

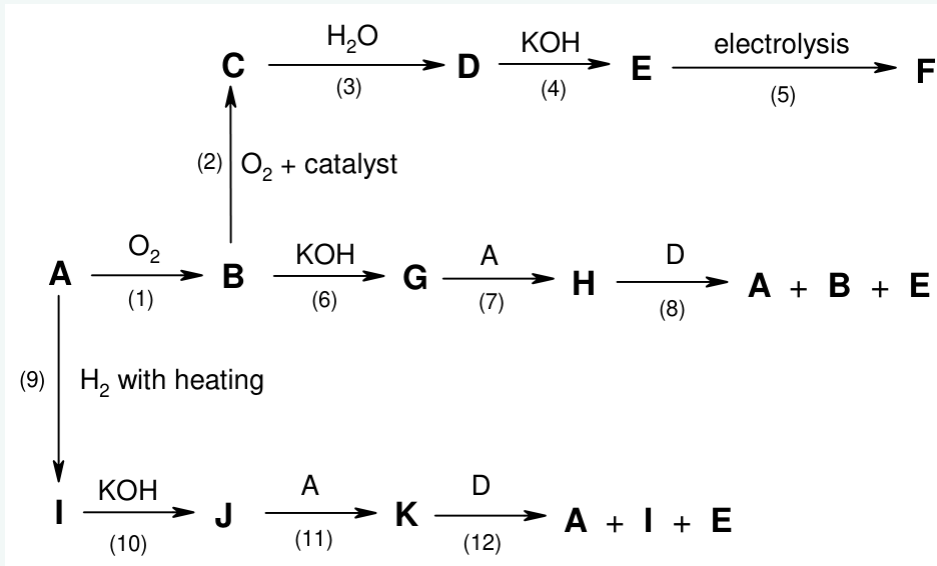
IChO 1981

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

eulersolve.org/icho/1981/

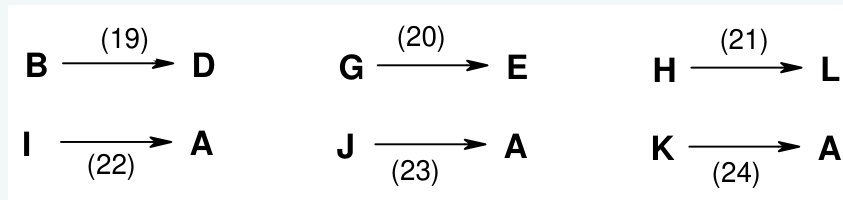
Soru 1: A maddesinin ve bileşiklerinin tepkime şeması (A-L maddeleri)

A numunesi, şema 1'deki dönüşümlere katılır. Şema 1'de yalnızca A içeren ürünler gösterilmiştir.



Şema 1

- A maddesi katıdır ve suda çözünmez.
- B ve I maddeleri suda çözünen gazlardır.
- E, F, J ve K maddeleri katıdır ve suda çözünür.
- B, G, H, I, J ve K maddelerinin sulu çözeltileri F ile tepkimeye girer; her durumda ürünler E ve D olur.
- Sulu iyot çözeltisiyle etkileşim sırasında aşağıdaki dönüşümler gerçekleşir:



Yukarıdaki etkileşimlerin kimyasal denklemlerini yazınız ve denkleştiriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Maddeler aşağıda tanımlanmıştır. **K**, K_2S_n formülüne sahip bir potasyum polisülfürdür ve $n \geq 2$ 'dir; kesin zincir uzunluğu belirtilmemiştir.

Etiket	Formül	Adı ve SMILES gösterimi
A	S, genellikle moleküler S_8	Kükürt; siklooktakükürt: <chem>S1SSSSSSS1</chem>
B	SO_2	Kükürt dioksit: <chem>O=S=O</chem>
C	SO_3	Kükürt trioksit: <chem>O=S(=O)=O</chem>
D	H_2SO_4	Sülfürik asit: <chem>OS(=O)(=O)O</chem>
E	K_2SO_4	Potasyum sülfat: <chem>[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
F	$K_2S_2O_8$	Potasyum peroksodisülfat, diğer adıyla potasyum persülfat: <chem>[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]</chem>
G	K_2SO_3	Potasyum sülfite: <chem>[K+] . [K+] . [O-]S(=O)[O-]</chem>
H	$K_2S_2O_3$	Potasyum tiyosülfat: <chem>[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
I	H_2S	Hidrojen sülfür: <chem>[SH2]</chem>
J	K_2S	Potasyum sülfür: <chem>[K+] . [K+] . [S-2]</chem>
K	K_2S_n	Potasyum polisülfür; $n = 2$ için potasyum disülfür: <chem>[K+] . [K+] . [S-]</chem> <chem>[S-]</chem>
L	$K_2S_4O_6$	Potasyum tetratiyonat: <chem>[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

Genel bir polisülfür için K'nin SMILES gösterimindeki iki uç [S-] atomunun arasına $n - 2$ tane nötr S atomu ekleyiniz. Birbirinden ayrı iyonlar içeren SMILES gösterimleri kristal örgülerini betimlemez. Kükürt halkasının SMILES gösterimi, S_8 'in olağan taç konformasyonunu belirtmez.

Denklemlerde yer alan diğer türler su O, dioksijen O=O, dihidrojen [H][H], potasyum hidroksit [K+] . [OH-], iyot I I, hidrojen iyodür [H] I (sulu çözeltide hidroiyodik asit) ve potasyum iyodür [K+] . [I-] türleridir.

Elementel kükürt, denklemlerde geleneksel olarak S biçiminde yazılmıştır; dolayısıyla katsayıları kükürt atomu eşdeğerlerini sayar.

Şema 1: (1)–(12) tepkimeleri

- (1) $S + O_2 \longrightarrow SO_2$
- (2) $2 SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{catalyst}} 2 SO_3$
- (3) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$
- (4) $H_2SO_4 + 2 KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2 H_2O$
- (5) $2 K_2SO_4 + 2 H_2O \xrightarrow{\text{electrolysis}} K_2S_2O_8 + 2 KOH + H_2$
- (6) $SO_2 + 2 KOH \longrightarrow K_2SO_3 + H_2O$
- (7) $K_2SO_3 + S \longrightarrow K_2S_2O_3$
- (8) $K_2S_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow S + SO_2 + K_2SO_4 + H_2O$
- (9) $S + H_2 \xrightarrow{\Delta} H_2S$
- (10) $H_2S + 2 KOH \longrightarrow K_2S + 2 H_2O$

- (11) $K_2S + (n - 1) S \longrightarrow K_2S_n$
- (12) $K_2S_n + H_2SO_4 \longrightarrow (n - 1) S + H_2S + K_2SO_4$

d): F ile tepkimeler

Altı etkileşim, aşağıda metindeki **B, G, H, I, J, K** sırasına göre **(13)–(18)** olarak numaralandırılmıştır.

- (13) $SO_2 + K_2S_2O_8 + 2 H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + 2 H_2SO_4$
- (14) $K_2SO_3 + K_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow 2 K_2SO_4 + H_2SO_4$
- (15) $K_2S_2O_3 + 4 K_2S_2O_8 + 5 H_2O \longrightarrow 5 K_2SO_4 + 5 H_2SO_4$
- (16) $H_2S + 4 K_2S_2O_8 + 4 H_2O \longrightarrow 4 K_2SO_4 + 5 H_2SO_4$
- (17) $K_2S + 4 K_2S_2O_8 + 4 H_2O \longrightarrow 5 K_2SO_4 + 4 H_2SO_4$
- (18)



e): sulu iyot çözeltisiyle tepkimeler

- (19) $SO_2 + I_2 + 2 H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2 HI$
- (20) $K_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + 2 HI$
- (21) $2 K_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow K_2S_4O_6 + 2 KI$
- (22) $H_2S + I_2 \longrightarrow S + 2 HI$
- (23) $K_2S + I_2 \longrightarrow S + 2 KI$
- (24) $K_2S_n + I_2 \longrightarrow n S + 2 KI$

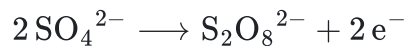
Çözüm

a)–c): A'nın ve bileşiklerinin belirlenmesi

Suda çözünmeyen katı bir elementin, suda çözünen gaz hâlinde bir oksidin ve suda çözünen gaz hâlinde bir hidrojen bileşiğinin bir arada bulunması, **A'nın kükürt olduğunu** gösterir. Yanma ürünü **B**, kükürt dioksit; ısıtılarak hidrojenle tepkimesinden oluşan ürün **I** ise hidrojen sülfürdür.

(1)–(4). Kükürdün yanması kükürt dioksit oluşturur. Katalitik yükseltgenme, kükürdün yükseltgenme basamağını +4'ten +6'ya çıkarır; böylece **C'nin kükürt trioksit olduğu** belirlenir. Ardından hidrasyonla **D, sülfürik asit** elde edilir. Potasyum hidroksitle tam nötralleşme, **E, potasyum sülfatı** verir.

(5). Elektroliz, sülfat iyonlarını yükseltgenme yoluyla birbirine bağlayarak **F, potasyum peroksodisülfatı** oluşturabilir. Bu anodik tepkimeyi destekleyen koşullarda yarı tepkime denklemleri şöyledir:



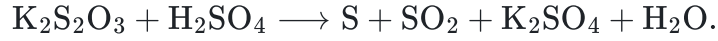
ve suyun katotta indirgenmesi için,



Burada sülfat iyonunun SMILES gösterimi $[O-]S(=O)(=O)[O-]$, peroksodisülfat iyonunun SMILES gösterimi $[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]$ ve hidroksit iyonunun SMILES gösterimi $[OH-]$ şeklindedir.

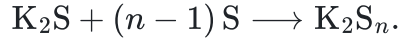
Bu yarı tepkime denklemleri toplanıp potasyum iyonları, $[K^+]$, yeniden eklendiğinde **(5)** denklemi elde edilir. Hidrojen ve potasyum hidroksit, kükürt içermedikleri için şemada yer almaz.

