

IChO 1991

Teorik sorular ve çözümler · Łódź, Polonya · 6 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1991/

Soru 1: Ti_2S ve CuS 'nin asitlerde çözünmesi

1.1 0.1 mol Ti_2S 'nin, koordinasyon yapmayan herhangi bir kuvvetli monoprotik asidin 1 M çözeltisinde çözündüğünü gösteriniz.

1.2 0.1 CuS 'nin 1 M HNO_3 çözeltisinde çözündüğünü, ancak 1 M HCl çözeltisinde çözünmediğini gösteriniz.

Veriler:

Cu^{2+} iyonlarının sulu çözeltielerde klorür iyonlarıyla kararlı kompleksler oluşturmadığını varsayınız.

$$E^0(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.48 \text{ V} \quad E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{aq})) = 0.96 \text{ V}$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{S}) = 7$$

$$pK_a(\text{HS}^-) = 13$$

$$K_{sp}(\text{Ti}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-20}$$

$$K_{sp}(\text{CuS}) = 1 \times 10^{-35}$$

NO 'nun sudaki çözünürlüğü (298 K): $2.53 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

H_2S 'nin sudaki çözünürlüğü (298 K): 0.1 mol dm^{-3}

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Basılı soruda hacim belirtilmediğinden, sayısal gösterimlerde **başlangıçta 1 M olan her bir asit çözeltisinden** 1.00 dm^3 kullanılmıştır.

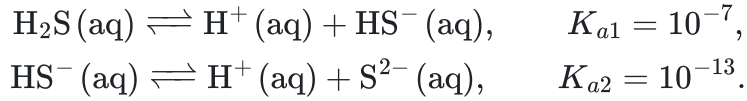
- 1.1:** 0.1 mol Ti_2S 'nin tamamı çözünür. Tamamen çözündükten sonra iyon çarpımı 6.3×10^{-23} olur; bu değer $K_{sp} = 10^{-20}$ 'den küçüktür.
- 1.2:** 0.1 mol CuS 'nin tamamı, sülfürün kükürde yükseltgenmesi ve nitratin azot monoksite indirgenmesi yoluyla nitrik asitte çözünür. Toplam tepkimenin denge sabiti yaklaşık 1.4×10^{41} 'dir. Hidroklorik asitte ise denge çözünürlüğü yalnızca $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ 'tür.

Çözüm

$T = 298 \text{ K}$ alınız, aktiviteleri derişimlerin standart derişim olan 1 mol dm^{-3} 'e bölümüyle yaklaşık olarak ifade ediniz ve saf katıların ve suyun aktivitesini bir kabul ediniz. Aşağıdaki denge bağıntılarına yerleştirilen derişimler, mol dm^{-3} cinsinden sayısal değerlerdir. Çözelti hacmindeki derişimleri ihmal ediniz.

1.1 — Talyum(I) sülfürün çözünmesi

Asit ayrışma dengeleri şöyledir:

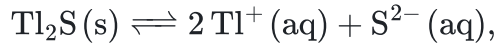


Buna göre,

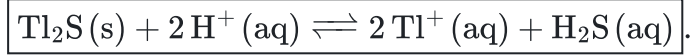
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-20}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Dolayısıyla kuvvetli asit, serbest sülfür iyonu derişimini büyük ölçüde azaltır.

Çözünme tepkimesi,



sülfür iyonunun protonlanmasıyla birleştirildiğinde şu tepkime elde edilir:



Bu tepkimenin denge sabiti şöyledir:

$$K_{\text{Tl}} = \frac{K_{sp}(\text{Tl}_2\text{S})}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-20}}{10^{-20}} = 1.$$

Başlangıçta 1 M olan 1.00 dm^3 asit çözeltisinde 0.1 mol 'ün tamamen çözünmesini sınavalım. Oluşacak derişimler yaklaşık olarak şöyle olur:

$$\begin{aligned}[\text{Tl}^+] &= 0.20 \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{H}_2\text{S}] &= 0.10 \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{H}^+] &= 1.00 - 2(0.10) = 0.80 \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

Hidrojen sülfür derişimi, verilen çözünürlük değerine ulaşır; bu gazın ortamdaki uzaklaşması çözünmeyi daha da destekler.

Buna karşılık gelen sülfür iyonu derişimi şöyledir:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-20}(0.10)}{(0.80)^2} = 1.56 \times 10^{-21} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$Q_{sp} = [\text{Tl}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (0.20)^2(1.56 \times 10^{-21}) = 6.25 \times 10^{-23} < 10^{-20}.$$

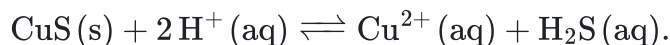
Katının tamamı çözüldükten sonra bile çözelti, Tl_2S bakımından doymamış durumdadır. **Bu nedenle tamamen çözünme termodinamik açıdan elverişlidir.**

Belirtilen model kapsamında, koordinasyon yapmayan kuvvetli bir monoprotik asit gerekli hidrojen iyonlarını sağlarken, anyonu bu dengeye katılmaz. Dolayısıyla sonuç, bu anyonun türüne bağlı değildir.

1.2 — Bakır(II) sülfürün çözünmesi

Hidroklorik asitte

Asidin etkisiyle gerçekleşen karşılık gelen tepkime şöyledir:



Bu tepkimenin denge sabiti şöyledir:

$$K_{\text{Cu,acid}} = \frac{K_{sp}(\text{CuS})}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-35}}{10^{-20}} = 10^{-15}.$$

Başlangıçta 1 M olan hidroklorik asitteki molar çözünürlük s olsun. Çözünmüş sülfürün neredeyse tamamı hidrojen sülfür biçiminde bulunur; dolayısıyla

$$[\text{Cu}^{2+}] \simeq [\text{H}_2\text{S}] \simeq s, \quad [\text{H}^+] \simeq 1.$$

Böylece,

$$K_{\text{Cu,acid}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \simeq s^2,$$

buradan şu sonuç elde edilir:

$$s \simeq \sqrt{10^{-15}} = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bu derişimde proton tüketimi ihmal edilebilir düzeydedir; bu da yapılan yaklaşımı doğrular. Hidrojen sülfür derişimi de verilen çözünürlük değerinin çok altındadır.

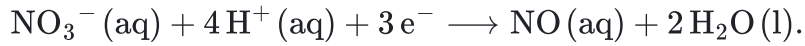
Dolayısıyla 1.00 dm^3 içinde yalnızca yaklaşık $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol}$ çözünür. Kararlı bakır–klorür komplekslerinin oluşmadığı kabul edildiğinden, kompleks oluşumu ek bir itici güç sağlamaz. **İstenen 0.1 mol, bu hacimdeki hidroklorik asitte çözünmez.**

Nitrik asitte

Nitrat, sülfürü elementel kükürde yükseltgeyerek ek bir çözünme yolu sağlar. İlgili yarı tepkimeler şöyledir:



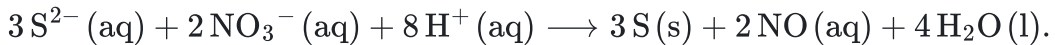
ve



Standart hücre potansiyeli şöyledir:

$$E_{\text{cell}}^0 = 0.96 - (-0.48) = 1.44 \text{ V}.$$

Elektron aktarımı denkleştirildiğinde şu tepkime elde edilir:



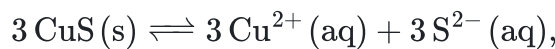
Altı elektron aktarıldığından,

$$\ln K_{\text{redox}} = \frac{6FE_{\text{cell}}^0}{RT},$$

ya da

$$\log_{10} K_{\text{redox}} = \frac{6(96487)(1.44)}{(8.314)(298) \ln 10} = 146.13.$$

Bu yükseltgenmenin, katının düşük çözünürlüğünü de aşması gerekir. Çözünme tepkimesinin üç katı,



eklendiğinde toplam tepkime elde edilir:



Tepkimeler toplandığında denge sabitleri çarpılır:

$$K_{\text{overall}} = K_{sp}(\text{CuS})^3 K_{\text{redox}} = (10^{-35})^3 10^{146.13}.$$

Dolayısıyla,

$$K_{\text{overall}} \simeq 1.4 \times 10^{41}.$$

Tamamen çözünmeyi açıkça kontrol etmek için, 0.1 mol CuS'nin tükettiği miktarlar şöyledir:

$$n(\text{H}^+) = \frac{8}{3}(0.1) = 0.267 \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_3^-) = \frac{2}{3}(0.1) = 0.0667 \text{ mol}.$$

Seçilen 1.00 dm^3 hacimde, son derişimler buna göre şöyle olur:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.100, \quad [\text{H}^+] = 0.733, \quad [\text{NO}_3^-] = 0.933 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Tepkime 0.0667 mol azot monoksit oluşturur. Verilen gaz çözünürlüğünün geçerli olduğu koşulda, bu hacimde yalnızca 0.0253 mol çözünmüş hâlde kalabilir; gazın fazlası ortamdan uzaklaşabilir:



Verilen çözünmüş gaz derişimi üst sınır olarak kullanıldığında,

$$Q_{\text{overall}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{NO}]^2}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^8} \leq \frac{(0.100)^3 (0.0253)^2}{(0.933)^2 (0.733)^8} \simeq 8.8 \times 10^{-6}.$$

Şu eşitsizlik sağlandığından,

$$Q_{\text{overall}} \ll K_{\text{overall}},$$

0.1 mol **bakır(II) sülfürün tamamı nitrik asitte çözünür** ve geriye bol miktarda asit kalır.

