

IChO 1979

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

eulersolve.org/icho/1979/

Soru 1: Programlı çalışma: 20 çoktan seçmeli soru

Bu programlı çalışmayı yaparken, 20 sorunun her biri için doğru olduğunu düşündüğünüz cevaplara karşılık gelen harfleri daire içine alınız.

1. Etilen ile sulu potasyum permanganat çözeltisi arasındaki tepkimede hangi element yükseltgenir?

A) karbon, B) hidrojen, C) potasyum, D) mangan, E) oksijen.

2. 18 g potasyum hidrojen karbonatın 65 g %10'luk sülfürik asit ile tepkimesinde yaklaşık kaç litre CO_2 açığa çıkar?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

3. Aşağıdaki hidrokarbonlardan hangisinin gaz hâlindeki 1 litresinin tam yanmasıyla en fazla ısı açığa çıkar?

A) propan, B) metan, C) asetilen, D) etilen, E) hepsi aynı miktarda ısı verir.

4. Formülü $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ olan bir bileşiğin kaç izomeri olabilir?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

5. Aşağıdaki hidrokarbonlardan hangisi en iyi motor yakıtıdır?

A) siklooktan, B) 2,2-dimetilheksan, C) normal oktan, D) 3-etilheksan, E) 2,2,4-trimetilpentan.

6. Atom numarası 33 olan elementin yüksek yükseltgenme basamağındaki oksidinin sulu çözeltisi, aşağıdaki bileşiklerden hangileriyle tepkimeye girer?

A) CO_2 , B) K_2SO_4 , C) HCl , D) NaOH , E) magnezyum.

7. 3.57 mol nitrik asidi tamamen nötrleştirmek için 1 kg potasyum hidroksit çözeltisinin derişimi en az (kütlece %) kaç olmalıdır?

A) %5, B) %10, C) %15, D) %20, E) %25.

8. $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ formülüne sahip kaç bileşik bulunabilir?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

9. Aşağıdaki bileşiklerden hangisinin azot içeriği (kütlece %) en yüksektir?

A) potasyum nitrat, B) baryum nitrat, C) alüminyum nitrat, D) lityum nitrat, E) sodyum nitrat.

10. HCl 'nin pent-2-enoik asit ile tepkimesinde klor ağırlıklı olarak hangi karbon atomuna katılır (sıra numarasını belirtiniz)?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

11. Su içeriği kütlece %30.5 olan bir kristal hidratta, bir mol kalsiyum nitrat başına kaç mol su bulunur?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

12. Bu organik asitlerden hangisi en kuvvetlidir?

A) benzoik asit, B) 2-klorobenzoik asit, C) 4-metilbenzoik asit, D) 2-aminobenzoik asit, E) 4-bromobenzoik asit.

13. Bu asitlerden hangisinin ayrışma derecesi en yüksektir?

A) HClO , B) HClO_2 , C) HClO_3 , D) HClO_4 , E) hepsinin ayrışma derecesi aynıdır.

14. Aşağıda verilen tuzlardan hangileri hidrolize uğramaz?

A) potasyum bromür, B) alüminyum sülfat, C) sodyum karbonat, D) demir(III) nitrat, E) baryum sülfat.

15. 1 litre amonyağın tam yanması için yaklaşık kaç litre hava gerekir?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

16. Sodyum hidrojen karbonatın ısı bozunmasında hangi element yükseltgenir?

A) sodyum, B) hidrojen, C) oksijen, D) karbon, E) hiçbirisi.

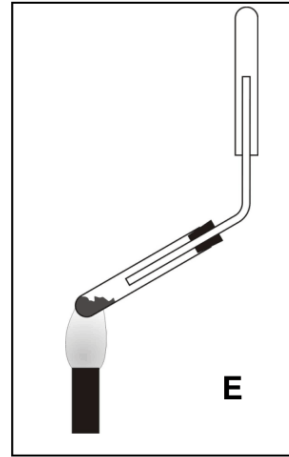
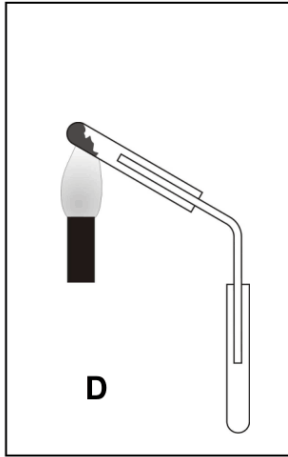
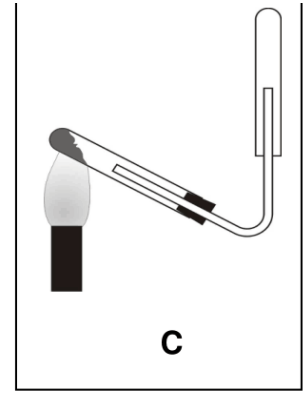
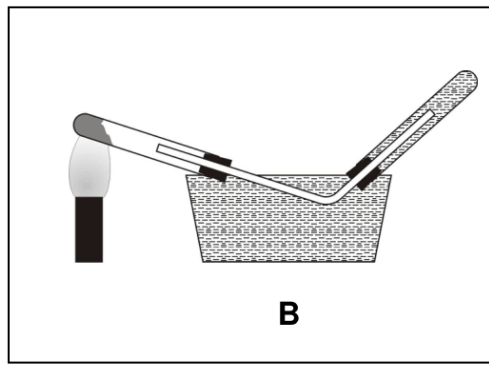
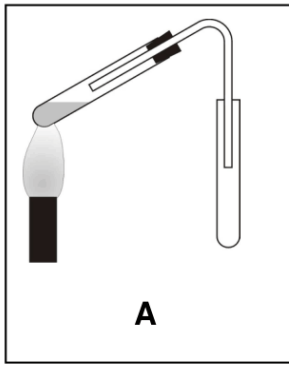
17. Aşağıdaki değişikliklerden hangileri CaCO_3 'ün ısı bozunmasındaki kimyasal dengeyi etkilemez?

A) sıcaklığın artırılması, B) basıncın azaltılması, C) katalizör eklenmesi, D) CO_2 derişiminin değiştirilmesi, E) başlangıç maddesinin miktarının artırılması.

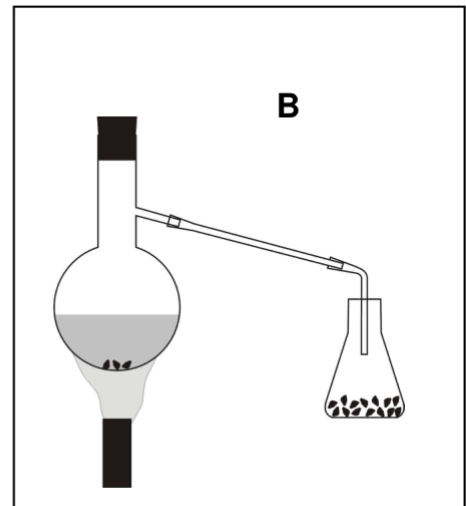
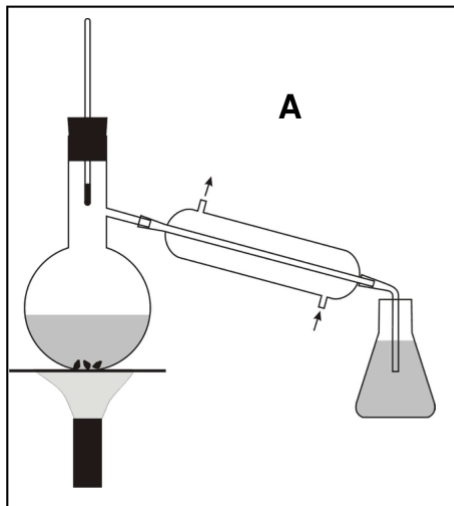
18. Sulu alüminyum klorür çözeltisinin elektrolizinde Pt anotta aşağıda verilen maddelerden hangileri oluşur?

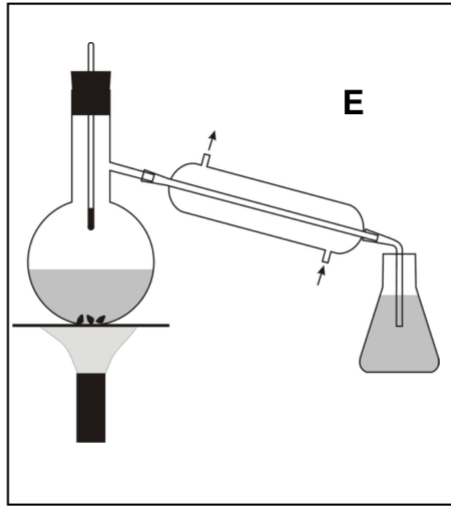
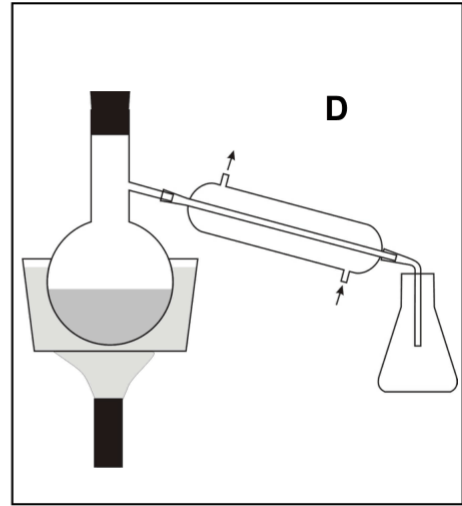
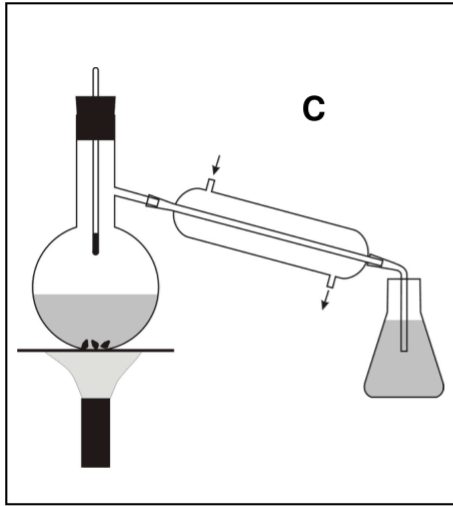
A) alüminyum, B) oksijen, C) hidrojen, D) alüminyum hidroksit, E) klor.

19. Şekillerde gösterilen düzenekler, laboratuvar koşullarında amonyak hazırlamak için tasarlanmıştır. Isıtılan deney tüpü, NH_4Cl ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımı içermektedir. Şekillerden hangisi doğrudur?



20. Şekillerde gösterilen düzeneklerden hangisi potasyum bromür, derişik sülfürik asit ve etanolden bromoetan sentezi için en uygundur?





Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

1. **A — karbon.**
2. **C — yaklaşık 3 L karbon dioksit, $O=C=O$.**
3. **A — propan, CCC .**
4. **E — 5 izomer, geometrik izomerler dâhil.**
5. **E — 2,2,4-trimetilpentan, $CC(C)(C)CC(C)C$.**
6. **D ve E — sodyum hidroksit, $[Na^+] \cdot [OH^-]$, ve magnezyum.**
7. **D — kütlece 20%.**
8. **D — 4 bileşik.**
9. **D — lityum nitrat, $[Li^+] \cdot [O^-][N^+](=O)[O^-]$.**
10. **C — 3 numaralı karbon atomu.**
11. **D — 4 kristal suyu: kalsiyum nitrat tetrahidrat, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $[Ca^{+2}] \cdot [O^-][N^+](=O)[O^-] \cdot [O^-][N^+](=O)[O^-] \cdot O \cdot O \cdot O \cdot O$.**
12. **B — 2-klorobenzoik asit, $O=C(O)c1ccccc1Cl$.**
13. **D — perklorik asit, $OC1(=O)(=O)=O$.**

14. **A ve E — potasyum bromür, $[K^+] \cdot [Br^-]$, ve baryum sülfat, $[Ba^{2+}] \cdot [O^-]S(=O)(=O)[O^-]$.**
15. **D — yaklaşık 4 L hava.**
16. **E — hiçbiri.**
17. **C ve E — katalizör eklenmesi ve katı kalsiyum karbonat miktarının artırılması.**
18. **B ve E — oksijen, $O=O$, ve klor, Cl_2 .**
19. **C.**
20. **A.**

Çözüm

Sayısal seçenekler için yuvarlatılmış atom kütleleri yeterlidir. Gaz hacimleri aynı sıcaklık ve basınçta karşılaştırılır; 2. soruda standart koşullar için geleneksel molar hacim değeri olan 22.4 L mol^{-1} kullanılır.

Aşağıda iyonik tuzlar için verilen SMILES gösterimleri, kristal yapılarını değil, biçimsel iyonik bileşimlerini tanımlar. Bir hidratta noktalarla ayrılmış su molekülleri, bunların koordinasyonunu belirtmez. Tekrarlanan moleküler türler su O, karbon dioksit $O=C=O$, hidrojen $[H][H]$, oksijen $O=O$, azot $N\#N$ ve amonyak N şeklindedir. Proton, hidronyum iyonu ve hidroksit iyonu sırasıyla $[H^+]$, $[OH_3^+]$ ve $[OH^-]$ ile gösterilir.

1. Etilenin yükseltgenmesi — A

Etilen veya eten, $C=C$, seyreltik sulu permanganat ile olağan tepkimesinde etan-1,2-diole, OCCO, yükseltgenir:



Potasyum permanganatın biçimsel iyonik SMILES gösterimi $[K^+] \cdot [O^-][Mn](=O)(=O)=O$; potasyum hidroksidinki ise $[K^+] \cdot [OH^-]$ şeklindedir.

Her karbon atomunun yükseltgenme basamağı etilende -2 iken diolde -1 olur. Dolayısıyla **karbon yükseltgenir**. Manganın yükseltgenme basamağı $+7$ 'den $+4$ 'e değiştiği için mangan indirgenir.

2. Hidrojen karbonattan karbon dioksit oluşumu — C

Potasyum hidrojen karbonatın gösterimi $[K^+] \cdot O=C(O)[O^-]$; sülfürik asidinki ise $OS(=O)(=O)O$ şeklindedir. Tepkime şöyledir:



Potasyum sülfatın iyonik gösterimi $[K^+] \cdot [K^+] \cdot [O^-]S(=O)(=O)[O^-]$ şeklindedir.

Çözeltinin içerdiği sülfürik asit kütlesi:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 65 \text{ g} \times 0.10 = 6.5 \text{ g}.$$

$M(\text{KHCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$n(\text{KHCO}_3) = \frac{18}{100} = 0.180 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{6.5}{98} = 0.0663 \text{ mol}.$$

Asit, $2(0.0663) = 0.1327 \text{ mol}$ hidrojen karbonat tüketebilir; dolayısıyla sınırlayıcı bileşen asittir. Bu nedenle,

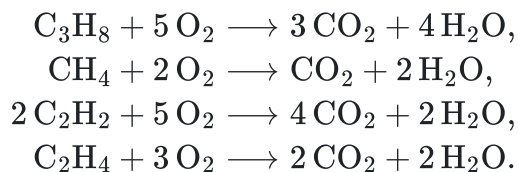
$$n(\text{CO}_2) = 0.1327 \text{ mol},$$

$$V(\text{CO}_2) = 0.1327 \times 22.4 = 2.97 \text{ L} \approx 3 \text{ L}.$$

3. Eşit gaz hacimlerinden elde edilen en yüksek ısı — A

Aynı sıcaklık ve basınçta eşit hacimdeki gazlar eşit mol miktarları içerir. Bu nedenle karşılaştırılması gereken, gram başına değil, **mol başına** açığa çıkan ısıdır.

Yanma denklemleri şöyledir:



Yapılar propan CCC, metan C, asetilen veya etin C#C ve etilen C=C şeklindedir.

Bu hidrokarbonlar arasında molar yanma ısısı en yüksek olan propandır. Propan molekülü, listelenen diğer moleküllerin her birinden daha fazla yükseltgenebilecek karbon ve hidrojen içerir. Dolayısıyla **bir litre propan en fazla ısıyı verir**.

4. C₃H₅Br izomerleri — E

Brom hidrojen gibi sayıldığında doymamışlık derecesi şöyledir:

$$DBE = \frac{2(3) + 2 - 5 - 1}{2} = 1.$$

Dolayısıyla molekül ya bir çift bağ ya da bir halka içerir.

İzomer	SMILES
(<i>E</i>)-1-Bromoprop-1-en	C/C=C/Br
(<i>Z</i>)-1-Bromoprop-1-en	C/C=C\Br
2-Bromoprop-1-en	C=C(Br)C
3-Bromoprop-1-en veya allil bromür	C=CCBr
Bromosiklopropan	BrC1CC1

1-Bromoprop-1-ende çift bağdaki her karbon atomuna iki farklı sübstitüent bağlıdır. *E* ve *Z* biçimlerinde, önceliği daha yüksek olan brom ve metil grupları sırasıyla karşı taraflarda ve aynı tarafta bulunur.

Dolayısıyla **dört yapı izomeri, geometrik izomerlik dâhil edildiğinde ise beş izomer vardır**.

5. En iyi motor yakıtı — E

Burada kastedilen ölçüt, bujiyle ateşlemeli bir motorda vuruntuya karşı dirençtir. Dallanma, alkanların vuruntuya karşı direncini genellikle artırır.

Listelenen yapılar şöyledir:

Hidrokarbon	SMILES
Siklooktan	C1CCCCCCC1
2,2-Dimetilheksan	CC(C)(C)CCCC
Normal oktan	CCCCCCCC
3-Etilheksan	CCC(CC)CCC
2,2,4-Trimetilpentan	CC(C)(C)CC(C)C

Yaygın olarak izooktan adıyla bilinen **2,2,4-trimetilpentan**, oktan sayısı 100 olarak tanımlanmış, oldukça dallanmış referans yakıttır. Soruda beklenen en iyi seçenek budur.

6. 33 numaralı elementin yüksek yükseltgenme basamağındaki oksidinin tepkimeleri — D ve E

33 numaralı element arseniktir. Yüksek yükseltgenme basamağındaki oksidi, suda arsenik asit, $O=[As](O)(O)O$, oluşturan arsenik(V) oksit, As_2O_5 'tir:



Arsenik(V) oksit, sürekli ağ yapısına sahip bir katıdır; tek bir moleküle ait SMILES gösterimi onun katı yapısını tanımlamaz.

Asidik çözelti sodyum hidroksit ile tepkimeye girer:



Arsenat iyonunun gösterimi $O=[As]([O-])([O-])[O-]$ şeklindedir. Verilen denklem tam nötrleşmeyi gösterir; daha az hidroksit kullanıldığında asit tuzları oluşabilir.

Magnezyum da tepkimeye girer. Aktif ve indirgen bir metaldir; asidin indirgenmesi şu şekilde gösterilebilir:



Magnezyum iyonunun gösterimi $[Mg+2]$ şeklindedir. Arsenik(V)'in kendisi de indirgenebilir; örneğin, denkleştirilmiş bir indirgenme basamağı şöyledir:



Burada arsenöz asidin, H_3AsO_3 , gösterimi $O[As](O)O$ şeklindedir. Arseniğin daha ileri indirgenmesi koşullara bağlıdır; magnezyumun tepkimeye girdiğini belirlemek için tek bir nihai indirgenme ürününün saptanması gerekmez.

Karbon dioksit ve hidroklorik asit, $[H]Cl$, asidik maddelerdir; potasyum sülfat ise bu karşılaştırmada tepkimeyi yürüten olağan bir itici güç sağlamaz. Dolayısıyla **D ve E** seçilir.

7. Gerekli potasyum hidroksit derişimi — D

Nitrik asidin gösterimi $O=[N+](O)O$ şeklindedir. Nötrleşme bire bir oranında gerçekleşir:



Dolayısıyla,

$$n(KOH) = 3.57 \text{ mol.}$$

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

$$m(KOH) = 3.57 \times 56 = 199.92 \text{ g} \approx 200 \text{ g.}$$

$1.00 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$ çözelti için,

$$w(KOH) = \frac{199.92}{1000} \times 100\% \approx 20.0\%.$$

8. C_3H_9N formüllü bileşikler — D

Doymamışlık derecesi sıfırdır:

$$DBE = \frac{2(3) + 2 + 1 - 9}{2} = 0.$$

Olağan nötr bileşikler doymuş, açık zincirli aminlerdir. Üç karbon atomunun azota bağlı sübstitüentler arasında dağıtılmasıyla şu bileşikler elde edilir:

Bileşik	Tür	SMILES
Propan-1-amin	Birincil amin	CCCN
Propan-2-amin	Birincil amin	CC(N)C
<i>N</i> -Metiletanamin	İkincil amin	CCNC
Trimetilamin	Üçüncül amin	CN(C)C

Dolayısıyla **dört bileşik** vardır.

9. En yüksek azot kütle kesri — D

$M(NO_3)_z$ formüllü bir nitrat için,

$$w_N = \frac{14z}{A_M + 62z} \times 100\%.$$

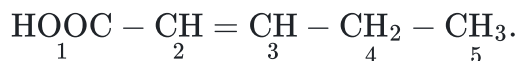
Yuvarlatılmış atom kütleleri kullanıldığında şu değerler elde edilir:

Tuz	SMILES	Molar kütle / $g\ mol^{-1}$	Azot / kütlece %
Potasyum nitrat	[K+] . [O-] [N+] (=O) [O-]	101	13.86
Baryum nitrat	[Ba+2] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-]	261	10.73
Alüminyum nitrat	[Al+3] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-]	213	19.72
Lityum nitrat	[Li+] . [O-] [N+] (=O) [O-]	69	20.29
Sodyum nitrat	[Na+] . [O-] [N+] (=O) [O-]	85	16.47

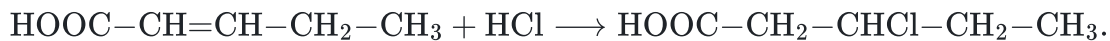
Dolayısıyla azot içeriği en yüksek olan **lityum nitrattır**.

