26%
1000	32.6%	48.3%

Örneğin, 1000 K sıcaklıkta,

$$\varepsilon_p = \frac{500.48 - 337.50}{500.48} \times 100\% = 32.5647 \dots \%$$

Varsayılan tepkime modelinde son sütun 100α 'ya eşittir. Bu farklar, bileşimin değişmediği varsayımına dayanan basınç öngörüsünün ne ölçüde yetersiz kaldığını nicel olarak gösterir. Ölçüm belirsizlikleri veya bağımsız referans değerleri olmadan α , K_p ya da $\overline{\Delta H}$ için sayısal bir belirsizlik veya bağıl hata belirlenemez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Kömür katranından elde edilen sıvı X bileşiği

Kömür katranında bulunan belirli bir sıvı organik X bileşiğinin 1.06 g'ı yakıldığında 0.90 g su ve 3.52 g karbon dioksit oluşmuştur. Buharlarının yoğunluğu, azotun yoğunluğunun 3.79 katıdır.

X bileşiği, sıcak bir $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ karışımıyla yükseltgenmiştir. Tepkime karışımından renksiz, kristal bir **A** maddesi ayrılmıştır. Bu madde, sulu NaOH veya NaHCO_3 çözeltisinde çözünmektedir.

A bileşiği ısıtıldığında su kaybederek **B** bileşiğine dönüşür. **B** bileşiğinin H_2SO_4 veya ZnCl_2 varlığında fenolle kondenzasyonu, asit-baz indikatörü olarak çok sık kullanılan bir **Y** maddesi verir.

Hem **A** hem de **B** bileşiği, aşırı miktarda 1-bütanol ile ısıtıldığında (birkaç damla derişik H_2SO_4 çözeltisi eklenir) aynı sıvı **C** bileşiğini verir.

Bir karbon atomunun organik bileşiklerde dört bağ oluşturma eğilimi gösterdiği kabul edilirse, **X** bileşiği için biçimsel olarak iki farklı formül yazılabilir. Ancak bu şekilde yazılan formüller, **X** molekülünün kimyasal yapısını temsil etmez; çünkü bugüne kadar hiç kimse bu iki varsayımsal izomeri hazırlamayı başaramamıştır.

Haayman ve Witbaut, 1941 yılında **X** bileşiğini CH_3Cl çözeltisinde ozonlamıştır. Ozonitlerin hidrolizinden sonra, su tabakasının **D : E : F = 3 : 2 : 1** mol oranında üç farklı organik bileşik içerdiği bulunmuştur. Bunlardan yalnızca ikisi, hafif yükseltgenmeyle yeni **G** ve **H** bileşiklerini oluşturmıştır; üçüncüsü bu koşullarda değişmeden kalmış, ancak örneğin H_2O_2 gibi daha kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle, kendine özgü keskin kokusu olan, iyi bilinen bir sıvı **I** bileşiği oluşmuştur.

Saf, susuz **G** bileşiğinden alınan bir örnek, sulu 1 molar H_2SO_4 çözeltisinde çözölmüş ve elde edilen çözelti, derişimi kesin olarak bilinen 0.05 molar KMnO_4 çözeltisiyle titre edilmiştir. 0.288 g **G** maddesi için 25.6 cm^3 KMnO_4 çözeltisi gerekmiştir.

Sorular:

5.1 **X** bileşiğinin molekül formölünü yazınız.

5.2 Soruda verilen bilgi ve verilere dayanarak, **A**, **B** ve **C** ürünlerinin oluştuğu tepkimelerin kimyasal denklemlerini yazınız.

5.3 **Y** bileşiğinin adını belirtiniz ve sentez denklemini yazınız. Hem asidik hem de bazik çözeltilerdeki yapı formölünü ve rengini yazınız.

5.4 **X** bileşiği için iki biçimsel yapı formölünün yanı sıra, en son bulgulara göre daha doğru bir yapı formölü yazınız.