Kimyasal türlerin adları ve SMILES gösterimleri

Formül	Adı	SMILES
Tl ₂ S	Talyum(I) sülfür	[Tl+] . [Tl+] . [S-2]
CuS	Bakır(II) sülfür	[Cu+2] . [S-2]
Tl ⁺	Talyum(I) iyonu	[Tl+]
Cu ²⁺	Bakır(II) iyonu	[Cu+2]
H ⁺	Hidrojen iyonu, proton	[H+]
S ²⁻	Sülfür iyonu	[S-2]
HS ⁻	Hidrojensülfür iyonu	[SH-]
H ₂ S	Hidrojen sülfür	S
HNO ₃	Nitrik asit	O=[N+]([O-])O
HCl	Hidrojen klorür; suda hidroklorik asit	Cl
NO ₃ ⁻	Nitrat iyonu	[O-][N+](=O)[O-]
Cl ⁻	Klorür iyonu	[Cl-]
NO	Azot monoksit, nitrik oksit	[N]=O
H ₂ O	Su	O
S ₈	Siklooktakükürt, sıradan katı kükürdün moleküler biçimi	S1SSSSSSS1

Katı sülfürlerin SMILES gösterimleri, denge modelinde kullanılan biçimsel iyonik bileşimleri belirtir; kristaldeki bağlanmayı veya geometriyi tanımlamaz. Asitlerin SMILES gösterimleri nötr molekülleri gösterirken, hesaplamalarda kuvvetli asitler ayrılmış durumdadır. Protonun hidratasyonu örtük olarak

kabul edilmiştir. Tepkime denklemlerinde elementel kükürt, kükürt atomu başına S (s) olarak yazılır; S₈ SMILES gösterimi, taç konformasyonunu belirtmeden halkadaki bağlanma düzenini belirtir.

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

Soru 2: Bir hidrokarbon polimerinin ve bozunma ürünlerinin yapısı

Bir **X** polimeri % 88.25 C ve % 11.75 H içerir. Seyreltik çözeltilerde brom ve ozonla tepkimeye girer. **X**'in ısıl bozunması sonucunda % 58 verimle uçucu bir **Y** sıvısı oluşur. **Y**, 34 °C'de kaynamaya başlar ve % 88.25 C ile % 11.72 H içerir. Hem **X**'in krakingi hem de **Y**'nin Diels-Alder tipi halkalaşması sonucunda kaynama noktası daha yüksek bazı ürünler oluşur. **Y** buharının yoğunluğu hidrojeninkinin 34 katıdır.

Y'nin bromlanması sonucunda kütlece % 82.5 brom içeren bir bileşik elde edilir. **Y**'nin ozonolizini izleyen ılımlı indirgeme sonucunda **A : B = 2 : 1** mol oranında **A** ve **B** elde edilmiştir. Yalnızca **B** bileşiği iyodoform tepkimesinde pozitif sonuç vermiştir.

2.1 Y'nin molekül formülünü ve molar kütleini belirleyiniz.

2.2 Y, A ve B bileşiklerinin yapılarını gösteriniz.

2.3 Y'nin bromla tepkimesinin denklemini yazınız.

13.6 g **X**'in katalitik hidrojenlenmesinde 0.2 mol hidrojen tüketilmiştir. **X**'in ozonolizini izleyen ılımlı indirgeme sonucunda **Z** bileşiği (% 60.0 C, % 8.0 H) elde edilmiştir.

2.4 Z'nin molekül formülünü ve **X**'in doymamışlık derecesini veriniz.

Z bileşiği Fehling çözeltisiyle pozitif tepkime vermiştir. **Z**'nin ılımlı yükseltgenmesi sonucunda bir **C** asidi elde edilmiştir. **C** asidinin bir çözeltisi, sulu KOH çözeltisiyle titre edilmiştir (indikatör olarak fenolftalein kullanılmıştır). 0.116 g **C**'nin nötralleştirilmesi için 0.001 mol KOH gerekmiştir.

İyodoform tepkimesinde 2.90 g'lık bir **C** numunesinden 9.85 g iyodoform elde edilmiştir. Ayrıca, bazik süzüntünün asitlendirilmesiyle **D** bileşiği elde edilmiştir.

2.5 C'nin molar kütle nedir ve **Z**'de hangi fonksiyonel gruplar bulunur?

D, ısıtıldığında su kaybederek **E**'yi oluşturur. Hem **D** hem de **E**, asitlendirilmiş etanolün fazlasıyla tepkimeye girerek **F**'yi (C₈H₁₄O₄) oluşturur.

2.6 C, D, E, F ve Z'nin yapılarını çizin.

2.7 X, stereodüzenli izomerik biçimlerde bulunur. **X**'in olası iki stereoizomeri için (en az 3 monomer birimi içeren) yapıları gösteriniz.

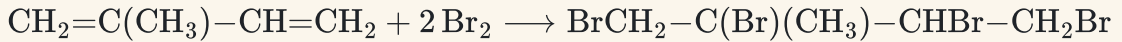
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1 Y:** C_5H_8 , molar kütle $M = 68 \text{ g mol}^{-1}$.

- **2.2 Y, izopren (2-metilbüt-1,3-dien)** bileşiğidir, $C=C(C)C=C$. **A, metanal (formaldehit)** bileşiğidir, $C=O$. **B, 2-oksopropanal (metilglioksal)** bileşiğidir, $CC(=O)C=O$.

- **2.3**

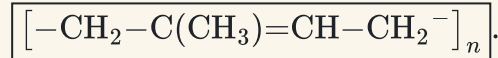


Ürün **1,2,3,4-tetrabromo-2-metilbütan** bileşiğidir, $BrCC(Br)(C)C(Br)CBr$; veriler ürünün stereokimyasını belirtmemektedir.

- **2.4 Z:** $C_5H_8O_2$. **X,** her C_5H_8 tekrarlayan birimi başına bir $C=C$ bağı içerir.
- **2.5** $M(C) = 116 \text{ g mol}^{-1}$. **Z, bir aldehit grubu ve bir metil keton grubu** içerir.
- **2.6**

Bileşik	Adı	SMILES
C	4-Oksopentanoik asit veya levulinik asit	<chem>CC(=O)CCC(=O)O</chem>
D	Bütandioik asit veya süksinik asit	<chem>O=C(O)CCC(=O)O</chem>
E	Süksinik anhidrit	<chem>O=C1CCC(=O)O1</chem>
F	Dietil bütandioat veya dietil süksinat	<chem>CCOC(=O)CCC(=O)OCC</chem>
Z	4-Oksopentanal	<chem>CC(=O)CCC=O</chem>

- **2.7 X,** tekrarlayan birimi



olan **1,4-poliizopren** bileşiğidir. İki stereodüzenli biçimin üç tekrarlayan birim içeren parçaları şöyledir:

cis-1,4-Poliizopren: $*C/C(C)=C\backslash CC/C(C)=C\backslash CC/C(C)=C\backslash C*$

trans-1,4-Poliizopren: $*C/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C(C)=C/C*$

Burada *, polimer zincirinin devam ettiğini belirtir. Ana zincire ait süstitüentler cis biçiminde her çift bağı aynı tarafında, trans biçiminde ise karşı taraflarındadır.

Çözüm

Hesaplamalarda karbon, hidrojen, oksijen, brom ve iyot için sırasıyla geleneksel yuvarlatılmış atom kütleleri olan 12, 1, 16, 80, 127 kullanılmıştır.

2.1 — Y'nin molekül formülü ve molar kütlesi

Aynı sıcaklık ve basınçta gazların yoğunlukları molar kütleleriyle orantılıdır. Referans alınan gaz moleküler hidrojen, H_2 , $[H][H]$, olduğundan

$$M(Y) = 34M(H_2) = 34(2) = 68 \text{ g mol}^{-1}.$$

Element analizi şu sonucu verir:

$$n(C) : n(H) = \frac{88.25}{12} : \frac{11.72}{1} = 7.354 : 11.72 \simeq 5 : 8.$$

Böylece basit formül C_5H_8 olur; bu formülün kütlesi

$$5(12) + 8(1) = 68.$$

Dolayısıyla bu, aynı zamanda molekül formülüdür:

$$\boxed{\mathbf{Y} = \text{C}_5\text{H}_8, \quad M(\mathbf{Y}) = 68 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Verilen yüzdelerin toplamı % 99.97'dir; bu küçük fark formülü değiştirmez.

2.2 — $\mathbf{Y}$, $\mathbf{A}$ ve $\mathbf{B}$ 'nin belirlenmesi

$\mathbf{Y}$ 'nin doymamışlık derecesi

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 8}{2} = 2.$$

$\mathbf{Y}$ 'nin molü başına katılan bromun mol sayısı x olsun. Katılma ürünündeki bromun kütle kesri

$$\frac{160x}{68 + 160x} = 0.825,$$

eşitliğini verir; buradan $x \simeq 2$ bulunur. Diels–Alder tepkimesine girme özelliği ve ozonoliz sonuçlarıyla birlikte bu bulgu, $\mathbf{Y}$ 'nin bir dien olduğunu gösterir.

