

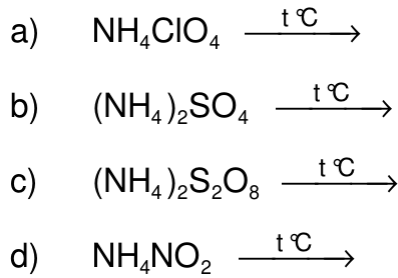
IChO 1983

Teorik sorular ve çözümler · Timișoara, Romanya · 7 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1983/

Soru 1: İnorganik ve genel kimyada kısa sorular A-J

A) Aşağıdaki amonyum tuzlarının ısı bozunmasını kimyasal denklemlerle açıklayınız:



B) Doğru cevabı belirtiniz:

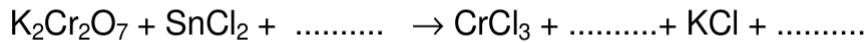
a) Gaz hâlindeki bir bileşiğin belirli bir sıcaklık ve basınçta yoğunluğu ölçülerek molar kütlesi belirlenebilir mi?

1. Evet, her koşulda.
2. Evet, gaz hâlindeki bileşik ayrışmıyor ve birleşmiyorsa.
3. Evet, gaz hâlindeki bileşik ayrışmıyorsa.
4. Evet, gaz hâlindeki bileşik birleşmiyorsa.

b) Sabit sıcaklıkta (belirli bir basınçta) kaynayan bir sıvı saf madde midir?

1. Evet, sıvı azeotropik değilse.
2. Evet, sıvı azeotropik ise.

C) Aşağıdaki denklemi tamamlayıp denkleştiriniz: (H_2O içinde)



D) Hg_2Cl_2 'nin sudaki çözünürlüğü 100 ml çözelti başına 3.0×10^{-5} g'dır.

a) Çözünürlük çarpımı nedir?

b) Bu maddenin 0.01 M NaCl çözeltisindeki çözünürlüğü (mol dm^{-3} cinsinden) nedir?

c) Bir litre saf suda çözünen cıva(I) klorür ile aynı miktarı çözen 0.01 M NaCl çözeltisinin hacmi nedir?

$$A_r(\text{Hg}) = 200.61 \quad A_r(\text{Cl}) = 35.45$$

E) Aşağıdaki gruplardan hangisi 10°C 'de katı bileşikler içerir?

a) H_2O , NH_3 , CH_4

b) F_2 , Cl_2 , Br_2

c) SO_3 , I_2 , NaCl

d) Si , S_8 , Hg

F) Aşağıdaki tuzlardan hangisi suda asidik bir çözelti oluşturur?

a) CH_3COONa

b) NH_4Cl

c) Na_2HPO_4

d) Na_2CO_3

e) NaHCO_3

G) Aşağıdaki bileşiklerin elektron formüllerini, kimyasal bağların niteliği açıkça görülecek biçimde yazınız:

a) NaClO_3 , b) HClO_3 , c) SiF_4 , d) NH_3 , e) CaF_2 , f) H_2O

H) Katı perklorik asit genellikle $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olarak yazılır. Dört eşit bağ bulunduğunu gösteren deneysel verilere dayanarak, deneysel sonucu açıklayan bir yapı öneriniz.

I) İkinci periyot elementlerinin hidrojenle oluşturduğu bileşikler şunlardır:

LiH , BeH_2 , B_2H_6 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HF .

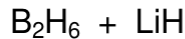
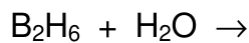
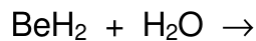
a) Hangi bileşikler oda sıcaklığında katıdır? Açıklayınız.

b) Bunlardan hangileri iyoniktir?

c) Hangileri polimeriktir?

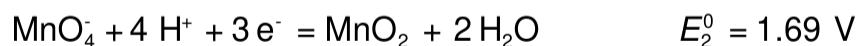
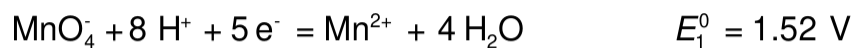
d) Hangileri normal koşullarda suyla tepkimeye girmez?

e) Aşağıdaki tepkimelerin ürünlerini veriniz.

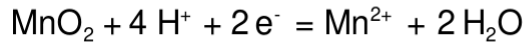


f) NH_3 , H_2O ve HF 'nin bazı koşullarda asit olduğunu varsayarak, bunların karşılık gelen eşlenik bazlarını yazınız ve artan bazlık kuvvetine göre sıralayınız.

J) Yarı tepkimeler için aşağıdaki E^0 değerleri verilmiştir:



Aşağıdaki tepkime için E^0 'ı hesaplayınız:



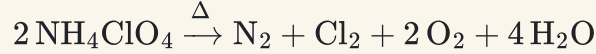
$$E_3^0 = ?$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Adlar ve SMILES gösterimleri, Çözüm bölümünde ilgili açıklamalarla birlikte verilmiştir.

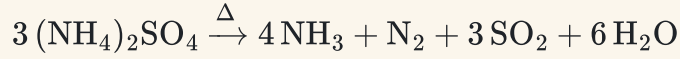
- **A(a)**



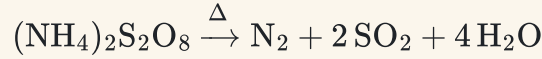
- **A(b)** Başlangıçta:



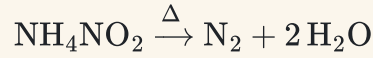
Daha kuvvetli ısıtma için toplam denklem şöyledir:



- **A(c)**



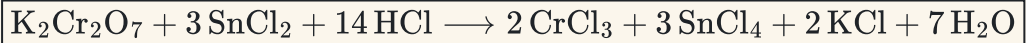
- **A(d)**



- **B(a)** Olağan ideal gaz varsayımı altında **2**.

- **B(b)** 1.

- **C)**



- **D(a)** Derişimler mol dm^{-3} cinsinden ifade edildiğinde $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-18}$.

- **D(b)** $s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$.

- **D(c)** $V = 6.2 \times 10^7 \text{ dm}^3 = 6.2 \times 10^7 \text{ L}$.

- **E) c):** SO_3 , I_2 , NaCl .

- **F) b):** amonyum klorür, NH_4Cl .

- **G(a)** Ayrı Na^+ ve ClO_3^- iyonları; üçgen piramidal klorat iyonu içinde kovalent bağlar.

- **G(b)** Klor üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti bulunan $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}(=\text{O})_2$; polar kovalent bağlar.

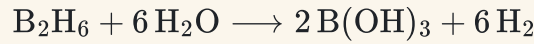
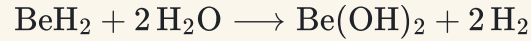
- **G(c)** Dört tekli bağ ve her flor üzerinde üç ortaklanmamış elektron çifti bulunan tetrahedral SiF_4 .

- **G(d)** Üç tekli bağ ve azot üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti bulunan üçgen piramidal NH_3 .

- **G(e)** Ayrı bir Ca^{2+} iyonu ve iki F^- iyonu; iyonik bağlanma.

- **G(f)** İki tekli bağ ve oksijen üzerinde iki ortaklanmamış elektron çifti bulunan açısıl H_2O .

- **H)** Dört eşdeğer klor–oksijen bağına sahip tetrahedral bir perklorat iyonu içeren hidronyum perklorat, $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{ClO}_4]^-$.
- **I(a)** LiH ve BeH₂.
- **I(b)** LiH.
- **I(c)** BeH₂.
- **I(d)** CH₄; ayrıca, suya su eklemek şeklindeki aşikâr anlamıyla H₂O.
- **I(e)**



- **I(f)** Eşlenik bazlar sırasıyla NH_2^- , OH^- ve F^- 'dir. Artan bazlık kuvveti:



- **J)**

$$\boxed{E_3^0 = 1.265 \text{ V} \approx 1.27 \text{ V}}$$

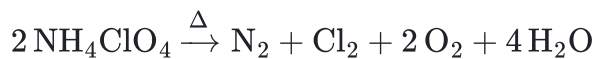
Çözüm

Aşağıdaki SMILES gösterimleri, moleküllerdeki atomların bağlanma düzenini veya bir tuzu oluşturan iyonları betimler. Ortaklanmamış elektron çiftlerini, rezonans delokalizasyonunu, hidrojen bağlarını veya kristal örgüleri göstermezler. Uzamış ya da çok merkezli yapıların formül birimi gösterimleri ve şematik gösterimleri açıkça belirtilmiştir.

A) Isıl bozunma

Aşağıdaki denklemler, yaygın olarak kullanılan toplam tepkime gösterimleridir. Isıtma, özellikle amonyum sülfat için, ara aşamalardan geçerek ilerleyebilir.

A(a) Amonyum perklorat, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-]\text{Cl}(\text{=O})(\text{=O})\text{=O}$:



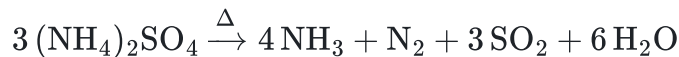
Bu, bileşik içi bir yükseltgenme–indirgenme tepkimesidir. Azotun yükseltgenme basamağı -3 'ten 0 'a, klorunki $+7$ 'den 0 'a ve oksijenin bir kısmının -2 'den 0 'a değişir. Denklem, her elementin atom sayısını korur ve elektron alışverişlerini denkleştirir.

A(b) Amonyum sülfat, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(\text{=O})(\text{=O})[\text{O}^-]$, önce amonyak kaybeder:



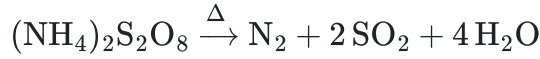
Geriye kalan tuz, amonyum hidrojen sülfattır, $[\text{NH}_4^+] \cdot \text{OS}(\text{=O})(\text{=O})[\text{O}^-]$.

Daha kuvvetli ısıtıldığında toplam bozunma denklemi şöyledir:



Altı azot atomunun ikisi -3 'ten 0 'a yükseltgenerek altı elektron verir. Üç kükürt atomu $+6$ 'dan $+4$ 'e indirgenerek altı elektron alır. Geriye kalan azot, amonyak olarak ayrılır.

