

IChO 1977

Teorik sorular ve çözümler · Bratislava, Çekoslovakya · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1977/

Soru 1: Kükürt oksoasitlerinin $M_2S_2O_x$ tuzları

x 'in üç farklı küçük tam sayı ve M 'nin bir alkali metal olduğu, $M_2S_2O_x$ bileşimindeki üç tuzu karşılaştırın. Aşağıdaki ifadelerden bazıları bu üç tuzun her biri için geçerlidir:

- Anyonun karakteristik bağı $O-O$ bağıdır.
- Anyonun karakteristik bağı $S-S$ bağıdır.
- Anyonun karakteristik bağı $S-O-S$ bağıdır.
- Hidrojen sülfatın ısı bozunmasıyla oluşur.
- Hidrojen sülfatın anodik yükseltgenmesiyle oluşur.
- Sülfatin sulu çözeltisinin kükürt ile tepkimesinden oluşur.
- Sulu çözeltisi gümüş bromürü çözer.
- Sulu çözeltisinin MOH hidroksiti ile nötrleştirilmesi sonucunda M_2SO_4 sülfatı elde edilir.
- Sulu çözeltide $Mn(II)$ tuzunu permanganata yükseltgeyebilir.

Sorular:

1.1 Tabloda verilen formüllerdeki x değerlerini doğru şekilde doldurun ve verilen tuzların her biri için geçerli olan ifadeleri uygun harflerle ilgili kutucuklarda belirtin:

$M_2S_2O_{\square}$				
$M_2S_2O_{\square}$				
$M_2S_2O_{\square}$				

1.2 Yukarıdaki üç tuzun anyonlarının yapı formüllerini yazın ve bu yapılardaki σ bağlarını ve π bağlarını belirtin.

1.3 d, e, f, g, h, i harfleriyle verilen ifadelerdeki süreçleri gösteren kimyasal denklemleri yazın.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 1.1

Tuz	x	Geçerli ifadeler
Tiyosülfat, $M_2S_2O_3$	3	b, f, g
Disülfat (pirosülfat), $M_2S_2O_7$	7	c, d, h
Peroksodisülfat, $M_2S_2O_8$	8	a, e, i

Bunlar cevap kâğıdındaki üç satıra gösterilen sırayla yerleştirilebilir; kullanılmayan ifade kutucukları boş bırakılır.

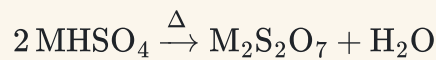
• 1.2

Aşağıdaki SMILES gösterimleri anyonların geleneksel Lewis yapılarını belirtir. Türü belirtilmemiş alkali metal karşı iyonları gösterilmemiştir.

Anyon	SMILES	σ bağları	Biçimsel π bağları
Tiyosülfat, $S_2O_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]	4	2
Disülfat, $S_2O_7^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)OS(=O)(=O)[O-]	8	4
Peroksodisülfat, $S_2O_8^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]	9	4

• 1.3

d) Isıl kondenzasyon:



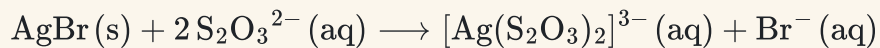
e) Anodik yükseltgenme:



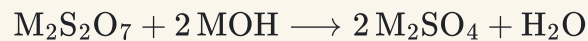
f) Kükürt ile tepkime:



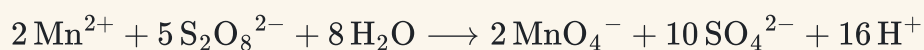
g) Kompleks oluşumuyla çözünme:



h) Nötrleşme:



i) Mangan(II)'nin yükseltgenmesi:



Çözüm

1.1 Tuzların belirlenmesi

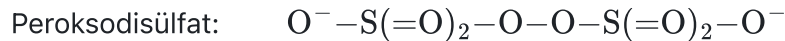
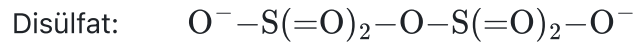
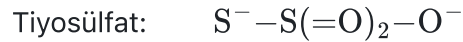
Tiyosülfat, $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Sülfitin sulu çözeltisine kükürt eklenmesi, merkezdeki kükürt atomuna doğrudan bağlı bir uç kükürt atomunun yapıya katılmasını sağlar. Bu nedenle oluşan tiyosülfat anyonu bir S—S bağı içerir ve **b** ile **f** ifadelerini sağlar. Ayrıca çözünür bir gümüş(I) kompleksi oluşturur; bu da çözeltisinin gümüş bromürü çözmesini sağlar: **g**.