Ozonoliz sonucunda toplam beş karbon atomu içeren iki $\mathbf{A}$ molekülü ve bir $\mathbf{B}$ molekülü oluşur. İyodoform tepkimesinde pozitif sonuç veren bir karbonil bileşiğinin en az iki karbon atomu içermesi gerektiğinden, $\mathbf{A}$ bir karbon, $\mathbf{B}$ ise üç karbon içermelidir.

Dolayısıyla tek karbonlu karbonil ürünü **metanal**, $\text{C}=\text{O}$, bileşiğidir:



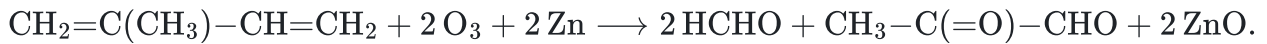
İki çift bağın parçalanması toplam dört karbonil oksijeni oluşturur. İki metanal molekülü hesaba katıldıktan sonra kalan ürünün formülü $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ olur. İyodoform tepkimesinde pozitif sonuç vermesi, bir metil keton grubunun varlığını gösterir. Sonuç olarak $\mathbf{B}$, **2-oksopropanal**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{O}$, bileşiğidir:



Bu bileşiğin karbonil karbonlarının her biri bir uç metilen grubuna yeniden bağlandığında **izopren**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}=\text{C}$, yapısı elde edilir:



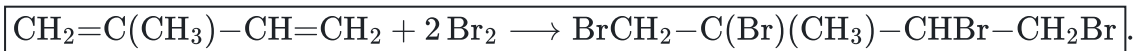
İlımlı indirgeme reaktifi olarak çinko seçildiğinde, denkleştirilmiş toplam ozonoliz denklemi şöyledir:



Bu, gözlenen $\mathbf{A} : \mathbf{B} = 2 : 1$ oranını tam olarak verir.

2.3 — $\mathbf{Y}$ 'nin bromlanması

Bromun, BrBr , fazlası her iki çift bağa da katılır:



Ürün, formülü $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$ olan **1,2,3,4-tetrabromo-2-metilbütan**, $\text{BrCC}(\text{Br})(\text{C})\text{C}(\text{Br})\text{CBr}$, bileşiğidir. Brom içeriği

$$w(\text{Br}) = \frac{4(80)}{68 + 4(80)} \times 100\% = 82.47\% \simeq 82.5\%.$$

Dolayısıyla bildirilen ürün, iki eşdeğer bromun tam katılmasına karşılık gelir.

2.4 — Z'nin formülü ve X'in doymamışlığı

X'in bileşimi, her birinin molar kütlesi 68 g mol^{-1} olan C_5H_8 tekrarlayan birimlerine karşılık gelir. Dolayısıyla 13.6 g'da bulunan miktar

$$n(\text{tekrarlayan birimler}) = \frac{13.6 \text{ g}}{68 \text{ g mol}^{-1}} = 0.200 \text{ mol}.$$

Bu miktar 0.2 mol hidrojen tüketir. Her karbon–karbon çift bağı bir hidrojen molekülü tükettiğinden,

$$\boxed{\text{X, her } \text{C}_5\text{H}_8 \text{ tekrarlayan birimi başına bir C=C bağı içerir.}}$$

Z için oksijen yüzdesi

$$100.0 - 60.0 - 8.0 = 32.0\%.$$

Atom oranı

$$\frac{60.0}{12} : \frac{8.0}{1} : \frac{32.0}{16} = 5 : 8 : 2,$$

olduğundan basit formülü $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ olur.

Ana zincirdeki ardışık çift bağların parçalanması, iki ucu karbonil grubu olan parçalar oluşturur. Beş karbonlu her tekrarlanma aralığında böyle bir çift bağ bulunduğundan, oluşan parça bir basit formül birimi içerir:

$$\boxed{\text{Z} = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2}, \quad M(\text{Z}) = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu polimer hesaplamalarında uç gruplar ihmal edilmiştir. Ölçülen doymamışlık, tekrarlayan birim başına bir niceliktir; zincirin tamamının toplam DBE değerini bulmak için zincir uzunluğu ve uç grupların yapıları gereklidir.

2.5 — C'nin molar kütlesi ve Z'deki fonksiyonel gruplar

İndirgeyici ozonoliz karbonil grupları verir. Fehling tepkimesinin pozitif olması, Z'deki iki karbonil grubundan en az birinin aldehit olduğunu gösterir.

Karboksil gruplarına yükseltgenen aldehit gruplarının sayısı q olsun. Her yükseltgenme, karbon veya hidrojen sayısını değiştirmeden bir oksijen atomu eklediğinden

$$M(\text{C}) = 100 + 16q.$$

Titrasyon, asidin eşdeğer kütlesini verir:

$$\frac{M(\text{C})}{q} = \frac{0.116 \text{ g}}{0.001 \text{ mol}} = 116 \text{ g mol}^{-1}$$

Bu değer, nötralleştirilen karboksil gruplarının molü başınadır. Dolayısıyla,

$$100 + 16q = 116q, \quad q = 1.$$

Böylece Z, bir aldehit grubu ve bir keton grubu içerir ve

$$\boxed{M(\text{C}) = 116 \text{ g mol}^{-1}}, \quad \text{C} = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3.$$

İyodoformun, diğer adıyla **triiodometanın**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$, molar kütlesi

$$M(\text{CHI}_3) = 12 + 1 + 3(127) = 394 \text{ g mol}^{-1}.$$

DeneySEL miktarlar şöyledir:

$$n(\mathbf{C}) = \frac{2.90}{116} = 0.0250 \text{ mol},$$

$$n(\text{CHI}_3) = \frac{9.85}{394} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla her **C** molekülü bir iyodoform molekülü oluşturur; bu da bir metil keton grubunun varlığını ortaya koyar. Ilımlı yükseltgenmede bu keton grubu korunduğundan, **Z** şu grupları içerir:

bir $-\text{CHO}$ grubu ve bir $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ grubu.

2.6 — C, D, E, F ve Z'nin yapıları

Haloform tepkimesi, **C**'nin metil keton grubunu bir karboksil grubuna dönüştürürken metil karbonunu iyodoform olarak uzaklaştırır. Dolayısıyla asitlendirmeden sonra elde edilen **D**, dört karbonlu bir dikarboksilik asittir.

Dietil ester **F**'nin, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, oluşumu



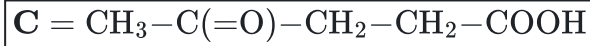
formülüyle tutarlıdır; çünkü iki asidik hidrojenin etil gruplarıyla yer değiştirmesi toplamda C_4H_8 eklenmesine yol açar.

Isıtıldığında su kaybetmesi, **D**'nin **süksinik asit**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$, olduğunu gösterir:

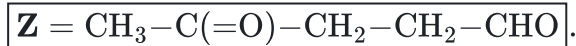


Bu bileşiğin iki karboksil grubu, kararlı beş üyeli bir halkalı anhidrit oluşturur. Diğer olası dört karbonlu diasit olan **metilmalonik asit**, $\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, ise ısıtıldığında karakteristik olarak dekarboksilasyona uğrar.

Süksinik asitten geriye doğru gidildiğinde şu yapılar elde edilir:

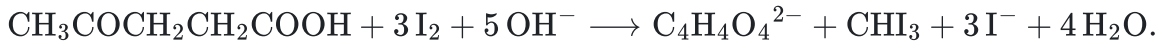


ve



Böylece **C**, **levulinik asit**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$, ve **Z**, **4-okso pentanal**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$, bileşiğidir.

Bazık çözeltideki denkleştirilmiş haloform tepkimesi şöyledir:



$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ ürünü **süksinat iyonudur**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Asitlendirme sonucunda **D** elde edilir:

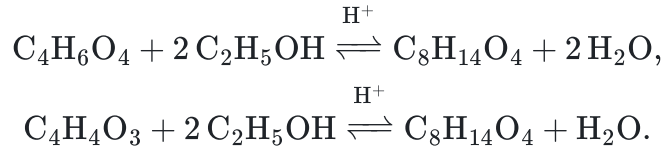


Isıtma sonucunda **süksinik anhidrit E**, $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{O}1$, elde edilir:

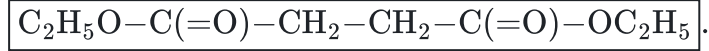


E'nin yapısını çizmek için sırasıyla bir oksijen atomu, bir karbonil karbonu, iki metilen karbonu ve ikinci bir karbonil karbonu içeren, tekrar halka oksijenine bağlanarak kapanan beş üyeli bir halka çiziniz.