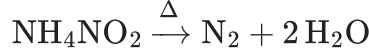
A(c) Amonyum peroksodisülfat, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(\text{=O})(\text{=O})\text{OOS}(\text{=O})(\text{=O})[\text{O}^-]$:



Anyon, bir oksijen–oksijen peroksit bağı içerir. İki peroksit oksijen atomunun yükseltgenme basamağı -1 , diğer oksijen atomlarının yükseltgenme basamağı ise -2 'dir.

İki azot atomu, azota yükseltgenirken altı elektron verir. İki kükürt atomunun $+6$ 'dan $+4$ 'e indirgenmesi dört elektron tüketir; iki peroksit oksijen atomunun -2 'ye indirgenmesi ise kalan iki elektronu tüketir.

A(d) Amonyum nitrit, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-]\text{N}=\text{O}$:



Azot atomlarının başlangıçtaki yükseltgenme basamakları -3 ve $+3$ 'tür. Birleşerek yükseltgenme basamağı 0 olan azotu oluştururlar.

A'da kullanılan ürünlerin kimlikleri şöyledir:

Tür	Ad	SMILES
N_2	Azot	$\text{N}\equiv\text{N}$
Cl_2	Klor	ClCl
O_2	Oksijen	$\text{O}=\text{O}$
H_2O	Su	O
NH_3	Amonyak	N
SO_2	Kükürt dioksit	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$

B) Fiziksel özellikler ve bileşim

B(a) İdeal bir gaz için,

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT.$$

$\rho = m/V$ olduğundan,

$$M = \frac{\rho RT}{p}.$$

Birleşme veya ayrışma, belirli bir kütleyle karşılık gelen gaz taneciklerinin sayısını değiştirir. Bu durumda yoğunluk, başlangıçtaki bileşiğin molar kütlelerini doğrudan vermek yerine denge karışımının görünür ortalama molar kütlelerini verir. Dolayısıyla kastedilen cevap **2. seçenektir**.

İdeallikten sapma önemliyse, bilinen bir sıkıştırılabilirlik faktörü Z de gereklidir:

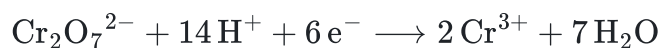
$$M = \frac{\rho ZRT}{p}.$$

B(b) Saf bir sıvı, sabit basınçta sabit bir sıcaklıkta kaynar. Ancak azeotropik bir karışım da sabit sıcaklıkta kaynar; çünkü dengedeki buharı sıvıyla aynı bileşime sahiptir.

Bu nedenle, sabit kaynama sıcaklığı ancak azeotrop olasılığı dışlandıktan sonra saflığı gösterir: **1. seçenek**.

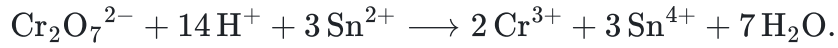
C) Kalay(II)'nin dikromatla yükseltgenmesi

İndirgenme ve yükseltgenme yarı tepkimeleri şöyledir:

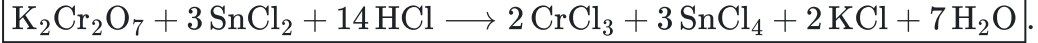




İkinci denklem üçle çarpılıp denklemler toplandığında şu elde edilir:



Hidroklorik asit, gerekli asitliği ve klorürü sağlar. Potasyum ve klorür iyonları yeniden eklendiğinde şu elde edilir:



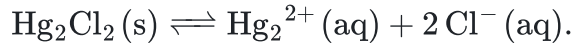
Her iki tarafta da 20 klor atomu vardır: $6 + 14 = 6 + 12 + 2$.

Madde	Ad	SMILES
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Potasyum dikromat	[K+].[K+].[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]
SnCl_2	Kalay(II) klorür	[Sn+2].[Cl-].[Cl-]
HCl	Hidrojen klorür; suda hidroklorik asit	Cl
CrCl_3	Krom(III) klorür	[Cr+3].[Cl-].[Cl-].[Cl-]
SnCl_4	Kalay(IV) klorür	Cl[Sn](Cl)(Cl)Cl
KCl	Potasyum klorür	[K+].[Cl-]

Yarı tepkimelerdeki türler; dikromat iyonu $[\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, krom(III) iyonu $[\text{Cr}+3]$, kalay(II) iyonu $[\text{Sn}+2]$, kalay(IV) iyonu $[\text{Sn}+4]$ ve hidrojen iyonu $[\text{H}+]$ 'dir. Sulu çözeltide hidrojen iyonu solvatlanmıştır; çıplak proton gösterimi, yerleşik bir kısa gösterimdir.

D) Cıva(I) klorürün çözünürlüğü

Cıva(I) klorürün, diğer adıyla kalomelin, yapısal birim SMILES gösterimi $\text{Cl}[\text{Hg}][\text{Hg}]\text{Cl}$ 'dir. Çözünme dengesi şöyledir:



Cıva(I) katyonu, atomları birbirine bağlı bir dimer olan Hg_2^{2+} , $[\text{Hg}+][\text{Hg}+]$ 'dir; klorür iyonu ise $[\text{Cl}-]$ 'dir.

Aktiviteler için derişim yaklaşımını ve soruda belirtilen çözünme dengesini kullanıyoruz.

D(a) Molar kütle şöyledir:

$$M(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2(200.61) + 2(35.45) = 472.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

Kütle cinsinden çözünürlük şöyledir:

$$\frac{3.0 \times 10^{-5} \text{ g}}{0.100 \text{ dm}^3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}.$$

Böylece saf sudaki molar çözünürlük şöyledir:

$$s_0 = \frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}}{472.12 \text{ g mol}^{-1}} = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Şu eşitlikler geçerli olduğundan,

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = s_0, \quad [\text{Cl}^{-}] = 2s_0,$$

derişim cinsinden çözünürlük çarpımı şöyledir:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2 = s_0(2s_0)^2 = 4s_0^3.$$

Dolayısıyla,

$$K_{sp} = 1.0263 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9} \approx \boxed{1.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

Aktiviteler standart derişime göre tanımlandığında, karşılık gelen termodinamik denge sabiti boyutsuzdur.

D(b) Sodyum klorür, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, ortak klorür iyonunu sağlar. Yeni çözünürlük s ise,

$$K_{sp} = s(0.010 + 2s)^2.$$

$2s \ll 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ olduğundan,

$$s \approx \frac{1.0263 \times 10^{-18}}{(0.010)^2} = 1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Böylece

$$\boxed{s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Çözünmeden kaynaklanan ek klorür, başlangıçtaki klorür derişiminin yalnızca yaklaşık 2×10^{-12} katıdır; bu da yaklaşımın geçerliliğini doğrular.

D(c) Bir litre saf suda çözünen madde miktarı şöyledir:

$$n = s_0(1.000 \text{ dm}^3) = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Bu miktarı çözmek için gereken sodyum klorür çözeltisinin hacmi şöyledir:

$$V = \frac{n}{s} = \frac{6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol}}{1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}} = 6.1916 \times 10^7 \text{ dm}^3.$$

Böylece

$$\boxed{V = 6.2 \times 10^7 \text{ L}}.$$

E) 10 °C'de fiziksel hâller

Normal atmosfer basıncında:

Grup	Maddeler, adları ve SMILES gösterimleri	10 °C'deki hâlleri
a	Su O; amonyak N; metan C	Sıvı; gaz; gaz
b	Flor FF; klor ClCl; brom BrBr	Gaz; gaz; sıvı
c	Kükürt trioksit O=S(=O)=O; iyot II; sodyum klorür $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$	Hepsi katı
d	Silisyum [Si]; siklooktakükürt S1SSSSSSS1; cıva [Hg]	Katı; katı; sıvı

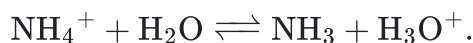
Dolayısıyla **c grubu** doğrudur.

Kükürt trioksitin SMILES gösterimi monomerik birimi betimler; katı biçimleri birleşmiş veya polimerik yapılar içerebilir. Benzer şekilde silisyum ve cıva simgeleri de bunların uzamış yoğun faz yapılarını kodlamaz.

F) Asidik tuz çözeltisi

Cevap **amonyum klorür**, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ 'dür.

Amonyum iyonu, $[\text{NH}_4^+]$, amonyağın eşlenik asididir ve suya bir proton aktarır:



Hidronyum iyonunun, $[OH_3^+]$, oluşması çözeltiyi asidik yapar. Klorürün sudaki bazlık katkısı ihmal edilebilir düzeydedir.

Diğer seçenekler bazik çözeltiler verir:

Tuz	Ad ve SMILES	Neden
CH_3COONa	Sodyum asetat, $CC(=O)[O^-].[Na^+]$	Asetat sudan bir proton alır.
Na_2HPO_4	Disodyum hidrojen fosfat, $[Na^+].[Na^+].[O-]P(=O)([O-])[O-]$	Hidrojen fosfat amfiprotiktir ve bazik davranışı baskındır.
Na_2CO_3	Sodyum karbonat, $[Na^+].[Na^+].[O-]C(=O)[O-]$	Karbonat sudan bir proton alır.
$NaHCO_3$	Sodyum hidrojen karbonat, $[Na^+].[O-]C(=O)[O-]$	Hidrojen karbonat amfiprotiktir, ancak çözeltisi hafif baziktir.

G) Elektron formülleri ve bağlanma

G(a) Sodyum klorat

Bileşiği oluşturan iyonlar, sodyum iyonu $[Na^+]$ ve klorat iyonu $[O-]Cl(=O)=O$ 'dur.

Ayrı bir sodyum katyonu ve köşeli parantez içine alınmış bir klorat anyonu çiziniz. Yaygın olarak kullanılan genişlemiş değerlikli bir Lewis rezonans yapısında:

- Klor merkezde bulunur ve bir ortaklanmamış elektron çiftine sahiptir.
- İki oksijen atomu klora çift bağlarla bağlıdır ve her birinin iki ortaklanmamış elektron çifti vardır.
- Üçüncü oksijenin bir tekli bağı, üç ortaklanmamış elektron çifti ve -1 formal yükü vardır.

