

IChO 2003

Teorik sorular ve çözümler · Atina, Yunanistan · 35 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2003/

Soru 1: Toryum iyodatın çözünürlüğü

BÖLÜM A: Genel Kimya

SORU 1

Az çözünen bir toryum tuzu olan $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ 'ün molar çözünürlüğü s (mol dm^{-3}), bu tuzun çözünürlük çarpımı K_{sp} 'nin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki bağıntıyla verilir:

(a) $s = (K_{sp}/128)^{1/4}$

(b) $s = (K_{sp}/256)^{1/5}$

(c) $s = 256 K_{sp}^{1/4}$

(d) $s = (128 K_{sp})^{1/4}$

(e) $s = (256 K_{sp})^{1/5}$

(f) $s = (K_{sp}/128)^{1/5}/2$

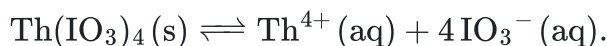
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1. (b) $s = \left(\frac{K_{sp}}{256} \right)^{1/5}$. Yalnızca (b) seçeneğinin yanındaki kutuyu işaretleyin.

Çözüm

1. Toryum(IV) iyodat aşağıdaki denkleme göre çözünür:



Çözünmüş iyonlar, toryum(IV) iyonu, $[\text{Th}^{4+}]$, ve iyodat iyonu, $[\text{O}^-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$, şeklindedir. İyodatın SMILES gösterimi bir rezonans yapısını temsil eder; iyonun üçgen piramidal geometrisini kodlamaz.

Molar çözünürlük s olduğunda, tuzun her bir molü bir mol toryum(IV) iyonu ve dört mol iyodat iyonu sağlar. Dolayısıyla, derişimler mol dm^{-3} cinsinden ifade edildiğinde,

$$[\text{Th}^{4+}] = s, \quad [\text{IO}_3^-] = 4s.$$

Saf katı ifadeye dahil edilmeden, çözünürlük çarpımının derişimler cinsinden yazılan biçimi kullanıldığında,

$$K_{sp} = [\text{Th}^{4+}][\text{IO}_3^-]^4 = s(4s)^4 = 256s^5.$$

Yeniden düzenlendiğinde,

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{256} \right)^{1/5},$$

elde edilir; bu da **(b) seçeneğidir**.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Hidroklorik asidin kesin hidrojen iyonu derişimi

Herhangi bir c_{HCl} derişimindeki sulu bir HCl çözeltisinin $[\text{H}^+]$ değerinin kesin olarak hesaplanması için aşağıdaki denklemlerden hangisi kullanılmalıdır? ($K_w = 1 \times 10^{-14}$).

- (a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$ ()
- (b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w/[\text{H}^+]$ ()
- (c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w$ ()
- (d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_w/[\text{H}^+]$ ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

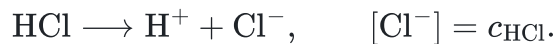
Cevaplar

- **2: (b).** Yalnızca aşağıdaki denklemin yanındaki kutuyu işaretleyin:

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}.$$

Çözüm

2. Soruda varsayılan modelde, hidrojen klorür c1 tamamen hidrojen iyonlarına (protonlara) $[\text{H}^+]$ ve klorür iyonlarına $[\text{Cl}^-]$ ayrışır. Soruda sulu çözeltideki hidrojen iyonları için kullanılan H^+ gösterimiyle,



Su o da otoiyonlaşmaya uğrayarak hidrojen iyonları ve hidroksit iyonları $[\text{OH}^-]$ oluşturur:



Dolayısıyla,

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}.$$

Elektriksel nötrlük, toplam pozitif ve negatif yük derişimlerinin eşit olmasını gerektirir:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-].$$

Yerine koyma işlemiyle

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

elde edilir; bu da **(b) seçeneğidir**.

Eşdeğer olarak, $h = [\text{H}^+]$ alınırsa,

$$h^2 - c_{\text{HCl}}h - K_w = 0.$$

Fiziksel olarak kabul edilebilir pozitif kök şudur:

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HCl}} + \sqrt{c_{\text{HCl}}^2 + 4K_w}}{2}.$$

Derişimler mol L^{-1} cinsinden ifade edildiğinde, verilen derişim çarpımı $K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ olur. $c_{\text{HCl}} \rightarrow 0$ iken bu ifade, olması gerektiği gibi, aşağıdaki değere yaklaşır:

$$[\text{H}^+] \rightarrow \sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

(a) seçeneği suyun katkısını ihmal eder ve yalnızca $c_{\text{HCl}} \gg \sqrt{K_w}$ olduğunda bir yaklaşımdır. (c) seçeneği hidroksit derişimi yerine K_w ekler; (d) seçeneğinde ise yük dengesindeki işaret yanlıştır. Belirtilen kesinlik, sorunun tam ayrışma ve derişime dayalı denge modeli çerçevesinde geçerlidir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Bir glikoz çözeltisi hakkında ifadeler

Glikozun ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) molar kütlesi 180 g mol^{-1} 'dir ve N_A Avogadro sabitidir. Aşağıdaki ifadelerden hangisi doğru değildir?

- (a) Sulu bir 0.5 M glikoz çözeltisi, 90 g glikozun çözünmesiyle 1000 cm^3 çözelti elde edilecek şekilde hazırlanır. ()
- (b) 1.00 mmol glikozun kütlesi 180 mg 'dir. ()
- (c) 0.0100 mol glikoz, $0.0100 \times 24 \times N_A$ atomdan oluşur. ()
- (d) 90.0 g glikoz, $3 \times N_A$ karbon atomu içerir. ()
- (e) 0.10 M bir çözeltinin 100 cm^3 'ü 18 g glikoz içerir. ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- (a) Doğru.
- (b) Doğru.
- (c) Doğru.
- (d) Doğru.

- **(e) Yanlış:** çözelti **1.8 g** glikoz içerir.

Çözüm

Glikozun, $C_6H_{12}O_6$, açık zincirli yapısındaki atomların bağlanma düzenini gösteren SMILES gösterimi $O=CC(O)C(O)C(O)CO$ şeklindedir. Bu hesaplamaları etkilemediği için stereokimya gösterilmemiştir.

Şu bağıntıları kullanırız:

$$n = \frac{m}{M}, \quad c = \frac{n}{V},$$

burada $M = 180 \text{ g mol}^{-1}$ ve V , litre cinsinden son çözelti hacmidir.

(a) Glikozun madde miktarı

$$n = \frac{90 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}.$$

$1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ L}$ olduğundan,

$$c = \frac{0.5 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol L}^{-1} = 0.5 \text{ M}.$$

İfade doğrudur.

(b) Milimolü mole dönüştürdüğümüzde

$$m = nM = (1.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = 0.180 \text{ g} = 180 \text{ mg}.$$

İfade doğrudur.

(c) Her glikoz molekülünün içerdiği atom sayısı

$$6 + 12 + 6 = 24 \text{ atom}.$$

Örnek, $0.0100N_A$ glikoz molekülü içerdiğinden toplam atom sayısı

$$N_{\text{atom}} = 24 \times 0.0100N_A = 0.240N_A.$$

İfade doğrudur.

(d) Glikozun madde miktarı

$$n = \frac{90.0 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol}.$$

Her glikoz molekülü altı karbon atomu içerir. Dolayısıyla örneğin içerdiği karbon atomu sayısı

$$N_{\text{karbon atomu}} = 6 \times 0.500N_A = 3.00N_A.$$

İfade doğrudur.

(e) Çözeltinin hacmi

$$100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ L}.$$

Buna göre,

$$n = cV = (0.10 \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 0.010 \text{ mol},$$

ve

$$m = nM = (0.010 \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{1.8 \text{ g}}.$$

Belirtilen 18 g kütle, olması gerekenin on katıdır. Dolayısıyla **tek yanlış ifade (e)'dir**.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Bir sıvıdaki molekül sayısı

Sıvı bir B bileşiğinin yoğunluğu ρ (g cm^{-3} cinsinden), B'nin molar kütlesi M ve Avogadro sabiti N_A ise, bu bileşiğin 1 dm^3 hacmindeki B moleküllerinin sayısı aşağıdakilerden hangisidir?

(a) $(1000 \times \rho)/(M \times N_A)$ ()

(b) $(1000 \times \rho \times N_A)/M$ ()

(c) $(N_A \times \rho)/(M \times 1000)$ ()

(d) $(N_A \times \rho \times M)/1000$ ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4. (b)** $N = \frac{1000\rho N_A}{M}$ molekül. **(b)** seçeneğinin yanındaki kutuyu işaretleyin; diğer kutuları boş bırakın.

Çözüm

Hacim:

$$V = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3.$$

Sıvının kütlesi $m = \rho V$ olup madde miktarı şöyledir:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}.$$

Madde miktarının Avogadro sabiti ile çarpılması molekül sayısını verir:

$$N = nN_A = \frac{\rho V N_A}{M}.$$

ρ , g cm^{-3} cinsinden; M , g mol^{-1} cinsinden ve N_A , mol^{-1} cinsinden ifade edildiğinde, yerine koyma işlemiyle

$$N = \frac{1000\rho N_A}{M}$$

elde edilir.

Bir sayım sonucu için gerektiği gibi, birimler sadeleşir:

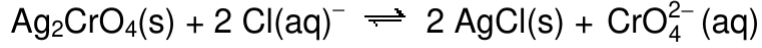
$$\frac{(\text{g cm}^{-3})(\text{cm}^3)}{\text{g mol}^{-1}} \text{mol}^{-1} = 1.$$

Dolayısıyla **(b)** doğrudur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Gümüş kromatın gümüş klorüre dönüştürülmesi

Aşağıdaki tepkimenin denge sabiti:



şu bağıntıyla verilir:

(a) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl})^2$ ()

(b) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \times K_{sp}(\text{AgCl})^2$ ()

(c) $K = K_{sp}(\text{AgCl})/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ ()

(d) $K = K_{sp}(\text{AgCl})^2/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ ()

(e) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl})$ ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

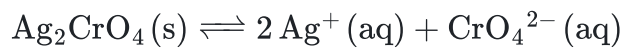
Cevaplar

- **(a) Doğru.** Bu kutucuğu işaretleyin: $K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}$.
- **(b)** Yanlış; boş bırakın.
- **(c)** Yanlış; boş bırakın.
- **(d)** Yanlış; boş bırakın.
- **(e)** Yanlış; boş bırakın.

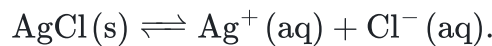
Çözüm

Söz konusu türler gümüş kromat $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, gümüş klorür $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, gümüş(I) iyonu $[\text{Ag}^+]$, klorür iyonu $[\text{Cl}^-]$ ve kromat iyonudur $[\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$. Tuzların SMILES gösterimleri, onları oluşturan iyonları ve stokiyometrilerini belirtir; katılar, uzayda uzanan iyonik kristal örgüler oluşturur. Kromatta krom atomunun çevresindeki koordinasyon tetrahedraldir.

İki çözünürlük dengesi şöyledir:



ve

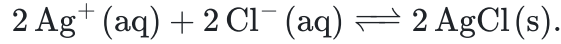


Boyutsuz aktiviteler kullanılarak ve her saf katının aktivitesi bir alınarak,

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = a(\text{Ag}^+)^2 a(\text{CrO}_4^{2-}),$$

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

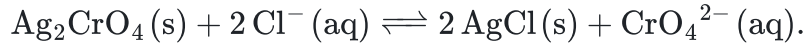
İkinci dengeyi ters çevirip katsayılarını ikiyle çarpalım:



Bir denge ters çevrildiğinde denge sabitinin çarpmaya göre tersi alınır; katsayıları ikiyle çarpıldığında ise denge sabitinin karesi alınır. Dolayısıyla bu çökeltme tepkimesinin denge sabiti şöyledir:

$$\frac{1}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

Bu tepkime gümüş kromatın çözünme tepkimesiyle toplandığında gümüş iyonları sadeleşir ve istenen tepkime elde edilir:



Tepkimeler toplandığında denge sabitleri çarpılır; dolayısıyla

$$K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

Aynı şekilde, çözünürlük çarpımı ifadelerinin birbirine bölünmesiyle

$$K = \frac{a(\text{CrO}_4^{2-})}{a(\text{Cl}^-)^2},$$

elde edilir; bu, verilen tepkimenin denge ifadesinin tam olarak aynıdır. Bu nedenle doğru seçenek **(a)**'dir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Bir fosfat tamponunun hazırlanması

pH değeri yaklaşık 7.2 olan bir fosfat tampon çözeltisi elde etmek için 100.0 cm^3 0.100 M H_3PO_4 çözeltisine kaç cm^3 1.00 M NaOH çözeltisi eklenmelidir? (H_3PO_4 için pK değerleri $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.0$ şeklindedir.)

- (a) 5.0 cm^3 ()
- (b) 10.0 cm^3 ()
- (c) 15.0 mL ()
- (d) 20.0 mL ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6. (c):** 1.00 M sodyum hidroksit çözeltisinden $15.0 \text{ cm}^3 = 15.0 \text{ mL}$ eklenmelidir.

Çözüm

6. $pK_2 = 7.2$ ile ilişkili tampon çifti şöyledir:

- Dihidrojen fosfat, H_2PO_4^- : $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}-]$.
- Hidrojen fosfat, HPO_4^{2-} : $\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}-])([\text{O}-])$.

Henderson–Hasselbalch denklemi şöyledir:

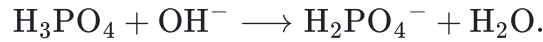
$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

Dolayısıyla, $pH = pK_2 = 7.2$ olması için bu iki iyonun derişimlerinin ve dolayısıyla madde miktarlarının eşit olması gerekir. pK_1 ve pK_3 değerlerinin birbirinden çok uzak olması, bu pH değerinde fosfatın diğer biçimlerinin ihmal edilmesini haklı kılar.

Başlangıçtaki fosforik asit, H_3PO_4 ($\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$), miktarı şöyledir:

$$n_0 = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.1000 \text{ L}) = 0.0100 \text{ mol}.$$

Sodyum hidroksit ($[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$), hidroksit iyonları, OH^- ($[\text{OH}^-]$), sağlar. İlk olarak, bir eşdeğer hidroksit fosforik asidi nötrleştirerek dihidrojen fosfata dönüştürür:



Bu işlemde 0.0100 mol hidroksit tüketilir.

Ardından, dihidrojen fosfatın yarısı hidrojen fosfata dönüştürülmelidir:



Bu işlemde ayrıca

$$\frac{0.0100}{2} = 0.00500 \text{ mol}$$

hidroksit tüketilir ve her bir tampon bileşeninden 0.00500 mol kalır.

Bu denklemlerde H_2O sudur (o); sodyum iyonu, Na^+ ($[\text{Na}^+]$), seyirci iyondur.

Dolayısıyla, gereken toplam sodyum hidroksit miktarı

$$n(\text{NaOH}) = 0.0100 + 0.00500 = 0.0150 \text{ mol},$$

olduğundan hacim şöyle bulunur:

$$V = \frac{0.0150 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol L}^{-1}} = 0.0150 \text{ L} = \boxed{15.0 \text{ cm}^3}.$$

Bu nedenle, **(c)** seçeneği seçilmelidir.

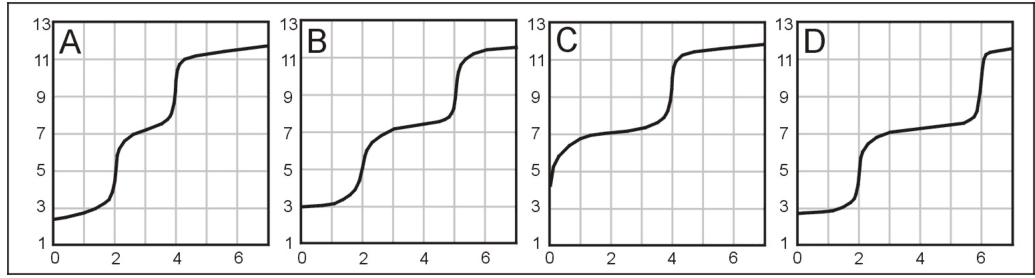
Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Fosfat çözeltilerinin titrasyon eğrileri

H_3PO_4 ve/veya NaH_2PO_4 içeren çözeltiler, standart bir kuvvetli baz çözeltisiyle titre edilmektedir. Bu çözeltilerin içeriklerini şekilde gösterilen titrasyon eğrileriyle (titrant hacmine karşı pH) eşleştiriniz:

(H_3PO_4 için: $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.0$)

pH



Volume of titrant (cm^3)

a) Örnek yalnızca H_3PO_4 içermektedir.

Eğri A (), Eğri B (), Eğri C (), Eğri D ()

b) Örnek, her ikisini de $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$ mol oranında içermektedir.

Eğri A (), Eğri B (), Eğri C (), Eğri D ()

c) Örnek, her ikisini de $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$ mol oranında içermektedir.

Eğri A (), Eğri B (), Eğri C (), Eğri D ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

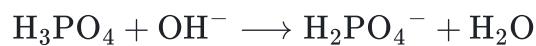
- a) Eğri A.
- b) Eğri B.
- c) Eğri D.

Çözüm

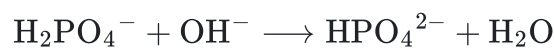
Açıklama için gerekli kimyasal türler şunlardır:

Adı	Formülü	SMILES
Fosforik asit	H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>
Sodyum dihidrojen fosfat	NaH_2PO_4	<chem>[Na+].O=P([O-])(O)O</chem>
Dihidrojen fosfat iyonu	H_2PO_4^-	<chem>O=P([O-])(O)O</chem>
Hidrojen fosfat iyonu	HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>
Hidroksit iyonu	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Su	H_2O	<chem>O</chem>

Başlangıçtaki fosforik asit ve sodyum dihidrojen fosfat miktarları sırasıyla a ve b mol olsun. Gözlenen iki eşdeğerlik noktası, ardışık olarak gerçekleşen



ve



nötralleşmelerine karşılık gelir.

Birinci eşdeğerlik noktasına ulaşmak için a mol hidroksit gerekir. Bu noktada çözelti $a + b$ mol dihidrojen fosfat içerdiğinden, ikinci eşdeğerlik noktasına ulaşmak için ilave $a + b$ mol hidroksit gerekir.

Dolayısıyla, baz derişimi c_B , mol L^{-1} cinsinden ve eşdeğerlik noktalarına kadar eklenen toplam hacimler V_1 , V_2 , litre cinsinden ifade edildiğinde,

$$c_B V_1 = a, \quad c_B V_2 = 2a + b.$$

Bunun sonucunda,

$$\boxed{\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{b}{a}} \quad \text{ve} \quad \boxed{a : b = V_1 : (V_2 - 2V_1)}.$$

pK_i değerleri arasındaki büyük farklar, bu nötralleşme aşamalarının ayırt edilmesini sağlar. Birinci ve ikinci eşdeğerlik noktalarındaki yaklaşık pH değerleri sırasıyla

$$\frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.65, \quad \frac{pK_2 + pK_3}{2} = 9.6,$$

olup, gösterilen iki dik yükselişle uyumludur.

a) Yalnızca fosforik asit

Burada $b = 0$ olduğundan,

$$V_2 = 2V_1.$$

A eğrisinin eşdeğerlik noktaları yaklaşık 2 cm^3 ve 4 cm^3 hacimlerindedir; dolayısıyla bu koşulu sağlar. **A eğrisini işaretleyiniz.**

b) $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$ mol oranı

Burada $b/a = 1/2$ olduğundan,

$$\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{1}{2} = 2.5.$$

B eğrisinin eşdeğerlik noktaları yaklaşık 2 cm^3 ve 5 cm^3 hacimlerindedir. Eşdeğer biçimde,

$$a : b = 2 : (5 - 2 \times 2) = 2 : 1.$$

B eğrisini işaretleyiniz.

c) $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$ mol oranı

Burada $b/a = 1$ olduğundan,

$$\frac{V_2}{V_1} = 3.$$

D eğrisinin eşdeğerlik noktaları yaklaşık 2 cm^3 ve 6 cm^3 hacimlerindedir. Dolayısıyla,

$$a : b = 2 : (6 - 2 \times 2) = 2 : 2 = 1 : 1.$$

D eğrisini işaretleyiniz.

Geriye kalan **C** eğrisi, yalnızca sodyum dihidrojen fosfat içeren çözeltiye karşılık gelir. Bu eğri, amfiprotik dihidrojen fosfatın pH değeri olan yaklaşık 4.65 civarında başlar ve başlangıçta fosforik asidin nötralleşmesine ait bir basamak içermez. Eğrideki belirgin yükseliş, hidrojen fosfata dönüşüme karşılık gelir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Dimetilhidrazin ve diazot tetraoksit içeren bir itici madde

N,N-dimetilhidrazin ($(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$) ve N_2O_4 'ten oluşan bir yakıt/yükseltgen sistemi (her ikisi de sıvı), uzay araçlarının itkisinde yaygın olarak kullanılır. Bileşenler, yalnızca N_2 , CO_2 ve H_2O oluşacak şekilde stokiyometrik oranlarda karıştırılır (aynı tepkime koşullarında ürünlerin tümü gazdır). 1 mol $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 'den kaç mol gaz oluşur?

- (a) 8 ()
- (b) 9 ()
- (c) 10 ()
- (d) 11 ()
- (e) 12 ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

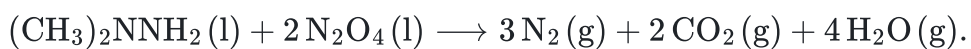
- 8. (b): gaz.

Çözüm

8. N,N-dimetilhidrazinin ($\text{CN}(\text{C})\text{N}$) molekül formülü $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ 'dir. 1 mol yakıt için:

- Karbon denklığı kurulduğunda 2 mol karbon dioksit, CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), oluşur.
- Hidrojen denklığı kurulduğunda 4 mol su, H_2O (o), oluşur.
- Bu ürünlerin oluşması için $2(2) + 4 = 8$ mol oksijen atomu gerekir; bunlar 2 mol diazot tetraoksit, N_2O_4 ($[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$), tarafından sağlanır.
- Dolayısıyla tepkimeye giren maddeler $2 + 2(2) = 6$ mol azot atomu içerir ve bunlardan 3 mol diazot, N_2 ($\text{N}\equiv\text{N}$), oluşur.

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Belirtilen koşullarda üç ürün de gaz hâlinindedir; dolayısıyla

$$n_{\text{gaz}} = (3 + 2 + 4) \text{ mol} = \boxed{9 \text{ mol}}.$$

Bu nedenle **(b)** seçeneği seçilmelidir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 9: Suyun elektrolizi için gereken yük

1 mol suyun tamamen elektroliz edilmesi için gereken elektrik yükü miktarı aşağıdakilerden hangisidir (F, Faraday sabitidir)?

- (a) F ()
- (b) $(4/3) F$ ()
- (c) $(3/2) F$ ()
- (d) $2 F$ ()
- (e) $3 F$ ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **9: (d) $2F$.** (d) seçeneğinin kutusunu işaretleyin; diğer kutuları boş bırakın.