Hem **D** hem de **E**, asitlendirilmiş **etanölün**, CCO , fazlasıyla **dietil süksinat F**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{OCC}$, verir:

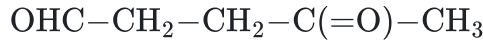


F'nin yapısı şöyledir:

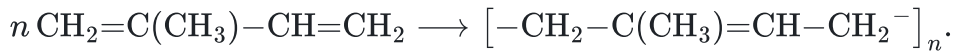


2.7 — X'in iki stereodüzenli yapısı

Ozonoliz ürünü

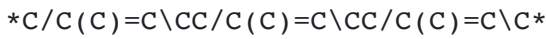


X'teki ardışık çift bağların birbirinden iki metilen grubuyla ayrıldığını gösterir. Alken karbonlarından biri hidrojen, diğeri metil taşır. Dolayısıyla ardışık karbonil uçları yeniden bağlandığında **1,4-poliizopren** elde edilir:



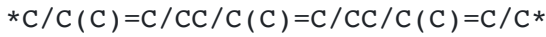
İki stereodüzenli biçimi şöyledir:

- **cis-1,4-Poliizopren**, doğal kauçuğun başlıca polimeri:



Her çift bağda, ana zincire ait iki metilen süstitüentini **aynı tarafta** çiziniz. Bu çift bağlar, devam eden polimer zincirinde *Z* konfigürasyonuna sahiptir.

- **trans-1,4-Poliizopren**, güta-perkanın başlıca polimeri:



Her çift bağda, ana zincire ait iki metilen süstitüentini **karşı taraflarda** çiziniz. Bu çift bağlar *E* konfigürasyonuna sahiptir.

Her SMILES, beş karbonlu üç tam tekrarlayan birim içerir. Yıldız işaretleri zincirin devam ettiğini belirtir; SMILES gösterimleri, zincirin belirli bir üç boyutlu konformasyonunu dayatmadan çift bağ konfigürasyonunu belirtir.

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

Soru 3: Gümüş/gümüş klorür ve kalomel elektrotları

Bir metalin, o metalin az çözünen bir tuzuyla kaplanmasıyla oluşturulan II. tür elektrotlar, az çözünen tuzun anyonunu içeren, çözünür bir tuzun çözeltisine daldırılır. Gümüş/gümüş klorür (Ag , AgCl/Cl^-) ve kalomel elektrodu (Hg , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) bu tür elektrotlara örnektir. Bu elektrotlardan oluşturulan $(-)\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^- \parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}(+)$ pilinin standart elektromotor kuvveti, $T = 298 \text{ K}$ sıcaklıkta $E^0 = 0.0455 \text{ V}$ değerindedir. Bu pilin sıcaklık katsayısı $dE^0/dT = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$ değerindedir.

3.1 Pilin her iki elektrodunda gerçekleşen tepkimelerin ve toplam pil tepkimesinin denklemlerini yazınız.

3.2 Pilde 298 K sıcaklıkta gerçekleşen sürecin Gibbs serbest enerji değişimini (ΔG^0) hesaplayınız. İşareti ne anlama gelir?

3.3 298 K sıcaklıkta gerçekleşen sürecin entalpi değişimini hesaplayınız.

$$\Delta S = n F \Delta E / \Delta T.$$

3.4 Ag/Ag^+ elektrodunun standart potansiyelinin $E^0 = 0.799 \text{ V}$ ve AgCl bileşiğinin çözünürlük çarpımının $K_{sp} = 1.73 \times 10^{-10}$ olduğunu bilerek gümüş/gümüş klorür elektrodunun standart elektrot potansiyelini hesaplayınız. $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ ile $E^0(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-)$ arasındaki bağıntıyı gösteren bir ifade türetiniz.

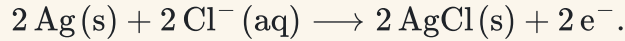
3.5 Kalomel elektrodunun standart potansiyelinin $E^0 = 0.798 \text{ V}$ olduğunu bilerek Hg_2Cl_2 bileşiğinin çözünürlük çarpımını hesaplayınız.

$$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T = 298 \text{ K}$$

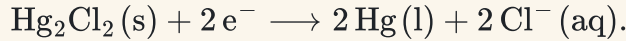
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

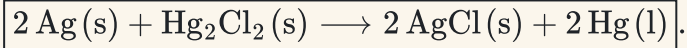
- **3.1** Negatif elektrot, yükseltgenme:



Pozitif elektrot, indirgenme:



Toplam:



- **3.2** $\Delta G^0 = -8.78 \text{ kJ mol}^{-1}$. İleri yöndeki tepkime, 298 K sıcaklıkta standart koşullar altında termodinamik açıdan kendiliğinden gerçekleşir.

- **3.3** $\Delta H^0 = +10.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Tepkime endotermiktir.

- **3.4**

$$E_{\text{AgCl}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl}) = 0.222 \text{ V}.$$

- **3.5** Basılı metinde verilen potansiyel, önceki verilerle tutarsızdır. **Eğer 0.798 V değeri $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0$ potansiyelini ifade ediyorsa, sonuç**

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1.12 \times 10^{-18}.$$

Çözüm

Aşağıdaki tüm elektrot potansiyellerinde indirgenme potansiyeli gösterimi kullanılmıştır. Termodinamik değişimler, **3.1**'de yazılan toplam tepkimenin bir molü başınadır. Çözünürlük çarpımları boyutsuz aktiviteler kullanılarak ifade edilmiştir.

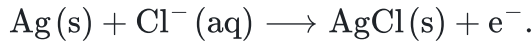
Türler ve bunların SMILES gösterimleri şöyledir:

Tür	SMILES
Gümüş, Ag	[Ag]
Cıva, Hg	[Hg]
Klorür iyonu, Cl ⁻	[Cl-]
Gümüş(I) iyonu, Ag ⁺	[Ag+]
Cıva(I) dimer iyonu, Hg ₂ ²⁺	[Hg+][Hg+]
Gümüş(I) klorür, AgCl	[Ag+] · [Cl-]
Cıva(I) klorür (kalomel), Hg ₂ Cl ₂	Cl[Hg][Hg]Cl

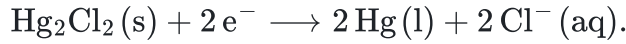
Bu SMILES gösterimleri, makroskopik metalik yapıları veya kristal yapıları değil; atomları, iyonları ya da formül birimlerindeki bağlanma düzenini temsil eder. Kalomel gösterimi, Cl–Hg–Hg–Cl biriminin doğrusal geometrisini kodlamaz.

3.1 Elektrot tepkimeleri ve toplam tepkime

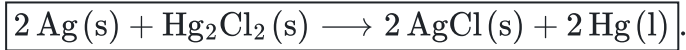
Bu galvanik pilin negatif elektrodu, yükseltgenmenin gerçekleştiği anottur. Gümüşün yükseltgenme basamağı 0'dan +1'e değişir ve çözünmeyen gümüş(I) klorür oluşur:



Pozitif elektrot olan katotta, kalomeldeki cıva(I) elementel cıva indirgenir. Her formül birimi, her biri bir elektron gerektiren iki cıva atomu içerir:



Gümüş yarı tepkimesi ikiyle çarpılıp diğer yarı tepkimeyle toplandığında hem elektronlar hem de klorür iyonları sadeleşir:



Dolayısıyla bu tepkimede aktarılan elektron sayısı $n = 2$ 'dir.

3.2 Gibbs serbest enerji değişimi

Tersinir bir elektrokimyasal pil için,

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ}.$$

Buna göre,

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -2(96487 \text{ C mol}^{-1})(0.0455 \text{ V}) \\ &= -8780.317 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-8.78 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Negatif işaret, tepkimenin yazıldığı yönde, 298 K sıcaklıkta standart koşullar altında termodinamik anlamda kendiliğinden ilerlediğini ve elektriksel iş sağlayabildiğini gösterir.

3.3 Entalpi değişimi

Verilen sıcaklık katsayısı kullanıldığında,

$$\Delta S^{\circ} = nF \frac{dE_{\text{cell}}^{\circ}}{dT}.$$

Böylece,

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= 2(96487)(3.38 \times 10^{-4}) \\ &= 65.2252 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

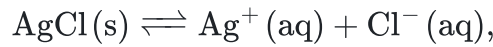
$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ olduğundan,

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \\ &= -8780.317 + (298)(65.2252) \\ &= 10656.8 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{+10.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Tepkime endotermiktir. Pozitif entropi değişimi, $T\Delta S^\circ$ terimini, ΔG° değerinin negatif olmasını sağlayacak kadar büyük kılar.