10. Pent-2-enoik aside hidrojen klorür katılması — C

Pent-2-enoik asidin SMILES gösterimi CCC=CC(=O)O şeklindedir. Numaralandırma karboksil karbonundan başlar:



Elektron çeken karboksil grubu, β -karbonunu, yani 3 numaralı karbonu klorürün katıldığı yer hâline getirir. Toplam tepkime şöyledir:



Dolayısıyla klor ağırlıklı olarak **3 numaralı karbona** bağlanarak 3-kloropentanoik asit oluşturur.

Aşiral koşullarda ürün rasemiktir. İki enantiyomeri CC[C@H](Cl)CC(=O)O ve CC[C@@H](Cl)CC(=O)O ile gösterilir. Bu SMILES gösterimleri konfigürasyonu belirtir, ancak katılma sırasında elektronların yeniden dağılımını göstermez.

11. Kalsiyum nitrat hidratı — D

Hidratı $Ca(NO_3)_2 \cdot n H_2O$ şeklinde yazalım. Susuz kalsiyum nitratın molar kütlesi şöyledir:

$$M(Ca(NO_3)_2) = 40 + 2(14 + 3 \times 16) = 164\ g\ mol^{-1}.$$

Suyun kütle kesrinden şu eşitlik elde edilir:

$$\frac{18n}{164 + 18n} = 0.305.$$

Dolayısıyla,

$$18n = 0.305(164 + 18n),$$
$$n = \frac{0.305 \times 164}{18(1 - 0.305)} = 3.998 \approx 4.$$

Hidrat, **kalsiyum nitrat tetrahidrattır**. Kontrol edildiğinde,

$$\frac{4 \times 18}{164 + 4 \times 18} \times 100\% = 30.51\%,$$

bulunur; bu, verilen 30.5% değeriyle uyumludur.

12. En kuvvetli organik asit — B

Karşılaştırılan yapılar şöyledir:

Asit	SMILES
Benzoik asit	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>
2-Klorobenzoik asit	<chem>O=C(O)c1ccccc1Cl</chem>
4-Metilbenzoik asit	<chem>O=C(O)c1ccc(C)cc1</chem>
2-Aminobenzoik asit	<chem>O=C(O)c1ccccc1N</chem>
4-Bromobenzoik asit	<chem>O=C(O)c1ccc(Br)cc1</chem>

Soruda beklenen en kuvvetli asit **2-klorobenzoik asittir**. Yakındaki klor sübstitüenti, benzoik asitlerde asitliği artıran karakteristik orto etkisiyle birlikte güçlü bir elektron çekici etki gösterir. Bu, karboksilat oluşumunu destekler:



Eşlenik baz olan 2-klorobenzoatın gösterimi O=C([O-])c1ccccc1Cl şeklindedir.

Metil grubu elektron yoğunluğu verir. Protonlanmamış bir amino grubu da rezonans yoluyla elektron verir; daha uzaktaki para-brom sübstitüentinin asitliği artırıcı etkisi ise orto-klorunkinden daha zayıftır.

2-Aminobenzoik asit için zwitteriyon dengeleri de önemlidir: zwitteriyonunun gösterimi O=C([O-])c1ccccc1[NH3+] şeklindedir. Ayrıca protonlanmış bir amino asit katyonunun asitliği, burada karşılaştırılan net yükü sıfır olan asidin ayrışmasıyla karıştırılmamalıdır.

13. En yüksek ayrışma derecesi — D

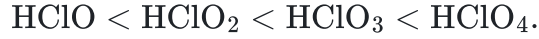
Asitler şunlardır:

Asit	SMILES
Hipokloröz asit	<chem>OC1</chem>
Kloröz asit	<chem>OC1=O</chem>
Klorik asit	<chem>OC1(=O)=O</chem>
Perklorik asit	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>

Ayrışmaları genel olarak şu şekilde yazılabilir:



Oksijen atomlarının sayısının artması elektron çekici etkiyi artırır ve eşlenik anyonu kararlı kılar. Asit kuvveti sıralaması şöyledir:

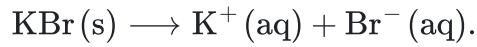


Eşlenik anyonlar hipoklorit $[\text{O}-]\text{Cl}$, klorit $[\text{O}-]\text{Cl}=\text{O}$, klorat $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$ ve perklorat $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ şeklindedir. Bunlar tek tek Lewis gösterimleridir; SMILES, rezonans delokalizasyonunu göstermez.

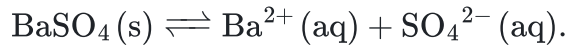
Diğer koşulların aynı tutulduğu, soruda amaçlanan karşılaştırmada **perklorik asit** en yüksek ayrışma eğilimine sahiptir.

14. Hidrolize uğramayan tuzlar — A ve E

Potasyum bromür, kuvvetli bir asit ile kuvvetli bir bazdan oluşur. Çözünmesiyle potasyum iyonları $[\text{K}+]$ ve bromür iyonları $[\text{Br}-]$ açığa çıkar; bunların hiçbirisi kayda değer ölçüde hidrolize uğramaz:



Baryum sülfat da benzer şekilde kuvvetli bir baz ile kuvvetli bir asidin tuzu olarak değerlendirilir ve bu sınıflandırmada kayda değer ölçüde hidrolize uğramaz. Ayrıca çözünürlüğü çok düşüktür:

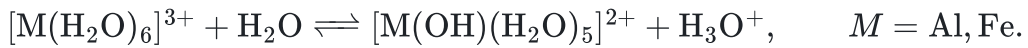


Baryum iyonunun gösterimi $[\text{Ba}+2]$, sülfatınki ise $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ şeklindedir.

Diğer tuzlar hidrolize uğrar:

- Alüminyum(III) ve demir(III) akua iyonları, hidroliz yoluyla suyu asitleştirir.
- Karbonat bazik bir anyondur ve hidroksit oluşturur.

Üç değerlikli metallerin her ikisi için de ilk hidroliz basamağı şöyledir:

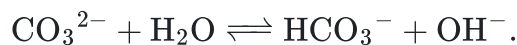


Eksiksiz olması için bu türlerin koordinatif bağ içeren SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir:

Tür	SMILES
Heksaakuaalüminyum(III)	$\text{O} \rightarrow [\text{Al}+3](<-\text{O})(<-\text{O})(<-\text{O})(<-\text{O})<-\text{O}$
Pentaakuahidroksidoalüminyum(III)	$[\text{OH}-] \rightarrow [\text{Al}+3](<-\text{O})(<-\text{O})(<-\text{O})(<-\text{O})<-\text{O}$
Heksaakuademir(III)	$\text{O} \rightarrow [\text{Fe}+3](<-\text{O})(<-\text{O})(<-\text{O})(<-\text{O})<-\text{O}$
Pentaakuahidroksidodemir(III)	$[\text{OH}-] \rightarrow [\text{Fe}+3](<-\text{O})(<-\text{O})(<-\text{O})(<-\text{O})<-\text{O}$

Altı oksijen donörü yaklaşık oktahedral koordinasyon çevreleri oluşturur; SMILES bu uzaysal düzeni kodlamaz.

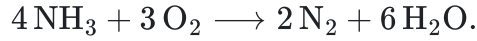
Karbonatın hidrolizi şöyledir:



Karbonatın gösterimi $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])[\text{O}-]$, hidrojen karbonatınki ise $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$ şeklindedir. Dolayısıyla doğru seçenekler **A ve E**'dir.

15. Amonyagi yakmak için gerekli hava — D

Amonyagin olağan yanmasıyla azot ve su oluşur:



Aynı sıcaklık ve basınçta,

$$V(\text{O}_2) = \frac{3}{4} V(\text{NH}_3).$$

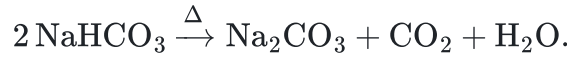
Dolayısıyla 1 L amonyak için 0.75 L oksijen gerekir. Havanın hacimce yaklaşık 21% oksijen içerdiği kabul edilirse,

$$V(\text{hava}) = \frac{0.75}{0.21} = 3.57 \text{ L}.$$

Okullarda kullanılan 20% yaklaşımıyla 3.75 L elde edilir. Her iki durumda da en yakın cevap 4 L'dir.

16. Sodyum hidrojen karbonatın ısıl bozunması — E

Sodyum hidrojen karbonatın gösterimi $[\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{C}(\text{O}) [\text{O}^-]$ şeklindedir. Şu denkleme göre bozunur:



Sodyum karbonatın gösterimi $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{C}([\text{O}^-]) [\text{O}^-]$ şeklindedir.

Yükseltgenme basamakları değişmeden kalır:



Hiçbir yükseltgenme basamağı değişmediği için **hiçbir element yükseltgenmez**.

17. Kalsiyum karbonatın bozunma dengesi — C ve E

Denge şöyledir:



Kalsiyum karbonat ve kalsiyum oksidin biçimsel iyonik gösterimleri sırasıyla $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-]\text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$ ve $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^{2-}]$ şeklindedir.

Her iki katı faz da mevcut olduğunda aktiviteleri bir olduğundan,

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}.$$

Buna göre:

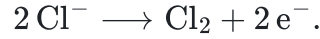
- **A:** Sıcaklığın artırılması, endotermik bozunmayı destekler.
- **B:** Genleşmeyle basıncın azaltılması, karbon dioksitin kısmi basıncını düşürür ve bozunmayı destekler.
- **C:** Katalizör, dengeye ulaşma hızlarını değiştirir, ancak denge konumunu değiştirmez.
- **D:** Karbon dioksit derişiminin değiştirilmesi, tepkime bölümünü değiştirir.
- **E:** Daha fazla saf katı kalsiyum karbonat eklenmesi, aktivitesini değiştirmez ve dolayısıyla katı fazlar mevcut kalmak koşuluyla dengeyi kaydırmaz.

Denge konumunu etkilemeyen değişiklikler **C ve E**'dir.

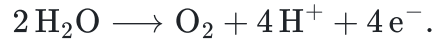
18. Platin anottaki ürünler — B ve E

İnert bir platin anotta, sulu alüminyum klorür çözeltisinde klorürün yükseltgenmesi ile suyun yükseltgenmesi birbiriyle yarışan süreçlerdir.

Klorür iyonları, $[\text{Cl}^-]$, klor oluşturur:



Suyun yükseltgenmesiyle oksijen oluşur:



Dolayısıyla **hem oksijen hem de klor dâhil edilmelidir: B ve E**. Görelî oluşum miktarları klorür derişimine, elektrot potansiyeline, akım yoğunluğuna ve kütle taşınımına bağılıdır; soruda bunların oranı belirlenmemektedir.