Disülfat, $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Bir alkali metal hidrojen sülfatının iki formül biriminin ısıtılmasıyla bir su molekülü ayrılır. Oluşan anyon, köprü oluşturan bir oksijen atomu üzerinden birbirine bağlanmış iki kükürt merkezi içerir ve böylece bir S—O—S bağlantısı oluşur. Dolayısıyla **c** ve **d** geçerlidir. Disülfat suda hidrolize uğrayarak hidrojen sülfata dönüşür; ardından nötrleşme sonucunda sülfat oluşur ve bu da **h** ifadesini açıklar.

Peroksodisülfat, $M_2S_2O_8$. Bu anyon, bir O—O peroksit bağıyla birbirine bağlanmış, sülfattan türeyen iki grup içerir. Hidrojen sülfatın anodik yükseltgenmesiyle elde edilir; dolayısıyla **a** ve **e** geçerlidir. Güçlü yükseltgeyici etkisi, mangan(II)'nin permanganata dönüştürülmesini sağlar ve böylece **i** geçerlidir.

1.2 Yapılar ve bağların belirlenmesi

Uygun bir geleneksel Lewis yapı formülleri kümesi şöyledir:



Bu formüllerde her bir $S(=O)_2$, her biri kükürde çift bağla bağlı olarak çizilmiş iki ayrı uç oksijen atomunu gösterir. Her tek bağ bir σ bağıdır; her çift bağ bir σ bağı ve bir π bağı içerir.

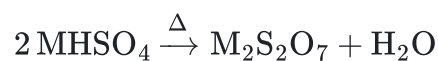
- **Tiyosülfat:** üç S—O bağlantısı ve bir S—S bağlantısı **dört σ bağı** oluşturur. Çizilen iki S=O çift bağı **iki π bağı** sağlar.
- **Disülfat:** her kükürdün dört oksijen komşusu vardır ve toplam **sekiz σ bağı** oluşur. Köprü oksijeni iki tek S—O bağına katılır. Uç konumlardaki dört S=O çift bağı **dört π bağı** sağlar.
- **Peroksodisülfat:** sekiz S—O bağlantısı ve peroksit O—O bağlantısı **dokuz σ bağı** oluşturur. Uç konumlardaki dört S=O çift bağı **dört π bağı** sağlar.

Merkezdeki kükürt atomlarının dört komşusu yaklaşık tetrahedral bir düzende yerleşir; yazılan formüller yapıların düzlemsel olduğu anlamına gelmez. Çift bağlar ve uç atomlardaki yükler, biçimsel Lewis gösterimleridir: rezonans, bağlanmayı ve yükü uç oksijen konumları üzerine delokalize eder; dolayısıyla çizimler kalıcı olarak lokalize olmuş π bağları bulunduğu anlamına gelmez.

1.3 Tepkimelerin açıklanması ve denkleştirilmesi

d) Hidrojen sülfatın ısı bozunması

İki hidrojen sülfat birimi, bir su molekülü kaybederek kondenzasyona uğrar. Geriye kalan oksijen, iki kükürt merkezini birbirine bağlayarak disülfat oluşturur:



e) Hidrojen sülfatın anodik yükseltgenmesi

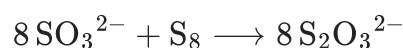
Yükseltgenme sırasında anotta elektronlar açığa çıkar:



Denklemden hem atomlar hem de yük korunur: her iki tarafın net yükü -2 'dir. Kükürdün yükseltgenme basamağı $+6$ olarak kalır; peroksit bağının oluşmasıyla iki oksijen atomunun yükseltgenme basamağı -2 'den -1 'e değişir.

f) Sülfitin kükürt ile tepkimesi

Sülfite, anyon başına bir ek kükürt atomunu yapısına katar. Elementel kükürt siklooktakükürt olarak yazıldığında, tam sayı katsayılarıyla denkleştirilmiş iyonik denklem elde edilir:



Siklooktakükürdün SMILES gösterimi S1SSSSSSS1 şeklindedir; halkası normalde bükülmüş bir taç konformasyonunu benimser ve bu SMILES gösterimi söz konusu konformasyonu belirtmez.

g) Gümüş bromürün çözünmesi

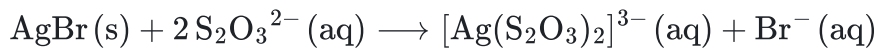
Fazla miktardaki tiyosülfat, gümüş(I)'i bağlayarak **bis(tiyosülfato)arjentat(II)**, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, oluşturur.

