

IChO 1982

Teorik sorular ve çözümler · Stockholm, İsveç · 7 teori sorusu, tam çözümleriyle

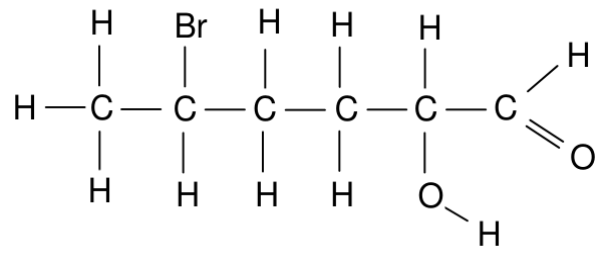
eulersolve.org/icho/1982/

Soru 1: A-K arasında on kısa soru (çoğunlukla çoktan seçmeli)

A. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ bileşiğinin IUPAC adı aşağıdakilerden hangisidir?

- a) kobalt(II) hekzaamonyak diklor,
- b) kobalt(II) hekzaamonyak diklorür,
- c) hekzaamminkobalt(II) klorür.
- d) hekzaamindiklorokobalt(II)
- e) kobalt(II) klorür-hekzaamonyak

B. Aşağıdaki bileşiğin



IUPAC adı aşağıdakilerden hangisidir?

- a) 5-bromo-1-heksanoik asit
- b) 5-bromo-2-hidroksi-1-heksanal
- c) 2-bromo-5-hidroksi-6-heksanal
- d) 2-bromo-2-hidroksi-1-heksanal
- e) 5-bromo-2-hidroksi-1-heksanon

C. Aşağıdaki asit-baz çiftlerinden hangisi sulu bir çözeltinin pH değerini 9'da sabit tutmak için en uygundur?

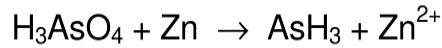
- a) $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$
- b) $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$
- c) $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$
- d) $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$
- e) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{HC}_2\text{O}_4^-$

D. Aşağıdaki ifadelerden biri doğru olamaz. Hangisi olduğunu belirtiniz.

- a) Suda çözünen bir katı Mg^{2+} , Cr^{3+} ve Br^- içerir.
- b) Sodyum hidroksit çözeltisinde çözünen bir katı Al^{3+} , K^+ ve SO_4^{2-} içerir.
- c) Sulu amonyak çözeltisinde çözünen bir katı Ag^+ , Cu^{2+} ve Cl^- içerir.

- d) Nitrik asitte çözünen bir katı Ba^{2+} , Fe^{2+} ve CO_3^{2-} içerir.
e) Turnusole karşı nötr olan bir çözelti Na^+ , Ca^{2+} ve PO_4^{3-} içerir.

E. Aşağıdaki denklemi tamamlayınız:



Tepkime asidik bir çözeltide gerçekleştirilir. Eksik tanecikleri yazınız ve tepkime denklemini denkleştiriniz.

F. Derişimi 0.25 mol dm^{-3} olan asetik asidin protoliz derecesini belirtiniz.

$$K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}.$$

- a) 0.021 %; b) 0.21 %; c) 0.84 %; d) 1.3 %; e) 8.4 %

G. Hacmi 1.00 dm^3 olan bir çözelti kurşun iyodür, PbI_2 , ile doymuştur. İyodür iyonlarının derişimi 2.7 mol dm^{-3} 'tür. PbI_2 'nin çözünürlük çarpımını belirleyiniz.

- a) 3.6×10^{-6} ; b) 2.0×10^{-8} ; c) 9.8×10^{-9} ; d) 2.5×10^{-9} ; e) 4.9×10^{-9} .

H. Aşağıdaki standart oluşum entalpileri verilmiştir:

Bileşik	ΔH^0
Asetik asit	$-0.50 \text{ MJ mol}^{-1}$
Karbondioksit	$-0.40 \text{ MJ mol}^{-1}$
Su	$-0.30 \text{ MJ mol}^{-1}$

Asetik asidin yanma tepkimesinin ΔH^0 değeri aşağıdakilerden hangisidir?

- a) 0.90 MJ mol^{-1} ; b) $-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}$; c) $-0.20 \text{ MJ mol}^{-1}$;
d) -2.1 MJ mol^{-1} ; e) 0.20 MJ mol^{-1}

I. Boş bir kaba a basıncında $\text{COCl}_2(\text{g})$ konur. Bu madde ayrışır ve sabit sıcaklıkta aşağıdaki denge kurulur:



x , dengedeki $\text{CO}_2(\text{g})$ 'nin kısmi basıncını gösteriyorsa denge ifadesi nedir?

- a) $\frac{4x^3}{(a-2x)^2} = K_p$
b) $\frac{2x^4}{(a-2x)^2} = K_p$
c) $\frac{2x^3}{(a-x)^2} = K_p$
d) $\frac{4x^3}{(a-x)^2} = K_p$
e) $\frac{x^3}{(a-3x)^2} = K_p$

K. Bir M metali için aşağıdaki redoks verileri bilinmektedir:

$$E^0 = -0.60 \text{ V} \quad \text{for} \quad \text{M}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^+(\text{aq})$$

$$E^0 = 0.40 \text{ V} \quad \text{for} \quad \text{M}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{M}^{2+}(\text{aq})$$

Buna göre $\text{M}^{4+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{M}^+(\text{aq})$ için E^0 değeri aşağıdakilerden hangisidir?

- a) -0.20 V b) -1.00 V c) 1.00 V d) 0.07 V e) -0.07 V

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **A. c)** Hekzaamminkobalt(II) klorür, $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Co}^{+2}] (< - [\text{NH}_3]) (< - [\text{NH}_3]) (< - [\text{NH}_3]) (< - [\text{NH}_3]) (< - [\text{NH}_3])$.
- **B. b)** 5-Bromo-2-hidroksiheksanal, $\text{CC}(\text{Br})\text{CCC}(\text{O})\text{C}=\text{O}$; stereokimya belirtilmemiştir.
- **C. b)** Amonyum $[\text{NH}_4^+]$ / amonyak N .
- **D. e)** Turnusole karşı nötr olan çözeltiyle ilgili ifade.
- **E.** $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4 \text{Zn} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{AsH}_3 + 4 \text{Zn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
- **F. c)** $\alpha = 0.84\%$.
- **G.** Basılı hâliyle derişim çarpımı $9.8 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ olup seçeneklerin **hiçbiriyle** eşleşmez. Kastedilen iyodür derişimi $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ise cevap **c)**, $9.8 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ olur.
- **H. b)** $\Delta_c H^\circ = -0.90 \text{ MJ mol}^{-1}$.
- **I. a)** Seçeneklerdeki basınç tanımı kullanıldığında $K_p = \frac{4x^3}{(a - 2x)^2}$.
- **K. d)** $E^\circ = +0.07 \text{ V}$.

Çözüm

Tuzların SMILES gösterimleri kristal örgülerini değil, iyonik bileşenlerini belirtir. Koordinasyon komplekslerinin SMILES gösterimlerinde, okların liganddan metale yöneldiği koordinatif bağ uzantısı kullanılır.

A. Koordinasyon bileşiklerinin adlandırılması

İki klorür karşı iyonu, klorür $[\text{Cl}^-]$, kompleks katyonunun $+2$ yük taşımasını gerektirir. Her bir amonyak ligandı, amonyak N , nötr olduğundan kobaltın yükseltgenme basamağı $+2$ 'dir:

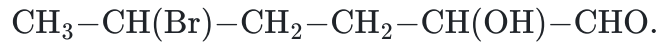
$$z_{\text{Co}} + 6(0) + 2(-1) = 0 \quad \Rightarrow \quad z_{\text{Co}} = +2.$$

Koordine olmuş amonyak **ammin** olarak adlandırılır. Böyle altı ligand **hekzaammin** adını verir; ardından metalin adı ve yükseltgenme basamağı gelir, karşı iyon ise en son adlandırılır. Dolayısıyla adı **hekzaamminkobalt(II) klorür** olup cevap **c** seçeneğidir.

Altı azot donörü oktahedral bir koordinasyon küresi oluşturur. Klorür iyonları bu kürenin dışındadır; SMILES gösterimi tek başına kürenin oktahedral geometrisini belirtmez.

B. Organik bileşiklerin adlandırılması

Yapı şöyledir:



Aldehit grubu alkol grubuna göre önceliklidir ve **-al** son ekini belirler. Bu grubun karbonu 1 numaralı karbondur. Dolayısıyla altı karbonlu zincir aşağıdaki gibi numaralandırılır:

- C1: aldehit karbonu;
- C2: hidroksi süstitüenti;
- C5: bromo süstitüenti.

Ön ekler alfabetik sırayla yazılır ve **5-bromo-2-hidroksiheksanal**, $\text{CC}(\text{Br})\text{CCC}(\text{O})\text{C}=\text{O}$, adı elde edilir.

Bu, adlandırmada gereksiz aldehit konum numarası "1" in yer aldığı **b** seçeneğine karşılık gelir. Hem C2 hem de C5 stereojeniktir; ancak çizimde bu merkezlerin hiçbirinin konfigürasyonu belirtilmemiştir. Bu nedenle SMILES gösteriminde stereokimyasal işaretler bulunmamalıdır.

C. Tampon seçimi

Zayıf bir asit ve onun eşlenik bazı için

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} \right).$$

Bir tampon, her iki tür de kayda değer miktarlarda bulunduğu en etkili biçimde çalışır; bu durum $\text{pH} = \text{p}K_a$ civarında gerçekleşir.

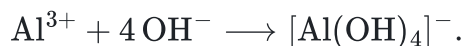
Verilen çiftler arasında asidin $\text{p}K_a$ değeri pH 9'a en yakın olan çift **amonyum/amonyak** çiftidir. Amonyak eklenen asidi, amonyum ise eklenen bazı tüketir. Bu nedenle en uygun seçim **b**'dir.

D. Belirtilen iyonların bir arada bulunabilirliği

Adı geçen iyonların kayda değer derişimlerde bulunduğu yönündeki olağan nitel analiz varsayımı altında beklenen cevap **e**'dir.

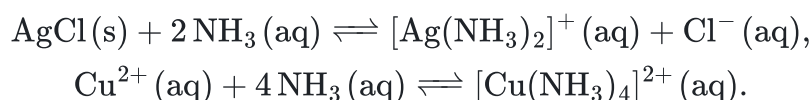
Diğer ifadeler kimyasal açıdan mümkündür:

- **a)** Magnezyum(II) $[\text{Mg}^{+2}]$, krom(III) $[\text{Cr}^{+3}]$ ve bromür $[\text{Br}^-]$, suda çözünen bromür tuzlarında bulunabilir.
- **b)** Alüminyum(III) $[\text{Al}^{+3}]$, potasyum $[\text{K}^+]$ ve sülfat $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, bir sülfat tuzunda birlikte bulunabilir. Hidroksit, $[\text{OH}^-]$, fazlasında alüminyum, çözünebilir tetrahidroksalüminat(III), $\text{O}[\text{Al}^-](\text{O})(\text{O})\text{O}$, oluşturur:



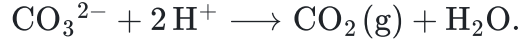
Alüminat iyonu tetrahedral koordinasyona sahiptir.

- **c)** Gümüş(I) $[\text{Ag}^+]$ ve bakır(II) $[\text{Cu}^{+2}]$, amonyak fazlasında çözünebilir ammin kompleksleri oluşturur:



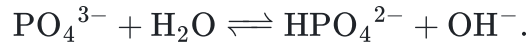
Bu kompleksler diammin gümüş(I), $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] \leftarrow [\text{NH}_3]$, ve tetraamminbakır(II), $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Cu}^{+2}] \leftarrow [\text{NH}_3]$ ($\leftarrow [\text{NH}_3]$) ($\leftarrow [\text{NH}_3]$) $\leftarrow [\text{NH}_3]$, kompleksleridir. Gümüş kompleksi doğrusaldır. Sulu bakır kompleksinde dört amonyak donörü yaklaşık olarak kare biçiminde ekvatoryal konumlarda bulunur ve su ligandları koordinasyon küresini tamamlar; bu su molekülleri kısaltılmış formülde ve SMILES gösteriminde yer almaz.

