

IChO 1994

Teorik sorular ve çözümler · Oslo, Norveç · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1994/

Soru 1: Kanda laktik asit, hidrojen karbonat ve kalsiyum

Yoğun etkinlik sırasında kaslarda laktik asit oluşur (anaerobik metabolizma). Kandaki laktik asit, hidrojen karbonatla tepkimeye girerek nötrleşir. Bu durum aşağıdaki hesaplamalarla gösterilecektir:

HL ile gösterilen laktik asit monoprotiktir ve asit ayrışma sabiti $K_{HL} = 1.4 \times 10^{-4}$ değerindedir.

Karbonik asidin asit ayrışma sabitleri $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ ve $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$ değerlerindedir. Tepkimeler sırasında karbondioksitin tamamı çözünmüş hâlde kalır.

1.1 3.00×10^{-3} M derişimindeki bir HL çözeltisinin pH değerini hesaplayınız.

1.2 Laktik asit ile hidrojen karbonat arasındaki tepkimenin denge sabitinin değerini hesaplayınız.

1.3 0.024 M derişimindeki NaHCO_3 çözeltisinin 1.00 dm^3 hacmine 3.00×10^{-3} mol laktik asit (HL) eklenir (hacim değişmez, HL tamamen nötrleşir).

i) HL eklenmeden önce NaHCO_3 çözeltisinin pH değerini hesaplayınız.

ii) HL eklendikten sonra çözeltinin pH değerini hesaplayınız.

1.4 Bir kişinin kanının pH değeri, fiziksel etkinlik sırasında oluşan laktik asit nedeniyle 7.40'tan 7.00'ye değişmiştir. Aşağıdaki hesaplamada, $pH = 7.40$ ve $[\text{HCO}_3^-] = 0.022$ olan sulu bir çözelti kanı temsil etsin. Bu çözeltinin 1.00 dm^3 hacmine, pH değeri 7.00 olduğunda kaç mol laktik asit eklenmiş olur?

1.5 Doymuş bir sulu CaCO_3 (s) çözeltisinde pH değeri 9.95 olarak ölçülmüştür. Kalsiyum karbonatın sudaki çözünürlüğünü hesaplayınız ve çözünürlük çarpımı sabiti K_{sp} için hesaplanan değerin 5×10^{-9} olduğunu gösteriniz.

1.6 Kan kalsiyum içerir. 1.4'te verilen çözeltide ($pH = 7.40$, $[\text{HCO}_3^-] = 0.022$) "serbest" kalsiyum iyonlarının en yüksek derişimini belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1:** $pH = 3.24$.
- **1.2:** $\text{HL} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$, denge sabiti $K = 3.1 \times 10^2$.
- **1.3(i):** $pH = 8.34$.
- **1.3(ii):** $pH = 7.19$.

- 1.4: $n(\text{HL}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- 1.5: $s = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $K_{sp} \approx 4.7 \times 10^{-9}$, yuvarlandığında 5×10^{-9} olur.
- 1.6: $[\text{Ca}^{2+}]_{\max} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (yuvarlamadan önce 1.93×10^{-4}).

Çözüm

Seyreltik çözeltiler için derişim cinsinden denge bağıntılarını ve gerektiğinde $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ değerini kullanıyoruz. $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ yazalım. Karbonat hesaplamalarında $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, verilen K_{a1} ile temsil edilen ayrıışmamış karbonik asit bileşenini belirtir; bu bileşen, geleneksel olarak çözünmüş karbondioksidi de içerir.

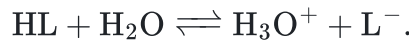
Kimyasal türler ve bunların SMILES gösterimleri şöyledir:

Adı ve gösterimi	SMILES
Laktik asit, HL	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
Laktat iyonu, L^-	<chem>CC(O)C(=O)[O-]</chem>
Karbonik asit, H_2CO_3	<chem>O=C(O)O</chem>
Karbondioksit, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Hidrojen karbonat iyonu, HCO_3^-	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
Karbonat iyonu, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
Su, H_2O	<chem>O</chem>
Hidronyum iyonu, H_3O^+	<chem>[OH3+]</chem>
Hidroksit iyonu, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Kalsiyum iyonu, Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
Sodyum hidrojen karbonat, NaHCO_3	<chem>[Na+].O=C(O)[O-]</chem>
Kalsiyum karbonat, CaCO_3	<chem>[Ca+2].O=C([O-])[O-]</chem>

Laktik asidin stereokimyası bu dengeleri etkilemez ve belirtilmemiştir. Tuzların birbirine bağılı olmayan bileşenler içeren SMILES gösterimleri iyonik bileşimi tanımlar; kristal örgüsünü kodlamaz.

1.1 — Laktik asidin pH değeri

Ayrışma tepkimesi şöyledir:



Başlangıç derişimi $C = 3.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ için, ayrıışan kısmın derişimi x olsun. Suyun otoiyonlaşması ihmal edildiğinde,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{L}^-] = x, \quad [\text{HL}] = C - x.$$

Dolayısıyla,

$$K_{\text{HL}} = \frac{x^2}{C - x},$$

ve ikinci dereceden denklemin pozitif kökü şöyledir:

$$x = \frac{-K_{\text{HL}} + \sqrt{K_{\text{HL}}^2 + 4K_{\text{HL}}C}}{2} = 5.8184 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

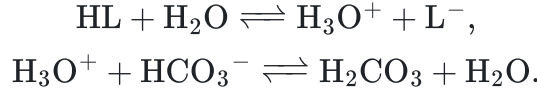
Böylece

$$\boxed{\text{pH} = 3.24}.$$

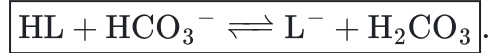
Asidin yaklaşık 19.4% kadarı ayrışır; bu nedenle $C - x \approx C$ yaklaşımı burada yeterince doğru sonuç vermez.

1.2 — Nötrleşmenin denge sabiti

Laktik asidin ayrışma tepkimesini, karbonik asidin birinci ayrışma tepkimesinin tersiyle toplayalım:



Denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



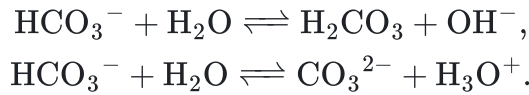
Bu tepkimenin denge sabiti şöyledir:

$$K = \frac{[\text{L}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HL}][\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{\text{HL}}}{K_{a1}} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-7}} = \boxed{3.1 \times 10^2}.$$

Dolayısıyla tepkime dengesi, laktik asitten hidrojen karbonata proton aktarımı yönünü kuvvetle destekler.

1.3(i) — Laktik asit eklenmeden önceki pH değeri

Hidrojen karbonat amfiprotiktir. Proton alabilir veya verebilir:



Hidrojen karbonat tuzunun bir çözeltisinde, suyun otoiyonlaşmasının küçük katkısı ihmal edildiğinde, kütle denkliği ve elektriksel nötrlük koşulu şu sonucu verir:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx [\text{CO}_3^{2-}].$$

İki asit ayrışma bağıntısından şu sonuç elde edilir:

$$K_{a1}K_{a2} = \left(\frac{h[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right) \left(\frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \right) \approx h^2.$$

Buradan

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(6.3468 + 10.3279) = \boxed{8.34}.$$

1.3(ii) — Laktik asit eklendikten sonraki pH değeri

Verilen tam nötrleşme varsayımına göre, her bir mol laktik asit bir mol hidrojen karbonatı karbonik aside dönüştürür:



Başlangıçtaki hidrojen karbonat miktarı şöyledir:

$$n_0 = (0.024 \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \text{ dm}^3) = 0.024 \text{ mol}.$$

0.00300 mol laktik asit eklendikten sonra, karbonat sistemindeki baskın türlerin derişimleri şöyledir:

$$\begin{aligned}[\text{HCO}_3^-] &\approx 0.024 - 0.00300 = 0.021 \text{ M}, \\[\text{H}_2\text{CO}_3] &\approx 0.00300 \text{ M}.\end{aligned}$$

Karbonik asidin birinci denge bağıntısı kullanıldığında,

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log_{10} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

böylece

$$\text{pH} = 6.3468 + \log_{10} \frac{0.021}{0.00300} = 7.1919.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{pH} = 7.19}.$$

Karbonatın küçük katkısı, yuvarlanmış bu sonucu değiştirmez.

1.4 — pH değerini 7.40'tan 7.00'ye düşürmek için gereken laktik asit

Başlangıçta,

$$h_i = 10^{-7.40} = 3.9811 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

Başlangıçtaki karbonik asit derişimi K_{a1} bağıntısından bulunur:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_i = \frac{h_i[\text{HCO}_3^-]_i}{K_{a1}} = \frac{(3.9811 \times 10^{-8})(0.022)}{4.5 \times 10^{-7}} = 1.9463 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Bu pH değerlerinde laktik asit hemen hemen tamamen ayrışmıştır. Örneğin, son pH değerinde,

$$\frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]} = \frac{K_{\text{HL}}}{10^{-7.00}} = 1.4 \times 10^3.$$

Karbonatın payı da küçüktür, çünkü

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{h} \leq 1.2 \times 10^{-3}.$$

Bu küçük payı ihmal ederek, eklenen laktik asidin $x \text{ mol dm}^{-3}$ kadarının tepkimeye girdiğini kabul edelim. Karbondioksit çözünmüş hâlde kaldığından,

$$\begin{aligned}[\text{HCO}_3^-]_f &= 0.022 - x, \\[\text{H}_2\text{CO}_3]_f &= 0.0019463 + x.\end{aligned}$$

pH = 7.00 olduğunda,

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f} = \frac{K_{a1}}{h_f} = \frac{4.5 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7}} = 4.5.$$

Böylece

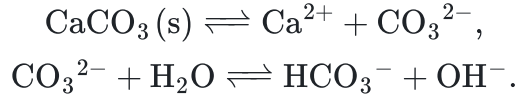
$$\begin{aligned}\frac{0.022 - x}{0.0019463 + x} &= 4.5, \\x &= \frac{0.022 - 4.5(0.0019463)}{5.5} = 2.4076 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

1.00 dm³ için,

$$n(\text{HL}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

1.5 — Kalsiyum karbonatın çözünürlüğü ve çözünürlük çarpımı

Çözünme ve karbonatın hidrolizi gerçekleşir:



Sonuç olarak, çözünmüş karbonat üç asit-baz biçimi arasında dağılır.

Ölçülen pH değerinde,

$$\begin{aligned}h &= 10^{-9.95} = 1.1220 \times 10^{-10} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= \frac{K_w}{h} = 8.9125 \times 10^{-5} \text{ M}.\end{aligned}$$

Şu tanımları yapalım:

$$a = [\text{H}_2\text{CO}_3], \quad b = [\text{HCO}_3^-], \quad c = [\text{CO}_3^{2-}],$$

ve molar çözünürlük s olsun. Saf suda çözünme için kalsiyum derişimi ile toplam inorganik karbon derişimi birbirine eşittir:

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = a + b + c.$$

Elektriksel nötrlük şu koşulu gerektirir:

$$2s + h = b + 2c + [\text{OH}^-].$$

Karbon denkliği yerine konulduğunda şu sonuç elde edilir:

$$2a + b = [\text{OH}^-] - h.$$

Asit dengelerinden şu bağıntılar elde edilir:

$$a = \frac{h}{K_{a1}}b, \quad c = \frac{K_{a2}}{h}b.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned}b &= \frac{[\text{OH}^-] - h}{1 + 2h/K_{a1}} = 8.9081 \times 10^{-5} \text{ M}, \\ a &= \frac{h}{K_{a1}}b = 2.2211 \times 10^{-8} \text{ M}, \\ c &= \frac{K_{a2}}{h}b = 3.7315 \times 10^{-5} \text{ M}.\end{aligned}$$

Bunun sonucunda çözünürlük şöyledir:

$$s = a + b + c = 1.2642 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

ya da

$$s = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Son olarak,

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (1.2642 \times 10^{-4})(3.7315 \times 10^{-5}) = 4.7172 \times 10^{-9}.$$

Böylece, soruda belirtilen hassasiyetle,

$$K_{sp} \approx 5 \times 10^{-9}.$$

1.6 — Serbest kalsiyum iyonunun en yüksek derişimi

pH = 7.40 olduğunda, karbonik asidin ikinci dengesi karbonat derişimini belirler:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{h} = \frac{(4.7 \times 10^{-11})(0.022)}{10^{-7.40}} = 2.5973 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Serbest kalsiyumun en yüksek denge derişimine, kalsiyum karbonat doygunluğunda ulaşılır:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\max}[\text{CO}_3^{2-}] = K_{sp}.$$

Sorudaki yuvarlanmış $K_{sp} = 5 \times 10^{-9}$ değeri kullanıldığında,

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\max} = \frac{5 \times 10^{-9}}{2.5973 \times 10^{-5}} = 1.9251 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\max} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Kjeldahl yöntemiyle azot tayini

Tarımsal materyallerdeki azot genellikle Kjeldahl yöntemiyle tayin edilir. Bu yöntem, organik olarak bağlı azotu amonyum iyonuna dönüştürmek için numunenin sıcak derişik sülfürik asitle işleme tabi tutulmasını içerir. Ardından derişik sodyum hidroksit eklenir ve oluşan amonyak, hacmi ve derişimi bilinen hidroklorik asit içine damıtılır. Daha sonra, numunedeki azotu tayin etmek için fazla hidroklorik asit, standart bir sodyum hidroksit çözeltisiyle geri titre edilir.

2.1 0.2515 g tahıl numunesi sülfürik asitle işleme tabi tutulmuş, ardından sodyum hidroksit eklenmiş ve amonyak, 50.00 cm³ 0.1010 M hidroklorik asit içine damıtılmıştır. Fazla asit, 19.30 cm³ 0.1050 M sodyum hidroksitle geri titre edilmiştir.

Numunedeki azot derişimini kütlece yüzde olarak hesaplayınız.

2.2 2.1'de titre edilen çözeltinin pH değerini, 0 cm³, 9.65 cm³, 19.30 cm³ ve 28.95 cm³ sodyum hidroksit eklendiğinde hesaplayınız. Amonyak gazının hidroklorik asitle tepkimesi sırasında meydana gelebilecek hacim derişimini ihmal ediniz. Amonyum iyonunun K_a değeri 5.7×10^{-10} 'dur.

2.3 b)'deki hesaplamalara dayanarak titrasyon eğrisini çiziniz.