Koordinatif bağları gösteren SMILES gösterimi şöyledir:



Oklar, uç kükürt atomlarından gümüş(I)'e elektron çifti verilmesini temsil eder. İki koordinasyonlu geleneksel gösterimde kükürt–gümüş–kükürt dizilimi yaklaşık doğrusaldır; SMILES, bu açığı değil, atomlar arasındaki bağlantıları kaydeder.

Kompleks oluşumu, serbest gümüş iyonu derişimini düşürerek çözünme dengesini çözünmüş gümüş yönüne kaydırır:



Her iki tarafta da net yük -4 'tür.

h) Disülfatın sulu çözeltisinin nötrleştirilmesi

Disülfat önce hidrolize uğrar:



Ardından hidrojen sülfat nötrleştirilir:



Birinci denklem, ikinci denklemin iki katıyla toplandığında şu denklem elde edilir:



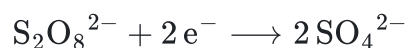
Alkali metal karşı iyonları yeniden eklendiğinde Cevaplar bölümündeki moleküler denklem elde edilir.

i) Mangan(II)'nin permanganata yükseltgenmesi

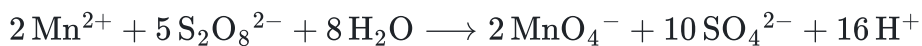
Manganın yükseltgenme basamağı $+2$ 'den $+7$ 'ye değişir ve mangan atomu başına beş elektron verilir:



Her peroksodisülfat iyonu iki elektron alır:



Mangan yarı tepkimesi ikiyle, peroksodisülfat yarı tepkimesi beşle çarpıldığında on elektron birbirini götürür:



Dolayısıyla gerekli mol oranı **iki mangan(II) iyonuna karşılık beş peroksodisülfat iyonudur**. Bu yükseltgenme genellikle asidik çözeltide, ısıtılarak ve gümüş(I) katalizörü kullanılarak gerçekleştirilir.

Eksiksiz olması için bu denklemlerde kullanılan diğer kimyasal türler aşağıda tanımlanmıştır. Gümüş bromürün SMILES gösterimi, kristal örgüsünü değil, onu oluşturan iyonları temsil eder.

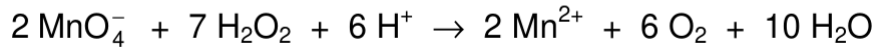
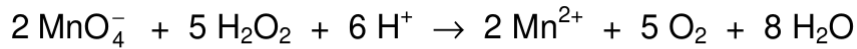
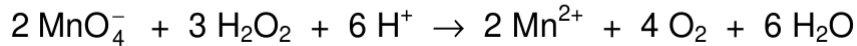
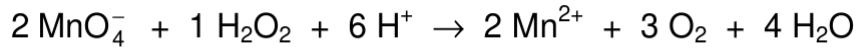
Tür	Formül	SMILES
Hidrojen sülfat iyonu	HSO_4^-	$OS(=O)(=O)[O-]$
Sülfite iyonu	SO_3^{2-}	$[O-]S(=O)[O-]$
Sülfat iyonu	SO_4^{2-}	$[O-]S(=O)(=O)[O-]$

Tür	Formül	SMILES
Su	H ₂ O	O
Hidroksit iyonu	OH ⁻	[OH-]
Sulu ortamdaki asitliği temsil eden hidrojen iyonu	H ⁺	[H+]
Gümüş bromür	AgBr	[Ag+] . [Br-]
Gümüş(I) iyonu	Ag ⁺	[Ag+]
Bromür iyonu	Br ⁻	[Br-]
Mangan(II) iyonu	Mn ²⁺	[Mn+2]
Permanganat iyonu	MnO ₄ ⁻	[O-][Mn](=O)(=O)=O

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Permanganat ve hidrojen peroksit

Permanganat iyonlarının asidik bir çözeltide hidrojen peroksitle tepkimesi sonucunda Mn(II) tuzu oluşur ve aynı zamanda oksijen açığa çıkar:



Sorular:

1. Yukarıdaki denklemlerden hangileri tepkimeye giren maddelerin olası oranlarını ifade eder?

- a) tüm denklemler ☐
- b) denklemlerin yalnızca bazıları ☐
- c) yalnızca bir denklem ☐
- d) hiçbir ☐

Doğru ifadeyi ilgili kareye çarpı koyarak belirtin ve kararınızı açıklayın.