(6)–(8). Kükürt dioksitin tam nötralleşmesi, **G, potasyum sülfid** verir. Sülfid, elementel kükürtle birleşerek **H, potasyum tiyosülfatı** oluşturur. Bunun asitle bozunması kükürt ve kükürt dioksit oluşturur:



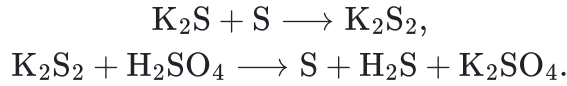
Bu, **(8)** tepkimesinde gösterilen kükürt içeren üç ürünü tam olarak açıklar: **A + B + E**.

(9)–(12). Hidrojen ve ısıtılmış kükürt, **I, hidrojen sülfürü** oluşturur. Tam nötralleşme, **J, potasyum sülfür** verir. Yapıya ilave kükürt katılması, **K, potasyum polisülfürü** oluşturur:



Asitlendirme, bir eşdeğer hidrojen sülfür açığa çıkarır ve kalan $n - 1$ kükürt eşdeğerini elementel kükürt olarak bırakır. Potasyum, potasyum sülfat oluşturur. Böylece **(12)** tepkimesi tam olarak **A + I + E** ürünlerini verir.

En basit örnek olan $n = 2$ için **(11)** ve **(12)** tepkimeleri şu hâli alır:



Belirlenen potasyum tuzları, **c)**'de belirtilen katı ve suda çözünen maddelerle uyumludur.

d), (13)–(18): peroksodisülfatla yükseltgenme

Peroksodisülfat bir O–O bağı içerir. İki peroksit oksijen atomunun yükseltgenme basamağı -1 iken kükürt atomlarının $+6$ olarak kalır. İndirgenme, peroksit bağına koparır ve sülfat oluşturur:



Dolayısıyla **F**'nin her formül birimi **iki elektron** alır. Tepkimeye giren bileşiklerdeki kükürdün tamamı sülfata yükseltgenir ve aşağıdaki elektron denklikleri elde edilir:

Tepkime	Tepkimeye giren madde	Kükürdün başlangıçtaki yükseltgenme basamakları toplamı	Son toplam	Verilen elektron sayısı	Gereken F eşdeğeri
(13)	B, SO₂	+4	+6	2	1
(14)	G, K₂SO₃	+4	+6	2	1
(15)	H, K₂S₂O₃	+4	+12	8	4
(16)	I, H₂S	–2	+6	8	4
(17)	J, K₂S	–2	+6	8	4
(18)	K, K₂S_n	–2	+6n	6n + 2	3n + 1

Tiyosülfattaki iki kükürt atomunun yükseltgenme basamakları $+5$ ve -1 'dir. Bunların birlikte $+6$, $+6$ 'ya yükselmesiyle sekiz elektron verilir; bu da **(15)**'te peroksodisülfatın katsayısının 4 olmasını açıklar.

Yükseltgenin katsayısı belirlendikten sonra potasyum denkliği **E**'nin miktarını, kükürt denkliği **D**'nin miktarını, hidrojen ve oksijen denklikleri ise suyun katsayısını belirler. Örneğin **(15)**'te:

- Bir tiyosülfat ve dört peroksodisülfat on potasyum atomu sağlar; bu da beş potasyum sülfat gerektirir.

- Bunlar toplam on kükürt atomu sağlar; beş sülfürik asit için beş kükürt atomu kalır.
- Beş su molekülü, gereken on hidrojen atomunu sağlar ve oksijen denkleğini tamamlar.

(18)'deki genel polisülfür için gereken yükseltgen miktarı şöyledir:

$$\frac{6n + 2}{2} = 3n + 1.$$

Potasyum denkleği böylece $3n + 2$ potasyum sülfat verir; kalan kükürt ise $4n$ sülfürik asit verir ve bunun için $4n$ su gerekir. Özellikle potasyum disülfür için,



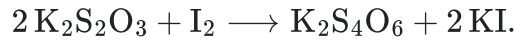
Bu denklemler, istendiği gibi her durumda **E** ve **D** ürünlerini verir.

e), (19)–(24): iyotla yükseltgenme

Her iyot molekülü iki elektron alarak SMILES gösterimi $[\text{I}^-]$ olan iki iyodür iyonu oluşturur.

(19)–(20). Kükürt dioksit ve sülfitin her ikisinde de kükürdün yükseltgenme basamağı $+4$ 'tür. Kükürdün yükseltgenme basamağının $+6$ olduğu sülfata yükseltgenme, kükürt atomu başına iki elektron verilmesini sağlar. Dolayısıyla her biri bir iyot molekülü tüketir. Hidrojen ve oksijenin su kullanılarak denkleştirilmesiyle **(19)** ve **(20)** denklemleri elde edilir.

(21). İyot, tiyosülfatı **L**, potasyum tetratiyonata dönüştürür:

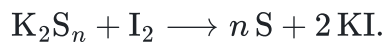


İki tiyosülfat iyonunun uç kükürt atomları yeni bir kükürt–kükürt bağı oluşturur. Her birinin yükseltgenme basamağı -1 'den 0 'a değişir ve toplam iki elektron verilir. Oksijen atomlarına bağlı kükürt atomları $+5$ 'te kalır.

Dolayısıyla tetratiyonat, her uç kükürt atomunun üç oksijen atomuna bağlı olduğu dört kükürt atomlu bir zincire sahiptir. Bu bağlanma düzeni, maddelerin tanımlandığı tabloda L'nin SMILES gösterimiyle temsil edilmiştir.

(22)–(23). İyot, hidrojen sülfürdeki veya potasyum sülfürdeki kükürdü -2 'den yükseltgenme basamağı 0 olan elementel kükürde yükseltir. Her formül birimi iki elektron verir ve dolayısıyla bir iyot molekülü tüketir. Kükürt içermeyen karşılık gelen ürün, hidrojen iyodür veya potasyum iyodürdür.

(24). Bir polisülfür zincirindeki kükürt atomlarının yükseltgenme basamakları toplamı, zincir uzunluğundan bağımsız olarak -2 'dir. Bu nedenle n kükürt atomunun tamamının elementel kükürde dönüştürülmesi, polisülfür iyonu başına yalnızca iki elektron verilmesini sağlar. Dolayısıyla bir iyot molekülü n kükürt eşdeğeri oluşturur:



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

Soru 2: Maleik asidin ayrışması ve asit-baz indikatörlerinin seçimi

Maleik asit (H_2A) zayıf bir dibazik asittir. H_2A , HA^- , A^{2-} türlerinin bağıl miktarları:

$$\alpha_0 = \frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c} \quad \alpha_1 = \frac{c(\text{HA}^-)}{c} \quad \alpha_2 = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c}$$

ile çözeltinin pH değerleri arasındaki ilişki şunları göstermektedir:

a) pH = 1.92 için $\alpha_0 = \alpha_1$

b) pH = 6.22 için $\alpha_1 = \alpha_2$

Aşağıdakileri bulun:

2.1 Maleik asidin birinci (K_1) ve ikinci (K_2) ayrışma basamağına ait ayrışma sabitlerinin değerleri.

2.2 pH = 1.92 ve pH = 6.22 için α_0 , α_1 ve α_2 değerleri.

2.3 α_1 maksimum değerine ulaştığında pH değeri kaçtır? α 'nın maksimum değerini bulun.

2.4 Tablodaki asit-baz indikatörlerinden hangileri, 0.1 M maleik asit çözeltisinin (monobazik ve dibazik asit olarak) 0.1 M NaOH ile titrasyonu için uygundur?

Tablo 1'i doğru cevaplarla doldurun.

Tüm aktivite katsayıları 1'e eşit kabul edilmelidir.

İndikatör	pH aralığı
Metil yeşili	0.1 – 2.0
Tropeolin 00	1.4 – 3.2
β -Dinitrofenol	2.4 – 4.0
Bromfenol mavisi	3.0 – 4.6
Kongo kırmızısı	3.0 – 5.2
Metil kırmızısı	4.4 – 6.2
Bromfenol kırmızısı	5.0 – 6.8
Bromtimol mavisi	6.0 – 7.6
Fenol kırmızısı	6.8 – 8.0
Krezol kırmızısı	7.2 – 8.8
Timol mavisi	8.0 – 9.6
Fenolftalein	8.2 – 10.0
Alizarin sarısı	10.1 – 12.1
Tropeolin 0	11.0 – 13.0
1,3,5-Trinitrobenzen	12.2 – 14.0

Tablo 1

2.1		$K_1 =$
		$K_2 =$
2.2	pH = 1.92	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$
	pH = 6.22	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$

2.3		pH =
		$\alpha_1 =$
2.4	Birinci indikatör eşdeğerlik noktası	pH =
		1. 2. 3. 4.
	İkinci indikatör eşdeğerlik noktası	pH =
		1. 2. 3. 4.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1: $K_1 = 1.2 \times 10^{-2}$, $K_2 = 6.0 \times 10^{-7}$.
- 2.2:

pH	α_0	α_1	α_2
1.92	0.49999	0.49999	2.5×10^{-5}
6.22	2.5×10^{-5}	0.49999	0.49999

- 2.3: $\text{pH} = 4.07$, $\alpha_{1,\text{max}} = 0.986$ (98.6%).
- 2.4: Verilen renk değişim aralıkları kullanıldığında:
- Birinci eşdeğerlik noktası: $\text{pH} \approx 4.12$; **bromfenol mavisi ve Kongo kırmızısı**. Yaygın olarak kullanılan basitleştirilmiş amfolit yaklaşımı pH değerini 4.07 olarak verir.
- İkinci eşdeğerlik noktası: $\text{pH} \approx 9.37$; **timol mavisi ve fenolftalein**.

Bu indikatörleri tanımlayan SMILES gösterimleri Çözüm 2.4'te verilmiştir.