2.4 Geri titrasyonda kullanılabilecek indikatörün pH geçiş aralığı nedir?

2.5 Kjeldahl yöntemi, amino asitlerin molekül ağırlığını belirlemek için de kullanılabilir. Bir deneyde, doğal olarak bulunan bir amino asidin molekül ağırlığı, saf asitten 0.2345 g alınarak yaş yakma işlemine tabi tutulması ve açığa çıkan amonyağın 50.00 cm³ 0.1010 M hidroklorik asit içine damıtılmasıyla belirlenmiştir. 0.1050 M sodyum hidroksitle yapılan geri titrasyonda 17.50 cm³ titrasyon hacmi elde edilmiştir.

Molekülde sırasıyla bir ve iki azot grubu bulunduğunu esas alarak amino asidin molekül ağırlığını hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **2.1:** Kütlece 16.84% azot.
- **2.2:** Eklenen sodyum hidroksit hacimleri sırasıyla 0, 9.65, 19.30, 28.95 cm³ olduğunda:
$$\text{pH} = 1.39, \quad 1.77, \quad 5.30, \quad 8.95.$$
- **2.3:** Bu dört noktadan geçen, 19.30 cm³ civarında keskin biçimde yükselen, ardından amonyum–amonyak tampon bölgesinde eğimi azalan, düzgün ve artan bir pH–hacim eğrisi.
- **2.4:** pH 5.30'daki dönüm noktasını kapsayan, yaklaşık $\text{pH } 4\text{--}6$ geçiş aralığı uygundur.
- **2.5:** Mol kütleleri, molekül başına bir azot atomu için 73.00 g mol^{-1} , iki azot atomu için 146.0 g mol^{-1} 'dir. Bunlara karşılık gelen bağıl molekül kütleleri 73.00 ve 146.0'dır.

Çözüm

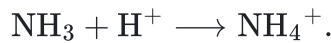
2.1 — Azot içeriği

İyonik tepkimelerde yer alan türler amonyum iyonu, NH_4^+ ($[\text{NH}_4^+]$); amonyak, NH_3 (N); hidroksit iyonu, OH^- ($[\text{OH}^-]$); su, H_2O (O); ve sulu çözeltideki hidrojen iyonudur, H^+ ($[\text{H}^+]$, hidratlanmış bir protonu temsil eder).

Yaş yakma işlemi azotu amonyum iyonuna dönüştürür. Hidroksit eklenmesi amonyağı açığa çıkarır:



Damıtılan amonyak, asidi 1 : 1 mol oranında tüketir:



Kalan asit, nötralleşme yoluyla belirlenir:



Başlangıçtaki asit miktarı

$$n_{\text{asit,başlangıç}} = (0.05000 \text{ dm}^3)(0.1010 \text{ mol dm}^{-3}) = 5.050 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Amonyağın soğurulmasından sonra kalan miktar, geri titrasyonda kullanılan titrantın miktarına eşittir:

$$n_{\text{asit,kalan}} = (0.01930 \text{ dm}^3)(0.1050 \text{ mol dm}^{-3}) = 2.0265 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Böylece, ara hesaplamalarda ek basamaklar korunarak,

$$n_{\text{N}} = n_{\text{amonyak}} = (5.050 - 2.0265) \times 10^{-3} = 3.0235 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Azotun atomik mol kütlesi 14.01 g mol^{-1} kullanılarak,

$$m_{\text{N}} = (3.0235 \times 10^{-3})(14.01) = 0.0423592 \text{ g}.$$

Dolayısıyla,

$$w_N = \frac{0.0423592}{0.2515} \times 100\% = 16.84\%.$$

2.2 — Geri titrasyon sırasında pH

Titrasyondan önce, 50.00 cm³ çözelti şunları içerir:

$$n_{\text{fazla kuvvetli asit}} = 2.0265 \text{ mmol}, \quad n_{\text{amonyum}} = 3.0235 \text{ mmol}.$$

Kuvvetli asit nötralleşmeden önce pH'ı belirleyen baskın etkidir. 19.30 cm³'te pH'ı amonyum belirler. Daha sonra eklenen hidroksit, amonyumun bir kısmını amonyağa dönüştürerek bir tampon oluşturur.

0 cm³'te

Fazla kuvvetli asit varlığında amonyumun ayrışması ihmal edilebilir:

$$[\text{H}^+] = \frac{2.0265 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.05000 \text{ dm}^3} = 0.04053 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Buna göre,

$$\text{pH} = -\log_{10}(0.04053) = 1.39.$$

9.65 cm³'te

Eklenen hidroksidin nötralleştirdiği miktar

$$n_{\text{hidroksit}} = (0.00965)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla kalan kuvvetli asit miktarı da $1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 'dür. Seyrelme hesaba katıldığında,

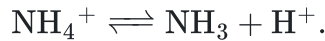
$$[\text{H}^+] = \frac{1.01325 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.00965} = 0.0169866 \text{ mol dm}^{-3},$$

böylece

$$\text{pH} = 1.77.$$

19.30 cm³'te

Fazla kuvvetli asit nötralleşmiştir. Amonyum zayıf bir asit gibi davranır:



Analitik derişimi

$$C = \frac{3.0235 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.01930} = 0.0436291 \text{ mol dm}^{-3}.$$

$x = [\text{H}^+]$ yazılırsa, zayıf asit dengesinden

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

Ayrışma az olduğundan $C - x \approx C$ olur ve dolayısıyla

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a C} = \sqrt{(5.7 \times 10^{-10})(0.0436291)} = 4.99 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Böylece,

$$\text{pH} = 5.30.$$

$x/C \approx 1.1 \times 10^{-4}$ olduğundan bu yaklaşım geçerlidir.

28.95 cm³'te

Kuvvetli asidin nötralleşmesinden sonra eklenen hidroksit, amonyumla tepkimeye girer:



Bu aşamada tepkimeye giren miktar

$$n_{\text{hidroksit,ek}} = (0.02895 - 0.01930)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Sonuç olarak,

$$\begin{aligned} n_{\text{amonyak}} &= 1.01325 \text{ mmol}, \\ n_{\text{amonyum}} &= 3.02350 - 1.01325 = 2.01025 \text{ mmol}. \end{aligned}$$

Amonyumun asit ayrışma ifadesi yeniden düzenlenirse,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}.$$

Her iki tür de aynı hacimde bulunduğundan derişimlerinin oranı, mol sayılarının oranına eşittir:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(5.7 \times 10^{-10}) + \log_{10} \left(\frac{1.01325}{2.01025} \right) \\ &= 9.2441 - 0.2975. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{pH} = 8.95.}$$

2.3 — Titrasyon eğrisinin betimlenmesi

Yatay eksen 0'dan yaklaşık 30 cm³'e kadar **eklenen 0.1050 M sodyum hidroksit hacmi**, düşey eksen ise yaklaşık 0'dan 10'a kadar **pH** olarak çiziniz.

Şu noktaları işaretleyiniz:

Eklenen hacim / cm ³	pH
0.00	1.39
9.65	1.77
19.30	5.30
28.95	8.95

Şu özellikleri taşıyan düzgün bir eğri çiziniz:

1. pH 1.39'dan başlar ve (9.65, 1.77) noktasından geçerek yavaşça yükselir.
2. Fazla kuvvetli asit tükenmeye yaklaştıkça giderek dikleşir.
3. (19.30, 5.30) noktasındaki dik dönüm noktası bölgesinden geçer.
4. Dönüm noktasından sonra amonyum–amonyak tamponu oluştuğça daha az eğimli bir yükseliş geçerek (28.95, 8.95) noktasına ulaşır.

19.30 cm³'ü **fazla kuvvetli asidin eşdeğerlik hacmi** olarak etiketleyiniz.

2.4 — İndikatörün geçiş aralığı

İndikatör, eğrinin 5.30 olan eşdeğerlik pH'ı çevresindeki dik bölümünde renk değiştirmelidir. Yaklaşık

$$\boxed{\text{pH } 4-6}$$

geçiş aralığı uygundur. Bu aralık, amonyumun kayda değer bir kısmı amonyağa dönüşmeden önce fazla kuvvetli asidin nötralleşmesini saptamayı sağlar.

2.5 — Amino asidin molekül ağırlığı

Başlangıçta bulunan asit miktarı yine

$$n_{\text{asit,başlangıç}} = 5.050 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Geri titrasyon, kalan asit miktarını ölçer:

$$n_{\text{asit,kalan}} = (0.01750)(0.1050) = 1.8375 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Buna göre amino asit numunesinin oluşturduğu amonyak miktarı

$$n_{\text{amonyak}} = (5.050 - 1.8375) \times 10^{-3} = 3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Her amino asit molekülü z azot atomu içeriyorsa,

$$n_{\text{amino asit}} = \frac{n_{\text{amonyak}}}{z},$$

dolayısıyla mol kütlesi

$$M = \frac{m}{n_{\text{amino asit}}} = \frac{zm}{n_{\text{amonyak}}}.$$

Molekül başına bir azot atomu için,

$$M = \frac{0.2345 \text{ g}}{3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 73.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

Molekül başına iki azot atomu için,

$$M = \frac{2(0.2345 \text{ g})}{3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 146.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bunlara karşılık gelen boyutsuz bağıl molekül kütleleri sırasıyla 73.00 ve 146.0'dır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Kükürt oksohalojenürleri: yapıları ve tanımlanmaları

Kükürt, oksijen ve halojenlerle birçok farklı bileşik oluşturur (merkez atom kükürttür). Bu bileşikler çoğunlukla moleküler yapıdadır ve birçoğu suda kolayca hidrolize olur.

3.1 SCl_2 , SO_3 , SO_2ClF , SF_4 ve SBrF_5 moleküllerinin Lewis yapılarını yazınız.

3.2 Bu 5 molekülün geometrilerini dikkatlice çiziniz. ("İdeal" açılardan küçük sapmaları göz ardı ediniz.)

3.3 Kükürt (molekül başına bir atom), oksijen ve F, Cl, Br ve I elementlerinin bir veya daha fazla atomundan oluşan bir bileşik incelenmiştir. Maddeden az miktarda alınarak suyla tepkimeye sokulmuştur. Madde, herhangi bir yükseltgenme veya indirgenme olmaksızın tamamen hidrolize olmuş ve tüm tepkime ürünleri çözünmüştür. Maddenin seyreltik çözeltisinden alınan ayrı küçük örneklerle, bir dizi test reaktifinin 0.1 M çözeltileri eklenmiştir.

Aşağıdaki testlerde hangi iyonlar aranmaktadır?

i) HNO_3 ve AgNO_3 eklenmesi.

ii) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ eklenmesi.

iii) NH_3 ile $\text{pH} = 7$ olacak şekilde ayarlanması ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ eklenmesi.

Testlerde gerçekleştirilecek tepkimelerin denklemlerini yazınız:

iv) Maddenin asidik bir çözeltisine önce KMnO_4 , ardından $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ eklenmesi.

v) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ eklenmesi.

3.4 Uygulamada, 3.3'teki testler aşağıdaki sonuçları vermiştir:

i) Sarımsı bir çökelek.

ii) Çökelek yok.

iii) Görünür bir tepkime yok.

iv) Başlıca gözlemler, permanganatın karakteristik renginin kaybolması ve $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ eklendiğinde beyaz bir çökelek oluşmasıdır.

v) Çökelek yok.

Bu testlerin sonuçlarını dikkate alarak olası bileşiklerin formüllerini yazınız.

3.5 Son olarak, basit bir nicel analiz yapılmıştır:

Maddeden 7.190 g tartılmış ve 250.0 cm^3 çözelti elde edilecek şekilde suda çözülmüştür. Bu çözeltinin 25.00 cm^3 'üne nitrik asit ve çöktürmenin tam olmasını sağlayacak kadar AgNO_3 eklenmiştir. Yıkayıp kurutulduktan sonra çökeleğin kütlesi 1.452 g olarak bulunmuştur. Bileşiğin formülünü belirleyiniz.

3.6 Maddenin suyla tepkimesini gösteren denklemi yazınız.

Bileşiğin formülünü bulamadıysanız SOClF kullanınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 3.1

Molekül	SMILES	Kükürt atomundaki bağlar	Kükürt atomundaki ortaklanmamış elektron çiftleri
Kükürt diklorür, SCl_2	<chem>ClSCl</chem>	İki tekli bağ	2
Kükürt trioksit, SO_3	<chem>O=S(=O)=O</chem>	Üç çift bağ	0
Sülfürlü klorür florür, SO_2ClF	<chem>O=S(=O)(F)Cl</chem>	Oksijenlerle iki çift bağ ve halojenlerle iki tekli bağ	0
Kükürt tetraflorür, SF_4	<chem>FS(F)(F)F</chem>	Dört tekli bağ	1

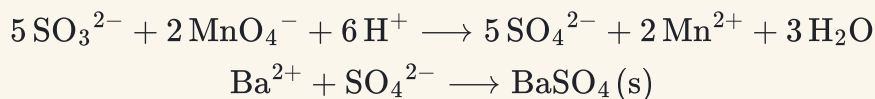
Molekül	SMILES	Kükürt atomundaki bağlar	Kükürt atomundaki ortaklanmamış elektron çiftleri
Bromopentaflorokükürt, SBrF ₅	FS(F)(F)(F)(F)Br	Altı tekli bağ	0

Uç konumdaki her halojen atomunda **üç ortaklanmamış elektron çifti**; bu yapılarıdaki her oksijen atomunda **iki ortaklanmamış elektron çifti** bulunur. Tüm formal yükler sıfırdır.

- **3.2** SCl₂: açısallı; SO₃: düzlem üçgen; SO₂ClF: dörtyüzlü; SF₄: ortaklanmamış elektron çifti ekvatoryal konumda olan tahterevallili; SBrF₅: sekizyüzlü.

• 3.3

- **i)** Klorür [Cl⁻], bromür [Br⁻] ve iyodür [I⁻].
- **ii)** Sülfat [O⁻]S(=O)(=O)[O⁻].
- **iii)** Florür [F⁻].
- **iv)** Sülfite [O⁻]S(=O)[O⁻] sülfata yükseltgenir; ardından sülfat çöktürülür:



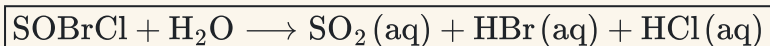
- **v)** İyodür, bakır(I) iyodür ve iyot oluşturur:



- **3.4** Olası bileşikler **tiyonil bromür**, SOBr₂, O=S(Br)Br ve **tiyonil bromür klorür**, SOBrCl, O=S(Cl)Br bileşikleridir.