- **d)** Baryum(II) $[\text{Ba}^{+2}]$ ve demir(II) $[\text{Fe}^{+2}]$ karbonatlar, karbonatın, $[\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$, protonlanması nedeniyle asitte çözünür:

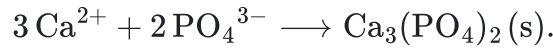


Burada hidrojen iyonu $[\text{H}^+]$, karbondioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ve su O ile gösterilir. Nitrik asit, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)\text{O}$, demir(II)'yi de yükseltgeyebilir; ancak bu, başlangıçtaki katının bileşimiyle veya çözünmesiyle çelişmez.

e için sodyum $[\text{Na}^+]$ seyirci iyondur; ancak ortofosfat, $[\text{O}^-] \text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)(\text{O}^-)$, hidrolize uğrayarak hidroksit oluşturur:



Hidrojen fosfat iyonu $\text{OP}(=\text{O})(\text{O}^-)(\text{O}^-)$ ile gösterilir. Bu nedenle kayda değer miktarda ortofosfat bulunması çözeltiyi bazik yapar. Ayrıca kalsiyum(II), $[\text{Ca}^{+2}]$, fosfatı çöktürür:

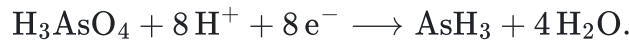


Bu özellikler, hem kalsiyum hem de ortofosfat iyonlarını kayda değer miktarlarda içerdiği öne sürülen nötr bir çözeltiyle bağdaşmaz.

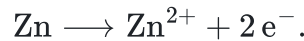
E. Asidik çözeltide redoks denkleştirilmesi

Arsenik içeren türler arsenik asit, $\text{O}=[\text{As}](\text{O})(\text{O})\text{O}$, ve arsin, $[\text{AsH}_3]$, türleridir.

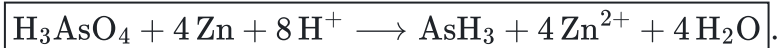
Arseniğin yükseltgenme basamağı, sekiz elektron almasıyla H_3AsO_4 'teki +5'ten AsH_3 'teki -3'e değişir. Oksijen suyla, hidrojen ise hidrojen iyonlarıyla denkleştirildiğinde



elde edilir. Çinko, çinko(II)'ye, $[\text{Zn}^{+2}]$, yükseltgenir:



Bu yükseltgenme yarı denklemi dört ile çarpılıp diğer yarı denklemle toplanır:



Her iki tarafta bir arsenik, dört çinko, dört oksijen ve on bir hidrojen atomu bulunur. Her iki tarafın toplam yükü +8'dir.

F. Asetik asidin protoliz derecesi

Asetik asit, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, asetat, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, ve hidrojen iyonlarına ayrışır:



$c_0 = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$ olsun ve x ayrışan kısmın derişimini göstereyin. Suyun hidrojen iyonu derişimine katkısı ihmal edildiğinde

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

Olağan derişim ifadesi kullanıldığında

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

İkinci dereceden denklem çözüldüğünde

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2} = 2.1123 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Böylece ayrışan kesir

$$\alpha = \frac{x}{c_0} = \frac{2.1123 \times 10^{-3}}{0.25} = 0.0084494,$$

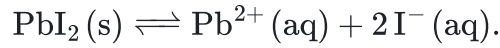
ve yüzde değeri

$$\boxed{100\alpha = 0.84494\% \approx 0.84\%}.$$

olur. Dolayısıyla cevap **c**'dir.

G. Kurşun iyodürün çözünürlük çarpımı

İyonik SMILES gösterimi $[Pb^{2+}] \cdot [I^-] \cdot [I^-]$ olan kurşun(II) iyodür aşağıdaki denkleme göre çözünür:



İyonlar kurşun(II), $[Pb^{2+}]$, ve iyodür, $[I^-]$, iyonlarıdır. Bu iyonların tek kaynağının çözünme olduğu varsayılırsa

$$[Pb^{2+}] = \frac{[I^-]}{2}.$$

Dolayısıyla derişime dayalı çözünürlük çarpımı

$$K_{sp,c} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = \frac{[I^-]^3}{2}.$$

Basılı metinde verilen derişim kullanıldığında, 2.7 mol dm^{-3} ,

$$K_{sp,c} = \frac{(2.7)^3}{2} = 9.8415 \approx \boxed{9.8 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

Hiçbir seçenek bu değerle eşleşmez.

Kastedilen derişim $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ise

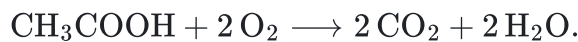
$$K_{sp,c} = \frac{(2.7 \times 10^{-3})^3}{2} = \boxed{9.8 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}},$$

olur ve bu, **c** seçeneğidir.

İyon derişimi zaten verildiğinden belirtilen çözelti hacmine gerek yoktur. Bu hesaplamalarda soruda örtük olarak kullanılan derişim çarpımı tanımı esas alınmıştır; termodinamik bir çözünürlük çarpımında ise aktiviteler kullanılır.

H. Yanma entalpsi

Asetik asidin tam yanması şöyledir:



Türler asetik asit $CC(=O)O$, oksijen $O=O$, karbondioksit $O=C=O$ ve su O 'dur.

Hess yasasına göre

$$\Delta_c H^\circ = \sum_{\text{ürünler}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{girenler}} \nu \Delta_f H^\circ.$$

Standart hâlindeki elementel oksijenin standart oluşum entalpisi sıfırdır. Dolayısıyla

$$\begin{aligned}\Delta_c H^\circ &= 2(-0.40) + 2(-0.30) - [-0.50 + 2(0)] \\ &= \boxed{-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Bu değer, yanan bir mol asetik asit başınadır ve **b** seçeneğini verir.

I. Denge ifadesi

Tepkime şöyledir:



Moleküler türler fosgen (karbonil diklorür), $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$; karbondioksit, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; ve klor, ClCl , türleridir. Grafit, örgüsü tek bir moleküler SMILES gösterimiyle temsil edilemeyen, sürekli örgü yapısına sahip bir katıdır.

Sabit sıcaklıkta ve sabit hacimli bir kapta, kısmi basınç değişimleri stokiyometrik mol değişimleriyle orantılıdır. Dengedeki karbondioksit basıncı x olduğundan

Gaz	Başlangıç kısmi basıncı	Değişim	Dengedeki kısmi basınç
COCl_2	a	$-2x$	$a - 2x$
CO_2	0	$+x$	x
Cl_2	0	$+2x$	$2x$

Saf grafitin aktivitesi birdir ve basınç ifadesinde yer almaz. Böylece, seçeneklerde kullanılan tanıma göre

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} (p_{\text{Cl}_2})^2}{(p_{\text{COCl}_2})^2} = \frac{x(2x)^2}{(a - 2x)^2}.$$

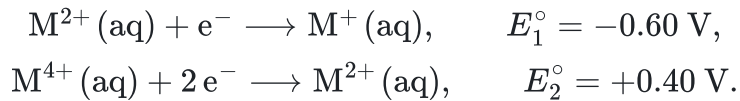
Dolayısıyla

$$\boxed{K_p = \frac{4x^3}{(a - 2x)^2}},$$

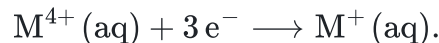
olur ve bu, **a** seçeneğidir.

K. Standart indirgenme potansiyellerinin birleştirilmesi

Verilen indirgenmeler şöyledir:



Toplandıklarında



elde edilir. Potansiyeller doğrudan toplanamaz. Toplanabilen nicelikler standart Gibbs enerjisi değişimleridir:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Buna göre

$$-3FE^\circ = -F(-0.60 \text{ V}) - 2F(0.40 \text{ V}),$$

dolayısıyla

$$E^{\circ} = \frac{1(-0.60) + 2(0.40)}{3} \text{ V} = +0.0667 \text{ V}.$$

Böylece

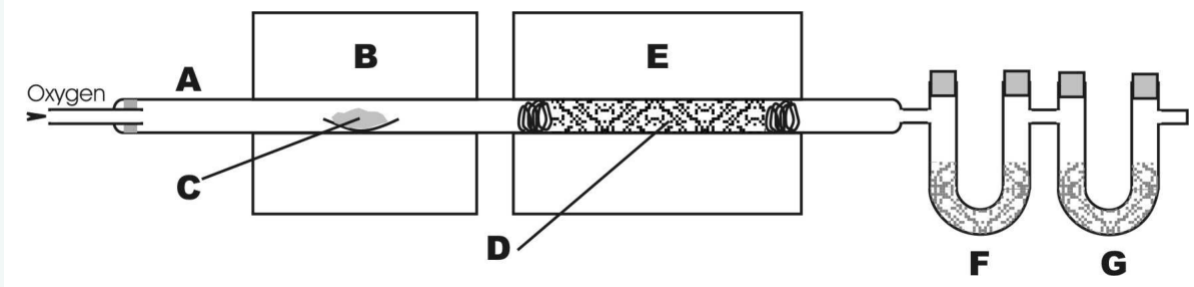
$$E^{\circ} \approx +0.07 \text{ V},$$

elde edilir ve cevap **d** seçeneğidir.

Metal belirtilmediğinden elemente özgü SMILES gösterimleri atanamaz. Metal(IV), metal(II) ve metal(I) iyonları için genel yüklü atom yer tutucuları sırasıyla [*+4], [*+2] ve [*+]'dir; bunlar yalnızca türü belirtilmemiş bir atomu ve yükünü kodlar.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Liebig yanma analizi ve organik bir C sıvısının tanımlanması



Karbon ve hidrojenin nicel analizi ilk olarak, ünlü kimyager Justus Liebig tarafından 1831 yılında geliştirilen bir teknik ve düzenek (şekle bakınız) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Organik bileşiğin (C) dikkatle tartılmış bir örneği bir yanma tüpüne (A) yerleştirilir ve bir fırında (B) ısıtılarak buharlaştırılır. Buharlar, bir oksijen akımıyla ısıtılmış bakır oksit dolgusundan (D) ve başka bir fırından (E) geçirilir; böylece karbon ve hidrojenin nicel olarak karbon dioksit ve suya yükseltgenmesi sağlanır. Su buharı, magnezyum perklorat içeren ve önceden tartılmış bir tüpte (F); karbon dioksit ise sodyum hidroksit emdirilmiş asbest içeren ve önceden tartılmış başka bir tüpte (G) soğurulur.

Yalnızca karbon, hidrojen ve oksijen içeren saf bir sıvı örneği, kütlesi 0.57148 g olan platin bir kayıkçıga konur; yeniden tartıldığında kayıkçığın örnekle birlikte kütlesi 0.61227 g olur. Örnek yakılır ve önceden tartılmış soğurma tüpleri yeniden tartılır. Su soğurma tüpünün kütlesi 6.47002 g'dan 6.50359 g'a, karbon dioksit tüpünün kütlesi ise 5.46311 g'dan 5.54466 g'a yükselmiştir.

2.1 Bileşiğin kütlece bileşimini hesaplayınız.

2.2 Bileşiğin basit formülünü veriniz.

Bileşiğin molar kütlelerini tahmin etmek için 1.0045 g örnek gaz hâline getirilmiştir. 350 K sıcaklıkta ve 35.0 kPa basınçta ölçülen hacim 0.95 dm³ olmuştur.

2.3 Bileşiğin molar kütlelerini ve molekül formülünü veriniz.

2.4 Halkalı yapılar, stereoizomerler, peroksitler ve doymamış bileşikler hariç olmak üzere, molekül formülüne karşılık gelen olası yapıları çiziniz. Yaklaşık 15 olasılık vardır. Bunlardan 10 tanesini veriniz.

Bileşik bir sodyum hidroksit çözeltisiyle ısıtıldığında iki ürün oluşur. Tepkime karışımının ayrımsal damıtılmasıyla maddelerden biri elde edilir. Diğer madde, asitlendirmeden sonra damıtılarak saflaştırılır ve bir asit olduğu anlaşılır.

2.5 C bileşiği için hangi yapılar mümkündür?

Asidin 0.1005 g'ı suda çözülür ve derişimi 0.1000 mol dm⁻³ olan bir sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edilir. 16.75 cm³ hidroksit çözeltisi eklendiğinde indikatör renk değişir.