Çözüm

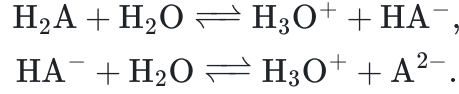
2.1 — Ayrışma sabitleri

Asit ve eşlenik bazları şunlardır:

Simge	Ad	SMILES
H_2A	Maleik asit, (<i>Z</i>)-büt-2-endioik asit	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>
HA^-	Hidrojen maleat iyonu	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)[O-]</chem>
A^{2-}	Maleat iyonu	<chem>O=C([O-])/C=C\C(=O)[O-]</chem>

Bu SMILES gösterimleri alkenin Z geometrisini kodlar; karboksil gruplarının belirli bir konformasyonunu belirtmez. Aşağıda kullanılan diğer türler su O , hidronyum $[OH_3^+]$, hidroksit $[OH^-]$ ve sodyum hidroksit $[Na^+]$. $[OH^-]$ olup sodyum hidroksitteki sodyum iyonu $[Na^+]$ seyirci iyondur.

Ardışık ayrışmalar şöyledir:



$h = [H_3O^+]$ yazalım. Aşağıdaki denge ifadelerinde molar derişimler kullanılmış ve 1 mol L^{-1} standart hâli örtük olarak kabul edilmiştir. Buna göre

$$K_1 = \frac{h[HA^-]}{[H_2A]} = h \frac{\alpha_1}{\alpha_0}, \quad K_2 = \frac{h[A^{2-}]}{[HA^-]} = h \frac{\alpha_2}{\alpha_1}.$$

$\alpha_0 = \alpha_1$ olduğunda $K_1 = h$ olur. Dolayısıyla,

$$pK_1 = 1.92, \quad \boxed{K_1 = 10^{-1.92} = 1.2023 \times 10^{-2} \approx 1.2 \times 10^{-2}}.$$

Benzer şekilde, $\alpha_1 = \alpha_2$ eşitliği $K_2 = h$ olmasını gerektirir ve buradan

$$pK_2 = 6.22, \quad \boxed{K_2 = 10^{-6.22} = 6.0256 \times 10^{-7} \approx 6.0 \times 10^{-7}}.$$

2.2 — Dağılım kesirleri

Analitik derişim şöyledir:

$$c = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}], \quad \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

Denge oranlarından şu ifadeler elde edilir:

$$[HA^-] = \frac{K_1}{h} [H_2A], \quad [A^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{h^2} [H_2A].$$

Dolayısıyla, $D = h^2 + K_1 h + K_1 K_2$ tanımıyla,

$$\boxed{\alpha_0 = \frac{h^2}{D}, \quad \alpha_1 = \frac{K_1 h}{D}, \quad \alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{D}}.$$

Şu tanımı yapalım:

$$r = \frac{K_2}{K_1} = 10^{-4.30} = 5.0119 \times 10^{-5}.$$

pH 1.92 değerinde $h = K_1$ olduğundan

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(1, 1, r)}{2 + r}.$$

Böylece

$$\alpha_0 = \alpha_1 = 0.49998747, \quad \alpha_2 = 2.50587 \times 10^{-5}.$$

pH 6.22 değerinde $h = K_2$ olduğundan

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(r, 1, 1)}{2 + r}.$$

Böylece

$$\alpha_0 = 2.50587 \times 10^{-5}, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = 0.49998747.$$

2.3 — Maksimum hidrojen maleat kesri

α_1 ifadesini şu biçimde yeniden yazalım:

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + h/K_1 + K_2/h}.$$

Pozitif h için aritmetik–geometrik ortalama eşitsizliği

$$\frac{h}{K_1} + \frac{K_2}{h} \geq 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}},$$

sonucunu verir; eşitlik ancak ve ancak şu koşulda sağlanır:

$$\frac{h}{K_1} = \frac{K_2}{h}, \quad h = \sqrt{K_1 K_2}.$$

Bu, paydayı en küçük yapar ve dolayısıyla global maksimumu verir:

$$\text{pH}_{\max} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{1.92 + 6.22}{2} = 4.07.$$

Maksimum kesir şöyledir:

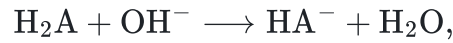
$$\alpha_{1,\max} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{K_2/K_1}} = \frac{1}{1 + 2(10^{-2.15})} = 0.98603876 \approx 0.986.$$

Bu pH değerinde kalan kesirler birbirine eşittir:

$$\alpha_0 = \alpha_2 = \frac{1 - \alpha_{1,\max}}{2} \approx 0.00698.$$

2.4 — Eşdeğerlik noktaları ve indikatörler

İki nötralleşme basamağı şöyledir:



Başlangıçtaki asit hacmi V_0 olsun. Hem asidin hem de titrantın derişimi 0.1 mol L^{-1} olduğundan, birinci ve ikinci eşdeğerlik noktaları için gereken titrant hacimleri sırasıyla V_0 ve $2V_0$ 'dir.

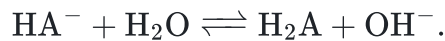
25°C 'de yaygın olarak kabul edilen $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ değerini kullanalım.

Birinci eşdeğerlik noktası.

Seyrelme sonucunda

$$C_1 = \frac{0.1V_0}{2V_0} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}.$$

Çözelti ağırlıklı olarak amfiprotik hidrojen maleat iyonunu içerir. Bu iyonun asit ve baz tepkimeleri şöyledir:



Bilinen amfolit yaklaşımı şöyledir:

$$h \approx \sqrt{K_1 K_2}, \quad \text{pH} \approx \frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.07.$$

Verilen derişim için $K_1/C_1 \approx 0.24$ olduğundan küçük bir düzeltme yapılması gerekir. Bu eşdeğerlik noktasında $[Na^+] = C_1$ olduğundan yük denkliğı şunu gerektirir:

$$h + C_1 = \frac{K_w}{h} + C_1\alpha_1 + 2C_1\alpha_2.$$

Dağılım kesirleri kullanıldığında,

$$h - \frac{K_w}{h} = C_1(\alpha_2 - \alpha_0) = C_1 \frac{K_1K_2 - h^2}{h^2 + K_1h + K_1K_2}.$$

Bu denklemin çözümü şu sonucu verir:

$$\boxed{pH_{eq,1} = 4.1174 \approx 4.12.}$$

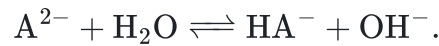
Hem 4.07 hem de 4.12, **bromfenol mavisi** ve **Kongo kırmızısı** için verilen aralıkların içindedir.

İkinci eşdeğerlik noktası.

Analitik maleat derişimi artık şöyledir:

$$C_2 = \frac{0.1V_0}{3V_0} = \frac{0.1}{3} = 0.0333 \text{ mol L}^{-1}.$$

Maleat hidrolize uğrar:



Baz ayrışma sabiti şöyledir:

$$K_b = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{6.0256 \times 10^{-7}} = 1.6596 \times 10^{-8}.$$

$x = [OH^-]$ yazıldığında zayıf baz yaklaşımı şu ifadeleri verir:

$$K_b = \frac{x^2}{C_2 - x} \approx \frac{x^2}{C_2},$$

$$x \approx \sqrt{K_b C_2} = \sqrt{(1.6596 \times 10^{-8})(0.03333)} = 2.3520 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Burada $x/C_2 \approx 7.1 \times 10^{-4}$ olması yaklaşımın geçerliliğini doğrular. Dolayısıyla

$$pOH = 4.6286, \quad \boxed{pH_{eq,2} = 14.00 - 4.6286 \approx 9.37.}$$

Bu değer, **timol mavisi** ve **fenolftalein** aralıklarının içindedir.

Dolayısıyla Tablo 1'e yazılacak indikatörler şunlardır:

Eşdeğerlik noktası	pH	İndikatör	Verilen renk değişim aralığı
Birinci	4.12 veya basitleştirilmiş yaklaşımda 4.07	Bromfenol mavisi	3.0–4.6
Birinci	Aynı	Kongo kırmızısı	3.0–5.2
İkinci	9.37	Timol mavisi	8.0–9.6
İkinci	Aynı	Fenolftalein	8.2–10.0

Bunlar her kutuda iki indikatör satırını doldurur; kalan satırlar boş bırakılabilir.

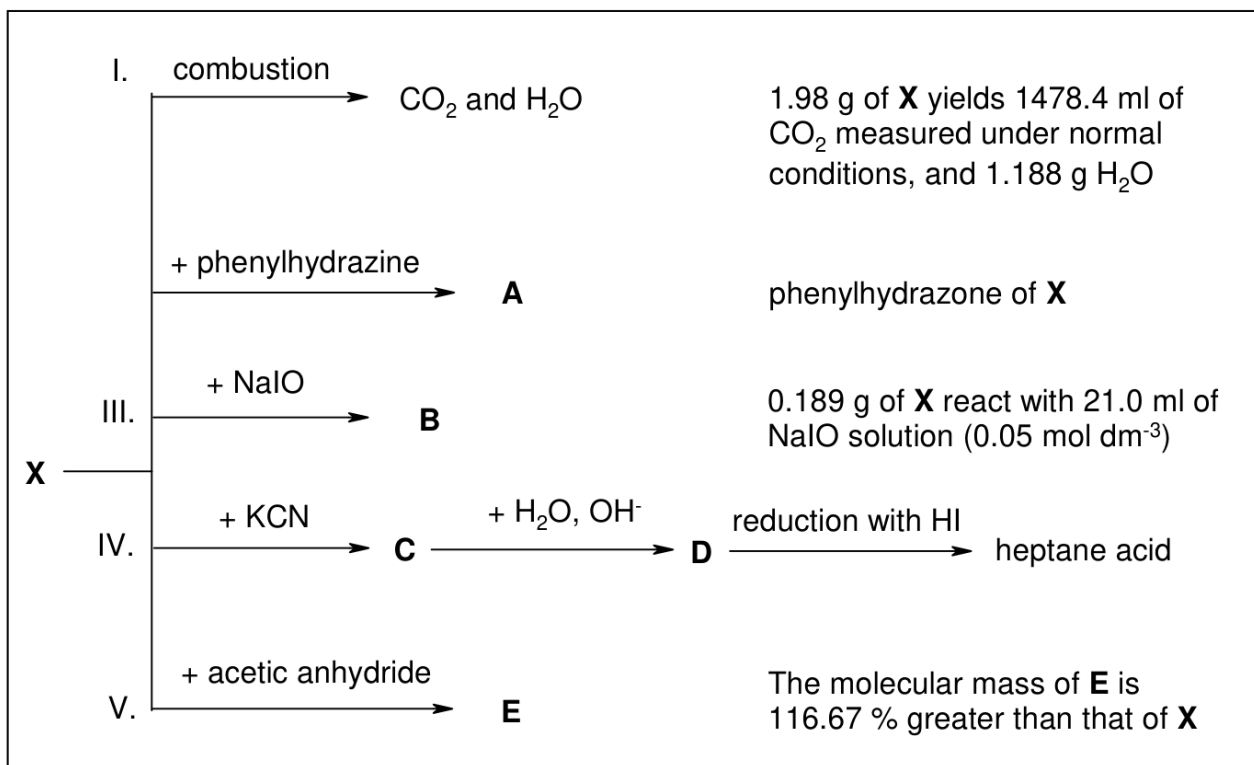
Aşağıdaki SMILES gösterimleri seçilen bileşikleri tanımlar. Üç ftalein/sülfonftalein indikatörü için yüksüz, kapalı halkalı referans biçimleri gösterilmiştir; Kongo kırmızısı ise yaygın disodyum tuzu biçiminde gösterilmiştir. Çözeltideki biçimleri pH ile değişir.