- **3.5** Kastedilen bileşik **tiyonil bromür klorür**, SOBrCl bileşiğidir. Basılı metindeki kütlelerde, aşağıda ele alınan küçük bir sayısal tutarsızlık vardır.

• 3.6



Çözüm

3.1 — Lewis yapıları

Toplam değerlik elektronu sayıları şöyledir:

Molekül	Değerlik elektronları
SCl ₂	6 + 2(7) = 20
SO ₃	6 + 3(6) = 24
SO ₂ ClF	6 + 2(6) + 2(7) = 32
SF ₄	6 + 4(7) = 34
SBrF ₅	6 + 6(7) = 48

Cevaplar bölümünde listelenen bağlar ve ortaklanmamış elektron çiftleri kullanıldığında tüm elektronlar hesaba katılır. Örneğin, SF₄ molekülünde dört bağ için sekiz elektron, flor atomlarının ortaklanmamış elektron çiftleri için yirmi dört elektron kullanılır; kalan iki elektron ise kükürt üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti oluşturur.

Bunlar, gerektiğinde kükürt için genişlemiş oktet kullanılan geleneksel Lewis yapılarıdır. SMILES, atomların birbirine bağlanışını ve formal bağ mertebelerini kaydeder; ortaklanmamış elektron çiftlerini veya aşağıda açıklanan geometrileri açıkça göstermez. Daha sonra kullanılan iyonik SMILES gösterimleri de benzer şekilde bir katının kristal örgüsünü betimlemez.

3.2 — Molekül geometrileri

VSEPR sayımında her tekli veya çoklu bağ bir elektron bölgesi oluşturur.

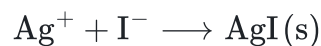
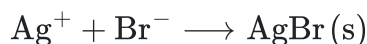
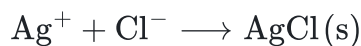
Molekül	VSEPR tipi	İstenen çizimin ayrıntılı tarifi
SCl ₂	AX ₂ E ₂	Dört elektron bölgesi dörtyüzlü düzende yerleşir. İki konumda klor atomları, diğer iki konumda ise ortaklanmamış elektron çiftleri bulunur; böylece açısız bir molekül oluşur. İdeal dörtyüzlü referans açısı 109.5°'dir.
SO ₃	AX ₃	Kükürdü bir eşkenar üçgenin merkezine, üç oksijen atomunu da köşelerine yerleştiriniz. Dört atomun tamamı aynı düzlemedir; açılar 120°'dir.
SO ₂ ClF	AX ₄	Kükürdü bir dörtyüzlünün merkezine; iki oksijen atomunu, kloru ve fluoru dört köşesine yerleştiriniz. İdeal açılar 109.5°'dir.
SF ₄	AX ₄ E	Üçgen çift piramit düzeninden başlayınız. Ortaklanmamış elektron çiftini bir ekvatoryal konuma, iki flor atomunu diğer ekvatoryal konumlara ve iki flor atomunu aksiyal konumlara yerleştiriniz. Böylece bir tahterevalli geometrisi oluşur: aksiyal–aksiyal 180°, ekvatoryal–ekvatoryal 120° ve aksiyal–ekvatoryal 90°.
SBrF ₅	AX ₆	Kükürdü bir sekizyüzlünün merkezine yerleştiriniz. Bromu kükürdün üstüne, bir flor atomunu doğrudan altına, diğer dört flor atomunu ise bu doğrultuya dik düzlemdaki bir karenin köşelerine yerleştiriniz. Komşu bağlar 90°, karşılıklı bağlar ise 180° açı yapar.

SF₄ molekülündeki ortaklanmamış elektron çifti ekvatoryal bir konumu işgal eder; çünkü bu konumun komşu bölgelerle yalnızca iki 90°'lik etkileşimi vardır, oysa aksiyal bir konumun üç böyle etkileşimi olurdu.

3.3 — Analitik testler

i) Nitrik asit ve gümüş nitrat

Gümüş(I) iyonları [Ag⁺], klorür, bromür ve iyodürü çöktürme yoluyla tespit eder:



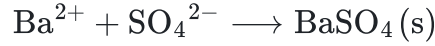
Ürünler şöyledir:

- Gümüş klorür [Ag⁺] . [Cl⁻]: beyaz.
- Gümüş bromür [Ag⁺] . [Br⁻]: krem rengi veya açık sarı.
- Gümüş iyodür [Ag⁺] . [I⁻]: sarı.

Gümüş florür [Ag⁺] . [F⁻] çözünür olduğundan bu bir florür testi değildir. Nitrik asit O[N⁺] (=O) [O⁻], ortama halojenür katmadan sülfid çökmesinden kaynaklanan girişimi baskılar.

ii) Baryum nitrat

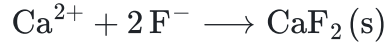
Baryum iyonları $[Ba^{2+}]$, beyaz ve asitte çözünmeyen baryum sülfat $[Ba^{2+}] \cdot [O-]S(=O)(=O)[O-]$ oluşumu yoluyla sülfatı tespit eder:



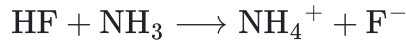
Hidrolize olmuş örneğin asitliği önemlidir: sülfat, aynı şekilde kalıcı ve asitte çözünmeyen bir çökelek vermez.

iii) Nötralleştirme ve kalsiyum nitrat

Kalsiyum iyonları $[Ca^{2+}]$, kalsiyum florür $[Ca^{2+}] \cdot [F-] \cdot [F-]$ çökmesi yoluyla florürü tespit eder:



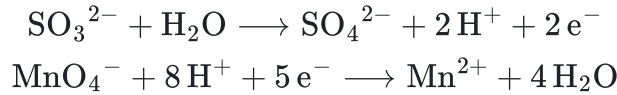
Nötralleştirme, florürün ağırlıklı olarak hidrojen florür, HF , hâlinde kalmasını önler. Amonyak N , bir proton alarak amonyum $[NH_4^+]$ oluşturur:



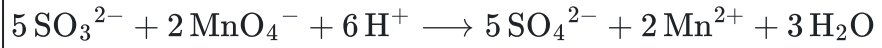
iv) Asidik permanganat, ardından baryum nitrat

Permanganat $[O-][Mn](=O)(=O)=O$, kükürt(IV)'ü kükürt(VI)'ya yükseltir ve mangan(II)'ye, $[Mn^{2+}]$, indirgenir.

Sülfat gösterimi kullanıldığında yarı tepkimeler şöyledir:

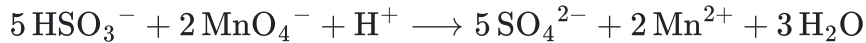


Birincisi beşle, ikincisi ikiyle çarpıldığında şu denklem elde edilir:

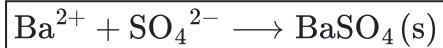


Burada su O , hidrojen iyonları ise $[H^+]$ ile gösterilir.

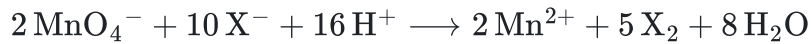
Asidik çözeltide kükürt(IV), serbest sülfitten ziyade başlıca çözünmüş kükürt dioksit $O=S=O$ ve hidrojen sülfat $O=S(O)[O-]$ hâlinde bulunur. Hidrojen sülfat kullanılarak yazılan eşdeğer bir denklem şöyledir:



Ardından gerçekleşen çökeltme şöyledir:



Permanganat, bromür ve iyodürü de yükseltgeyebilir:

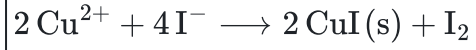


$X = Br$ veya I için ürünler brom Br_2 veya iyot I_2 olur. Yeterince kuvvetli asidik koşullarda klorür de bu denkleme göre kloro Cl_2 yükseltgeyebilir.

Dolayısıyla, permanganat renginin kaybolması tek başına kükürt(IV)'e özgü değildir. Ardından oluşan baryum çökeleğiyle gösterilen sülfat oluşumu, belirleyici ek kanıt sağlar.

v) Bakır(II) nitrat

Bakır(II) iyonları $[Cu^{2+}]$, iyodürü iyoda yükseltir. İndirgenen bakır, beyaz bakır(I) iyodür $[Cu^+] \cdot [I-]$ olarak çöker:



Burada ilgili olan ayırt edici iyodür tepkimesi budur.

3.4 — Olası bileşikler

Sorudaki nitel test varsayımları altında:

1. Sarımsı gümüş çökeleği, bromür ve/veya iyodür bulunduğunu gösterir. Karışık bir çökelekte klorür de bulunabilir.
2. Bakır(II) testinin negatif olması iyodür olasılığını eler. Dolayısıyla bromür vardır.
3. Kalsiyum testinin negatif olması florür olasılığını eler.
4. Başlangıçta baryum çökeleği oluşmaması, sülfatın bulunmadığı anlamına gelir. Yükseltgenmeden sonra baryum sülfat oluşması, başlangıçtaki hidroliz çözeltisinin kükürt(IV) içerdiğini gösterir.

Hidroliz sırasında yükseltgenme veya indirgenme gerçekleşmediğinden, başlangıçtaki bileşikte bulunan kükürdün yükseltgenme basamağı da +4 idi.

Bileşiğin bileşimi SO_aX_b olsun; burada X , tek değerlikli halojenleri temsil eder. Oksijenin yükseltgenme basamağı -2 , halojenlerinki -1 olduğundan,

$$2a + b = 4.$$

Hem oksijen hem de halojen bulunmalıdır; dolayısıyla $a \geq 1$ ve $b \geq 1$ olur. Tek tam sayı çözümü şöyledir:

$$a = 1, \quad b = 2.$$

Sonuç olarak bileşik bir tiyonil dihalojenürdür. Bromun bulunması zorunlu olduğundan, klor bulunabileceğinden ve flor ile iyot elendiğinden, olasılıklar şöyledir:



Bunların adları ve SMILES gösterimleri tiyonil bromür $\text{O}=\text{S}(\text{Br})\text{Br}$ ve tiyonil bromür klorür $\text{O}=\text{S}(\text{Cl})\text{Br}$ şeklindedir. Analiz, karışık halojenürdeki kükürt atomunun mutlak konfigürasyonunu belirlemez.

3.5 — Nicel tanımlama

Alınan alikotun temsil ettiği başlangıç maddesinin kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{alikit}} = 7.190 \text{ g} \left(\frac{25.00 \text{ cm}^3}{250.0 \text{ cm}^3} \right) = 0.7190 \text{ g}.$$

Soruda atom kütleleri verilmemiştir. g mol^{-1} biriminde standart yuvarlatılmış atom kütleleri kullanıldığında,

$$\begin{aligned} M(\text{S}) &= 32.06, & M(\text{O}) &= 16.00, \\ M(\text{Cl}) &= 35.45, & M(\text{Br}) &= 79.90, & M(\text{Ag}) &= 107.87, \end{aligned}$$

şu değerler elde edilir:

$$\begin{aligned} M(\text{AgCl}) &= 143.32 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{AgBr}) &= 187.77 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Tiyonil bromür için her mol, iki mol gümüş bromür verir:

$$m_{\text{çökelek}} = \frac{0.7190 \text{ g}}{207.86 \text{ g mol}^{-1}} (2 \times 187.77 \text{ g mol}^{-1}) = 1.299 \text{ g}.$$

Tiyonil bromür klorür için her mol, birer mol gümüş bromür ve gümüş klorür verir:

$$m_{\text{çökelek}} = \frac{0.7190 \text{ g}}{163.41 \text{ g mol}^{-1}} (187.77 + 143.32) \text{ g mol}^{-1} = 1.457 \text{ g}.$$

Aday	Öngörülen çökelek kütlesi
SOBr ₂	1.299 g
SOBrCl	1.457 g
Deneysel değer	1.452 g

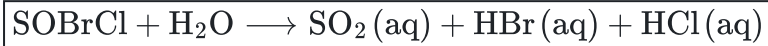
Bildirilen değer, kastedilen cevabın karışık halojenür olduğunu açıkça gösterir:



Bununla birlikte, öngörülen kütle basılı metindeki değerden yaklaşık 0.0048 g, yani 0.33% kadar farklıdır. Atom kütlelerinin olağan biçimde yuvarlanması bu farkı açıklamaz.

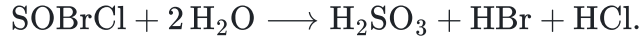
3.6 — Hidroliz

Tiyonil bromür klorür, kükürt dioksit, hidrojen bromür Br ve hidrojen klorür Cl oluşturacak şekilde hidrolize olur:



Sulu çözelti gösterimi, tüm ürünlerin çözündüğünü belirten ifadeyle uyumludur.

Geleneksel sülfüroz asit gösterimi, yani sülfüroz asit O=S(O)O, kullanıldığında aynı hidroliz yaygın olarak şöyle yazılır:



Burada H₂SO₃, sulu kükürt(IV) sistemini belirtir. Kükürt +4 yükseltgenme basamağında kalır; dolayısıyla hidroliz herhangi bir redoks değişimi içermez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Platin kimyası ve karbon monoksitin katalitik yükseltgenmesi

Platin(IV) oksit doğada bulunmaz, ancak laboratuvarında hazırlanabilir. Katı platin(IV) oksit, 1 atm (= 1.01325×10^5 Pa) basınçta ve 650 °C sıcaklıkta platin metali ve oksijen gazı ile dengededir.

4.1 Bu durum, bildiğimiz minerallerin oluştuğu dönemde Dünya'daki koşulların aşağıdakilerden biri olduğunu düşündürür:

- [1] $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}, t = 650 \text{ °C};$
- [2] $p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}, t < 650 \text{ °C};$
- [3] $p(\text{O}_2) > 1 \text{ atm}, t < 650 \text{ °C};$
- [4] $p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}, t > 650 \text{ °C};$
- [5] $p(\text{O}_2) > 1 \text{ atm}, t > 650 \text{ °C}$

Cevap kâğıdında [1] – [5] seçeneklerinden en olası olanı işaretleyiniz. Yalnızca tek bir seçeneğin işaretlenmesinin kabul edileceğini unutmayınız.

4.2 1 atm oksijen basıncında ve 650 °C sıcaklıkta platin(IV) oksidin oluşumu için ΔG ve K_p nedir?

Platin(IV) oksidin hazırlanması, heksakloroplatinat(IV) iyonları içeren bir çözeltinin sodyum karbonat ile kaynatılmasını içerir. Bu işlemde $\text{PtO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ oluşur; ardından süzme ve ısıtma işlemi uygulanarak bu madde platin(IV) okside dönüştürülür. Aşağıda $n = 4$ olduğunu varsayıyoruz.