Hidrojen oluşumu katodik bir süreçtir; örneğin,



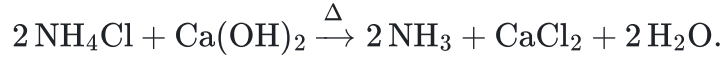
Yerel bazikleşmeyle oluşan alüminyum hidroksit de katodik bölgeye aittir:



Alüminyum hidroksit, biçimsel olarak $[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$ ile gösterilen, sürekli ağ yapısına sahip bir katıdır. Burada ne alüminyum hidroksit ne de metalik alüminyum anodik bir üründür.

19. Amonyak hazırlama düzeneği — C

Hazırlama tepkimesi şöyledir:



Tuzların gösterimleri amonyum klorür $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, kalsiyum hidroksit $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$ ve kalsiyum klorür $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$ şeklindedir.

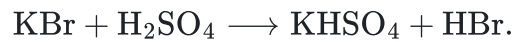
Doğru düzenek üç koşulu sağlamalıdır:

1. Amonyak havadan daha hafiftir; bu nedenle havayı aşağı doğru yerinden ederek **ters çevrilmiş bir toplama kabında** toplanır.
2. Amonyak suda çok iyi çözünür; bu nedenle su üzerinde toplanması uygun değildir.
3. Isıtılan gaz üretim tüpü, yoğunlaşan suyun kuvvetle ısıtılan uca geri akması için ağzına doğru aşağı eğimli olmalıdır.

C şekli üç koşulu da sağlar. A ve D şekillerinde toplama kapları dik durmaktadır; B'de su üzerinde toplama denenmektedir; E'de ise gaz üretim tüpünün eğimi, yoğunlaşan suyun sıcak uca geri dönmesine izin verir.

20. Bromoetan hazırlama düzeneği — A

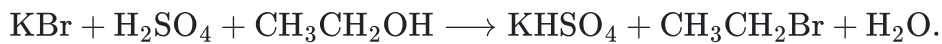
Potasyum bromür ve sülfürik asitten hidrojen bromür elde edilir:



Hidrojen bromür, etanol ile tepkimeye girer:



Toplam denklem şöyledir:



İlgili yapılar etanol CCO , hidrojen bromür $[\text{H}]\text{Br}$, bromoetan CCBr ve potasyum hidrojen sülfat $[\text{K}^+] \cdot \text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ şeklindedir.

Bromoetan uçucudur ve oluştukça damıtılır. **A düzeneği** uygun düzenlemeye sahiptir:

- Termometrenin haznesi yan kolun girişine yakındır; burada soğutucuya giren buharın sıcaklığını ölçer.
- Soğutma suyu **alttaki, toplama kabı tarafındaki bağlantıdan** girer ve **üstteki, balon tarafındaki bağlantıdan** çıkar; böylece soğutucunun su ceketı dolu kalır.
- İletim borusu, toplama sıvısının yüzeyinin altına kadar uzanarak uçucu ürünün tutulmasına yardımcı olur.

B'de suyla soğutulan bir soğutucu yoktur. C'de soğutma suyunun akış yönü ters çevrilmiştir ve termometre çok aşağıya yerleştirilmiştir. E'de de termometre çok aşağıya yerleştirilmiştir. D'de, A'da bulunan termometre ve sıvı toplama düzenlemesi yoktur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Bir Cd-Sn-Bi-Pb alaşımının gravimetrik ve titrimetrik analizi

Bir alaşım şu metallerden oluşmaktadır: kadmiyum, kalay, bizmut ve kurşun. Bu alaşımdan alınan 1.2860 g kütleli bir numune, derişik nitrik asit çözeltisiyle işleme tabi tutulmuştur. Çökelek olarak elde edilen **A** metalinin bileşığı ayrılmış, iyice yıkanmış, kurutulmuş ve kalsine edilmiştir. Sabit kütleye kadar kalsinasyondan sonra çökeleğin kütlesi 0.3265 g olmuştur.

Çökeleğin ayrılmasından sonra elde edilen çözeltiye fazla miktarda sulu amonyak çözeltisi eklenmiştir. **B** metalinin bir bileşığı çözeltide kalırken diğer tüm metaller az çözünen bileşikler hâlinde çökmüştür. Önce çözelti çökelekten nicel olarak ayrılmış, ardından ayrılan çözeltiden doygunluğa ulaşıncaya kadar hidrojen sülfür geçirilmiştir. Oluşan ve **B** metalini içeren çökelek ayrılmış, yıkanmış ve kurutulmuştur. Çökeleğin kütlesi 0.6613 g olmuştur.

C ve **D** metallerinin bileşiklerini içeren çökelek, fazla miktarda NaOH çözeltisiyle işleme tabi tutulmuştur. Ardından çözelti ile çökelek nicel olarak birbirinden ayrılmıştır. Bazik çözeltiye pH 5 – 6 değerine ulaşıncaya kadar HNO_3 çözeltisi eklenmiş ve oluşan berrak çözeltiye fazla miktarda K_2CrO_4 çözeltisi ilave edilmiştir. Sarı çökelek ayrılmış, yıkanmış ve nicel olarak bir behere aktarılmıştır. Son olarak seyreltik H_2SO_4 çözeltisi ve kristal KI eklenmiştir. Tepkime sonucunda oluşan iyot, indikatör olarak nişasta varlığında sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilmiştir. 0.1512 normal $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinden 18.46 cm^3 gerekmiştir.

Çökelekte az çözünen bir bileşik hâlinde bulunan son metal, çözünürlüğü daha da düşük olan bir fosfata dönüştürülmüş ve bunun kütlesi 0.4675 g olarak bulunmuştur.

2.1 Alaşım numunesinin nicel analizinin dayandığı tüm kimyasal tepkimelerin denklemlerini yazınız. **A**, **B**, **C** ve **D** metallerini adlandırınız. Alaşımdaki metallerin kütlece yüzdelerini hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **2.1. C**, fazla sodyum hidroksitte çözünen metal; **D** ise kalıntıda kalan metal olarak alındığında:

Etiket	Metal	Analitik ürün	Numunedeki kütle	Kütlece yüzde
A	Kalay	SnO ₂ , kızdırıldıktan sonra tartılır	0.2572 g	20.00%
B	Kadmiyum	CdS, tartılır	0.5145 g	40.01%
C	Kurşun	PbCrO ₄ , iyodometrik olarak tayin edilir	0.1928 g	14.99%
D	Bizmut	BiPO ₄ , tartılır	0.3214 g	24.99%

İyodometrik bağıntı şöyledir:

$$n(\text{Pb}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

Denkleştirilmiş analitik tepkimeler aşağıda verilmiştir.

Çözüm

2.1. Tanımlama, tepkimeler ve bileşim

Numunenin kütlesi $m_0 = 1.2860$ g değerindedir. Atom kütleleri verilmediğinden, yaygın olarak kullanılan şu değerler alınır:

$$A_r(\text{Sn}) = 118.71, \quad A_r(\text{Cd}) = 112.41, \quad A_r(\text{Pb}) = 207.2, \quad A_r(\text{Bi}) = 208.98, \\ A_r(\text{O}) = 16.00, \quad A_r(\text{S}) = 32.06, \quad A_r(\text{P}) = 30.97.$$

Uygun yerlerde denklemler net iyon denklemi biçiminde yazılmıştır.

A'nın belirlenmesi: kalay

Derişik nitrik asit, kalayı geleneksel olarak *metastannik asit* adı verilen ve nominal H₂SnO₃ formülüyle gösterilen, çözünmeyen hidratlı kalay(IV) okside yükseltir:



Diğer metaller nitrat tuzları hâlinde çözeltiye geçer:



Kızdırma, hidratlı kalay çökeleğini kalay(IV) okside dönüştürür:



Dolayısıyla **A kalaydır** ve 0.3265 g kütleli tartım formu SnO₂'dir. Her molü bir mol kalay içerir:

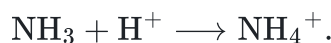
$$m(\text{Sn}) = 0.3265 \text{ g} \times \frac{118.71}{150.71} = 0.2571748 \text{ g}.$$

Buna göre,

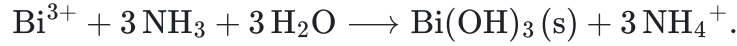
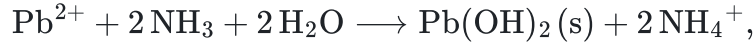
$$w(\text{Sn}) = \frac{0.2571748}{1.2860} \times 100\% = 20.00\%.$$

B'nin belirlenmesi: kadmiyum

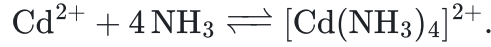
Eklenen amonyak önce kalan asidi nötrleştirir:



Kurşun ve bizmut hidroksitleri hâlinde çöker:



Kadmiyum, fazla amonyak varlığında çözünebilen tetraaminkadmiyum(II) kompleksi hâlinde kalır:



Ayrılan amonyaklı çözeltiden hidrojen sülfür geçirilmesi kadmiyum sülfürü çöktürür. Amonyakın proton alması da hesaba katıldığında toplam denklem şöyledir:



Dolayısıyla **B kadmiyumdur** ve CdS olarak tartılır:

$$m(\text{Cd}) = 0.6613 \text{ g} \times \frac{112.41}{112.41 + 32.06} = 0.5145479 \text{ g}.$$

Böylece,

$$w(\text{Cd}) = \frac{0.5145479}{1.2860} \times 100\% = 40.01\%.$$

Kurşun ve bizmutun ayrılması

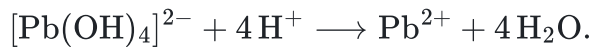
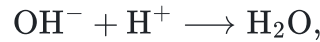
Kurşun(II) hidroksit amfoteriktir ve fazla hidroksit varlığında çözünür. Yaygın olarak kullanılan bir hidrokso kompleksi gösterimi şöyledir:



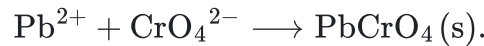
Bizmut(III) hidroksit bu koşullarda çökelekte kalır. Bu nedenle çözünen kısımdaki metal **C**, kalıntıdaki metal ise **D** olarak alındığında,

$$C = \text{Pb}, \quad D = \text{Bi}.$$

Nitrik asit, fazla hidroksidi nötrleştirir ve kurşunun hidrokso kompleksini parçalar:

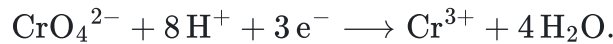


Ardından potasyum kromat eklenmesi sarı kurşun(II) kromatı çöktürür:

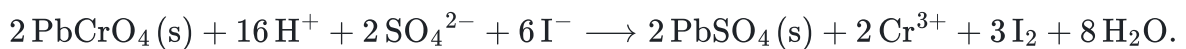


Kurşunun iyodometrik tayini

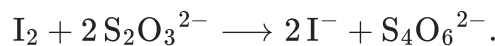
Asidik çözeltide, ayrılmış kromattaki krom(VI), iyodürü iyoda yükseltger ve krom(III)'e indirgenir. İndirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Kurşun(II) sülfatın çökmesi de hesaba katıldığında, sülfürik asit ve iyodür ile gerçekleşen toplam tepkime şöyledir:



Açığa çıkan iyot tiyosülfatla titre edilir:



Nişasta, dönüm noktasında iyodun tükenmesini gösterir; stokiyometrik hesaplama katılmaz.