İndikatör	SMILES
Bromfenol mavisi (bromofenol mavisi)	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)c2ccccc21</chem>
Kongo kırmızısı	<chem>[Na+].[Na+].Nc1c(/N=N/c2ccc(-c3ccc(/N=N/c4cc(S(=O)(=O)[O-])c5ccccc5c4N)cc3)cc2)cc(S(=O)(=O)[O-])c2ccccc12</chem>
Timol mavisi	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)c2ccccc21</chem>
Fenolftalein	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Doğal bir X bileşiğinin tepkimelerinden yapısının belirlenmesi

X bileşiği nötr bir üründen izole edilmiştir. **X**'in yapısını belirlemek için farklı reaktifler kullanılmıştır. Aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:



3.1 Yukarıdaki etkileşimlerin her birinden elde edilen verilere dayanarak **X**'in bileşimi ve yapısı hakkında hangi sonuçlara varılabilir? Sonuçlar olabildiğince kısa ve açık biçimde ifade edilmelidir. Sonuçlara nasıl ulaştığınızı açıklamadan tabloyu doldurunuz.

I.	
II.	
III.	

IV.	
V.	

3.2 1. maddede elde edilen bileşim ve yapı verilerine dayanarak **X** maddesinin formülünü yazınız.

3.3 **A, B, C, D** ve **E** maddelerinin formüllerini ve heptan asidinin formülünü yazınız.

3.4 Bu yapı hangi doğal maddelere karşılık gelebilir? Maddenin adını yazınız ve yapısal özelliklerini en iyi açıklayan yapı formülünü çizin.

3.5 Bu bileşiğin, 2. maddede bulunan yapıyla uyuşmayan üç özelliğini belirtiniz.

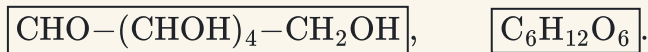
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 3.1

Etkileşim	Sonuç
I	Basit formül: CH_2O .
II	X , tepkimeye girebilen bir karbonil grubu içerir.
III	X bir aldehit grubuna sahiptir; molar kütlesi 180 g mol^{-1} olup buradan $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ elde edilir.
IV	X , karbonil grubu uçta bulunan, dallanmamış altı karbonlu bir iskelete sahiptir.
V	X , asetillenebilen beş hidroksil grubuna sahiptir.

- 3.2** Açık zincirli yapı bir **aldoheksoz**, 2,3,4,5,6-pentahidroksiheksanaldir:



SMILES: $\text{O}=\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$. Deneyler konfigürasyonu belirlememektedir.

- 3.3** Ürünler aşağıdaki gibidir. **B** ve **D** için nötr asit biçimleri gösterilmiştir; bazik koşullarda bunların karboksilatları bulunur. Verilerin belirlemediği stereokimya bilinçli olarak gösterilmemiştir.

Ürün	Adı ve molekül formülü	SMILES
A	Aldoheksoz fenilhidrazonu, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{OCC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}=\text{NNc1ccccc1}$
B	Bir aldonik asit olan 2,3,4,5,6-pentahidroksiheksanoik asit, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	$\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$
C	Aldoheksoz siyanohidrin, 2,3,4,5,6,7-hekzahidroksiheptannitril, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_6$	$\text{N}\#\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$
D	2,3,4,5,6,7-Hekzahidroksiheptanoik asit, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8$	$\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$
E	Penta- <i>O</i> -asetil türevi, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; burada anomeri belirtilmemiş 1,2,3,4,6-penta- <i>O</i> -asetil-D-glukopiranoz olarak gösterilmiştir	$\text{CC}(=\text{O})\text{OC}[\text{C}@\text{H}]1\text{OC}(\text{OC}(\text{C})=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{OC}(\text{C})=\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{OC}(\text{C})=\text{O})[\text{C}@@\text{H}]1\text{OC}(\text{C})=\text{O}$
"Heptan asidi"	Heptanoik asit, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	$\text{CCCCCCC}(=\text{O})\text{O}$

E'nin geçici olarak kullanılan açık zincirli çizimi çözümde ele alınmıştır.

- **3.4** Açık zincirli yapıdaki atomların bağlanma düzeniyle uyumlu doğal bileşikler şunları içerir:

Bileşik	Açık zincirli stereokimyasal SMILES
D-Glukoz	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Mannoz	<chem>O=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Galaktoz	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>

Temsilci olarak **D-glukoz** alındığında, baskın yapıları halkalı hemiasetallerdir:

- **α -D-Glukopiranoz:** OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **β -D-Glukopiranoz:** OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

Geleneksel bir Haworth çiziminde C2, C3 ve C4'teki hidroksil grupları sırasıyla **aşağı, yukarı ve aşağı** yönelmiştir; C5'teki hidroksimetil grubu **yukarı** yönelmiştir. Anomerik C1 hidroksili **α 'da aşağı, β 'de yukarı** yönelmiştir.

- **3.5** Yalnızca açık zincirli formülle açıklanamayan üç özellik şunlardır: 1. Birbirinden farklı **α ve β anomerlerinin** varlığı. 2. Sulu çözeltide **mutarotasyon**. 3. Glukoz pentaasetatın **hidroksilamin**, NO, ile oksim oluşturmaması; bu, serbest aldehit grubu bulunmadığını gösterir.

Çözüm

3.1 — Her bir tepkimeden çıkarılan sonuçlar

Normal koşullarda $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ değerini ve karbon, hidrojen ve oksijen için sırasıyla 12, 1, 16 atom kütlelerini kullanınız.

I. Yanma analizi

Karbondioksit, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, ve **su**, O , miktarları şöyledir:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.4784 \text{ L}}{22.4 \text{ L mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.188 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$n(\text{C}) = 0.0660 \text{ mol}, \quad n(\text{H}) = 2(0.0660) = 0.132 \text{ mol}.$$

Bunların kütleleri şöyledir:

$$m_{\text{C}} = 0.792 \text{ g}, \quad m_{\text{H}} = 0.132 \text{ g}.$$

Kalan kütle oksijene ait kabul edilirse,

$$m_{\text{O}} = 1.980 - 0.792 - 0.132 = 1.056 \text{ g},$$

$$n(\text{O}) = \frac{1.056}{16.0} = 0.0660 \text{ mol}.$$

Böylece

$$n_C : n_H : n_O = 1 : 2 : 1,$$

oranı elde edilir ve basit formül $\boxed{\text{CH}_2\text{O}}$ olur. Kütlece yüzdelere karbon için 40.0%, hidrojen için 6.67% ve oksijen için 53.3%'tür.

II. Fenilhidrazon oluşumu

Fenilhidrazin, NNc1ccccc1 , bir aldehit veya ketonun karbonil grubuyla kondenzasyona girer; su ayrılmasıyla karbonil oksijeninin yerini bir fenilhidrazon grubu alır.

Dolayısıyla bu deney, tepkimeye girebilen bir karbonil grubunun varlığını ortaya koyar; ancak tek başına aldehit ile ketonu birbirinden ayırt etmez.

III. Sodyum hipoyodit ile yükseltgenme

Reaktif **sodyum hipoyodit**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{I}$, NaIO 'tir. Burada söz konusu olan aldehit yükseltgenmesinde, bir mol hipoyodit bir mol aldehit grubunu karboksil gruplarına yükseltir.

$$n(\text{NaIO}) = (0.05 \text{ mol L}^{-1})(21.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Molekül başına bir aldehit grubu için,

$$M_X = \frac{0.189 \text{ g}}{1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 180 \text{ g mol}^{-1}.$$

Basit formülün molar kütlesi 30 g mol^{-1} olduğundan,

$$\frac{180}{30} = 6, \quad \boxed{X : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}.$$

IV'te dallanmamış bir zincirin uzamasıyla elde edilen sonuç, uçta bir aldehit grubu bulunduğu sonucunu bağımsız olarak destekler.

IV. Siyanür katılması, hidroliz ve indirgenme

Siyanür katılması, başlangıçtaki karbonil karbonuna **bir ek karbon atomu** bağlar. Hidroliz, nitril karbonunu karboksil karbonuna dönüştürür. Ardından gerçekleşen indirgenme, karbon iskeletini değiştirmeden alkol gruplarındaki oksijen atomlarını uzaklaştırır.

Son ürün, dallanmamış yedi karbonlu heptanoik asittir. Bu nedenle **X**, dallanmamış altı karbonlu bir iskelete sahiptir ve karbonil grubu uçtadır. Zincir içindeki bir keton grubu, bu tepkime dizisinin sonunda dallanmış bir karboksilik asit iskeleti verirdi.

V. Asetilleme

Bir asetil grubuyla yer değiştiren her hidroksil hidrojeni, molar kütleyi şu kadar artırır:

$$\Delta M_{\text{OH başına}} = 43 - 1 = 42 \text{ g mol}^{-1}.$$

Belirtilen artış 116.67% olduğundan,

$$M_E = 2.1667 M_X \approx 390 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla asetillenen hidroksil gruplarının sayısı şöyledir:

$$N_{\text{OH}} = \frac{390 - 180}{42} = \boxed{5}.$$

Buna göre reaktif olan **asetik anhidrit**, $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$, **X**'i bir pentaasetata dönüştürür.