$\text{PtO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, asitlerde ve kuvvetli bazlarda çözünebilir.

4.3 Yukarıda verilen yönteme göre platin(IV) oksidin hazırlanmasına ilişkin denkleştirilmiş denklemleri yazınız.

4.4 $\text{PtO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 'nun hem hidroklorik asitte hem de sodyum hidroksitte çözünmesine ilişkin denkleştirilmiş denklemleri yazınız.

Platin doğada başlıca metal hâlinde (diğer değerli metallerle karışım veya alaşım hâlinde) bulunur. Platin, kral suyunda heksakloroplatinat(IV) iyonları oluşturarak çözünür. Kral suyu, 3 : 1 oranında derişik hidroklorik asit ve nitrik asit ile bunların karıştırılması sırasında oluşan nitrozil klorür (NOCl) ve atomik klordan oluşan bir karışımdır. Atomik klorun, çözünmeyi sağlayan etkin bileşen olduğu düşünülmektedir.

Hekzakloroplatinat(IV) iyonları diamonyum heksakloroplatinat(IV) olarak çöktürülebilir ve bu bileşğin ısıtılması sonucunda ince toz hâlinde platin ve gaz ürünler oluşur.

4.5 Kral suyunun oluşumuna ve platin ile tepkimesine ilişkin denkleştirilmiş denklemleri yazınız.

4.6 Diamonyum heksakloroplatinat(IV)'ın yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucunda denkleştirilmiş denklemini yazınız.

Diamonyum heksakloroplatinat(IV)'tan, cis ($\Delta_f H^0 = -467.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -228.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) ve trans ($\Delta_f H^0 = -480.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -222.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) biçimlerinde bulunan $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ hazırlanabilir.

4.7 İzomerlerin varlığı, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 'nin geometrisinin aşağıdakilerden hangisi olduğunu gösterir?

- [1] doğrusal,
- [2] düzlemsel,
- [3] tetrahedral,
- [4] oktahedral geometri.

Cevap kâğıdında [1] – [4] seçeneklerinden doğru olanı işaretleyiniz.

4.8 Termodinamik açıdan cis biçimi mi, trans biçimi mi daha kararlıdır?

Platin, modern otomobillerde katalizör olarak kullanılır. Katalizörde karbon monoksit ($\Delta_f H^0 = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -137.3 \text{ kJ mol}^{-1}$), oksijenle tepkimeye girerek karbon dioksit ($\Delta_f H^0 = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) dönüşür.

4.9 Tepkime 25 °C'de kendiliğinden gerçekleşir mi?

- [1] evet veya
- [2] hayır.

Tepkime:

- [3] endotermik mi, yoksa
- [4] ekzotermik midir?

Tepkime için ΔS° değerini hesaplayınız.

Tepkime sisteminin entropisinin

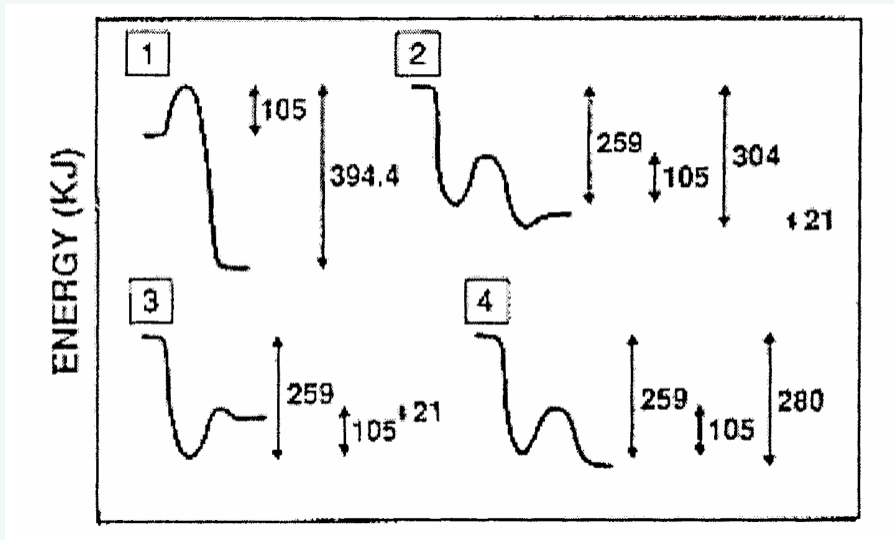
[5] arttığını mı, yoksa

[6] azaldığını mı belirleyiniz.

4.10 Bu durumda denge sabitinin sıcaklığa bağımlılığını veren bir ifade elde ediniz.

Toplam katalitik tepkime basittir; buna karşılık homojen fazdaki tepkime mekanizması, çok sayıda tepkime basamağı içermesi nedeniyle oldukça karmaşıktır ve belirgin zincir karakterinden dolayı tepkimenin seyrini kontrol etmek zordur. Platin katalizör olarak kullanıldığında önemli tepkime basamakları şunlardır: (i) CO'nun adsorpsiyonu ve O₂'nin adsorpsiyonu/ayrışması (mol CO + O başına $\Delta H = -259$ kJ), (ii) bunların etkinleşmesi (mol CO + O başına 105 kJ) ve (iii) tepkime ve CO₂'nin desorpsiyonu (mol CO₂ başına $\Delta H = 21$ kJ).

Karbon monoksitin platin katalizörlüğünde karbon dioksit'e yükseltgenmesi için tek boyutlu bir enerji diyagramı şöyle gösterilebilir:



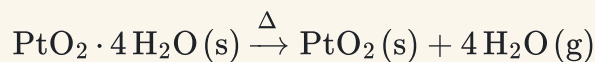
4.11 Cevap kâğıdında [1] – [4] seçeneklerinden doğru olanı işaretleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

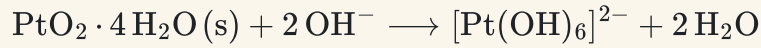
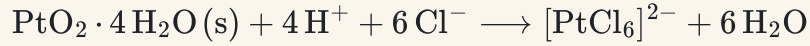
Cevaplar

Türlerin adları ve SMILES gösterimleri Çözüm bölümünde bir araya getirilmiştir.

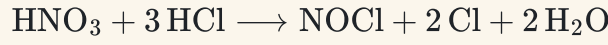
- **4.1:** Amaçlanan nitel oksit kararlılığı gerekçesi kullanıldığında **[4]**, $p(\text{O}_2) < 1$ atm, $t > 650^\circ\text{C}$.
- **4.2:** $p^\circ = 1$ atm alındığında $\Delta_r G = 0$, $K_p = 1$.
- **4.3:**



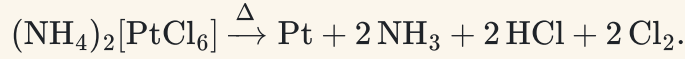
• **4.4:**



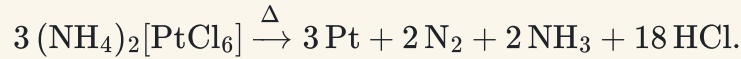
• **4.5:** Soruda belirtilen atomik klor açıklamasına göre,



• **4.6:** Biçimsel bir birincil bozunma şöyledir:



Amonyak ile klorun daha sonra tepkimeye girmesi hesaba katıldığında, azot oluşumunu içeren net denkleştirme elde edilir:



Gaz ürünlerin belirtilmemiş olması, aşağıda ele alınan açıklamayı gerekli kılar.

• **4.7:** [2], daha özel olarak **kare düzlemsel**.

• **4.8:** **Cis**, çünkü standart oluşum Gibbs enerjisi daha düşüktür.

• **4.9:** [1] evet; [4] **ekzotermik**; [6] **entropi azalır**. $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ için,

$$\Delta_r H^\circ = -283.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r G^\circ = -257.1 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r S^\circ = -86.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

$2 \text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2$ için bu değerler iki katına çıkar.

• **4.10:** Bir mol karbon dioksit oluşturan tepkime için, tepkime entalpisi ve entropisinin sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılırsa,

$$K_p(T) \simeq \exp\left(\frac{3.404 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 10.45\right).$$

Dolayısıyla sıcaklık arttıkça K_p azalır.

• **4.11:** [2]. Bağlı enerji düzeyleri, tepkime sırasına göre 0, -259, -154, -304, -283 kJ mol⁻¹'dir.

Çözüm

Kimyasal adlar ve SMILES

Aşağıdaki tanımlayıcılar, cevaplarda kullanılan türleri kapsar. Koordinatif bağlar → ile gösterilmiştir. Platin(IV) kompleksleri oktahedraldir; iki platin(II) izomerinin kare düzlemsel stereokimyası açıkça belirtilmiştir.

Platin metali ve oksitler, sürekli örgü yapısına sahip katılardır; dolayısıyla bunlara ait gösterimler, bağımsız bir molekül yapısını değil, bir atomu veya biçimsel formül birimi bileşimini temsil eder. SMILES gösterimleri ayrıca gazların spin durumlarını veya katalizör üzerindeki adsorpsiyon bölgelerini belirtmez.

Tür ve adı	SMILES
Pt, platin	[Pt]
PtO ₂ , platin(IV) oksit, biçimsel bileşim	[Pt+4].[O-2].[O-2]

Tür ve adı	SMILES
$\text{PtO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, hidratlı platin(IV) oksit, biçimsel bileşim	<chem>[Pt+4].[O-2].[O-2].O.O.O.O</chem>
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$, heksakloroplatinat(IV) iyonu	<chem>[Cl-]->[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
$[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$, heksahidroksoplatinat(IV) iyonu	<chem>[OH-]->[Pt+4](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-])<-[OH-]</chem>
$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, diamonyum heksakloroplatinat(IV)	<chem>[NH4+].[NH4+].[Cl-]->[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-])<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
cis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, cis-diamindikloridoplatin(II), sisplatin	<chem>[NH3]->[Pt@SP1+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
trans- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, trans-diamindikloridoplatin(II), transplatin	<chem>[NH3]->[Pt@SP2+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
Na_2CO_3 , sodyum karbonat	<chem>[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]</chem>
NaOH , sodyum hidroksit	<chem>[Na+].[OH-]</chem>
CO_3^{2-} , karbonat iyonu	<chem>[O-]C(=O)[O-]</chem>
H^+ , hidrojen iyonu	<chem>[H+]</chem>
Cl^- , klorür iyonu	<chem>[Cl-]</chem>
OH^- , hidroksit iyonu	<chem>[OH-]</chem>
NH_4^+ , amonyum iyonu	<chem>[NH4+]</chem>
NH_4Cl , amonyum klorür	<chem>[NH4+].[Cl-]</chem>
H_2O , su	<chem>O</chem>
HCl , hidrojen klorür; suda çözündüğünde hidroklorik asit	<chem>Cl</chem>
HNO_3 , nitrik asit	<chem>O[N+](=O)[O-]</chem>
NOCl , nitrozil klorür	<chem>O=NC1</chem>
Cl , atomik klor	<chem>[Cl]</chem>
Cl_2 , moleküler klor	<chem>ClCl</chem>
NH_3 , amonyak	<chem>N</chem>
N_2 , azot	<chem>N#N</chem>
O_2 , oksijen	<chem>O=O</chem>
O , atomik oksijen	<chem>[O]</chem>
CO , karbon monoksit	<chem>[C-]#[O+]</chem>
CO_2 , karbon dioksit	<chem>O=C=O</chem>

4.1

Şu dengeyi ele alalım:



Oksijenin kısmi basıncının düşürülmesi, oksijen üreten bozunmayı destekler. Oksit oluşumunun ekzotermik olduğu yönündeki amaçlanan varsayım kullanıldığında, sıcaklığın artırılması da bozunmayı destekler.

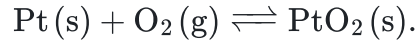
Dolayısıyla platinin oksidi yerine doğal metal hâlinde bulunmasını en belirgin biçimde destekleyen koşul birleşimi

$$p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}, \quad t > 650^\circ\text{C},$$

yani **[4]** seçeneğidir.

4.2

Oluşum için,



Dengede tepkime Gibbs enerjisi sıfırdır:

$$\Delta_r G = 0.$$

Saf katıların aktiviteleri bire eşittir. $p^\circ = 1 \text{ atm}$ ile boyutsuz bir denge sabiti tanımlanırsa,

$$K_p = \frac{a(\text{PtO}_2)}{a(\text{Pt})[p(\text{O}_2)/p^\circ]} = \frac{p^\circ}{p(\text{O}_2)}.$$

Dengedeki oksijen basıncı 1 atm olduğundan,

$$K_p = 1.$$

Bu standart basınç kabulüyle, $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = 0$ da geçerlidir.

Bunun yerine normalize edilmemiş, boyutlu bir basınç oranı kullanılırsa, değeri 1 atm^{-1} olur.

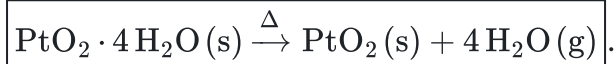
4.3

Karbonat baz olarak davranır ve karbon dioksit açığa çıkarken hidratlı oksidin çökmesini sağlar. Net iyon denklemi şöyledir:



Her iki tarafın yükü -6 'dır ve tüm atomlar denktir. Sodyum iyonları seyirci iyonlardır. Platin $+IV$ yükseltgenme basamağında kalır; dolayısıyla bu bir redoks tepkimesi değildir.

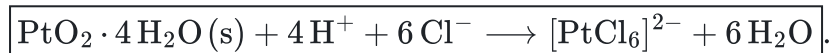
Süzme işleminden sonra ısıtma ile su uzaklaştırılır:



4.4

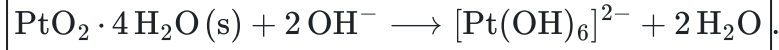
Hidratlı oksit amfoteriktir.

Hidroklorik asitte protonlar oksit/hidroksit gruplarını suya dönüştürür ve klorür platine koordine olur:



Her iki tarafta toplam yük -2 'dir.

Sodyum hidroksitte çözünen ürün, heksahidroksoplatinat(IV) iyonudur:



Yine her iki tarafın yükü -2 'dir. Platin her iki tepkimede de $+IV$ basamağında kalır.

4.5

Soruda atomik klor üzerinden açıkça verilen açıklamaya göre, asitler karıştırıldığında



elde edilir.

Azot, nitrik asitteki $+V$ basamağından nitrozil klorürdeki $+III$ basamağına indirgenir. Buna karşılık iki klorür iyonu, iki nötr klor atomuna yükseltgenir.