Çözüm

Toplam elektroliz tepkimesi şöyledir:



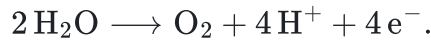
Moleküler türler su (O), hidrojen ($[\text{H}] [\text{H}]$) ve oksijendir ($\text{O}=\text{O}$).

Hidrojen iyonları H^+ ($[\text{H}^+]$) içeren asidik ortam yarı tepkime denklemleri kullanıldığında:

- Katotta indirgenme gerçekleşir:



- Anotta yükseltgenme gerçekleşir:



Bu denklemler toplandığında yukarıdaki toplam tepkime elde edilir. Dolayısıyla, 2 mol suyun elektroliz edilmesi için devreden 4 mol elektron geçmesi gerekir. 1 mol su için,

$$n(\text{e}^-) = 1 \text{ mol} \times \frac{4}{2} = 2 \text{ mol}.$$

Faraday yasasına göre,

$$Q = n(\text{e}^-)F = (2 \text{ mol})F.$$

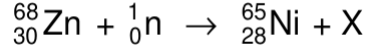
Bu, **iki faradaylık yük** demektir ve seçeneklerde $2F$ olarak yazılmıştır; dolayısıyla **(d)** doğrudur. Elektrotlardaki yükler toplanmaz: her iki elektrottan da aynı yük geçer.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 10: Nükleer tepkimelerde yayılan parçacıklar

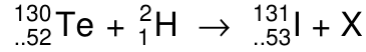
Aşağıdaki nükleer tepkimelerin her birinde X parçacığını belirleyiniz:

a)



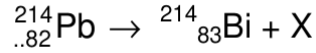
alfa (), beta (), gama (), nötron ()

b)



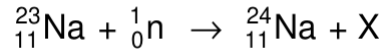
alfa (), beta (), gama (), nötron ()

c)



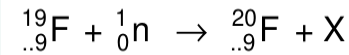
alfa (), beta (), gama (), nötron ()

d)



alfa (), beta (), gama (), nötron ()

e)



alfa (), beta (), gama (), nötron ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **a)** Alfa parçacığı, α : helyum-4 dikasyonuna [$4\text{He}+2$] eşdeğer olan bir helyum-4 çekirdeği, ${}_{2}^4\text{He}$. **Alfa** seçeneğini işaretleyiniz.
- **b)** Nötron, ${}_0^1\text{n}$. **Nötron** seçeneğini işaretleyiniz.

- **c)** Beta-eksi parçacığı, β^- : bir elektron, ${}_{-1}^0\text{e}$. **Beta** seçeneğini işaretleyiniz.
- **d)** Gama fotonu, γ . **Gama** seçeneğini işaretleyiniz.
- **e)** Gama fotonu, γ . **Gama** seçeneğini işaretleyiniz.

Çözüm

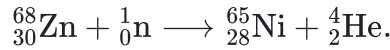
Nükleer denklemlerde toplam kütle numarası A ve elektrik yükü korunur. Dolayısıyla, üst indislerin toplamı ve alt indislerin toplamı, denklemin her iki tarafında ayrı ayrı eşit olmalıdır. Yayılan bir elektronun alt indisi -1 olup elektronun temel yük birimindeki yükünü gösterir.

a)

Eksik parçacık için

$$A_X = 68 + 1 - 65 = 4, \quad Z_X = 30 + 0 - 28 = 2.$$

Bu değerler bir helyum-4 çekirdeğini, yani bir **alfa parçacığını** tanımlar:

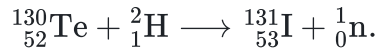


b)

Eksik parçacık için

$$A_X = 130 + 2 - 131 = 1, \quad Z_X = 52 + 1 - 53 = 0.$$

Kütle numarası 1 olan ve elektrik yükü taşımayan bir parçacık, **nötrondur**:

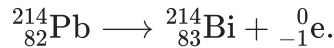


c)

Eksik parçacık için

$$A_X = 214 - 214 = 0, \quad Z_X = 82 - 83 = -1.$$

Bu parçacık bir elektrondur ve bu durum **beta-eksi yayımına** karşılık gelir:



Kütle numarası değişmeden kalırken çekirdek yükü bir artar: çekirdekteki bir nötron bir protona dönüşür.

Yukarıdaki denklem, sorudaki kısaltılmış gösterime uygundur. Fiziksel olarak, beta-eksi bozunmasında bir elektron antinötrinosu da yayılır:



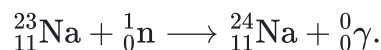
Antinötrininin elektrik yükü ve kütle numarası sıfırdır; bu nedenle X 'in beta parçacığı olarak belirlenmesini etkilemez.

d)

Eksik parçacık için

$$A_X = 23 + 1 - 24 = 0, \quad Z_X = 11 + 0 - 11 = 0.$$

Verilen seçenekler arasında bu değerler bir **gama fotonunu** tanımlar. Nötron yakalanması sonucunda uyarılmış bir sodyum-24 çekirdeği oluşur ve bu çekirdek uyarılma enerjisini gama ışınımı olarak salar:

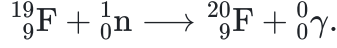


e)

Eksik parçacık için

$$A_X = 19 + 1 - 20 = 0, \quad Z_X = 9 + 0 - 9 = 0.$$

Yine, verilen seçenekler arasındaki uygun parçacık bir **gama fotonudur**; flor-20 çekirdeği nötron yakalanmasının ardından uyarılma enerjisini salarken bu foton yayılır:



Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 11: Kalorimetrede nötralleşme ısısı

Aynı sıcaklıktaki 10.0 cm^3 0.50 M HCl ve 10.0 cm^3 0.50 M NaOH çözeltileri bir kalorimetrede karıştırılır. ΔT kadar bir sıcaklık artışı kaydedilir. 10.0 cm^3 yerine 5.0 cm^3 0.50 M NaOH kullanılsaydı sıcaklık artışının ne olacağını tahmin ediniz. Isı kayıpları ihmal edilebilir düzeydedir ve her iki çözeltinin özgül ısıları eşit kabul edilmektedir.

- (a) $(1/2) \Delta T$ ()
- (b) $(2/3) \Delta T$ ()
- (c) $(3/4) \Delta T$ ()
- (d) ΔT ()

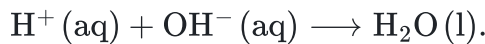
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 11: (b) $\Delta T_{\text{new}} = \frac{2}{3} \Delta T$. (b) seçeneğinin yanındaki parantezlerin içini işaretleyiniz.

Çözüm

11. Net nötralleşme tepkimesi şöyledir:



Kimyasal türler hidrojen iyonu $[\text{H}^+]$, hidroksit iyonu $[\text{OH}^-]$ ve su o şeklidir.

İlk deneyde asit ve bazın her birinin madde miktarı şöyledir:

$$n_1 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(10.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Bunlar 1 : 1 oranında tamamen tepkimeye girer. Yalnızca 5.0 cm^3 baz kullanıldığında hidroksit sınırlayıcı reaktif olur:

$$n_2 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(5.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Nötralleşen madde miktarı yarıya indiği için açığa çıkan ısı da yarıya iner:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{2}.$$

Tahmin için seyreltik çözeltilerin yoğunluklarını eşit kabul edelim. Bu durumda toplam kütlelerinin oranı şöyledir:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{10.0 + 5.0}{10.0 + 10.0} = \frac{3}{4}.$$

Kalorimetrenin ısı kapasitesi ihmal edildiğinde $q = mc\Delta T$ olur. Özgül ısı kapasitesi c her iki deneyde de aynı olduğundan,

$$\frac{\Delta T_{\text{new}}}{\Delta T} = \frac{q_2}{q_1} \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} = \frac{2}{3}.$$

Dolayısıyla doğru seçenek **(b)** olur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 12: SbHCl⁺ iyonunun kütle spektrumu

Doğal antimon şu 2 kararlı izotoptan oluşur: ¹²¹Sb, ¹²³Sb. Doğal klor şu 2 kararlı izotoptan oluşur: ³⁵Cl, ³⁷Cl. Doğal hidrojen şu 2 kararlı izotoptan oluşur: ¹H, ²H. SbHCl⁺ iyonik parçacığı için düşük çözünürlüklü bir kütle spektrumunda kaç pik beklenir?

- (a) 4 ()
- (b) 5 ()
- (c) 6 ()
- (d) 7 ()
- (e) 8 ()
- (f) 9 ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 12. (c) 6 pik, nominal $m/z = 157, 158, 159, 160, 161, 162$ değerlerinde.

Çözüm

12. Bu parçacık, SMILES gösterimi [H][Sb+]Cl olan kloridohidridoantimon(1+) iyonudur, SbHCl⁺.

Her elementin iki izotopu vardır; bu da

$$2 \times 2 \times 2 = 8$$

olası izotop bileşimi verir. Düşük çözünürlüklü bir kütle spektrumunda, aynı **nominal kütle**ye sahip bileşimler aynı pike katkıda bulunur.

Bu tek yüklü iyon için nominal m/z değeri, üç izotopun kütle numaraları toplanarak elde edilir. Sekiz bileşim şu değerleri verir:

Antimon izotopu	Klor izotopu	^1H ile nominal m/z	^2H ile nominal m/z
^{121}Sb	^{35}Cl	157	158
^{121}Sb	^{37}Cl	159	160
^{123}Sb	^{35}Cl	159	160
^{123}Sb	^{37}Cl	161	162

Tabloda verilen kütle/yük oranları Th birimindedir; burada $1 \text{ Th} = 1 \text{ u/e}$.

^{121}Sb yerine ^{123}Sb veya ^{35}Cl yerine ^{37}Cl konulması, nominal kütleyi aynı miktarda, 2 u kadar artırır. Dolayısıyla iki bileşim 159'da, diğer iki bileşim ise 160'ta çakışır. Bunların kesin kütleleri arasındaki küçük farklar düşük çözünürlükte ayırt edilemez.

Böylece **altı ayrı pik** vardır; dolayısıyla doğru seçenek **(c)**'dir. İzotop bollukları bu piklerin bağlı şiddetlerini belirler.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 13: X-ışını kırınım açıları

Belirli bir deneyde tek renkli bir X-ışını demetinin en küçük kırınım açısı 11.5° 'dir. Buna dayanarak, aşağıdaki açılardan hangisinde kırınıma uğramış bir X-ışını demeti beklemeliyiz:

- (a) 22.0 derece ()
- (b) 22.5 derece ()
- (c) 23.0 derece ()
- (d) 23.5 derece ()
- (e) 24.0 derece ()
- (f) 24.5 derece ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- (a) Yanlış.
- (b) Yanlış.
- (c) Yanlış.
- **(d) Doğru: 23.5° .**
- (e) Yanlış.
- (f) Yanlış.

Çözüm

Ardışık kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının yapıcı girişimi **Bragg yasasına** uyar:

$$2d \sin \theta_n = n\lambda,$$

burada d düzlemler arasındaki uzaklık, λ X-ışınının dalga boyu ve $n = 1, 2, \dots$ kırınım mertebesidir. Burada θ_n , düzlemlere göre ölçülen Bragg açısıdır.

En küçük kırınım açısı birinci mertebeye, $n = 1$, karşılık gelir:

$$2d \sin 11.5^\circ = \lambda.$$

İkinci mertebe için,

$$2d \sin \theta_2 = 2\lambda.$$

Bu denklemler birbirine bölündüğünde hem d hem de λ elenir:

$$\sin \theta_2 = 2 \sin 11.5^\circ = 0.3987359.$$

Dolayısıyla,

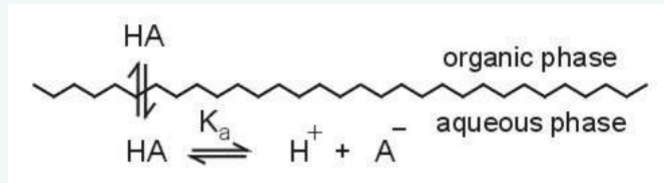
$$\theta_2 = \arcsin(0.3987359) = 23.4992^\circ \approx \boxed{23.5^\circ}.$$

Böylece doğru seçenek **(d)**'dir. Verilen diğer açılar bir tam sayı kırınım mertebesine karşılık gelmez. Cevap kâğıdında **(d)**'yi işaretleyin ve **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(e)** ve **(f)** seçeneklerini işaretlemekten kaçının.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 14: Zayıf bir asidin ekstraksiyonu

Zayıf bir organik asidin HA iyonlaşmamış biçimi, suyla karışmayan bir organik çözücüyle aşağıdaki şemaya göre sulu fazdan ekstrakte edilebilir:



Bu ekstraksiyonla ilgili aşağıdaki ifadeler doğru mu (Y), yanlış mı (N)?

- (a) HA asidinin dağılma sabiti (K_D), sulu fazın pH değerine bağlıdır. (Y) (N)
- (b) HA, yalnızca asidik sulu çözeltilerden verimli bir şekilde ekstrakte edilebilir. (Y) (N)
- (c) HA asidinin dağılma oranı (D), sulu fazın pH değerine bağlıdır. (Y) (N)
- (d) HA asidinin dağılma oranı (D), esas olarak derişimine bağlıdır. (Y) (N)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

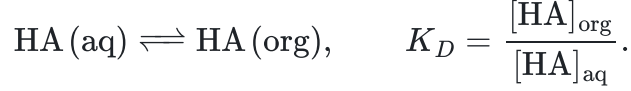
Cevaplar

- (a) N
- (b) Y, amaçlanan nitel yorum çerçevesinde.
- (c) Y
- (d) N

Çözüm

HA ve A⁻ simgeleri, kimliği belirtilmemiş zayıf bir organik asidi ve onun eşlenik baz iyonunu gösterir. Molekül yapıları verilmediğinden, bunlara özgü adlar ve SMILES gösterimleri atanamaz. Hidrojen iyonu H⁺ bir protondur, [H⁺].

(a) Dağılma sabiti, iki fazdaki **aynı kimyasal türe**, yani iyonlaşmamış HA'ya ilişkindir:



Belirtilen modelde, sabit sıcaklık ve çözücü bileşiminde K_D , sulu fazın pH değerinden bağımsızdır. pH değerinin değişmesi, asidin ne kadarının iyonlaşmamış olduğunu değiştirir; ancak bu dağılma sabitini değiştirmez. Dolayısıyla cevap **N**'dir.

(b) Sulu fazda asit iyonlaşır:



Seyreltik çözelti yaklaşımı kullanıldığında,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]_{\text{aq}}[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}},$$

ve dolayısıyla

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

Böylece sulu fazdaki asidin ekstrakte edilebilir, iyonlaşmamış biçimde bulunan kesri şöyledir:

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}.$$

Asitlendirme, iyonlaşmayı baskılar. $\text{pH} \ll \text{p}K_a$ olduğunda, sulu fazdaki asidin neredeyse tamamı iyonlaşmamış hâdedir ve ekstrakte edilebilir. pH değerinin artırılması, verilen şemada sulu fazda kalan eşlenik baz iyonunun oluşumunu destekler. Bu, amaçlanan nitel cevap olan **Y**'yi destekler.

(c) Dağılma oranında, her bir fazdaki **asidin toplam analitik derişimi** kullanılır. Organik faza yalnızca iyonlaşmamış asit geçtiğinden,

$$D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}}.$$

Dağılma ve iyonlaşma bağıntıları yerine konulduğunda şu ifade elde edilir:

$$D = \frac{K_D[\text{HA}]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}(1 + K_a/[\text{H}^+]_{\text{aq}})} = \boxed{\frac{K_D}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}}.$$

Dolayısıyla D , pH değerine bağlıdır ve pH arttıkça azalır. Bu nedenle cevap **Y**'dir.

(d) Yukarıdaki ifade, toplam asit derişimini içermez. Sabit pH, sıcaklık ve çözücü bileşiminde D , belirtilen model kapsamında asidin analitik derişiminden bağımsızdır. Dolayısıyla cevap **N**'dir.

Tamponlanmamış bir çözeltide asit derişiminin değiştirilmesi pH değerini değiştirebilir ve böylece D 'yi dolaylı olarak etkileyebilir; bu durum, derişimi onun başlıca bağımsız belirleyicisi yapmaz.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 15: Beer yasası hakkındaki ifadeler

Beer yasasıyla ilgili aşağıdaki ifadeler doğru (Y) mı, yanlış (N) mı?

- (a) Absorbans, ışığı soğuran bileşiğin derişimiyle doğru orantılıdır. (Y) (N)
- (b) Absorbans, gelen ışığın dalga boyuyla doğrusal olarak ilişkilidir. (Y) (N)
- (c) Geçirgenliğin logaritması, ışığı soğuran bileşiğin derişimiyle doğru orantılıdır. (Y) (N)
- (d) Geçirgenlik, absorbansın logaritmasıyla ters orantılıdır. (Y) (N)
- (e) Geçirgenlik, ışığı soğuran bileşiğin derişimiyle ters orantılıdır. (Y) (N)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- (a) Y
- (b) N
- (c) Y
- (d) N
- (e) N

Çözüm

Beer–Lambert yasası

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\lambda) \ell c,$$

şeklindedir; burada I_0 ve I sırasıyla gelen ve geçen ışığın şiddetleri, $\varepsilon(\lambda)$, λ dalga boyundaki molar soğurma katsayısı, ℓ optik yol uzunluğu ve c derişimdir.

Geçirgenlik $T = I/I_0$ olarak tanımlanır; dolayısıyla

$$A = -\log_{10} T, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon(\lambda) \ell c}.$$

Hem A hem de T boyutsuzdur. Örneğin, ℓ için cm ve c için mol L⁻¹ birimleri kullanıldığında, ε birimi L mol⁻¹ cm⁻¹ olur.

(a) Doğru (Y). Dalga boyu ve optik yol uzunluğu sabit tutulduğunda, Beer yasasının geçerli olduğu koşullarda,

$$A = [\varepsilon(\lambda) \ell] c.$$

Dolayısıyla absorbans, derişimle doğru orantılıdır.

(b) Yanlış (N). Absorbansın dalga boyuna bağımlılığı, soğurma spektrumuna göre değişen $\varepsilon(\lambda)$ üzerinden ortaya çıkar. Beer yasası, absorbans ile dalga boyu arasında doğrusal bir ilişki olduğu anlamına gelmez.

(c) Doğru (Y). Yasa yeniden düzenlendiğinde

$$\log_{10} T = -\varepsilon(\lambda) \ell c.$$

elde edilir. Dolayısıyla geçirgenliğin logaritması, negatif bir orantı sabitiyle derişimle doğru orantılıdır. Başka bir logaritma tabanının seçilmesi yalnızca bu sabiti değiştirir.

(d) Yanlış (N). Gerçek ilişki

$$T = 10^{-A},$$

şeklindedir; $T \propto 1/\log A$ şeklinde değildir.

(e) Yanlış (N). Dalga boyu ve optik yol uzunluğu sabit tutulduğunda,

$$T = 10^{-\varepsilon(\lambda)\ell c}.$$

Geçirgenlik, derişim arttıkça üstel olarak azalır; derişimle ters orantılı değildir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 16: Tek renkli ışınının dalga boyları

Aşağıdaki sayısal özelliklere sahip tek renkli ışınının karşılık gelen dalga boyunu nanometre (nm) cinsinden hesaplayınız:

a)	3000 Å	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
b)	5×10^{14} Hz	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
c)	2000 cm^{-1}	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
d)	2×10^6 GHz	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- a) 300 nm
- b) 600 nm
- c) 5000 nm
- d) 150 nm

Çözüm

Işığın boşluktaki hızı olan $c \approx 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ değerini ve aşağıdaki bağıntıları kullanınız:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}},$$

burada ν frekans, $\tilde{\nu}$ ise dalga sayısıdır.

a) $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$ olduğundan,

$$\lambda = 3000 \text{ Å} \times \frac{0.1 \text{ nm}}{1 \text{ Å}} = \boxed{300 \text{ nm}}.$$

b) $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$ olduğundan,

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{600 \text{ nm}}.$$

c) cm^{-1} cinsinden verilen büyüklük dalga sayısıdır. Bu büyüklüğün çarpmaya göre tersi alındığında, santimetre cinsinden dalga boyu elde edilir:

$$\lambda = \frac{1}{2000 \text{ cm}^{-1}} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}.$$

1 cm = 10^7 nm bağıntısı kullanıldığında,

$$\lambda = 5 \times 10^{-4} \text{ cm} \times \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = \boxed{5000 \text{ nm}}.$$

d) Önce gigahertzi hertze dönüştürünüz:

$$\nu = 2 \times 10^6 \text{ GHz} \times \frac{10^9 \text{ Hz}}{1 \text{ GHz}} = 2 \times 10^{15} \text{ Hz}.$$

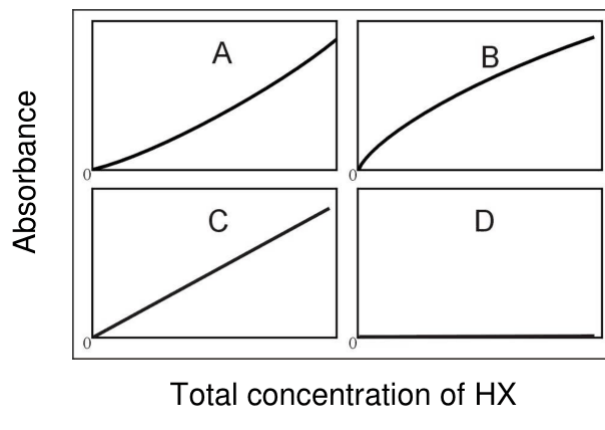
Dolayısıyla,

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{150 \text{ nm}}.$$

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 17: Zayıf bir asit için kalibrasyon eğrileri

Zayıf bir asit olan HX'in çözeltilerinin absorbanları ölçülmüştür. Aşağıdaki koşullarda elde edilen kalibrasyon eğrisinin beklenen biçimini şekilde gösterilen eğrilerle eşleştiriniz:



a) HX'in saf sulu çözeltileri kullanılmıştır. Yalnızca ayrışmamış HX türü ışığı soğurur.

Eğri A (), Eğri B (), Eğri C (), Eğri D ()

b) HX'in saf sulu çözeltileri kullanılmıştır. Yalnızca anyonik X^- türü ışığı soğurur.

Eğri A (), Eğri B (), Eğri C (), Eğri D ()

c) HX'in tüm çözeltileri aşırı miktarda kuvvetli bir baz içerir. Yalnızca ayrışmamış HX türü ışığı soğurur.

Eğri A (), Eğri B (), Eğri C (), Eğri D ()

d) HX'in tüm çözeltileri aşırı miktarda kuvvetli bir asit içerir. Yalnızca ayrışmamış HX türü ışığı soğurur.

Eğri A (), Eğri B (), Eğri C (), Eğri D ()

e) HX'in saf sulu çözeltileri kullanılmıştır. Hem HX hem de X^- ışığı soğurur. Ölçümler, X^- ve HX'in molar soğurma katsayılarının birbirine eşit ve sıfırdan farklı olduğu bir dalga boyunda yapılmıştır.