3.2 – X'in yapısı

Kanıtlar birlikte değerlendirildiğinde şu sonuçlar elde edilir:

- Dallanmamış bir zincirde altı karbon.
- Uçta bir aldehit grubu.
- Beş hidroksil grubu.
- $C_6H_{12}O_6$ molekül formülü.

Bunlara karşılık gelen olağan polihidroksialdehit yapısı şöyledir:



Bu, bir aldoheksozun açık zincirli bağlanma düzenidir. Dört stereojenik merkezinin konfigürasyonları deneylerle belirlenmemiştir.

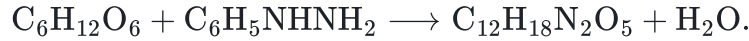
Dioksijen, $O=O$, kullanılarak yazılan denkleştirilmiş yanma denklemi şöyledir:



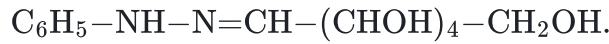
3.3 – Ürünler ve denkleştirilmiş denklemler

A: fenilhidrazon

Kondenzasyon aldehit grubunda gerçekleşir:



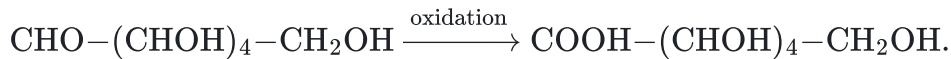
Üründeki atomların bağlanma düzeni şöyledir:



Soruda ürünün bir fenilhidrazon olduğu açıkça belirtilmiştir; fazla fenilhidrazinle daha ileri bir tepkime gerekmez.

B: aldonik asit veya aldonat

Yalnızca aldehit grubu yükseltgenir:



Ürünün nötr asit biçimiyle yazılan denkleştirilmiş denklem şöyledir:



burada **sodyum iyodür** $[Na^+]$. $[I^-]$ ile gösterilir.

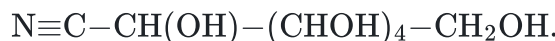
Çözelti bazik tutulursa ürün **aldonat iyonu**, $O=C([O^-])C(O)C(O)C(O)C(O)CO$, olur ve denkleştirilmiş iyonik denklem şöyledir:



Burada **hipoiyodit**, **hidroksit** ve **iyodür** için SMILES gösterimleri sırasıyla $[O^-]I$, $[OH^-]$ ve $[I^-]$ şeklindedir.

C: siyanohidrin

Siyanür iyonu, $[C^-]\#N$, karbonil karbonuna saldırır; protonlanma sonucunda şu yapı oluşur:



Sulu **potasyum siyanür**, $[K^+]$. $[C^-]\#N$, için denkleştirilmiş bir gösterim şöyledir:



burada **potasyum hidroksit** $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ile gösterilir.

Katılma, başlangıçtaki aldehit karbonunda yeni bir stereojenik merkez oluşturur. Veriler bu merkezin konfigürasyonunu belirtmediğinden, iki epimerik siyanohidrin mümkündür.

D: zinciri uzatılmış hidroksi asit

Bazik ortamda nitril hidrolizi, **2,3,4,5,6,7-hekzahidroksiheptanoat iyonunu**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$, ve **amonyak**, NH_3 , verir:



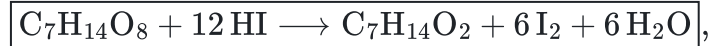
Buna karşılık gelen nötr asit şöyledir:



Hidrojen iyodür, HI , ile muamele edildiğinde karboksilat önce protonlanır:

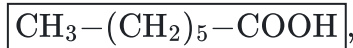


Kuvvetli indirgeme koşullarında altı alkol hidroksil grubunun tamamı hidrojenle yer değiştirir:



burada **iyot** I_2 ile gösterilir.

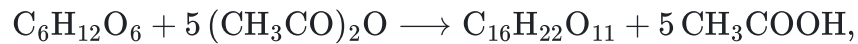
Dolayısıyla ürün



yani heptanoik asittir. Bu, hem ek karbonu hem de dallanmamış iskeleti açıklar.

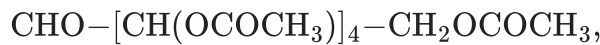
E: pentaasetat

Denkleştirilmiş asetilleme denklemi şöyledir:



birlikte oluşan diğer ürün **asetik asit**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, olur.

Geçici olarak kullanılan açık zincirli çizime doğrudan asetilleme uygulanması, **açık zincirli penta-O-asetil aldoheksozu** verir:



SMILES: $\text{O}=\text{CC}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{COC}(=\text{O})\text{C}$.

Ancak gerçekte glukoz normalde, cevap tablosunda gösterildiği gibi **halkalı bir glukopiranoz pentaasetat** verir. Her iki çizimin de molekül formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 'dir; dolayısıyla yalnızca kütle artışı bunları birbirinden ayırt edemez.

3.4 — Doğal bileşikler ve uygun yapı çizimi

Tepkimeler, D-glukoz, D-mannoz, D-galaktoz ve diğer aldoheksozlarla uyumlu olan aldoheksoz bağlanma düzenini ortaya koyar. Belirli bir konfigürasyonu seçmezler.

Temsilci olarak alınan **D-glukozun** açık zincirli Fischer konfigürasyonunda, aldehit üstte olacak şekilde C2–C5'teki hidroksil grupları **sağ, sol, sağ, sağ** olarak sıralanır.

Baskın molekül yapıları altı üyeli halkalı hemiasetallerdir. C5 hidroksil oksijeni, molekül içi katılmayla C1 aldehit karbonuna bağlanır:

- C5 oksijeni halka oksijeni olur.
- Önceki karbonil oksijeni C1 hidroksil grubunu oluşturur.
- C1, yeni bir stereojenik merkez hâline gelerek α ve β anomerlerini oluşturur.
- Hemiasetal oluşumu sırasında su ayrılmaz.

İstenen çizim için halka oksijenini bir Haworth altıgeninin sağ üst köşesine yerleştiriniz; ardından saat yönünde C1, C2, C3, C4 ve C5'i sıralayınız. Şöyle çiziniz:

Konum	Sübstitüentin yönü
C1	Hidroksil α için aşağı; β için yukarı
C2	Hidroksil aşağı
C3	Hidroksil yukarı
C4	Hidroksil aşağı
C5	Hidroksimetil yukarı

Her konumdaki hidrojen zıt yöne bakar.

Her iki anomer de ağırlıklı olarak ${}^4C_1$ sandalye konformasyonunu benimser. β -D-glukopiranozda tüm hidroksil ve hidroksimetil sübstitüentleri ekvatoryaldir; α -D-glukopiranozda ise anomerik hidroksil aksiyaldir. SMILES gösterimleri konfigürasyonu belirtir, ancak tek başlarına tercih edilen bu sandalye konformasyonunu belirtmez.

3.5 — Halkalı yapıyı gerektiren üç özellik

1. İki anomerik biçim.

α ve β biçimleri C2–C5'te aynı konfigürasyonlara sahiptir, ancak C1'de farklılık gösterir. Açık zincirli aldehit karbonu düzlemseldir ve bu ek stereojenik merkezi sağlayamaz. Hemiasetal oluşumu ise bunu sağlar.

2. Mutarotasyon.

Saf anomerlerden herhangi biriyle hazırlanan bir çözeltide, anomerler dengede az miktarda bulunan açık zincirli biçim üzerinden birbirine dönüşürken optik dönme değişir:



Dengeye ulaşıldığında optik dönme sabitlenir.

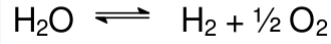
3. Pentaasetat, hidroksilaminle oksim oluşturmaz.

Açık zincirli modeldeki beş hidroksil grubunun asetillenmesi, oksim oluşumuna elverişli bir aldehit grubunu serbest bırakırdı. Gerçekteki halkalı pentaasetatta anomerik karbon bir asetal karbonudur ve serbest aldehit grubu yoktur. Bu durum, tepkimenin gerçekleşmemesini açıklar.

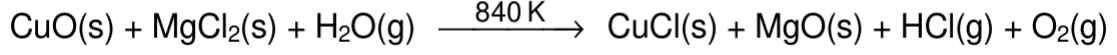
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 4: Suyun orta sıcaklıkta ayrışması için termokimyasal çevrim

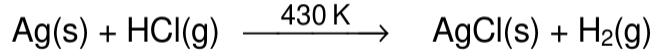
Suyun ısı ayrışması



1700 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda gözlenebilir ($\alpha = 10^{-3}$). Bu süreç, bir çevrim içinde gerçekleştirilen ardışık aşamalar yoluyla 800 – 900 K sıcaklıklarda da gerçekleştirilebilir. Aşağıdaki tepkimelere dayanarak böyle bir süreç öneriniz:



ve



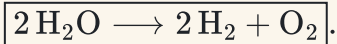
Süreç aşağıdaki koşulları sağlamalıdır:

- Süreç boyunca yalnızca su tüketilmelidir.
- Sürecin son ürünleri yalnızca oksijen ve hidrojen olmalıdır.
- Çevrim için yukarıdaki maddelere ek olarak %25'lik bir amonyak çözeltisi gereklidir.
- Çevrimin her bir basamağındaki sıcaklık 840 K'yi aşmamalıdır.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- a)** Aşağıdaki çevrimi kullanarak bakır(II) oksidi, magnezyum klorürü, gümüşü ve amonyağı yeniden elde ediniz. Çevrimin net tepkimesi şöyledir:



- b)** Net ürünler yalnızca 2 : 1 mol oranında hidrojen, $[\text{H}][\text{H}]$, ve oksijendir, $\text{O}=\text{O}$.
- c)** Sulu amonyak, N, bakır(I) klorürün gümüş klorürü gümüşe indirgemesini ve bir bakır(II) ammin kompleksi oluşmasını sağlar. Magnezyum oksit varlığında amonyağın uzaklaştırılması, bakır oksit ve magnezyum klorürün yeniden elde edilmesini sağlar.
- d)** Verilen ilk tepkime için 840 K, ikinci tepkime için ise 430 K kullanınız. Kompleks oluşumu ve maddelerin yeniden elde edilmesine yönelik işlemler 840 K'nin altında gerçekleştirilebilir.