Tekli bağla bağlı oksijenin değiştirilmesiyle elde edilen üç eşdeğer rezonans yapısı vardır. İyon üçgen piramidaldir. İyonlar arasındaki bağlanma iyoniktir; klorat içindeki bağlanma polar kovalenttir. SMILES, delokalize yapı yerine rezonans yapılarından birini kaydeder.

G(b) Klorik asit

Klorik asidin SMILES gösterimi $OC1(=O)=O$ ve geleneksel Lewis bağlanma düzeni şöyledir:



Hidrojeni doğrudan klora değil, oksijene bağlı olarak çiziniz. Klorun bir ortaklanmamış elektron çifti, her oksijenin ise iki ortaklanmamış elektron çifti vardır. Bu moleküler gösterimdeki bütün bağlar polar kovalenttir.

G(c) Silisyum tetraflorür

Silisyum tetraflorürün SMILES gösterimi $F[Si](F)(F)F$ 'dir.

Silisyumu merkezde, flor dört tekli bağla bağlı olarak çiziniz. Her florun üç ortaklanmamış elektron çifti vardır; silisyumun ortaklanmamış elektron çifti yoktur. Molekül geometrisi tetrahedraldır ve bağlar polar kovalenttir. Yalın SMILES gösterimi tetrahedral geometriyi belirtmez.

G(d) Amonyak

Amonyakın SMILES gösterimi N 'dir.

Üç azot-hidrojen tekli bağı ve azot üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti çiziniz. Dört elektron bölgesi, üçgen piramidal bir molekül geometrisi verir. Bağlar polar kovalenttir.

G(e) Kalsiyum florür

Kalsiyum florürün iyonik formül birimi SMILES gösterimi $[Ca+2] \cdot [F-] \cdot [F-]$ 'dir.

Bir kalsiyum iyonu, $[Ca+2]$, ve iki ayrı florür iyonu, $[F-]$, çiziniz. Her florürün, oktetini tamamlayan dört ortaklanmamış elektron çifti vardır. Katı, iyonik bir örgüdür; ayrı bir üç atomlu molekül değildir.

G(f) Su

Suyun SMILES gösterimi O'dur.

İki oksijen–hidrojen tekli bağı ve oksijen üzerinde iki ortaklanmamış elektron çifti çiziniz. Molekül geometrisi açısaldır ve bağları polar kovalenttir.

H) Katı perklorik asit monohidratın yapısı

Perklorik asit, $OC1(=O)(=O)=O$, suya bir proton aktarır:



Bu nedenle katı, **hidronyum perklorat** olarak formüle edilir:



Formül birimi SMILES gösterimi $[OH3+] \cdot [O-]Cl(=O)(=O)=O$ 'dur.

Üçgen piramidal bir hidronyum katyonu, $[OH3+]$, ve ayrı bir tetrahedral perklorat anyonu, $[O-]Cl(=O)(=O)=O$, çiziniz. Perklorat iyonunda dört oksijen konumu eşdeğerdir ve bağlanma, dört klor–oksijen bağlantısının tümü üzerine delokalize olmuştur.

Geleneksel Lewis gösteriminde, dört eşdeğer rezonans yapısında tekli bağla bağlı, negatif yüklü oksijenin yeri değişir. Verilen SMILES gösterimi yalnızca bir rezonans yapısını temsil eder. İyonlar arasındaki hidrojen bağları da bu gösterimde yer almaz.

Bu iyonik formülasyon, oksijenlerden birine diğerlerinden farklı olarak kovalent bağlı bir asidik hidrojen atamadan, dört eşdeğer klor–oksijen bağına açıklar.

I) İkinci periyot elementlerinin hidrürleri

Burada gereken ek türler şöyledir:

Madde	Ad	SMILES veya niteliği belirtilmiş gösterim
LiH	Lityum hidrür	$[Li+] \cdot [H-]$
BeH ₂	Berilyum hidrür	$[BeH2]$, yalnızca formül birimi gösterimi
B ₂ H ₆	Diboran	$[H]1[BH2][H][BH2]1$, yalnızca köprü bağlanma düzeninin şematik gösterimi
CH ₄	Metan	C
HF	Hidrojen florür	F

Diboranın dört uç hidrojeni ve iki köprü hidrojeni vardır. Her köprü, iki bor atomu ile bir hidrojenin katıldığı üç merkezli, iki elektronlu bir bağ oluşturur. Yukarıdaki şematik dizge, sekiz sıradan iki merkezli, iki elektronlu bağ olarak yorumlanmamalıdır; standart SMILES bu bağlanmayı aslına uygun biçimde kodlayamaz.

I(a) Oda sıcaklığında katı olanlar lityum hidrür ve berilyum hidrürdür.

Lityum hidrür, güçlü elektrostatik çekimlerin bulunduğu iyonik bir örgü oluşturur. Berilyum hidrür uzamış bir kovalent ağ oluşturur; dolayısıyla erime veya buharlaşma, yaygın bağ yapısının bozulmasını gerektirir. Diğer hidrürler küçük molekülli maddelerdir; olağan oda koşullarında gaz hâlinde dirler veya su örneğinde olduğu gibi sıvıdır lar.

I(b) Lityum hidrür iyoniktir:



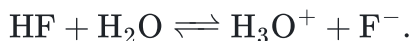
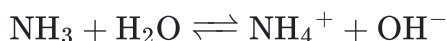
İyonları, lityum iyonu $[\text{Li}^+]$ ve hidrür iyonu $[\text{H}^-]$ 'dir.

I(c) Berilyum hidrür polimeriktir ve geleneksel olarak $(\text{BeH}_2)_n$ biçiminde yazılır. Berilyum, elektron eksikliği olan çok merkezli bağlanmaya sahip uzamış bir ağda köprü hidrojenleriyle çevrilidir. Tek başına formül biriminin SMILES gösterimi bu ağı göstermez.

Diboran, ayrı bir köprülü moleküldür.

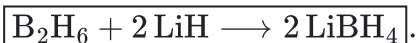
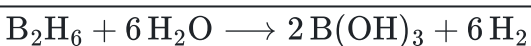
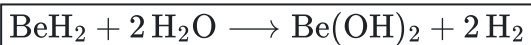
I(d) Metan, normal koşullarda suyla tepkimeye girmez. Suyun kendisi de olağan kendi kendine iyonlaşma dengesi dışında, suyla karıştırıldığında değişmez.

Diğer hidrürler tepkime verir: lityum hidrür, berilyum hidrür ve diboran hidrolize uğrar; amonyak ve hidrojen florür ise asit–baz dengelerine katılır:



Hidroksit $[\text{OH}^-]$, florür ise $[\text{F}^-]$ 'dir.

I(e) Denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:



Ürünlerin kimlikleri şöyledir:

Ürün	Ad	SMILES
$\text{Be}(\text{OH})_2$	Berilyum hidroksit	$\text{o}[\text{Be}]\text{o}$, formül birimi gösterimi
H_2	Hidrojen	$[\text{H}][\text{H}]$
$\text{B}(\text{OH})_3$	Borik asit	$\text{OB}(\text{O})\text{O}$
LiBH_4	Lityum borohidrür	$[\text{Li}^+].[\text{BH}_4^-]$

Hidroliz tepkimelerinde hidrür karakterindeki hidrojen, sudaki hidrojenle birleşerek hidrojen gazı oluşturur. Son tepkimede diborana hidrür katılması, iki tetrahedral borohidrür iyonu, $[\text{BH}_4^-]$, oluşturur.

I(f) Bir protonun uzaklaştırılmasıyla şunlar elde edilir:

Asit	Eşlenik baz	Bazın adı ve SMILES gösterimi
NH_3	NH_2^-	Amid iyonu, $[\text{NH}_2^-]$
H_2O	OH^-	Hidroksit iyonu, $[\text{OH}^-]$
HF	F^-	Florür iyonu, $[\text{F}^-]$

Asit kuvveti amonyaktan suya, sudan hidrojen florüre doğru artar. Dolayısıyla eşlenik baz kuvveti bu yönde azalır:

$$\boxed{\text{Artan bazlık kuvveti: } \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{NH}_2^-}.$$

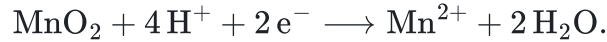
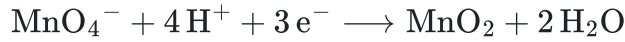
Amid iyonu, sudan proton koparabilecek kadar baziktir:



J) Standart indirgenme potansiyeli

İlgili türler; permanganat iyonu $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, uzamış katı yapısının formül birimi gösterimi olarak mangan(IV) oksit $\text{O}=[\text{Mn}]=\text{O}$ ve mangan(II) iyonu $[\text{Mn}+2]$ 'dir.

Beş elektronlu indirgenme, üç elektronlu ve iki elektronlu indirgenmelerin toplamıdır:



Standart Gibbs enerjileri toplanabilir ve şu bağıntı geçerlidir:

$$\Delta G^0 = -nFE^0.$$

Dolayısıyla,

$$-5FE_1^0 = -3FE_2^0 - 2FE_3^0,$$

buradan

$$E_3^0 = \frac{5E_1^0 - 3E_2^0}{2}.$$

Verilen değerler yerine konulduğunda:

$$E_3^0 = \frac{5(1.52) - 3(1.69)}{2} \text{ V} = \frac{7.60 - 5.07}{2} \text{ V} = 1.265 \text{ V}.$$

Böylece

$$\boxed{E_3^0 \approx 1.27 \text{ V}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Bir CO-CO₂ karışımının bileşimi

CO ve CO₂ gazlarından oluşan bir karışımda karbon : oksijen kütle oranının 1 : 2 olduğu belirlenmiştir.