2. Tepkimeye giren maddelerden hangisi yükseltgen, hangisi indirgendir?

3. Asidik çözeltide fazla miktarda bulunan hidrojen peroksitten standart sıcaklık ve basınç (STP) koşullarında 112 cm³ oksijen açığa çıkarmak için ne kadar potasyum permanganat gerekir?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

1. **c) yalnızca bir denklem:** üçüncü denklem. **c)** seçeneğinin yanındaki kareye çarpı koyun. Tepkimeye giren maddelerin mol oranı şöyledir:

$$n(\text{MnO}_4^-) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 : 5.$$

2. **Yükseltgen:** permanganat iyonu, MnO_4^- , $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.

İndirgen: hidrojen peroksit, H_2O_2 , OO .

3. 0.316 g potasyum permanganat, KMnO_4 , $[\text{K}+][\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.

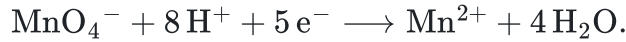
Çözüm

Aşağıda kullanılan diğer türler hidrojen iyonu, H^+ , $[\text{H}+]$; mangan(II) iyonu, Mn^{2+} , $[\text{Mn}+2]$; dioksijen, O_2 , $\text{O}=\text{O}$; ve su, H_2O , O şeklindedir. Potasyum permanganat, potasyum iyonları, K^+ , $[\text{K}+]$, ve permanganat iyonları içerir. Permanganat tetrahedral yapıdadır; SMILES gösterimi, geometriyi veya rezonans delokalizasyonunu değil, biçimsel bir bağ gösterimini verir.

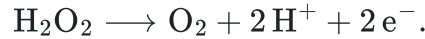
1. Tepkime denkleminin seçilmesi

Önerilen dört denklemin tümünde atom sayıları ve toplam yük denktir. Belirtilen redoks tepkimesini tanımlayan denklemi belirlemek için yükseltgenme ve indirgenme süreçlerini ele almalıyız.

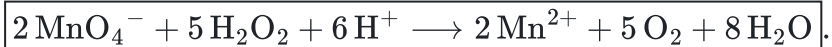
Manganın yükseltgenme basamağı, mangan atomu başına beş elektron almasıyla permanganattaki +7 değerinden +2 değerine değişir. Asidik çözeltideki indirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Hidrojen peroksit dioksijene yükseltgenir. Her bir oksijen atomunun yükseltgenme basamağı -1 değerinden 0 değerine değişir; dolayısıyla her bir peroksit molekülü iki elektron verir:



İndirgenme yarı tepkimesi ikiyle, yükseltgenme yarı tepkimesi beşle çarpıldığında her iki yönde de on elektron aktarılır. Yarı tepkimeler toplanıp elektronlar ve her iki tarafta bulunan hidrojen iyonları sadeleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Dolayısıyla **üçüncü denklem** bu redoks tepkimesinin stokiyometrisini ifade eder ve doğru seçenek **c)** olur.

2. Yükseltgen ve indirgen maddelerin belirlenmesi

- **Permanganat yükseltgendir:** elektron alır ve kendisi indirgenir; manganın yükseltgenme basamağı +7 değerinden +2 değerine değişir.
- **Hidrojen peroksit indirgendir:** elektron verir ve kendisi yükseltgenir; oksijenin yükseltgenme basamağı -1 değerinden 0 değerine değişir.

Hidrojen iyonları asidik ortamı sağlar; yükseltgenme basamakları değişmez.

3. Gerekli potasyum permanganat miktarının hesaplanması

STP koşullarında geleneksel olarak kullanılan molar gaz hacmi

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

alındığında oksijenin madde miktarı şöyledir:

$$n(\text{O}_2) = \frac{112 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Denkleştirilmiş denkleme göre her iki mol permanganat için beş mol oksijen oluşur. Her bir mol potasyum permanganat bir mol permanganat iyonu sağladığından

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5} n(\text{O}_2) = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Yuvarlatılmış standart atom kütleleri kullanıldığında

$$M(\text{KMnO}_4) = 39.1 + 54.9 + 4(16.0) = 158.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$m(\text{KMnO}_4) = (2.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(158.0 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{0.316 \text{ g}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: İzomerik siklobütandikarboksilik asitler

A, B, C, D ve **E** harfleri, biri rasemik formda olan izomerik siklobütandikarboksilik asitleri temsil etmektedir.