Diğer türlerin adları ve SMILES gösterimleri çözümde bir araya getirilmiştir.

Çözüm

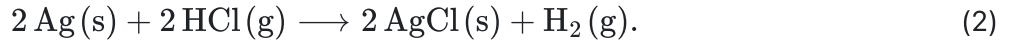
a) Kapalı bir çevrimin oluşturulması

Önce, verilen oksijen üreten tepkimeyi denkleştirelim:



Bu basamak 840 K'de gerçekleşir. Dört bakır merkezi, toplam dört elektron alarak +2 yükseltgenme basamağından +1 yükseltgenme basamağına geçer. –2 yükseltgenme basamağındaki oksijenden bir oksijen molekülünün oluşmasıyla dört elektron açığa çıkar.

Hidrojen klorürü oksijenden ayırıp verilen ikinci tepkimede, 430 K'de kullanalım:

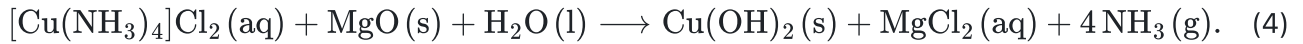


Çevrimi kapatmak için bakır(I) klorür ve gümüş klorürden yeniden bakır(II) ve metalik gümüş elde edilmelidir. Bu maddelerin sulu amonyak içindeki tepkimesi bunu sağlar:

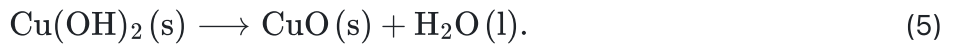


Burada bakır(I), gümüş(I)'i indirgemek için gereken elektronu sağlar; amonyak ise oluşan bakır(II) kompleksini kararlı hâle getirir.

Ardından (1) tepkimesinden elde edilen magnezyum oksidi ekleyip ısıtarak amonyağı uzaklaştıralım. Ammin kompleksi ayrışırken magnezyum oksit, bakır(II) hidroksidin çöktürülmesi için gereken bazik ortamı sağlar. Toplam denklem şöyledir:

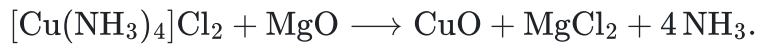


Amonyak çözeltisini yeniden elde etmek için amonyağı geri kazanılan suda tutalım. Bakır(II) hidroksit ısıtıldığında bakır(II) oksit verir:



Bakır(II) oksidi süzerek ayırılım ve çözeltiden magnezyum klorürü geri kazanalım. Magnezyum klorürün susuz bir katı olarak çevrime geri döndürülmesi için, hidrolizi baskılamak amacıyla su giderme işlemi dolaşımdaki hidrojen klorür atmosferinde yapılmalıdır. Hidrojen klorür zaten çevrimin bir ara ürünüdür ve yeniden kullanılmak üzere geri kazanılır.

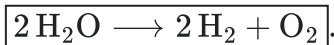
Böylece (4) ve (5) tepkimeleri birlikte ele alındığında, çevrimin kapanması için gereken hem oksit hem de klorür yeniden elde edilir:



Tepkimeleri şu oranlarda toplayalım:

$$(1) + 2(2) + 4(3) + 4(4) + 4(5).$$

Amonyak geri kazanımı ve çözücü/faz geri kazanımı işlemlerinden sonra tüm yardımcı maddeler sadeleşir:



Yalnızca su tüketilir.

b) Son ürünlerin belirlenmesi

(1) tepkimesinde oksijen, (2) tepkimesinde ise hidrojen açığa çıkar. Hidrojen klorürü ve amonyağı süreç içinde tutarak bu gaz akımlarını ayrı ayrı toplayalım.

Tüketilen her 2 mol su için,

$$n(\text{H}_2) = 2 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}.$$

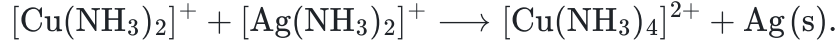
Gümüş, bakır bileşikleri, magnezyum bileşikleri, klorür ve amonyağın tümü çevrim içinde dolaşır.

c) %25'lik amonyak çözeltisinin rolünün açıklanması

Amonyak, az çözünen bakır(I) ve gümüş(I) klorürleri ammin kompleksi oluşumu yoluyla çözer:



Çözünmüş kompleksler şu elektron aktarım tepkimesine girer:



Bakır merkezinin yükseltgenme basamağı +1'den +2'ye çıkarken gümüş merkezinin yükseltgenme basamağı +1'den 0'a iner. Ligandların yeniden dağılımı, bakır(II) çevresinde dört amonyak ligandının bulunmasını sağlar. İki çözünme denkleminin toplanmasıyla (3) tepkimesi elde edilir.

Dolayısıyla amonyak, gümüşün yeniden elde edilmesini sağlar ve bakır(II) ara ürününü kararlı hâle getirir. Daha sonra (4) tepkimesinde açığa çıkar, tutulur ve yeniden kullanılır.

d) Sıcaklık sınırının sağlanması

İşlem	Sıcaklık veya uygun koşul
Oksijen çıkışı, (1) tepkimesi	Verildiği gibi, 840 K
Hidrojen çıkışı, (2) tepkimesi	Verildiği gibi, 430 K
Ammin oluşumu ve gümüşün geri kazanılması, (3) tepkimesi	Oda sıcaklığı
Amonyağın uzaklaştırılması ve hidroksidin çöktürülmesi, (4) tepkimesi	Sulu karışımın ısıtılması
Bakır(II) hidroksidin ayrışması, (5) tepkimesi	840 K'nin rahatlıkla altında, hafifçe ısıtma
Magnezyum klorürün geri kazanılması	Geri kazanılan hidrojen klorürle hidroliz baskılanarak 840 K 'nin altında buharlaştırma ve su giderme

Amonyak ve su buharları soğutma ve absorpsiyon yoluyla geri kazanılır. Hiçbir basamak, belirtilen en yüksek sıcaklığın üzerinde bir sıcaklık gerektirmez.

Aşağıdaki SMILES gösterimleri kullanılan türleri tanımlar. İyonik katılar için birbirine bağlı olmayan iyonlardan oluşan SMILES gösterimleri, kristal örgüyü değil, bileşimi ve formal yükleri temsil eder.

Tür	Adı	SMILES
H ₂ O	Su	O
H ₂	Hidrojen	[H][H]
O ₂	Oksijen	O=O
HCl	Hidrojen klorür	Cl
NH ₃	Amonyak	N
CuO	Bakır(II) oksit	[Cu+2].[O-2]
CuCl	Bakır(I) klorür	[Cu+].[Cl-]
MgO	Magnezyum oksit	[Mg+2].[O-2]
MgCl ₂	Magnezyum klorür	[Mg+2].[Cl-].[Cl-]
Ag	Gümüş	[Ag]
AgCl	Gümüş klorür	[Ag+].[Cl-]
Cu(OH) ₂	Bakır(II) hidroksit	[Cu+2].[OH-].[OH-]
Cl ⁻	Klorür iyonu	[Cl-]

Tür	Adı	SMILES
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	Diamminbakır(I) iyonu	<chem>[NH3]->[Cu+]<-[NH3]</chem>
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Diammingümüş(I) iyonu	<chem>[NH3]->[Ag+]<-[NH3]</chem>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Tetraamminbakır(II) iyonu	<chem>[NH3]->[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	Tetraamminbakır(II) klorür	<chem>[NH3]->[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[Cl-].[Cl-]</chem>

Koordinasyon sayısı iki olan bakır(I) ve gümüş(I) ammin kompleksleri yaklaşık olarak doğrusaldır. Sulu bakır(II) çözeltisinde dört amonyak ligandı yaklaşık olarak ekvatoryal konumları işgal eder; eksenel konumlardaki su koordinasyonu kısaltılmış formülde gösterilmez. SMILES gösterimleri, bu koordinasyon geometrilerini veya oksijenin triplet elektronik temel hâlini belirtmez.

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

Soru 5: A hidrokarbonunun klorlanması: naylon ve kloropren kauçuğu için ara ürünler

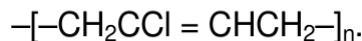
B ve **C** bileşikler yapı izomerleridir. **A** hidrokarbonunun klorla tepkimesinden elde edilebilirler. **A** hidrokarbonu, endüstriyel bir organik sentezin temel ürünüdür. Ozonla tepkimeye girerek bir ozonür oluşturabilir.

B izomeri, naylon lifinin üretiminde başlangıç maddeleri olan **D** ve **E** bileşiklerinin endüstriyel üretiminde kullanılabilir:



D bileşiği bazlarda, **E** bileşiği ise asitlerde çözünür.

C izomeri ile bir alkali bazın alkoldeki çözeltisi arasındaki tepkime, kloropren (neopren) kauçuğu üretiminde kullanılan **F** monomerini verir



Bu yöntemin endüstriyel uygulaması vardır.

5.1 A, B, C, D, E, F bileşiklerinin yapı formüllerini ve IUPAC adlandırmasına göre adlarını yazınız.

5.2 A hidrokarbonu ile klor arasındaki tepkimenin mekanizmasını yazınız. Mekanizması bakımından bu tepkime hangi türdendir? Olağan koşullarda iki izomerden hangisi daha fazla miktarda elde edilir?

5.3 Aşağıdakilerin tepkime denklemlerini yazınız:

- **B** izomerinden **D** ve **E** üretimi,
- **C** izomerinden **F** monomerinin üretimi,
- **A** hidrokarbonunun ozonolizi ve ozonürün hidrolizi.

5.4 Doğal gazın ana bileşeni olan hidrokarbondan **A** hidrokarbonunun endüstriyel üretimine ilişkin kimyasal tepkime şemasını yazınız.