2.6 Başlangıçtaki C maddesi nedir?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1:** Kütlece karbon %**54.56**, hidrojen %**9.21**, oksijen %**36.23**.
- 2.2:** Basit formül: C_2H_4O .
- 2.3:** Molar kütle: 88 g mol^{-1} ; molekül formülü: $C_4H_8O_2$.
- 2.4:** Kabul edilebilir on yapı aşağıda listelenmiştir. Stereoizomerler sayıya dâhil edilmediğinden stereokimya belirtilmemiştir.

Adı	Yoğunlaştırılmış yapı	SMILES
Bütanoik asit	$CH_3CH_2CH_2C(=O)OH$	<chem>CCCC(=O)O</chem>
2-Metilpropanoik asit	$(CH_3)_2CHC(=O)OH$	<chem>CC(C)C(=O)O</chem>
Metil propanoat	$CH_3CH_2C(=O)OCH_3$	<chem>CCC(=O)OC</chem>
Etil etanoat	$CH_3C(=O)OCH_2CH_3$	<chem>CC(=O)OCC</chem>
Propil metanoat	$HC(=O)OCH_2CH_2CH_3$	<chem>CCCOC=O</chem>
Propan-2-il metanoat	$HC(=O)OCH(CH_3)_2$	<chem>CC(C)OC=O</chem>
2-Hidroksibütanal	$CH_3CH_2CH(OH)CHO$	<chem>CCC(O)C=O</chem>
3-Hidroksibütanal	$CH_3CH(OH)CH_2CHO$	<chem>CC(O)CC=O</chem>
1-Hidroksibütan-2-on	$HOCH_2C(=O)CH_2CH_3$	<chem>CCC(=O)CO</chem>
3-Hidroksibütan-2-on	$CH_3C(=O)CH(OH)CH_3$	<chem>CC(=O)C(O)C</chem>

- 2.5:** Dört ester adayı **metil propanoat** CCC(=O)OC, **etil etanoat** CC(=O)OCC, **propil metanoat** CCCOC=O ve **propan-2-il metanoat** CC(C)OC=O bileşikleridir.
- 2.6:** Başlangıçtaki madde **etil etanoat (etil asetat)**, $CH_3COOCH_2CH_3$, SMILES CC(=O)OCC bileşiğidir.

Çözüm

2.1 — Kütlece bileşim

Örneğin kütlesi

$$m_{\text{örnek}} = 0.61227 - 0.57148 = 0.04079 \text{ g.}$$

Soğurucuların kütle artışları, su o ve karbon dioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ miktarlarını verir:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 6.50359 - 6.47002 = 0.03357 \text{ g,}$$

$$m(\text{CO}_2) = 5.54466 - 5.46311 = 0.08155 \text{ g.}$$

Karbon, hidrojen ve oksijen için sırasıyla 12.01, 1.008 ve 16.00 g mol^{-1} atomik molar kütleleri kullanılırsa,

$$m(\text{C}) = m(\text{CO}_2) \frac{12.01}{44.01} = 0.0222544 \text{ g,}$$

$$m(\text{H}) = m(\text{H}_2\text{O}) \frac{2(1.008)}{18.016} = 0.00375650 \text{ g.}$$

Bileşik yalnızca karbon, hidrojen ve oksijen içerdiğinden oksijenin kütlesi farktan bulunur:

$$m(\text{O}) = 0.04079 - 0.0222544 - 0.00375650 = 0.0147791 \text{ g.}$$

Dolayısıyla,

$w(\text{C}) = \frac{0.0222544}{0.04079} \times 100\% = 54.56\%,$ $w(\text{H}) = \frac{0.00375650}{0.04079} \times 100\% = 9.21\%,$ $w(\text{O}) = \frac{0.0147791}{0.04079} \times 100\% = 36.23\%.$

2.2 — Basit formül

Örnekteki atomların madde miktarları

$$n(\text{C}) = \frac{0.0222544}{12.01} = 1.85299 \times 10^{-3} \text{ mol,}$$

$$n(\text{H}) = \frac{0.00375650}{1.008} = 3.72669 \times 10^{-3} \text{ mol,}$$

$$n(\text{O}) = \frac{0.0147791}{16.00} = 9.23695 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

En küçük madde miktarına bölündüğünde

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 2.006 : 4.035 : 1 \approx 2 : 4 : 1.$$

Böylece basit formül



2.3 — Molar kütle ve molekül formülü

Buhar ideal gaz olarak ele alınırsa,

$$pV = nRT, \quad M = \frac{mRT}{pV}.$$

$R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanılarak,

$$M = \frac{(1.0045 \text{ g})(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(350 \text{ K})}{(35.0 \text{ kPa})(0.95 \text{ dm}^3)} = 87.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

Hacim iki anlamlı basamakla verildiğinden sonuç

$$M \approx 88 \text{ g mol}^{-1}.$$

Basit formülün molar kütlesi

$$M_{\text{emp}} = 2(12.01) + 4(1.008) + 16.00 = 44.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

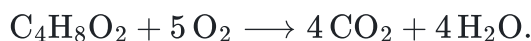
Buna göre

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} = \frac{87.91}{44.052} \approx 2,$$

ve molekül formülü



Oksijen O=O ile tam yanmasının denkleştirilmiş tepkimesi şöyledir:



2.4 — On olası yapı

Doymamışlık derecesi

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 8}{2} = 1.$$

Halkalar ve karbon–karbon çoklu bağları hariç tutulduğunda bu durum bir karbonil grubu bulunmasını gerektirir. İkinci oksijen, bir karboksilik asit, ester, hidroksil veya eter grubunda bulunabilir.

Cevaplar tablosundaki on yapı; iki karboksilik asit, dört ester, iki hidroksialdehit ve iki hidroksiketondan oluşur. Her biri tam olarak dört karbon atomu, sekiz hidrojen atomu ve iki oksijen atomu içerir; hiçbirinde halka veya peroksit bağı bulunmaz.

İstenen çizimler için yoğunlaştırılmış formüller atomların bağlanma düzenini belirtir: gösterilen karbonil çift bağı dışında tüm bağlar tek bağıdır. Uçtaki aldehit grubu —CHO, hidrojene bağlı bir karbonil karbonu içerir. Hidroksialdehitlerde numaralandırma bu aldehit karbonundan başlar; hidroksiketondan ise karbonil grubu 2 numaralı karbondadır. Stereoizomerler ayrı ayrı sayılmaz.

2.5 — Bazik hidrolizle uyumlu yapılar

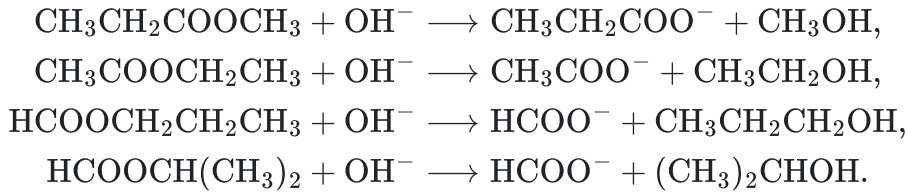
Bir esterin sodyum hidroksit $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ile ısıtılması bir alkol ve bir sodyum karboksilat oluşturur. Nötr alkol, tepkime karışımından damıtılarak ayrılabilir. Karboksilat, asitlendirmeye karşılık gelen karboksilik asit açığa çıkana kadar çözeltide kalır.

Dört karbon atomu içeren bir esterde karbonların asit ve alkol kısımları arasındaki dağılımı $3 + 1$, $2 + 2$ veya $1 + 3$ olabilir. Üç karbonlu alkol kısmı için iki olası bağlanma düzeni vardır. Böylece dört ester adayı elde edilir:

Olası C bileşiği	Elde edilen alkol	Asitlendirmeden sonra elde edilen asit
Metil propanoat $\text{CCC}(=\text{O})\text{OC}$	Metanol CO	Propanoik asit $\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$
Etil etanoat $\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$	Etanol CCO	Etanoik asit $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$
Propil metanoat $\text{CCCOC}=\text{O}$	Propan-1-ol CCCO	Metanoik asit $\text{O}=\text{CO}$

Olası C bileşiği	Elde edilen alkol	Asitlendirmeden sonra elde edilen asit
Propan-2-il metanoat CC(C)OC=O	Propan-2-ol CC(O)C	Metanoik asit O=CO

İyonik biçimde yazılmış denkleştirilmiş hidroliz denklemleri şöyledir:



Buradaki iyonlar hidroksit $[\text{OH}^-]$, propanoat $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, etanoat $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ ve metanoat $[\text{O}^-]\text{C}=\text{O}$ iyonlarıdır.

2.6 — Başlangıçtaki maddenin tanımlanması

Üç aday asidin tümü monokarboksilik asittir ve asidin her molü için bir mol hidroksit tüketir. Dolayısıyla

$$\begin{aligned}
 n_{\text{acid}} &= n_{\text{NaOH}} \\
 &= (0.1000 \text{ mol dm}^{-3})(16.75 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\
 &= 1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}.
 \end{aligned}$$

Buna göre asidin deneysel molar kütlesi

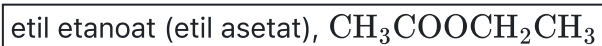
$$M_{\text{acid}} = \frac{0.1005 \text{ g}}{1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{60.00 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Bu sonuç, asidin **etanoik asit (asetik asit)** $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ olduğunu gösterir; bu asidin formülü CH_3COOH , formülünden hesaplanan molar kütlesi ise yaklaşık 60.05 g mol^{-1} değerindedir.

Titrasyon tepkimesi şöyledir:



Etanoat kısmı iki karbon atomu içerdiğinden başlangıçtaki dört karbon atomunun ikisi alkol kısmına kalır. Dolayısıyla bu alkol etanol CCO ve başlangıçtaki ester



olup SMILES gösterimi $\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$ şeklindedir.

Bazik hidrolizi şöyledir:



burada sodyum etanoatın SMILES gösterimi $[\text{Na}^+].\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ şeklindedir. Etanol, damıtılarak elde edilen ilk üründür.

Asitlendirme etanoatı protonlar; asitlendirme çözeltisini temsil etmek için hidronyum $[\text{OH}_3^+]$ kullanıldığında,



Oluşan etanoik asit, izole edilen ikinci üründür.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Metanol-formaldehit çözeltilerinin dikromat ve iyot ile analizi

Formaldehitin metanolün yükseltgenmesiyle üretildiği bir kimya fabrikasında, metanol ve formaldehit içeren sulu çözeltiler analiz edilecektir. Yöntemi sınamak amacıyla önce hem metanolün hem de formaldehitin bilinen miktarlarıyla deneyler yapılır. Aşağıdaki sulu çözeltiler kullanılır:

Metanol, 5.00 g dm^{-3}

Formaldehit, 5.00 g dm^{-3}

Potasyum dikromat, $3.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Amonyum demir(II) sülfat, $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$

İyot, $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$

Sodyum tiyosülfat, $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$.

I. 10.00 cm^3 metanol çözeltisi ile 100.00 cm^3 potasyum dikromat çözeltisi karıştırılır, yaklaşık 100 cm^3 derişik sülfürik asit eklenir ve çözelti yaklaşık 30 dakika bekletilir. Ardından fazla dikromat iyonları, redoks indikatörü olarak difenilamin sülfonik asit kullanılarak demir(II) iyonlarıyla titre edilir (renk kırmızı-mordan açık yeşile döner). Harcanan demir(II) çözeltisinin hacmi 43.5 cm^3 olur.

II. 10.00 cm^3 formaldehit çözeltisi ile 50.00 cm^3 iyot çözeltisi karıştırılır. Ortam bazik oluncaya kadar sodyum hidroksit çözeltisi eklenir ve karışım yaklaşık 10 dakika bekletilir. Ardından ortam nötr oluncaya kadar hidroklorik asit eklenir ve fazla iyot, indikatör olarak nişasta kullanılarak tiyosülfatla titrasyon yoluyla belirlenir. Gereken tiyosülfat çözeltisinin hacmi 33.3 cm^{-3} olur.

3.1 I ve II'deki analiz verilerini kullanarak tepkimeye giren madde miktarlarını ve metanol/dikromat iyonları ile formaldehit/iyot mol oranlarını hesaplayınız.

3.2 I ve II deneylerinde açıklanan tüm tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız.

III. İyodun metanol ile tepkimeye girmediği doğrulanır. Hem metanol hem de formaldehit içeren bir çözeltiden, her biri 10.00 cm^3 olan iki örnek alınır.