İki mol kurşun kromat, altı mol tiyosülfat tüketen üç mol iyot oluşturur. Dolayısıyla,

$$n(\text{Pb}) = n(\text{PbCrO}_4) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

Bu titrasyonda bir mol tiyosülfat bir redoks eşdeğerine karşılık gelir; dolayısıyla 0.1512 normal çözeltisinin derişimi $0.1512 \text{ mol L}^{-1}$ değerindedir. Ara hesaplamalarda ek basamaklar korunarak,

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.1512 \text{ mol L}^{-1})(18.46 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.791152 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Böylece,

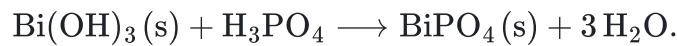
$$n(\text{Pb}) = 9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol},$$
$$m(\text{Pb}) = (9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol})(207.2 \text{ g mol}^{-1}) = 0.1927756 \text{ g},$$

ve

$$w(\text{Pb}) = \frac{0.1927756}{1.2860} \times 100\% = 14.99\%.$$

Bizmutun gravimetrik tayini

Kalan bizmut çökeleği, bizmut(III) fosfata dönüştürölür. Soruda fosfat reaktifi belirtilmemiştir; fosforik asit kullanılarak yazılan denkleştirilmiş bir gösterim şöyledir:



Her bir mol BiPO_4 , bir mol bizmut içerir:

$$m(\text{Bi}) = 0.4675 \text{ g} \times \frac{208.98}{208.98 + 30.97 + 4(16.00)} = 0.3214284 \text{ g}.$$

Buna göre,

$$w(\text{Bi}) = \frac{0.3214284}{1.2860} \times 100\% = 24.99\%.$$

Birbirinden bağımsız olarak belirlenen metal kütlelerinin toplamı

$$0.2571748 + 0.5145479 + 0.1927756 + 0.3214284 = 1.2859267 \text{ g},$$

yani numune kütlelerinin 99.9943%'üdür. Bu değer 1.2860 g ile çok iyi uyuşmaktadır; kalay, kadmiyum, kurşun ve bizmut için kütlece bileşim sırasıyla yaklaşık 20 : 40 : 15 : 25 oranındadır.

Moleküler ve iyonik türlerin adları ve SMILES gösterimleri

Aşağıdaki gösterimler, yukarıda kullanılan türleri tanımlar. Koordinatif bağ okları, liganddan metale elektron çifti verilmesini temsil eder; bu SMILES gösterimleri üç boyutlu koordinasyon geometrisini belirtmez. Tetraaminkadmiyum(II) iyonu, geleneksel olarak dört amonyak ligandının tetrahedral düzenlenmesiyle gösterilir. Sulu çözeltideki H^+ , solvatlanmış bir protonu belirtir.

Tür ve adı	SMILES
HNO_3 , nitrik asit	$\text{O}[\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$
H_2SO_4 , sülfürik asit	$\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$
H_3PO_4 , fosforik asit	$\text{OP}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$
H_2O , su	O
NO_2 , azot dioksit radikali	$[\text{O}]\text{N}=\text{O}$

Tür ve adı	SMILES
NH ₃ , amonyak	N
H ₂ S, hidrojen sülfür	S
I ₂ , iyot	I I
H ⁺ , hidrojen iyonu	[H+]
OH ⁻ , hidroksit iyonu	[OH-]
NH ₄ ⁺ , amonyum iyonu	[NH4+]
NO ₃ ⁻ , nitrat iyonu	[O-] [N+] (=O) [O-]
Cd ²⁺ , kadmiyum(II) iyonu	[Cd+2]
Pb ²⁺ , kurşun(II) iyonu	[Pb+2]
Bi ³⁺ , bizmut(III) iyonu	[Bi+3]
Cr ³⁺ , krom(III) iyonu	[Cr+3]
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ , tetraaminkadmiyum(II) iyonu	[NH3]->[Cd+2] (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [NH3]
[Pb(OH) ₄] ²⁻ , tetrahidroksoplumbat(II) iyonu	[OH-]->[Pb+2] (<- [OH-]) (<- [OH-]) <- [OH-]
CrO ₄ ²⁻ , kromat iyonu	[O-] [Cr] (=O) (=O) [O-]
SO ₄ ²⁻ , sülfat iyonu	[O-] S (=O) (=O) [O-]
I ⁻ , iyodür iyonu	[I-]
S ₂ O ₃ ²⁻ , tiyosülfat iyonu	[O-] S (=O) (=O) [S-]
S ₄ O ₆ ²⁻ , tetratiyonat iyonu	[O-] S (=O) (=O) SSS (=O) (=O) [O-]

Analizde kullanılan katı bileşikler, ayrı moleküllerden ziyade uzanımlı yapılara sahiptir. Aşağıdaki, bileşenleri noktalarla ayrılmış SMILES gösterimleri, kristal örgülerini değil, **biçimsel formül birimlerini** temsil eder. Özellikle hidratlı kalay(IV) oksidin tek bir moleküler SMILES gösterimi yoktur; tabloda buna ait gösterim nominal SnO₂ · H₂O bileşimini temsil eder.

Katı ve adı	Biçimsel formül biriminin SMILES gösterimi
H ₂ SnO ₃ , metastannik asit / hidratlı kalay(IV) oksit	[Sn+4] . [O-2] . [O-2] . O
SnO ₂ , kalay(IV) oksit	[Sn+4] . [O-2] . [O-2]
CdS, kadmiyum sülfür	[Cd+2] . [S-2]
Pb(OH) ₂ , kurşun(II) hidroksit	[Pb+2] . [OH-] . [OH-]
Bi(OH) ₃ , bizmut(III) hidroksit	[Bi+3] . [OH-] . [OH-] . [OH-]
PbCrO ₄ , kurşun(II) kromat	[Pb+2] . [O-] [Cr] (=O) (=O) [O-]
PbSO ₄ , kurşun(II) sülfat	[Pb+2] . [O-] S (=O) (=O) [O-]
BiPO ₄ , bizmut(III) fosfat	[Bi+3] . [O-] P (=O) ([O-]) [O-]

Nişasta, tek bir moleküler SMILES gösterimi olmayan polimerik bir indikatördür.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Beş reaktif karışımında kimyasal süreçler (iyonik ve organik denklemler)

Aşağıdakilerin etkileşiminde hangi kimyasal süreçler gerçekleşebilir?

- a) alüminyum amonyum sülfat ile barit suyu,
- b) potasyum kromat, demir(II) klorür ve sülfürik asit,
- c) kalsine soda ve sodyum hidrojen sülfat,
- d) 4-bromoetil benzen ve klor,
- e) n-propil alkol, fenol ve derişik sülfürik asit?

Sulu çözeltilerde gerçekleşen tepkimeler için iyonik denklemleri yazınız. Diğer kimyasal tepkimeler için tam denklemleri yazınız ve tepkime türünü belirtiniz. Farklı maddelerin oluşumuna yol açabilen tepkimeler için tepkime koşullarındaki farklılıkları belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **a)** Baryum sülfat ve alüminyum hidroksit çöker, amonyak açığa çıkar. Hidroksit fazlası, alüminyum hidroksiti tetrahidroksoalüminat hâlinde çözer.
- **b)** Asitlendirilmiş kromat, demir(II)'yi demir(III)'e yükseltgerken krom(VI), krom(III)'e indirgenir:



- **c)** Karbonat iyonu başına bir asit eşdeğeri hidrojen karbonat; iki asit eşdeğeri ise karbon dioksit ve su oluşturur. Her iki durumda da hidrojen sülfat, sülfata dönüşür.
- **d)** Karanlıkta bir Lewis asidi katalizörüyle klorlama, aromatik halkada tercihen etil grubuna göre orto konumunda yer değiştirmeye yol açar. Fotokimyasal klorlama ise tercihen benzilik konumunda yer değiştirmeye yol açarak rasemik 1-bromo-4-(1-kloroetil)benzen verir.
- **e)** Sıcaklığa ve oranlara bağlı olarak olası süreçler arasında propil hidrojen sülfat oluşumu, eterleri veren moleküller arası dehidrasyon, propeni veren eliminasyon ve fenolün orto/para sülfolanması bulunur. Oluşan propen, fenol ve asitle temas hâlinde kalırsa halka alkilasyonu da orto- ve para-izopropilfenol verebilir.

Türlerin ve organik ürünlerin adları ile SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir.

Çözüm

Tuzların SMILES gösterimleri iyonik formül birimlerini tanımlar; kristal örgüleri tanımlamaz. Aşağıdaki sulu metal iyonu gösterimlerinde koordine su molekülleri gösterilmemiştir. Ortak türler su, H_2O , o; hidrojen iyonu, H^+ , $[\text{H}^+]$; ve hidroksit iyonu, OH^- , $[\text{OH}^-]$ şeklindedir.

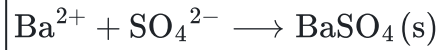
a) Alüminyum amonyum sülfat ile barit suyu

Alüminyum amonyum sülfatın tuz formülü $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ şeklindedir. Barit suyu, baryum hidroksitin sulu çözeltisidir: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$.

Tepkimeye giren iyonlar amonyum, $[\text{NH}_4^+]$; alüminyum(III), $[\text{Al}^{3+}]$; baryum(II), $[\text{Ba}^{2+}]$; sülfat, $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$; ve hidroksittir.

Üç süreç dikkate alınmalıdır.

1. Baryum sülfatın çökmesi



Baryum sülfat, $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, az çözünür.

2. Alüminyum hidroksitin çökmesi



Alüminyum hidroksit, $[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$, başlangıçta bir çökelti oluşturur.

3. Amonyumun amonyağa dönüşmesi



Ürün amonyaktır, N. Isıtma, amonyağın çözeltiden uzaklaşmasını kolaylaştırır.

Alüminyum hidroksit amfoteriktir. Yeterli **hidroksit fazlası** bulunduğunda çözünür:



Ürün, alüminyum çevresinde yaklaşık tetrahedral koordinasyona sahip tetrahidroksalüminattır, $[\text{Al}-](\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}$. Bu SMILES gösterimindeki formal yükün konumu, alüminyumun $+3$ olarak kalan yükseltgenme basamağını temsil etmez.

Dolayısıyla alüminyum içeren ürün, barit suyu miktarına bağlıdır: orta düzeyde bazilikte bir hidroksit çökeltisi, yeterli alkali fazlasında ise çözünmüş alüminat oluşur. Baryum sülfat çökelti hâlinde kalır.