Ardından platin şu denkleme göre tepkimeye girer:



Platin dört elektron vererek platin(IV)'e dönüşür; dört klor atomunun her biri bir elektron alır. İki ek klorür iyonu, koordinasyon sayısı altı olan oktahedral kompleksi tamamlar.

Bu denklemler, soruda belirtilen atomik klor modelini kullanır; ayrıntılı bir çözünme mekanizması ortaya koymaz.

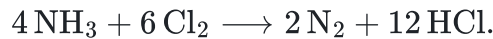
4.6

Platin, amonyak, hidrojen klorür ve klora ayrışmayı gösteren denkleştirilmiş biçimsel bir bozunma şöyledir:

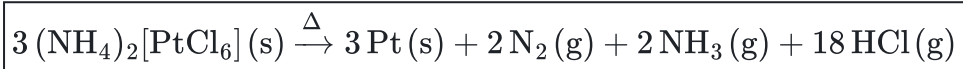


Burada platin $+IV$ basamağından sıfıra indirgenir ve dört klorür ligandı iki klor molekülüne yükseltgenir. Geri kalan atomlar amonyak ve hidrojen klorürü oluşturur.

Ancak amonyak ve klor daha sonra tepkimeye girebilir. Azot oluşumunu içeren bir denkleştirme şöyledir:



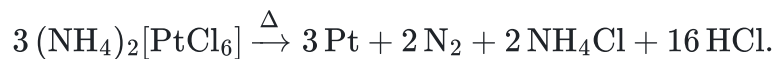
Bu denklem, yukarıdaki biçimsel bozunmanın üç katına eklendiğinde



elde edilir.

Bu net tepkimede dört azot atomu $-III$ basamağından sıfıra yükseltgenerek üç platin(IV) merkezini indirgemek için gereken on iki elektronu sağlar.

İki amonyak ve iki hidrojen klorür molekülü amonyum klorür olarak gruplandırıldığında, buna karşılık gelen formül birimi denkleştirmesi elde edilir:



Yüksek sıcaklıkta uçucu amonyum klorür, amonyak ve hidrojen klorüre ayrışması üzerinden gösterilebilir. Bu denklemler, birincil bozunmayı ikincil gaz kimyasından ayırır; soru metni son gaz bileşimini belirtmemektedir.

4.7

Platinin çevresinde dört ligand vardır. Tetrahedral bir düzenlenmede tüm ligand konumu çiftleri eşdeğerdir; dolayısıyla her türden iki ligand içeren bir kompleksin farklı cis ve trans biçimleri olamaz.

Kare düzlemsel bir düzenlenme şunlara olanak verir:

- **Sisplatin:** İki klorür ligandı komşudur ve $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ açısı yaklaşık 90° 'dir; amonyak ligandları da komşudur.
- **Transplatin:** Klorür ligandları karşı karşıyadır ve $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ açısı 180° 'dir; amonyak ligandları da karşı karşıyadır.

Dört verici atomun tamamı ve platin atomu aynı düzlemde bulunur. Bu nedenle cevap **[2], düzlemsel**, daha özel olarak **kare düzlemseldir**. Stereokimyasal SMILES gösterimleri tanımlayıcılar tablosunda verilmiştir.

4.8

Sabit sıcaklık ve basınçta termodinamik kararlılığı Gibbs enerjisi belirler. Cis biçiminden trans biçimine dönüşüm için,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{trans}) - \Delta_f G^\circ(\text{cis}) \\ &= -222.8 - (-228.7) \\ &= +5.9 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

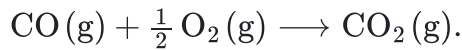
Dolayısıyla verilen verilerin standart koşullarında trans biçimine dönüşüm elverişli değildir:

Cis biçimi termodinamik açıdan daha kararlıdır.

Trans biçiminin oluşum entalpisi daha düşük olmasına rağmen, entropi katkısı Gibbs enerjisinin daha yüksek olmasına yol açar.

4.9

Bir mol karbon monoksit göre normalize edilmiş tepkimeyi kullanalım:



Standart hâlindeki elementel oksijenin standart oluşum entalpisi ve Gibbs enerjisi sıfırdır.

Dolayısıyla

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= -393.5 - (-110.5) \\ &= \boxed{-283.0 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -394.4 - (-137.3) \\ &= \boxed{-257.1 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

$\Delta_r G^\circ < 0$ olduğundan, ileri tepkime 25°C 'de standart koşullar altında kendiliğinden gerçekleşir: **[1]**.

$\Delta_r H^\circ < 0$ olduğundan ekzotermiktir: **[4]**.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

bağıntısı $T = 298.15 \text{ K}$ sıcaklığında kullanıldığında,

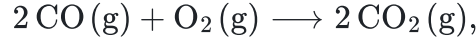
$$\Delta_r S^\circ = \frac{-283.0 - (-257.1)}{298.15} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= \boxed{-86.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.$$

Sistemin entropisi azalır: **[6]**. Bu, gaz miktarının 1.5 mol'den 1 mole düşmesiyle tutarlıdır.

Bu durum kendiliğinden gerçekleşmeyle çelişmez: Açığa çıkan ısı, çevrenin entropisini sistemin entropisindeki azalmadan daha fazla artırır.

Tam sayı katsayılı



denklemin için karşılık gelen değerler

$$\Delta_r H^\circ = -566.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r G^\circ = -514.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r S^\circ = -173.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

olup burada "mol başına" ifadesi artık yazıldığı şekliyle tepkimenin bir molünü belirtir.

4.10

Bir mol karbon monoksitin yer aldığı tepkime için,

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)/p^\circ}{[p(\text{CO})/p^\circ][p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/2}}.$$

Van 't Hoff bağıntısının tam biçimi şöyledir:

$$\boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}}.$$

$\Delta_r H^\circ$ sabit kabul edilirse, integral alınarak

$$\boxed{\ln \frac{K_p(T)}{K_p(T_0)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

elde edilir.

Eşdeğer olarak, hem tepkime entalpisi hem de entropisi sıcaklıktan bağımsız alınırsa,

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanıldığında,

$$\ln K_p(T) = \frac{283000}{8.314 T} - \frac{86.869}{8.314},$$

dolayısıyla

$$\boxed{K_p(T) \simeq \exp \left(\frac{3.404 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 10.45 \right)}.$$

298.15 K sıcaklığında bu ifade yaklaşık olarak

$$K_p = 1.1 \times 10^{45}$$

değerini verir.

Tepkime ekzotermik olduğundan $d \ln K_p / dT < 0$ 'dır: Sıcaklığın artırılması denge sabitini azaltır.

Tepkime bunun yerine $2 \text{ CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ CO}_2$ olarak yazılırsa, denge sabiti yukarıdakinin karesidir:

$$K_{p,2}(T) \simeq \exp\left(\frac{6.808 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 20.90\right).$$

4.11

Yükseltgenen karbon monoksitin molü başına, gaz hâlindeki girenlerin ve boş platin yüzeyinin enerjisini sıfır alalım.

1. Adsorpsiyon ve oksijenin ayrışması enerjisi 259 kJ mol^{-1} düşürür:

$$E_{\text{adsorplanmış girenler}} = -259 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

2. Etkinleşme engeli, bu adsorplanmış girenlerin 105 kJ mol^{-1} üzerindedir:

$$E_{\text{geçiş durumu}} = -259 + 105 = -154 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3. Son gaz ürünün enerji düzeyi, 4.9'da hesaplanan toplam tepkime entalpisine eşit olmalıdır:

$$E_{\text{gaz hâlindeki ürün}} = -283 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4. Desorpsiyon 21 kJ mol^{-1} gerektirir; dolayısıyla adsorplanmış karbon dioksit, gaz üründen daha düşük bir enerji düzeyindedir:

$$E_{\text{adsorplanmış ürün}} = -283 - 21 = -304 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Bu nedenle istenen profil sıfırdan başlar, -259 'a düşer, -154 'e yükselir, -304 'e düşer ve son olarak -283 kJ mol^{-1} 'e yükselir.

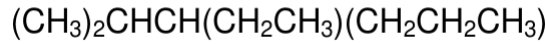
Bu, **[2] numaralı diyagramdır**. Katalizör, yüzey ara türleri içeren bir tepkime yolu sağlar; ancak toplam tepkime entalpisini veya denge sabitini değiştirmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Organik kimya çoktan seçmeli soruları

Her sorunun yalnızca bir doğru cevabı vardır

5.1 Aşağıdaki bileşiğin doğru sistematik adı (IUPAC adı) nedir?



1. 3-İzopropilhekzan
2. 2-Metil-3-propilpentan
3. Etil izopropil propil metan
4. 3-Hekzilpropan
5. 3-Etil-2-metilhekzan

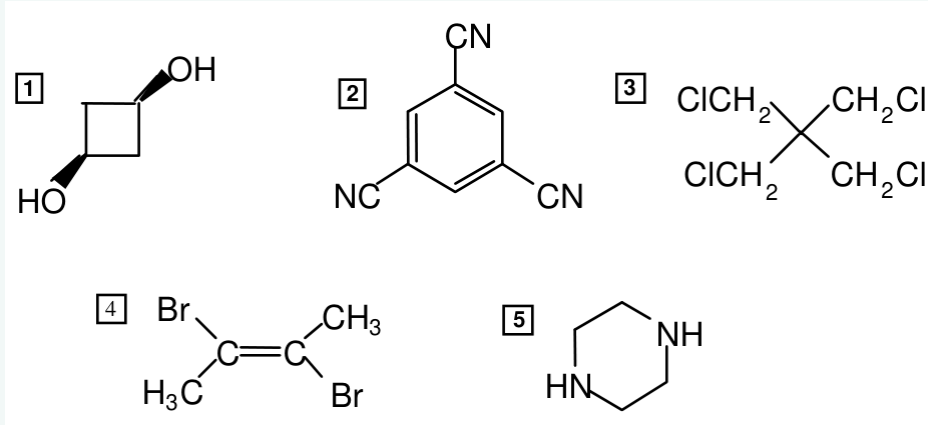
5.2 C_5H_{10} için, stereoizomerler de dahil olmak üzere, yalnızca doymuş karbon atomları içeren kaç izomer vardır?

1. 4 izomer
2. 5 izomer
3. 6 izomer

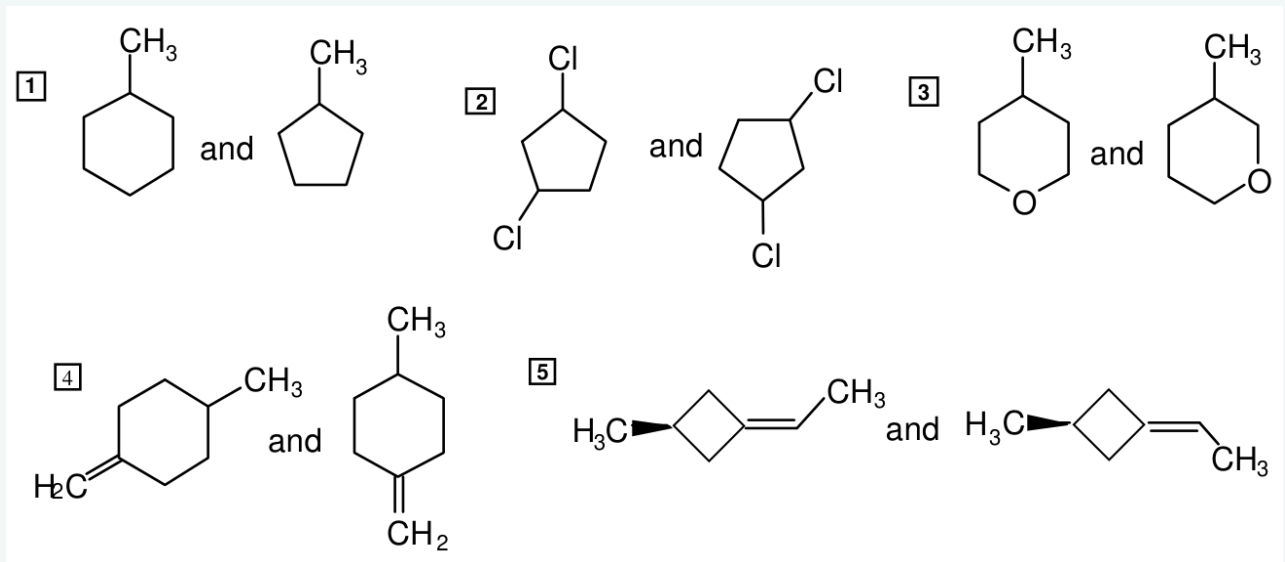
4. 7 izomer

5. 8 izomer

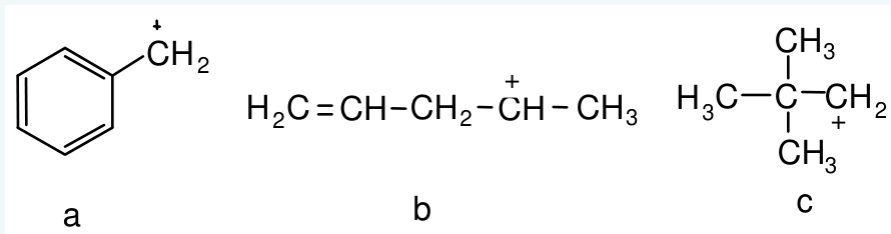
5.3 Aşağıdaki bileşiklerden hangisinin dipol momenti sıfırdan belirgin ölçüde farklıdır?



5.4 Aşağıdakilerden hangisi bir yapı izomeri çiftidir?

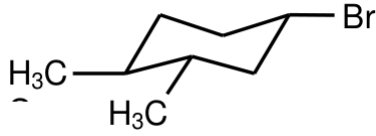


5.5 Aşağıdaki beş seçenekten hangisi, aşağıda gösterildikleri hâllerıyla a, b ve c katyonlarının bağlı kararlılıklarının doğru sıralamasıdır (en kararlı olan başta)?



1. $a > b > c$
2. $b > c > a$
3. $c > a > b$
4. $a > c > b$
5. $b > a > c$

5.6 Aşağıda çizilen optikçe aktif bileşiğin doğru stereokimyasal tanımlayıcısı nedir?



1. $1R, 3R, 4R$
2. $1R, 3R, 4S$
3. $1R3S, 4R$
4. $1S, 3S, 4R$
5. $1S, 3S, 4S$

5.7 Aşağıda çizilen moleküllerin tümü nötr bileşiklerdir. Hangisi bir formal pozitif yük ve bir formal negatif yük **içermez**?