3.4 Gümüş/gümüş klorür elektrodunun standart potansiyeli

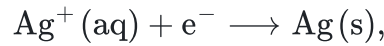
Çözünme dengesi şöyledir:



ve çözünürlük çarpımı

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+}a_{\text{Cl}^-}.$$

Aşağıdaki indirgenme için



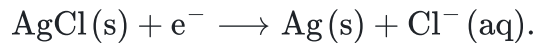
Nernst denklemi şöyledir:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

$a_{\text{Ag}^+} = K_{sp}/a_{\text{Cl}^-}$ yerine konulduğunda

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Gümüş/gümüş klorür indirgenmesi şöyledir:



Standart potansiyeli, $a_{\text{Cl}^-} = 1$ olduğunda elde edilir. Dolayısıyla, sorudaki gösterimle,

$$\boxed{E^0(\text{Ag, AgCl/Cl}^-) = E^0(\text{Ag/Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl})}.$$

Sayısal olarak,

$$\begin{aligned}E_{\text{AgCl}}^\circ &= 0.799 + \frac{(8.314)(298)}{96487} \ln(1.73 \times 10^{-10}) \\ &= 0.2218218 \text{ V} \\ &= \boxed{0.222 \text{ V}}.\end{aligned}$$

3.5 Kalomelin çözünürlük çarpımı

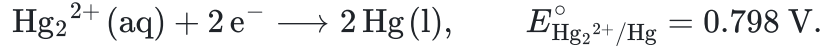
Öncelikle, verilen pil elektromotor kuvveti kalomel elektrodunun potansiyelini belirler:

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{calomel}}^\circ - E_{\text{AgCl}}^\circ.$$

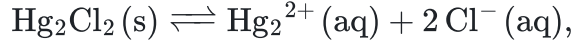
Buna göre,

$$E_{\text{calomel}}^\circ = 0.0455 + 0.2218218 = 0.2673218 \text{ V}.$$

Bu değer, **3.5** bölümünde açıkça kalomel potansiyeli olarak belirtilen 0.798 V ile çelişir. Bu değer aşağıdaki indirgenme tepkimesinin potansiyelini ifade ediyorsa tutarlı bir hesaplama yapılabilir:



Bu yorum altında kalomel aşağıdaki denkleme göre çözünür:



dolayısıyla

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2.$$

Bu çözünme tepkimesi cıva(I) indirgenmesine eklendiğinde kalomel elektrot tepkimesi elde edilir. Bu nedenle karşılık gelen standart Gibbs enerjileri aşağıdaki bağıntıyı sağlar:

$$-2FE_{\text{calomel}}^\circ = -RT \ln K_{sp} - 2FE_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ.$$

Yeniden düzenlendiğinde,

$$K_{sp} = \exp \left[\frac{2F}{RT} (E_{\text{calomel}}^\circ - E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ) \right].$$

Ara hesaplamada elde edilen yuvarlanmamış potansiyel kullanıldığında,

$$\begin{aligned} K_{sp} &= \exp \left[\frac{2(96487)}{(8.314)(298)} (0.2673218 - 0.798) \right] \\ &= \boxed{1.12 \times 10^{-18}}. \end{aligned}$$

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

Soru 4: Hidrojen atomunun enerji düzeyleri, Lyman serisi ve fotoelektrik etki

Hidrojen atomunun kararlı durumlarının enerjisi şu bağıntıyla verilir: $E_n = -2.18 \times 10^{-18} / n^2 \text{ [J]}$

Burada n , baş kuantum sayısını belirtir.

4.1 $n = 2$ (birinci uyarılmış durum) ile $n = 1$ (temel durum) arasındaki ve $n = 7$ ile $n = 1$ arasındaki enerji farklarını hesaplayınız.

4.2 Lyman serisi spektrumun hangi bölgesinde yer alır?

4.3 Lyman serisinin birinci ve/veya altıncı çizgisinde yayımlanan tek bir foton aşağıdakileri iyonlaştırabilir mi?

a) temel durumdaki başka bir hidrojen atomunu?

b) Cu kristalindeki bir bakır atomunu?

Cu için elektron çıkarma işi $\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}$ değerindedir.

4.4 Lyman serisinin birinci ve altıncı çizgilerinden gelen fotonlarla ışınlanan bir bakır kristalinden yayımlanan elektronların de Broglie dalga boylarını hesaplayınız.

$$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s}; \quad m_e = 9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}; \quad c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Cevaplar

- **4.1** $E_2 - E_1 = 1.64 \times 10^{-18} \text{ J}$; $E_7 - E_1 = 2.14 \times 10^{-18} \text{ J}$.
- **4.2 Morötesi**, daha özel olarak vakum morötesi bölgesi: yaklaşık 91.1–121 nm; seri sınırı 91.1 nm değerindedir.
- **4.3(a)** Fotonların **hiçbiri** temel durumdaki bir hidrojen atomunu iyonlaştıramaz.
- **4.3(b)** Fotonların **her ikisi de** bakır kristalinden bir elektron koparabilir.
- **4.4** Birinci çizgi: $\lambda_e = 5.20 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.520 \text{ nm}$. Altıncı çizgi: $\lambda_e = 4.16 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.416 \text{ nm}$. Bunlar, maksimum enerjili fotoelektronlara karşılık gelir.

Çözüm

4.1 — Enerji farkları

Uyarılmış bir n düzeyinin temel duruma göre enerji farkı

$$\Delta E_{n,1} = E_n - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \text{ J}.$$

Böylece,

$$\Delta E_{2,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} \approx 1.64 \times 10^{-18} \text{ J},$$

ve

$$\Delta E_{7,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{49} \right) = 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} \approx 2.14 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Bu pozitif enerji farkları, daha düşük enerji düzeylerine geçişlerde yayımlanan fotonların enerjilerine eşittir. Yayım sırasında atomun enerji değişimleri ters işaretlidir.

4.2 — Lyman serisinin spektral bölgesi

Lyman serisi, $n = 2, 3, \dots$ düzeylerinden $n = 1$ düzeyine geçişlerden oluşur. Dolayısıyla birinci çizgisi $2 \rightarrow 1$, altıncı çizgisi ise $7 \rightarrow 1$ geçişidir.

$E_\gamma = hc/\lambda_\gamma$ bağıntısı kullanıldığında, en uzun dalga boyunun birinci çizgiye ait olduğu görülür:

$$\lambda_{\gamma,1} = \frac{(6.6256 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{1.635 \times 10^{-18}} = 1.21486 \dots \times 10^{-7} \text{ m} \approx 121 \text{ nm}.$$

$n \rightarrow \infty$ iken foton enerjisi $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ değerine yaklaşır ve kısa dalga boyu sınırını verir:

$$\lambda_{\text{limit}} = \frac{hc}{2.18 \times 10^{-18}} = 9.11148 \dots \times 10^{-8} \text{ m} \approx 91.1 \text{ nm}.$$

Dolayısıyla serinin tamamı **morötesi** bölgede, daha özel olarak vakum morötesi bölgesinde yer alır.

4.3 — Fotonlar iyonlaşmaya yol açabilir mi?

(a) Temel durumdaki hidrojen

İyonlaşma, elektronun $E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ düzeyinden sıfır enerjideki sürekli spektruma çıkarılmasını gerektirir. Dolayısıyla gerekli enerji

$$E_{\text{ion}} = 0 - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Her iki fotonun enerjisi de bundan küçüktür:

$$E_{\gamma,1} = 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}},$$

$$E_{\gamma,6} = 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}}.$$

Sonuç olarak, **fotonların hiçbirisi temel durumdaki bir hidrojen atomunu iyonlaştıramaz**. Atomu, karşılık gelen bağlı enerji düzeyine uyarabilirler.

(b) Bakır kristali

Bakır kristalinden elektron yayımı için ilgili eşik, elektron çıkarma işidir:

$$\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Şu eşitsizlikler sağlandığından,

$$E_{\gamma,1} > \Phi_{\text{Cu}} \quad \text{ve} \quad E_{\gamma,6} > \Phi_{\text{Cu}},$$

her iki foton da fotoelektrik etki yoluyla bir elektron koparabilir. Verilen elektron çıkarma işi, katıdan elektron uzaklaştırılmasını tanımlar.

4.4 — Yayınlanan elektronların de Broglie dalga boyları

Fotoelektrik denklem, maksimum kinetik enerjiyi verir:

$$K_{\text{max}} = E_{\gamma} - \Phi_{\text{Cu}}.$$

Görelili olmayan bir elektron için,

$$K = \frac{p^2}{2m_e}, \quad \lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e K}}.$$

Birinci Lyman çizgisi ile ışınlama için,

$$K_{\text{max},1} = 1.635 \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 8.91 \times 10^{-19} \text{ J},$$

dolayısıyla

$$\lambda_{e,1} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(8.91 \times 10^{-19})}} = \boxed{5.20 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

Altıncı Lyman çizgisi ile ışınlama için, ara değerler yuvarlanmadan kullanıldığında,

$$K_{\text{max},6} = 2.135510 \dots \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 1.391510 \dots \times 10^{-18} \text{ J},$$

ve

$$\lambda_{e,6} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(1.391510 \dots \times 10^{-18})}} = \boxed{4.16 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

Bunlar, maksimum kinetik enerjilere karşılık gelen minimum de Broglie dalga boylarıdır. Daha düşük kinetik enerjiyle yayımlanan fotoelektronların dalga boyları daha uzundur.

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

Soru 5: Hidrokarbonların halojen türevleri

0.25 mol **A** hidrokarbonunun bir demir boru içinde ısıtılmış ponza taşı (950 K) üzerinden geçirilmesinin ardından, % 80 verimle (yani 15.4 g) **B** bileşiği ve 2.4 dm^3 hidrojen (295 K, 102 kPa) elde edilmiştir.