5.5 Ozonitlerin hidrolizinden sonra **D**, **E** ve **F** bileşiklerinin su tabakasında neden 3 : 2 : 1 mol oranında bulunduğunu açıklayacak şekilde, **X** bileşiğinin ozonolizinin kimyasal denklemini yazınız.

5.6 **G**, **H** ve **I** bileşiklerinin oluşum tepkimelerinin kimyasal denklemlerini yazınız.

5.7 Kömür katranında da bulunduğunu ve **X** bileşiğinin bir türevi olduğunu bildiğiniz başka bir sıvı organik bileşik için, daha önce kullanılan her iki biçimsel yapı formölünü ve daha doğru olan modern yapı formölünü yazınız. Bu ana bileşiğin formölü, tarihsel olarak hangi tanınmış kimyacının adıyla ilişkilidir? Ozonolizinden hangi ürünler elde edilir?

5.8 **X**, **Y**, **A** – **I** maddelerinin adlarını, denklemlerde karşılık gelen bileşiklerin altına yazınız.

Not:

Hesaplamalarınızda aşağıdaki değeri kullanınız:

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ g mol}^{-1}.$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1** C_8H_{10} . **X, o-ksilen**, yani 1,2-dimetilbenzendir.
- **5.2** Yükseltgenmeyle **A, ftalik asit**; su kaybıyla **B, ftalik anhidrit** oluşur. Bunlardan herhangi birinin aşırı miktarda 1-bütanol ile esterleşmesi **C, di-n-bütil ftalatı** verir.
- **5.3 Y, fenolftaleindir**; bir B molekülü ile iki fenol molekülünden, bir su molekülünün ayrılmasıyla oluşur. Nötr laktonu **renksizdir**; kinoid dianyonu, indikatörün olağan bazik aralığında **pembe/macenta** renktedir.
- **5.4** Metil grupları halkanın 1 ve 2 konumlarındayken, iki biçimsel Kekulé yapısında çift bağlar $1 = 2, 3 = 4, 5 = 6$ ve $2 = 3, 4 = 5, 6 = 1$ konumlarındadır. Gerçek molekülde delokalize bir aromatik halka bulunur.
- **5.5 D = glioksal, E = metilglioksal, F = diasetil**. İki biçimsel parçalanma düzeni $D + 2E$ ve $2D + F$ verir; eşit katkıları $D : E : F = 3 : 2 : 1$ oranını verir.
- **5.6 G = oksalik asit, H = pirüvik asit, I = asetik asit**. Hafif yükseltgenme D'yi G'ye, E'yi ise H'ye dönüştürür; F'nin peroksitle parçalanması iki I molekülü oluşturur. Titrasyon, susuz oksalik asidi doğrular: $M = 90 \text{ g mol}^{-1}$.
- **5.7** Kastedilen ana bileşik, tarihsel olarak **August Kekulé** ile ilişkilendirilen **benzen**, $c1ccccc1$, bileşiğidir. Karbonil ürünleri veren ozonolizi, benzen molekülü başına üç glioksal molekülü verir. Türev ilişkisine ilişkin ifade ters kurulmuştur.
- **5.8** Tüm maddelerin kimlikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir:

Etiket	Adı	SMILES
X	o-Ksilen; 1,2-dimetilbenzen	<chem>Cc1ccccc1C</chem>
Y	Fenolftalein, nötr lakton	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>
A	Ftalik asit; benzen-1,2-dikarboksilik asit	<chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem>
B	Ftalik anhidrit	<chem>O=C1OC(=O)c2ccccc21</chem>
C	Di-n-bütil ftalat	<chem>CCCCOC(=O)c1ccccc1C(=O)OCCCC</chem>
D	Glioksal; etandial	<chem>O=CC=O</chem>
E	Metilglioksal; 2-oksopropanal	<chem>CC(=O)C=O</chem>
F	Diasetil; bütan-2,3-dion	<chem>CC(=O)C(=O)C</chem>
G	Oksalik asit; etandioik asit	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>
H	Pirüvik asit; 2-oksopropanoik asit	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>
I	Asetik asit; etanoik asit	<chem>CC(=O)O</chem>