Örneklerden biri, I'de olduğu gibi 100.00 cm^3 potasyum dikromat çözeltisi ve derişik sülfürik asit ile karıştırılır. Fazla dikromat iyonları 4.8 cm^3 demir(II) çözeltisi harcar.

Diğer örnek 50.00 cm^3 iyot çözeltisi ile karıştırılır ve II'deki gibi işleme tabi tutulur. Fazla iyot 16.50 cm^3 tiyosülfat çözeltisi harcar.

3.3 Tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini veriniz ve çözeltinin metanol ve formaldehit içeriklerini hesaplayınız. Cevabınızı g dm^{-3} cinsinden veriniz.

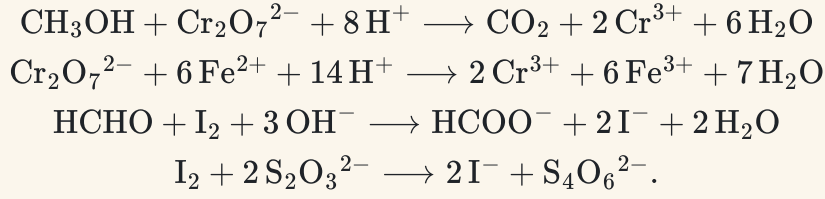
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 3.1:** Tepkimeye giren madde miktarları şöyledir:

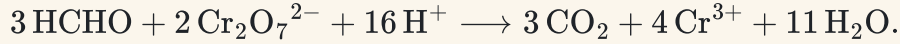
Deney	Analit	Harcanan yükseltgen	Analit/yükseltgen mol oranı
I	Metanol: 1.56 mmol	Dikromat: 1.550 mmol	$1.008 : 1 \approx \boxed{1 : 1}$
II	Formaldehit: 1.67 mmol	İyot: 1.670 mmol	$0.998 : 1 \approx \boxed{1 : 1}$

- **3.2:** Başlıca net iyon denklemleri şöyledir:



Nötralleşme tepkimesi $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. İyodun bazik ortamdaki dönüşümleri çözümde ayrıntılı olarak verilmiştir.

- **3.3:** Formaldehit de asidik dikromat ile tamamen yükseltgenir:



Diğer analitik tepkimeler **3.2**'de verilenlerdir. Derişimler şöyledir:

$$\text{Metanol: } 1.94 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\text{Formaldehit: } 10.1 \text{ g dm}^{-3}.$$

Yuvarlatılmış mol kütlesi 30.0 g mol^{-1} kullanıldığında, formaldehit hesabı üç anlamlı basamağa yuvarlanmadan önce 10.05 g dm^{-3} sonucunu verir.

Çözüm

3.1 — Tepkimeye giren madde miktarları ve mol oranları

Yuvarlatılmış mol kütlelerini kullanalım:

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{HCHO}) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Ara hesaplamalarda yuvarlama hatasını önlemek için ek basamaklar korunur.

Dikromatın geri titrasyonunda her dikromat iyonu altı elektron alırken her demir(II) iyonu bir elektron verir. Dolayısıyla,

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{kalan}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{6}.$$

İyodun geri titrasyonunda bir iyot molekülü iki tiyosülfat iyonu ile tepkimeye girer:

$$n(\text{I}_2)_{\text{kalan}} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}.$$

Deney I.

Örnekteki metanolün kütlesi ve madde miktarı şöyledir:

$$\begin{aligned}m(\text{CH}_3\text{OH}) &= (5.00 \text{ g dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 0.0500 \text{ g}, \\ n(\text{CH}_3\text{OH}) &= \frac{0.0500}{32.0} = 1.5625 \times 10^{-3} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Başlangıçtaki dikromat miktarı şöyledir:

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 = (0.10000)(3.000 \times 10^{-2}) = 3.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Geri titrasyonda harcanan miktar şöyledir:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = (0.0435)(0.2000) = 8.70 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Buna göre,

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{kalan}} = \frac{8.70 \times 10^{-3}}{6} = 1.450 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

ve metanol tarafından harcanan miktar şöyledir:

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{tepkimeye giren}} = (3.000 - 1.450) \times 10^{-3} = \boxed{1.550 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{tepkimeye giren}}} = \frac{1.5625}{1.550} = 1.008,$$

olduğundan basit stokiometrik oran şu şekilde belirlenir:

$$\boxed{\text{CH}_3\text{OH} : \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1 : 1}.$$

Deney II.

Formaldehit miktarı şöyledir:

$$n(\text{HCHO}) = \frac{(5.00)(0.01000)}{30.0} = 1.6667 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Başlangıçta,

$$n(\text{I}_2)_0 = (0.05000)(0.1000) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Basılı metindeki titrasyon hacmi 33.3 cm^3 olarak yorumlandığında,

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.0333)(0.2000) = 6.660 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Buna göre kalan iyot miktarı şöyledir:

$$n(\text{I}_2)_{\text{kalan}} = \frac{6.660 \times 10^{-3}}{2} = 3.330 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Böylece,

$$n(\text{I}_2)_{\text{tepkimeye giren}} = (5.000 - 3.330) \times 10^{-3} = \boxed{1.670 \times 10^{-3} \text{ mol}},$$

ve

$$\frac{n(\text{HCHO})}{n(\text{I}_2)_{\text{tepkimeye giren}}} = \frac{1.6667}{1.670} = 0.998.$$

Dolayısıyla,

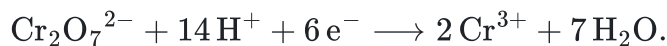
$$\boxed{\text{HCHO} : \text{I}_2 = 1 : 1}.$$

Ölçülen oranlar basit tam sayı oranlarına yakındır; aşağıda denkleştirilmiş tepkimelerin kesin stokiometrik oranları kullanılmıştır.

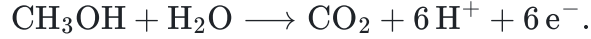
3.2 — Ürünlerin belirlenmesi ve denkleştirilmiş tepkimeler

Deney I: metanolün yükseltgenmesi.

Asidik çözeltide dikromatın indirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



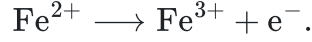
Dolayısıyla gözlenen 1 : 1 metanol/dikromat oranı, bir metanol molekülünün altı elektron kaybettiği anlamına gelir. Karbon atomunun başlangıçtaki yükseltgenme basamağı -2 olduğundan son yükseltgenme basamağı $+4$ olur. Bu asidik koşullarda ürün karbondioksittir:



Yarı tepkimeler toplandığında şu denklem elde edilir:



Geri titrasyonda demir(II) şu denkleme göre yükseltgenir:

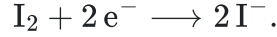


Bu yarı tepkime altı ile çarpılıp dikromatin indirgenme yarı tepkimesiyle birleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Deney II: formaldehitin yükseltgenmesi.

Bir iyot molekülü iki elektron alır:

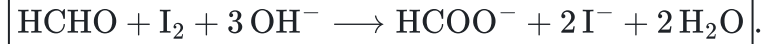


Dolayısıyla 1 : 1 formaldehit/iyot oranı, formaldehitin iki elektron vererek yükseltgenmesine karşılık gelir. Karbon atomunun yükseltgenme basamağı 0'dan $+2$ 'ye değişir: aldehit grubu karboksilat grubuna dönüşerek bazik çözeltide format oluşturur.

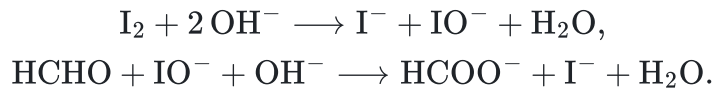
Yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Yarı tepkimeler birleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



İyodun bazik ortamdaki rolü, hipoyodit oluşumu ve ardından formaldehitin yükseltgenmesiyle de gösterilebilir:



Bu iki denklemin toplamı aynı net yükseltgenme denklemini verir.

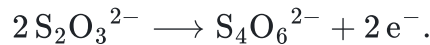
Asit eklenmesi fazla hidroksiti nötralleştirir,



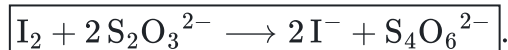
ve kalan hipoyoditi, iyodür varlığında yeniden iyoda dönüştürür:



Son olarak tiyosülfat tetratiyonata yükseltgenir:

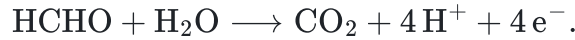


Bu yarı tepkimenin iyodun indirgenme yarı tepkimesiyle birleştirilmesi titrasyon denklemini verir:

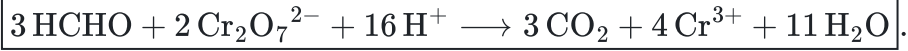


3.3 — Karışımın analizi

Deney I'deki kuvvetli yükseltgen koşullar altında formaldehit de tamamen karbondioksite yükseltgenir. Karbon atomunun yükseltgenme basamağı 0'dan +4'e değişirken dört elektron açığa çıkar:



Bu yarı tepkime üç ile, dikromatın indirgenme yarı tepkimesi ise iki ile çarpılıp birleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Böylece her bir mol metanol bir mol dikromat harcarken her bir mol formaldehit $2/3$ mol dikromat harcar. İyot tepkimesi ve her iki geri titrasyon tepkimesi **3.2**'de verilenlerle aynıdır.

İyot metanol ile tepkimeye girmediğinden önce formaldehiti bağımsız olarak belirleyelim. İkinci örneğin işleme tabi tutulmasından sonra kalan iyot miktarı şöyledir:

$$n(\text{I}_2)_{\text{kalan}} = \frac{(0.01650)(0.2000)}{2} = 1.650 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla 10.00 cm^3 hacmindeki bir örnekte formaldehit miktarı şöyledir:

$$n(\text{HCHO}) = n(\text{I}_2)_{\text{tepkimeye giren}} = (5.000 - 1.650) \times 10^{-3} = \boxed{3.350 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

İlk örnekte kalan dikromat miktarı şöyledir:

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{kalan}} = \frac{(0.0048)(0.2000)}{6} = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Buna göre harcanan toplam dikromat miktarı şöyledir:

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{tepkimeye giren}} = 3.000 \times 10^{-3} - 1.60 \times 10^{-4} = 2.840 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Başlangıçtaki 10.00 cm^3 hacimli örneklerin herhangi birindeki metanol miktarı x olsun. Dikromatın madde denkliği şöyledir:

$$x + \frac{2}{3}n(\text{HCHO}) = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{tepkimeye giren}}.$$

Böylece,

$$x = 2.840 \times 10^{-3} - \frac{2}{3}(3.350 \times 10^{-3}) = \boxed{6.0667 \times 10^{-4} \text{ mol}}.$$

İstenen kütle derişimleri, başlangıçtaki 0.01000 dm^3 örnek hacmine göre hesaplanır:

$$\rho(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{(6.0667 \times 10^{-4})(32.0)}{0.01000} = 1.9413 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{1.94 \text{ g dm}^{-3}},$$

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{(3.350 \times 10^{-3})(30.0)}{0.01000} = 10.05 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{10.1 \text{ g dm}^{-3}}.$$

Kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri

Tür	SMILES
Metanol, CH_3OH	CO
Formaldehit (metanal), HCHO	C=O
Karbondioksit, CO_2	O=C=O
Format (metanoat) iyonu, HCOO^-	[H]C(=O)[O-]

Tür	SMILES
Dikromat iyonu, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
Krom(III) iyonu, Cr^{3+}	<chem>[Cr+3]</chem>
Demir(II) iyonu, Fe^{2+}	<chem>[Fe+2]</chem>
Demir(III) iyonu, Fe^{3+}	<chem>[Fe+3]</chem>
İyot, I_2	<chem>II</chem>
İyodür iyonu, I^-	<chem>[I-]</chem>
Hipoyodit iyonu, IO^-	<chem>[O-]I</chem>
Tiyosülfat iyonu, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
Tetratiyonat iyonu, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
Hidrojen iyonu, H^+	<chem>[H+]</chem>
Hidroksit iyonu, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Su, H_2O	<chem>O</chem>