B ve hidrojen tek ürünlerdir. **B**'nin bir Lewis asidi varlığında bir halojenle tepkimesinden **C**, **D**, **E**, **F** ve **G** halojen türevlerinin bir karışımı oluşur. **C**'den **G**'ye kadar olan bileşiklerin her biri, kendisinden önceki bileşikten bir halojen atomu fazla içerir. **C**'den **F**'ye kadar olan bileşikler için olası izomerlerden yalnızca biri oluşur. **G** bileşiğinde böyle bir tercih yoktur ve üç izomeri **G**₁, **G**₂ ve **G**₃ karışımında bulunur. **C**'den **F**'ye kadar olan bileşikler kolayca rasemleştiklerinden optik izomerlik görülmez. Ancak **G**₁, **G**₂ ve özellikle **G**₃ için rasemleşme zordur. **E**'nin kütle spektrumunda yalnızca üç izotop piki gözlenmiştir. Bunların bağıl şiddetleri 1: 1: 0.3'tür.

Bilgiler:

- **B** bileşiğinde $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$.
- Halkadaki ilk halojenin etkisi: $k_{\text{para}} > k_{\text{ortho}}$.
- **D** ve **F** bileşikleri, konformasyonlarından birinde bir simetri merkezine sahiptir.
- **E**'nin kütle spektrumunda karbon ve hidrojen izotoplarının katkıları ihmal edilebilir.
- Halojen izotoplarının doğal bollukları:

$$^{19}\text{F} = 100 \text{ \%};$$

$$^{35}\text{Cl} = 75.53 \text{ \%}; \quad ^{37}\text{Cl} = 24.47 \text{ \%};$$

$$^{79}\text{Br} = 50.54 \text{ \%}; \quad ^{81}\text{Br} = 49.46 \text{ \%};$$

$$^{127}\text{I} = 100 \text{ \%}.$$

5.1 A, B, C, D, E, F, G₁, G₂ ve G₃'ün yapılarını veriniz.

5.2 Halojen seçiminizi açıklayınız.

5.3 D'nin dönme izomerlerinin $\Phi = 0, \pi/2, \pi$, ve $3\pi/2$ için stereoformüllerini çiziniz ve etiketleyiniz; burada Φ , radyan cinsinden dihedral veya burulma açısını belirtir ve $\vartheta = 0$, enerjinin en yüksek olduğu konfigürasyonu tanımlar.

5.4 C ve D bileşikleri için C—C bağı etrafındaki dönme açısının fonksiyonu olarak enerji değişim profillerini çiziniz.

5.5 G₁, G₂, G₃'ü artan rasemleşme güçlüğüne göre sıralayınız. Cevabınızı açıklayınız.

5.6 G₃'ün enantiyomerlerinin stereoformüllerini çiziniz.

5.7 Bu tür bileşiklerin yok edilebileceği bir kimyasal tepkime veya biyolojik yöntem öneriniz.

Cevaplar

- **5.1** Yapılar aşağıda verilmiştir. Bifenilin iki halkasını, halkaları birbirine bağlayan bağı oluşturan 1 ve 1' atomlarından başlayarak numaralandırınız. Beşinci kloru **F**'nin sırasıyla 3, 4, 6 konumlarına ekleyerek **G₁**, **G₂**, **G₃**'ü tanımlayınız.

Bileşik	Adı	SMILES
A	Benzen	<chem>c1ccccc1</chem>
B	Bifenil	<chem>c1(-c2ccccc2)ccccc1</chem>
C	2-Klorobifenil	<chem>c1(-c2ccccc2)c(Cl)cccc1</chem>
D	2,2'-Diklorobifenil	<chem>c1(-c2c(Cl)cccc2)c(Cl)cccc1</chem>
E	2,2',5-Triklorobifenil	<chem>c1(-c2c(Cl)cccc2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
F	2,2',5,5'-Tetraklorobifenil	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
G₁	2,2',3,5,5'-Pentaklorobifenil	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)c(Cl)cc(Cl)c1</chem>
G₂	2,2',4,5,5'-Pentaklorobifenil	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)cc(Cl)c(Cl)c1</chem>
G₃	2,2',5,5',6-Pentaklorobifenil, eşdeğer olarak 2,2',3,5',6-pentaklorobifenil	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1Cl</chem>

- **5.2** Halojen **klordur**. Üç klor atomu şu izotop piki oranını verir:

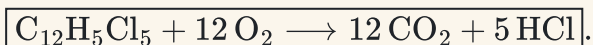
$$1 : 0.972 : 0.315 : 0.0340.$$

İlk üç pik, belirtilen 1 : 1 : 0.3 oranıyla uyumludur; zayıf bir dördüncü pik öngörülür.

- **5.3 D** için: 0, iki orto klor aynı tarafta olacak şekilde eş düzlemli, en yüksek enerji; $\pi/2$, burulmuş enantiyomerlerden biri; π , klorlar zıt taraflarda olacak şekilde eş düzlemli, bir inversiyon merkezine sahip; $3\pi/2$, ayna görüntüsü olan burulmuş enantiyomer.
- **5.4 C**, 0, π , 2π açılarında eşdeğer eş düzlemli enerji engellerine sahiptir. **D**, 0, 2π açılarında daha yüksek engellere, π açısında ise daha düşük bir eş düzlemli engele sahiptir. Her ikisinde de bu engeller arasında, halkaların eş düzlemli olmadığı daha düşük enerjili bölgeler bulunur.
- **5.5** Yukarıda tanımlanan etiketlerle, artan rasemleşme gücünün sırası şöyledir:

$$\boxed{G_2 < G_1 < G_3}.$$

- **5.6 G₃**'ün iki ekstenel enantiyomeri vardır. Ön halka sabit tutulduğunda, arka halkanın $+\pi/2$ ve $-\pi/2$ açılarındaki dik yönelimleri, aşağıda tanımlanan açık bir ayna görüntüsü çifti oluşturur. Bunların sıradan bağlanma düzeni SMILES gösterimi, **G₃** için listelenenle aynıdır.
- **5.7** Kontrollü tam yakma bu bileşikler yok eder. Bir pentaklorobifenil için:



Çözüm

5.1 — Hidrokarbonların ve sübstitüsyon düzenlerinin belirlenmesi

Hidrojenin, yani hidrojen gazının $[H][H]$, madde miktarı şöyledir:

$$n(H_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(102 \text{ kPa})(2.4 \text{ dm}^3)}{(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(295 \text{ K})} = 0.0998 \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

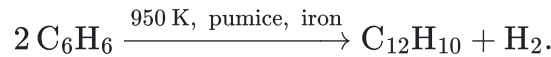
% 80 verimde, belirtilen ürünlere dönüşen **A** miktarı şöyledir:

$$n_{\text{converted}}(\mathbf{A}) = 0.80(0.25 \text{ mol}) = 0.20 \text{ mol}.$$

Hidrojenin kütlesi yaklaşık 0.20 g'dır. **B** ve hidrojen tek ürünler olduğundan, kütle dengesi şunu verir:

$$M(\mathbf{A}) = \frac{15.4 \text{ g} + 0.20 \text{ g}}{0.20 \text{ mol}} \approx 78 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu değer benzen, C_6H_6 , ile uyumludur. Aromatik sübstitüsyon ve iki halkayı birbirine bağlayan bir bağ etrafındaki dönme, **B**'nin dehidrojenatif kenetlenmeyle oluşan bifenil olduğunu gösterir:



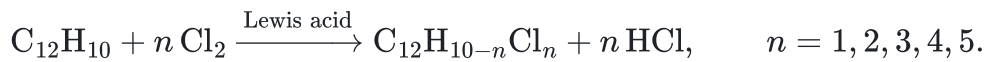
Öngörülen bifenil miktarı ve kütlesi şöyledir:

$$n(\mathbf{B}) = \frac{0.80(0.25)}{2} = 0.10 \text{ mol},$$

$$m(\mathbf{B}) = (0.10 \text{ mol})(154 \text{ g mol}^{-1}) = 15.4 \text{ g}.$$

Dolayısıyla hem **B**'nin kütlesi hem de hidrojen hacmi önerilen tepkimeyle uyumludur.

5.2'de belirlendiği üzere, sübstitüent klordur. Klor, $ClCl$, bir Lewis asidi varlığında art arda elektrofilik aromatik sübstitüsyon tepkimelerine girerek hidrojen klorür, HCl , oluşturur. Her sübstitüsyon derecesi için denkleştirilmiş genel denklem şöyledir:



Sübstitüsyon sırası, yönlendirme ve simetri bilgilerinden çıkarılır:

1. **C**: Bifenil için verilen $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$ ilişkisi, 2 konumunun seçilmesini sağlar. Bu nedenle **C**, **2-klorobifenil**dir.
2. **D**: Halkalar arası bağın orta noktasındaki bir inversiyon merkezi, aynı biçimde sübstitüe olmuş halkaları birbirine dönüştürmelidir. Bu nedenle ikinci klor, diğer halkadaki eşdeğer orto konuma yerleşerek **2,2'-diklorobifenil**i oluşturur. Klorların zıt taraflarda olduğu eş düzlemli konformasyonu, gerekli inversiyon merkezine sahiptir.
3. **E**: Artık her halka bir klor taşır. Sonraki klor, mevcut bir klora göre para konumuna girer: bu, 2 konumuna göre para olan 5 konumudur. Bu sübstitüsyondan önce iki halka eşdeğer olduğundan **E**, **2,2',5-triklorobifenil**dir.
4. **F**: Inversiyon merkezi koşulu, iki halkadaki sübstitüsyon düzenlerinin aynı olmasını gerektirir. Bu nedenle dördüncü klor 5' konumuna girerek **2,2',5,5'-tetraklorobifenil**i oluşturur.
5. **G**: **F**'de, her iki halkada da kalan konumlar 3, 4, 6'dır. Halkaların yer değiştirmesi ek yapı izomerleri oluşturmaz. Dolayısıyla tam olarak üç olasılık vardır:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_1 &: 2, 2', 3, 5, 5', \\ \mathbf{G}_2 &: 2, 2', 4, 5, 5', \\ \mathbf{G}_3 &: 2, 2', 5, 5', 6. \end{aligned}$$

Bunlar, **Cevaplar** bölümünde listelenen yapılar ve SMILES gösterimleridir.