2.1 Kütlece yüzde bileşimini hesaplayınız.

2.2 Hacimce yüzde bileşimini hesaplayınız.

2.3 Her iki gazın aynı anda bulunamayacağı karbon : oksijen oranı değerlerini belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **2.1** Karbon monoksit, CO ([C-]#[O+]): **kütlece %38.89**; karbon dioksit, CO₂ (O=C=O): **kütlece %61.11**.
- **2.2** **Hacimce %50** CO ve **hacimce %50** CO₂.
- **2.3** $r = m_C/m_O$ olarak tanımlandığında, her iki gaz aşağıdaki koşullarda aynı anda bulunamaz:

$$r \leq \frac{3}{8} \quad \text{veya} \quad r \geq \frac{3}{4}.$$

Eşitlik durumu saf bir gaza karşılık gelir; yalnızca bu iki gazı içeren bir karışım için bu sınırların dışındaki değerler mümkün değildir.

Çözüm

2.1 Kütlece yüzde bileşimi

Alışlagelen atomik molar kütle değerleri $M(C) = 12 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M(O) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında,

$$M(\text{CO}) = 28 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

n_1 ve n_2 , sırasıyla CO ve CO₂'nin madde miktarları olsun. Her bir molekül bir karbon atomu içerirken oksijen atomu sayıları sırasıyla bir ve ikidir. Dolayısıyla,

$$\frac{m_C}{m_O} = \frac{(12 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + n_2)}{(16 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + 2n_2)} = \frac{1}{2}.$$

Bunun sonucunda,

$$24(n_1 + n_2) = 16(n_1 + 2n_2) \implies n_1 = n_2.$$

Her bir gazdan 1 mol esas alındığında, kütleleri 28 g ve 44 g olur ve toplam kütle 72 g olarak bulunur. Böylece,

$$w(\text{CO}) = \frac{28 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{38.89\%},$$

$$w(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{61.11\%}.$$

2.2 Hacimce yüzde bileşimi

Aynı sıcaklık ve basınçta karşılaştırılan ideal gazlar için $V = nRT/P$ olduğundan, hacim kesirleri mol kesirlerine eşittir. $n_1 = n_2$ olduğuna göre,

$$\varphi(\text{CO}) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}, \quad \varphi(\text{CO}_2) = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}.$$

Dolayısıyla bileşim şöyledir:

$$\boxed{50 \text{ hacimce \% CO} \quad \text{ve} \quad 50 \text{ hacimce \% CO}_2}.$$

2.3 Aynı anda bulunmayı dışlayan oranlar

x , CO₂'nin mol kesri olsun. Karbonun oksijene kütle oranı şöyledir:

$$r = \frac{12}{16(1-x) + 32x} = \frac{3}{4(1+x)}.$$

Her iki gaz yalnızca $0 < x < 1$ olduğunda birlikte bulunur; bu koşul aşağıdaki aralığı verir:

$$\frac{3}{8} < r < \frac{3}{4}.$$

Uç noktalar şu durumlara karşılık gelir:

- Saf CO_2 : $r = 12/32 = 3/8$, yani karbon : oksijen = 3 : 8.
- Saf CO : $r = 12/16 = 3/4$, yani karbon : oksijen = 3 : 4.

Bu nedenle $r \leq 3/8$ veya $r \geq 3/4$ olduğunda gazların aynı anda bulunması mümkün değildir. Uç noktaların her birinde bileşenlerden biri bulunmaz; aralığın dışında ise bu iki gazdan herhangi biri saf hâlde veya bunların bir karışımı bile belirtilen element oranını sağlayamaz.

Eşdeğer olarak, karbon : oksijen oranı $1 : a$ biçiminde yazılırsa, aynı anda bulunma koşulu

$$\frac{4}{3} < a < \frac{8}{3},$$

olup $a \leq 4/3$ veya $a \geq 8/3$ olduğunda aynı anda bulunmaları mümkün değildir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Bir NaCl-KCl karışımının gümüş nitrat ve bakır şerit ile analizi

Sodyum klorür ve potasyum klorür karışımı içeren bir numunenin kütlesi 25 g'dır. Numune suda çözüldükten sonra 840 ml AgNO_3 çözeltisi ($c = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$) eklenir. Çökelek süzülerek ayrılır ve süzüntüye kütlesi 100.00 g olan bir bakır şerit daldırılır. Belirli bir süre sonra şeridin kütlesi 101.52 g olur.

Karışımın kütlece yüzde bileşimini hesaplayınız.

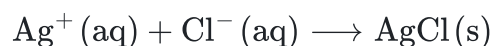
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.** Fazla gümüş iyonlarının bakırla tamamen tepkimeye girdiği varsayıldığında, karışım kütlece yaklaşık **%70 sodyum klorür**, NaCl , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, ve **%30 potasyum klorür**, KCl , $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, içerir.

Çözüm

3. Gümüş nitrat, AgNO_3 , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$, gümüş(I) iyonları, Ag^+ , $[\text{Ag}^+]$, sağlar. Bu iyonlar klorür iyonlarını, Cl^- , $[\text{Cl}^-]$, gümüş klorür, AgCl , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, olarak çöktürür:

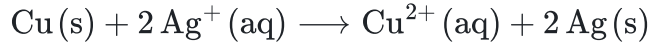


Dolayısıyla her iki tuzun da birer molü, bir mol gümüş nitrat tüketir. İyonik SMILES gösterimleri bileşimi belirtir; katıların kristal örgülerini göstermez.

Başlangıçta eklenen gümüş nitratin madde miktarı şöyledir:

$$n_0(\text{AgNO}_3) = (0.840 \text{ dm}^3)(0.5 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.420 \text{ mol}.$$

Süzme işleminden sonra fazla gümüş iyonları bakır, Cu , $[\text{Cu}]$, ile tepkimeye girerek bakır(II) iyonlarını, Cu^{2+} , $[\text{Cu}^{2+}]$, oluşturur ve gümüş, Ag , $[\text{Ag}]$, birikmesini sağlar:



Şerit gümüş kazanırken bakır kaybeder. Dolayısıyla şeridin **net kütle artışı** şöyledir:

$$\Delta m = 101.52 - 100.00 = 1.52 \text{ g}.$$

Mol kütleleri verilmediğinden standart mol kütleleri kullanılır:

$$\begin{aligned} M(\text{Ag}) &= 107.87 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{Cu}) &= 63.55 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{NaCl}) &= 58.44 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{KCl}) &= 74.55 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

t mol bakır çözünürse $2t$ mol gümüş birikir:

$$\Delta m = t [2M(\text{Ag}) - M(\text{Cu})].$$

Buradan

$$t = \frac{1.52 \text{ g}}{(2 \times 107.87 - 63.55) \text{ g mol}^{-1}} = 0.0099875 \text{ mol}.$$

Fazla gümüş iyonlarının tümünün tepkimeye girdiği ve biriken gümüşün şerit üzerinde kaldığı varsayıldığında,

$$n_{\text{excess}}(\text{Ag}^+) = 2t = 0.019975 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla başlangıçta bulunan klorürün madde miktarı şöyledir:

$$n(\text{Cl}^-) = 0.420 - 0.019975 = 0.400025 \text{ mol}.$$

$x = n(\text{NaCl})$ ve $y = n(\text{KCl})$ olsun. Klorür denkliği ve numunenin kütlesi aşağıdaki bağıntıları verir:

$$\begin{aligned} x + y &= 0.400025 \text{ mol}, \\ (58.44 \text{ g mol}^{-1})x + (74.55 \text{ g mol}^{-1})y &= 25 \text{ g}. \end{aligned}$$

Bu denklemler çözüldüğünde,

$$x \approx 0.29931 \text{ mol}, \quad y \approx 0.10072 \text{ mol}.$$

Buna göre,

$$m(\text{NaCl}) \approx 17.49 \text{ g}, \quad m(\text{KCl}) \approx 7.51 \text{ g},$$

ve kütlece yüzdeler şöyledir:

$$w(\text{NaCl}) = \frac{17.49}{25} \times 100\% \approx 70\%$$

$$w(\text{KCl}) = \frac{7.51}{25} \times 100\% \approx 30\%$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Klorlu bileşiklerin bazik hidrolizinin kinetiği ve stereokimyası

Bazı klorlu bileşiklerin bazik hidrolizi için aşağıdaki veriler elde edilmiştir:

a) Klorosüksinik asidin nötr potasyum tuzunun çözeltisinden belirli bir hacim, eşit hacimde hidroksit çözeltisiyle karıştırılır. Her bir çözeltinin başlangıç derişimi 0.2 mol dm^{-3} 'tür. Tepkime karışımındaki potasyum hidroksit derişimi, 25°C 'de farklı zaman aralıklarında belirlenmiştir.

Aşağıdaki değerler elde edilmiştir:

t (dakika)	10	20	30	45	60	80	100
c(KOH) (mol dm^{-3})	0.085	0.074	0.065	0.056	0.049	0.042	0.036

Deney, aynı başlangıç çözeltileriyle 35°C 'de tekrarlanmıştır. Hidroksit derişimi 21 dakika sonra yarıya düşmektedir.

b) 3-kloro-3-metilhekzanın potasyum hidroksitle hidrolizinde, potasyum hidroksit derişiminin, reaktiflerin başlangıç derişimlerinden (birbirine eşit) bağımsız olarak, 25°C 'de 32 dakika veya 35°C 'de 11 dakika sonra yarıya düştüğü bulunmuştur.

c) 3-kloro-2,4-dimetil-3-izopropilpentanın bazik hidrolizinde, b tepkimesiyle aynı tepkime mekanizmasının geçerli olduğu, ancak aynı tepkime koşullarında tepkime hızının yaklaşık 100 kat daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Yukarıdaki verileri dikkate alarak aşağıdaki soruları yanıtlayınız:

4.1 a, b ve c durumlarında tepkime derecesi nedir?

4.2 a tepkimesinin 25°C 'deki hız sabiti nedir? Birimlerini belirtiniz.

4.3 a ve b tepkimelerinin aktivasyon enerjilerini hesaplayınız.

4.4 a tepkimesinde L-klorosüksinik asidin (sola çeviren) dipotasyum tuzu kullanılırsa, hidrolizle oluşan malik asidin karşılık gelen tuzu hangi yönde optik çevirme gösterir?

4.5 b tepkimesinde de sola çeviren izomer kullanılırsa, hidroliz tepkimesinde oluşan 3-metil-3-hekzanol hangi yönde optik çevirme gösterir?