Eğri A (), Eğri B (), Eğri C (), Eğri D ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

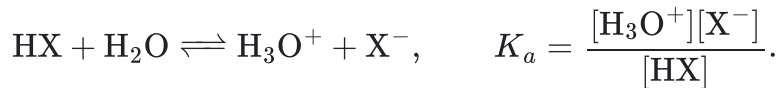
- a) Eğri A — artan, yukarı doğru içbükey.
- b) Eğri B — artan, aşağı doğru içbükey.
- c) Eğri D — absorbans yaklaşık sıfırdır.
- d) Eğri C — orijinden geçen doğru.
- e) Eğri C — orijinden geçen doğru.

Çözüm

Toplam analitik derişim şöyle olsun:

$$c = [HX] + [X^-].$$

Asidin ayrışma dengesi şöyledir:



Burada HX, kimliği belirtilmemiş monoproitik zayıf bir asit, X^- ise onun eşlenik bazıdır; yapıları verilmediği için bunlara tek bir moleküler SMILES gösterimi atanamaz. Kullanılan diğer türler su H_2O , o; hidronyum H_3O^+ , $[OH_3^+]$; ve hidroksit OH^- , $[OH^-]$ şeklindedir.

Sabit bir dalga boyunda ve sabit bir ℓ optik yol uzunluğunda Beer–Lambert yasası, $\mathcal{A}$ absorbansını şöyle verir:

$$\mathcal{A} = \ell (\epsilon_{HX}[HX] + \epsilon_{X^-}[X^-]).$$

Derişimler mol L^{-1} , ℓ uzunluğu cm ve molar soğurma katsayıları $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ birimleriyle ifade edildiğinde absorbans boyutsuzdur.

a) Asidin saf sulu çözeltilerinde, suyun hidronyum derişimine katkısını ihmal ederek şu tanımları yapalım:

$$x = [X^-] = [H_3O^+], \quad [HX] = c - x.$$

Bu durumda

$$K_a = \frac{x^2}{c - x}, \quad x = \frac{\sqrt{K_a^2 + 4K_ac} - K_a}{2}.$$

Bu fonksiyon c ile artar, ancak aşağı doğru içbükeydir:

$$\frac{d^2x}{dc^2} = -\frac{2K_a^2}{(K_a^2 + 4K_a c)^{3/2}} < 0.$$

Dolayısıyla $c - x = [\text{HX}]$ yukarı doğru içbükeydir. Yalnızca ayrışmamış asit ışığı soğurduğundan,

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{HX}}\ell(c - x).$$

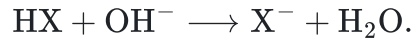
Bu nedenle absorbands, giderek artan bir eğimle yükselir: **eğri A**. Kimyasal açıdan, asit derişiminin artması ayrışan asit oranını azaltır; dolayısıyla ışığı soğuran HX biçiminde bulunan asit oranı artar.

b) Yalnızca eşlenik baz ışığı soğurur:

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{X}^-}\ell x.$$

Yukarıdaki x ifadesi artan ve aşağı doğru içbükey bir fonksiyondur. X^- 'in mutlak derişimi artsa da c arttıkça toplam asit içindeki payı azalır. Bu nedenle absorbands, giderek azalan bir eğimle yükselir: **eğri B**.

c) Aşırı miktarda kuvvetli baz, asidi neredeyse tamamen eşlenik bazına dönüştürür:



Soruda öngörülen tam nötralleşme yaklaşımı altında,

$$[\text{HX}] \approx 0.$$

Yalnızca HX ışığı soğurduğundan,

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{HX}}\ell[\text{HX}] \approx 0.$$

Kalibrasyon eğrisi yatay derişim eksenini boyunca uzanır: **eğri D**.

d) Aşırı miktarda kuvvetli asit, zayıf asidin ayrışmasını baskılar:

$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \ll 1.$$

Dolayısıyla analitik olarak bulunan asidin neredeyse tamamı ayrışmamış hâlde kalır:

$$[\text{HX}] \approx c, \quad \mathcal{A} \approx \varepsilon_{\text{HX}}\ell c.$$

Absorbans toplam derişimle orantılıdır ve orijinden geçen bir doğru verir: **eğri C**.

e) Birbirine eşit ve sıfırdan farklı molar soğurma katsayıları şöyle olsun:

$$\varepsilon_{\text{HX}} = \varepsilon_{\text{X}^-} = \varepsilon > 0.$$

İki türün absorbandsları toplanır:

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \varepsilon\ell[\text{HX}] + \varepsilon\ell[\text{X}^-] \\ &= \varepsilon\ell([\text{HX}] + [\text{X}^-]) \\ &= \varepsilon\ell c. \end{aligned}$$

Dolayısıyla ayrışma, bu dalga boyundaki absorbandsı etkilemez. Kalibrasyon eğrisi orijinden geçen bir doğrudur: **eğri C**.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 18: Klorun en kuvvetli oksoasidi

Aşağıdaki asitlerden hangisi en kuvvetlidir?

- a) perklorik asit, HClO_4 ()
b) klorik asit, HClO_3 ()
c) kloröz asit, HClO_2 ()
d) hipokloröz asit, HClO ()
(e) Hepsi klor içerdiğinden hepsi eşit kuvvettedir ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **18: a)** Perklorik asit, HClO_4 , SMILES $\text{OC1}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$. Yalnızca **a)** seçeneğinin yanındaki kutucuğu işaretleyin.

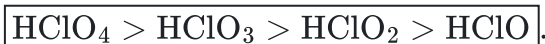
Çözüm

18. Dört asidin, geleneksel yerelleşmiş bağlar kullanılarak gösterilen yapıları aşağıdaki gibidir:

Asit	SMILES
Perklorik asit	$\text{OC1}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$
Klorik asit	$\text{OC1}(=\text{O})=\text{O}$
Kloröz asit	$\text{OC1}=\text{O}$
Hipokloröz asit	OC1

Merkez atomu aynı element olan oksoasitlerde, bu elemente bağlı ek oksijen atomlarının sayısı arttıkça asitlik artar. Bu oksijen atomları elektron yoğunluğunu kendilerine doğru çekerek, asidik $\text{O}-\text{H}$ grubu protonunu kaybettiğinde oluşan eşlenik bazı kararlı hâle getirir. Eşlenik bazın negatif yükünün oksijen atomları üzerinde delokalize olması da bu kararlılığa katkıda bulunur.

Dolayısıyla asit kuvveti sıralaması şöyledir:



Perklorik asit, özellikle kararlı ve zayıf bazik özellikte olan **perklorat iyonunu**, ClO_4^- , SMILES $[\text{O}-]\text{C1}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, oluşturur. Bu SMILES, yerelleşmiş bir rezonans yapısını gösterir; gerçek iyonunda klor-oksijen bağları eşdeğerdir ve negatif yük dört oksijen atomunun tümü üzerinde delokalizedir.

Bu nedenle **a) perklorik asit** en kuvvetlidir. Yalnızca aynı merkez elementini içermeleri, bu asitleri eşit kuvvette yapmaz.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 19: Demirin kristal yapısı

Koordinasyon sayısı 8 olan demirin kristal sistemini en iyi hangi yapı tanımlar?

- a) basit kübik ()
- b) hacim merkezli kübik ()
- c) kübik en sıkı paketlenmiş ()
- d) hekzagonal en sıkı paketlenmiş ()
- e) yukarıdakilerin hiçbiri ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 19. b) hacim merkezli kübik.

Çözüm

19. Koordinasyon sayısı, bir atomu çevreleyen en yakın komşu atomların sayısıdır.

Hacim merkezli kübik (BCC) bir yapıda, kübik birim hücrenin merkezindeki atomun, her köşede bir tane olmak üzere, sekiz en yakın komşusu vardır. Küpün kenar uzunluğu a ise sekiz komşunun tümü aynı uzaklıkta bulunur:

$$d = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a.$$

Her atomun çevresi bu çevreyle eşdeğerdir; dolayısıyla koordinasyon sayısı **8**'dir.

Karşılaştırma yapıldığında, basit kübik yapının koordinasyon sayısı 6 iken kübik en sıkı paketlenmiş ve hekzagonal en sıkı paketlenmiş yapıların her ikisinin de koordinasyon sayısı 12'dir. Bu nedenle **b)** seçeneğini işaretleyin.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 20: En büyük üçüncü iyonlaşma enerjisi

Aşağıdaki elementlerden hangisinin üçüncü iyonlaşma enerjisi en büyüktür?

- a) B
- b) C
- c) N
- d) Mg
- e) Al

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

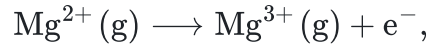
- 20. d) Mg, magnezyum. d) seçeneğinin yanındaki kutuyu işaretleyin.

Çözüm

20. Üçüncü iyonlaşma enerjisi, gaz hâlindeki iki pozitif yüklü bir iyondan bir elektron koparmak için gereken enerjidir. Bu nedenle, **ilk iki iyonlaşmadan sonraki** elektron dizilimlerini karşılaştırın:

İyon (adı ve SMILES gösterimi)	Elektron dizilimi	Üçüncü iyonlaşmada koparılan elektron
Bor dikatyonu, [B+2]	$1s^2 2s^1$	2s değerlik elektronu
Karbon dikatyonu, [C+2]	$1s^2 2s^2$	2s değerlik elektronu
Azot dikatyonu, [N+2]	$1s^2 2s^2 2p^1$	2p değerlik elektronu
Magnezyum dikatyonu, [Mg+2]	$1s^2 2s^2 2p^6$	2p iç katman elektronu
Alüminyum dikatyonu, [Al+2]	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	3s değerlik elektronu

Magnezyum, her iki 3s değerlik elektronunu da zaten kaybetmiş ve geriye neonun elektron dizilimine sahip kapalı bir katman kalmıştır. Bu nedenle üçüncü iyonlaşması,



bu kapalı iç katmandan bir elektron koparır. Oluşan ürün magnezyum trikatyonudur, [Mg+3].

Bu iç katman elektronu güçlü bir şekilde bağlıdır: $n = 2$ katmanında bulunur ve magnezyumun 12 protonlu çekirdeğinin çekim etkisi altındadır. Bor, karbon ve azottan koparılan $n = 2$ elektronları, çekirdek yükleri çok daha düşük olan atomların değerlik elektronlarıdır. Alüminyum ise geriye kalan 3s değerlik elektronunu kaybeder.

Dolayısıyla, **üçüncü iyonlaşma enerjisi en büyük olan element magnezyumdur.**

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 21: İyonlaşma enerjilerinden ikinci periyottaki bir elementin belirlenmesi

İlk altı iyonlaşma enerjisi (elektron volt, eV cinsinden IE) aşağıda verilen ikinci periyot (satır) elementi hangisidir?

IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5	IE_6
11	24	48	64	392	490

- a) B ()
- b) C ()
- c) N ()
- d) O ()
- e) F ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

21. **b) Karbon, C.** b) seçeneğinin yanındaki kutucuğu işaretleyin.

Çözüm

21. Belirleyici özellik, dördüncü ve beşinci iyonlaşma enerjileri arasındaki büyük artıştır:

$$IE_4 = 64 \text{ eV}, \quad IE_5 = 392 \text{ eV}.$$

Bu sıçrama, ilk dört elektronun uzaklaştırılmasıyla dış kabuğun boşaldığını gösterir. Bu durumda beşinci elektronun, elektronların çekirdeğe çok daha güçlü bağlandığı bir iç kabuktan uzaklaştırılması gerekir. Dolayısıyla elementin **dört değerlik elektronu** vardır.

İkinci periyotta dört değerlik elektronuna sahip element karbondur ve temel hâldeki elektron dizilimi şöyledir:

$$1s^2 2s^2 2p^2.$$

İlk dört iyonlaşmada iki $2p$ ve iki $2s$ elektronu uzaklaştırılır. Beşinci ve altıncı iyonlaşmalarda ise iç kabuktaki iki $1s$ elektronu uzaklaştırılır; bu da bu iyonlaşma enerjilerinin neden çok daha yüksek olduğunu açıklar.

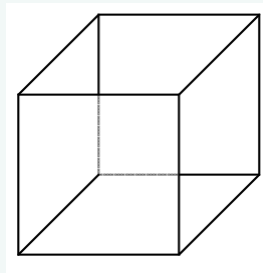
Dolayısıyla doğru seçenek **b) C**'dir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 22: Yüzey merkezli kübik gümüş

Gümüş metali, yüzey merkezli kübik (fcc) istiflenmiş bir katı hâlinde bulunur.

a) Bir fcc birim hücresi çiziniz.



b) fcc birim hücresinde kaç atom bulunur?

c) Gümüşün yoğunluğu 10.5 g cm^{-3} olarak belirlenmiştir. Birim hücrenin her bir kenarının uzunluğu nedir?

d) Kristaldeki gümüş atomlarının atom yarıçapı nedir?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **a)** Sekiz köşesinin tamamında ve altı yüzünün tamamının merkezlerinde atom merkezleri bulunan bir küp.
- **b)** Birim hücre başına 4 atom.
- **c)** $a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 409 \text{ pm}$.
- **d)** $r = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} = 144 \text{ pm}$.

Çözüm

a) Bir küp çizin ve sekiz köşesinin her birine ve görünmeyen yüzler de dâhil olmak üzere altı yüzünün her birinin merkezine bir atom yerleştiriniz. Hacim merkezinde atom bulunmaz. Komşu atomlar yüz köşegenleri boyunca birbirine temas eder.

b) Her köşe atomu sekiz birim hücre tarafından paylaşıldığından hücreye $1/8$ atom katkıda bulunur. Yüz merkezindeki her atom iki hücre tarafından paylaşılır ve $1/2$ atom katkıda bulunur. Dolayısıyla,

$$Z = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4 \text{ atom/birim hücre}}.$$

c) Standart molar kütle $M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}$ ve Avogadro sabiti $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ değerlerini kullanınız.

Bir birim hücrenin kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{hücre}} = \frac{ZM}{N_A} = \frac{4(107.87 \text{ g mol}^{-1})}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 7.16489 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

Kenar uzunluğu a olan bir küpün hacmi a^3 olur. Bu nedenle,

$$\rho = \frac{m_{\text{hücre}}}{a^3}, \quad a = \left(\frac{ZM}{\rho N_A} \right)^{1/3}.$$

Değerler yerine konulduğunda,

$$a = \left[\frac{4(107.87)}{(10.5)(6.02214076 \times 10^{23})} \text{ cm}^3 \right]^{1/3} = 4.08639 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Üç anlamlı basamağa yuvarlandığında,

$$\boxed{a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.409 \text{ nm} = 409 \text{ pm}}.$$

d) Bir yüz köşegeni boyunca, bir köşe atomu yüz merkezindeki atoma, bu atom da karşı köşedeki atoma temas eder. Merkezler arasındaki iki uzaklığın her biri $2r$ olduğundan köşegenin uzunluğu $4r$ olur.

Geometrik olarak yüz köşegeni $a\sqrt{2}$ uzunluğundadır. Böylece,

$$4r = a\sqrt{2}, \quad r = \frac{a}{2\sqrt{2}}.$$

Yuvarlanmamış kenar uzunluğu kullanıldığında,

$$r = \frac{408.639 \text{ pm}}{2\sqrt{2}} = 144.476 \text{ pm}.$$

Üç anlamlı basamağa yuvarlandığında,

$$r = 144 \text{ pm} = 0.144 \text{ nm} = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 23: Hidrojen halojenürler, tamponlar ve elektroliz

Aşağıdaki ifadeler doğru mu (Y), yanlış mı (N)?

- a) HF, HCl'den daha yüksek bir sıcaklıkta kaynar. (Y) (N)
- b) HBr, HI'den daha düşük bir sıcaklıkta kaynar (Y) (N)
- c) Derişik sülfürik asidin KI ile tepkimeye sokulmasıyla saf HI üretilir. (Y) (N)
- d) Amonyak çözeltileri, $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ eşlenik çiftini içerdikleri için tampon çözeltilerdir. (Y) (N)
- e) 80 °C'deki saf su asidiktir. (Y) (N)
- f) Sulu bir KI çözeltisinin grafit elektrotlarla elektrolizi sırasında katot yakınındaki pH 7'nin altındadır. (Y) (N)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- a) Y
- b) Y
- c) N
- d) N
- e) N
- f) N

Çözüm

a) Y — hidrojen bağları, hidrojen florürün kaynama noktasını yükseltir.

Hidrojen florür, HF ($[\text{H}]\text{F}$), moleküller arasında güçlü hidrojen bağları oluşturur. Hidrojen klorürde, HCl ($[\text{H}]\text{Cl}$), dipol–dipol ve London dispersiyon çekim kuvvetleri bulunur, ancak benzer güçte hidrojen bağları bulunmaz.

Dolayısıyla, molekülleri birbirinden ayırarak gaz fazına geçirmek HF için daha fazla enerji gerektirir; bu da molar kütlesi daha düşük olmasına rağmen kaynama noktasının daha yüksek olmasını sağlar.

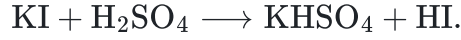
b) Y — hidrojen iyodürde dispersiyon kuvvetleri daha güçlüdür.

Hidrojen iyodürün, HI ($[\text{H}]\text{I}$), elektron bulutu hidrojen bromürünkünden, HBr ($[\text{H}]\text{Br}$), daha büyüktür ve daha kolay kutuplanabilir. Daha güçlü London dispersiyon kuvvetleri, kaynama noktasının daha yüksek olmasına yol açar:

$$T_b(\text{HBr}) < T_b(\text{HI}).$$

c) N — derişik sülfürik asit, hidrojen iyodürü yükseltger.

Potasyum iyodür, KI ($[\text{K}^+] \cdot [\text{I}^-]$), ile sülfürik asit, H_2SO_4 ($\text{OS} (= \text{O}) (= \text{O}) \text{O}$), arasında başlangıçta gerçekleşen asit–baz tepkimesi şöyle yazılabilir:



Burada KHSO_4 , potasyum hidrojen sülfattır ($[\text{K}^+] \cdot \text{OS} (= \text{O}) (= \text{O}) [\text{O}^-]$).

Ancak derişik sülfürik asit aynı zamanda yükseltgen madde olarak da davranır. Hidrojen iyodürü iyoda, I_2 (I I), yükseltger. Ardından gerçekleşebilecek yükseltgenme–indirgenme tepkimelerinden biri şöyledir:

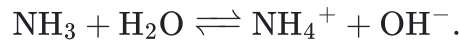


Bu denklemdeki diğer ürünler hidrojen sülfür, H_2S (s), ve sudur, H_2O (o). İyodun yükseltgenme basamağı -1 'den 0 'a değişirken kükürdünki $+6$ 'dan -2 'ye değişir.

Dolayısıyla bu tepkimeyle saf hidrojen iyodür elde edilemez.

d) N — bir eşlenik çiftin varlığı tek başına yeterli değildir.

Amonyak, NH_3 (N), suyla sınırlı ölçüde tepkimeye girerek amonyum iyonları, NH_4^+ ($[\text{NH}_4^+]$), ve hidroksit iyonları, OH^- ($[\text{OH}^-]$), oluşturur:



İşlevsel bir tampon, eşlenik çiftin her iki üyesinin de kayda değer derişimlerde bulunmasını gerektirir; böylece eklenen asidi ve eklenen bazı pH'ta büyük bir derişiklik olmadan tüketebilir.

Sıradan bir amonyak çözeltisinde amonyağın yalnızca küçük bir kısmı amonyum iyonlarına dönüşür. Bu iyonların yalnızca mevcut olması, etkili bir tampon oluşmasını sağlamaz. Uygun miktarda bir amonyum tuzu içeren amonyak çözeltisi bir tampon oluşturabilir.

e) N — saf su 80°C 'de nötr kalır.

Su kendiliğinden iyonlaşır:



burada H_3O^+ , hidronyum iyonudur ($[\text{OH}_3^+]$).

Saf suda bu iki iyon eşit miktarlarda oluşur:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-].$$

Bu eşitlik nötrlüğü belirler. 80°C 'de suyun iyonlar çarpımı 25°C 'dekinden daha büyüktür; dolayısıyla nötr pH 7'nin altındadır:

$$\text{pH}_{\text{nötr}} = \frac{1}{2} \text{p}K_w(80^\circ\text{C}) < 7.$$

Bu nedenle pH'ın 7'nin altında olması, bu sıcaklıkta saf suyu asidik yapmaz.

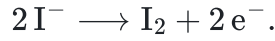
f) N — katotta hidroksit üretilir.

Sulu potasyum iyodür çözeltisinde su, grafit katotta indirgenir:

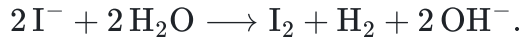


Oluşan gaz hidrojendir, H_2 ($[\text{H}] [\text{H}]$). Hidroksit katot yakınında birikerek bu bölgeyi bazik hâle getirir; olağan oda sıcaklığı koşullarında bu bölgenin pH'ı 7'nin üzerindedir.

Anotta iyodür iyonları, I^- ($[I^-]$), yükseltgenir:



Buna karşılık gelen toplam elektrot tepkimesi şöyledir:



Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 24: Çinko ve nitrik asit

Belirli derişim ve sıcaklık koşullarında HNO_3 , Zn ile tepkimeye girer ve indirgenme ürünleri, mol oranı 1 : 3 olan NO_2 ve NO 'dur. 1 mol Zn tarafından kaç mol HNO_3 tüketilir?

- a) 2.2 ()
- b) 2.4 ()
- c) 2.6 ()
- d) 2.8 ()
- e) 3.0 ()
- f) 3.2 ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **24. d)** 1 mol çinko tarafından 2.8 mol nitrik asit, HNO_3 ($O=[N^+]([O^-])O$), tüketilir. **d)** seçeneğini işaretleyin.

Çözüm

24. Çinko, 0 yükseltgenme basamağından +2 yükseltgenme basamağına yükseltgenir; dolayısıyla 1 mol çinko, 2 mol elektron verir.

Nitrik asitte azotun yükseltgenme basamağı +5'tir. İndirgenme ürünleri şunlardır:

- Azot dioksit, NO_2 ($O=[N^+]([O^-])$): azotun yükseltgenme basamağı +4'tür ve molekül başına **bir elektron** gereklidir. Bu SMILES, belirli bir formal yük düzeni kullanarak bir radikali temsil eder.
- Azot monoksit, NO ($[N]=O$): azotun yükseltgenme basamağı +2'dir ve molekül başına **üç elektron** gereklidir.

Bir mol çinko başına x mol NO_2 ve $3x$ mol NO oluşsun. Elektron denkliği şu sonucu verir:

$$x + 3(3x) = 2, \quad x = 0.20.$$

Böylece, **indirgenen** nitrik asit miktarı

$$n_{\text{indirgenen}} = (0.20 + 0.60) \text{ mol} = 0.80 \text{ mol}$$

olur.

İlave 2 mol nitrik asit, 1 mol çinko(II) nitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$), oluşturmak için gereken nitrat iyonlarını, NO_3^- ($[\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$), sağlar. Tuzun SMILES gösterimi, iyonik bileşimini belirtir.

Denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



burada H_2O , sudur (o).

Dolayısıyla, 1 mol çinko başına

$$n(\text{HNO}_3) = 2.00 + 0.80 = \boxed{2.8 \text{ mol}}$$

nitrik asit tüketilir; bu da **d) seçeneğini** doğrular.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

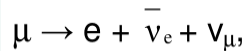
Soru 25: Müon

BÖLÜM B: FİZİKOKİMYA

SORU 25 Müon

Müon (μ), lepton ailesine ait, elektronla aynı yüke ve manyetik davranışa sahip, ancak kütlesi farklı olan ve kararsız bir atom altı parçacıktır; yani oluşumundan sonraki mikrosaniyeler içinde başka parçacıklara bozunur. Burada, birbirinden oldukça farklı iki yaklaşım kullanarak müonun kütlesini belirlemeye çalışacaksınız.

a) Müonun en yaygın kendiliğinden bozunma tepkimesi şöyledir:



Burada $\bar{\nu}_e$ elektron antinötrinosu, ν_μ ise müon nötrinosudur. Durgun bir müonun kullanıldığı bir deneyde, $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$ toplam $2.000 \times 10^{-12} \text{ J}$ enerji taşıırken elektron $1.4846 \times 10^{-11} \text{ J}$ kinetik enerjiyle hareket ediyordu. Müonun kütlesini belirleyiniz.

b) Birçok deneyde, bir elektron yerine bir müon yakalamış atomların spektroskopisi incelenmiştir. Bu egzotik atomlar çeşitli uyarılmış hâllerde oluşur. Bir ^1H çekirdeği ve ona bağlı bir müondan oluşan bir atomun üçüncü uyarılmış hâlden birinci uyarılmış hâline geçişi, 2.615 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Müonun kütlesini belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- a)** Enerjinin korunumundan, $m_\mu = 1.8835 \times 10^{-28} \text{ kg}$. Verilen olayda momentumun korunumu açısından bir tutarsızlık vardır: elektronun momentumu, $p_e c = 1.49 \times 10^{-11} \text{ J}$, iki nötrinonun taşıyabileceği momentumu aşar, $c|\mathbf{p}_{\bar{\nu}_e} + \mathbf{p}_{\nu_\mu}| \leq 2.000 \times 10^{-12} \text{ J}$.

- **b)** Protonun sonlu kütlesi hesaba katıldığında, $m_\mu = 1.884 \times 10^{-28} \text{ kg}$.

Çözüm

Soruda fiziksel sabitlerin sayısal değerleri verilmemiştir. Standart değerleri kullanıyoruz:

$$\begin{aligned} c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ m_e &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \\ m_p &= 1.6726219 \times 10^{-27} \text{ kg}, \\ R_\infty &= 1.09737316 \times 10^7 \text{ m}^{-1}. \end{aligned}$$

a)

Parçacık yükleri açıkça gösterildiğinde bozunma şöyledir:

$$\mu^- \longrightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu.$$

Başlangıçtaki müon durgun olduğundan toplam enerjisi, durgunluk enerjisi olan $m_\mu c^2$ 'ye eşittir.

Bozunma sonucunda oluşan elektron hem durgunluk enerjisi hem de kinetik enerji taşır. Dolayısıyla

$$m_\mu c^2 = m_e c^2 + K_e + E_{\bar{\nu}_e} + E_{\nu_\mu}.$$

Verilen nötrino enerjisi zaten iki nötrinonun toplam enerjisidir; bu nedenle

$$m_\mu = m_e + \frac{K_e + E_{\text{nötrinolar}}}{c^2}.$$

Değerler yerine konulduğunda

$$\begin{aligned} m_\mu &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg} + \frac{1.4846 \times 10^{-11} + 2.000 \times 10^{-12}}{(2.99792458 \times 10^8)^2} \text{ kg} \\ &= \boxed{1.8835 \times 10^{-28} \text{ kg}}. \end{aligned}$$

Bu, yaklaşık $206.76 m_e$ 'dir.

b)

$^1\text{H}^+$ çekirdeği bir protondur (hidrojen-1 iyonu; SMILES [1H+]). Kendisine bağlı negatif müonla birlikte müonik hidrojeni oluşturur. Standart SMILES, bir müonu veya onun orbital durumunu temsil edemez.

Her iki parçacık da ortak kütle merkezleri etrafında hareket eder; bu nedenle hidrojen benzeri enerji düzeyleri **indirgenmiş kütle**ye,

$$m_r = \frac{m_\mu m_p}{m_\mu + m_p},$$

bağlıdır; yalnızca m_μ 'ye bağlı değildir. Çekirdek yükü $Z = 1$ için,

$$E_n = -hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \frac{1}{n^2}.$$

Temel hâlde $n = 1$ 'dir; dolayısıyla üçüncü uyarılmış hâl $n = 4$, birinci uyarılmış hâl ise $n = 2$ 'dir. Yayınlanan foton için,

$$\frac{hc}{\lambda} = E_4 - E_2 = hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right).$$

Parantez içindeki ifade $3/16$ 'ya eşit olduğundan,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{16} R_{\infty} \frac{m_r}{m_e}.$$

Böylece

$$\begin{aligned} m_r &= \frac{16m_e}{3R_{\infty}\lambda} \\ &= \frac{16(9.1093837 \times 10^{-31})}{3(1.09737316 \times 10^7)(2.615 \times 10^{-9})} \text{ kg} \\ &= 1.6930185 \times 10^{-28} \text{ kg}. \end{aligned}$$

İndirgenmiş kütle bağıntısı müon kütlesi için çözüldüğünde,

$$\frac{1}{m_{\mu}} = \frac{1}{m_r} - \frac{1}{m_p}, \quad m_{\mu} = \frac{m_r m_p}{m_p - m_r}.$$

Sonuç olarak,

$$m_{\mu} = \frac{(1.6930185 \times 10^{-28})(1.6726219 \times 10^{-27})}{1.6726219 \times 10^{-27} - 1.6930185 \times 10^{-28}} = \boxed{1.884 \times 10^{-28} \text{ kg}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 26: CO Spektrumu

SORU 26 CO Spektrumu

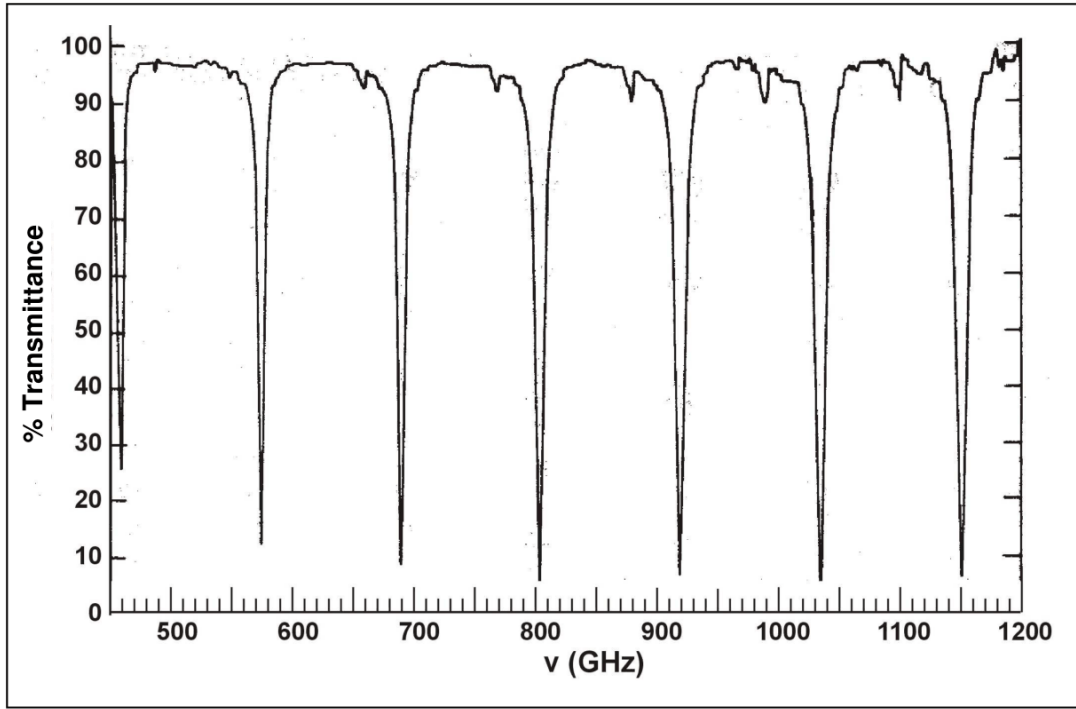
İki atomlu moleküllerin dönme enerji düzeyleri, $E_J = B J(J + 1)$ formülüyle iyi bir şekilde tanımlanır; burada J molekülün dönme kuantum sayısı, B ise dönme sabitidir. B sabiti, molekülün indirgenmiş kütlesi μ ve bağ uzunluğu R ile şu denklem aracılığıyla ilişkilidir:

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2}.$$

Genel olarak spektroskopik geçişler, bir molekülün uygun durumları arasındaki enerji farkına eşit foton enerjilerinde gözlenir ($h\nu = \Delta E$). Gözlenen dönme geçişleri komşu dönme düzeyleri arasında gerçekleşir; dolayısıyla $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J + 1)$. Bu nedenle, spektrumda (burada gösterilene benzer bir spektrumda olduğu gibi) görülen ardışık dönme geçişleri $h(\Delta\nu) = 2B$ denkleminde uyar.

Verilen spektrumu inceleyerek $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ için aşağıdaki büyüklükleri uygun birimleriyle belirleyiniz:

- $\Delta\nu$
- B
- R



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- a) $\Delta\nu \approx 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ Hz}$
- b) $B \approx 3.81 \times 10^{-23} \text{ J}$
- c) $R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm}$

Çözüm

Molekül, izotopik SMILES gösterimi $[12\text{C-}]\#[16\text{O+}]$ olan karbon monoksittir, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.

a) Frekans aralığı, $\Delta\nu$

Şiddetli soğurma çizgileri, geçirgenlikte minimumlar olarak görülür. Spektrumda 460 ve 1150 GHz yakınlarındaki minimumlar arasında altı ardışık aralık vardır. Dolayısıyla,

$$\Delta\nu \approx \frac{1150 - 460}{6} \text{ GHz} = 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

b) Dönme sabiti, B

$J \rightarrow J + 1$ geçişi için,

$$h\nu_J = B[(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)] = 2B(J + 1).$$

Bu nedenle, komşu spektrum çizgileri arasındaki aralık şöyledir:

$$\Delta\nu = \nu_{J+1} - \nu_J = \frac{2B}{h}.$$

Planck sabitinin standart değeri $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ kullanılarak,

$$B = \frac{h\Delta\nu}{2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1})}{2} \approx \boxed{3.81 \times 10^{-23} \text{ J}}.$$

Burada B , soruda tanımlandığı gibi enerji birimindedir.

c) Bağ uzunluğu, R

İzotop kütleleri yaklaşık olarak $12u$ ve $16u$ alındığında indirgenmiş kütle şöyledir:

$$\mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} = \frac{12 \times 16}{12 + 16} u = 6.85714 u.$$

Standart birim dönüşümü $u = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$ kullanılarak,

$$\mu \approx 1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

B için verilen ifade yeniden düzenlendiğinde,

$$R = \sqrt{\frac{h^2}{8\pi^2 \mu B}} = \sqrt{\frac{(6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8\pi^2 (1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg})(3.80999 \times 10^{-23} \text{ J})}}.$$

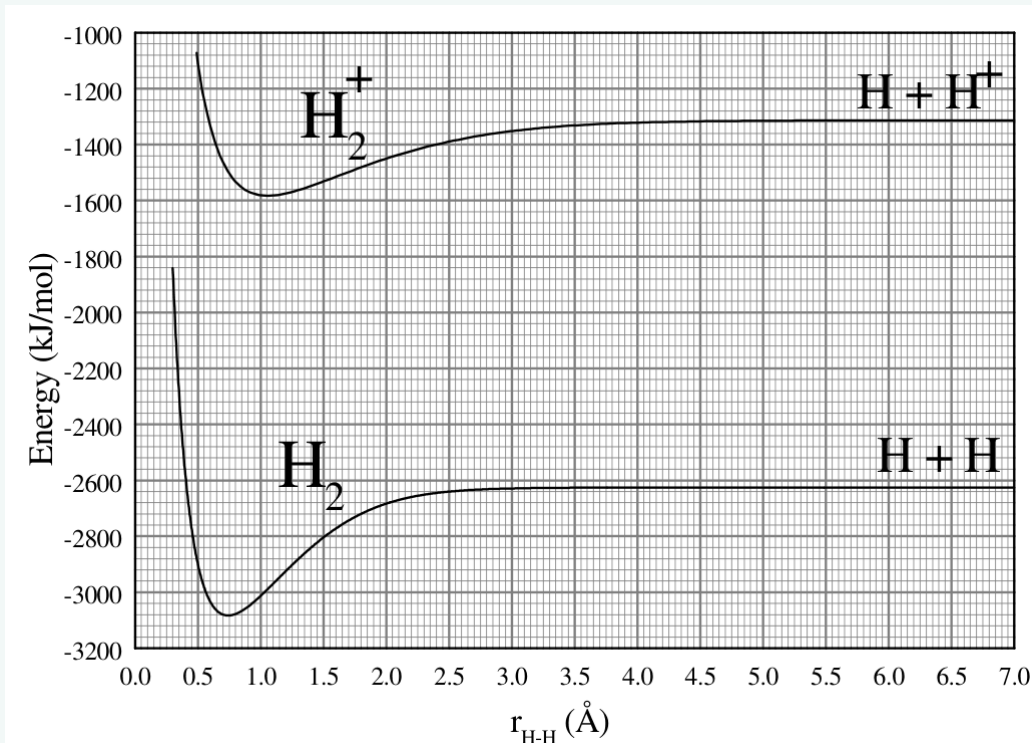
Böylece,

$$\boxed{R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 27: Hidrojen molekülü

Bu grafikte verilen bilgileri kullanarak aşağıdaki sorulara uygun birimlerle sayısal cevaplar veriniz:



1. H_2 ve H_2^+ türlerinin denge bağ uzunlukları nedir?
2. H_2 ve H_2^+ türlerinin bağlanma enerjileri nedir?

3. H_2 molekülünün iyonlaşma enerjisi nedir?
4. H atomunun iyonlaşma enerjisi nedir?
5. H_2 molekülünü iyonlaştırmak için frekansı $3.9 \times 10^{15} \text{ Hz}$ olan elektromanyetik ışınım kullanırsak koparılan elektronların hızı ne olur? (Molekülün titreşim enerjisini ihmal ediniz.)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

1. Moleküler hidrojen, H_2 ($[\text{H}][\text{H}]$): $r_e \approx 0.75 \text{ \AA}$. Dihidrojen katyonu, H_2^+ ($[\text{H}][\text{H}^+]$): $r_e \approx 1.05 \text{ \AA}$.
2. $D_e(\text{H}_2) \approx 460 \text{ kJ mol}^{-1}$; $D_e(\text{H}_2^+) \approx 270 \text{ kJ mol}^{-1}$.
3. $I(\text{H}_2) \approx 1500 \text{ kJ mol}^{-1}$.
4. $I(\text{H}) \approx 1310 \text{ kJ mol}^{-1}$.
5. Elektronun sürati: $v \approx 4.5 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$.

Çözüm

Aşağıda kullanılan yaklaşık enerji değerleri grafikten şöyle okunur:

Eğri	Minimum enerji / kJ mol^{-1}	Sonsuz uzaklıktaki enerji / kJ mol^{-1}
H_2	-3080	-2620, $\text{H} + \text{H}$ durumuna karşılık gelir
H_2^+	-1580	-1310, $\text{H} + \text{H}^+$ durumuna karşılık gelir

Burada H bir hidrojen atomunu ($[\text{H}]$), H^+ ise bir protonu ($[\text{H}^+]$) gösterir. H_2^+ için verilen SMILES gösterimi, atomların bağlanma düzenini ve yükü belirtir; bağ mertebesi 1/2 olan tek elektronlu bağına ifade etmez.

1. Denge bağ uzunlukları

Denge uzaklığı, her bir potansiyel enerji eğrisinin minimumuna karşılık gelen konumdur: bağı bu konuma göre kısalması veya uzaması enerjisini artırır.

Minimumların yatay koordinatları okunduğunda şu değerler elde edilir:

$$r_e(\text{H}_2) \approx 0.75 \text{ \AA}, \quad r_e(\text{H}_2^+) \approx 1.05 \text{ \AA}.$$

2. Bağlanma enerjileri

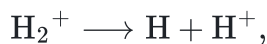
Bağlanma enerjisi, denge durumundaki molekülü ayrışma sınırında gösterilen parçalara ayırmak için gereken pozitif enerjidir.

Moleküler hidrojen için,



$$D_e(\text{H}_2) = E(\text{H} + \text{H}) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -2620 - (-3080) = 460 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dihidrojen katyonu için,



$$D_e(\text{H}_2^+) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E_{\min}(\text{H}_2^+) \approx -1310 - (-1580) = \boxed{270 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

3. Hidrojen molekülünün iyonlaşma enerjisi

İyonlaşma süreci şöyledir:



Molekül ve moleküler iyon kendi denge geometrilerinde, koparılan elektron ise sonsuz uzaklıkta ve durgun kabul edildiğinde iyonlaşma enerjisi, iki eğrinin minimumları arasındaki farktır:

$$I(\text{H}_2) = E_{\min}(\text{H}_2^+) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -1580 - (-3080) = \boxed{1500 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

4. Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi

Atomun iyonlaşması şöyledir:

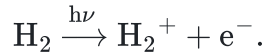


İki ayrışma sınırı arasındaki fark tam olarak bu sürece karşılık gelir: bir hidrojen atomu değişmeden kalırken diğeri iyonlaşır. Dolayısıyla,

$$I(\text{H}) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E(\text{H} + \text{H}) \approx -1310 - (-2620) = \boxed{1310 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

5. Koparılan elektronların hızı

Fotoiyonlaşma şu şekilde gerçekleşir:



Molekülün titreşim enerjisi ve iyonun geri tepmesinden kaynaklanan ihmal edilebilir kinetik enerji göz ardı edildiğinde, enerjinin korunumundan şu eşitlik elde edilir:

$$h\nu = \frac{I(\text{H}_2)}{N_A} + \frac{1}{2}m_e v^2.$$

Standart sabitler

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

kullanıldığında foton enerjisi şöyledir:

$$E_\gamma = (6.626 \times 10^{-34})(3.9 \times 10^{15}) = 2.584 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Molekül başına iyonlaşma enerjisi şöyledir:

$$E_{\text{ion}} = \frac{1500 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23}} = 2.491 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Böylece elektronun kazandığı kinetik enerji

$$K_e = E_\gamma - E_{\text{ion}} \approx 9.3 \times 10^{-20} \text{ J},$$

ve sürati şöyledir:

$$v = \sqrt{\frac{2K_e}{m_e}} \approx \sqrt{\frac{2(9.3 \times 10^{-20})}{9.109 \times 10^{-31}}} = \boxed{4.5 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}}.$$

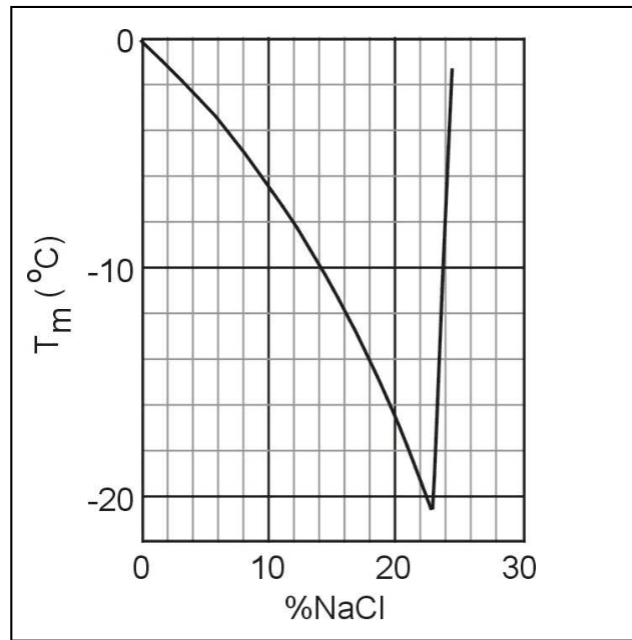
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 28: Kriyoskopi

Kimyacılar, bir işlemi gerçekleştirmek için sıklıkla sıcaklığı suyun donma noktasının ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) altında ve CO_2 'nin süblimleşme noktasının ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) oldukça üzerinde olan bir banyoya ihtiyaç duyarlar. Bu durumda, erime noktasında hazırlanmış su buzunu NaCl ile karıştırırlar. Kullanılan miktarlara bağlı olarak $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kadar düşük sıcaklıklara ulaşılabilir.

Isıl olarak yalıtılmış bir kaptaki, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki 1 kg buz 150 g NaCl ile karıştırılarak bir soğuk banyo hazırlıyoruz. Aşağıdaki ifadelerin doğru (Y) olup olmadığını (N) belirtmek için Y veya N harflerini daire içine alınız.

- a) Karışma süreci kendiliğinden gerçekleşir. (Y) (N)
- b) Karışma süreci sırasındaki entropi değişimi negatiftir. (Y) (N)
- c) Aşağıdaki diyagram, sulu NaCl çözeltilerinin donma noktasını çözelti bileşiminin (kütlece yüzde) bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Diyagrama göre banyonun donma noktası nedir?



- d) NaCl yerine eşit kütlede MgCl_2 kullanılsaydı donma noktası daha yüksek olur muydu? (Y) (N)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- a) Y.
- b) N. Yalıtılmış sistemin entropisi artar.
- c) Yaklaşık $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$; toplam bileşim olarak kütlece 13.0% NaCl kullanılır.
- d) Y; ideal davranış ve tam ayrışma varsayımlarına dayanan olağan kriyoskopik modele göre.

Çözüm

a) Su, H_2O (o), başlangıçta erime noktasında katı buz hâlinindedir. Çözünmüş tuz, sıvı suyun kimyasal potansiyelini düşürerek buzun eriyip tuz çözeltisine katılmasını elverişli hâle getirir. Bu nedenle tuzun çözünmesi ve buzun erimesi kendiliğinden gerçekleşir.

Erime sırasında enerji soğurulur. Kap ısıtılarak yalıtılmış olduğundan bu enerji banyonun kendisinden sağlanır ve sıcaklığının düşmesine neden olur.

b) Yalıtılmış sistemin bütünü için, çevreyle ısı alışverişi yoluyla entropi aktarımı yoktur. Dolayısıyla, kendiliğinden gerçekleşen bu tersinmez süreç için

$$\Delta S_{\text{system}} = S_{\text{generated}} > 0$$

olur.