Şunlar gösterilmiştir:

- yalnızca **C** bileşiği kolayca halkalı bir anhidrit oluşturur,
- B**, yalnızca daha yüksek sıcaklıklarda halkalı bir anhidrit verir,
- incelenen asitlerin tümü arasında yalnızca **A**, ısıtıldığında karbon dioksit açığa çıkarır,
- D** ve **E**, daha yüksek sıcaklıklarda değişime uğramaz,
- malonik asidin dietil esterinin 2 molü, sodyum etoksit (EtONa) ile tepkimeye sokulduğunda sodyum tuzuna dönüşür; bu tuz, metilen iyodür (CH_2I_2) ile tepkimeye girerek $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$ tetraesterini verir. Bu yeni ester, 2 mol sodyum etoksit ve 1 mol metilen iyodür ile tepkimesinde $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$ tetraesterini verir. Son sözü edilen tetraester, bazik hidroliz ve ardından asitleştirme yoluyla bir tetrakarboksilik aside dönüştürülür; bu asit ısıtıldığında **B** ve **E** karışımını verir.

Sorular:

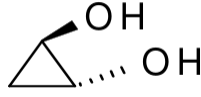
3.1 A, B, C, D ve **E** harflerine karşılık gelen formülleri veriniz. Halka düzleminin üzerindeki grubu



ile, düzlemin altındaki grubu ise



ile gösteriniz. Örneğin:



3.2 a), b) ve c) süreçlerini kimyasal denklemlerle ifade ediniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

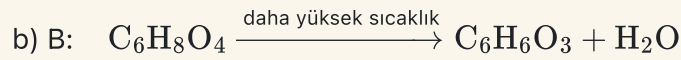
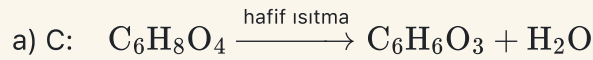
- 3.1 Harflerin karşılıkları şöyledir:

Harf	Kimliği	SMILES
A	Siklobütan-1,1-dikarboksilik asit	<chem>O=C(O)C1(C(=O)O)CCC1</chem>
B	cis -Siklobütan-1,3-dikarboksilik asit	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@@H](C(=O)O)C1</chem>
C	cis -Siklobütan-1,2-dikarboksilik asit, mezo form	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
D	trans -Siklobütan-1,2-dikarboksilik asit, (1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>) ve (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>) enantiyomerlerinin 1:1 rasemik karışımı	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)CC1</chem> ve <chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
E	trans -Siklobütan-1,3-dikarboksilik asit	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@H](C(=O)O)C1</chem>

İstenen çizimler için, idealize edilmiş kare biçimindeki bir siklobütan halkasını saat yönünde numaralandırınız:

Harf	İki karboksil grubunun konumları	Kama/kesikli kama gösterimi
A	Her ikisi de 1 numaralı karbonda	Bir dolu kama ve bir kesikli kama
B	1 ve 3 numaralı karbonlarda	Her ikisi de dolu kama
C	1 ve 2 numaralı karbonlarda	Her ikisi de dolu kama
D	1 ve 2 numaralı karbonlarda	Bir dolu kama ve bir kesikli kama; ayna görüntüsünü yanında, eşit oranda gösteriniz
E	1 ve 3 numaralı karbonlarda	Bir dolu kama ve bir kesikli kama

- 3.2 Denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:



Organik ürünler sırasıyla şöyledir:

Süreç	Ürün	SMILES
a)	cis-Siklobütan-1,2-dikarboksilik asidin halkalı anhidriti	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12</chem>
b)	cis-Siklobütan-1,3-dikarboksilik asidin halkalı anhidriti	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2C[C@@H]1C2</chem>

Süreç	Ürün	SMILES
c)	Siklobütankarboksilik asit	<chem>O=C(O)C1CCC1</chem>

Küçük molekülü ürünler su, O₂ ve karbon dioksittir, O=C=O.