4.6 Her iki tepkime de aynı türde olduğu ve aynı sıcaklık ve derişim koşullarında gerçekleştiği hâlde, c tepkimesinin hızı neden b tepkimesininkinden çok daha yüksektir?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1: a: ikinci derece; b: birinci derece; c: birinci derece.** Öngörülen mekanizmalar sırasıyla S_N2 , S_N1 ve S_N1 'dir.
- 4.2:** $k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- 4.3:** $E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- **4.4:** Konfigürasyonun tersine dönmesiyle **dipotasyum D-malat**, $[K^+] \cdot [K^+] \cdot O=C([O^-]) [C@H](O)CC(=O)[O^-]$, oluşur. Beklenen cevap muhtemelen **sağa çeviren** şeklindedir; ancak çevirmenin işareti yalnızca konfigürasyonun tersine dönmesinden çıkarılamaz; ürün tuzu için deneysel bir belirleme gerekir.
- **4.5: Optikçe aktif olmayan rasemik 3-metilhekzan-3-ol**, $CC[C@](C)(O)CCC$ ve $CC[C@@](C)(O)CCC$ bileşiklerinin eşmolar karışımı; ideal S_N1 modelinde net çevirme sıfırdır.
- **4.6:** c'deki üç hacimli izopropil grubu önemli ölçüde sterik gerilime neden olur. Düzlemsel bir karbokatyon oluşumuna doğru ilerleyen iyonlaşma bu gerilimi azaltır; böylece aktivasyon engeli düşer ve tepkime hızlanır.

Çözüm

4.1 — Tepkime dereceleri

Her yer değiştirme tepkimesi, organik klorür başına bir hidroksit iyonu, OH^- , $[OH^-]$, tüketir ve bir klorür iyonu, Cl^- , $[Cl^-]$, açığa çıkarır.

a için, eşit hacimlerin karıştırılması her iki başlangıç derişimini de yarıya indirir:

$$c_0 = \frac{0.2V}{2V} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Reaktiflerin başlangıç derişimleri eşit olduğundan ve 1 : 1 oranında tüketildiklerinden, derişimleri eşit kalır. Bu derişimlerden herhangi birini c ile göstereyim.

Önerilen bimoleküler yer değiştirme tepkimesi için,

$$v = k_a[\text{klorosüksinat}][OH^-],$$

dolayısıyla bu eşmolar tepkime karışımında süreç boyunca

$$-\frac{dc}{dt} = k_a c^2.$$

İntegrasyon sonucunda şu bağıntı elde edilir:

$$\boxed{\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_a t}.$$

Deneysel değerler, 4.2'de hesaplandığı gibi, $(1/c - 1/c_0)/t$ için yaklaşık olarak sabit bir değer verir. Dolayısıyla **a tepkimesinin toplam derecesi ikidir** ve bu, bir S_N2 yer değiştirme tepkimesiyle uyumludur.

b için yarılanma süresi başlangıç derişiminden bağımsızdır. Bu, birinci dereceden kinetiğin karakteristik özelliğidir:

$$-\frac{dc}{dt} = k_b c, \quad c = c_0 e^{-k_b t}, \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_b}}.$$

Başlangıç derişimlerinin eşit olması ve 1 : 1 oranında tüketim, hidroksit derişiminin yarıya inmesinin organik klorür derişiminin de yarıya inmesine karşılık geldiği anlamına gelir. Tersiyer klorür yapısı, yavaş unimoleküler iyonlaşma içeren bir S_N1 mekanizmasını destekler:

$$v = k_b[\text{organik klorür}].$$

Dolayısıyla **b birinci derecedendir** ve ideal hız yasasında hidroksit derişimini içeren bir çarpan bulunmaz.

c, b ile aynı mekanizmaya sahip olduğundan, o da birinci derecedendir.

4.2 — a tepkimesinin 25 °C'deki hız sabiti

$c_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ kullanılarak,

$$k_a = \frac{1/c - 1/c_0}{t}.$$

Her bir ölçümden elde edilen tahminler şöyledir:

t / min	10	20	30	45	60	80	100
$k_a / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	0.1765	0.1757	0.1795	0.1746	0.1735	0.1726	0.1778

Örneğin, 45. dakikada,

$$k_a = \frac{1/0.056 - 1/0.100}{45} = 0.1746 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

$1/c - 1/c_0 = k_a t$ bağıntısının yedi ölçümün tümüne uydurulması, yaklaşık $0.17546 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ değerini verir. Buna göre,

$$k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

Buna karşılık gelen yarılanma süresi yaklaşık olarak

$$t_{1/2,a,25} = \frac{1}{k_{a,25}c_0} \approx 57 \text{ min},$$

olup bu, 60. dakikada ölçülen derişimin başlangıç değerinin yarısının biraz altında olmasıyla uyumludur.

4.3 — Aktivasyon enerjileri

İki sıcaklık için Arrhenius denklemi şöyledir:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Şu değerleri kullanalım:

$$T_1 = 298.15 \text{ K}, \quad T_2 = 308.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

a tepkimesi için, eşmolar ikinci dereceden tepkimenin yarılanma süresi şu bağıntıyı sağlar:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}.$$

Dolayısıyla, 35 °C'de,

$$k_{a,35} = \frac{1}{(0.10 \text{ mol dm}^{-3})(21 \text{ min})} = 0.47619 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

25 °C'deki uyumdan elde edilen yuvarlanmamış değer kullanılarak,

$$E_{a,a} = \frac{8.314 \ln(0.47619/0.17546)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 7.63 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

b tepkimesi için,

$$k_{b,25} = \frac{\ln 2}{32 \text{ min}} = 0.02166 \text{ min}^{-1},$$

$$k_{b,35} = \frac{\ln 2}{11 \text{ min}} = 0.06301 \text{ min}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{k_{b,35}}{k_{b,25}} = \frac{32}{11},$$

ve

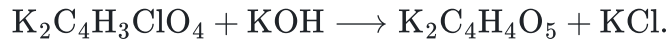
$$E_{a,b} = \frac{8.314 \ln(32/11)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 8.16 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4.4 — Klorosüksinat hidrolizinin stereokimyası

Potasyum hidroksitin SMILES gösterimi $[K^+].[OH^-]$, potasyum klorürün SMILES gösterimi ise $[K^+].[Cl^-]$ şeklindedir. Denkleştirilmiş hidroliz tepkimesi şöyledir:

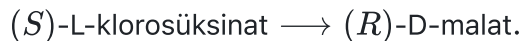


Organik reaktif ve ürün şunlardır:

- **Dipotasyum L-klorosüksinat**; alışılmış L gösterimi burada S' 'ye karşılık gelir: $[K^+].[K^+].O=C([O-])[C@@H](Cl)CC(=O)[O-]$.
- **Dipotasyum D-malat**; burada R' 'ye karşılık gelir: $[K^+].[K^+].O=C([O-])[C@H](O)CC(=O)[O-]$.

Bir S_N2 tepkimesinde, hidroksit oksijenindeki ortaklanmamış bir elektron çifti, stereojenik karbona karbon–klor bağının karşı tarafından saldırır. Karbon–oksijen bağının oluşması ile karbon–klor bağının kopması eş zamanlı gerçekleşir ve kopan bağın elektron çifti klora geçer.

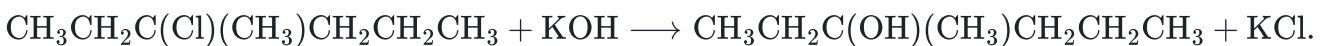
Bu, **Walden tersinmesine** yol açar. Burada klorun yerini hidroksil aldıktan sonra sübstituentlerin öncelik sıralaması benzer kaldığından,



Beklenen temel cevap muhtemelen ürünün **sağa çeviren** olduğudur. Ancak bu, ürün tuzunun ölçüm koşullarında pozitif çevirme gösteren enantiyomer olduğunun ayrıca deneysel olarak belirlenmesini gerektirir. Ne R/S ne de D/L gösterimi optik çevirmenin işaretini belirler; ayrıca klorun yerini hidroksilin alması farklı bir bileşik oluşturur. Sonuç olarak, **verilen bilgiler konfigürasyonun tersine döndüğünü ortaya koyar, ancak tek başına pozitif çevirme olduğunu göstermez.**

4.5 — 3-kloro-3-metilhekzan hidrolizinin stereokimyası

Denkleştirilmiş yer değiştirme tepkimesi şöyledir:



Başlangıç maddesi **3-kloro-3-metilhekzandır**. İki enantiyomeri $CC[C@](C)(Cl)CCC$ ve $CC[C@@](C)(Cl)CCC$ şeklindedir; yalnızca "sola çeviren" tanımı, hangi mutlak konfigürasyonun bulunduğunu belirtmez.

Yavaş iyonlaşma, **3-metilhekzan-3-il karbokatyonunu**, $CC[C+](C)CCC$, oluşturur:



Pozitif yüklü karbon yaklaşık olarak üçgen düzlemseldir. Serbestçe solvatlanmış ideal karbokatyon modelinde, hidroksit her iki yüze eşit olasılıkla saldırır:



Bu nedenle ürün, aşağıdaki enantiyomerleri eşit miktarlarda içeren **rasemik 3-metilhekzan-3-ol**dür:



Bu enantiyomerler aynı koşullarda eşit büyüklükte ve zıt yönde çevirme gösterir. Dolayısıyla,

$$\alpha_{\text{mixture}} = 0,$$

ve ürün **dış kompansasyon nedeniyle optikçe aktif değildir**.

4.6 — c neden çok daha hızlı tepkimeye girer?

c'deki substrat olan **3-kloro-2,4-dimetil-3-izopropilpentanın** SMILES gösterimi $CC(C)C(Cl)(C(C)C)C(C)C$ şeklindedir. Klor taşıyan karbonu **üç izopropil grubuna** bağlıdır.