Karışma ve erimeyle ilişkili entropi artışları, soğumayla ilişkili entropi azalışından daha büyüktür. Bu nedenle entropi değişiminin negatif olduğu ifadesi **yanlıştır**.

c) Verilen miktarlar oluşan çözeltinin bileşimi olarak alındığında, tuzun kütlece yüzdesi

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} \times 100\% = \frac{150 \text{ g}}{150 \text{ g} + 1000 \text{ g}} \times 100\% = 13.0\%.$$

Yatay ekseninde 13.0% değerinde, grafiğin azalan kolu yaklaşık olarak şu değeri verir:

$$T_f \approx -9^\circ\text{C}.$$

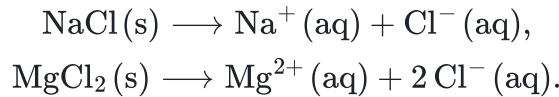
Bu, belirtilen **toplam çözelti bileşimine** karşılık gelen donma noktasıdır.

d) Donma noktası alçalması, çözücünün birim kütlesi başına çözünmüş tanecik sayısına bağlıdır:

$$\Delta T_f = i K_f b,$$

burada i van 't Hoff faktörü, b ise formül birimi cinsinden molalitedir.

İdeal ayırma denklemleri şöyledir:



Dolayısıyla sodyum klorür için $i = 2$, magnezyum klorür için $i = 3$ olur. Çözünmüş türler sodyum iyonu ($[\text{Na}^+]$), magnezyum iyonu ($[\text{Mg}^{2+}]$) ve klorür iyonudur ($[\text{Cl}^-]$); bu SMILES gösterimleri iyonların hidratasyon kabuklarını temsil etmez.

Standart yaklaşık molar kütleler kullanıldığında,

$$M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{MgCl}_2) = 95.21 \text{ g mol}^{-1},$$

150 g tuzun oluşturduğu çözünmüş tanecik miktarları şöyledir:

$$\begin{aligned}n_{\text{particles}}(\text{NaCl}) &= 2 \frac{150 \text{ g}}{58.44 \text{ g mol}^{-1}} = 5.13 \text{ mol}, \\ n_{\text{particles}}(\text{MgCl}_2) &= 3 \frac{150 \text{ g}}{95.21 \text{ g mol}^{-1}} = 4.73 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Eşit çözücü kütleleri için,

$$\frac{\Delta T_f(\text{MgCl}_2)}{\Delta T_f(\text{NaCl})} = \frac{4.73}{5.13} \approx 0.921.$$

Bu nedenle eşit kütlede magnezyum klorür, daha az sayıda çözünmüş tanecik ve daha küçük bir donma noktası alçalması sağlar. Donma noktası **daha yüksektir**, dolayısıyla cevap **Y**'dir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 29: Havuz

Sıcaklığı 20 °C olan suyla dolu çok büyük bir yüzme havuzu, ısıtma gücü 500 W olan bir dirençle 20 dakika boyunca ısıtılmaktadır. Havuzdaki suyun direnç dışında hiçbir şeyle temas etmediğini varsayarak aşağıdakileri belirleyiniz:

a) Suya aktarılan ısı.

b) Direncin entropi değişimi pozitif mi, negatif mi, yoksa sıfır mıdır?

(i) $\Delta S_{\text{res}} > 0$ ()

(ii) $\Delta S_{\text{res}} = 0$ ()

(iii) $\Delta S_{\text{res}} < 0$ ()

c) Suyun entropi değişimi pozitif mi, negatif mi, yoksa sıfır mıdır?

i) $\Delta S_{\text{pool}} > 0$ ()

(ii) $\Delta S_{\text{pool}} = 0$ ()

(iii) $\Delta S_{\text{pool}} < 0$ ()

d) Sistemin entropi değişimi pozitif mi, negatif mi, yoksa sıfır mıdır?

(i) $\Delta S_{\text{total}} > 0$ ()

(ii) $\Delta S_{\text{total}} = 0$ ()

(iii) $\Delta S_{\text{total}} < 0$ ()

e) Süreç tersinir midir? (Y) (N)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **a)** $Q_{\text{water}} = 6.0 \times 10^5 \text{ J} = 6.0 \times 10^2 \text{ kJ}$.
- **b) (ii)** seçilmelidir: kararlı çalışma varsayımı altında $\Delta S_{\text{res}} = 0$.
- **c) (i)** seçilmelidir: $\Delta S_{\text{pool}} > 0$.
- **d) (i)** seçilmelidir: $\Delta S_{\text{total}} > 0$.
- **e) N** seçilmelidir: süreç tersinmezdir.

Çözüm

a) Aktarılan ısı, ısıtma gücü ile çalışma süresinin çarpımına eşittir:

$$t = 20 \times 60 = 1200 \text{ s,}$$

$$Q_{\text{water}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(1200 \text{ s}) = \boxed{6.0 \times 10^5 \text{ J}}.$$

b) Soruda öngörülen kararlı çalışma modelinde direnç, sürekli olarak elektriksel iş alır ve bunun sonucunda elde edilen enerjiyi suya ısı olarak aktarır. Sıcaklığı ve termodinamik hâli sabit kalır. Entropi bir hâl fonksiyonu olduğundan,

$$\boxed{\Delta S_{\text{res}} = 0}.$$

Bu, direncin içinde hiç entropi üretilmediği anlamına gelmez. Joule ısınması entropi üretir; bu entropi, ısıyla birlikte sürekli olarak suya aktarılır ve dirençte net bir birikim olmaz.

c) Su ısı alır ve entropisi artar. Havuz çok büyük olduğundan sıcaklığındaki değişim ihmal edilebilir düzeydedir; dolayısıyla havuz, yaklaşık olarak şu sıcaklıkta bir ısı deposu olarak ele alınabilir:

$$T_{\text{pool}} = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}.$$

Entropi değişimi, aynı hâller arasında tersinir bir ısı aktarımı yolu kullanılarak hesaplandığında

$$\Delta S_{\text{pool}} \approx \frac{Q_{\text{water}}}{T_{\text{pool}}} = \frac{6.0 \times 10^5 \text{ J}}{293.15 \text{ K}} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} > 0.$$

elde edilir. Dolayısıyla,

$$\boxed{\Delta S_{\text{pool}} > 0}.$$

Gerçekte meydana gelecek küçük bir sıcaklık artışı, yaklaşık sayısal değeri değiştirir; ancak işaretin pozitif olmasını değiştirmez.

d) Sistemin direnç ve havuzdan oluştuğu kabul edilirse,

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{res}} + \Delta S_{\text{pool}} = 0 + \Delta S_{\text{pool}} > 0.$$

Bu nedenle,

$$\boxed{\Delta S_{\text{total}} > 0}.$$

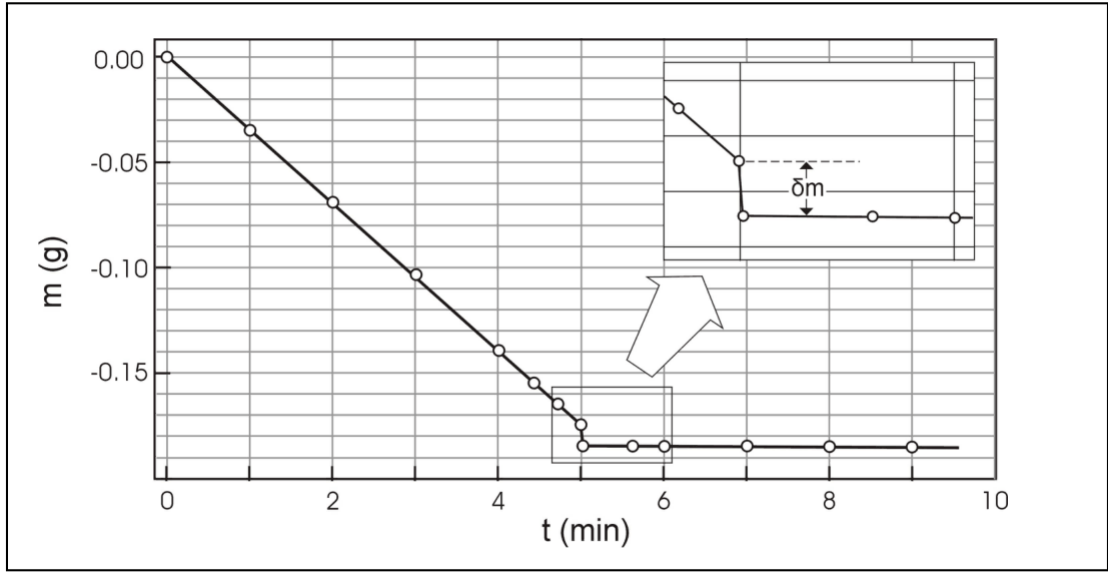
Elektriksel iş, entropi aktarmadan enerji sağlar. Toplam entropideki artış, enerjinin tersinmez biçimde dağılmasından kaynaklanır.

e) Tersinir bir süreçte entropi üretilmez. Burada elektrik enerjisi Joule ısınması yoluyla dağılarak pozitif bir toplam entropi değişimine yol açar. Bu nedenle süreç **tersinmezdir** ve **N** seçilmelidir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 30: Gaz hızı

Burada açıklanan deney, uçucu bir sıvının gaz fazındaki moleküllerinin ortalama hızını u belirlemek için basit bir yöntem sunar. Yarisına kadar etanol doldurulmuş geniş ve sığ bir kap (Petri kabı), kapağı yanına konularak elektronik bir teraziye yerleştirilir ve terazi $t = 0$ anında sıfırlanır. Terazinin gösterdiği değerler grafikte gösterildiği gibi kaydedilir.



$t = 5$ min anında kapak kabın üzerine kapatılır. Sıvı artık buharlaşmaz, ancak içeride hapsolan moleküller kapağa kuvvet uygulayarak terazinin gösterdiği değeri δm kadar azaltır. Dolayısıyla kapağa uygulanan kuvvet $f = \delta m g$ olur. Bu kuvvet aynı zamanda buharlaşan moleküllerin momentumunun değişim hızına eşittir; yani $f = \frac{1}{2} u \frac{dm}{dt}$. Verilen verileri kullanarak etanol moleküllerinin 290 K'deki ortalama hızını belirleyiniz. $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$ olduğunu varsayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **30.** Etanolün 290 K'deki ortalama moleküler sürati yaklaşık olarak $u = 3.4 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$ olur.

Çözüm

30. Etanolün, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, SMILES gösterimi CCO şeklindedir.

Grafiğin kapak kapatılmadan önceki doğrusal bölümünün eğimi buharlaşma hızını verir. Terazinin gösterdiği değer, 5.0 min içinde 0.000 g'dan yaklaşık -0.175 g'a düşer. Kütle kaybı hızının pozitif büyüklüğü alındığında,

$$\dot{m}_{\text{evap}} = \frac{0.175 \text{ g}}{5.0 \text{ min}} = 0.035 \text{ g min}^{-1} = \frac{0.035 \times 10^{-3}}{60} \text{ kg s}^{-1} = 5.83 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}.$$

Kapak kapatıldığında, terazinin gösterdiği değer yaklaşık -0.175 g'dan -0.185 g'a düşer. Dolayısıyla,

$$\delta m = (-0.175) - (-0.185) = 0.010 \text{ g} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ kg}.$$

Soruda verilen kuvvet bağıntısı kullanıldığında,

$$f = \delta m g = (1.0 \times 10^{-5} \text{ kg})(9.8 \text{ m s}^{-2}) = 9.8 \times 10^{-5} \text{ N}.$$

Bu kuvvet, belirtilen momentum aktarım hızına eşitlendiğinde,

$$\delta m g = \frac{1}{2} u \dot{m}_{\text{evap}},$$

böylece

$$u = \frac{2\delta m g}{\dot{m}_{\text{evap}}} = \frac{2(9.8 \times 10^{-5} \text{ N})}{5.83 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}} = 3.36 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

Grafikten elde edilen verilere uygun bir hassasiyetle, 290 K'deki ortalama moleküler sürat şöyledir:

$$u \approx 3.4 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 31: Esterin belirlenmesi

BÖLÜM C: Organik Kimya

SORU 31 Esterin belirlenmesi

Yalnızca C, H ve O içeren, optikçe aktif bir diester olan **A**'nın 2.81 g'ı, 30.00 cm³ 1.00 M NaOH çözeltisiyle sabunlaştırılmıştır. Sabunlaştırmadan sonra, çözeltide yalnızca kullanılmamış NaOH'ı titre etmek için 6.00 cm³ 1.00 M HCl çözeltisi gerekmiştir. Sabunlaşma ürünleri, optikçe aktif olmayan bir dikarboksilik asit **B**, MeOH ve optikçe aktif bir alkol **C**'dir. **C** alkolü, I₂/NaOH ile tepkimeye girerek sarı bir çökelek ve C₆H₅COONa vermiştir. **B** diasidi, CCl₄ içinde Br₂ ile tepkimeye girerek optikçe aktif olmayan tek bir ürün (**D** bileşiği) vermiştir. **B**'nin ozonolizi yalnızca tek bir ürün vermiştir.

- A** bileşiğinin molekül kütlesini belirleyiniz.
- A**, **B** ve **C**'nin yapı formüllerini stereokimyasal bilgi vermeden yazınız.
- C** için olası stereokimyasal formülleri (kalın ve kesikli bağlarla) çiziniz.
- Fischer izdüşümü kullanarak **D**'nin stereokimyasal formülünü çiziniz.
- B**'nin stereokimyasal formülünü çiziniz.

A diesteri de CCl₄ içinde Br₂ ile tepkimeye girerek her ikisi de optikçe aktif olan iki bileşiğin (**E**, **F**) karışımına dönüşmüştür.

f) Fischer izdüşümlerini kullanarak **E** ve **F** için olası tüm stereokimyasal formülleri çiziniz. Tüm formüllerdeki bütün stereojenik merkezleri *R* veya *S* olarak adlandırınız.

A bileşiğinin sabunlaştırılması için Na¹⁸OH kullanırsak, oksijen izotopu **B** ve **C** ürünlerinden birinin veya her ikisinin yapısına katılır mı?

g) Doğru cevabı işaretleyiniz:

- Yalnızca **B** ()
- Yalnızca **C** ()
- Hem **B** hem de **C** ()

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- a) $M_r(\mathbf{A}) = 234$; buna karşılık gelen molar kütle 234 g mol^{-1} 'dir.
- b) Stereokimyasal bilgi içermeyen yapılar:
 - **A**: metil 1-feniletil büt-2-endioat, COC(=O)C=CC(=O)OC(C)CCCC1.
 - **B**: büt-2-endioik asit, O=C(O)C=CC(=O)O.
 - **C**: 1-feniletanol, CC(O)CCCC1.
- c) Olasılıklar **(R)-1-feniletanol**, C[C@H](O)CCCC1 ve **(S)-1-feniletanol**, C[C@@H](O)CCCC1'dür. Kama ve kesikli kama bağlarıyla gösterimleri aşağıda açıklanmıştır.
- d) **D, mezo-(2R,3S)-2,3-dibromobütendioik asit**, O=C(O)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O'tir. Fischer izdüşümünde her iki brom atomu da aynı taraftadır.
- e) **B, fumarik asit, (E)-büt-2-endioik asit**, O=C(O)/C=C/C(=O)O'tir: karboksil grupları trans konumdadır.
- f) Bütendioat zinciri metil ester ucundan numaralandırılıp başlangıçtaki alkolün stereomerkezi 1' olarak adlandırıldığında, olası dört konfigürasyon şunlardır:
 $(2R, 3S, 1'R), (2S, 3R, 1'R), (2R, 3S, 1'S), (2S, 3R, 1'S)$.
1' merkezindeki iki konfigürasyondan hangisi sabit tutulursa tutulsun, buna karşılık gelen iki ürün diastereomerdir. Tam adları, SMILES gösterimleri ve Fischer izdüşümlerindeki yerleşimleri aşağıda verilmiştir.
- g) i) Yalnızca B.

Çözüm

a) A'nın molekül kütlesi

Geri titrasyon, kalan sodyum hidroksidi ölçer:



Burada sodyum hidroksit $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, hidrojen klorür Cl , sodyum klorür $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ ve su O olarak gösterilir.

Bazın başlangıçtaki ve kalan miktarları şöyledir:

$$\begin{aligned} n_{\text{initial}}(\text{NaOH}) &= (30.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.0300 \text{ mol}, \\ n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) &= (6.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.00600 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$n_{\text{consumed}}(\text{NaOH}) = 0.0240 \text{ mol}.$$

Bir diesterin her molekülü iki eşdeğer hidroksit tüketir:

$$n(\mathbf{A}) = \frac{0.0240}{2} = 0.0120 \text{ mol}.$$

Böylece,

$$M(\mathbf{A}) = \frac{2.81 \text{ g}}{0.0120 \text{ mol}} = 234 \text{ g mol}^{-1}.$$

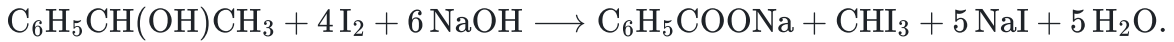
b) A, B ve C'nin atomların bağlanma düzenini gösteren yapıları

Sarı çökelek **iyodoform**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$ 'dur. İyodoform tepkimesi veren optikçe aktif bir alkol, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ birimini içerir. **Sodyum benzoat**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$ oluşması, diğer sübstitüentin fenil olduğunu gösterir.

Sonuç olarak, **C, 1-feniletanol**dür:



Denkleştirilmiş iyodoform tepkimesi şöyledir:



İyodun SMILES gösterimi II ; sodyum iyodürün SMILES gösterimi $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$ 'dir.

Diğer alkol **metanol**, CO 'dür. Diasit ve iki alkolden diester oluşurken iki su molekülü ayrılır; dolayısıyla

$$M(\mathbf{A}) = M(\mathbf{B}) + M(\text{CH}_3\text{OH}) + M(\mathbf{C}) - 2M(\text{H}_2\text{O}).$$

Nominal formül kütleleri kullanıldığında,

$$M(\mathbf{B}) \approx 234 + 2(18) - 32 - 122 = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

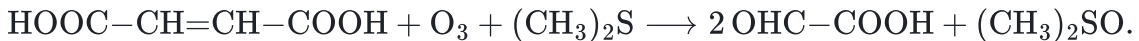
Bu kütleyle sahip, yalnızca karbon, hidrojen ve oksijen içeren bir dikarboksilik asidin molekül formülü $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ 'tür. Doymamışlık derecesi şöyledir:

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 4}{2} = 3.$$

İki birim, karboksil gruplarının karbonillerinden kaynaklanır; üçüncü birim ise bromla tepkimeye giren alkene karşılık gelir. Ozonoliz sonucunda yalnızca tek bir organik ürün elde edilmesi, alkenin iki yarısının eşdeğer olduğunu gösterir:



Örneğin, olağan bir indirgen ozonoliz iki molekül **glioksilik asit (2-oksoasetik asit)**, $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ verir:



Bu denkleştirilmiş eşitlikte, tepkime sonrası indirgen işlem reaktifi olarak dimetil sülfür kullanılır. Ozon $[\text{O}^-] [\text{O}^+]=\text{O}$, dimetil sülfür CSC ve dimetil sülfoksit $\text{CS}(\text{C})=\text{O}$ olarak gösterilir. Tepkime sonrası işlemin kendisi soruda belirtilmemiştir.

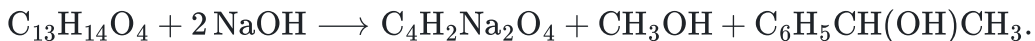
B, metanol ve **C** birleştirildiğinde şu yapı elde edilir:



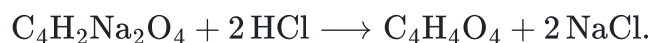
Molekül formülü $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 'tür ve ölçülen molar kütleyle uyumludur:

$$13(12) + 14(1) + 4(16) = 234.$$

Denkleştirilmiş sabunlaşma eşitliği şöyledir:



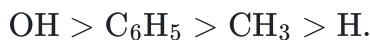
Bazık ortamda oluşan gerçek ürün **disodyum büt-2-endioat**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})\text{C}=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 'tir. **B** diasidi, daha sonra asitlendirme yapılarak elde edilir:



Bu asitlendirme, yalnızca kullanılmamış hidroksidi ölçen ve soruda belirtilen geri titrasyondan ayrı bir işlemdir.

c) C'nin olası stereokimyasal formülleri

Alkol karbonu dört farklı gruba bağlıdır. CIP öncelikleri şöyledir:



Dolayısıyla **C**, *R* veya *S* konfigürasyonunda olabilir; verilen bilgiler bunlardan birini seçmek için yeterli değildir.

Kama ve kesikli kama bağlarıyla kesin bir çizim yapmak için stereojenik karbonu merkeze, fenili sol üste ve metili sağ üste yerleştiriniz; bu iki grubu da düzlem içinde sıradan bağlarla bağlayınız:

- **(R)-1-feniletanol:** OH'ı sol alta, **gözlemciye doğru yönelen dolu bir kama bağının** ucuna; H'ı sağ alta, **gözlemciden uzağa yönelen kesikli bir kama bağının** ucuna yerleştiriniz.
- **(S)-1-feniletanol:** bu konumları koruyup kama türlerini tersine çeviriniz: OH gözlemciden uzağa yönelen kesikli kama üzerinde, H ise gözlemciye doğru yönelen dolu kama üzerindedir.

Bunlar, stereokimyasal SMILES gösterimleri Cevaplar bölümünde listelenen iki enantiyomerdir.

d) D'nin Fischer izdüşümü

Bromlama, çift bağa iki brom atomu katar:



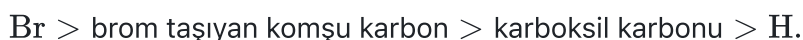
Brom BrBr; çözücü olan karbon tetraklorür ise ClC(Cl)(Cl)Cl olarak gösterilir.

Katılma **anti** biçimde gerçekleşir. Bu nedenle, optikçe aktif olmayan tek stereoizomer **mezo-2,3-dibromobütandioik asittir**.

Fischer izdüşümü şu şekilde gösterilir:

- Dört karbonlu zinciri dikey olarak, hem üstte hem de altta COOH bulunacak şekilde yerleştiriniz.
- İki stereojenik karbonun her birinde Br'u **sol**a, H'ı **sağ**a yerleştiriniz.
- Yatay bağlar gözlemciye doğru; dikey bağlar gözlemciden uzağa yönelir.

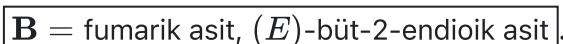
Üstten numaralandırıldığında **C2** *R* ve **C3** *S* olur. Her iki merkezde de öncelikler şöyledir:



İç simetri, iki stereojenik merkezine rağmen bu molekülü aşıral kılar.

e) B'nin stereokimyasal formülü

trans alkene anti katılma, (d) kısmında bulunan mezo dibromürü oluşturur. Dolayısıyla



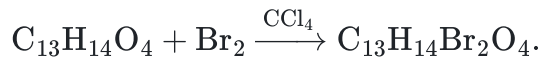
Çizim için çift bağı yatay olarak yerleştiriniz. COOH gruplarını sol alken karbonunun üstüne ve sağ alken karbonunun altına; iki hidrojeni ise kalan konumlara yerleştiriniz.