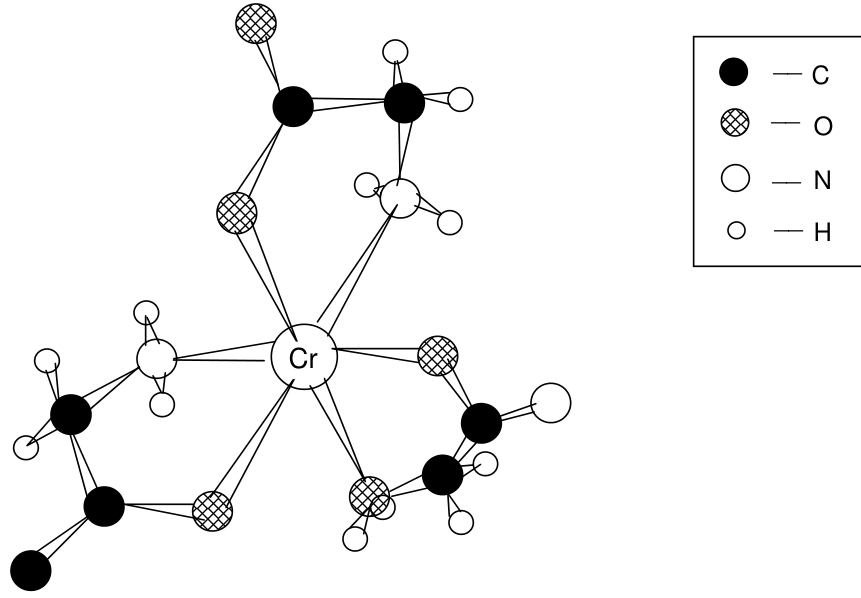
Bu SMILES gösterimleri atomların birbirine nasıl bağlandığını ve formal yükleri belirtir; sulu ortamdaki solvasyon örtük olarak kabul edilir. Dikromat, bir oksijen atomunu ortaklaşa kullanan, yaklaşık tetrahedral geometriye sahip iki krom–oksijen biriminden oluşur; bu geometri SMILES gösteriminde açıkça kodlanmaz. Elektron aktarımları yukarıdaki yarı tepkimelerle ifade edilmiştir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 4: Krom(III) koordinasyon bileşikleri: glisinato kompleksi izomerleri ve bir krom klorür hidratı

Bir geçiş metali atomu veya iyonu, kendisini çevreleyen belirli sayıda atom veya moleküle (ligandlara) doğrudan bağlanarak karakteristik bir düzen oluşturabilir. Bu, koordinasyon veya kompleks bileşikler olarak adlandırılan önemli bir bileşik sınıfının temel yapısal özelliğidir. Tek bir ligandın iki veya daha fazla atomu aynı merkez atomuna bağlanırsa ligandın bir şelat oluşturduğu söylenir (Yunanca chele = yengeç kısıkcı).

Glisinat iyonu, $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COO}^-$, örneğin tris-glisinato-krom(III) kompleksleri oluşturabilen iki dişli bir şelat ligandır. Şekilde böyle bir kompleksin olası yapılarından biri gösterilmektedir. N—C—C—O zinciri krom iyonunu "kucaklayamayacak" kadar kısa olduğundan, oksijen ve azot oktahedral düzende komşu konumlara koordine olmak zorundadır.



4.1 Optik izomerler sayılmadığında, kompleksin kaç farklı konfigürasyon izomeri mümkündür?

4.2 Bu izomerlerden hangileri ayrıca optik izomerlerine ayrılabilir?

Kromun başka bir koordinasyon bileşiği analiz edilmiş ve kütlece bileşiminin şöyle olduğu bulunmuştur: % 19.5 Cr, % 40.0 Cl, % 4.5 H ve % 36.0 O. Bileşiğin 0.533 g'lık bir örneği 100 cm³ suda çözülmüş ve 10 cm³ nitrik asit (2 mol dm⁻³) eklenmiştir. Ardından aşırı miktarda gümüş nitrat çözeltisi eklenmiş ve oluşan çökelek süzölmüş, yıkanmış, kurutulmuş ve tartılmıştır. Kütlesi 0.287 g olarak bulunmuştur.

1.06 g'lık bir örnek kuru hava akımı altında 100 °C'ye hafifçe ısıtıldığında, 0.144 su uzaklaşmıştır.

Bileşiğin 1.33 g'ı ve 100 cm³ su ile hazırlanan bir çözeltinin donma noktası -0.18 °C olarak bulunmuştur. (Suyun molal donma noktası alçalması sabiti 1.82 K kg mol⁻¹'dir).

Aşağıdaki soruları çözmek için deneysel bilgilerin tümünü kullanın:

4.3 Bileşiğin basit formülünü türetin.

4.4 Krom iyonunun ligandlarını gösteren bileşik formülünü belirleyin. Sonucunuzu destekleyen mol oranlarını verin.

4.5 Ligandların krom iyonu çevresindeki olası tüm uzaysal düzenlenişlerini çizerek gösterin.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.1:** İki geometrik izomer: **fac** ve **mer** tris(glisinato)krom(III).
- **4.2:** Her ikisi de, geleneksel olarak Δ ve Λ ile gösterilen bir enantiyomer çiftine sahiptir. Dolayısıyla toplam **dört konfigürasyon stereoizomeri** vardır.
- **4.3:** $\text{CrCl}_3\text{H}_{12}\text{O}_6$, geleneksel yazımıyla $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, krom(III) klorür hekzahidrat.
- **4.4:** $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, **tetraakuadikloridokrom(III) klorür dihidrat**. Krom başına iki koordine klorür iyonu, dört koordine su molekülü, bir klorür karşı iyonu ve iki kristal suyu molekülü bulunur.

- **4.5:** $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ iyonunun **cis** ve **trans** düzenlenişleri; her ikisi de akiraldır.

Adlar, yapısal SMILES gösterimleri ve düzenlenişlerin kesin tanımları aşağıda verilmiştir.

Çözüm

Aşağıdaki koordinasyon yapılarında, koordinatif bağ oklarının metale doğru yöneldiği ve @OH etiketlerinin oktahedral stereokimyası belirttiği **genişletilmiş SMILES** kullanılmıştır. Bunlar bağlanma düzenini ve konfigürasyonu belirtir, ancak şelat halkalarının konformasyonlarını veya kristal paketlenmesini sabitlemez.

4.1 — Glisinato kompleksinin geometrik izomerleri

Glisinatin, diğer adıyla 2-aminoasetatin, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, SMILES gösterimi $\text{NCC}(=\text{O})[\text{O}-]$ şeklindedir. Her ligand, krom(III) iyonuna, Cr^{3+} , SMILES gösterimi $[\text{Cr}+3]$, azotu ve bir karboksilat oksijeni üzerinden komşu oktahedral konumlarda bağlanır.

Üç azot donörü yalnızca iki farklı türde düzenlenebilir:

İzomer	Azot donörlerinin düzenlenişi	Trans donör çiftleri
fac-tris(glisinato)krom(III)	Üçü de aynı üçgen yüzü işgal eder; her azot çifti cis konumundadır.	Üç azot–oksijen çifti
mer-tris(glisinato)krom(III)	İkisi karşılıklı konumdadır; üçü de kromdan geçen bir düzlemde bulunur.	Bir azot–azot, bir oksijen–oksijen ve bir azot–oksijen çifti

Üç azot donörü ya hiç trans çifti içermez ya da bir trans çifti içerir. Ayna görüntüleri birlikte sayıldığında, her şelatın kendi içindeki bağlantılarının hesaba katılması ek bir geometrik sınıf oluşturmaz.

Dolayısıyla cevap **ikidir**.

4.2 — Optik izomerlik

Her iki geometrik izomerde de üç şelat halkası, kromun çevresinde sağ veya sol ellilik gösteren bir düzen oluşturur. Yansıma bu elliliği tersine çevirir ve üç azot–oksijen şelat bağlantısını koruyan hiçbir döndürme işlemi, ortaya çıkan yapıları üst üste çakıştıramaz.

Dolayısıyla **hem fac hem de mer biçimleri Δ/Λ enantiyomer çiftleri olarak bulunur**. Kiralliğe karar vermek için yalnızca mer biçimindeki donör konumları kullanılmamalıdır: hangi azotun hangi oksijene bağlı olduğu da önemlidir.

Aşağıdaki SMILES gösterimleri her çiftin iki üyesini de verir; "birinci" ve "ayna görüntüsü" ifadeleri mutlak bir Δ/Λ etiketi atamaz.

Tris(glisinato)krom(III) konfigürasyonu	Genişletilmiş stereokimyasal SMILES
fac, birinci enantiyomer	$[\text{Cr}@\text{OH}15+3]123(<-\text{[NH}_2\text{]CC}(=\text{O})[\text{O}-]>1)(<-\text{[NH}_2\text{]CC}(=\text{O})[\text{O}-]>2)<-\text{[NH}_2\text{]CC}(=\text{O})[\text{O}-]>3$
fac, ayna görüntüsü	$[\text{Cr}@\text{OH}5+3]123(<-\text{[NH}_2\text{]CC}(=\text{O})[\text{O}-]>1)(<-\text{[NH}_2\text{]CC}(=\text{O})[\text{O}-]>2)<-\text{[NH}_2\text{]CC}(=\text{O})[\text{O}-]>3$
mer, birinci enantiyomer	$[\text{Cr}@\text{OH}8+3]123(<-\text{[NH}_2\text{]CC}(=\text{O})[\text{O}-]>1)(<-\text{[NH}_2\text{]CC}(=\text{O})[\text{O}-]>2)<-\text{[NH}_2\text{]CC}(=\text{O})[\text{O}-]>3$

Tris(glisinato)krom(III) konfigürasyonu	Geniştirilmiş stereokimyasal SMILES
mer, ayna görüntüsü	<chem>[Cr@OH10+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>

Dolayısıyla halka konformasyonundaki farklılıklar hariç tutulduğunda $2 \times 2 = 4$ konfigürasyon stereoizomeri vardır.

4.3 — Basit formül

Cr, Cl, H, O ve Ag için sırasıyla 52.0, 35.5, 1.0, 16.0, 108.0 g mol⁻¹ yuvarlatılmış atomik mol kütlelerini kullanın.

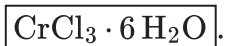
100 g'lık bir örnek için:

Element	Madde miktarı / mol	Kroma göre oran
Cr	19.5/52.0 = 0.375	1
Cl	40.0/35.5 = 1.127	3.00
H	4.5/1.0 = 4.5	12
O	36.0/16.0 = 2.25	6.00

Buna göre basit formül



Hidrojen ve oksijen, krom başına altı su molekülüne, H₂O, SMILES gösterimi O, karşılık gelir:

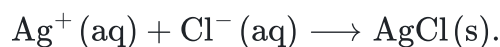


Bu bileşim tek başına koordine suyu kristal suyundan ayırt etmez. Formülün mol kütlesi

$$M = 52.0 + 3(35.5) + 6(18.0) = \boxed{266.5 \text{ g mol}^{-1}}.$$

4.4 — Koordinasyon formülü

Klorürün çöktürülmesi. Çökelek, iyonik formül biriminin SMILES gösterimi [Ag+] . [Cl-] olan gümüş(I) klorürdür, AgCl. Gümüş(I) iyonları, [Ag+], serbest klorür iyonlarını, [Cl-], çöktürür:



Çöken madde miktarı

$$n(\text{AgCl}) = \frac{0.287 \text{ g}}{143.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Örneğin içerdiği formül birimlerinin madde miktarı

$$n(\text{formül birimleri}) = \frac{0.533 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Sonuç olarak,

$$\frac{n(\text{çöktürülebilir klorür})}{n(\text{Cr})} = 1.00.$$

Amaçlanan çöktürme koşullarında bu ölçüm, koordinasyon küresinin dışındaki klorürü belirler. Dolayısıyla **üç klorürden biri karşı iyondur, ikisi ise koordine**.

Isıtma sırasında kaybedilen su. Basılı metindeki "0.144" değeri 0.144 g olarak yorumlandığında,

$$n(\text{kaybedilen su}) = \frac{0.144 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

buna karşılık

$$n(\text{formül birimleri}) = \frac{1.06 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 3.98 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Böylece

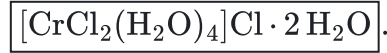
$$\frac{n(\text{kaybedilen su})}{n(\text{Cr})} = 2.01 \simeq 2.$$

Dolayısıyla hafif ısıtma, krom başına **iki kristal suyu molekülünü** uzaklaştırır. Toplam altı su molekülünün **dördü akua ligandı olarak kalır**.