Çözüm

5.1 — X'in molekül formülü

Yanma ürünlerinden karbon ve hidrojenin madde miktarları bulunur:

$$n(C) = n(CO_2) = \frac{3.52 \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0800 \text{ mol},$$

$$n(H) = 2n(H_2O) = 2 \frac{0.90 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}.$$

Ara basamaklardaki rakamlar korunarak hesaplanan karşılık gelen kütleler şöyledir:

$$m(\text{C}) = 0.960 \text{ g}, \quad m(\text{H}) = 0.100 \text{ g}.$$

Bunların toplamı, örneğin kütlesi olan 1.060 g'a eşittir. Böylece analiz, örneğin tamamının karbon ve hidrojenden oluştuğunu gösterir.

Atom oranı

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 0.0800 : 0.100 = 4 : 5,$$

olduğundan, basit formül C_4H_5 olup basit formülün mol kütlesi şöyledir:

$$4(12) + 5(1) = 53 \text{ g mol}^{-1}.$$

Eşit sıcaklık ve basınçta gaz yoğunlukları mol kütleleriyle orantılıdır. $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$ alınırsa,

$$M(X) = 3.79(28) = 106.12 \text{ g mol}^{-1} \approx 106 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{M(X)}{M(\text{C}_4\text{H}_5)} \approx \frac{106}{53} = 2, \quad \boxed{X = \text{C}_8\text{H}_{10}}.$$

Doymamışlık derecesi

$$\frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4,$$

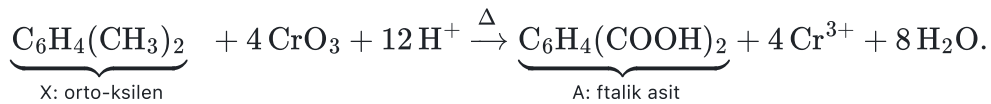
olup bir benzen halkasıyla uyumludur.

5.2 — A, B ve C'nin belirlenmesi ve oluşumu

Sulu bikarbonat çözeltisinde çözünürlük, asidik bir bileşiğe, burada bir karboksilik aside işaret eder. Isıtmayla bir anhidrit oluşması ve ardından fenolle kondenzasyon sonucu bir indikatör elde edilmesi, **ftalik asit–ftalik anhidrit** çiftini belirler.

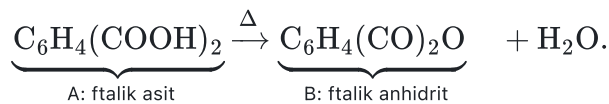
Ftalik asidin karboksil grupları komşu konumlardadır ve kolayca beş üyeli halkalı bir anhidrit oluşturur. Bu nedenle X'in metil grupları komşu konumlarda olmalıdır: X, **o-ksilendir**. Sıcak ortamda krom(VI), her metil grubunu bir karboksil grubuna yükseltir.

Asidik çözeltide tam olarak denkleştirilmiş denklem şöyledir:



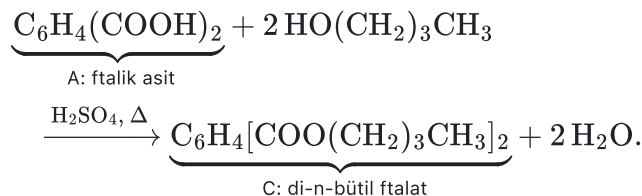
Bu yoğunlaştırılmış aromatik formüllerdeki iki süstitüent, halkanın komşu konumlarında bulunur.

A ısıtıldığında su ayrılır:

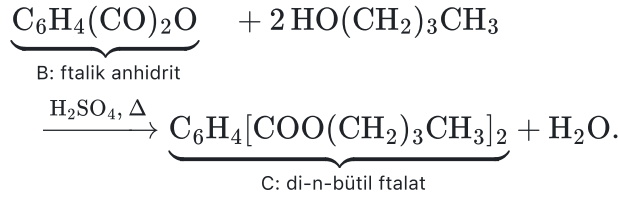


B'de, iki açıl grubu arasındaki oksijen, benzen halkasına kaynaşmış beş üyeli anhidrit halkasını kapatır.