Böylece iki karboksil grubu çift bağı karşı taraflarında bulunur. Stereokimyasal SMILES gösterimi $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 'dur.

f) E ve F'nin olası tüm stereokimyasal formülleri

Sabunlaşma alken konfigürasyonunu korur; dolayısıyla **A**, fumarik asidin bir karma esteridir.

Bromlanmasının denkleştirilmiş moleküler eşitliği şöyledir:



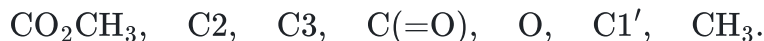
Anti katılma, iki yeni stereojenik merkezde ($2R, 3S$) veya ($2S, 3R$) konfigürasyonlarını oluşturur.

Mevcut 1-feniletıl stereomerkezi konfigürasyonunu korur.

Bütandioat zincirini **metil ester ucundan** numaralandırınız ve başlangıçtaki alkolün stereomerkezini **C1'** olarak etiketleyiniz. Aşağıdaki ürün etiketleri keyfî olarak seçilmiştir.

Ürün	Tam adı	Stereokimyasal SMILES
E_R	Metil [(1R)-1-feniletıl] (2R,3S)-2,3-dibromobütandioat	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O[C@H](C)c1ccccc1</chem>
F_R	Metil [(1R)-1-feniletıl] (2S,3R)-2,3-dibromobütandioat	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@H](C)c1ccccc1</chem>
E_S	Metil [(1S)-1-feniletıl] (2R,3S)-2,3-dibromobütandioat	<chem>COC(=O)[C@@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O[C@@H](C)c1ccccc1</chem>
F_S	Metil [(1S)-1-feniletıl] (2S,3R)-2,3-dibromobütandioat	<chem>COC(=O)[C@@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@@H](C)c1ccccc1</chem>

Dört **Fischer izdüşümünün** tümü için, yukarıdan aşağıya doğru birbirine bağılı şu dikey diziyi kullanınız:



Burada Ph, fenil grubunu, yani C_6H_5 'i belirtir. Yatay bağları bu tabloya göre tamamlayınız; her hücre **sol / sağ** yerleşimini ve ardından merkezin konfigürasyonunu belirtir.

Ürün	C2'de	C3'te	C1''de
E_R	Br/H, R	Br/H, S	Ph/H, R
F_R	H/Br, S	H/Br, R	Ph/H, R
E_S	Br/H, R	Br/H, S	H/Ph, S
F_S	H/Br, S	H/Br, R	H/Ph, S

Her zamanki gibi, Fischer izdüşümündeki yatay bağlar gözlemciye doğru, dikey bağlar ise gözlemciden uzağı yönelir.

$1'R$ konfigürasyonuna sahip bir **A** enantiyomeri için ürünler E_R ve F_R ; $1'S$ için ise E_S ve F_S 'dir. Her çift diastereomerlerden oluşur. İki çift arasında E_R/F_S ve F_R/E_S , enantiyomer çiftleridir.

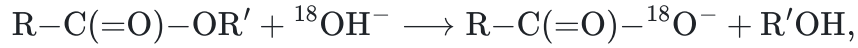
g) Oksijen-18'in yapıya katılması

Doğru seçenek şudur:

i) Yalnızca B.

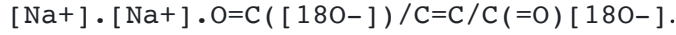
Sabunlaşma, nükleofilik açıl süstitüsyonuyla ilerler. Hidroksit, esterin karbonil karbonuna saldırır; tetrahedral ara ürünün çökmesiyle açıl karbonu ile başlangıçtaki alkoksi oksijeni arasındaki bağı kırılır. Başlangıçtaki bu oksijen alkolde kalır.

Her iki ester grubu için de izotopun izlediğı yol şöyledir:



burada R ve R' , ilgili organik grupları belirtir.

Dolayısıyla oksijen-18 ile işaretlenmiş sodyum hidroksit, $[Na^+] \cdot [{}^{18}OH^-]$, **B**'nin karboksilat gruplarına oksijen-18 katar. **Her karboksilat grubunda bir kez işaretlenmiş disodyum fumaratın** bir gösterimi şöyledir:

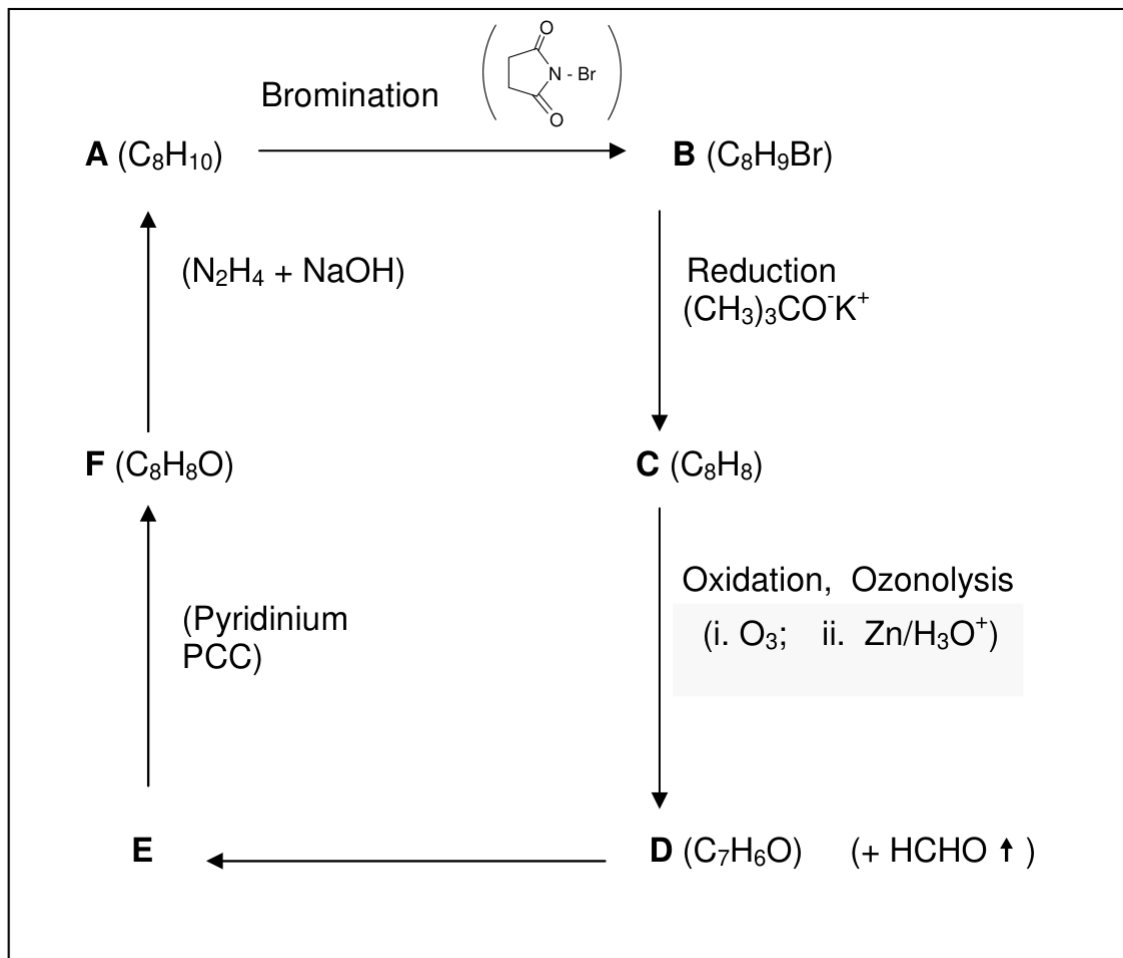


Asitlendirme, **B**'deki izotop işaretlerini korur. **C** alkolü, başlangıçtaki ester oksijenini korur ve bu mekanizma yoluyla izotopu almaz.

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

Soru 32: NMR bulmacası

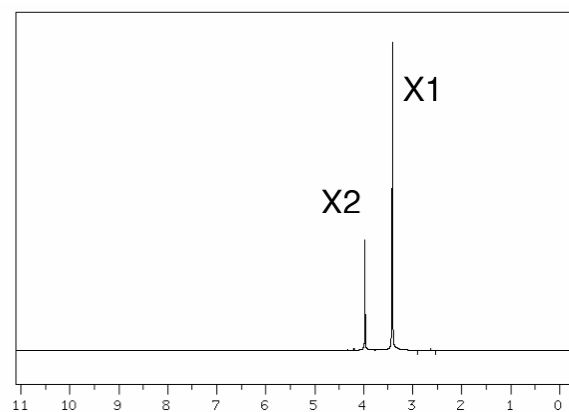
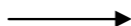
Bir organik bileşik **A** (C_8H_{10}) aşağıdaki tepkime zincirini verir:

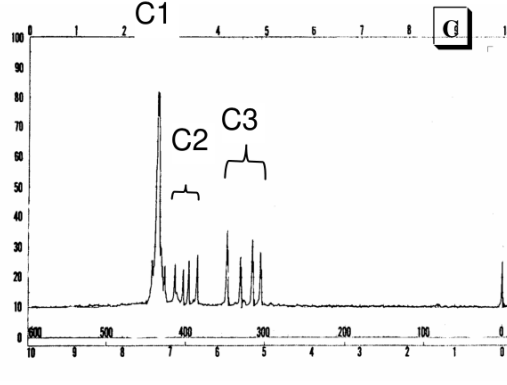
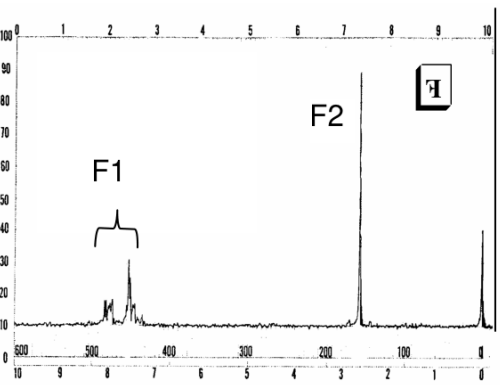
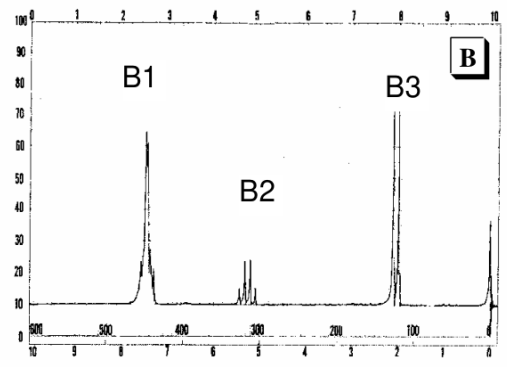
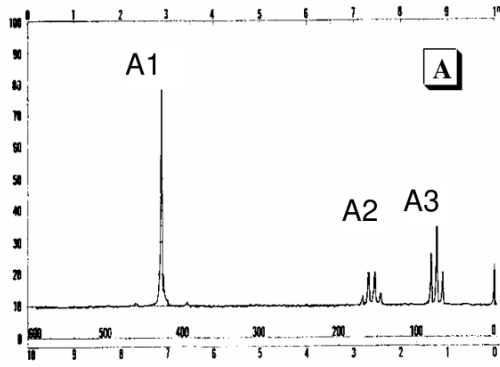


Verilen ${}^1H$ -NMR spektrumlarına dayanarak **A**, **B**, **C**, **D**, **E** ve **F** bileşiklerinin yapılarını çiziniz ve örnekte gösterildiği gibi her bileşiğin hidrojen atomu gruplarını karşılık gelen ${}^1H$ -NMR pikleriyle eşleştiriniz.

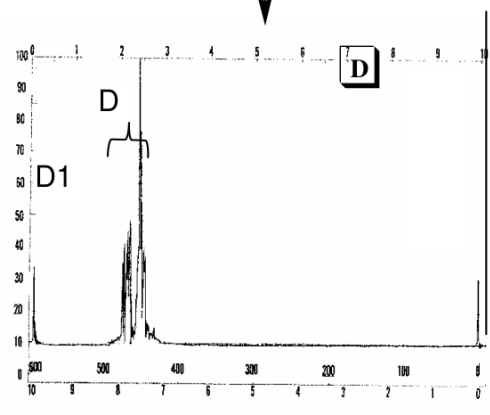
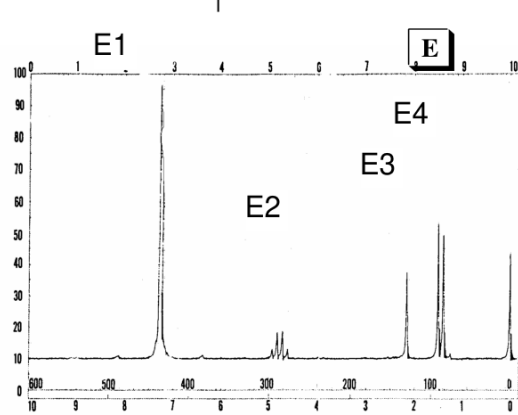
EXAMPLE

X1 X2
CH₃OH





Integration 5 : 1 : 2



Genel açıklamalar: NMR spektrumları, CDCl_3 içinde 60 MHz Perkin Elmer spektrometresiyle kaydedilmiştir. Olağan koşullarda (hava, ışık ve su buharına maruz kalma) CDCl_3 çözeltilerinde asidik safsızlıklar oluşabilir ve belirli protonların hızlı değişimini katalizleyebilir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Verilen soruda numaralandırılmış alt bölümler veya belirtilmiş puan değerleri yoktur. Bileşiklerin etiketleri aşağıda korunmuştur.

- **A — Etilbenzen**, $C_6H_5CH_2CH_3$, SMILES CCc1ccccc1. **A1**: beş aromatik H; **A2**: benzilik CH_2 , 2 H; **A3**: uçtaki CH_3 , 3 H.
- **B — (1-Bromoetil)benzen**, $C_6H_5CH(Br)CH_3$, rasemat olarak oluşması beklenir. Enantiyomerlerin SMILES gösterimleri: C[C@H](Br)c1ccccc1 ve C[C@@H](Br)c1ccccc1. **B1**: beş aromatik H; **B2**: $CHBr$, 1 H; **B3**: CH_3 , 3 H.
- **C — Stiren (etenilbenzen)**, $C_6H_5CH=CH_2$, SMILES C=Cc1ccccc1. **C1**: beş aromatik H; **C2**: halkaya komşu vinilik CH , 1 H; **C3**: uçtaki iki eşdeğer olmayan vinilik H, toplam 2 H.
- **D — Benzaldehit**, C_6H_5CHO , SMILES O=Cc1ccccc1. **D1**: aldehit H'si, 1 H; **D2** (taranmış görüntüde "D" olarak etiketlenmiş aromatik bölge parantezi): beş aromatik H.
- **E — 1-Feniletanol**, $C_6H_5CH(OH)CH_3$, molekül formülü $C_8H_{10}O$, rasemat olarak oluşması beklenir. Enantiyomerlerin SMILES gösterimleri: C[C@H](O)c1ccccc1 ve C[C@@H](O)c1ccccc1. **E1**: beş aromatik H; **E2**: $CH(OH)$, 1 H; **E3**: hidroksil H'si, 1 H; **E4**: CH_3 , 3 H.
- **F — Asetofenon (1-feniletan-1-on)**, $C_6H_5COCH_3$, SMILES CC(=O)c1ccccc1. **F1**: beş aromatik H; **F2**: karbonile komşu CH_3 , 3 H.

Çözüm

Aşağıdaki kimyasal kaymalar, verilen spektrumlardan ppm cinsinden yaklaşık olarak okunmuştur. Beş protona karşılık gelen her aromatik sinyal zarfı, tek sübstitüentli bir benzen halkasının orto, meta ve para protonlarını içerir; bunlara tek bir etiket atanması, beşinin de kimyasal olarak eşdeğer olduğu anlamına gelmez.

A — Başlangıç hidrokarbonunun belirlenmesi

C_8H_{10} için doymamışlık derecesi şöyledir:

$$DBE = \frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4.$$

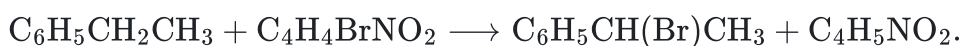
Bu değer bir benzen halkasıyla uyumludur. Spektrum, geriye kalan iki karbonun bir etil grubu oluşturduğunu gösterir:

Etiket	Yaklaşık δ / ppm	Atama	Çokluluk
A1	7.2	Beş aromatik H	Aromatik sinyal zarfı
A2	2.6	Benzilik CH_2 , 2 H	Kuartet
A3	1.3	Uçtaki CH_3 , 3 H	Triplet

Metilen protonlarının sinyali, komşu üç metil protonu tarafından yarılrken metil protonlarının sinyali iki metilen protonu tarafından yarılr. Dolayısıyla **A etilbenzendir**.

B — Benzilik bromlama

Çizilen reaktif **N-bromosüksinimittir**, SMILES O=C1CCC(=O)N1Br. Benzilik bir hidrojenin yerine brom geçirerek **(1-bromoetil)benzen** oluşturur. Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Diğer ürün **süksinimittir**, SMILES O=C1CCC(=O)N1.

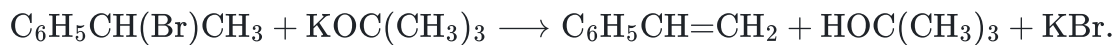
Etiket	Yaklaşık δ / ppm	Atama	Çokluluk
B1	7.2–7.6	Beş aromatik H	Multiplet
B2	5.2	CHBr, 1 H	Kuartet
B3	2.0	CH ₃ , 3 H	Dublet

Benzilik bir H'nin elektronegatif bromla yer değiştirmesi, geriye kalan metin H'sinin sinyalini belirgin biçimde düşük alana kaydırır. Metin sinyali üç metil H'si tarafından, metil grubunun sinyali ise bir metin H'si tarafından yapılır.

Bir stereojenik merkez oluşur. Akiral radikal bromlama koşullarında ürünün rasemik olması beklenir; iki enantiyomer, belirtilen akiral çözücünde aynı spektrumları verir.

C — Stiren oluşturmak üzere eliminasyon

Potasyum tert-bütoksit, SMILES CC(C)(C)[O-].[K+], bromür komşu karbondan ayrılırken metil grubundan bir hidrojen uzaklaştırır. Bu, bir E2 dehidrobromlama tepkimesidir:



Yan ürünler **tert-bütanol**, SMILES CC(C)(C)O, ve **potasyum bromür**dür, SMILES [K+].[Br-].

Dolayısıyla şemada “İndirgenme” olarak etiketlenmiş ok bir **eliminasyonu** temsil eder. Ürün **stirendir**.

Etiket	Yaklaşık δ / ppm	Atama	Çokluluk
C1	7.2–7.5	Beş aromatik H	Multiplet
C2	6.7	Halkaya komşu vinilik CH, 1 H	Yaklaşık olarak dubletin dubleti
C3	5.2 ve 5.7	Uçtaki CH ₂ , her konumda 1 H	Yaklaşık olarak dubletin dubleti biçiminde iki sinyal

Bu, belirtilen integral oranını verir:

$$\boxed{\text{C1} : \text{C2} : \text{C3} = 5 : 1 : 2}.$$

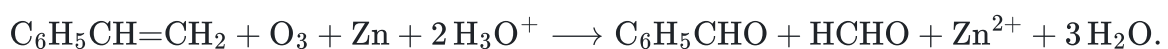
Uçtaki iki alken hidrojeni eşdeğer değildir: halkaya komşu vinilik hidrojene göre biri cis, diğeri trans konumundadır. Bu nedenle kimyasal kaymaları ve visinal eşleşme sabitleri farklıdır. C2, her ikisiyle ayrı ayrı eşleşir.

D — İndirgemeli ozonoliz

Yan zincirdeki çift bağı parçalanması, her alken karbonundan bir karbonil bileşiği oluşturur:

- Halkaya komşu karbon **benzaldehit, D** verir.
- Uçtaki karbon **metanal (formaldehit)** verir, SMILES C=O.

Asidik ortamda çinko ile yapılan son işlemi de içeren denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



İndirgeyici son işlem, aldehit ürünlerini korur.

Etiket	Yaklaşık δ / ppm	Atama	Çokluluk
D1	10	Aldehit CHO grubu, 1 H	Yaklaşık olarak singlet

Etiket	Yaklaşık δ / ppm	Atama	Çokluluk
D2, "D" olarak basılmış	7.4–8.0	Beş aromatik H	Multipletler

Karakteristik aldehit rezonansı ve C_7H_6O formülü, **D'nin benzaldehit olduğunu** ortaya koyar.

E — Aldehide metil katılması

E'nin spektrumu bir metil dubleti, bir metin kuarteti ve değişime uğrayabilen bir hidroksil protonu içerir. Bunlar, beş aromatik hidrojenle birlikte bileşiğin **1-feniletanol** olduğunu gösterir.

Bu bileşik, D'ye **metilmagnezyum bromür**, SMILES C[Mg]Br, katılmasının ardından asidik son işlem uygulanmasıyla elde edilir:



Metil grubu, aldehidin karbonil karbonuyla bir bağ oluşturur ve oluşan alkoksit oksijeni son işlem sırasında protonlanır. Düzlemsel karbonil grubunun iki yüzünden de gerçekleşebilen katılma, akiral koşullarda iki enantiyomeri eşit miktarlarda verir.

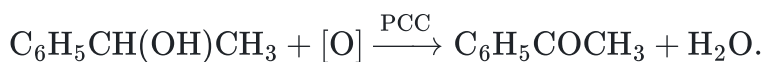
Etiket	Yaklaşık δ / ppm	Atama	Çokluluk
E1	7.3	Beş aromatik H	Aromatik sinyal zarfı
E2	4.8	CH(OH), 1 H	Kuartet
E3	2.2	Hidroksil H'si, 1 H	Değişime uğrayabilen singlet
E4	1.5	CH ₃ , 3 H	Dublet

Metin protonu üç metil protonuyla eşleşirken metil protonları metin protonuyla eşleşir. Soruda belirtilen asit katalizli değişim, hidroksil protonunun neden ayırt edilebilir ek bir yarıma oluşturmadığını açıklar. Bu protonun kimyasal kayması ve çizgi genişliği, değişim koşullarına bağlıdır.

F — Alkolün yükseltgenmesi ve tepkime döngüsünün tamamlanması

Piridinyum klorokromat (PCC), SMILES c1cc[nH+]cc1.[O-][Cr](=O)(=O)Cl, ikincil alkol E'yi **asetofenon, F** ketonuna yükseltir.

Yükseltgen tarafından sağlanan bir oksijen atomu eşdeğerini göstermek için [O] kullanıldığında, denkleştirilmiş organik dönüşüm şöyledir:



Etiket	Yaklaşık δ / ppm	Atama	Çokluluk
F1	7.4–8.0	Beş aromatik H	Multipletler
F2	2.6	COCH ₃ , 3 H	Singlet

Metil grubunun komşuluğunda proton taşıyan bir karbon bulunmadığından sinyali singlettir. Sinyalin düşük alandaki konumu, grubun bir karbonil grubuna bağlı olmasıyla uyumludur. E'nin metin ve hidroksil rezonansları kaybolur.