- | | | | | | |
|----------------------------|---|----------------------------|--|----------------------------|---------------------------------|
| ☐ 1 | $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$ | ☐ 2 | $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{O}-\text{CH}_3$ | ☐ 3 | $\text{CH}_2=\text{N}=\text{N}$ |
| ☐ 4 | $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{O}$ | ☐ 5 | $\text{F}_3\text{B}-\text{O}(\text{CH}_3)_2$ | | |

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

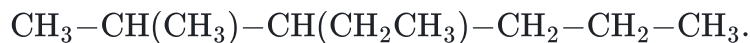
Cevaplar

- **5.1 — Seçenek 5:** 3-etil-2-metilhekzan, $\text{CC}(\text{C})\text{C}(\text{CC})\text{CCC}$.
- **5.2 — Seçenek 4:** 7 izomer.
- **5.3 — Seçenek 1:** cis-siklobütan-1,3-diol, $\text{O}[\text{C@H}]1\text{C}[\text{C@@H}](\text{O})\text{C}1$.
- **5.4 — Seçenek 3:** 4-metiloksan, CC1CCOCC1 , ve 3-metiloksan, CC1COCCC1 .
- **5.5 — Seçenek 1:** $a > b > c$.
- **5.6 — Seçenek 5:** Seçeneklerde esas alınan numaralandırmaya göre $(1S, 3S, 4S)$.
- **5.7 — Seçenek 2:** N,N,O-trimetilhidroksilamin, $\text{CN}(\text{C})\text{OC}$.

Çözüm

5.1 — Ana zincirin seçilmesi ve numaralandırılması

En uzun kesintisiz karbon zinciri altı karbon atomu içerir. Olası altı karbonlu zincirler arasından, en fazla sayıda süstitüent veren zincir seçilir:



Bu zincirde bir metil grubu ve bir etil grubu bulunur. Daha yakın uçtan numaralandırma yapıldığında konum numaraları 2, 3 olur; 4, 5 olmaz.

Süstitüent adları alfabetik sırayla yazıldığından etil, metilden önce gelir. Dolayısıyla ad **3-etil-2-metilhekzan**, doğru seçenek ise **5**'tir.

“3-izopropilhekzan” adının dayandığı alternatif altı karbonlu zincirde yalnızca bir sübstituent vardır ve bu, doğru ana zincir seçimi değildir.

5.2 — Doymuş izomerlerin sayılması

Doymamışlık derecesi şöyledir:

$$DBE = \frac{2(5) + 2 - 10}{2} = 1.$$

Tüm karbon atomlarının doymuş olması gerektiğinden, bu doymamışlık derecesi bir çift bağdan değil, bir halkadan kaynaklanmalıdır. Dolayısıyla bileşikler tek halkalı sikloalkanlardır.

Olasılıklar şunlardır:

İzomer	SMILES
Siklopentan	<chem>C1CCCC1</chem>
Metilsiklobütan	<chem>CC1CCC1</chem>
Etilsiklopropan	<chem>CCC1CC1</chem>
1,1-Dimetilsiklopropan	<chem>CC1(C)CC1</chem>
cis-(1R,2S)-1,2-Dimetilsiklopropan	<chem>C[C@H]1[C@@H](C)C1</chem>
trans-(1R,2R)-1,2-Dimetilsiklopropan	<chem>C[C@H]1[C@H](C)C1</chem>
trans-(1S,2S)-1,2-Dimetilsiklopropan	<chem>C[C@@H]1[C@@H](C)C1</chem>

cis-1,2-dimetil bileşiği mezodur: ayna görüntüsüyle üst üste çakıştırılabilir. trans bileşiği ise iki farklı enantiyomer hâlinde bulunur.

Sonuç olarak,

$$N = 4 + 1 + 2 = \boxed{7}.$$

Olağan halka hareketleriyle birbirine dönüşen konformasyonlar ayrı ayrı sayılmaz. Cevap **4.** seçenektir.

5.3 — Moleküler dipoller

1. seçenekte her iki hidroksil grubu da dolu kama bağlarıyla gösterildiğinden halkanın aynı yüzünde yer alır. Molekül **cis-siklobütan-1,3-dioldür**.

İki hidroksil grubunun dipollerinin halkaya dik bileşenleri birbirini güçlendirir. Bu nedenle, büyüklüğü kayda değer bir bileşke dipol oluştururlar.

Diğer seçenekler, simetrik moleküler düzenlenmelerde dipollerin birbirini yok etmesini gösterir:

Seçenek	Bileşik ve SMILES	Simetriye dayalı açıklama
2	Benzen-1,3,5-trikarbonitril, <chem>N#Cc1cc(C#N)cc(C#N)c1</chem>	Üç eşdeğer nitril grubu dipolü 120° açıyla düzenlenmiştir ve birbirini yok eder.
3	Tetrakis(klorometil)metan, <chem>ClCC(CC1)(CC1)CC1</chem>	Dört eşdeğer kolun simetrik düzenlenmesi, dipollerinin birbirini yok etmesine olanak verir.
4	(E)-2,3-Dibromobüt-2-en, <chem>C/C(Br)=C(Br)/C</chem>	trans düzenlenme, zıt yönlü bağ dipolleri ve merkezî simetriye sahip bir moleküler iskelet verir.
5	Piperazin, <chem>N1CCNCC1</chem>	Simetrik sandalye konformasyonunda amin grupları zıt yönlüdür ve bir inversiyon merkezi bulunur.

Dolayısıyla beklenen cevap **1. seçenektir**. 3 ve 5 numaralı bileşikler için kullanılan konformasyonlar, bu bileşiklerin SMILES gösterimlerinde belirtilmemiştir.

5.4 — Yapı izomerliği

Yapı izomerleri, diğer adıyla konstitüsyon izomerleri, aynı molekül formülüne ancak atomlar arasında farklı bağlanma düzenlerine sahiptir.

3. seçenekte her iki bileşiğin molekül formülü de $C_6H_{12}O$ 'dur. Altı üyeli heterohalka, oksijen 1. konumda olacak şekilde numaralandırıldığında:

- Soldaki yapının metil grubu 4. konumdadır: **4-metiloksan**, CC1CCOCC1.
- Sağdaki yapının metil grubu 3. konumdadır: **3-metiloksan**, CC1COCCC1.

Metilin bağlandığı konumun 4'ten 3'e taşınması bağlanma düzenini değiştirir. Dolayısıyla bunlar yapı izomerleridir.

1. seçenekteki iki bileşiğin molekül formülleri farklıdır. 2, 4 ve 5. seçeneklerde ise her bir çiftte bağlanma düzeni aynıdır. Cevap **3. seçenektir**.

5.5 — Karbokasyon kararlılığı

Üç katyon şunlardır:

Katyon	Tanımı ve SMILES	Başlıca kararlılaştırıcı etki
<i>a</i>	Benzil katyonu, <chem>[CH2+].c1ccccc1</chem>	Aromatik halkaya rezonans yoluyla delokalizasyon
<i>b</i>	Pent-4-en-2-il katyonu, <chem>C=CC[CH+].C</chem>	Komşu alkil grupları tarafından kararlılaştırılan sekonder bir karbokasyon
<i>c</i>	Neopentil katyonu, <chem>CC(C)(C)[CH2+]</chem>	Olağan C–H hiperkonjugasyonu için komşu karbon–hidrojen bağları bulunmayan primer bir karbokasyon

Benzil katyonu en kararlıdır; çünkü boş *p* orbitali aromatik halkayla konjugasyon hâlinindedir ve pozitif yükü birkaç atom üzerine dağıtır.

b katyonu allilik değil, **homoalliliktir**: doymuş bir metilen grubu, çift bağı pozitif yüklü karbondan ayırır. Bu nedenle olağan allilik rezonans kararlılaşmasına sahip değildir; ancak sekonder süstitüsyon yapısı onu yine de *c*'den daha kararlı kılar.

“Gösterildikleri hâllerile” ifadesi, bir katyonun farklı bir yapıya yeniden düzenlenmesiyle elde edilen kararlılaşmayı kapsam dışında bırakır. Dolayısıyla,

$$a > b > c,$$

bu da **1. seçenektir**.

5.6 — Mutlak konfigürasyon

Seçeneklerde esas alınan numaralandırma kullanılır: brom taşıyan karbon C1'dir; sandalye konformasyonunun alt kenarı boyunca ilerlenince C2, metil taşıyan C3 ve metil taşıyan C4 gelir.

Çizilen üç süstitüentin tümü **ekvatoryal** konumdadır. C1'deki brom ve C3'teki metil aynı yüzde; C4'teki metil ise karşı yüzdedir.

Cahn–Ingold–Prelog öncelikleri şöyledir:

Merkez	En yüksekten en düşüğe öncelikler	Konfigürasyon
C1	Br > C2 üzerinden giden halka yolu > C6 üzerinden giden halka yolu > H	S
C3	C4 üzerinden giden halka yolu > C2 üzerinden giden halka yolu > metil > H	S
C4	C3 üzerinden giden halka yolu > C5 üzerinden giden halka yolu > metil > H	S

C1'de iki halka yolu başlangıçta eşit önceliklidir. C2 üzerinden giden yol, metil sübstitüenti taşıyan C3'e önce ulaşır ve bu nedenle C6 üzerinden giden yola göre önceliklidir.

C3'te komşu C4, başka iki karbon atomuna ve bir hidrojene bağlıyken C2, başka bir karbon atomuna ve iki hidrojene bağlıdır. Bu nedenle C4 yolu daha yüksek önceliğe sahiptir. C4'te yapılan benzer karşılaştırmada C3 yolu öncelik kazanır.

Uzaysal atamayı açıkça göstermek için, C1 sağda olacak şekilde saat yönünde numaralandırılmış eşdeğer bir düzlemsel altıgende şunlar bulunur:

- C1'de kesikli çizgiyle gösterilen bir brom bağı;
- C3'te kesikli çizgiyle gösterilen bir metil bağı;
- C4'te dolu kamayla gösterilen bir metil bağı.

C1 ve C3'te izdüşümdeki öncelik sıralaması saat yönündedir; ancak hidrojen gözlemciye doğru yöneldiğinden atama tersine çevrilerek S elde edilir. C4'te hidrojen gözlemciden uzağa yönelir ve sıralama saat yönünün tersinedir; bu da S verir.

Dolayısıyla,

$$(1S, 3S, 4S),$$

yani 5. seçenek elde edilir.

Sistematik adı için kullanılan en küçük konum numaralarını veren numaralandırmayla molekül **(1S,2S,4S)-4-bromo-1,2-dimetilsikloheksan**, Br[C@@H]1C[C@H](C)[C@@H](C)CC1, olarak adlandırılır. Bu SMILES gösterimi konfigürasyonu belirtir; çizim ayrıca üç sübstitüentin de ekvatoryal olduğu sandalye konformasyonunu belirtir.

5.7 — Formal yükler

Bir atom için,

$$FC = V - N_{\text{nonbonding}} - \frac{N_{\text{bonding}}}{2},$$

burada V, nötr atomun değerlik elektronlarının sayısıdır.

N,N,O-trimetilhidroksilamin, CN(C)OC, bileşiğinde azotun üç tek bağı ve bir ortaklanmamış elektron çifti, oksijenin ise iki tek bağı ve iki ortaklanmamış elektron çifti vardır:

$$FC(N) = 5 - 2 - 3 = 0, \quad FC(O) = 6 - 4 - 2 = 0.$$

Her iki atom da formal yük taşımaz.

Karşılaştırma için, beş yapının tümüne formal yük atandığında şu sonuçlar elde edilir:

Seçenek	Bileşik ve yüklerin açıkça gösterildiği SMILES	Formal yükler
1	Trimetilamin–trimetilboran katılma bileşiği, <chem>C[N+](C)(C)[B-](C)(C)C</chem>	Azot +1, bor -1

Seçenek	Bileşik ve yüklerin açıkça gösterildiğı SMILES	Formal yükler
2	N,N,O-Trimetilhidroksilamin, <chem>CN(C)OC</chem>	Tüm atomlar yüksüz
3	Diazometan, <chem>C=[N+]=[N-]</chem>	Merkezdeki azot +1, uçtaki azot -1
4	Trimetilamin N-oksit, <chem>C[N+](C)(C)[O-]</chem>	Azot +1, oksijen -1
5	Bor triflorür-dimetil eter katılma bileşiğı, <chem>F[B-](F)(F)[O+](C)C</chem>	Bor -1, oksijen +1

1 ve 5 numaralı katılma bileşiklerinde azotun veya oksijenin ortaklanmamış elektron çifti bora verilir. Bu verici-alıcı bağı çizimdeki gibi tek bağ olarak gösterildiğinde, dört koordinasyonlu borun formal yükü -1, verici atomun formal yükü ise +1 olur.

Dolayısıyla, ayrılmış formal yükler içermeyen tek yapı **2. seçenektir**.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Optike aktif bir C₁₂H₁₆O bileşiğinin yapısı

Optike aktif bir **A** (C₁₂H₁₆O) bileşiğı, diğere soğurmaların yanı sıra 3000 – 3500 cm⁻¹ aralığında güçlü bir IR soğurması ve 1580 ve 1500 cm⁻¹ değerlerinde orta şiddette iki sinyal gösterir. Bileşik, 2,4-dinitrofenilhidrazin (2,4-D) ile tepkimeye girmez. I₂/NaOH ile muamele edildiğinde **A** yükseltgenir ve pozitif iyodoform tepkimesi verir.

A bileşiğinin ozonolizi (1. O₃; 2. Zn, H⁺), **B** (C₉H₁₀O) ve **C** (C₃H₆O₂) bileşiklerini verir. Hem **B** hem de **C**, 2,4-D ile muamele edildiğinde çökelek oluşturur ve yalnızca **C**, Tollens ayırıcı ile pozitif tepkime verir. **B** bileşiğinin nitrolanması (HNO₃/H₂SO₄), iki mononitro bileşiğı olan **D** ve **E** bileşiklerini verebilir; ancak uygulamada yalnızca **D** oluşur.

C bileşiğinin Tollens tepkimesi sonucunda oluşan ürünün asitlendirilip ardından ısıtılması, **F** (C₆H₈O₄) bileşiğini verir. Bu bileşik, IR spektrumunda 3100 cm⁻¹ üzerinde soğurma göstermez.

6.1 Yukarıdaki bilgilere dayanarak **A – F** bileşiklerinin yapı formüllerini çiziniz ve (2,4-D) ile Tollens ve iyodoform tepkimelerinin ürünlerini de içeren genel tepkime şemasını veriniz.