5.2 — İzotop dağılımından halojenin belirlenmesi

E üç halojen atomu içerir. Verilen bolluk verilerinde flor ve iyodun her birinin yalnızca bir izotopu bulunduğundan, bunların hiçbiri gözlenen halojen kaynaklı izotop pik kümesini oluşturamaz.

Klor için şu değerleri alalım:

$$p = 0.7553, \quad q = 0.2447.$$

Sıfır, bir, iki veya üç ^{37}Cl atomu içermeye olasılıkları, şu açılımın terimleridir:

$$(p + q)^3 = p^3 + 3p^2q + 3pq^2 + q^3.$$

Buna göre,

$$I_M : I_{M+2} : I_{M+4} : I_{M+6} = p^3 : 3p^2q : 3pq^2 : q^3.$$

İlk pike göre normalize edildiğinde şu sonuç elde edilir:

$$1 : 3 \frac{q}{p} : 3 \left(\frac{q}{p} \right)^2 : \left(\frac{q}{p} \right)^3 = \boxed{1 : 0.9719 : 0.3149 : 0.03401}.$$

E, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$, için bunlar 256, 258, 260, 262 nominal moleküler iyon kütlelerine karşılık gelir.

İlk üç şiddet yuvarlandığında, bildirilen 1 : 1 : 0.3 oranı elde edilir. Dördüncüsü matematiksel olarak sıfır olmamakla birlikte çok daha küçüktür.

Buna karşılık, verilen bolluklar kullanıldığında üç brom atomu yaklaşık olarak şu oranı verir:

$$1 : 2.936 : 2.873 : 0.937,$$

bu da verilerle uyuşmaz. Dolayısıyla **belirlenmesi amaçlanan halojen klordur**.

5.3 — D'nin dönme izomerleri

Bağ eksenini doğrultusundaki bakış için aşağıdaki kesin gösterim kuralını kullanınız:

- Halkalar arası bağ boyunca, primsiz $C1'$ 'den primli $C1'$ 'e doğru bakınız.
- Ön halkayı, $C2$ kloru **saat 12 yönünde** ve $C6$ hidrojeni **saat 6 yönünde** olacak şekilde sabit tutunuz.
- Arkadaki $C2'$ kloru da saat 12 yönündeyken $\Phi = 0$ olarak tanımlayınız.
- Bu bakış doğrultusunda arka halkayı saat yönünde döndürerek Φ 'yi artırınız.

Bu durumda istenen çizimler şu özellikleri taşır:

Φ	Arkadaki $C2'$ kloru	Arkadaki $C6'$ hidrojeni	Konformasyon ve stereokimyasal etiket
0	Saat 12 yönünde	Saat 6 yönünde	Eş düzlemli; klorlar eksenin aynı tarafında; akiral; en fazla sterik sıkışma ve en yüksek enerji
$\pi/2$	Saat 3 yönünde	Saat 9 yönünde	Halka düzlemleri birbirine dik; kiral konformer I
π	Saat 6 yönünde	Saat 12 yönünde	Eş düzlemli; klorlar zıt taraflarda; akiral; halkalar arası bağın orta noktasında inversiyon merkezi

Φ	Arkadaki $C2'$ kloru	Arkadaki $C6'$ hidrojeni	Konformasyon ve stereokimyasal etiket
$3\pi/2$	Saat 9 yönünde	Saat 3 yönünde	Halka düzlemleri birbirine dik; I'ın ayna görüntüsü olan kiral konformer II

$\Phi = 0$ durumunda, orto klor atomları doğrudan birbirlerine yaklaşır. $\Phi = \pi$ durumunda ise her orto klor bir orto hidrojenle karşılaşır. Bu nedenle ikinci eş düzlemliliğin sterik engeli daha düşüktür.

D'nin SMILES gösterimi bağlanma düzenini belirtir; bu açısal tanımlamalar ise konformasyonlarını belirtir.

5.4 — C ve D'nin burulma enerjisi profilleri

5.3'teki gösterim kuralını kullanarak, enerjiyi düşey ekseninde, 0'dan 2π 'ye kadar Φ 'yi ise yatay ekseninde gösteriniz.

C'de süstitüe olmamış halkanın orto konumları eşdeğerdir. Bu halkanın π kadar döndürülmesi eşdeğer bir düzen oluşturur; dolayısıyla

$$E_C(\Phi + \pi) = E_C(\Phi).$$

0, π , 2π açılarındaki eş düzlemliliğin düzenleri aynı sterik etkileşimlere ve dolayısıyla eşit engel yüksekliklerine sahiptir. Ardışık eş düzlemliliğin engelleri arasında eşdeğer, daha düşük enerjili, eş düzlemliliğin olmayan bölgeler çizilir.

D için iki eş düzlemliliğin düzeni farklıdır:

- 0 ve 2π açılarındaki, bir orto klor başka bir orto klorla karşı karşıyadır: daha yüksek engel.
- π açısında, iki yakın temas klor–hidrojen temasıdır: daha düşük engel.
- Bu eş düzlemliliğin düzenleri arasında, birbirinin ayna görüntüsü olan iki eş düzlemliliğin olmayan enerji kuyusu bulunur.

Dolayısıyla nitel bir sterik çizim şu düzeni izler:

Açı	0	$\pi/2$ yakınında	π	$3\pi/2$ yakınında	2π
C	Yüksek	Düşük	Aynı derecede yüksek	Aynı derecede düşük	Yüksek
D	En yüksek	Düşük	Daha düşük yerel maksimum	Aynı derecede düşük	En yüksek

D için yansıma simetrisi şu ilişkiyi gerektirir:

$$E_D(\Phi) = E_D(2\pi - \Phi).$$

Bunlar nitel profillerdir. Konjugasyon eş düzlemliliği, sterik itme ise burulmayı destekler; bu nedenle minimumlara karşılık gelen açılar tam olarak $\pi/2$ ve $3\pi/2$ olmak zorunda değildir; verilen bilgiler, sayısal enerjileri veya eğrilerin ince ayrıntılarını belirlemez.

5.5 — Artan rasemleşme güçlüğü

Bu aksel kiral bifenillerde enantiyomerlerin birbirine dönüşmesi, eş düzlemliliğin bir düzenden geçecek şekilde dönmeyi gerektirir. Bu nedenle yapılması gereken karşılaştırma, en kolay eş düzlemliliğin sterik enerji maliyetidir.

- Ek kloru 4 konumunda olan G_2 , halkalar arası bağa göre orto konumunda yalnızca iki klor taşımaya devam eder. Eklenen klor bu bağdan nispeten uzaktır.

- Ek kloru 3 konumunda olan **G₁** de iki orto klor taşır; ancak 3 konumundaki klor, komşu 2 konumundaki kloru sıkıştırır. Bu **payandalama etkisi**, dönmeye karşı sterik engeli artırır.
- Ek kloru 6 konumunda olan **G₃**, üç orto klor taşır. Artık halkalardan biri, halkalar arası bağın her iki yanında da klor taşır. Dolayısıyla her iki eş düzlemlili geçişte de bir halkadaki orto klor, diğer halkadaki bir orto klorla karşı karşıya gelir.

Buna göre beklenen sterik sıralama şöyledir:



5.6 — G₃'ün enantiyomerleri

Yukarıda kullanılan ortak numaralandırmayı koruyunuz: primsiz halkada 2, 5, 6 konumlarında, primli halkada ise 2', 5' konumlarında klor bulunur.

2,2',5,5',6-pentaklorobifenilin —eşdeğer olarak **2,2',3,5',6-pentaklorobifenilin**— iki eksenel enantiyomerinin bağlanma düzenini gösteren SMILES şöyledir:

c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1Cl.

Sıradan SMILES gösterimi, buradaki sabitlenmiş eksenel konfigürasyonları ayırt etmez. Aşağıdaki bağ eksenini doğrultusundaki bakış tanımlamaları, açık bir enantiyomer çiftini belirtir.

Primsiz C1'den primli C1'e doğru bakınız. Ön halkayı, C2 saat 12 yönünde ve C6 saat 6 yönünde olacak şekilde düşey olarak sabitleyiniz. C5'teki kloru C6 tarafında bulunur.