Biçimsel yer değiştirme ürünü **2,4-dimetil-3-(propan-2-il)pentan-3-ol**, $CC(C)C(O)(C(C)C)C(C)C$, bileşiğidir:



Hız belirleyici iyonlaşma, **tris(propan-2-il)metil karbokatyonunun**, $CC(C)[C+](C(C)C)C(C)C$, oluşumuna yol açar.

Başlangıçtaki klorürde, üç hacimli izopropil grubu tetrahedral bir karbonun çevresinde sıkışık biçimde yer alır. Karbon–klor bağı koparken merkez karbon üçgen düzlemsel geometriye yaklaşır ve kendisine bağlı üç karbon sübstitüenti arasındaki açılar 120° 'ye yaklaşır. Bu değişim, sterik gerilimi önemli ölçüde azaltır.

b tepkimesinde tepkimeye giren karbonun çevresinde metil, etil ve propil grupları bulunur ve bu tür bir sıkışıklık daha azdır. Dolayısıyla, c'deki iyonlaşma gerilimin azalmasından daha fazla yararlanır ve daha düşük bir aktivasyon engeline sahiptir. S_N1 **iyonlaşmasının bu sterik hızlanması**, tepkime hızının çok daha yüksek olmasını açıklar.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Etanolün dehidrasyon dengesi ve basınca bağımlılığı

Etanol 400 K'de bir katalizör üzerinden geçirildiğinde, etilen oluşumuyla sonuçlanan bir dehidrasyon tepkimesi gerçekleşir:



Yukarıdaki sıcaklıkta ve $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ basıncında etil alkolün dönüşümü molce %90.6'dır.

5.1 Verilen koşullarda tepkimenin denge sabiti K_p 'yi hesaplayınız.

5.2 Yukarıdaki sıcaklıkta K_x ve K_c denge sabitlerinin değerlerini hesaplayınız.

5.3 Aşağıdaki basınçlarda etanol dönüşümünü hesaplayınız:

$5p_0, 10p_0, 50p_0, 100p_0$ ve $200p_0$.

5.4 Dönüşümün basınca bağlı değişiminin grafiğini çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki sabitlerde, çözümde tanımlanan normalize edilmemiş basınç ve derişim oranları kullanılmıştır.

- 5.1** $K_p = 4.64 \times 10^2 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}$.
- 5.2** $p = p_0$ basıncında $K_x = 4.58$; 400 K sıcaklığında $K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}$.
- 5.3** $5p_0, 10p_0, 50p_0, 100p_0, 200p_0$ basınçlarındaki denge dönüşümleri sırasıyla $69.1\%, 56.1\%, 29.0\%, 20.9\%, 15.0\%$ olur.
- 5.4** Şu bağıntının grafiğini çiziniz:

$$\text{Dönüşüm (\%)} = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}.$$

Eğri düzgün biçimde azalır ve yukarı doğru dışbükeydir; $p \rightarrow 0^+$ iken 100% 'e, $p \rightarrow \infty$ iken 0% 'a yaklaşır.

Çözüm

5.1 — Basınç cinsinden denge sabiti

Denkleştirilmiş denge tepkimesi şöyledir:



Türler etanol (CCO), eten olarak da adlandırılan etilen (C=C) ve sudur (O).

Beslemenin saf etanol olduğunu, gazların ideal gaz davranışı gösterdiğini ve belirtilen basınçların toplam denge basınçları olduğunu varsayalım. Başlangıçtaki etanolün dönüşen kesri α olsun. Başlangıçta 1 mol etanol alındığında şu değerler elde edilir:

Tür	Dengedeki miktar (mol)	Mol kesri
Etanol	$1 - \alpha$	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$
Etilen	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$
Su	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$

Tür	Dengedeki miktar (mol)	Mol kesri
Toplam	$1 + \alpha$	1

$p_i = x_i p$ olduğundan, basınçlar cinsinden oran şöyledir:

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\left(\frac{\alpha p}{1 + \alpha}\right)^2}{\frac{(1 - \alpha)p}{1 + \alpha}} = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}.$$

$p = p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ basıncında dönüşüm $\alpha_0 = 0.906$ 'dır. Dolayısıyla

$$K_p = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} (101.325 \text{ kPa}) = 464.218 \text{ kPa}.$$

Böylece,

$$\boxed{K_p = 464 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}}.$$

5.2 — Mol kesri ve derişim cinsinden denge sabitleri

Mol kesirleri cinsinden oran şöyledir:

$$K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

Belirtilen referans basıncında,

$$K_x(p_0) = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} = 4.58148,$$

dolayısıyla

$$\boxed{K_x(p_0) = 4.58}.$$

Burada K_x toplam basınca bağlıdır: sabit sıcaklıkta,

$$K_x(p) = \frac{K_p}{p}.$$

Derişimler cinsinden oran için,

$$K_c = \frac{c_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}.$$

Gazların toplam mol sayısındaki değişim şöyledir:

$$\Delta \nu = (1 + 1) - 1 = 1.$$

$p_i = c_i RT$ bağıntısı kullanıldığında,

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu} = K_c RT.$$

$R = 8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ alınırsa,

$$K_c = \frac{464.218 \text{ kPa}}{(8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 0.139582 \text{ mol L}^{-1}.$$

Böylece

$$\boxed{K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}}.$$

5.3 — Belirtilen basınçlardaki dönüşüm

Sabit sıcaklıkta K_p değişmez. Şu bağıntı yeniden düzenlendiğinde

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}$$

şu sonuç elde edilir:

$$K_p = \alpha^2(K_p + p),$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + p}}.$$

$r = p/p_0$ yazılıp $K_p/p_0 = 4.58148$ kullanıldığında,

$$\alpha(r) = \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + r}}.$$

Elde edilen dönüşümler şöyledir:

Basınç	Basınç (kPa)	Etanol dönüşümü (mol %)
$5p_0$	506.625	69.1
$10p_0$	1013.25	56.1
$50p_0$	5066.25	29.0
$100p_0$	10132.5	20.9
$200p_0$	20265	15.0

İleri yöndeki tepkime bir mol gazı iki mol gaza dönüştürür. Bu nedenle basıncın artırılması dengeyi etanol lehine kaydırır ve etanolün denge dönüşümünü azaltır.

5.4 — Grafiğin açıklaması

Yatay eksen 0'dan 200'e kadar toplam basıncı p/p_0 cinsinden, dikey eksen ise 0'dan 100'e kadar etanol dönüşümünü mol % cinsinden gösteriniz.

Şu düzgün eğriyi

$$y = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}$$

(1, 90.6) referans noktasından ve hesaplanan beş noktadan geçecek biçimde çiziniz:

$$(5, 69.1), \quad (10, 56.1), \quad (50, 29.0), \quad (100, 20.9), \quad (200, 15.0).$$

Basınç sıfıra yaklaşırken eğri (0, 100) noktasına yaklaşır. Düşük basınçta dik biçimde düşer ve giderek yatıklaşır; eğrinin tamamı yukarı doğru dışbükeydir. Basınç sınırsız biçimde arttığında dönüşüm asimptotik olarak sıfıra yaklaşır.

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

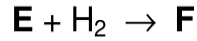
Soru 6: Baz katalizli bir tepkime dizisinden A-G bileşiklerinin

belirlenmesi

Bir mol **A** bileşiği, sulu çözeltide bazik bir katalizör (örneğin $\text{Ca}(\text{OH})_2$) varlığında 3 mol **B** bileşiği ile ardışık olarak tepkimeye girer:



E bileşiğinin hidrojenlenmesiyle **F** bileşiği elde edilir:



F bileşiğinin bileşimi şöyledir: $\text{C} = 44.18\%$, $\text{H} = 8.82\%$, $\text{O} = 47.00\%$.

Molar kütlesi: $M = 136 \text{ g mol}^{-1}$

13.6 g **F** bileşiğinin 40.8 g asetik anhidrit ile tepkimeye girerek **G** ürününü ve asetik asit oluşturduğunu bilerek tüm kimyasal denklemleri yazınız ve **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** ve **G** harflerini bileşiklerin ilgili formülleriyle eşleştiriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- Soru 6** — basılı metinde numaralandırılmış alt bölümler veya puan değerleri bulunmamaktadır.

Bileşik	Adı ve yoğunlaştırılmış yapı formülü	SMILES
A	Etanal (asetaldehit), CH_3CHO	<chem>CC=O</chem>
B	Metanal (formaldehit), HCHO	<chem>C=O</chem>
C	3-Hidroksipropanal, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	<chem>O=CCCCO</chem>
D	3-Hidroksi-2-(hidroksimetil)propanal, $(\text{HOCH}_2)_2\text{CHCHO}$	<chem>O=CC(CO)CO</chem>
E	3-Hidroksi-2,2-bis(hidroksimetil)propanal (pentaeritroz), $(\text{HOCH}_2)_3\text{CCHO}$	<chem>O=CC(CO)(CO)CO</chem>
F	Pentaeritritol, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, molekül formülü $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	<chem>C(CO)(CO)(CO)CO</chem>
G	Pentaeritritol tetraasetat, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_4$, molekül formülü $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$	<chem>C(COC(C)=O)(COC(C)=O)(COC(C)=O)COC(C)=O</chem>

Yedi bileşiğin tamamı akıraldır. Denkleştirilmiş denklemler aşağıda tepkime dizisindeki sıraya göre türetilmiştir.

Çözüm

F bileşiğinin molekül formülünün ve hidroksil grubu sayısının belirlenmesi.

Molekül formülünü $C_xH_yO_z$ olarak yazalım. Atomların molar kütleleri sırasıyla 12, 1 ve 16 g mol^{-1} alınırsa,

$$\begin{aligned}x &= \frac{0.4418(136 \text{ g mol}^{-1})}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 5.007 \approx 5, \\y &= \frac{0.0882(136 \text{ g mol}^{-1})}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 11.995 \approx 12, \\z &= \frac{0.4700(136 \text{ g mol}^{-1})}{16 \text{ g mol}^{-1}} = 3.995 \approx 4.\end{aligned}$$

Böylece **F** bileşiğinin molekül formülü $C_5H_{12}O_4$ olur; bu formülden hesaplanan molar kütle 136 g mol^{-1} değerindedir.