5.5 Kloropren kauçuğunun temel biriminin olası uzaysal biçimlerinin formüllerini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 5.1

Etiket	Yapı formülü	IUPAC adı	SMILES
A	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Büta-1,3-dien	<chem>C=CC=C</chem>
B	$\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,4-Diklorobüt-2-en	<chem>ClCC=CCl</chem>
C	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	3,4-Diklorobüt-1-en	<chem>C=CC(Cl)CCl</chem>
D	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Hekzandioik asit (adipik asit)	<chem>O=C(O)CCCC(=O)O</chem>
E	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Hekzan-1,6-diamin	<chem>NCCCCCN</chem>
F	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	2-Klorobüta-1,3-dien (kloropren)	<chem>C=C(Cl)C=C</chem>

- 5.2** Elektrofilik katılma, delokalize bir allilik ara ürün üzerinden 1,4-katılmasıyla **B**'yi ve 1,2-katılmasıyla **C**'yi verir. **B**, termodinamik açıdan tercih edilen üründür ve aşağıda belirtilen koşullar saklı kalmak üzere, olağan koşullar için beklenen üründür.
- 5.3** Siyanürle yer değiştirmeyi izleyen hidrojenasyon, **B**'yi hekzandinitrile, N#CCCCC#N, dönüştürür. Hidroliz **D**'yi, indirgenme ise **E**'yi verir. Alkollü baz, hidrojen klorür eliminasyonu ile **C**'yi **F**'ye dönüştürür. Tam ozonoliz iki metanal, C=O, molekülü ve bir etandial, O=CC=O, molekülü verir; ozonürün biçimsel hidrolizi ayrıca hidrojen peroksit, OO, oluşturur.
- 5.4** Endüstriyel sentez dizilerinden biri metan (C) → etin (C#C) → etanal (CC=O) → etanol (CCO) → **A** şeklindedir; son basamak Lebedev prosesisidir.
- 5.5** Belirtilen 1,4-tekrarlayan birimin iki konfigürasyonu vardır:
 - cis-1,4**: ana zincirdeki metilen grupları aynı taraftadır: *C/C(Cl)=C\C*; **E**'ye karşılık gelir.
 - trans-1,4**: bu gruplar zıt taraflardadır: *C/C(Cl)=C/C*; **Z**'ye karşılık gelir.

Çözüm

5.1 — A–F'nin belirlenmesi

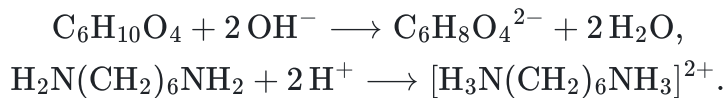
NCCCCCNC(=O)CCCC(=O) ile gösterilen naylon-6,6 tekrarlayan birimi, altı karbonlu bir diamin parçası ve altı karbonlu bir dikarboksilik asit parçası içerir. Burada ve aşağıda *, polimer zincirinin devamını gösterir.

Amid bağlarının koparılmasıyla iki monomer belirlenir:



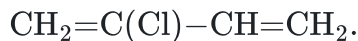
Asit, tuz oluşturarak bazlarda çözündüğü için **D**, yani heksandioik asittir. Diamin ise amino grupları asitler tarafından protonlandığı için **E**, yani heksan-1,6-diamindir.

Örneğin,



Burada kullanılan türler hidroksit iyonu, $[\text{OH}^-]$; su, O ; hidrojen iyonu, $[\text{H}^+]$; heksandioat iyonu, $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CCCCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; ve heksan-1,6-diaminyum iyonu, $[\text{NH}_3^+]\text{CCCCC}[\text{NH}_3^+]$, şeklindedir.

Gösterilen kloropren kauçuğu tekrarlayan birimi, **F**'nin, yani 2-klorobüta-1,3-dienin 1,4-polimerleşmesiyle oluşur:



F, **C**'den hidrojen klorürün eliminasyonu ile elde edildiğinden uygun öncül bileşik



yani 3,4-diklorobüt-1-endir.

Bu, klorun **A**'ya, yani büta-1,3-diene 1,2-katılma ürünüdür. Buna karşılık gelen 1,4-katılma ürünü ise **B**, yani 1,4-diklorobüt-2-endir. **B**'deki iki uç klor atomunun siyanürle yer değiştirmesi, yapıya iki ek karbon atomu katarak her iki naylon monomeri için gereken altı karbonlu iskeleti oluşturur.

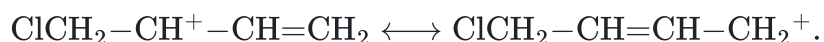
Altı bileşiğin tümünün adları, yoğunlaştırılmış yapı formülleri ve SMILES gösterimleri cevap tablosunda verilmiştir.

5.2 — Klorlanma mekanizması ve tercih edilen ürün

Klor, Cl_2 , konjuge diene **elektrofilik katılma** tepkimesiyle katılır.

A'nın karbon atomlarını 1'den 4'e kadar ardışık olarak numaralandırınız. Yaygın iyonik gösterimde:

1. $\text{C}_1=\text{C}_2$ bağının π elektronları, polarize olmuş klorun elektrofilik ucuna saldırır.
2. Klor-klor bağı heterolitik olarak kopar ve klorür iyonu, $[\text{Cl}^-]$, oluşur.
3. Oluşan klorlanmış allilik katyonun iki temel rezonans yapısı vardır:



Bunlar, aynı delokalize allilik katyonun yükün C_2 üzerinde olduğu rezonans yapısı, $\text{ClC}[\text{CH}^+]\text{C}=\text{C}$, ile yükün C_4 üzerinde olduğu rezonans yapısıdır, $\text{ClCC}=\text{C}[\text{CH}_2^+]$. Rezonanstaki elektron hareketini çizmek için $\text{C}_3=\text{C}_4$ bağının π -elektron çiftini C_2-C_3 bağına taşıyınız.

Klorürün C_2 'ye saldırısı **1,2-katılma ürünü C**'yi verir:



Klorürün C_4 'e saldırısı **1,4-katılma ürünü B**'yi verir:



B'nin zincir içindeki iki sübstitüentli çift bağı, **C**'nin uçtaki tek sübstitüentli çift bağından daha karardır. Dolayısıyla **termodinamik kontrol altında B tercih edilir** ve burada olağan koşullar için öngörülen ürün budur. Kinetik koşullar **C**'yi avantajlı kılabilir; sıcaklık, ortam ve tersinirlik gerçek oranı etkiler.

5.3 — İstenen tepkime denklemleri

B'den D ve E üretimi

Önce her iki uç klor atomunu siyanür gruplarıyla değiştiriniz:



Organik ürün **hekz-3-endinitril**, $\text{N}\equiv\text{CCC}=\text{CCC}\equiv\text{N}$, bileşiğidir. Potasyum siyanür $[\text{K}^+] \cdot [\text{C}\equiv\text{N}]^-$, potasyum klorür ise $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ şeklinde gösterilir.

Karbon-karbon çift bağının katalitik hidrojenasyonu, adiponitril olarak da adlandırılan **hekzandinitrili**, $\text{N}\equiv\text{CCCCC}\equiv\text{N}$, verir:



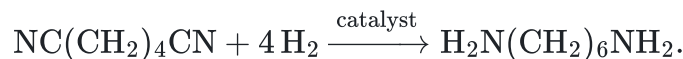
Dihidrojenin SMILES gösterimi $[\text{H}][\text{H}]$ şeklindedir.

Her iki nitril grubunun asidik hidrolizi **D**'yi verir:



Hidrojen klorür $[\text{H}]\text{Cl}$, amonyum klorür ise $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ şeklinde gösterilir. Asidin açıkça denkleme dahil edilmesi, azot içeren ürünün serbest amonyak yerine amonyum olarak bulunmasını hesaba katar.

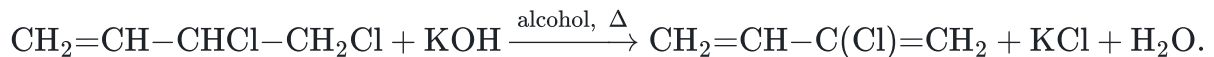
Alternatif olarak, her iki nitril grubunun hidrojenasyonu **E**'yi verir:



Her nitril karbonu bir uç metilen karbonuna dönüşür; dolayısıyla diamin altı metilen grubu içerir.

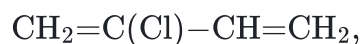
C'den F üretimi

Etanol, CCO , içinde potasyum hidroksit, $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, kullanıldığında:



Bu, baz etkisiyle gerçekleşen bir **dehidroklorlanma** tepkimesidir. **C**'nin numaralandırmasına göre baz C3'ten hidrojeni uzaklaştırırken klor C4'ten ayrılır; yeni $\text{C3}=\text{C4}$ bağı konjuge dieni tamamlar.

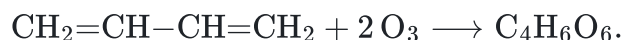
Ürün, karşı uçtan başlanarak yazıldığında



elde edilir; bu, **F**, yani kloroprendir.

A'nın ozonolizi ve ozonürün hidrolizi

Tam ozonoliz iki eşdeğer ozon, $[\text{O}\cdot][\text{O}\cdot]=\text{O}$, tüketir:



Bütadien bis(ozonür) bileşiğinin biçimsel bir yapı gösterimi $\text{O1OC}(\text{C2OOC}\text{O2})\text{OC1}$ şeklindedir.

Başlangıçtaki her çift bağ, beş üyeli bir 1,2,4-trioksolan halkasının parçası hâline gelir ve başlangıçtaki merkezi karbon-karbon bağı iki halkayı birbirine bağlar. Belirli bir ozonür stereoisomeri kastedilmemektedir.

Biçimsel hidroliz şöyledir:



Ürünler şunlardır:

- **Metanal (formaldehit)**, $C=O$: her uç metilen grubundan bir molekül.
- **Etandial (glioksal)**, $O=CC=O$: merkezdeki iki karbon birbirine bağlı kalır.
- **Hidrojen peroksit**, OO .

Bunlar, bağların parçalanmasıyla oluşan birincil karbonil ürünleridir. İndirgen koşullardaki son işlem peroksiti uzaklaştırır ve aldehitleri korur; yükseltgen koşullardaki son işlem ise bunları daha ileri düzeyde yükseltgeyebilir.