6.2 **C** bileşiğini R konfigürasyonunda çiziniz. Bunu bir Fischer izdüşüm formülüne dönüştürünüz ve konfigürasyonunun D mi yoksa L mi olduğunu belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 6.1.** Bağlanma düzenlerini gösteren yapılar şunlardır:

Bileşik	Adı ve yapının açıklaması	SMILES
A	4-(4-Metilfenil)pent-3-en-2-ol; <chem>CH3CH(OH)CH=C(CH3)C6H4CH3</chem> , halkadaki sübstitüentler para konumundadır	<chem>CC(O)C=C(C)c1ccc(C)cc1</chem>

Bileşik	Adı ve yapının açıklaması	SMILES
B	4-Metilasetoftenon veya 1-(4-metilfenil)etan-1-on	<chem>CC(=O)c1ccc(C)cc1</chem>
C	2-Hidroksipropanal, yaygın adıyla laktaldehit	<chem>CC(O)C=O</chem>
D	1-(4-Metil-3-nitrofenil)etan-1-on; gözlenen nitrolama ürünü	<chem>CC(=O)c1cc([N+](=O)[O-])c(C)cc1</chem>
E	1-(4-Metil-2-nitrofenil)etan-1-on; alternatif nitrolama ürünü	<chem>CC(=O)c1c([N+](=O)[O-])cc(C)cc1</chem>
F	Laktit veya 3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion; halkalı bir diester	<chem>CC1OC(=O)C(C)OC1=O</chem>

A bileşiğinin mutlak konfigürasyonu ve alken geometrisi belirtilmemiştir. Bu nedenle tabloda stereokimya ataması yapılmamıştır; olası stereokimyasal yapılar aşağıda açıkça ele alınmıştır.

İstenen tepkime ürünleri şunlardır:

Tepkime	Ürünün adı	SMILES
B ile 2,4-D	4-Metilasetoftenon 2,4-dinitrofenilhidrazon	<chem>CC(=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])c1ccc(C)cc1</chem>
C ile 2,4-D	Laktaldehit 2,4-dinitrofenilhidrazon	<chem>CC(O)C=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>
C bileşiğinin Tollens ayırıcı ile yükseltgenmesi	Laktat veya 2-hidroksipropanoat	<chem>CC(O)C(=O)[O-]</chem>
Laktatin asitlendirilmesi	Laktik asit veya 2-hidroksipropanoik asit	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
A bileşiğinin iyodoform tepkimesi	Sodyum 3-(4-metilfenil)but-2-enoat	<chem>[Na+].[O-]C(=O)C=C(C)c1ccc(C)cc1</chem>
İyodoform çökeleği	Triiyodometan veya iyodoform	<chem>IC(I)I</chem>

- **6.2.** İstenen enantiyomer **(2R)-2-hidroksipropanal**, C[C@H](O)C=O yapısıdır. Fischer izdüşümünde CHO üstte, CH₃ altta, OH sağda ve H soldadır. Bu, **D-laktaldehit** tir.

Çözüm

6.1

Fonksiyonel grupların ve ozonoliz parçalarının belirlenmesi.

A bileşiğinin doymamışlık derecesi şöyledir:

$$DBE = \frac{2(12) + 2 - 16}{2} = 5.$$

1580 ve 1500 cm⁻¹ değerlerindeki soğurmalar, dört doymamışlık derecesine karşılık gelen aromatik bir halkaya işaret eder. Kalan doymamışlık derecesi, ozonolizle parçalanarak alkene karşılık gelir.

3000–3500 cm⁻¹ aralığındaki güçlü soğurma, bir alkol grubuna işaret eder. 2,4-D testinin negatif olması, aldehit veya keton bulunmamasıyla uyumludur. Yükseltgenmenin ardından pozitif iyodoform tepkimesi gözlenmesi, metil grubu taşıyan bir sekonder alkol birimini belirler:



Pozitif 2,4-D testlerinin gösterdiği üzere, her iki ozonoliz ürünü de bir karbonil grubu içerir. Tollens ayıracını indirgemeyen **B**, bir ketondur. Dolayısıyla tek oksijen atomu karbonil oksijenidir; bu nedenle başlangıçtaki alkol grubu **C** içinde bulunmalıdır.

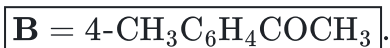
Yalnızca üç karbon atomu içeren **C**, hem korunan $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ birimini hem de bir karbonil karbonunu barındırmalıdır. Sonuç olarak,



bu bileşik laktaldehittir ve gözlenen Tollens tepkimesini verir.

B bileşiğinin ve nitrolama ürünlerinin belirlenmesi.

Aromatik keton **B**, C₉H₁₀O formülüne sahiptir. Yalnızca iki farklı aromatik mononitrolama ürününün bulunması, farklı sübstituentler taşıyan para-disüstitüe bir halkayı belirler. Dolayısıyla **B**, 4-metilasetofenondur:



Asetil grubunu taşıyan halka karbonunu 1 konumu olarak numaralandırınız; metil grubu 4 konumundadır. Kalan konumlar, iki eşdeğer çift oluşturur:

- 3 ve 5 konumları, **asetile göre meta ve metile göre orto** konumundadır.
- 2 ve 6 konumları, **asetile göre orto ve metile göre meta** konumundadır.

Asetil grubu elektrofilik yer değiştirmeyi meta konumuna yönlendirirken metil grubu orto/para konumlarına yönlendirir. Bu nedenle her ikisi de 3 ve 5 konumlarını tercih ettirerek **D**, yani 1-(4-metil-3-nitrofenil)etan-1-on oluşumunu sağlar. 2 veya 6 konumunda yer değiştirme ise **E** bileşiğini verirdi.

Denkleştirilmiş nitrolama denklemi şöyledir:



A bileşiğinin yapısının yeniden oluşturulması.

B ve **C** bileşiklerinin karbonil oksijenlerini çıkarıp karbonil karbonlarını bir çift bağla birleştirerek ozonolizi tersine çeviriniz. Böylece şu yapı elde edilir:

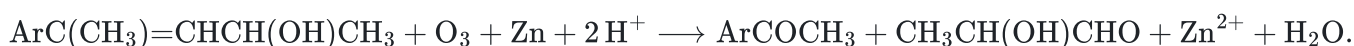


Alkol karbonu stereojeniktir. Olası iki konfigürasyonu şu şekilde gösterilir:

- **(2R)-4-(4-metilfenil)pent-3-en-2-ol:** C[C@H](O)C=C(C)c1ccc(C)cc1
- **(2S)-4-(4-metilfenil)pent-3-en-2-ol:** C[C@@H](O)C=C(C)c1ccc(C)cc1

Verilen bilgiler, mutlak konfigürasyonlardan veya alken geometrilerinden herhangi birini belirlemez.

Aşağıdaki tepkime denklemlerinde **Ar**, **4-metilfenil grubunu**, 4-CH₃C₆H₄, gösterebilir. İndirgen koşullarda sonlandırılan ozonoliz için denkleştirilmiş bir net denklem şöyledir:

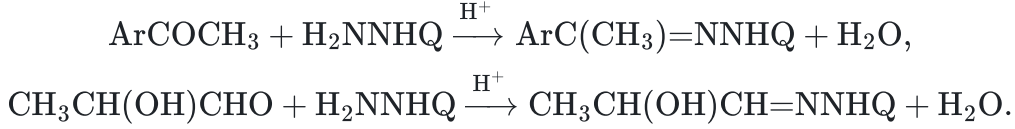


Böylece iki organik ürün sırasıyla **B** ve **C** olur.

2,4-D tepkimeleri.

Ayıraç, **2,4-dinitrofenilhidrazin**, $\text{NNc1ccc}([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]$ bileşiğidir.

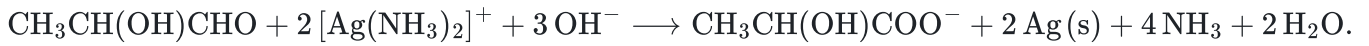
Q, bu bileşiğin **2,4-dinitrofenil grubunu**, $2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$, gösterebilir; böylece ayıraç H_2NNHQ olarak yazılır. Karbonil bileşikler asit katalizli kondenzasyona uğrar:



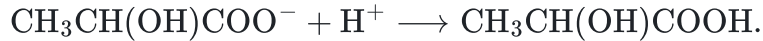
Bu tepkimeler, Cevaplar bölümünde listelenen ve çöken iki hidrazonu verir. Bunların imin geometrileri soruda belirtilmemiştir. **A** bileşiğinde karbonil grubu bulunmadığından bu kondenzasyona uğramaz.

Tollens yükseltgenmesi ve F bileşiğinin oluşumu.

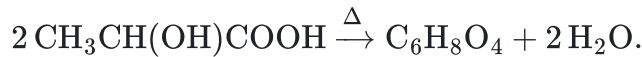
Tollens ayırıcı, **C** bileşiğinin aldehit grubunu karboksilata yükseltirken gümüşün çökmesini sağlar:



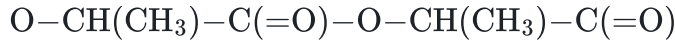
Organik ürün **laktattır**. Asitlendirme sonucunda **laktik asit** oluşur:



Ardından iki laktik asit molekülü, ısıtıldığında iki ester bağı oluşturacak şekilde esterleşir:



Ürün **F**, yani laktittir. Yapısını çizmek için şu dizilime sahip altı üyeli bir halka oluşturunuz:



ve son karbonil karbonunu baştaki oksijene bağlayınız.

Bu halkalı diester, üç doymamışlık derecesiyle uyumlu olarak iki karbonil grubu ve bir halka içerir. Her iki alkol grubu ve her iki karboksilik asit grubu da tüketilmiştir; bu durum 3100 cm^{-1} üzerinde O-H soğurması bulunmamasını açıklar. Soru, bileşiğin mutlak stereokimyasını belirlemez.

A bileşiğinin iyodoform tepkimesi.

Önce sekonder alkol, **4-(4-metilfenil)pent-3-en-2-on**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{c1ccc}(\text{C})\text{cc1}$ bileşiğine yükseltgenir:



Oluşan metil keton, haloform tepkimesine girer:



Dolayısıyla sodyum hidroksit ortamındaki toplam denklem şöyledir:



Sarı çökelek **iyodoformdur**; diğer organik ürün ise **sodyum 3-(4-metilfenil)but-2-enoattır**.

Bu denklemlerde yer alan küçük eş ürünler su O , çinko(II) iyonu $[\text{Zn}^{2+}]$, gümüş $[\text{Ag}]$, amonyak N , iyodür $[\text{I}^-]$ ve sodyum iyodür $[\text{Na}^+]$ $[\text{I}^-]$ şeklindedir.

6.2

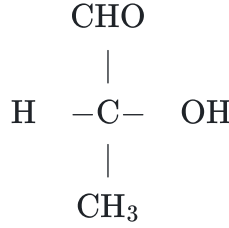
Laktaldehit için stereojenik karbondaki CIP öncelikleri şöyledir:



Oksijen en yüksek önceliğe sahiptir. İki karbon sübstitüenti karşılaştırıldığında aldehit karbonu O, O, H atomlarına bağlı kabul edilirken metil karbonu H, H, H atomlarına bağlıdır. Dolayısıyla aldehit, metilden daha yüksek önceliğe sahiptir.

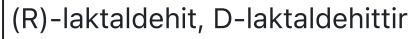
R-laktaldehiti göstermek için hidrojene giden bağı gözlemciden uzağa yönlendiriniz. Bu yönde bakıldığında OH grubunu saat 12, CHO grubunu saat 4 ve CH₃ grubunu saat 8 konumuna yerleştiriniz. 1 → 2 → 3 sırası saat yönündedir.

Fischer izdüşümü şöyledir:



Yatay bağlar gözlemciye doğru, düşey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir. İzdüşümde 1 → 2 → 3 sırası saat yönünün tersinedir; ancak hidrojen gözlemciye doğru yöneldiğinden yönün tersine çevrilmesi **R** konfigürasyonunu verir.

Aldehit grubu üstte ve hidroksil grubu sağda olduğundan bu, **D konfigürasyonudur**:



ve stereokimyasal SMILES gösterimi C[C@H](O)C=O şeklindedir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: İdeal gazın genleşmesi ve bir soğutma çevrimi

7.1 Tek atomlu bir ideal gaz, V_1 hacminden V_2 hacmine tersinir olarak genleştiğinde, çevre tarafından sistem üzerinde

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

işi yapılır. Bu denklemde w işi, p ise gazın basıncını ifade eder.

Bir mol ideal gaz, $T = 300.0 \text{ K}$ sıcaklığında $V_1 = 1.00 \text{ dm}^3$ hacminden $V_2 = 20.0 \text{ dm}^3$ hacmine izotermal olarak genleştiğinde yapılan işi belirleyiniz.

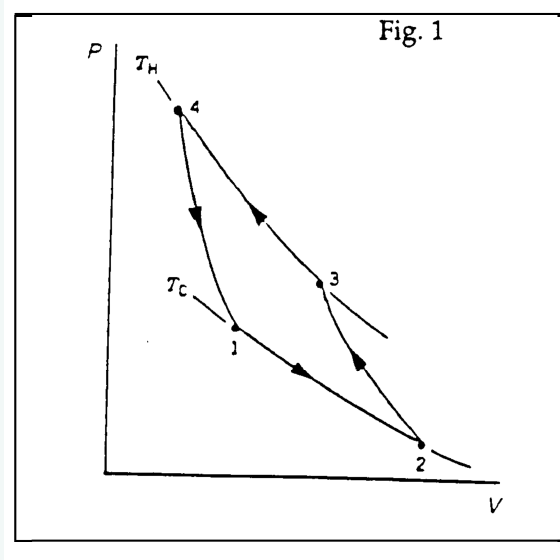
Verilen: Gaz sabiti $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

7.2 7.1'de verilen süreç sırasında gaza ne kadar ısı verilmesi gerektiğini belirleyiniz.

7.3 Gaz, adyabatik genleşmede izotermal genleşmeye göre daha az iş yapar. Bunun nedeni, adyabatik genleşmenin aşağıdaki özelliklerden hangisine sahip olmasıdır (en önemli olduğunu düşündüğünüz kutucuğu işaretleyiniz).

1	Gazın hacmi sabittir
2	Genleşme her zaman tersinmezdir

7.4 Şekil 1'de şematik olarak gösterilen çevrimsel süreç, çalışma akışkanı olarak ideal gaz kullanılan bir soğutma sisteminin dört adımını göstermektedir. Süreçteki izotermal ve adyabatik adımları belirleyiniz. Burada T_H ve T_C , sırasıyla yüksek ve düşük sıcaklığı temsil etmektedir. Her bir adımın adyabatik mi yoksa izotermal mi olduğunu belirtiniz.