Özellik	Enantiyomer I	Enantiyomer II
Ön halka	Tanımlandığı gibi sabit	Aynı sabit yönelim
Klor taşıyan arkadaki C2'	Saat 3 yönünde	Saat 9 yönünde
Hidrojen taşıyan arkadaki C6'	Saat 9 yönünde	Saat 3 yönünde
Klor taşıyan arkadaki C5'	C6' tarafında, solda	C6' tarafında, sağda
Halka düzlemleri arasındaki burulma açısı	$+\pi/2$	$-\pi/2$

Ön halkanın düzlemine göre yansıma, I'i II'ye dönüştürür. Bunlar üst üste çakıştırılamayan ayna görüntüleridir: eksenel R_a/S_a çifti.

Ön halkanın her iki orto konumu da klor taşımasına rağmen, halka etrafındaki iki yol farklıdır: C6 üzerinden giden yol C5'te klorla, C2 üzerinden giden yol ise C3'te hidrojenle karşılaşır. Benzer şekilde, primli halkada da C2' ve C6' üzerinden giden yollar eşdeğer değildir. Dolayısıyla sübstitüsyon düzeni eksenel kiraliteye olanak verir.

5.7 — Yok etme

Uygun bir kimyasal yöntem, tam oksidasyon için yeterli kalış süresi sağlanarak ve oluşan hidrojen klorür tutularak, **oksijen fazlasında kontrollü yüksek sıcaklıkta yakmadır**.

Pentaklorobifenil izomerlerinden herhangi biri için:



Tepkimeye giren bileşik, yukarıda listelenen bir pentaklorobifenildir; diğer moleküler türler oksijen O=O, karbon dioksit O=C=O ve hidrojen klorür Cl'dir.

Denklemden tüm atomlar denkleştirilmiştir: on iki karbon on iki karbon dioksit molekülü oluştururken, beş hidrojen ve beş klor beş hidrojen klorür molekülü oluşturur.

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

Soru 6: Sülfürik asit ve oleum üretimi

Sülfürik asit, SO_2 'nin katalitik olarak SO_3 'e yükseltgenmesi, SO_3 'ün derişik sülfürik asit içinde soğurularak oleum (kütlece % 20 SO_3 içeren) oluşturması ve ardından uygun şekilde seyreltilmesiyle üretilir. Katalizör odasından çıkan gaz azot, oksijen, eser miktarda SO_2 ve hacimce % 10 SO_3 içerir. Kükürt trioksit, SO_3 , sülfürik aside (kütlece % 98) ve/veya oleuma dönüştürülür.

6.1 Oluşan tek ürünün oleum olduğunu varsayarak, katalizör odasından çıkan 1000 m^3 gaz (273 K, 101.3 kPa) için gereken suyun kütlesini hesaplayınız.

6.2 Yalnızca % 98'lik sülfürik asit üretildiğini varsayarak, gereken suyun kütlesini ve bunun sonucunda elde edilen ürünün kütlesini hesaplayınız.

6.3 Sanayide oleum ve % 98'lik sülfürik asit, $x = m_1/m_2$ kütle oranında birlikte üretilir; burada m_1 oleumun kütlesini, m_2 ise % 98'lik sülfürik asidin kütlesini gösterir. 1000 m^3 gaz için tüketilen suyun kütlesi (y ile gösterilen) ile x değeri arasındaki ilişkiyi tanımlayan bir $y = f(x)$ ifadesi bulunuz. 6.1) ve 6.2) sonuçlarının matematiksel ifadenizle iyi bir uyum içinde olduğunu gösteriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 6.1:** Gereken su: 61.5 kg .
- 6.2:** Gereken su: 89.3 kg ; üretilen % 98'lik sülfürik asidin kütlesi: 446 kg .
- 6.3:** $x = m_1/m_2 \geq 0$ için,

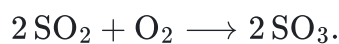
$$y \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}.$$

Yalnızca % 98'lik asit üretilmesi $x = 0$ durumuna karşılık gelir ve $y = 89.3 \text{ kg}$ verir. Yalnızca oleum üretilmesi $x \rightarrow \infty$ durumuna karşılık gelir ve $y \rightarrow 61.5 \text{ kg}$ verir.

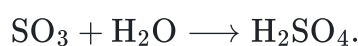
Çözüm

Tepkimede yer alan türler kükürt dioksit ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$), oksijen ($\text{O}=\text{O}$), kükürt trioksit ($\text{O}=\text{S}(\text{O})=\text{O}$), sülfürik asit ($\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{O}$) ve sudur (O).

Katalitik yükseltgenme sonucunda kükürt trioksit oluşur:



Asit üretimi sırasında su tüketen net tepkime şöyledir:



Şu molar kütleleri kullanalım:

$$M(\text{SO}_3) = 80.0, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0, \quad M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \text{ kg kmol}^{-1}.$$

Sürecin tamamı için madde denkliği kurduğumuzdan, devridaim eden sülfürik asit giriş ve çıkış akımlarında birbirini götürür. Verilen oleum bileşimi, analitik kütle temelinde % 20 fazla SO_3 ve % 80 H_2SO_4 anlamına gelir. Oleum ve sulu sülfürik asit karışımıdır; dolayısıyla tek bir moleküler SMILES gösterimleri yoktur.

6.1

Gazı ideal kabul ettiğimizde, SO_3 'ün hacim kesri mol kesrine eşittir.

$$R = 8.314 \text{ kPa m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

değeri kullanıldığında, mevcut kükürt trioksidin madde miktarı şöyledir:

$$n(\text{SO}_3) = \frac{0.10 pV}{RT} = \frac{0.10(101.3)(1000)}{8.314(273)} = 4.4631 \text{ kmol}.$$

Buna göre, S ile gösterilen kütlesi şöyledir:

$$S = 4.4631(80.0) = 357.048 \text{ kg}.$$

Gereken suyun kütlesi y_1 , üretilen oleumun kütlesi ise m_1 olsun. Eklenen suyun tamamı tepkimeye girerek $(98/18)y_1$ kilogram sülfürik asit oluşturur. Oleum % 80 sülfürik asit içerdiğinden,

$$\frac{98}{18}y_1 = 0.80m_1.$$

Toplam kütle denkliği şöyledir:

$$m_1 = S + y_1.$$

Bu denklemler birleştirildiğinde,

$$98y_1 = 14.4(S + y_1),$$

dolayısıyla

$$y_1 = \frac{14.4}{83.6}S = \frac{36}{209}(357.048) = 61.501 \text{ kg}.$$

Böylece,

$$\boxed{m_{\text{su}} = 61.5 \text{ kg}}.$$

6.2

Bu durumda kükürt trioksidin tamamı sülfürik asit oluşturmak üzere tepkimeye girer. Oluşan saf asidin kütlesi şöyledir:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4.4631(98.0) = 437.384 \text{ kg}.$$

Bu miktar ürünün % 98'ini oluşturduğundan,

$$m_2 = \frac{437.384}{0.98} = 446.310 \text{ kg}.$$

Gereken su iki katkıdan oluşur: sülfürik asidin yapısına katılan su ve % 98'lik çözeltide kalan su:

$$\begin{aligned}
y_2 &= n(\text{SO}_3)M(\text{H}_2\text{O}) + 0.02m_2 \\
&= 4.4631(18.0) + 0.02(446.310) \\
&= 80.336 + 8.926 \\
&= 89.262 \text{ kg}.
\end{aligned}$$

Böylece,

$$m_{\text{su}} = 89.3 \text{ kg}, \quad m_{98\% \text{ asit}} = 446 \text{ kg}.$$

6.3

m_1 kütleli oleum için, sisteme giren kükürt trioksit hem $0.20m_1$ kütleli fazla SO_3 'ü hem de $0.80m_1$ kütleli sülfürik asidin yapısına katılan SO_3 'ü sağlar. Dolayısıyla toplam katkısı şöyledir:

$$\left(0.20 + 0.80 \frac{80}{98}\right)m_1 = \frac{209}{245}m_1.$$

m_2 kütleli % 98'lik sülfürik asit için gereken kükürt trioksit kütlesi şöyledir:

$$0.98 \frac{80}{98}m_2 = \frac{4}{5}m_2.$$

Dolayısıyla kükürt trioksit denkliği şöyledir:

$$S = \frac{209}{245}m_1 + \frac{4}{5}m_2.$$

Genel kütle denkliği su girişini verir:

$$y = m_1 + m_2 - S = \frac{36}{245}m_1 + \frac{1}{5}m_2.$$

$m_1 = xm_2$ yerine yazıldığında,

$$S = \left(\frac{209}{245}x + \frac{4}{5}\right)m_2, \quad y = \left(\frac{36}{245}x + \frac{1}{5}\right)m_2.$$

m_2 elendiğinde şu ifade elde edilir:

$$y = S \frac{36x + 49}{209x + 196} \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}.$$

Sınır durumları önceki cevapları yeniden verir:

- **Yalnızca % 98'lik sülfürik asit:** $m_1 = 0$, dolayısıyla $x = 0$:

$$y(0) = S \frac{49}{196} = \frac{S}{4} = 89.3 \text{ kg}.$$

Ürünün kütlesi $m_2 = S + y = 446 \text{ kg}$ olup **6.2** ile uyumludur.

- **Yalnızca oleum:** $m_2 \rightarrow 0$, dolayısıyla $x \rightarrow \infty$:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y = S \frac{36}{209} = 61.5 \text{ kg},$$

bu sonuç **6.1** ile uyumludur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.