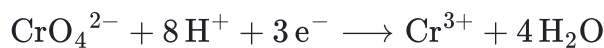
b) Potasyum kromat, demir(II) klorür ve sülfürik asit

Reaktifler şunlardır:

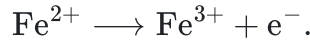
Ad	Formül	SMILES
Potasyum kromat	K_2CrO_4	$[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$
Ferröz klorür veya demir(II) klorür	FeCl_2	$[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-]$
Sülfürik asit	H_2SO_4	$\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$

Kromat iyonu, $[\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, $+6$ yükseltgenme basamağında krom içerir. Üç elektron alarak krom(III) iyonunu, $[\text{Cr}^{3+}]$, oluşturur. Her demir(II) iyonu, $[\text{Fe}^{2+}]$, bir elektron vererek demir(III) iyonunu, $[\text{Fe}^{3+}]$, oluşturur.

Yarı tepkime denklemleri şöyledir:



ve

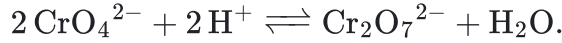


İkinci denklem üçle çarpılıp denklemler toplandığında şu elde edilir:



Bu bir **yükseltgenme–indirgenme tepkimesidir**. Tam stokiyometrik gereksinim, bir mol kromat başına üç mol demir(II)'dir.

Asitlendirme, kromat–dikromat dengesini de kaydırır:



Dikromat iyonunun SMILES gösterimi $[\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ şeklindedir. Bu biçim kullanıldığında eşdeğer redoks denklemi şöyledir:



Potasyum iyonu, $[\text{K}^{+}]$, klorür iyonu, $[\text{Cl}^{-}]$, ve sülfat, ana redoks tepkimesinde seyirci iyonlardır. Yeterli asitlik ayrıca üç değerlikli metal ürünlerinin hidroksitler hâlinde çökmesini önler.

c) Kalsine soda ve sodyum hidrojen sülfat

“Kalsine soda”, susuz sodyum karbonat anlamına gelir: Na_2CO_3 , $[\text{Na}^{+}].[\text{Na}^{+}].[\text{O-}]\text{C}(=\text{O})[\text{O-}]$.

Sodyum hidrojen sülfat, NaHSO_4 , $[\text{Na}^{+}].\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ şeklindedir.

İlgili iyonlar karbonat, $[\text{O-}]\text{C}(=\text{O})[\text{O-}]$; hidrojen sülfat, $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$; ve seyirci sodyum iyonu, $[\text{Na}^{+}]$, şeklindedir.

Hidrojen sülfat, iyon başına bir asidik proton sağlar. Karbonat, art arda iki proton alabilir.

Bir mol karbonat başına bir mol hidrojen sülfat kullanıldığında net tepkime şöyledir:



Karbon içeren ürün, bikarbonat olarak da adlandırılan hidrojen karbonattır, $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O-}]$. Düşük sıcaklık koşulları, çözeltide kalmasını destekler.

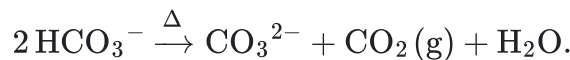
İkinci bir asit eşdeğerinin eklenmesi şu tepkimeyi verir:



Karbon dioksitin SMILES gösterimi $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ şeklindedir. İki asit eşdeğeriyle toplam denklem şöyledir:



Bunlar, ikinci aşamada gaz çıkışının gerçekleştiği **asit–baz tepkimeleridir**. Isıtma ve karbon dioksitin uzaklaşmasına izin verme de bikarbonat içeren çözeltilerden karbon dioksitin uzaklaştırılmasını destekler:



d) 4-Bromoetil benzen ve klor

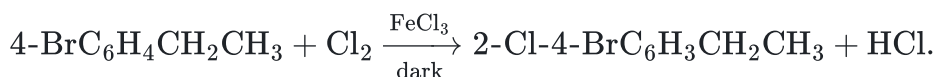
Substrat, **1-bromo-4-etilbenzen**, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CCc1ccc}(\text{Br})\text{cc1}$, olarak yorumlanır.

Klor, Cl_2 , ClCl şeklindedir. Her yer değiştirme tepkimesinde hidrojen klorür, HCl , $[\text{H}]\text{Cl}$, de oluşur.

İlgili organik ürünler şunlardır:

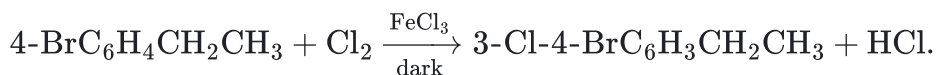
Ürün	SMILES
4-Bromo-2-kloro-1-etilbenzen: klor, etile göre orto konumunda	<chem>CCc1c(Cl)cc(Br)cc1</chem>
1-Bromo-2-kloro-4-etilbenzen: klor, broma göre orto konumunda	<chem>CCc1cc(Cl)c(Br)cc1</chem>
1-Bromo-4-(1-kloroetil)benzen, benzilik ürün	<chem>C[C@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem> ve <chem>C[C@@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>
1-Bromo-4-(2-kloroetil)benzen, zincir ucunda yer değiştirme ürünü	<chem>ClCCc1ccc(Br)cc1</chem>
1-Bromo-4-(1,1-dikloroetil)benzen	<chem>CC(Cl)(Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>

Aromatik yer değiştirme. Karanlıkta, demir(III) klorür, FeCl_3 , $[\text{Fe}+3] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-]$, gibi bir Lewis asidi katalizörüyle elektrofilik aromatik yer değiştirme gerçekleşir:



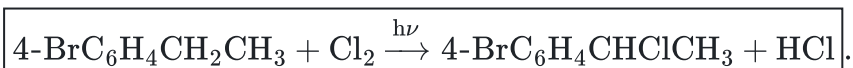
Burada formüldeki halka konumları, etil grubunu taşıyan karbondan başlayarak numaralandırılmıştır. Etil, etkinleştirici bir orto/para yönlendiricidir. Para konumu dolu olduğundan eşdeğer 2 ve 6 konumları tercih edilir.

Brom, etkinliği azaltır ancak aynı zamanda orto/para yönlendiricidir. Dolayısıyla halkada monoklorlamanın diğer farklı ürünü de oluşabilir:



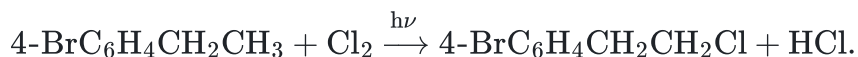
Normalde etilin yönlendirdiği ürün tercih edilir; soru metni kesin bir izomer oranı belirlemez.

Yan zincirde yer değiştirme. Işınlama altında, halka klorlaması için kullanılan Lewis asidi koşulları olmaksızın, tercihen benzilik karbondan bir radikal zincir tepkimesi gerçekleşir:

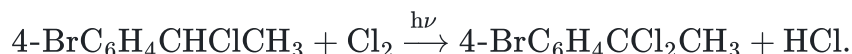


Oluşan radikal rezonansla kararlı hâle geldiği için benzilik bir hidrojenin koparılması tercih edilir. Ürün stereojenik bir karbon içerir. Akiral bir ortamda düzlemsel bir radikal üzerinden oluşum, yukarıdaki iki stereokimyasal SMILES gösterimiyle temsil edilen **rasemik çifti** verir.

Radikal klorlama tamamen seçici değildir; zincir ucunda yer değiştirme de gerçekleşebilir:



Klor fazlası veya uzun süreli ışınlama ile yan zincirde daha ileri yer değiştirme mümkündür; örneğin:



Dolayısıyla ışık veya Lewis asidi katalizinin seçimi, başlıca tepkime yerini belirlerken klora maruz kalma, yer değiştirmenin kapsamını kontrol eder.

e) n-Propil alkol, fenol ve derişik sülfürik asit

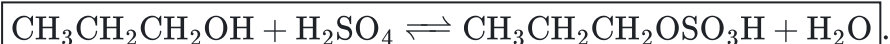
Organik başlangıç maddeleri propan-1-ol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, CCCO , ve fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Oc1ccccc1 , şeklindedir.

Aşağıda ele alınan başlıca ürün yapıları şunlardır:

Ürün	SMILES
Propil hidrojen sülfat	<chem>CCCOS(=O)(=O)O</chem>
Di-n-propil eter veya 1-propoksipropan	<chem>CCCOCCC</chem>
n-Propil fenil eter veya propoksibenzen	<chem>CCCOc1ccccc1</chem>
Propen	<chem>C=CC</chem>
2-Hidroksibenzensülfonik asit	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)O</chem>
4-Hidroksibenzensülfonik asit	<chem>Oc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>
2-İzopropilfenol	<chem>CC(C)c1ccccc1O</chem>
4-İzopropilfenol	<chem>CC(C)c1ccc(O)cc1</chem>

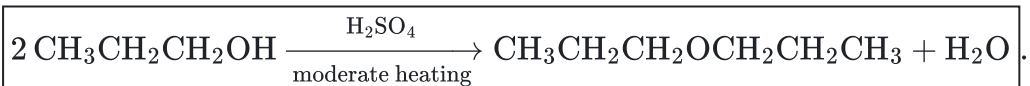
Derişik sülfürik asit; asit katalizörü, su çekici reaktif ve sülfolama reaktifi olarak etki gösterebilir. Bu nedenle karışımın koşullardan bağımsız tek bir ürünü yoktur.

Sülfürik asit esteri oluşumu. Nispeten düşük sıcaklıkta alkolün derişik sülfürik asitle tepkimesi propil hidrojen sülfat verebilir:

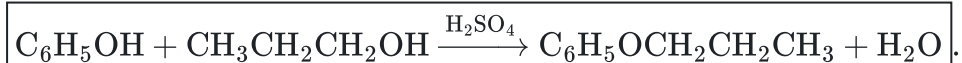


Bu bir **esterleşmedir**. Düşük su içeriği ester oluşumunu destekler; seyreltme ise hidrolizini destekler.

Moleküller arası dehidrasyon: eter oluşumu. Birincil alkol fazlasıyla ve asit katalizi altında orta derecede ısıtmayla iki alkol molekülü di-n-propil eter oluşturabilir:

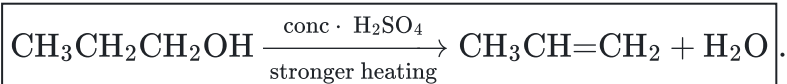


Fenolün katıldığı moleküller arası dehidrasyon da benzer şekilde karışık eteri verebilir:



Bu, birincil propil karbonunda yer değiştirmeyi içeren bir **esterleşmedir**. Fenolün oksijeni bu karbona bağlanır; aromatik karbon-oksijen bağı korunur. Üç reaktifli karışımda yarışan tepkimeler nedeniyle bu denklem, saf bir karışık eterin seçici olarak oluştuğu anlamına gelmez.

Molekül içi dehidrasyon: alken oluşumu. Daha kuvvetli ısıtma, özellikle gaz ürünün uzaklaştırılmasıyla birlikte, eliminasyonu destekler:

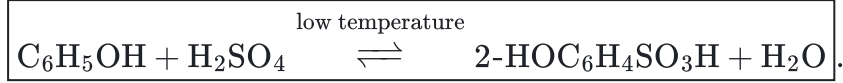


Bu bir **eliminasyon tepkimesidir**. Çift bağ karbonlarından biri iki hidrojen taşıdığı için propenin *E/Z* stereoizomerleri yoktur.