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **7.1:** Gaz üzerinde yapılan iş için belirtilen işaret kuralı kullanıldığında $w = -7.47 \text{ kJ}$.
- **7.2:** $q = +7.47 \text{ kJ}$; bu ısı gaza verilmelidir.
- **7.3:** **3 numaralı kutucuğu: "Gaza ısı verilmez."** işaretleyiniz.
- **7.4:** $1 \rightarrow 2$: T_C sıcaklığında izotermal genleşme; $2 \rightarrow 3$: adyabatik sıkıştırma; $3 \rightarrow 4$: T_H sıcaklığında izotermal sıkıştırma; $4 \rightarrow 1$: adyabatik genleşme.

Çözüm

7.1

Bir ideal gaz için,

$$pV = nRT.$$

Genleşme izotermal olduğundan T sabittir; dolayısıyla

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Verilen değerler yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned}
w &= -(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300.0 \text{ K}) \ln \left(\frac{20.0 \text{ dm}^3}{1.00 \text{ dm}^3} \right) \\
&= -7471.96 \text{ J} \\
&= \boxed{-7.47 \text{ kJ}}.
\end{aligned}$$

Hacim oranı boyutsuzdur. Negatif işaret, gazın çevresi üzerinde iş yaptığını gösterir: gazın yaptığı iş 7.47 kJ'dür.

7.2

İş, gaz **üzerinde** yapılan iş olarak tanımlandığında, termodinamiğin birinci yasası şöyledir:

$$\Delta U = q + w.$$

Tek atomlu bir ideal gaz için,

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T.$$

Sıcaklık sabit kaldığından $\Delta U = 0$ olur. Dolayısıyla,

$$q = -w = \boxed{+7.47 \text{ kJ}}.$$

Böylece, çevreye iş olarak aktarılan enerjiyi karşılamak için gaza 7.47 kJ ısı girmelidir.

7.3

Doğru seçenek **3: Gaza ısı verilmez.**

Adyabatik bir süreçte $q = 0$ olur. Genleşme sırasında gaz iş yapar; bu nedenle iç enerjisi azalır:

$$\Delta U = w < 0.$$

Bunun sonucunda sıcaklığı düşer. Aynı başlangıç durumundan aynı son hacme kadar gerçekleşen tersinir genleşmeler karşılaştırıldığında, bu nedenle adyabatik olarak genleşen gazın basıncı her ara hacimde izotermal olarak genleşen gazın basıncından daha düşüktür.

Tek atomlu bir ideal gaz için $\gamma = C_p/C_V = 5/3$ olur. Dolayısıyla, $V > V_1$ için,

$$p_{\text{ad}} = p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^{5/3} < p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right) = p_{\text{iso}}.$$

Sonuç olarak, basınç–hacim eğrisinin altında kalan alan, $\int p dV$, adyabatik genleşmede daha küçüktür; dolayısıyla gaz daha az iş yapar.

1. seçenek yanlıştır, çünkü genleşme sırasında hacim artar. 2. seçenek yanlıştır, çünkü adyabatik bir genleşme tersinir olabilir.

7.4

1 ve 2 durumlarından geçen alttaki eğri, T_C sıcaklığındaki izotermdir; 3 ve 4 durumlarından geçen üstteki eğri ise T_H sıcaklığındaki izotermdir. Bunları birleştiren kollar adyabatiktir.

Adım	Tanımlama	Gerekçe
1 → 2	T_C sıcaklığında izotermal genleşme	Soğuk izoterm boyunca hacim artar. Gaz, iş yaparken ısı olarak sıcaklığını sabit tutar.
2 → 3	Adyabatik sıkıştırma	Isı alışverişi olmadan hacim azalır. Gaz üzerinde yapılan iş, gazın sıcaklığını T_C 'den T_H 'ye yükseltir.

Adım	Tanımlama	Gerekçe
3 → 4	T_H sıcaklığında izotermal sıkıştırma	Sıcak izoterm boyunca hacim azalır. Gaz, sıcaklığını sabit tutmak için ısı verir.
4 → 1	Adyabatik genleşme	Isı alışverişi olmadan hacim artar. Gaz iş yapar ve T_H 'den T_C 'ye soğur.

Bu tanımlamalar eğimlerle de uyumludur: izotermeler $pV = \text{sabit}$ bağıntısına uyarken, tersinir adyabatlar $pV^{5/3} = \text{sabit}$ bağıntısına uyar ve belirli bir durumda daha diktir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Uranyum ve rutenyum-97'nin radyoaktif bozunması

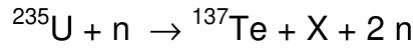
Avogadro sayısı: $6.022 \cdot 10^{23}$

8.1 Bir ^{238}U atomu, kararlı olan ^{206}Pb hâline gelene kadar bir dizi α ve β^- bozunması geçirir.

- i) Başlangıçta ^{238}U olan bir atom, kararlı hâle gelmeden önce kaç α ve kaç β^- bozunması geçirir?
- ii) Aşağıdaki on nüklitten biri, ^{238}U ile başlayan bir dizi bozunma sonucunda oluşur. Bu hangisidir?
 ^{235}U , ^{234}U , ^{228}Ac , ^{224}Ra , ^{224}Rn , ^{220}Rn , ^{215}Po , ^{212}Po , ^{212}Pb , ^{211}Pb .

8.2 Termal nötronla indüklenen bir fisyon sürecinde ^{235}U , bir nötronla tepkimeye girer ve yüksek enerjili parçalara ve (normalde) 2-3 yeni nötrona ayrılır.

Tek bir fisyon olayını ele alalım:

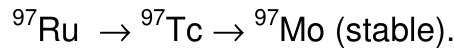


X parçasını belirleyiniz.

8.3 ^{238}U 'un yarı ömrü 4.5×10^9 yıl, ^{235}U 'un yarı ömrü ise 7.0×10^8 yıldır. Doğal uranyum, %99.28 ^{238}U ve %0.72 ^{235}U 'tan oluşur.

- i) Doğal U'da bu iki uranyum izotopunun bozunma hızlarının oranını hesaplayınız.
- ii) Bir mineral, kütlece %50 uranyum içermektedir. Bu mineralin 1.0 kg'ındaki ^{238}U 'un bozunma hızını hesaplayınız.

8.4 Aşağıdaki radyoaktif bozunma dizisi verilmiştir:



Yarı ömürler: ^{97}Ru : 2.7 gün; ^{97}Tc : 2.6×10^6 yıl

$t = 0$ anında yalnızca ^{97}Ru içeren bir radyoaktif kaynağın bozunma hızı 1.0×10^9 Bq'dir.

- i) $t = 6.0$ gün olduğunda kaynağın toplam bozunma hızı nedir?
- ii) $t = 6000$ yıl olduğunda kaynağın toplam bozunma hızı nedir?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **8.1(i):** 8 α bozunması ve 6 β^- bozunması.
- **8.1(ii):** Uranyum-234, ^{234}U .
- **8.2:** Zirkonyum-97, $^{97}_{40}\text{Zr}$.
- **8.3(i):** $R_{238}/R_{235} \approx 21$, yani yaklaşık 21 : 1.
- **8.3(ii):** $R_{238} = 6.1 \times 10^6 \text{ Bq}$.
- **8.4(i):** $R_{\text{total}}(6.0 \text{ days}) = 2.1 \times 10^8 \text{ Bq}$.
- **8.4(ii):** $R_{\text{total}}(6000 \text{ years}) = 2.8 \text{ Bq}$.

Çözüm

8.1(i)

Bir α bozunması, kütle numarasını 4, atom numarasını ise 2 azaltır. Bir β^- bozunması, kütle numarasını değiştirmez ve atom numarasını 1 artırır.

Dolayısıyla α bozunmalarının sayısı

$$n_{\alpha} = \frac{238 - 206}{4} = \boxed{8}.$$

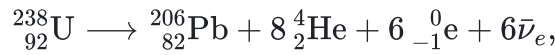
Uranyumun atom numarası 92, kurşunun atom numarası ise 82'dir. Bu nedenle,

$$92 - 2n_{\alpha} + n_{\beta^-} = 82,$$

buradan

$$n_{\beta^-} = 82 - 92 + 16 = \boxed{6}.$$

Net çekirdek tepkimesi denklemi şöyledir:



burada $\bar{\nu}_e$, her β^- bozunmasında yayımlanan elektron antinötrinosunu gösterir.

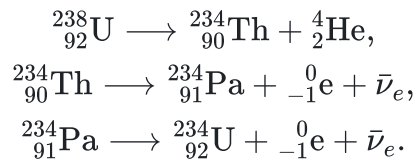
8.1(ii)

Herhangi bir k sayıda α bozunmasından sonra kütle numarası

$$A = 238 - 4k.$$

olmalıdır. β^- bozunması A 'yı değiştirmedeği için bu bozunma dizisinin her üyesi $A \equiv 2 \pmod{4}$ koşulunu sağlar. Listelenen on nükleit arasında yalnızca ^{234}U bu koşulu sağlar.

Bu nükleit aşağıdaki diziyle oluşur:



Dolayısıyla cevap **uranyum-234**, ^{234}U 'tür.

8.2

Kütle numarasının korunumundan

$$235 + 1 = 137 + A_X + 2,$$

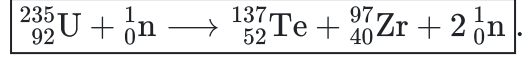
dolayısıyla

$$A_X = 97.$$

Tellürün atom numarası 52'dir. Çekirdek yükünün korunumundan

$$92 = 52 + Z_X, \quad Z_X = 40.$$

Atom numarası 40 olan element zirkonyumdur. Dolayısıyla X , **zirkonyum-97**'dir ve denkleştirilmiş fisyon denklemi şöyledir:



8.3(i)

Bir radyoaktif izotopun bozunma hızı, yani aktivitesi şöyledir:

$$R = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N.$$

Verilen izotop bolluklarını atom kesirleri olarak alırsak,

$$\frac{R_{238}}{R_{235}} = \frac{N_{238}}{N_{235}} \frac{T_{1/2,235}}{T_{1/2,238}} = \frac{0.9928}{0.0072} \frac{7.0 \times 10^8}{4.5 \times 10^9} = 21.45.$$

Bu nedenle,

$$\boxed{R_{238} : R_{235} \approx 21 : 1}.$$

8.3(ii)

Mineraldeki uranyumun kütlesi şöyledir:

$$m_U = (1.0 \text{ kg})(0.50) = 0.50 \text{ kg} = 500 \text{ g}.$$

İzotopların molar kütlelerini yaklaşık olarak kütle numaralarına eşit alırsak, bu uranyumun ortalama molar kütlesi

$$\overline{M}_U = [0.9928(238) + 0.0072(235)] \text{ g mol}^{-1} = 237.9784 \text{ g mol}^{-1}.$$

Buna göre ${}^{238}\text{U}$ atomlarının sayısı şöyledir:

$$N_{238} = 0.9928 \frac{500 \text{ g}}{237.9784 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1.2561 \times 10^{24}.$$

1 year = $365 \times 24 \times 3600$ s kullanılarak,

$$R_{238} = \frac{(\ln 2)(1.2561 \times 10^{24})}{(4.5 \times 10^9)(365)(24)(3600) \text{ s}} = 6.1354 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

1 Bq = 1 s^{-1} olduğundan,

$$\boxed{R_{238} = 6.1 \times 10^6 \text{ Bq}}.$$

Bu, ${}^{238}\text{U}$ 'un kendisinin aktivitesidir.

8.4 — her iki kısımda kullanılan bozunma denklemleri

λ_R ve λ_T , sırasıyla ${}^{97}\text{Ru}$ ve ${}^{97}\text{Tc}$ 'un bozunma sabitleri olsun:

$$\lambda_R = \frac{\ln 2}{2.7(86400) \text{ s}} = 2.9713 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1},$$

$$\lambda_T = \frac{\ln 2}{(2.6 \times 10^6)(365)(86400) \text{ s}} = 8.4537 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}.$$

Başlangıç aktivitesi $R_0 = 1.0 \times 10^9 \text{ Bq}$,

$$N_0 = \frac{R_0}{\lambda_R} = 3.3655 \times 10^{14}$$

rutenyum atomuna karşılık gelir.

Ana ve yavru çekirdek sayıları aşağıdaki denklemlere uyar:

$$\frac{dN_R}{dt} = -\lambda_R N_R, \quad \frac{dN_T}{dt} = \lambda_R N_R - \lambda_T N_T.$$

$N_R(0) = N_0$ ve $N_T(0) = 0$ için aktiviteleri şöyledir:

$$R_R(t) = R_0 e^{-\lambda_R t},$$

$$R_T(t) = R_0 \frac{\lambda_T}{\lambda_R - \lambda_T} (e^{-\lambda_T t} - e^{-\lambda_R t}).$$

^{97}Mo kararlı olduğundan,

$$R_{\text{total}}(t) = R_R(t) + R_T(t).$$

8.4(i)

6.0 gün sonra rutenyumun aktivitesi şöyledir:

$$R_R = (1.0 \times 10^9) 2^{-6.0/2.7} = 2.1431 \times 10^8 \text{ Bq}.$$

Yukarıdaki ifadeden elde edilen yavru çekirdeğin aktivitesi yalnızca

$$R_T = 2.2354 \text{ Bq}.$$

Verilen verilerin hassasiyetinde bu değer ihmal edilebilir. Dolayısıyla

$$R_{\text{total}}(6.0 \text{ days}) = 2.1 \times 10^8 \text{ Bq}.$$

8.4(ii)

6000 yıl sonra başlangıçtaki rutenyumun hemen hemen tamamı bozunmuştur. Bu bozunma yalnızca birkaç gün sürdüğü için teknesyum atomlarının sayısı, çok yüksek bir doğrulukla,

$$N_T(t) \simeq N_0 2^{-t/T_{1/2,T}}.$$

Bozunmadan kalan kesri şöyledir:

$$2^{-6000/(2.6 \times 10^6)} = 0.99840.$$

Bu nedenle,

$$R_{\text{total}} \simeq \lambda_T N_0 2^{-6000/(2.6 \times 10^6)}$$

$$= (8.4537 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1})(3.3655 \times 10^{14})(0.99840)$$

$$= 2.8406 \text{ Bq}.$$

Dolayısıyla

$$R_{\text{total}}(6000 \text{ years}) = 2.8 \text{ Bq}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.