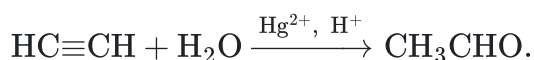
5.4 — Metandan A'nın endüstriyel sentezi

Doğal gazdaki başlıca hidrokarbon **metan**, C , bileşiğidir. Etanol üzerinden ilerleyen bir sentez yolunda aşağıdaki denkleştirilmiş tepkimeler kullanılır.

Önce, yüksek sıcaklıkta kraking ile **etin (asetilen)**, $C\equiv C$, elde edilir:



Etinin hidratasyonu **etanal (asetaldehit)**, $CC=O$, verir:

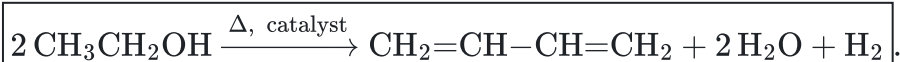


Katalizör gösterimi, asidik çözeltideki cıva(II) iyonunu, $[Hg^{2+}]$, belirtir.

Hidrojenasyon **etanol**, CCO , verir:

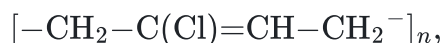


Son olarak, ısıtılmış bir oksit katalizörü kullanan endüstriyel **Lebedev prosesi**, etanolü **A'**ya, yani bütadiene dönüştürür:



5.5 — Kloropren kauçuğunun tekrarlayan biriminin uzaysal biçimleri

Belirtilen 1,4-tekrarlayan birimde,



kalan çift bağ iki geometrik konfigürasyona olanak tanır.

Biçim	Ayrıntılı çizim tarifi	Tekrarlayan birim parçasının SMILES gösterimi	CIP konfigürasyonu
cis-1,4	Çift bağı yatay olarak, ana zincirdeki her iki metilen grubu da altında olacak şekilde çiziniz. Bu durumda klor ve hidrojen çift bağı üstünde bulunur.	$*C/C(Cl)=C\backslash C*$	E
trans-1,4	Ana zincirdeki metilen gruplarından birini çift bağı altına, diğerini üstüne çiziniz. Klor birinci metilen grubunun, hidrojen ise ikinci metilen grubunun karşı tarafındadır.	$*C/C(Cl)=C/C*$	Z

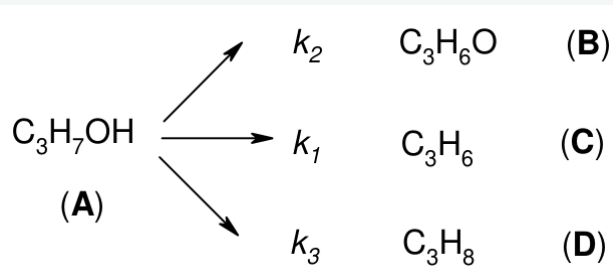
cis/trans ile E/Z arasındaki görünürdeki terslik, öncelik kurallarından kaynaklanır. Klor taşıyan alken karbonunda klor, ana zincir karbonundan daha yüksek önceliğe sahiptir. Diğer alken karbonunda ise ana zincir karbonu hidrojenenden daha yüksek önceliğe sahiptir.

Dolayısıyla, **ana zincir gruplarının cis olması E'yi, trans olması ise Z'yi verir**. SMILES gösterimleri bu çift bağ konfigürasyonlarını kodlar; polimer zincirinin genel konformasyonunu belirtmezler.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: İzopropanolün V₂O₅ üzerinde katalitik bozunmasının kinetiği

İzopropanolün bir V₂O₅ katalizörünün yüzeyinde, şemada gösterilen ürünleri oluşturarak katalitik bozunması, birinci dereceden bir kinetik denkleme uyar.

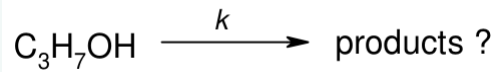


Tepkimenin 590 K'de başlatılmasından beş saniye sonra, tepkime karışımındaki bileşenlerin derişimleri şöyledir:

$$\begin{aligned} c_A &= 28.2 \text{ mmol dm}^{-3} \\ c_B &= 7.8 \text{ mmol dm}^{-3} \\ c_C &= 8.3 \text{ mmol dm}^{-3} \\ c_D &= 1.8 \text{ mmol dm}^{-3} \end{aligned}$$

6.1 Sistemdeki C₃H₇OH'ın başlangıç derişimi c_0 nedir?

6.2 Aşağıdaki süreç için hız sabiti k 'nin değeri nedir?



6.3 C₃H₇OH'ın derişiminin $c = c_0/2$ değerine ulaşması için gereken süre ($\tau_{1/2}$) nedir?

6.4 k_1 , k_2 ve k_3 hız sabitlerinin değerleri nedir?

6.5 $t = \tau_{1/2}$ anında c_B , c_C , c_D derişimlerinin değerleri nedir?

Birinci dereceden tepkime için A'nın derişiminin t zamanıyla değişimini tanımlayan denklem şu biçimdedir:

$$c_A = c_0 \exp(-kt)$$

veya

$$\log(c_0/c_A) = 0.4343 kt$$

veya

$$\ln(c_0/c_A) = kt$$

Tabloyu elde ettiğiniz cevaplarla doldurunuz.

1	$c_0 =$
2	$k =$
3	$\tau_{1/2}$
4	$k_1 =$
	$k_2 =$
	$k_3 =$
5	$c_B =$
	$c_C =$
	$c_D =$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1:** $c_0 = 46.1 \text{ mmol dm}^{-3}$.
- **6.2:** $k = 9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- **6.3:** Başlangıçtan itibaren ölçülen süre $\tau_{1/2} = 7.05 \text{ s}$.
- **6.4:** $k_1 = 4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- **6.5:** $t = \tau_{1/2}$ anında $c_B = 10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, $c_C = 10.7 \text{ mmol dm}^{-3}$ ve $c_D = 2.32 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Çözüm

6.1 — Başlangıç derişimi

Substrat A , izopropanoldür (propan-2-ol), CC(O)C . Bu sekonder alkolün dehidrojenasyonu sonucunda keton B , aseton (propan-2-on), CC(=O)C ; dehidrasyonu sonucunda ise alken C , propen, C=CC oluşur. Doymuş ürün D , C_3H_8 , propandır, CCC .

Verilen kinetik şema, üç paralel, tersinmez tepkime yolundan oluşur. Başlangıçta ürünler bulunmaz. Tüketilen her bir A molekülü, üç karbon atomunun tamamını koruyarak bir B , C veya D molekülü oluşturur. Dolayısıyla, sabit hacimde,

$$c_0 = c_A + c_B + c_C + c_D.$$

$t = 5 \text{ s}$ anındaki derişimler kullanıldığında,

$$c_0 = (28.2 + 7.8 + 8.3 + 1.8) \text{ mmol dm}^{-3} = 46.1 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

6.2 — Toplam hız sabiti

Üç tepkime yolunun A 'nın tükenmesine katkıları toplanır:

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)c_A = kc_A.$$

Dolayısıyla,

$$k = k_1 + k_2 + k_3.$$

İntegrali alınmış birinci dereceden hız denklemi şu sonucu verir:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{c_0}{c_A} \right).$$

Böylece, 590 K'de,

$$k = \frac{1}{5 \text{ s}} \ln \left(\frac{46.1}{28.2} \right) = 0.0982982 \text{ s}^{-1} \approx \boxed{9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}.$$

6.3 — Yarı ömür

Yarı ömür sonunda $c_A = c_0/2$ olduğundan,

$$\frac{c_0}{2} = c_0 e^{-k\tau_{1/2}}.$$

Bunun sonucunda,

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693147}{0.0982982 \text{ s}^{-1}} = \boxed{7.05 \text{ s}}.$$

Bu, tepkimenin başlangıcından itibaren geçen süredir.

6.4 — Her bir tepkime yolunun hız sabiti

Şemada B için k_2 , C için k_1 ve D için k_3 verilmiştir. Dolayısıyla oluşum hızları şöyledir:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_2 c_A, \quad \frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A, \quad \frac{dc_D}{dt} = k_3 c_A.$$

Örneğin, ilk denklemin $c_B(0) = 0$ koşuluyla integrali alındığında,

$$c_B(t) = k_2 \int_0^t c_0 e^{-kt'} dt' = \frac{k_2}{k} c_0 (1 - e^{-kt}) = \frac{k_2}{k} (c_0 - c_A).$$

Benzer şekilde,

$$c_C = \frac{k_1}{k} (c_0 - c_A), \quad c_D = \frac{k_3}{k} (c_0 - c_A).$$

Beş saniye sonunda tüketilen A 'nın derişimi şöyledir:

$$c_0 - c_A = 46.1 - 28.2 = 17.9 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Böylece,

$$k_1 = k \frac{c_C}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{8.3}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_2 = k \frac{c_B}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{7.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_3 = k \frac{c_D}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{1.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}.$$

Yuvarlanmamış değerler $k_1 + k_2 + k_3 = k$ eşitliğini sağlar.

6.5 — Yarı ömür sonundaki ürün derişimleri

$t = \tau_{1/2}$ anında tüketilen A 'nın derişimi şöyledir:

$$c_0 - c_A = \frac{c_0}{2} = 23.05 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Üç ürünün tamamı aynı reaktandan birinci dereceden tepkime yollarıyla doğrudan oluştuğu için oranları sabit kalır:

$$c_B : c_C : c_D = k_2 : k_1 : k_3 = 7.8 : 8.3 : 1.8.$$

Dolayısıyla,

$$c_B(\tau_{1/2}) = \frac{7.8}{17.9}(23.05) = 10.0441 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.0 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_C(\tau_{1/2}) = \frac{8.3}{17.9}(23.05) = 10.6880 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.7 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_D(\tau_{1/2}) = \frac{1.8}{17.9}(23.05) = 2.31788 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{2.32 \text{ mmol dm}^{-3}}.$$

Yuvarlanmamış ürün derişimlerinin toplamı, beklendiği gibi $23.05 \text{ mmol dm}^{-3} = c_0/2$ olur.

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