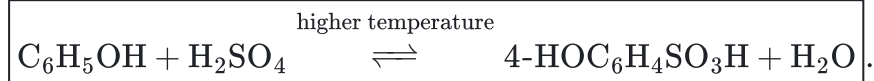
Eter ve alken oluşumu arasındaki ayrım; sıcaklığa, asit/alkol oranına ve ürünün uzaklaştırılmasına bağlıdır; evrensel, kesin bir sıcaklık sınırı söz konusu değildir.

Fenolün sülfolanması. Hidroksil grubu, aromatik halkayı kuvvetle etkinleştirir ve elektrofilik yer değiştirmeyi orto ve para konumlarına yönlendirir.

Düşük sıcaklıkta, geleneksel olarak yaklaşık 20 °C civarında, orto sülfolanma tercih edilir:

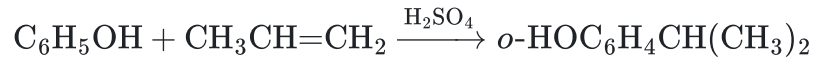


Isıtıldığında, geleneksel olarak yaklaşık 100 °C civarında, para ürünü tercih edilir hâle gelir:

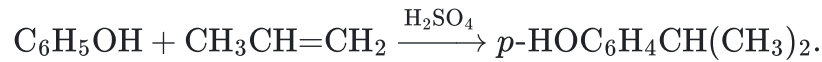


Her iki tepkime de **elektrofilik aromatik yer değiştirmedir**. Sülfolanma tersinirdir; ısıtma, ürün dağılımının sterik açıdan daha az sıkışık para izomerine doğru kaymasını sağlar. Bu sıcaklıklar, yalnızca tek bir ürünün oluştuğu sınırları değil, yaklaşık tepkime koşullarını belirtir.

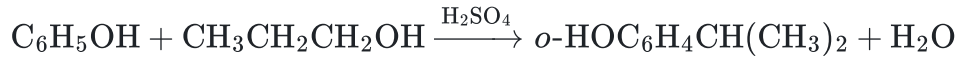
Propen ortamda tutulduğunda olası halka alkilasyonu. Dehidrasyonla oluşan propen, fenol ve asitle temas hâlinde kalırsa alkilleyici bir reaktif olarak etki gösterebilir. Asitle etkinleştirme, ikincil karbon üzerinden bağlanmayı destekleyerek izopropil sübstitüentleri verir:



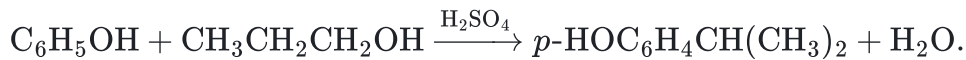
ve



Bunlar **elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimeleridir**. Alkol dehidrasyonu, alkilasyon tepkimelerinden herhangi biriyle birleştirildiğinde karşılık gelen tam net denklem elde edilir:



veya



Propenin uzaklaştırılması, ayrı bir ürün olarak elde edilmesini destekler; fenolle birlikte ortamda tutulması ise bu ek tepkimenin gerçekleşmesine olanak tanır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Azot ve hidrojen içeren X bileşiğinin ısı bozunmasından formülünün belirlenmesi

X bileşiği azot ve hidrojen içerir. 3.2 g **X** kuvvetlice ısıtıldığında katı bir kalıntı oluşmadan bozunur. Oluşan gaz karışımı sülfürik asit tarafından kısmen soğurulur (gaz karışımının hacmi başlangıç hacminin 2.8'de birine düşmüştür). Soğurulmayan gaz, hidrojen ve azot karışımıdır; normal koşullarda 1.4 dm³ hacim kaplar ve yoğunluğu 0.786 g dm⁻³'tür.

X bileşiğinin formülünü belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **Soru 4: Hidrazin**, N_2H_4 , yapısı H_2N-NH_2 , SMILES gösterimi `NN`, **bozunma tamamlanmamışsa** tüm sayısal verilerle uyumludur: nominal olarak 87.5%'i bozunurken kalan hidrazin buharı amonyakla birlikte soğurulur. Yalnızca amonyak, azot ve hidrojene tam bozunma, verilen verilerle tutarsızdır.

Çözüm

Soğurulmayan gazın bileşimi.

Normal koşullardaki molar gaz hacmini $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ve molar kütleleri $M(H_2) = 2$, $M(N_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$ olarak kullanınız. Hidrojenin SMILES gösterimi `[H][H]`, azotunki ise `N#N`'dir.

Soğurulmayan gazın madde miktarı ve ortalama molar kütlesi şöyledir:

$$n_{\text{remaining}} = \frac{1.4}{22.4} = 0.0625 \text{ mol},$$

$$\bar{M} = \rho V_m = 0.786(22.4) = 17.6064 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu gazdaki azotun mol kesri y ise,

$$28y + 2(1 - y) = 17.6064, \quad y = 0.60025 \approx 0.600.$$

Dolayısıyla, burada gereken hassasiyetle,

$$n(N_2) = 0.0375 \text{ mol}, \quad n(H_2) = 0.0250 \text{ mol}.$$

Sülfürik asit tarafından ne soğurulur?

Hacimdeki azalmadan şu sonuç elde edilir:

$$n_{\text{absorbed}} = (2.8 - 1)(0.0625) = 0.1125 \text{ mol}.$$

Kalan gazın kütlesi

$$m_{\text{remaining}} = 1.4(0.786) = 1.1004 \text{ g},$$

olduğundan, soğurulan maddenin kütlesi şöyle olmalıdır:

$$m_{\text{absorbed}} = 3.2 - 1.1004 = 2.0996 \text{ g}.$$

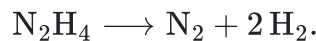
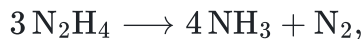
SMILES gösterimi `N` olan amonyak, NH_3 , beklenen bazik bozunma ürünüdür. Ancak soğurulan gazın **tamamının** amonyak olduğu kabul edilirse,

$$m_{\text{products}} = 1.1004 + (0.1125)(17) = 3.0129 \text{ g},$$

elde edilir; bu, verilen 3.2 g değerine eşit değildir. Dolayısıyla, bu alışılmış tam bozunma yorumu tüm verileri sağlamaz.

Hidrazine dayanan tutarlı bir yorum.

Hidrazin, aşağıdaki denkleştirilmiş toplam tepkimeler yoluyla amonyak, azot ve hidrojen oluşturabilir:



Gözlenen 0.0250 mol hidrojen, şu miktara karşılık gelir:

$$n_{\text{ikinci tepkime}}(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{0.0250}{2} = 0.0125 \text{ mol.}$$

Bu tepkimede ayrıca 0.0125 mol azot oluşur. Geri kalan

$$0.0375 - 0.0125 = 0.0250 \text{ mol}$$

azot ise 0.0750 mol hidrazin tüketen ve 0.100 mol amonyak oluşturan birinci tepkimeden kaynaklanabilir.

Bu nedenle,

$$n_{\text{decomposed}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 + 0.0750 = 0.0875 \text{ mol.}$$

Başlangıçtaki örneğin içerdiği hidrazin miktarı

$$n_0(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{3.2}{32} = 0.100 \text{ mol,}$$

olduğundan, geriye

$$n_{\text{unchanged}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 \text{ mol}$$

yani 0.400 g hidrazin kalır.

Bu değişmeden kalan hidrazin, soğurulmadan önce buhar hâlinde bulunuyorsa tüm sayısal veriler birbiriyle uyumludur:

$$n_{\text{absorbed}} = n(\text{NH}_3) + n(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.100 + 0.0125 = 0.1125 \text{ mol,}$$

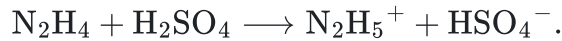
$$m_{\text{absorbed}} = (0.100)(17) + (0.0125)(32) = 2.10 \text{ g,}$$

$$\frac{n_{\text{before}}}{n_{\text{after}}} = \frac{0.100 + 0.0125 + 0.0375 + 0.0250}{0.0375 + 0.0250} = 2.8.$$

Kalan gaz için öngörülen yoğunluk da doğrudur:

$$\rho = \frac{(0.0375)(28) + (0.0250)(2)}{1.4} = 0.7857 \text{ g dm}^{-3} \approx 0.786 \text{ g dm}^{-3}.$$

Hem amonyak hem de hidrazin, SMILES gösterimi OS(=O)(=O)O olan sülfürik asit, H_2SO_4 , tarafından protonlanma yoluyla soğurulur:



İyonlar amonyum $[\text{NH}_4^+]$, hidrazinyum $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ ve hidrojen sülfat OS(=O)(=O)[O-] iyonlarıdır.

Dolayısıyla hidrazin, aşağıdaki bozunma kesriyle sayısal verilerle tam bir uyum sağlar:

$$\frac{0.0875}{0.100} = 0.875.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Bromlama ürünlerinden hareketle bir C₉H₁₂ benzen türevinin yapısının belirlenmesi

Benzen türevi **X**'in basit formülü C₉H₁₂'dir. Işıktaki bromlanması, yaklaşık olarak aynı verimle iki monobromo türevinin oluşmasına yol açar. Demir varlığında karanlıkta bromlanması da iki monobromo türevi verir. Tepkime daha ileri götürülürse dört dibromo türevi oluşabilir.

X bileşiği ve bromlama ürünleri için yapılar öneriniz. Tepkime şemalarını yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Sorunun numaralandırılmış alt bölümleri yoktur.

- X bileşiği: 4-etiltoluen (1-etil-4-metilbenzen)**, Cc1ccc(CC)cc1.
- Işıktaki bromlama:** aşağıdaki iki yan zincir ürünü L_1 ve L_2 , yaklaşık olarak eşit verimlerle oluşur. L_2 rasemiktir.
- Demir varlığında karanlıkta bromlama:** halkada monobromlama sonucu oluşan iki ürün, M_2 ve M_3 .
- Demir varlığında karanlıkta bromlamanın sürdürülmesi:** halkada dibromlama sonucu oluşan dört ürün, D_{23} , D_{25} , D_{26} ve D_{35} .

Tüm halka ürünü etiketlerinde, başlangıçtaki metil grubunu halkanın **1** konumunda, etil grubunu ise **4** konumunda tutunuz.

Etiket	Ürün adı	SMILES
L_1	1-(Bromometil)-4-etilbenzen	<chem>CCc1ccc(CBr)cc1</chem>
L_2	Rasemik 1-(1-bromoetil)-4-metilbenzen	<chem>C[C@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> ve <chem>C[C@@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> , eşit miktarlarda
M_2	2-Bromo-4-etiltoluen	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1</chem>
M_3	3-Bromo-4-etiltoluen	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)cc1</chem>
D_{23}	2,3-Dibromo-4-etiltoluen	<chem>Cc1c(Br)c(Br)c(CC)cc1</chem>
D_{25}	2,5-Dibromo-4-etiltoluen	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)c(Br)c1</chem>
D_{26}	2,6-Dibromo-4-etiltoluen	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1Br</chem>
D_{35}	3,5-Dibromo-4-etiltoluen	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)c(Br)c1</chem>

Çözüm

X'in belirlenmesi.