Çözüm

3.1 — Beş asidin belirlenmesi

Bir siklobütan halkası üzerindeki iki karboksil grubu için üç olası yerleşim vardır: **1,1**, **1,2** ve **1,3**. 1,2- ve 1,3-yerleşimlerinin her birinin cis ve trans formları vardır. Bir enantiyomer çifti tek bir rasemik form olarak sayıldığında, sorudaki beş madde elde edilir.

A'nın belirlenmesi.

1,1-izomeri, aynı karbona bağlı iki karboksil grubu içerir; bu, sübstitüe bir malonik asidin karakteristik yerleşimidir. Isıtıldığında bir karboksil grubunu karbon dioksit olarak kaybedebilir ve bu grubun yerini hidrojen alır. Dolayısıyla,

A, siklobütan-1,1-dikarboksilik asittir.

e) gözlemindeki sentez, **B** ve **E**'nin hangi konum izomerleri olduğunu belirler.

Başlangıç reaktifleri dietil malonat, CCOC(=O)CC(=O)OCC; sodyum etoksit, [Na+].[CC][O-]; ve diiyodometandır (metilen iyodür), C(I)I. Etanol, CCO, ve sodyum iyodür, [Na+].[I-], alkilleme basamaklarında birlikte oluşan diğer ürünlerdir.

Etoksit, iki dietil malonat molekülünün her birinden asidik bir metilen protonunu uzaklaştırır. Ardından bunların karbon atomları, bir diiyodometan molekülünün iki iyodürünün yerini alarak şu bağlantıyı oluşturur:



Burada Et, bir etil grubunu belirtir. Ürün **tetraetil propan-1,1,3,3-tetrakarboksilat**tır, CCOC(=O)C(CC(C(=O)OCC)C(=O)OCC)C(=O)OCC. Denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



Molekül formülü, verilen C_{15}H_{24}O_8 ile uyumludur.

Uçlardaki malonat karbonlarının her biri hâlâ bir hidrojen taşır. Bu iki hidrojenin iki eşdeğer etoksit ile uzaklaştırılması, ikinci bir diiyodometan molekülünün aynı iki karbonu başka bir metilen grubu üzerinden birbirine bağlamasını sağlar. Böylece dört üyeli bir halka kapanır:

- 1 ve 3 numaralı halka karbonları, her biri iki ester grubu taşıyan başlangıçtaki malonat karbonlarıdır.
- 2 ve 4 numaralı halka karbonları, diiyodometandan gelen iki metilen grubudur.

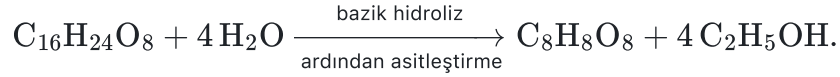
Dolayısıyla ürün **tetraetil siklobütan-1,1,3,3-tetrakarboksilat**tır,

CCOC(=O)C1(C(=O)OCC)CC(C(=O)OCC)(C(=O)OCC)C1:

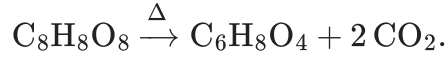


Hidroliz ve asitleştirme, dört etoksi grubunun yerine hidroksil gruplarını geçirerek **siklobütan-1,1,3,3-tetrakarboksilik asit** oluşturur, O=C(O)C1(C(=O)O)CC(C(=O)O)(C(=O)O)C1.

Esterden aside toplam dönüşüm şöyledir:



Isıtma, her geminal çiftten bir karboksil grubunu uzaklaştırır:



Kalan karboksil grupları zorunlu olarak **1 ve 3 konumlarındadır**. Birbirlerine göre yönelimleri cis veya trans olabilir; dolayısıyla belirtilen ürün karışımı, **B ve E'nin iki siklobütan-1,3-dikarboksilik asit olduğunu** ortaya koyar. Karışım oranı belirtilmemiştir.

B ve E'nin ayırt edilmesi.

cis-1,3-izomerinde, her iki karboksil grubu halkanın aynı yüzünde bulunur ve su kaybıyla bir oksijen köprüsü oluşturabilir. Geometrik olarak kısıtlanmış bu köprülü anhidritin oluşumu daha yüksek sıcaklık gerektirir. trans-1,3-izomerinde gruplar karşıt yüzlerde bulunur ve bu izomer belirtilen koşullarda değişmeden kalır. Dolayısıyla,

B, cis-1,3; E, trans-1,3 izomeridir.

C ve D'nin ayırt edilmesi.