Asetik anhidridin, $CC(=O)OC(C)=O$, formülü $C_4H_6O_3$ olup molar kütlesi şöyledir:

$$M = 4(12) + 6(1) + 3(16) = 102 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla tepkimeye giren madde miktarları şöyledir:

$$\begin{aligned}n(\mathbf{F}) &= \frac{13.6 \text{ g}}{136 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}, \\n(\text{asetik anhidrit}) &= \frac{40.8 \text{ g}}{102 \text{ g mol}^{-1}} = 0.400 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Buna göre bir mol **F**, dört mol asetik anhidrit tüketir. Her alkol hidroksil grubu, asetillenme sırasında bir anhidrit molekülü tüketerek bir ester grubu ve bir asetik asit molekülü, $CC(=O)O$, oluşturur. Sonuç olarak **F, dört hidroksil grubu içerir** ve bu gruplar dört oksijen atomunun tamamını içerir.

A ve B bileşiklerinin belirlenmesi.

Sulu bazik ortam koşulları ve ardışık katılmalar, çapraz aldol katılmalarına işaret eder. Bu tepkimelerde metanal bir hidroksimetil grubu, $-CH_2OH$, sağlarken başlangıçtaki aldehit grubu son hidrojenlenme adımı için korunur.

Son ürünün beş karbonlu iskeletinden, tek karbonlu metanalın üç kez katılmasıyla gelen karbonlar çıkarıldığında **A** bileşiğinde iki karbon kalır. Gerekli iki karbonlu aldehit etanaldir. Etanalın metil grubunda, aldehit grubuna komşu karbon üzerinde tam olarak üç hidrojen bulunur; bu da art arda üç hidroksimetillenmeye olanak tanır.

Dolayısıyla **A etanal, B ise metanaldir**. Aşağıdaki ilk üç denklem baz katalizli tepkimelere aittir; kalsiyum hidroksit, $[Ca+2] \cdot [OH-] \cdot [OH-]$, soruda verilen örnektir.

Birinci katılma: $A + B \rightarrow C$.



Etanalın metil karbonundaki bir hidrojenin yerini bir hidroksimetil grubu alır. Ürün, 3-hidroksipropanal olan **C** bileşiğidir.

İkinci katılma: C + B → D.



Aldehit grubuna komşu karbondaki hâlâ iki hidrojen bulunur. İkinci bir hidroksimetillenme, 3-hidroksi-2-(hidroksimetil)propanal olan **D** bileşiğini verir.

Üçüncü katılma: D + B → E.

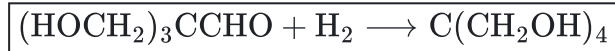


Bu karbondaki son hidrojenin de yerini bir hidroksimetil grubu alır ve molekül formülü $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ olan **E**, pentaeritroz, oluşur. Merkezdeki karbon artık üç hidroksimetil grubu ve bir aldehit grubu taşır. Aldehit grubuna komşu karbondaki hiç hidrojen kalmadığından bu aldol katılmaları dizisi sona erer.

Bunlar katılma tepkimeleridir: küçük bir molekül ayrılmaz.

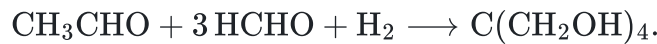
Hidrojenlenme: E → F.

Hidrojen, $[\text{H}][\text{H}]$, kalan aldehit grubunu dördüncü bir hidroksimetil grubuna indirger:



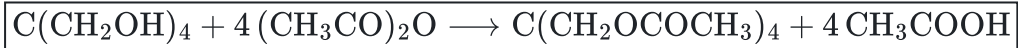
Dolayısıyla **F** ürünü, merkezdeki bir karbonun dört özdeş $-\text{CH}_2\text{OH}$ grubuna bağlı olduğu **pentaeritritoldür**. Bu yapı hem molekül formülüyle hem de asetillenebilen dört hidroksil grubunun bulunmasıyla uyumludur.

Hidrojenlenme adımı dâhil sentezin toplam tepkimesi şöyledir:

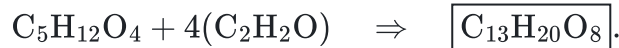


Asetillenme: F → G.

Dört hidroksil grubunun tamamı asetillenir:



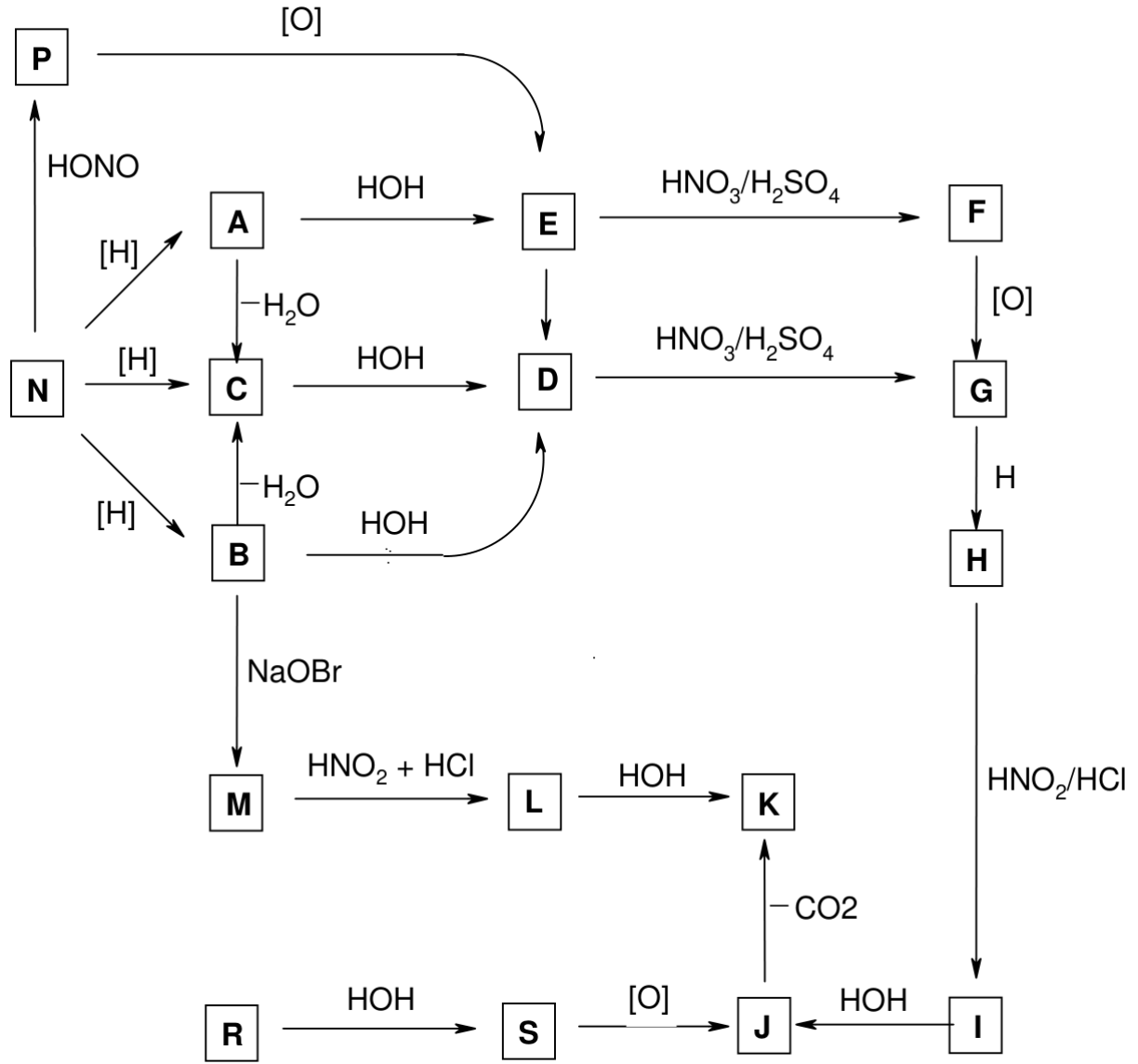
Böylece **G**, **pentaeritritol tetraasetattır**. Her hidroksil hidrojeninin yerini bir asetil grubu alır; bunun sonucunda hidroksil grubu başına net olarak $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ eklenir. Dolayısıyla molekül formülü şöyle bulunur:



Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: A ve B izomerlerinin ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$) tepkime şeması: A-S bileşikleri

A ve **B** bileşiklerinin molekül formülü $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ olan izomerler olduğunu ve **M** bileşiğinin bağlı molekül kütlesinin 93 olduğunu bilerek, aşağıdaki tepkime şemasında verilen tepkimeleri dikkate alıp **A**'dan **S**'ye kadar olan bileşiklerin formüllerini belirleyiniz:



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

7. Bileşiklerin kimlikleri aşağıda verilmiştir. Bu eşleştirmeler, *N*'ye bağlı üç indirgenme okunun yönünün tersine çevrilmesini gerektirir. *R*, *S* çifti, bu dalın kimyasal açıdan geçerli bir şekilde tamamlanmasını sağlar.