Aşırı miktarda **bütan-1-ol**, CCCCO , A'nın her iki karboksil grubunu da esterleştirir:

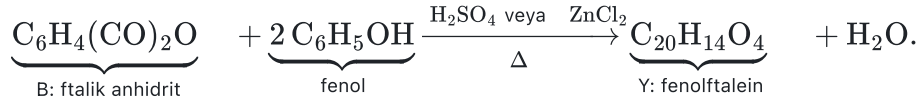


B'den başlandığında aynı diester elde edilir, ancak net olarak yalnızca bir su molekülü oluşur:



5.3 — Fenolftalein: sentezi, yapıları ve renkleri

Ftalik anhidrit, iki **fenol**, Oc1ccccc1, molekülüyle kondenzasyona girerek **fenolftalein** oluşturur:



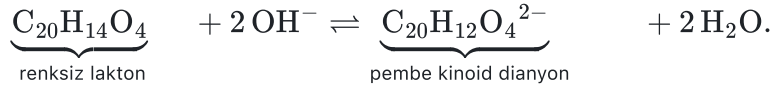
İlgili yapılar şöyledir:

Ortam	Biçimi, adı ve rengi	SMILES
Asidik	Nötr fenolftalein laktonu; renksiz	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>
Bazik, olağan indikatör aralığı	Fenolftaleinin kinoid dianyonu; pembe/macenta	<chem>O=C([O-])c1ccccc1C(c1ccc([O-])cc1)=C1C=CC(=O)C=C1</chem>

Asidik ortamdaki yapıyı çizmek için, tetrahedral karbonuna iki **para-hidroksifenil** grubunun bağlı olduğu bir ftalit halkası çiziniz.

Bazik ortamdaki yapı için, lakton halkasını açarak bir **orto-karboksilat** grubu oluşturunuz. Gösterilen rezonans katkı yapısında merkez karbon, kinonoid bir halkaya çift bağla, bir para-fenoksit halkasına ise tek bağla bağlıdır. Yük ve konjugasyon delokalizedir; verilen tek SMILES, katkı yapılarından birini temsil eder.

Toplam asit–baz dönüşümü şöyledir:



Halkanın açılması ve bunun sonucunda konjugasyonun genişlemesi, gözlenen rengi açıklar. Belirtilen bazik ortam rengi, normal indikatör aralığı için geçerlidir; çok kuvvetli alkali çözeltilerde başka değişimler de gerçekleşebilir.

5.4 — X'in iki biçimsel yapısı ve aromatik yapısı

Halka karbonlarını, metil grupları 1 ve 2 konumlarına bağlı olacak şekilde, 1'den 6'ya kadar sırayla numaralandırınız.

o-Ksilenin gösterimi	Halkadaki çift bağlar	SMILES
Kekulé katkı yapısı K_1	1 = 2, 3 = 4, 5 = 6	<chem>CC1=C(C)C=CC=C1</chem>
Kekulé katkı yapısı K_2	2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	<chem>CC1C(C)=CC=CC=1</chem>
Delokalize aromatik yapı	Sabit, dönüşümlü bir yerelleşme yoktur	<chem>Cc1ccccc1C</chem>

K_1 'de, metil grubu taşıyan iki halka karbonu arasında biçimsel bir çift bağ; K_2 'de ise biçimsel bir tek bağ vardır.

Modern gösterim için, içinde bir çember bulunan ve iki komşu köşesinde metil grupları olan bir altıgen çiziniz. Aromatik halka yaklaşık olarak düzlemseldir ve altı delokalize π elektronu içerir.

Kekulé çizimleri **rezonans katkı yapılarıdır; ayrı ayrı var olan izomerler veya dengedeki moleküller değildir**. Bu nedenle bunların SMILES gösterimleri, kimya yazılımları tarafından aynı aromatik yapıya dönüştürülebilir.