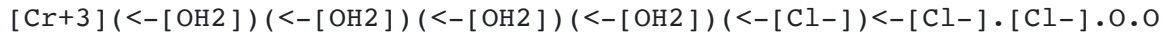
Ortaya çıkan oktahedral koordinasyon küresi dört akua ligandı ve iki klorido ligandı içerir. Yüğü

$$+3 + 2(-1) + 4(0) = +1.$$

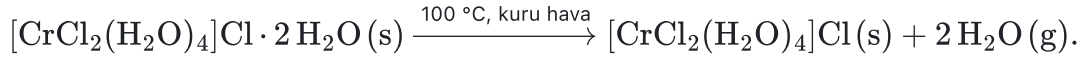
Dolayısıyla bileşik **tetraakuadikloridokrom(III) klorür dihidrattır**:



Cis/trans geometrisi belirtilmeden genişletilmiş SMILES gösterimi şöyledir:



Buna karşılık gelen kristal örgü suyunun kaybı



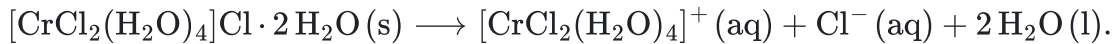
Donma noktasıyla doğrulama. 100 cm³ su 0.100 kg olarak alındığında, analitik molalite

$$m = \frac{1.33/266.5 \text{ mol}}{0.100 \text{ kg}} = 4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}.$$

$\Delta T_f = iK_fm$ kullanılarak,

$$i = \frac{0.18 \text{ K}}{(1.82 \text{ K kg mol}^{-1})(4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1})} = 1.98 \simeq 2.$$

Dolayısıyla her formül birimi yaklaşık **iki çözünmüş madde taneciği** oluşturur; bu, aşağıdaki denklemlerle uyumludur:



Bu tanecikler **tetraakuadikloridokrom(III) katyonu** ve **klorür karşı iyonudur**. Kristal örgü suyu çözücüye katılır.

Üç deneysel oranın tümü birbiriyle uyumludur:

$$\frac{n(\text{serbest klorür})}{n(\text{Cr})} = 1.00, \quad \frac{n(\text{kristal örgü suyu})}{n(\text{Cr})} = 2.01, \quad \frac{n(\text{çözünmüş madde tanecikleri})}{n(\text{Cr})} = 1.98.$$

4.5 — Tüm ligand düzenlenişleri

Dört özdeş akua ligandı ve iki özdeş klorido ligandı içeren oktahedral bir komplekste, klorido ligandları ya **komşu** ya da **karşılıklı** konumlarda bulunabilir.

İstenen çizimleri kesin biçimde tanımlamak için kromu orijine, altı donör atomu da $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ doğrultularına yerleştirin.

Katyon	Kesin uzaysal düzenleniş	Genişletilmiş stereokimyasal SMILES
cis-tetraakuadikloridokrom(III)	Klorido ligandları $+y$ ve $+z$ konumlarında olup 90° 'lik bir açı oluşturur. Akua ligandları $+x, -x, -y, -z$ konumlarını işgal eder.	<chem>[Cr@OH25+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[Cl-])(<-[Cl-])</chem>
trans-tetraakuadikloridokrom(III)	Klorido ligandları $+z$ ve $-z$ konumlarında olup 180° 'lik bir açı oluşturur. Akua ligandları $+x, -x, +y, -y$ konumlarını işgal eder.	<chem>[Cr@OH27+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[Cl-])(<-[Cl-])</chem>

Her iki düzenleniş de ayna simetrisine sahiptir ve **akiraldir**. Analiz verileri, bu iki geometrik izomerden hangisinin mevcut olduğunu ayırt etmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: İyodun potasyum iyodür çözeltilerindeki çözünürlüğü

İyot, saf suda belirli bir ölçüde çözünür. Ancak iyodür iyonları içeren çözeltilerde daha fazla çözünür. İyodun toplam çözünürlüğünün iyodür derişimine bağlı olarak incelenmesiyle aşağıdaki tepkimelerin denge sabitleri belirlenebilir:

Equation	Equilibrium constants
$I_2(s) \rightleftharpoons I_2(aq)$	k_1 (1)
$I_2(s) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$	k_2 (2)
$I_2(aq) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$	k_3 (3)

5.1 (1) – (3) için denge bağıntılarını yazınız.

Potasyum iyodür derişimi $[I^-]_{tot}$ bilinen çözeltiler, katı iyot ile dengeye getirildi. Ardından sodyum tiyosülfat çözeltisiyle yapılan titrasyonla iyodun toplam çözünürlüğü $[I_2]_{tot}$ belirlendi.

Deneylerde aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

$[I^-]_{tot} / \text{mmol dm}^{-3}$	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00
$[I^-]_{tot} / \text{mmol dm}^{-3}$	5.85	10.53	15.11	19.96	24.82

5.2 $[I_2]_{tot}$ 'un $[I^-]_{tot}$ 'a karşı grafiğini çiziniz.

5.3 $[I_2]_{tot}$ ile $[I^-]_{tot}$ arasındaki ilişkiyi veren uygun bir cebirsel ifade türetiniz.

5.4 Grafiği kullanarak k_1 , k_2 ve k_3 denge sabitlerinin değerlerini belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1** Derişim cinsinden denge sabitleri kullanıldığında,

$$k_1 = [\text{I}_2], \quad k_2 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]}, \quad k_3 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}$$

ve $k_2 = k_1 k_3$ olur.

- **5.2** Yatay ekseninde $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$, düşey ekseninde $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ olmak üzere noktalar yaklaşık olarak bir doğru üzerinde yer alır:

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} \simeq 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} + 0.4737 [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

- **5.3**

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

- **5.4** Verilere uydurulan doğrudan,

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad k_2 \approx 0.900, \quad k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Bunlar grafik yoluyla belirlenen yaklaşık değerlerdir.

Çözüm

Aşağıda kullanılan moleküler ve iyonik türler şunlardır:

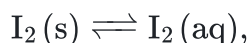
Tür	Formül	SMILES
İyot	I_2	<chem>I I</chem>
İyodür iyonu	I^-	<chem>[I-]</chem>
Triiyodür iyonu	I_3^-	<chem>I [I-] I</chem>
Tiyosülfat iyonu	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-] S(=O) (=O) [S-]</chem>
Tetrtiyonat iyonu	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-] S(=O) (=O) SSS(=O) (=O) [O-]</chem>

Triiyodür doğrusaldır. SMILES gösterimi biçimsel bağlanma düzenini verir; üç merkezli, dört elektronlu bağlanmayı veya yük dağılımını yansıtmaz.

5.1 — Denge bağıntıları

Çözeltileri ideal kabul ederek soruda esas alınan derişim yaklaşımını kullanınız. Saf katı iyodun aktivitesi birdir; bu nedenle katı, denge bağıntılarında yer almaz. Aşağıda alt indis taşımayan derişimler, sulu çözeltideki serbest türleri belirtir.

(1) tepkimesi için,

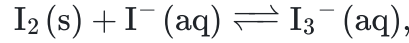


dolayısıyla

$$k_1 = [\text{I}_2].$$

Böylece çözelti katı iyot ile dengede olduğu sürece serbest moleküler iyodun derişimi sabit kalır.

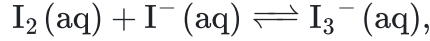
(2) tepkimesi için,



dolayısıyla

$$k_2 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]}.$$

(3) tepkimesi için,



dolayısıyla

$$k_3 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}.$$

(1) ve (3) tepkimeleri toplandığında (2) tepkimesi elde edilir; dolayısıyla denge sabitleri şu bağıntıyı sağlar:

$$k_2 = k_1 k_3.$$

Derişimler mol dm^{-3} cinsinden verildiğinde, derişim cinsinden tanımlanan bu sabitlerin birimleri sırasıyla mol dm^{-3} , birimsiz ve $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ olur.

5.2 — Grafiğin açıklaması

Sayısal verilerin ikinci satırını, deneyin açıklamasıyla tutarlı olacak şekilde $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ olarak yorumlayınız.

Yatay eksen $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$ olarak 0 ile 50 mmol dm^{-3} arasında, düşey eksen ise $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ olarak 0 ile yaklaşık 26 mmol dm^{-3} arasında çiziniz. Her iki koordinat da mmol dm^{-3} cinsinden olmak üzere beş noktayı işaretleyiniz:

$$(10.00, 5.85), \quad (20.00, 10.53), \quad (30.00, 15.11), \quad (40.00, 19.96), \quad (50.00, 24.82).$$

Nokta grubundan geçen en iyi uyum doğrusunu çiziniz ve düşey eksene kadar uzatınız.

Sayısal bir kontrol için x ve y , derişimlerin mmol dm^{-3} cinsinden sayısal değerleri olsun. Bu durumda

$$\bar{x} = 30.00, \quad \bar{y} = 15.254,$$

ve en küçük kareler yöntemiyle bulunan eğim

$$m = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} = \frac{473.7}{1000} = 0.4737.$$

Doğrunun düşey eksenini kestiği değer

$$b = \bar{y} - m\bar{x} = 15.254 - 0.4737(30.00) = 1.043.$$

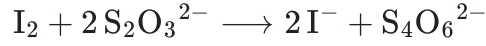
Böylece doğru, düşey eksenini $1.043 \text{ mmol dm}^{-3}$ değerinde keser ve yaklaşık olarak $(50.00, 24.73)$ noktasından geçer.

5.3 — Toplam derişimler arasındaki ilişki

Her triiyodür iyonu, bir iyot molekülü ile bir iyodür iyonundan oluşur. Bu nedenle analitik iyodür madde denkliği şöyledir:

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = [\text{I}^-] + [\text{I}_3^-].$$

İyot titrasyonu, iyot eşdeğerlerini ölçer. Denkleştirilmiş titrasyon tepkimeleri şunlardır:



ve



Bir mol iyot da bir mol triiyodür de iki mol tiyosülfat tüketir. Dolayısıyla her bir mol triiyodür, ölçülen toplam iyot çözünürlüğüne bir mol katkıda bulunur:

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-].$$

(2) tepkimesinden,

$$[\text{I}_3^-] = k_2[\text{I}^-].$$

Bu ifade iyodür madde denkleğinde yerine konulduğunda

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = (1 + k_2)[\text{I}^-],$$

dolayısıyla

$$[\text{I}_3^-] = \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

$[\text{I}_2] = k_1$ olduğundan,

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

$k_2 = k_1 k_3$ kullanıldığında eşdeğer ifade şöyledir:

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

Bu, gözlenen doğrusal ilişkiyi açıklar: doğrunun düşey eksenini kestiği değer k_1 , eğimi ise $k_2/(1 + k_2)$ 'dir.

5.4 — Denge sabitlerinin belirlenmesi

Doğrunun düşey eksenini kestiği değerden

$$k_1 = 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} = 1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

veya yaklaşık olarak

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Eğimden,

$$m = \frac{k_2}{1 + k_2} \implies k_2 = \frac{m}{1 - m}.$$

Dolayısıyla,

$$k_2 = \frac{0.4737}{1 - 0.4737} = \frac{0.4737}{0.5263} = 0.900057 \dots,$$

buradan

$$k_2 \approx 0.900.$$

Son olarak,

$$k_3 = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0.900057 \dots}{1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}},$$

dolayısıyla

$$k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Organik A-D bileşiklerinin analitik verilerden belirlenmesi

Beyaz, katı bir organik asit olan **A**, yalnızca karbon, hidrojen ve oksijen içerir. Mol kütlesinin yaklaşık bir değerini elde etmek için asidin 10.0 g'ı suda çözüldü. Kırılmış buz eklendi ve kuvvetlice çalkalama sonucunda sıcaklık -2.5°C 'ye düştü. Buz hızla uzaklaştırıldı. Çözeltinin kütlesi 76.1 g idi ve pH değeri 1.4 olarak belirlendi. Bir el kitabında suyun molal donma noktası alçalması sabitinin $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ olduğu bulundu. Daha sonra asidin mol kütlesi daha hassas olarak belirlendi. Asidin 0.120 g'ı, derişimi $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ olan bir sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edildi. İndikatör olarak fenoltalein kullanıldı ve 23.4 cm^3 hidroksit çözeltisi eklendiğinde indikatör kırmızıya döndü.