Son olarak **hidrazin**, SMILES NN, **sodyum hidroksit**, SMILES [Na+].[OH-], ile birlikte ısıtıldığında Wolff–Kishner indirgenmesini gerçekleştirir:



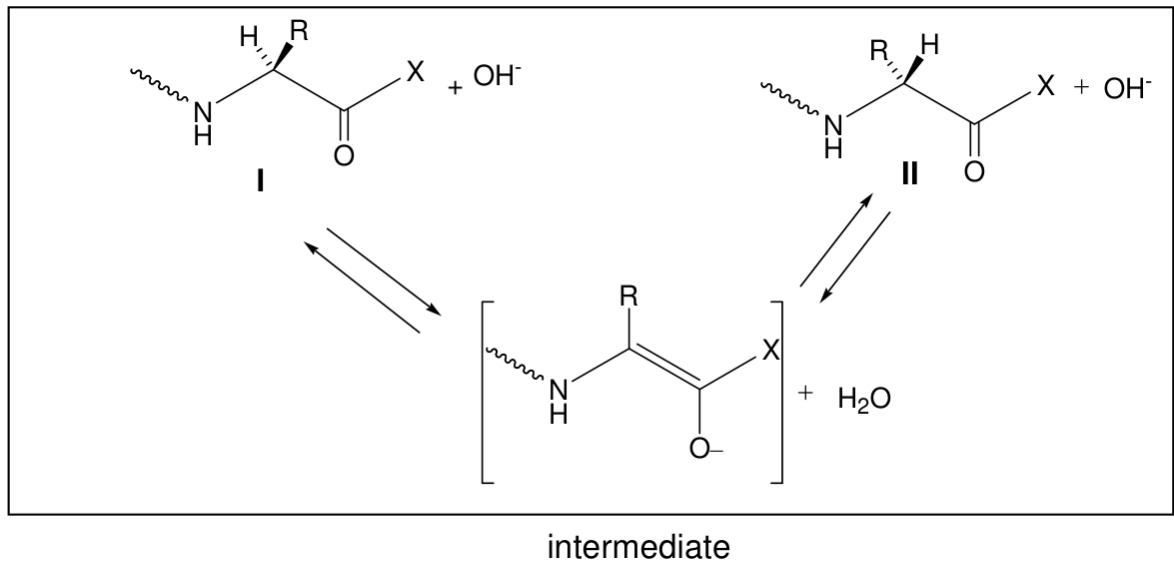
Karbonil grubu bir metilen grubuna dönüşerek yeniden **etilbenzen, A** oluşturur. Yan ürünler **diazot**, SMILES N#N, ve **sudur**, SMILES O.

Eksiksiz olması için, denkleştirilmiş son işlem denklemlerindeki diğer türler **ozon** $O=[O^+][O^-]$, **çinko** $[Zn]$, **hidronyum** $[OH_3^+]$, **çinko(II) iyonu** $[Zn^{2+}]$, **magnezyum(II) iyonu** $[Mg^{2+}]$ ve **bromür iyonu** $[Br^-]$ olarak verilmiştir.

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

Soru 33: Peptitler

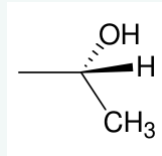
α -amino asitlerin ve peptitlerin rasemleşmesi, bir α -enolleşme mekanizmasıyla gerçekleşebilir ve hem ısı hem de kuvvetli bazların varlığı bu süreci büyük ölçüde hızlandırır:



1. Yukarıda açıklanan α -enolleşme mekanizmasının aşağıdaki hidrokisamino asitler **A** ve **B**'nin her birine uygulanmasıyla dengeye ulaşan karışımın amino asit bileşenleri için **I** ve **II** stereokimyasal formüllerini (kalın ve kesikli bağlarla) çiziniz:

A: serin ($R = -CH_2OH$)

B: (2*S*, 3*R*)-treonin ($R =$

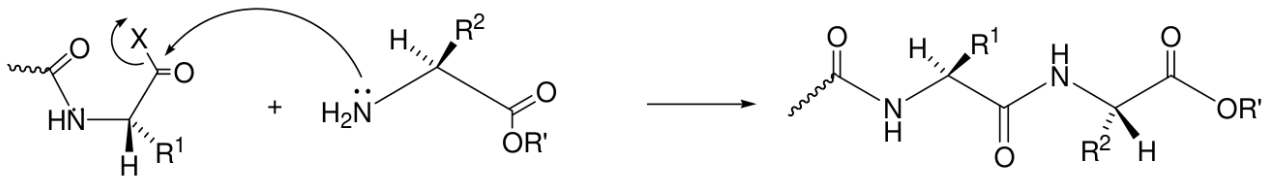


)

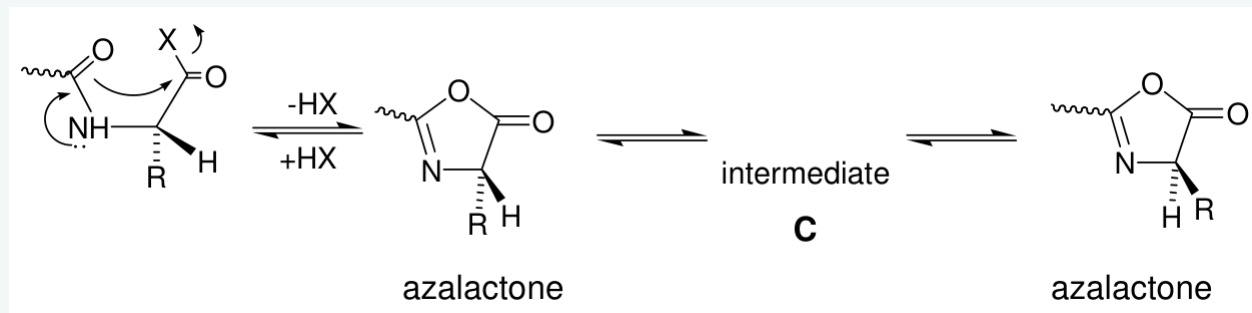
2. Yukarıdaki A ve B durumlarının her birinde çizdiğiniz yapılar arasındaki ilişkiyi doğru tanımlayan kutucuğu işaretleyiniz.

	enantiyomerler	diastereomerler
A_{I,II}	☐	☐
B_{I,II}	☐	☐

Peptit sentezi sırasında yeni bir peptit bağı oluşturmak için karboksil grubunun etkinleştirilmesi gerekir; yani aşağıdaki basitleştirilmiş şemada gösterildiği gibi iyi bir ayrılan grup taşımalıdır:



Sentezin bu aşamasında ikinci bir rasemleşme mekanizması gerçekleşebilir; amidik karbonil oksijeni, etkinleştirilmiş karboksil grubundan beş atom uzaktadır ve etkinleştirilmiş karboksile molekül içi saldırıda bulunarak beş üyeli halkalı bir ara ürün (bir azlakton) oluşturabilir. Bu ara ürünün stereojenik merkezindeki hidrojen, aşağıdaki basitleştirilmiş şemada gösterildiği gibi hızla dengeye ulaşır:



3. İki azlaktonun birbirine dönüşmesini sağlayan ve böylece stereojenik merkezdeki stereokimyanın karışmasını açıklayan **C** ara ürününün yapı formülünü yazınız.

Azlaktonlar, bir amino asidin amino grubuyla hâlâ tepkimeye girebilen, çok reaktif maddelerdir. Bu nedenle kenetlenme tepkimesi, rasemleşmiş veya epimerleşmiş ürünler verse de tamamlanabilir.

4. *N*-benzoil glisin, $C_9H_9NO_3$, asetik anhidrit ile $40^\circ C$ 'ye ısıtılırsa oldukça reaktif bir maddeye, $C_9H_7NO_2$ (**P₁**), dönüşür.

a) **P₁** maddesi için bir yapı öneriniz.

b) **P₁** maddesinin *S*-alanin etil esteri (**P₂**) ile tepkimesinin ürününü veya ürünlerini (alanin amino asidinin R yan zinciri bir metil grubudur), hem reaktanlar hem de ürün için stereokimyasal formüller (kalın ve kesikli bağlarla) kullanarak yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

1. **A — serin:** - I: (2*S*)-serin, $N[C@@H](CO)C(=O)O$. - II: (2*R*)-serin, $N[C@H](CO)C(=O)O$.

B — treonin: - I: (2*S*, 3*R*)-treonin, $N[C@@H](C[C@H](O)C)C(=O)O$. - II: (2*R*, 3*R*)-allo-treonin, $N[C@H](C[C@H](O)C)C(=O)O$.

Dolu ve kesikli kama bağlarıyla çizim için ayrıntılı yönergeler aşağıda verilmiştir.

2. **A:** enantiyomerler. **B:** diastereomerler, daha özel olarak C2 epimerleri.

3. **C:** düzlemsel enol tautomeri, bir **2,4-disüstitüe-1,3-oksazol-5-ol**, *C1=NC(*)=C(O)O1. İlk *, N-açıl grubundan gelen süstitüenti; ikincisi ise amino asidin R yan zincirini temsil eder.

4. **(a) P₁: 2-fenil-1,3-oksazol-5(4H)-on**, glisinden türeyen azlakton, O=C1CN=C(c2ccccc2)O1.

(b) P₂: etil (2S)-2-aminopropanoat, N[C@@H](C)C(=O)OCC.

Tek kenetlenme ürünü **N-benzoilglisil-(S)-alanin etil esteri**, O=C(c1ccccc1)NCC(=O)N[C@@H](C)C(=O)OCC'dir. Alanin stereomerkezi S olarak kalır.

Çözüm

1. α-enolleşmenin stereokimyasal ürünleri

α-hidrojenin uzaklaştırılması, α-karbonu üçgen düzlemsel olan bir ara ürün verir. Her iki yüzden yeniden protonlanma, tetrahedral bir karbonu yeniden oluşturur ve bu karbondaki iki konfigürasyondan birini meydana getirir.

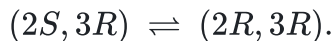
Her iki amino asit için C2'deki öncelik sırası şöyledir:



Karboksil karbonu, yan zincir karbonundan daha yüksek önceliğe sahiptir; çünkü karbonil çift bağı CIP kurallarına göre sayıldığında, karboksil karbonuna bağlı atomların listesi (O, O, O)'dur. Serin ve treonin yan zincirleri için karşılık gelen listeler sırasıyla (O, H, H) ve (O, C, H)'dir.

A: serin. Serinin yalnızca bir stereojenik merkezi vardır. Bu nedenle enolleşme, (2S)-serin ile (2R)-serinin birbirine dönüşmesini sağlar. Akiral bir ortamda bunların denge karışımı rasemiktir.

B: treonin. Belirtilen mekanizma, C2'deki hidrojeni uzaklaştırır. Yan zincir karbonu C3'ün konfigürasyonunu değiştirmez. Dolayısıyla,



İkinci bileşen (2R, 3R)-allo-treonindir. İki bileşen diastereomer oldukları için dengede 1 : 1 oranında bulunmaları gerekmez.

İstenen çizimler için aşağıdaki kesin gösterim kuralını kullanınız. Normal bağlar sayfa düzleminde yer alır; dolu kama gözlemciye doğru, kesikli kama ise gözlemciden uzağa yönelir.

- C2'de, karboksil karbonuna giden bağı sol aşağıya, yan zincire giden bağı sağ aşağıya doğru, her ikisi de sayfa düzleminde olacak şekilde çiziniz.
- I için NH₂'yi sağ yukarıya doğru dolu kama üzerinde, H'yi sol yukarıya doğru kesikli kama üzerinde çiziniz. Bu, 2S konfigürasyonunu verir.
- II için NH₂'yi sol yukarıya doğru kesikli kama üzerinde, H'yi sağ yukarıya doğru dolu kama üzerinde çiziniz. Bu, 2R konfigürasyonunu verir.
- Treonin için çizime C3'te devam ediniz; C2'ye giden bağı sol yukarıya, CH₃'e giden bağı sağ yukarıya doğru, her ikisi de sayfa düzleminde olacak şekilde çiziniz. OH'yi sağ aşağıya doğru dolu kama üzerinde, H'yi sol aşağıya doğru kesikli kama üzerinde çiziniz. Bu düzeni hem B-I hem de B-II'de koruyunuz: bu, 3R konfigürasyonunu verir.

Bu yapılar nötr amino asit biçiminde yazılmıştır; protonlanma durumu stereokimyasal sonuçları değiştirmez.

2. Ürünler arasındaki ilişkiler

Serinde, tek stereojenik merkezin tersine çevrilmesi, üst üste çakıştırılamayan ayna görüntüsünü oluşturur. Bu çift **enantiyomerlerden** oluşur.

Treoninde C2 tersine çevrilirken C3 konfigürasyonunu korur. Dolayısıyla ürünler **diastereomerler**, daha özel olarak **C2 epimerleridir**.

İşaretlenmiş kutucuklar şöyledir:

	enantiyomerler	diastereomerler
A_{I,II}	☒	☐
B_{I,II}	☐	☒

3. C ara ürünü

Azlakton halkasını sırasıyla O1–C2–N3–C4–C5 olarak numaralandırınız. Amino asidin α-karbonu, halkanın C4 karbonu olur.

Enolleşme, C4 hidrojenini karbonil oksijenine aktararak C4–C5 bağı çift bağa, C5 karbonilini ise hidroksil grubuna dönüştürür. Oluşan nötr ara ürün, yukarıda tanımlanan **2,4-disübstitüe-1,3-oksazol-5-oldür**:



Bunu çizmek için aşağıdaki ardışık bağları ve sübstitüentleri içeren beş üyeli bir halka oluşturunuz:

- O1–C2; başlangıçtaki N-açıl sübstitüenti C2'ye bağlı olacak şekilde;
- C2=N3;
- N3–C4; R yan zinciri C4'e bağlı olacak şekilde;
- C4=C5; OH, C5'e bağlı olacak şekilde;
- halkayı kapatan C5–O1.

Bu tautomerin C4 atomunda hidrojen yoktur ve C4 düzlemseldir; bu nedenle konfigürasyon belirten dolu veya kesikli kama bağı bulunmaz. Karbonil biçimine dönüş sırasında C4'te protonlanma her iki yüzden de gerçekleşebilir.

Bazık koşullarda, karşılık gelen **azlakton enolatı**, $*C1=NC(*)=C([O-])O1$, C4'te aynı konfigürasyon kaybını sağlar. Negatif yükü delokalizedir; gösterilen SMILES, yükün oksijen üzerinde olduğu rezonans biçimini verir.

4(a). P₁'in tanımlanması ve oluşumu

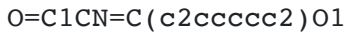
Başlangıç maddesi **N-benzoilglisin (hipürik asit)**, $O=C(O)CNC(=O)c1ccccc1$ 'dir.

Formül değişimi



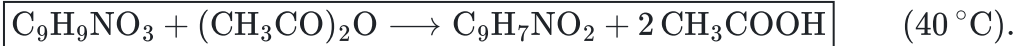
biçimsel olarak bir **su**, o, molekülünün kaybına karşılık gelir. Bu, bir azlakton oluşturmak üzere siklodehidrasyonla uyumludur.

Asetik anhidrit, $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{C}$, karboksil grubunu etkinleştirir. Benzamidin karbonil oksijeni, etkinleştirilmiş karboksil karbonuna molekül içi saldırıda bulunur. Ardından eliminasyon ve proton aktarımı, **2-fenil-1,3-oksazol-5(4H)-on**, P_1 , oluşturur:



Çiziminde, beş üyeli halkadaki ardışık atomlar ve bağlar $\text{O1}-\text{C2}=\text{N3}-\text{C4}-\text{C5}-\text{O1}$ şeklindedir. C2 'ye bir fenil grubu bağlayınız, C4 'ü CH_2 olarak çiziniz ve C5 'e çift bağla bağlı bir karbonil oksijeni çiziniz. P_1 'de stereojenik merkez yoktur.

Asetik anhidrit de dâhil edildiğinde, denkleştirilmiş toplam tepkime **asetik asit**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, oluşur:

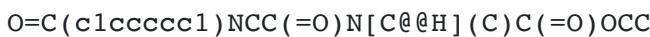


4(b). S-alanin etil esteri ile tepkime

Etil (2S)-2-aminopropanoatın, P_2 , amino azotu, P_1 'in C5 karboniline saldırır. Tetrahedral ara ürünün çökmesi, $\text{C5}-\text{O1}$ halka bağını koparır. Proton aktarımları, benamid karbonilini yeniden oluşturur ve peptidi verir:



Ürün **N-benzoilglisil-(S)-alanin etil esteridir**:



İki reaktanın tüm atomları korunur. Molekül formülleri açısından denklik şöyledir:



P_2 'nin ve ürünün stereokimyasal çizimleri için alanin α -karbonunun ester karboniline giden bağını sol aşağıya, CH_3 'e giden bağını sağ aşağıya doğru, her ikisi de sayfa düzleminde olacak şekilde yerleştiriniz. Azota giden bağını sağ yukarıya doğru dolu kama üzerinde, hidrojene giden bağını sol yukarıya doğru kesikli kama üzerinde çiziniz. Bu, her iki yapıda da *S* konfigürasyonunu verir. Azot, P_2 'de iki hidrojen taşır; üründe ise bir hidrojen ve $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ açıl grubunu taşır.

Glisin kalıntısı CH_2 olarak kalır ve stereojenik bir merkeze dönüşemez. Alanin stereomerkezi kenetlenme sırasında korunur. Dolayısıyla belirtilen azlakton yolu **tek bir stereokimyasal ürün** verir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 34: Alüminyum

BÖLÜM D: Anorganik Kimya

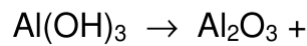
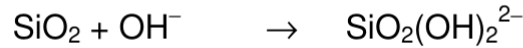
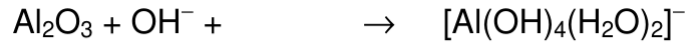
SORU 34 Alüminyum

Yunanistan'ın en büyük fabrikalarından biri, antik Delphi kenti yakınlarında bulunur ve Parnassus Dağı'ndan çıkarılan boksit mineralini kullanarak alümina (Al_2O_3) ve alüminyum metali üretir. Boksit, karışık bir alüminyum oksit hidroksittir – $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$; burada $0 < x < 1$ 'dir.

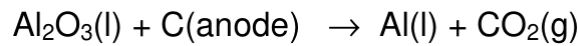
Al metalinin üretimi iki aşamalı bir süreçle gerçekleştirilir:

(i) Bayer prosesi: Boksitin özütlenmesi, saflaştırılması ve dehidrasyonu (sanayide kullanılan boksitlerin tipik bileşimleri şöyledir: Al_2O_3 %40 – 60, H_2O %12 – 30, serbest ve bileşik hâlinde SiO_2 %1 – 15, Fe_2O_3 %7 – 30, TiO_2 %3 – 4, F, P_2O_5 , V_2O_5 vb. %0.05 – 0.2). Bu işlem, sulu NaOH içinde çözündürmeyi, çözünmeyen safsızlıklardan ayırmayı, alüminyum hidroksitin kısmen çöktürülmesini ve 1200 °C'de ısıtmayı içerir.

Aşağıdaki kimyasal tepkimeleri tamamlayınız ve denkleştiriniz:



ii) Hérault-Hall prosesi: Erimiş kriyolit, Na_3AlF_6 , içinde çözündürülmüş saf alüminanın elektrolizi. Elektrolitin tipik bileşim aralıkları Na_3AlF_6 (%80 – 85), CaF_2 (%5 – 7), AlF_3 (%5 – 7), Al_2O_3 (%2 – 8, aralıklı olarak yeniden eklenir) şeklindedir. Elektroliz, 940 °C'de, 1 atm sabit basınç altında, karbonla kaplanmış çelik bir hücrede (katot), karbon anotlar kullanılarak gerçekleştirilir. Elektrolizin ana tepkimesini denkleştiriniz:



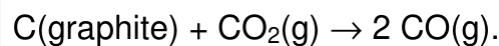
Kriyolit oldukça nadir bir mineral olduğundan aşağıdaki tepkimeye göre hazırlanır.

Bu tepkimeyi tamamlayınız ve denkleştiriniz:



Elektroliz sürecinde grafit (C) anotları aşındıran veya verimi azaltan çeşitli paralel tepkimeler gerçekleşir.

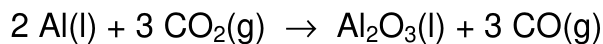
iii) Aşağıda verilen ve sıcaklıktan bağımsız kabul edilen termodinamik verileri kullanarak aşağıdaki tepkime için 940 °C'deki ΔH , ΔS ve ΔG termodinamik niceliklerini belirleyiniz:



	Al (s)	Al_2O_3 (s)	C (grafit)	CO (g)	CO_2 (g)	O_2 (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205

	Al(s)	Al ₂ O ₃ (s)	C (grafit)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_{\text{fus}}H$ (kJ mol ⁻¹)	11	109				

iv) Aynı sıcaklıkta ve (iii) kısmındaki tablonun verilerini kullanarak aşağıdaki tepkimenin ΔH ve ΔG niceliklerini belirleyiniz.



$\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ olarak verilmiştir. (Hesaplamalarınızı gösteriniz)

v) Saf alüminyum, yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapıya sahip, gümüş beyazı bir metaldir. Alüminyum, sıcak derişik hidroklorik asitte $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ katyonunu oluşturarak ve oda sıcaklığında kuvvetli bazlarda hidratlı tetrahidroksoalüminat anyonunu, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (aq), oluşturarak kolayca çözünür. Her iki durumda da H_2 açığa çıkar. AlF_3 , Al_2O_3 'ün 700 °C'de HF gazıyla tepkimeye sokulmasıyla elde edilirken diğer trihalojenürler, AlX_3 , Al'ün ilgili iki atomlu halojenle doğrudan ekzotermik tepkimesiyle elde edilir. Yukarıda açıklanan 4 kimyasal tepkimenin tümünü yazınız.

vi) AlCl_3 , 6 koordinasyonlu Al(III) içeren tabakalı bir örgüye sahip kristal bir katıdır; ancak erime noktasında (192.4 °C) yapı, 4 koordinasyonlu moleküler bir dimer olan Al_2Cl_6 'ya dönüşür. Kovalent bağlarla bağlı bu moleküler dimer, gaz fazında ve yüksek sıcaklıkta üçgen düzlemsel AlCl_3 moleküllerine ayrışır.

Gaz fazındaki moleküler Al_2Cl_6 dimeri için iki farklı Al—Cl uzaklığı (206 ve 221 pm) ölçülmüştür. Dimerin üç boyutlu yapısını çizin ve karşılık gelen Al—Cl uzaklıklarını yazınız.