5.5 — Ozonoliz ve 3 : 2 : 1 oranı

Biçimsel ozonolitik parçalanma, yerelleşmiş bir çift bağın her karbonunu bir karbonil karbonuna dönüştürür:

- Hidrojen taşıyan bir halka karbonu, aldehit karboniline dönüşür.
- Metil grubu taşıyan bir halka karbonu, keton karboniline dönüşür.

Üç biçimsel çift bağın parçalanması, geriye kalan üç halka bağına karşılık gelen, ikişer karbonlu üç parça bırakır.

Biçimsel düzen	Geriye kalan karbon çiftleri	Organik ürünler
$K_1: 1 = 2, 3 = 4, 5 = 6$ bağları parçalanır	2-3, 4-5, 6-1	Bir glioksal D ve iki metilglioksal E
$K_2: 2 = 3, 4 = 5, 6 = 1$ bağları parçalanır	1-2, 3-4, 5-6	Bir diasetil F ve iki glioksal D

Böylece her biçimsel parçalanma düzeninin birer kez gerçekleşmesi şu sonucu verir:

$$(D + 2E) + (2D + F) = 3D + 2E + F.$$

Bu, gözlenen oranı verir:

$$D : E : F = 3 : 2 : 1.$$

Ozonit hidrolizi için, hidrojen peroksidin de ürün olarak oluştuğu geleneksel biçimsel denkleştirme kullanıldığında, birleşik denklem şöyledir:



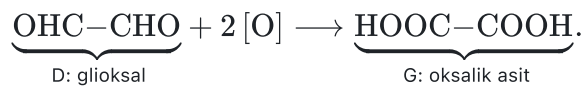
Çözücü **klorometan**, CCl_4 , bileşiğidir. Karbonil ürünleri, geleneksel olarak kullanılan hidratlaşmamış biçimleriyle yazılmıştır.

Bu, belirtilen başlangıç ürün karışımını açıklayan biçimsel bir parçalanma hesabıdır. X'in birbirinden bağımsız olarak var olan iki Kekulé izomeri içerdiği anlamına gelmez; rezonans tek başına tepkimenin farklı yollarla hangi nicel oranlarda dağıldığını da belirlemez.

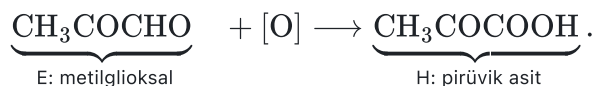
5.6 — G, H ve I'nın oluşumu; titrasyonla doğrulama

Burada $[\text{O}]$, serbest bir oksijen atomu ara türünü değil, yükseltgen bir reaktifin sağladığı bir oksijen eşdeğerini gösterir.

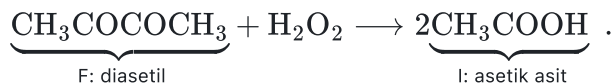
Hafif yükseltgenme, glioksalin her iki aldehit grubunu da karboksil gruplarına dönüştürür:



Metilglioksalin bir aldehit grubu ve bir keton grubu vardır. Aldehit grubunun yükseltgenmesi pirüvik asit verir:

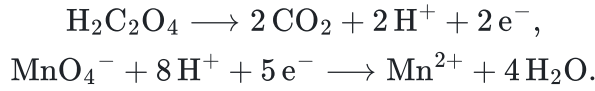


Diasetilin iki keton grubu vardır ve aldehit grubu yoktur; bu durum, belirtilen hafif yükseltgenmeye karşı direncini açıklar. Hidrojen peroksit, karbonil karbonları arasındaki bağı parçalar:

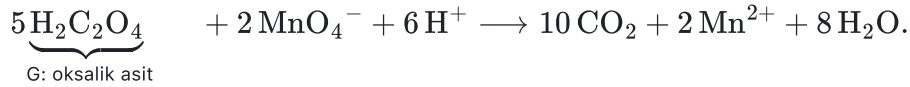


Asetik asit, keskin, sirkeye benzer kokusuyla bilinen sıvıdır.