Doymamışlık derecesi

$$DBE = \frac{2(9) + 2 - 12}{2} = 4.$$

Benzen halkası, dört doymamışlık derecesinin tamamını karşılar. Dolayısıyla halka dışındaki üç karbon, doymuş, açık zincirli alkil sübstitüentlerine aittir. Bunlar bir propil grubu, bir etil grubu ile bir metil grubu veya üç metil grubu oluşturabilir.

Olası yapılar ve bunların halkada monobromlanmasıyla oluşan, atomların bağlanma düzenleri bakımından farklı ürünlerin sayıları şöyledir:

Aday	SMILES	Halkada monobromlama ürünleri
Propilbenzen	<chem>CCCc1ccccc1</chem>	3
İzopropilbenzen (kümen)	<chem>CC(C)c1ccccc1</chem>	3
2-Etiltoluen	<chem>Cc1ccccc1CC</chem>	4
3-Etiltoluen	<chem>Cc1cc(CC)ccc1</chem>	4
4-Etiltoluen	<chem>Cc1ccc(CC)cc1</chem>	2
1,2,3-Trimetilbenzen	<chem>Cc1c(C)c(C)ccc1</chem>	2
1,2,4-Trimetilbenzen	<chem>Cc1c(C)cc(C)cc1</chem>	3
1,3,5-Trimetilbenzen	<chem>Cc1cc(C)cc(C)c1</chem>	1

Bu sayılar, molekül simetrisi altında halka konumlarının eşdeğerliğinden elde edilir. Özellikle etil ve metil grupları farklı olduğundan, bir simetri işlemi bunları birbirleriyle yer değiştiremez.

Halkada iki monobromlama ürününün gözlenmesi, geriye **4-etiltoluen** ve **1,2,3-trimetilbenzen** seçeneklerini bırakır.

1,2,3-Trimetilbenzende, halkadaki kullanılabilir konumlar 4, 5 ve 6'dır; 4 ve 6 eşdeğerdir. Dolayısıyla iki brom atomunun bağlanması yalnızca iki düzenlenme verir:

$$\{4, 5\} \equiv \{5, 6\}, \quad \{4, 6\}.$$

Bu yapı, halkada dört dibromlama ürününün oluşmasını açıklayamaz.

4-Etiltoluende, kullanılabilir dört konum, aşağıda gösterildiği gibi dört farklı dibromo düzenlenmesi verir. Dolayısıyla

$$X = 4\text{-etiltoluen.}$$

Işıktaki bromlama.

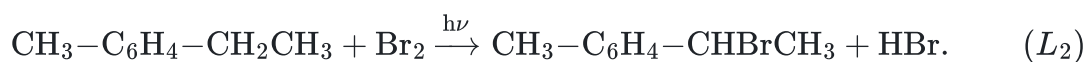
Soruda varsayılan seçici benzilik bromlama koşullarında ışık, aromatik halkaya doğrudan bağlı bir karbondaki radikalik yer değiştirmeyi başlatır. X'in iki farklı benzilik konumu vardır:

- metil grubunun karbonu;
- etil grubunun metilen karbonu.

Denkleştirilmiş iki tepkime şöyledir:



ve



Her iki denklemde de iki yan zincir birbirine göre **para** konumunda kalır.

Burada moleküler brom Br_2 , hidrojen bromür ise HBr ile gösterilir.

L_2 'de brom taşıyan karbonun dört farklı sübstitüenti vardır ve bu karbon stereojeniktir. Akiral koşullarda bromlama, SMILES gösterimleri cevap tablosunda verilen iki enantiyomeri eşit miktarlarda oluşturur. Bunlar **bağlanma düzeni bakımından tek bir ürün** oluşturur; dolayısıyla ışıktaki yürütülen tepkime toplamda bağlanma düzenleri farklı iki monobromo türevi verir.

L_1 ve L_2 'nin yaklaşık olarak eşit verimlerle oluşması, soruda verilen deneysel bir bilgidir; bunların oranı yalnızca simetriden hesaplanamaz.

Demir varlığında karanlıkta monobromlama.

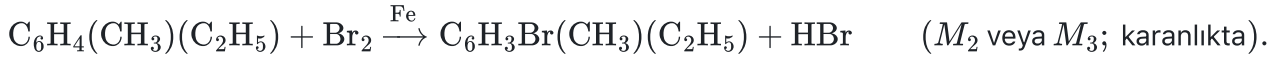
Demir, [Fe], varlığında karanlıkta bromlama, elektrofilik aromatik yer değiştirme yoluyla ilerler.

Halka, metil C1'de ve etil C4'te olacak şekilde numaralandırıldığında, bu iki konumdan geçen yansıma işlemi şu eşleşmeleri verir:

$$2 \longleftrightarrow 6, \quad 3 \longleftrightarrow 5.$$

Sonuç olarak C2 veya C6'da bromlama M_2 'yi, C3 veya C5'te bromlama ise M_3 'ü verir.

Aşağıdaki denkleştirilmiş denklem, brom atomu cevap tablosunda belirtilen konumda olmak üzere her bir ürün için ayrı ayrı geçerlidir:



Bromlamanın sürdürülmesi: dört dibromo türevi.

Bu kez 2, 3, 5, 6 konumlarındaki iki halka hidrojeninin yer değiştirmesi gerekir. Başlangıçta

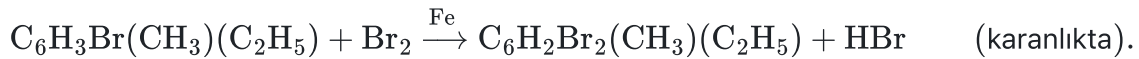
$$\binom{4}{2} = 6$$

konum çifti vardır, ancak yansıma işlemi iki düzenlenme çiftini eşdeğer kılar:

Farklı ürün	Bromlanan konumlar için eşdeğer seçimler
D_{23}	$\{2, 3\} \equiv \{5, 6\}$
D_{25}	$\{2, 5\} \equiv \{3, 6\}$
D_{26}	$\{2, 6\}$
D_{35}	$\{3, 5\}$

Böylece halkada dibromlama sonucu **bağlanma düzenleri farklı tam dört ürün** oluşur.

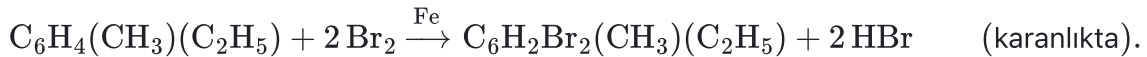
Sonraki her yer değiştirme şu denkleme uyar:



Olası tepkime yolları şunlardır:

- M_2 'den başlayarak C3, C5 veya C6'da yer değiştirme, sırasıyla D_{23} , D_{25} veya D_{26} 'yı verir.
- M_3 'ten başlayarak C2, C5 veya C6'da yer değiştirme, sırasıyla D_{23} , D_{35} veya D_{25} 'i verir.

Dört dibromo izomerinin her biri için ayrı ayrı geçerli olan denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Seyreltik nitrik asitte çözünen bir M metalinin belirlenmesi

Bilinmeyen bir M metalinin 130 g'ı, aşırı miktarda seyreltik nitrik asitle muamele edildi. Oluşan çözeltiye aşırı miktarda sıcak bazik çözelti eklendi ve (normal koşullarda) 1.12 dm³ gaz açığa çıktı.

Nitrik asit çözeltisinde çözünen M metali nedir?

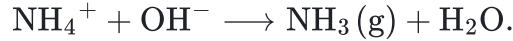
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- Soru 6:** Basılı veriler **metalın tek bir seçenek olarak belirlenmesine olanak tanımamaktadır**. Amonyumun nitratin tek indirgenme ürünü olduğu yönündeki olağan varsayım altında, "130 g" yerine "13.0 g" veya "1.12 dm³" yerine "11.2 dm³" yazılması gerekiyorsa, **çinko, Zn, amaçlanan yanıt olarak makul bir seçenektir**.

Çözüm

Beklenen gaz **amonyaktır**, NH₃, SMILES N. Çözünme sırasında metal, nitrik asidi, HNO₃, SMILES O=[N+](O-), **amonyum iyonlarına**, NH₄⁺, SMILES [NH4+], indirgeyebilir. Ardından sıcak baz amonyağı açığa çıkarır:



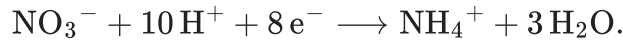
Burada OH⁻ hidroksit iyonudur, SMILES [OH-], ve H₂O sudur, SMILES O.

Normal koşullardaki standart molar gaz hacmi kullanılırsa,

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1.12 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla çözelti 0.0500 mol amonyum iyonu içeriyordu.

Nitratin amonyuma indirgenmesi, azot atomu başına sekiz elektron gerektirir:



Nitrat iyonunun SMILES gösterimi [O-][N+](=O)[O-]; hidrojen iyonunun SMILES gösterimi ise [H+] şeklindedir.

Amonyum nitratin tek indirgenme ürünü ise, metalin verdiği elektron miktarı

$$n(\text{e}^-) = 8(0.0500) = 0.400 \text{ mol}.$$

Metalin oluşan çözeltideki yükseltgenme basamağı z , molar kütlesi ise M_m olsun. Bu durumda

$$z \frac{130 \text{ g}}{M_m} = 0.400 \text{ mol},$$

dolayısıyla

$$M_m = 325z \text{ g mol}^{-1}.$$

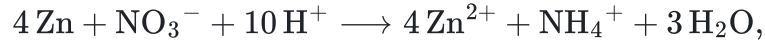
$z = 1$ için bile 325 g mol^{-1} molar kütle gerekir; $z = 2$ için ise 650 g mol^{-1} gerekir. **Bilinen hiçbir metal bu sonuca uymaz.**

Çözünme sırasında nitratin başka indirgenme ürünleri de oluştuysa, ölçülen amonyak aktarılan elektronların yalnızca bir kısmına karşılık gelir. Bu ürünlerin belirtilmeyen miktarları, metalin molar kütlelerinin belirlenmesini engeller.

Makul bir düzeltme olan **13.0 g** kullanıldığında, hesaplama bunun yerine şu sonucu verir:

$$M_m = 32.5z \text{ g mol}^{-1}.$$

$z = 2$ alındığında 65.0 g mol^{-1} elde edilir ve böylece metalin **çinko** olduğu belirlenir. Çinkonun iyonik biçimde yazılmış denkleştirilmiş çözünme denklemi şöyledir:



burada çinko(II) iyonunun SMILES gösterimi [Zn+2] şeklindedir. Sonuç olarak,

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1}{4} n(\text{Zn}) = \frac{1}{4} \frac{13.0 \text{ g}}{65.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol},$$

bu da belirtilen 1.12 dm^3 hacmini verir. **130 g** çinko için aynı model **11.2 dm³** öngörür.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.