Bileşik	Adı	Formül	SMILES
A	Benzaldehit oksim (benzaldoksim)	C ₇ H ₇ NO	ON=Cc1ccccc1
B	Benzamit	C ₇ H ₇ NO	NC(=O)c1ccccc1
C	Benzonitril	C ₇ H ₅ N	N#Cc1ccccc1
D	Benzoik asit	C ₇ H ₆ O ₂	O=C(O)c1ccccc1
E	Benzaldehit	C ₇ H ₆ O	O=Cc1ccccc1
F	3-Nitrobenzaldehyt	C ₇ H ₅ NO ₃	O=Cc1cccc([N+](=O)[O-])c1

Bileşik	Adı	Formül	SMILES
G	3-Nitrobenzoik asit	$C_7H_5NO_4$	<chem>O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1</chem>
H	3-Aminobenzoik asit	$C_7H_7NO_2$	<chem>Nc1cccc(C(=O)O)c1</chem>
I	3-Karboksibenzendiazonyum klorür	$[C_7H_5N_2O_2]^+ Cl^-$	<chem>O=C(O)c1cccc([N+]#N)c1.[Cl-]</chem>
J	3-Hidroksibenzoik asit	$C_7H_6O_3$	<chem>O=C(O)c1cccc(O)c1</chem>
K	Fenol	C_6H_6O	<chem>Oc1ccccc1</chem>
L	Benzendiazonyum klorür	$[C_6H_5N_2]^+ Cl^-$	<chem>N#[N+]c1ccccc1.[Cl-]</chem>
M	Anilin	C_6H_7N	<chem>Nc1ccccc1</chem>
N	Benzilamin	C_7H_9N	<chem>NCc1ccccc1</chem>
P	Benzil alkol	C_7H_8O	<chem>OCc1ccccc1</chem>
R	3-Formilbenzendiazonyum klorür	$[C_7H_5N_2O]^+ Cl^-$	<chem>O=Cc1cccc([N+]#N)c1.[Cl-]</chem>
S	3-Hidroksibenzaldehit	$C_7H_6O_2$	<chem>O=Cc1cccc(O)c1</chem>

Şemada *O* veya *Q* ile etiketlenmiş bileşik bulunmamaktadır. *A*'daki oksim çift bağının konfigürasyonu belirtilmemiştir; bu nedenle SMILES gösteriminde *E/Z* stereokimyası atanmamıştır.

Çözüm

7. Bileşiklerin adları ve yapıları yukarıda listelenmiştir. Aşağıdaki denklemlerde, iki sübstitüent taşıyan her benzen halkasının sübstitüentleri **1,3-konumlarındadır**. [H] ve [O] simgeleri sırasıyla biçimsel indirgeme ve yükseltgeme eşdeğerlerini gösterir. Hidrolizler, nötr ürünler içeren denkleştirilmiş toplam tepkime denklemleri olarak yazılmıştır; gerektiğinde asidik/bazik koşulların ve tepkime sonrası işlemlerin uygulandığı varsayılmıştır.

***B*'nin ve $M \rightarrow L \rightarrow K$ dalının belirlenmesi.**

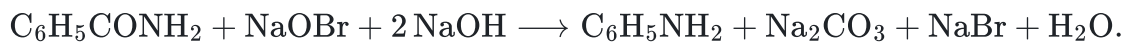
B'nin sodyum hipobromit ile tepkimesi, bir primer amidin **Hofmann çevrilmesine** uğradığını gösterir. Karbonil karbonu yapıdan ayrılırken geriye kalan organik grup amino grubuna bağlanır.

C_7H_7NO 'dan yola çıkıldığında oluşan aminin formülü C_6H_7N olur:

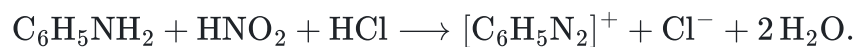
$$M_r = 6(12) + 7(1) + 14 = 93.$$

Bağıl molekül kütlesi boyutsuzdur. Bu sonuç, verilen değerle örtüşür. Şemanın diğer kısımlarındaki aromatik tepkimelerle birlikte bu bulgu, *M*'nin **anilin**, *B*'nin ise **benzamid** olduğunu gösterir.

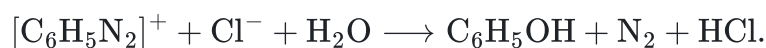
Bazik koşullardaki denkleştirilmiş tepkime denklemi şöyledir:



Anilin, soğuk hidroklorik asit ortamında diazolanarak *L*'yi, yani **benzendiazonyum klorürü** verir:



Diazonyum tuzu suyla ısıtıldığında diazonyum grubunun yerini bir hidroksil grubu alır ve *K*, yani **fenol** oluşur:

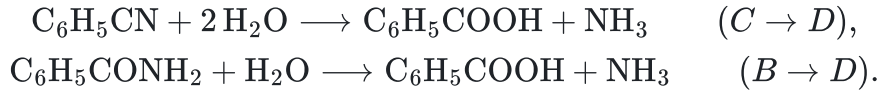


A, C, D, E'nin belirlenmesi.

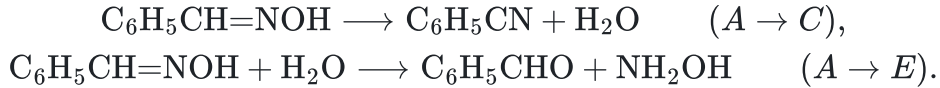
Benzamidin dehidrasyonu *C*'yi, yani **benzonitrili** verir:



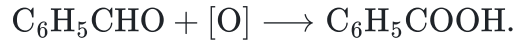
Hem nitrilin hem de amidin hidrolizi *D*'yi, yani **benzoik asidi** verir:



Su kaybederek benzonitril oluşturan, ancak hidrolizle farklı bir bileşiğe dönüşen *A* izomeri **benzaldehit oksimdir**. Dehidrasyon ve hidroliz tepkimeleri şöyledir:

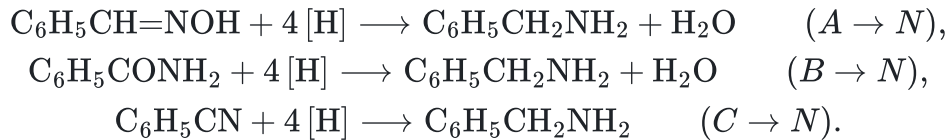


Burada azot içeren hidroliz ürünü hidroksilamindir, NO. Dolayısıyla *E*, **benzaldehittir**. Etiketlenmemiş *E* → *D* dönüşümü bir yükseltgenmedir:



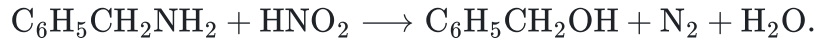
N, P'nin belirlenmesi ve indirgenme oklarının açıklığa kavuşturulması.

Bir aldoksimin, nitrilin veya primer amidin indirgenmesi, karşılık gelen primer amini verir. Bu nedenle *A, B, C*'nin tümü *N*'yi, yani **benzilamini** verir:



Bu tepkimeler, *N*'nin yanında basılı olan okların yönlerinin tersine çevrilmesini gerektirir.

Benzilamin, nitroz asitle tepkimeye girerek azot gazı çıkışıyla birlikte *P*'yi, yani **benzil alkolü** verir:



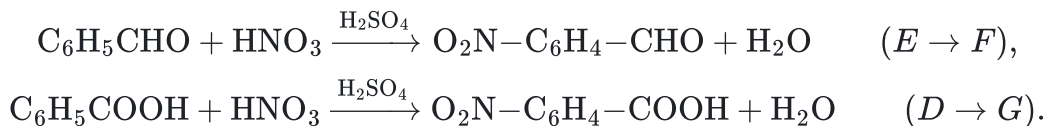
Benzil alkolün kontrollü yükseltgenmesi benzaldehit oluşturur ve *P* → *E* bağlantısını doğrular:



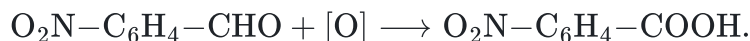
F, G, H, I, J'nin belirlenmesi.

Hem aldehit grubu hem de karboksil grubu, elektrofilik aromatik sübstitüsyonda **meta yönlendiricidir**.

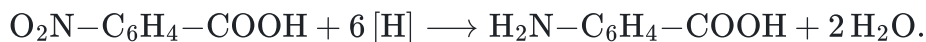
Buna göre başlıca mononitrolama ürünleri *F*, yani **3-nitrobenzaldehit** ve *G*, yani **3-nitrobenzoik asittir**:



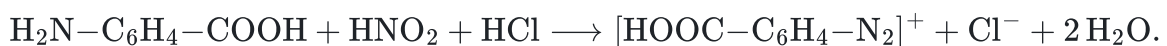
F'deki aldehit grubunun yükseltgenmesi aynı asidi, *G*'yi verir:



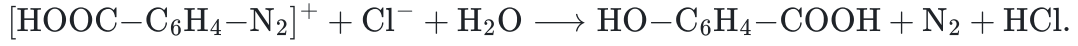
Nitro grubunun seçici indirgenmesi *H*'yi, yani **3-aminobenzoik asidi** verir:



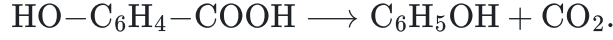
Diazolama *I*'yi, yani **3-karboksibenzendiazonyum klorürü** verir:



Bu diazonyum tuzunun hidrolizi J' 'yi, yani **3-hidroksibenzoik asidi** verir:



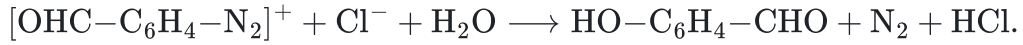
Dekarboksilasyon fenol verir; bu sonuç, K' 'nin bağımsız olarak belirlenmiş kimliğiyle uyumludur:



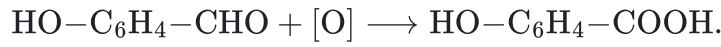
Bu son denklem toplam dönüşümü ifade eder; uygun bazik dekarboksilasyon koşulları ve ardından asitlendirme uygulanabilir.

$R \rightarrow S \rightarrow J$ dalının standart tepkimelerle tamamlanması.

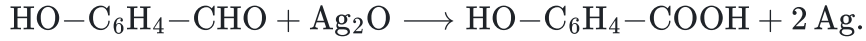
R olarak **3-formilbenzendiazonyum klorürü** seçelim. Bu bileşiğin hidrolizi, diğer dallarda kullanılan aynı diazonyumdan fenole dönüşüm yoluyla S' 'yi, yani **3-hidroksibenzaldehiti** verir:



Ardından, ılımlı koşullarda aldehit grubuna seçici bir yükseltgenme J' 'yi verir:



Örneğin, gümüş(I) ile yükseltgenme ve ardından asidik ortamda gerçekleştirilen tepkime sonrası işlemler bu dönüşümü sağlar. Toplam stokiometrisi şu şekilde gösterilebilir:



Kolayca yükseltgenen aldehit grubu, fenolik grubu koruyan ılımlı koşulların kullanılmasını sağlar.

Dolayısıyla önerilen bu daldaki her iki adım da standart dönüşümlerdir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.