Titrasyon, G'nin kimliğini bağımsız olarak denetler. İlgili yarı tepkimeler şöyledir:



Bunlar birleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Permanganatın madde miktarı şöyledir:

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0.05 \text{ mol L}^{-1} \times 25.6 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

5 : 2 stokiyometrik oranından,

$$n(\text{G}) = \frac{5}{2} n(\text{MnO}_4^-) = 3.20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Buna göre hesaplanan mol kütlesi şöyledir:

$$M(\text{G}) = \frac{0.288 \text{ g}}{3.20 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 90 \text{ g mol}^{-1}.$$

Susuz oksalik asit için,

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2(1) + 2(12) + 4(16) = 90 \text{ g mol}^{-1},$$

olup titrasyon verileriyle tam olarak örtüşür.

5.7 — Benzen, Kekulé yapıları ve ozonoliz

Kastedilen temel veya ana bileşik **benzendir**. Daha kesin bir ifadeyle, *o*-ksilen benzenin bir dimetil türevidir.

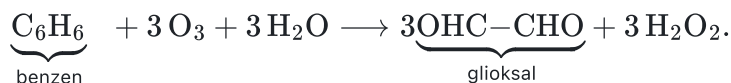
Altı üyeli bir halka çevresinde sabit bir numaralandırma kullanıldığında:

Benzenin gösterimi	Halkadaki çift bağlar	SMILES
Birinci Kekulé katkı yapısı	1 = 2, 3 = 4, 5 = 6	C1=CC=CC=C1
İkinci Kekulé katkı yapısı	2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	C1C=CC=CC=1
Aromatik yapı	Altı delokalize π elektronu	c1ccccc1

Bunlara karşılık gelen çizimler, dönüşümlü çift bağları birbirine göre bir kenar kaydırılmış iki altıgen ve içinde bir çember bulunan modern bir altıgendir. Her halka karbonu bir hidrojen taşır. Benzen düzlemseldir ve altı karbon–karbon bağının tümü eşdeğerdir.

Tarihsel olarak ilgili kimyacı **August Kekulé**'dir.

Her halka karbonu hidrojen taşıdığından, her iki biçimsel parçalanma düzeni de organik karbonil ürünü olarak yalnızca glioksal oluşturur. Geleneksel hidroliz denklemi şöyledir:



Dolayısıyla bir benzen molekülü, burada ele alınan karbonil oluşumuyla sonuçlanan tepkime sonrası işlemler altında **üç glioksal molekülü** verir.

5.8 — Formüllerin altındaki adlar ve diğer SMILES gösterimleri

X, Y ve A–I'nın adları, yukarıdaki denklemlerde formüllerinin altında yer almaktadır; tüm ad–SMILES eşleştirmeleri Cevaplar 5.8'de verilmiştir.

Eksiksiz olması için, çözümde kullanılan diğer moleküler ve iyonik türler aşağıda verilmiştir:

Tür	SMILES
Su	O
Karbon dioksit	O=C=O
Diazot	N#N
Ozon	[O-][O+]=O
Hidrojen peroksit	OO
Sülfürik asit	OS(=O)(=O)O
Krom(VI) oksit	O=[Cr](=O)=O
Krom(III) iyonu	[Cr+3]
Hidrojen iyonu	[H+]
Hidroksit iyonu	[OH-]
Sodyum hidroksit	[Na+] . [OH-]
Sodyum hidrojen karbonat	[Na+] . OC(=O) [O-]
Çinko klorür	[Zn+2] . [Cl-] . [Cl-]
Potasyum permanganat	[K+] . [O-] [Mn] (=O) (=O)=O
Permanganat iyonu	[O-] [Mn] (=O) (=O)=O
Mangan(II) iyonu	[Mn+2]

Bağılantısız parçalar içeren tuz SMILES gösterimleri iyonik bileşimi belirtir; solvatasyonu veya katı hâldeki koordinasyonu belirtmez.

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