6.1 A asidinin mol kütlesini ve yapısını veriniz.

B sıvısı suda % 10'a kadar çözünür. Çözeltinin pH değeri yaklaşık 4'tür. **B** kolayca yükseltgenmez; ancak iyodoform tepkimesi ve ardından asitlendirme sonucunda **A** asidine yükseltgenir. 0.10 g **B**, 1.5 g iyot tüketir.

B sodyumla tepkimeye girdiğinde hidrojen açığa çıkar ve bir organometalik bileşik oluşur. **B**'nin mol kütlesi yaklaşık 100 g mol^{-1} 'dir.

6.2 İyodoform tepkimesinin ve sodyumla tepkimenin kimyasal denklemlerini yazınız. Organik moleküller için yapı formülleri kullanılmalıdır.

C bileşiğinin sulu çözeltisinin iletkenliği, saf suyun iletkenliğinden çok az farklıdır. **C**'nin bazik hidrolizi amonyak verir. 0.120 g **C**, sıcak ve seyreltik sodyum hidroksit çözeltisiyle muamele edildi ve oluşan gaz, derişimi $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ olan 50.0 cm^3 hidroklorik asit çözeltisinin içine gönderildi. Artan asit, derişimi $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ olan 10.0 cm^3 sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edildi.

C'nin asidik hidrolizi karbondioksit verir. Donma noktası alçalmasından **C**'nin mol kütlesinin 40 g mol^{-1} ile 70 g mol^{-1} arasında olduğu tahmin edilmektedir.

6.3 C'nin yapısını veriniz. Hem bazik hem de asidik hidroliz için tepkime denklemlerini yazınız.

C, kuvvetli bir bazik katalizör varlığında **A** asidinin etil esteriyile tepkimeye sokulursa etanol ve **D** bileşiği oluşur. **D**'nin bileşimi % 37.5 C, % 3.1 H, % 21.9 N olup geri kalanı oksijendir. Bileşik bir asittir.

6.4 D'nin yapısını veriniz. "Asidik" hidrojen atomu hangisidir? Yapıda bu atomu * ile işaretleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1: A, malonik asittir (propandioik asit),** $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$; yapısı $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ şeklindedir. Titrasyondan $M = 103 \text{ g mol}^{-1}$ elde edilir; formülünden hesaplanan mol kütlesi yaklaşık 104 g mol^{-1} 'dir.
- **6.2: B, asetilasetondur (pentan-2,4-dion),** $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})=\text{O}$. İyonik biçimde yazılmış denkleştirilmiş tepkimeleri şunlardır:
$$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + 6 \text{I}_2 + 8 \text{OH}^- \rightarrow [\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]^{2-} + 2 \text{H}-\text{C}(\text{I})(\text{I})-\text{I} + 6 \text{I}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$$
ardından
$$[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}.$$
Sodyumla:
$$2 \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + 2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 [\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3]^- + \text{H}_2.$$
Son denklemde organik anyon, negatif yükün merkezdeki karbon üzerinde bulunduğu rezonans katkı yapısıyla gösterilmiştir.
- **6.3: C, üredir,** $\text{NC}(=\text{O})\text{N}$, $M = 60.0 \text{ g mol}^{-1}$:
$$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{NH}_3$$
$$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{NH}_4^+.$$
- **6.4: D, barbitürik asittir (malonilüre),** $\text{O}=\text{C}1\text{CC}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N}1$; formülü $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ 'tür. İki karbonil grubu arasındaki **C5 metilen karbonuna** bağlı hidrojenlerden herhangi birini yıldız işaretiyle belirtiniz. Halkanın kesin bir gösterimi şöyledir:
$$-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{H})(\text{H}^*)-\text{C}(=\text{O})-,$$
burada son karbonil karbonu ilk azota bağlanarak halkayı kapatır. İki metilen hidrojeni, proton uzaklaşmasından önce eşdeğerdir.

Çözüm

6.1 — A'nın belirlenmesi ve mol kütlesi

Çözültide kalan suyun kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{water}} = 76.1 - 10.0 = 66.1 \text{ g} = 0.0661 \text{ kg}.$$

Yaklaşık olduğu açıkça belirtilen donma noktası ölçümünde, önce asidin iyonlaşmasını ihmal edelim:

$$\Delta T_f = K_f b.$$

Böylece

$$b = \frac{2.5}{1.86} = 1.34 \text{ mol kg}^{-1},$$

ve asidin görünür madde miktarı şöyledir:

$$n_{\text{app}} = (1.34 \text{ mol kg}^{-1})(0.0661 \text{ kg}) = 0.0888 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$M_{\text{app}} = \frac{10.0 \text{ g}}{0.0888 \text{ mol}} = 112.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 1.1 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}.$$

pH, yaklaşık olarak şu derişime karşılık gelir:

$$[\text{H}^+] \approx 10^{-1.4} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Asit derişimi 1 mol dm^{-3} mertebesinde; dolayısıyla iyonlaşmanın çözünmüş taneciklere katkısı yalnızca küçük bir orandadır. Verilen bilgilerle kesin bir düzeltme hesaplanamasa da titre edilebilir proton sayısını tahmin etmek için iyonlaşmanın ihmal edilmesi uygundur.

Titrasyonda tüketilen hidroksitin madde miktarı şöyledir:

$$n(\text{OH}^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(23.4 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.34 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Her asit molekülü z hidroksit iyonu tüketiyorsa mol kütlesi şöyledir:

$$M = z \frac{0.120}{2.34 \times 10^{-3}} = z(51.3) \text{ g mol}^{-1}.$$

Kriyoskopik tahminle karşılaştırıldığında

$$z \approx \frac{112.6}{51.3} \approx 2.2.$$

elde edilir. Bu nedenle uygun tam sayı **iki**dir: A iki protonlu bir asittir.

Dolayısıyla daha hassas deneysel mol kütlesi şöyledir:

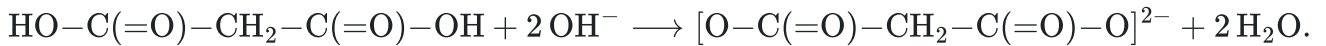
$$M(A) = \frac{2(0.120)}{2.34 \times 10^{-3}} = 102.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 103 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu sonuç, bileşiğin **malonik asit**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, olduğunu gösterir:



$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ formülünden yaklaşık 104 g mol^{-1} elde edilir. Bileşiğin kimliği, B'nin tepkimeleriyle de doğrulanır.

Nötrleşme tepkimesi şöyledir:



Organik ürün **malonat dianyonudur**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$.

6.2 – B'nin belirlenmesi ve tepkimeleri

$M(\text{I}_2) \approx 254 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$n(\text{I}_2) = \frac{1.5}{254} = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

B'nin yaklaşık madde miktarı şöyledir:

$$n(B) \approx \frac{0.10}{100} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Buradan

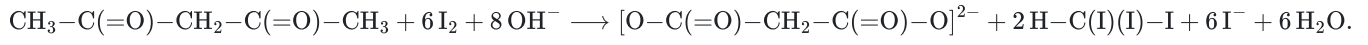
$$\frac{n(\text{I}_2)}{n(B)} \approx 5.9 \approx 6.$$

Bir metil keton grubu, iyodoform tepkimesinde üç iyot molekülü tüketir. Dolayısıyla B molekülü başına altı iyot molekülü tüketilmesi, **iki metil keton grubunun** varlığını gösterir. Her iki uçtaki metil keton gruplarının karboksil gruplarıyla değiştirilmesi malonik asit vermelidir; dolayısıyla B,



asetilasetondur, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})=\text{O}$. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ formülünün mol kütlesi, beklendiği gibi yaklaşık 100 g mol^{-1} 'dir.

İki grubun da katıldığı iyodoform tepkimesi şöyledir:



Organik ürünler malonat ve **iyodoformdur (triiodometan)**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$. Asitlendirme, malonatu protonlar:

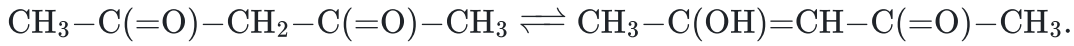


Öngörülen iyot tüketimi şöyledir:

$$m(\text{I}_2) = \frac{0.10}{100} \times 6 \times 254 = 1.52 \text{ g},$$

bu değer, bildirilen 1.5 g ile uyumludur.

Diketon yapısı, olağan hafif yükseltgenme koşullarına karşı direnci açıklar. Asitliği ve sodyumla tepkimesi, iki karbonil grubu arasındaki hidrojenlerden ve keto-enol tautomerliğinden kaynaklanır:



Enol, **4-hidroksipent-3-en-2-ondur**, $\text{CC}(\text{O})=\text{CC}(\text{C})=\text{O}$; bu tepkimeler için alken geometrisinin belirtilmesi gerekli değildir.

Sodyum, molekül başına bir asidik hidrojenin yerini alır:



Tuz, **sodyum asetilasetonattır**, $[\text{Na}^+] \cdot \text{CC}(=\text{O})[\text{CH}-]\text{C}(\text{C})=\text{O}$. **Asetilasetonat anyonunun**, $\text{CC}(=\text{O})[\text{CH}-]\text{C}(\text{C})=\text{O}$, yükü merkezdeki karbon ve her iki oksijen atomu üzerinde delokalizedir. Gösterilen yapı ve SMILES, bu delokalizasyonu değil, tek bir rezonans katkı yapısını temsil eder.

6.3 – C'nin belirlenmesi ve hidrolizi

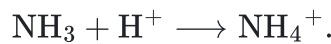
Hidroklorik asit başlangıçta şu miktarda hidrojen iyonu içerir:

$$n_0(\text{H}^+) = (50.0 \times 10^{-3})(0.100) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Artan asit şu miktarda hidrojen iyonu içerir:

$$n_{\text{excess}}(\text{H}^+) = (10.0 \times 10^{-3})(0.100) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Amonyak, molekül başına bir proton alır:



Dolayısıyla,

$$n(\text{NH}_3) = 5.00 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

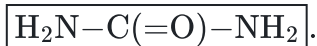
Bir mol C, r mol amonyak veriyorsa,

$$M(\text{C}) = \frac{0.120 r}{4.00 \times 10^{-3}} = 30.0 r \text{ g mol}^{-1}.$$

Belirtilen $40\text{--}70 \text{ g mol}^{-1}$ aralığı yalnızca $r = 2$ değerine izin verir; böylece

$$\boxed{M(\text{C}) = 60.0 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Bu mol kütlesine sahip, bazik hidrolizde iki amonyak molekülü ve asidik hidrolizde karbondioksit veren nötr bileşik **üredir**, $\text{NC}(=\text{O})\text{N}$:

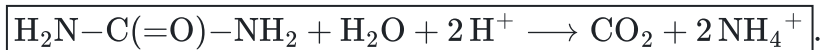


Nötr moleküler yapısı, çok düşük iletkenlikle uyumludur.

Bazik çözeltide karbon içeren ürün karbonattır:



Asidik çözeltide azot içeren ürün, amonyum olarak protonlanmış hâlde kalır:



6.4 — D'nin ve asidik hidrojeninin belirlenmesi

Oksijen yüzdesi şöyledir:

$$100.0 - 37.5 - 3.1 - 21.9 = 37.5\%.$$

Yaygın olarak kullanılan yuvarlanmış atom kütleleriyle atom sayıları oranı şöyledir:

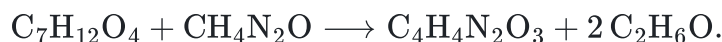
$$\frac{37.5}{12} : \frac{3.1}{1} : \frac{21.9}{14} : \frac{37.5}{16} \approx 4 : 4 : 2 : 3.$$

Böylece basit formül şöyledir:



Ester, **dietil malonattır**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$. İki ester grubunun her biri, ürenin bir amino grubuyla tepkimeye girerek bir **etanol** molekülü, CCO , ayırabilir. Her iki ucun birleşmesi altı üyeli bir halka oluşturur.

Kondenzasyonun biçimsel denkleştirilmiş denklemi şöyledir:



Dolayısıyla molekül formülü basit formüle eşittir ve D, **barbitürik asittir**, $\text{O}=\text{C}1\text{CC}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N}1$.