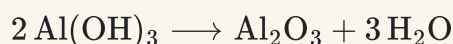
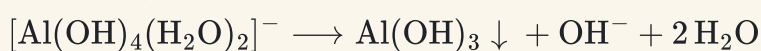
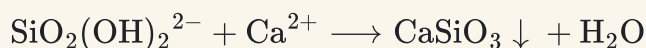
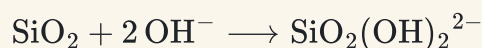
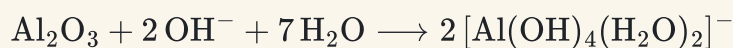
vii) Al_2Cl_6 ve AlCl_3 'teki Al atomunun (atomlarının) hibritleşmesi nedir?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki termodinamik nicelikler, $T = 1213.15 \text{ K}$ 'de, yazıldığı biçimiyle tepkimenin bir molü başınadır. Molekül ve iyon adları ile SMILES gösterimleri çözümün ilgili kısımlarında verilmiştir.

- (i) Kalsiyum silikatın çökmesi net iyonik biçimde yazıldığında, denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:



- (ii) Elektroliz:



Kriyolitın hazırlanması:



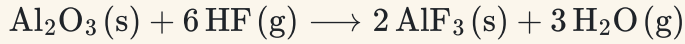
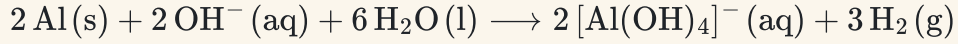
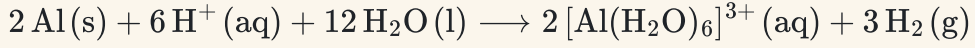
• (iii)

$$\Delta H = +172 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S = +176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -41.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

• (iv)

$$\Delta H = -740 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -587 \text{ kJ mol}^{-1}$$

• (v) Dört tepkime türü şöyledir:



• (vi) Alüminyum klorür dimeri, Al_2Cl_6 , iki köprü ve dört uç klor atomuna sahiptir. Her alüminyum yaklaşık olarak tetrahedral koordinasyona sahiptir:

$$d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{terminal}}) = 206 \text{ pm}, \quad d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{bridging}}) = 221 \text{ pm.}$$

Koordinatif bağ içeren SMILES gösterimi: $\text{Cl}[\text{Al}]1(\text{Cl})<-\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})(\text{Cl})<-\text{Cl}1$.

• (vii) Geleneksel hibritleşme modelinde:

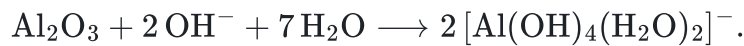
$$\text{Al}_2\text{Cl}_6 : \text{sp}^3 \text{ her alüminyumda; } \quad \text{AlCl}_3 \text{ monomeri} : \text{sp}^2.$$

Çözüm

Aşağıdaki koordinasyon bileşikleri için, vericiden alıcıya yönelen oklarla koordinatif bağları gösteren SMILES gösterimleri kullanılmıştır. Bunlar atomların bağlanma düzenini belirtir; uzaysal koordinasyon geometrileri ayrıca açıklanmıştır. Alümina, silika, alüminyum hidroksit, kalsiyum silikat, katı alüminyum florür, grafit ve metalik alüminyum dâhil olmak üzere sürekli örgü yapısındaki katıların tek bir moleküler SMILES gösterimi yoktur.

(i) Bayer prosesi

Alümina amfoteriktir: hidroksit çözeltisinde çözünerek çözünür alüminat kompleksini oluşturur. İki alüminyum atomu, ürünlerde iki anyon gerektirir; dolayısıyla yük denkliliği iki hidroksit iyonu gerektirir. Ardından oksijen ve hidrojen denkliliği için yedi su molekülü gerekir:

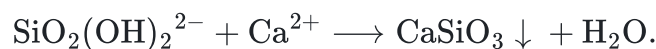


Her iki tarafta 12 oksijen atomu, 16 hidrojen atomu ve toplam -2 yük vardır.

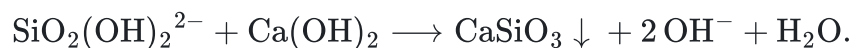
Silika asidik bir oksittir. İki hidroksit iyonunun eklenmesi, belirtilen iki yüklü silikatı verir:



Kalsiyum iyonları, çözülmüş bu silikatı çöktürerek uzaklaştırır:

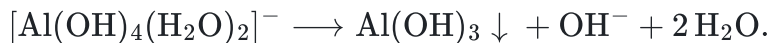


Kalsiyum, kalsiyum hidroksit olarak sağlanırsa eşdeğer reaktif denklemi şöyledir:

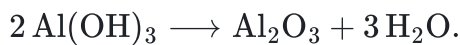


Böylece kireç eklenmesi hidroksiti de yeniden oluşturur.

Alüminyum hidroksitin kısmen çöktürülmesi, bir hidroksit iyonunu ve koordine olmuş iki su molekülünü serbest bırakır:



Son olarak, ısıtma hidroksitin suyunu uzaklaştırır:



İlgili molekül ve iyonların tanımlayıcıları şöyledir:

Tür	Adı	SMILES
H_2O	Su	O
OH^-	Hidroksit iyonu	[OH-]
$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	Diakuatetrahidroksidoalüminat(III) iyonu	[Al+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH2])<-[OH2]
$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	Dihidrojen ortosilikat iyonu	[O-][Si]([O-])(O)O
Ca^{2+}	Kalsiyum(II) iyonu	[Ca+2]

Hidratlı alüminatta, alüminyumun çevresinde oktahedral koordinasyona karşılık gelen altı oksijen verici atomu bulunur; soruda su ligandlarının cis/trans düzeni belirtilmemiştir. Silikatta silisyumun çevresindeki koordinasyon tetrahedraldır. Kalsiyum hidroksitin iyonik formül biriminin SMILES gösterimi [Ca+2] . [OH-] . [OH-] şeklindedir.

(ii) Elektroliz ve kriyolit hazırlanması

Elektrolizde her alüminyum atomunun yükseltgenme basamağı, üç elektron almasıyla +3'ten 0'a değişir. Her karbon atomunun yükseltgenme basamağı ise dört elektron vermesiyle 0'dan karbon dioksitte +4'e değişir. En küçük ortak elektron sayısı on ikidir; bu da dört alüminyum atomu ve üç karbon atomu gerektirir:



Bu denklem altı oksijen atomunun tümünü de denkleştirir.

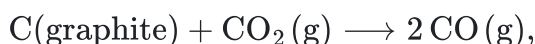
Kriyolit, bir formül birimi, bir alüminyum, üç sodyum ve altı flor atomu gerektirir. Bu nedenle girenler bir alüminyum hidroksit, üç sodyum hidroksit ve altı hidrojen florür içermelidir. Bunlardan geriye kalan hidrojen ve oksijen, altı su molekülünü oluşturur:



Hidrojen florürün SMILES gösterimi F; karbon dioksitin SMILES gösterimi O=C=O şeklindedir.

Kriyolit, **sodyum hekzafloridoalüminat(III)** bileşiğidir. İyonik bileşenleri, üç sodyum iyonu, [Na+], ve koordinatif bağ içeren SMILES gösterimi [Al+3](<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])<-[F-] olan bir hekzafloridoalüminat(III) iyonudur, [AlF₆]³⁻. Altı flor verici atomu, oktahedral bir koordinasyon küresi oluşturur. Sodyum hidroksitin iyonik formül biriminin SMILES gösterimi [Na+]. [OH-] şeklindedir.

(iii) Grafitin karbon dioksitle tepkimesi



tepkimesinin entalpisi, ürünlerin oluşum entalpileri toplamından girenlerin oluşum entalpileri toplamının çıkarılmasıyla bulunur:

$$\begin{aligned}\Delta H &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - [\Delta_f H^\circ(\text{C}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(-111) - [0 + (-394)] \\ &= \boxed{+172 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Benzer şekilde,

$$\begin{aligned}\Delta S &= 2S^\circ(\text{CO}) - [S^\circ(\text{C}) + S^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(198) - (6 + 214) \\ &= \boxed{+176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Sıcaklık şöyledir:

$$T = 940 + 273.15 = 1213.15 \text{ K}.$$

Entropi $\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ birimine dönüştürülürse,

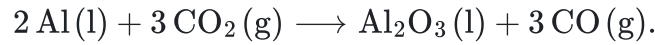
$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 172 - (1213.15)(0.176) \\ &= -41.5144 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-41.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Tepkime endotermiktir; ancak gaz miktarının bir molden iki mole çıkmasıyla uyumlu olan pozitif entropi değişimi, bu sıcaklıkta standart Gibbs enerjisinin negatif olmasını sağlar. Dolayısıyla grafit anotların tüketilmesi için termodinamik açıdan elverişli bir yol sunar.

Karbon monoksitin SMILES gösterimi $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$; karbon dioksitin SMILES gösterimi $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ şeklindedir.

(iv) Sıvı alüminyumun karbon dioksitle yükseltgenmesi

Tepkime şöyledir:



Tablodaki oluşum entalpileri katı alüminyuma ve katı alüminaya aittir. Sorudaki sıcaklıktan bağımsızlık yaklaşımı çerçevesinde, gerekli sıvı hâl entalpileri

$$\Delta_f H(\text{Al(l)}) = 0 + 11 = 11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

ve

$$\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) = -1676 + 109 = -1567 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

şeklindedir.

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned}\Delta H &= [-1567 + 3(-111)] - [2(11) + 3(-394)] \\ &= -1900 - (-1160) \\ &= \boxed{-740 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Eşdeğer olarak, katı hâl tepkime entalpisi -827 kJ mol^{-1} ve net erime düzeltmesi

$$109 - 2(11) = 87 \text{ kJ mol}^{-1},$$

olduğundan $-827 + 87 = -740 \text{ kJ mol}^{-1}$ elde edilir.

Verilen tepkime entropisi,

$$\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -0.126 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

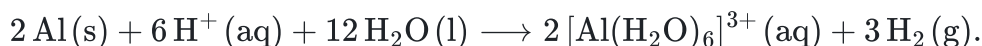
kullanılarak şu sonuç elde edilir:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -740 - (1213.15)(-0.126) \\ &= -587.1431 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-587 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Bu son derece elverişli standart Gibbs enerjisi, karbon dioksitle temasın alüminyum ürününü nasıl yeniden yükseltgeyebileceğini ve verimini düşürebileceğini açıklar.

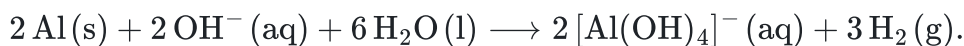
(v) Alüminyumun tepkimeleri ve halojenürlerinin hazırlanması

Asidik ortamda iki alüminyum atomu toplam altı elektron verirken altı hidrojen iyonu üç hidrojen molekülüne indirgenir. On iki su molekülü, her alüminyum üzerindeki altı akua ligandını sağlar:



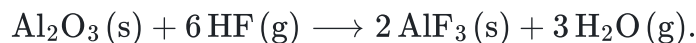
Klorür, bu net iyonik denklemde seyirci iyondur.

Bazik ortamda alüminyum yine +3'e yükseltgenir; ancak ürün tetrahidroksidoalüminattır:



Her iki taraf da iki alüminyum atomu, sekiz oksijen atomu, on dört hidrojen atomu ve toplam -2 yük içerir.

Alüminanın 700°C 'de hidrojen florürle tepkimeye sokulması, alüminyumun yükseltgenme basamağının değişmediği bir asit-baz dönüşümüdür:



Altı hidrojen florür, iki alüminyum florür için altı flor atomunu ve üç su molekülü için altı hidrojen atomunu sağlar.

Klor, brom ve iyot için doğrudan birleşme bir redoks tepkimesidir:



İki alüminyum atomu altı elektron verir ve altı halojen atomunun her biri bir elektron alır.

Diğer molekül ve iyonların tanımlayıcıları şöyledir:

Tür	Adı	SMILES
HCl	Hidrojen klorür; sulu çözeltisi hidroklorik asittir	Cl
H ⁺	Sulu asit gösterimi olarak kullanılan hidrojen iyonu	[H+]
Cl ⁻	Klorür iyonu	[Cl-]
H ₂	Hidrojen	[H][H]
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	Hekzaakuaalüminyum(III) iyonu	[Al+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
[Al(OH) ₄] ⁻	Tetrahidroksidoalüminat(III) iyonu	[Al+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]
Cl ₂	Klor	ClCl
Br ₂	Brom	BrBr
I ₂	İyot	II

Hekzaakuaalüminyum(III) oktahedral, tetrahidroksidoalüminat(III) ise tetrahedral yapıdadır. Sulu ortamdaki hidrojen iyonları solvatlanmıştır; $[H^+]$, net iyonik denklemde kullanılan geleneksel kısa gösterimdir.

Trihalojenürlerin **monomer bağlanma düzenleri**, alüminyum klorür için $Cl[Al](Cl)Cl$, alüminyum bromür için $Br[Al](Br)Br$ ve alüminyum iyodür için $I[Al](I)I$ şeklindedir. Bu dizgeler tek başlarına dimerler hâlinde birleşmeyi veya yoğun faz yapılarını belirtmez.

(vi) Dimerin yapısı ve bağ uzunlukları

Yalıtılmış bir alüminyum klorür monomerinde, alüminyumun değerlik kabuğunda yalnızca altı elektron bulunur. Dimerleşme, her monomerden bir klorun diğer alüminyuma bir ortaklanmamış elektron çifti vermesine olanak tanıyarak iki klor köprüsü oluşturur. Böylece her alüminyumun dört klor komşusu olur: ikisi uç, ikisi köprü konumundadır.

Alüminyum klorür dimerinin koordinatif bağ içeren SMILES gösterimi şöyledir: $Cl[Al]1(Cl)<-Cl[Al](Cl)(Cl)<-Cl1$.

İstenen üç boyutlu yapı aşağıdaki gibi çizilmelidir:

1. İki alüminyum atomunu bir eşkenar dörtgenin sol ve sağ köşelerine, iki köprü klorunu da üst ve alt köşelerine yerleştiriniz. Her köprü klorunu her iki alüminyum atomuna bağlayınız. Böylece merkezde düzlemsel, dört üyeli bir halka oluşur.
2. Her alüminyuma, halkadan dışarıya doğru yönelen iki uç klor bağlayınız: birini gözlemciye doğru yönelen dolu bir kama, diğerini gözlemciden uzağa yönelen kesikli bir kama üzerinde gösteriniz.
3. Dört uç bağın tümünü **206 pm**, alüminyum ile köprü kloru arasındaki dört bağın tümünü **221 pm** olarak etiketleyiniz. Doğrudan bir alüminyum–alüminyum bağı yoktur.

Bu yapı, iki köprü klorunun tanımladığı kenarı paylaşan iki çarpılmış koordinasyon tetrahedronundan oluşur. Köprü bağları uç bağlardan daha uzundur; çünkü her köprü kloru iki alüminyum merkeziyle bağlanmaya katılır.

SMILES gösterimindeki verici okları, bağların biçimsel olarak izlenmesini sağlayan bir gösterimdir; simetri bakımından eşdeğer dört köprü bağının uzunluklarının farklı olduğunu ima etmez.

(vii) Hibritleşme

Dimerde her alüminyumun, yaklaşık tetrahedral biçimde düzenlenmiş dört bağlanma doğrultusu vardır. Bu nedenle geleneksel hibritleşme ataması şöyledir:



Gaz hâlindeki alüminyum klorür monomeri, $Cl[Al](Cl)Cl$, yaklaşık 120° bağ açlarına sahip, aynı düzlemde üç bağ içerir. Geleneksel hibritleşme ataması



olup molekül düzlemine dik boş bir p orbitali bulunur.

Bu atamalar, kristal katıdaki altı koordinasyonlu alüminyum merkezlerinden ziyade (vi) kısmında açıklanan moleküler dimer ve monomerle ilgilidir.

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

Soru 35: Kinetik

Asit katalizli $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ tepkimesinin hidrojen iyonlarına göre birinci dereceden olduğu bulunmuştur. Sabit hidrojen iyonu derişiminde, iyot derişiminin $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ azalması için gereken süre, çeşitli giren derişimlerinde ölçülmüştür.

Tabloda verilen bilgilere dayanarak aşağıdaki görevleri yerine getiriniz:

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$	$[\text{I}_2]$	Süre
(mol dm^{-3})	(mol dm^{-3})	(min)
0.25	0.050	7.2
0.50	0.050	3.6
1.00	0.050	1.8
0.50	0.100	3.6
0.25	0.100	...
1.50	...	...
...	...	0.36

- Tepkimenin hız yasasını türetiniz ve hız sabitini hesaplayınız.
- Fazla miktarda I_2 varlığında CH_3COCH_3 'ün %75'inin tepkimeye girmesi için gereken süreyi hesaplayınız.
- Diğer reaktiflerin başlangıç derişimleri sabitken hızın $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ ve $[\text{I}_2]$ 'ye bağımlılığını grafikte gösteriniz.
- Sıcaklık 298 K'den 10 °C artırıldığında hız iki katına çıkıyorsa, bu tepkimenin aktivasyon enerjisini hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- a) Hız yasası şöyledir:

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Sabit hidrojen iyonu derişiminde,

$$k_{\text{obs}} \equiv k[\text{H}^+] \simeq 5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Asıl hız sabiti k , $[\text{H}^+]$ bilinmeden sayısal olarak hesaplanamaz. Eksik süreler **7.2 min** ve **1.2 min**; eksik aseton derişimi ise 5.0 mol dm^{-3} 'tür. Eksik iyot derişimleri tek bir değer olarak belirlenemez.

- b) Aynı sabit hidrojen iyonu derişiminde,

$$t_{75\%} \simeq 2.5 \times 10^2 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h}.$$

- c) Aseton derişimine karşı hız: eğimi k_{obs} olan **orijinden geçen bir doğru**. İyot derişimine karşı hız: iyoda göre sıfırıncı dereceden bağımlılığın geçerli olduğu aralıkta **yatay bir doğru**.

- d)

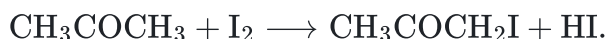
$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Çözüm

a) Hız yasası ve hız sabiti

Kimyasal türler aseton (propan-2-on), $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$; moleküler iyot, I_2 ; iyodoaseton (1-iyodopropan-2-on), $\text{CC}(=\text{O})\text{CI}$; hidrojen iyodür, $[\text{H}]\text{I}$; ve hidrojen iyonu katalizörü, $[\text{H}^+]$ 'dir.

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Tepkimenin 1 : 1 stokiyometrisi şu bağıntıyı verir:

$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt}.$$

Hidrojen iyonlarına göre birinci dereceden bağımlılık verildiğinden,

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3]^m[\text{I}_2]^n.$$

yazılır.

Her ölçüm iyot derişimindeki aynı azalmaya karşılık geldiğinden ortalama hız şöyledir:

$$\bar{v} = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{t}.$$

İlk dört deneyde aseton derişimi yalnızca 1–4% değiştiğinden bu ortalama hızlar başlangıç hızlarına yaklaşık olarak eşittir.

Sabit iyot derişiminde aseton derişiminin iki katına çıkarılması süreyi yarıya indirir:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{7.2}{3.6} = 2 = \left(\frac{0.50}{0.25}\right)^m.$$

Dolayısıyla $m = 1$ olur; bu sonuç, derişimin bir sonraki iki katına çıkarılışında, 0.50'den 1.00 mol dm⁻³ 'e yükseltilmesiyle de doğrulanır.

Sabit aseton derişiminde iyot derişiminin iki katına çıkarılması süreyi değiştirmez:

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{3.6}{3.6} = 1 = \left(\frac{0.100}{0.050} \right)^n.$$

Dolayısıyla $n = 0$ olur.

Böylece,

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Tepkime asetona göre birinci, hidrojen iyonlarına göre birinci ve iyoda göre sıfırıncı derecedendir; toplam tepkime derecesi ikidir.

Sabit hidrojen iyonu derişiminde řu tanım yapılır:

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}^+], \quad v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

İkinci deney kullanılarak,

$$k_{\text{obs}} \simeq \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{(3.6 \text{ min})(0.50 \text{ mol dm}^{-3})} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

elde edilir.

Asıl hız sabiti

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}^+]},$$

olup birimi dm³ mol⁻¹ min⁻¹'dir. Sayısal değerini bulmak için hidrojen iyonu derişimi gereklidir.

Aynı kısa zaman aralığı yaklaşımı altında,

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] t = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{k_{\text{obs}}} = 1.8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}.$$

elde edilir. Buna göre eksik satırlar řu hâle gelir:

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{I}_2] / \text{mol dm}^{-3}$	Süre / min
0.25	0.100	7.2
1.50	Belirlenemez	1.2
5.0	Belirlenemez	0.36

Belirtilmemiş iyot derişimleri, verilen derişim azalmasına olanak tanınmalı ve iyoda göre sıfırıncı dereceden bağımlılığın geçerli olduğu aralıkta bulunmalıdır.

b) %75 dönüşüm için gereken süre

İyot fazla miktarda bulunurken ve hidrojen iyonu derişimi sabit tutulurken,

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

İntegral alınarak řu bağıntı elde edilir:

$$\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t}\right) = k_{\text{obs}}t.$$

75%'i tepkimeye girdikten sonra 25%'i kalır:

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t = 0.25[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0.$$

Dolayısıyla,

$$t_{75\%} = \frac{\ln 4}{k_{\text{obs}}} = \frac{1.3863}{5.5556 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 249.5 \text{ min}.$$

Böylece,

$$t_{75\%} \simeq 250 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h}.$$

c) Hızın giren derişimlerine bağımlılığı

Her iki grafikte de yatay eksene mol dm^{-3} biriminde derişimi, düşey eksene ise $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ biriminde hızı yerleştiriniz.

- **Aseton derişimine karşı hız:** hidrojen iyonu ve iyot derişimleri sabit tutulduğunda,

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Eğimi $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ olan, orijinden geçen bir doğru çiziniz. Örnek noktalar şöyledir:

$$(0.25, 1.39 \times 10^{-3}), \quad (0.50, 2.78 \times 10^{-3}), \quad (1.00, 5.56 \times 10^{-3}).$$

- **İyot derişimine karşı hız:** hidrojen iyonu ve aseton derişimleri sabit tutulduğunda,

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{fixed}}.$$

Yatay bir doğru çiziniz. Örneğin, 0.50 mol dm^{-3} aseton derişiminde bu doğrunun yüksekliği, 0.050 ve $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ iyot derişimleri de dâhil olmak üzere, $2.78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ 'dir. Bu bağıntı iyot tükendikten sonra geçerli değildir.

d) Aktivasyon enerjisi

Giren derişimleri değişmediğinde hızın iki katına çıkması, hız sabitinin iki katına çıkması anlamına gelir. Sıcaklıklar şöyledir:

$$T_1 = 298 \text{ K}, \quad T_2 = 308 \text{ K}.$$

Arrhenius bağıntısı şunu verir:

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

$k_2/k_1 = 2$ ve $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanılarak,

$$E_a = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2}{(1/298 - 1/308) \text{ K}^{-1}} = 5.289 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

elde edilir. Dolayısıyla,

$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.