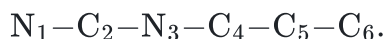
Hesaplanan bileşimi şöyledir:

$$M(D) = 4(12) + 4(1) + 2(14) + 3(16) = 128 \text{ g mol}^{-1},$$

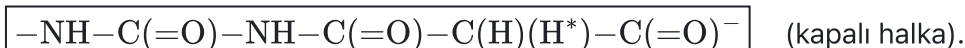
$$\%C = 37.5, \quad \%H = 3.125, \quad \%N = 21.875,$$

bu değerler verilen yüzdelerle uyumludur.

Yapıyı çizmek için, aşağıdaki atomların sırasıyla yer aldığı altı üyeli bir halka oluşturunuz:



C_2 , C_4 ve C_6 'ya birer karbonil oksijeni; her azota bir hidrojen; C_5 'e ise iki hidrojen bağlayınız. C_5 hidrojenlerinden herhangi birini yıldız işaretiyle belirtiniz:



Bu protonun ayrılması **barbitürat anyonunu**, $\text{O}=\text{C}1[\text{CH}-]\text{C}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N}1$, verir. Anyonun negatif yükü, C_5 'in her iki yanındaki karbonil grupları tarafından rezonans yoluyla kararlaştırılır. Bu durum, metilen hidrojeninin karakteristik asitliğini açıklar.

Eksiksiz olması için, denklemlerde kullanılan inorganik türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir:

Tür	SMILES
Su, H ₂ O	O
Hidrojen iyonu, H ⁺	[H+]
Hidroksit iyonu, OH ⁻	[OH-]
İyot, I ₂	II
İyodür iyonu, I ⁻	[I-]
Sodyum atomu, Na	[Na]
Sodyum iyonu, Na ⁺	[Na+]
Hidrojen, H ₂	[H][H]
Amonyak, NH ₃	N
Amonyum iyonu, NH ₄ ⁺	[NH4+]
Karbonat iyonu, CO ₃ ²⁻	[O-]C(=O)[O-]
Karbondiyoksit, CO ₂	O=C=O

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümünden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 7: Kalsiyum oksalatın çözünürlüğü ve oksalatın protolizi

Kalsiyum oksalat, CaC₂O₄ · H₂O, analitik ve fizyolojik öneme sahip, az çözünen bir tuzdur. Çözünürlük çarpımı 25 °C'de 2.1×10^{-9} 'dur. Oksalat iyonları protolize uğrayarak hidrojen oksalat iyonları ve oksalik asit oluşturabilir. 25 °C'deki pK_a değerleri 1.23 (H₂C₂O₄) ve 4.28 (HC₂O₄⁻)'dir. 25 °C'de suyun iyon çarpımı 1.0×10^{-14} 'tür.

7.1 Kalsiyum oksalat monohidratın çözünürlüğünün hesaplanmasıyla ilgili denge koşullarını veren bağıntıları yazınız.

7.2 Kalsiyum oksalatın, derişimi C olan kuvvetli bir asitteki çözünürlüğünün s (mol dm⁻³ cinsinden) hesaplanması için gerekli derişim koşullarını yazınız.

7.3 Tampon sisteminin pH'ı 6.5 değerinde tuttuğu bir bitki hücresinde kalsiyum oksalat monohidratın çözünürlüğünü (g dm⁻³ cinsinden) hesaplayınız.

7.4 Derişimi 0.010 mol dm⁻³ olan hidroklorik asitte kalsiyum oksalat monohidratın çözünürlüğünü (g dm⁻³ cinsinden) hesaplayınız. Çözeltideki hidrojen iyonlarının derişimini veriniz.

7.5 d) Çözeltisindeki diğer tüm türlerin denge derişimlerini hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Şu tanımları yapalım:

$$h = [\text{H}^+], \quad x = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \quad y = [\text{HC}_2\text{O}_4^-], \quad z = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

Derişimler mol dm⁻³ cinsinden ifade edilmiştir.

• 7.1

$$[Ca^{2+}]x = K_{sp} = 2.1 \times 10^{-9},$$

$$\frac{hy}{z} = K_{a1} = 10^{-1.23}, \quad \frac{hx}{y} = K_{a2} = 10^{-4.28}, \quad h[OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}.$$

• 7.2 Tamamen ayrılmış monoprotik bir kuvvetli asit için:

$$[Ca^{2+}] = s = x + y + z,$$

$$h + 2s = C + [OH^-] + y + 2x.$$

Buna eşdeğer proton denkliği şöyledir:

$$h + y + 2z = C + [OH^-].$$

• 7.3

$$6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$$

kalsiyum oksalat monohidrat.

• 7.4

$$9.6 \times 10^{-2} \text{ g dm}^{-3}, \quad [H^+] = 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

• 7.5 Çözünmüş diğer türlerin denge derişimleri şöyledir:

Tür	Derişim / mol dm ⁻³
Ca ²⁺	6.6 × 10 ⁻⁴
C ₂ O ₄ ²⁻	3.2 × 10 ⁻⁶
HC ₂ O ₄ ⁻	5.6 × 10 ⁻⁴
H ₂ C ₂ O ₄	8.9 × 10 ⁻⁵
OH ⁻	1.1 × 10 ⁻¹²
Cl ⁻	1.0 × 10 ⁻²

Çözüm

Verilen sabitlerin işaret ettiği derişim temelli denge modelini kullanıyor, saf katının ve suyun aktivitelerini bir kabul ediyoruz. Çözünmüş kalsiyumu serbest kalsiyum iyonları olarak ele alıyoruz; çözünmüş oksalat ise üç protonlanma hâli arasında dağılır.

Türler ve yapısal gösterimleri şöyledir:

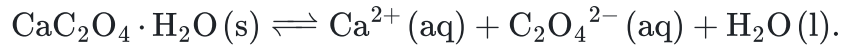
Ad	Formül	SMILES
Kalsiyum oksalat monohidrat	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	[Ca+2] . [O-]C(=O)C(=O)[O-] . O
Kalsiyum iyonu	Ca ²⁺	[Ca+2]
Oksalat iyonu	C ₂ O ₄ ²⁻	[O-]C(=O)C(=O)[O-]
Hidrojen oksalat iyonu	HC ₂ O ₄ ⁻	O=C(O)C(=O)[O-]
Oksalik asit	H ₂ C ₂ O ₄	O=C(O)C(=O)O
Hidrojen iyonu (proton)	H ⁺	[H+]

Ad	Formül	SMILES
Hidroksit iyonu	OH^-	[OH-]
Su	H_2O	o
Hidrojen klorür	HCl	cl
Klorür iyonu	Cl^-	[Cl-]

Hidratın SMILES gösterimi bileşenlerini listeler; kristal örgüyü veya kalsiyumun koordinasyon geometrisini betimlemez. Sulu ortam denklemlerinde H^+ , geleneksel olarak hidronyum, H_3O^+ , [OH3+] ile gösterilen hidratlanmış protonları belirtir.

7.1 — Denge koşulları

Monohidratın çözünmesi şöyledir:



Dolayısıyla,

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.1 \times 10^{-9}.$$

İki asit ayrışma dengesi şöyledir:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}), \\ K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 10^{-1.23} = 5.8884 \times 10^{-2}, \end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned} \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}), \\ K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 10^{-4.28} = 5.2481 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

Ters yöndeki tepkimeler, oksalatın ardışık protonlanmasını betimler.

Son olarak, suyun iyonlaşması şu bağıntıyı verir:



7.2 — Derişim koşulları

Çözünen her bir mol tuz, bir mol kalsiyum ve toplam bir mol oksalat sağlar. Dolayısıyla, başka kalsiyum veya oksalat kaynakları yoksa,

$$[\text{Ca}^{2+}] = s, \quad x + y + z = s.$$

Analitik derişimi C olan, tamamen ayrıışmış monoprotik bir kuvvetli asit için seyirci anyon, C kadar negatif yük derişimi sağlar. Bu nedenle elektroneötrlük şu koşulu gerektirir:

$$h + 2s = C + [\text{OH}^-] + y + 2x.$$

$s = x + y + z$ yerine yazıldığında eşdeğer proton denkliği elde edilir:

$$h + y + 2z = C + [\text{OH}^-].$$

Burada her hidrojen oksalat iyonu, oksalatın aldığı bir proton içerir; her oksalik asit molekülü ise iki proton içerir.

Kullanışlı bir çözünürlük bağıntısı elde etmek için asit dengelerini kullanalım:

$$y = \frac{h}{K_{a2}}x, \quad z = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}x.$$

Şu tanımı yapalım:

$$D(h) = 1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}.$$

Böylece,

$$s = xD(h).$$

$sx = K_{sp}$ olduğundan,

$$\boxed{s = \sqrt{K_{sp}D(h)}}, \quad \boxed{x = \frac{K_{sp}}{s}}.$$

Protonlanma, çözülmüş oksalatın $C_2O_4^{2-}$ hâlinde bulunan kesrini azaltır; böylece çözünürlük çarpımı korunurken daha fazla katının çözünmesine olanak tanır.

7.3 — Tamponlanmış pH 6.5 değerinde çözünürlük

Tampon, hidrojen iyonu derişimini şu değerde sabit tutar:

$$h = 10^{-6.5} = 3.1623 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$D(h) = 1 + \frac{3.1623 \times 10^{-7}}{5.2481 \times 10^{-5}} + \frac{(3.1623 \times 10^{-7})^2}{(5.8884 \times 10^{-2})(5.2481 \times 10^{-5})} = 1.0060256.$$

Molar çözünürlük şöyledir:

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(1.0060256)} = 4.5964 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Monohidratın molar kütesini kullanalım:

$$M(CaC_2O_4 \cdot H_2O) = 146.11 \text{ g mol}^{-1},$$

kütle cinsinden çözünürlük şöyledir:

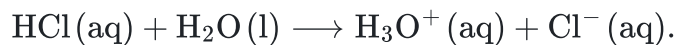
$$sM = (4.5964 \times 10^{-5})(146.11) = 6.7157 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}.$$

Böylece,

$$\boxed{\text{Çözünürlük} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}.$$

7.4 — $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ hidroklorik asitte çözünürlük

Hidrojen klorür tamamen ayrışır:



Buna göre,

$$[Cl^-] = C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Oksalat, eklenen protonların bir kısmını aldığından serbest hidrojen iyonu derişiminin hesaplanması gerekir. Denge bağıntılarının proton denkleğinde yerine yazılmasıyla şu denklem elde edilir:

$$h + \frac{K_{sp}}{s} \left(\frac{h}{K_{a2}} + \frac{2h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = C + \frac{K_w}{h},$$

burada

$$s = \sqrt{K_{sp} \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}.$$

Bu tek denklem, yuvarlama hatalarını önlemek için ek basamaklar korunarak h için çözüldüğünde,

$$h = 9.258101 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$D(h) = 205.1455,$$

ve dolayısıyla

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(205.1455)} = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Kütle cinsinden çözünürlük şöyledir:

$$sM = (6.563578 \times 10^{-4})(146.11) = 0.0959004 \text{ g dm}^{-3}.$$

Uygun sayıda anlamlı basamakla,

$$\boxed{\text{Çözünürlük} = 0.096 \text{ g dm}^{-3}}, \quad \boxed{[\text{H}^+] = 0.0093 \text{ mol dm}^{-3}}.$$

7.5 — Hidroklorik asit çözeltisindeki diğer denge derişimleri

7.4'teki yuvarlanmamış değerleri kullanarak,

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{sp}}{s} = 3.199475 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{h[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a2}} = 5.644177 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{h[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_{a1}} = 8.874063 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 1.080135 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3},$$

ve

$$[\text{Cl}^-] = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bunlar, **Cevaplar** bölümünde listelenen yuvarlanmış derişimleri verir. Kontrol amacıyla, oksalat denkliği şöyledir:

$$x + y + z = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = s,$$

ve proton denkliği şöyledir:

$$h + y + 2z - [\text{OH}^-] = 0.0100000 \text{ mol dm}^{-3} = C.$$

Su çözücüdür ve bu modelde aktivitesi birdir; tam ayrışma varsayımı altında ayrışmamış hidrojen klorür için ayrı bir derişim hesaba katılmaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.