Geriye kalan maddeler cis- ve trans-1,2-izomerleridir. Aynı yüzde bulunan komşu karboksil grupları kolayca beş üyeli bir anhidrit halkası oluşturabilir; dolayısıyla

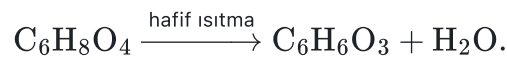
C, cis-1,2; D, trans-1,2 izomeridir.

cis-1,2-izomerinin iki stereojenik karbonu zıt konfigürasyonlara sahiptir ve bu izomer mezodur. trans-1,2-izomeri, (1*R*, 2*R*) ve (1*S*, 2*S*) enantiyomerik konfigürasyonlarına sahiptir; bu nedenle **D rasemik formdur**.

Cevaplar bölümündeki kare çizimler, bağıl konfigürasyonları belirtir. Gerçek siklobütan halkaları bükülmüş yapıdadır; dolu ve kesikli kamalar, tam düzlemsel bir konformasyon öne sürmek yerine halkanın iki yüzünü gösterir.

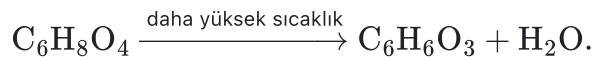
3.2 — Isıl tepkimelerin denklemleri ve açıklaması

a) C'nin kolayca anhidrit oluşturması



Tepkimeye giren madde cis-siklobütan-1,2-dikarboksilik asittir; ürün ise yapısı yukarıda verilen halkalı anhidritidir. İki komşu karboksil grubu aynı yüzde bulunur. Su kaybı, bu grupların karbonil karbonlarını bir oksijen atomu üzerinden birleştirerek **siklobütan halkasıyla kaynaşmış beş üyeli bir anhidrit halkası** oluşturur.

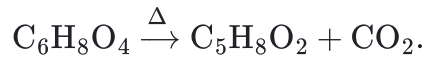
b) B'nin daha yüksek sıcaklıkta anhidrit oluşturması



Tepkimeye giren madde cis-siklobütan-1,3-dikarboksilik asittir; ürün ise onun halkalı anhidritidir. Burada köprü, karşılıklı halka karbonlarını birbirine bağlar. Anhidrit grubunu içeren bir halka yolu **altı üyelidir**, ancak köprülü bisiklik bir iskelet içinde geometrik olarak kısıtlanmıştır. Daha az elverişli olan bu geometri, neden daha yüksek sıcaklık gerektiğini açıklar.

İki anhidrit aynı molekül formülüne sahip olsa da SMILES gösterimlerinden görüldüğü gibi atomlarının bağlanma düzenleri farklıdır.

c) A'nın dekarboksilasyonu



Siklobütan-1,1-dikarboksilik asit, malonik asit tipi dekarboksilasyona uğrayarak siklobütankarboksilik asit verir. Bir karboksil grubunun yerini hidrojen alırken siklobütan halkası bozulmadan kalır. Dolayısıyla bir mol **A**, bir mol karbon dioksit açığa çıkarır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Optikçe aktif bir C₆H₁₂O₂ esterinin hidrolizi

Molekül formülü C₆H₁₂O₂ olan optikçe aktif bir ester (11.6 g), aşırı miktarda sulu sodyum hidroksit çözeltisiyle ısıtılarak hidroliz edildi. Hidroliz tamamlandıktan sonra bazik tepkime karışımı eterle birkaç kez ekstrakte edildi. Sulu çözelti optikçe aktif değildi. Birleştirilen eter ekstraktları susuz magnezyum sülfatla kurutuldu. Eter çözeltisi süzüldü, eter damıtılarak uzaklaştırıldı ve kalan madde yeniden damıtıldı. 100 °C'de kaynayan bir sıvıdan 7.4 g (%100) elde edildi.

Sorular:

1. Esterin yapı formülünü yazınız.
2. Yukarıda belirtilen şekilde gerçekleştirilen bazik hidrolizden sonra elde edilen sulu çözelti optikçe aktif olsaydı, aynı molekül formülüne, yani C₆H₁₂O₂ formülüne sahip bir ester yapısı nasıl olurdu?
3. Her iki esterin sodyum hidroksit çözeltisiyle bazik hidroliz denklemlerini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki stereokimyasal SMILES gösterimleri, enantiyomerlerden birer temsilciyi göstermektedir. @ yerine @@ yazılmasıyla bunların karşıt enantiyomerleri elde edilir; bunlar da verilen bilgilerle aynı ölçüde uyumludur.

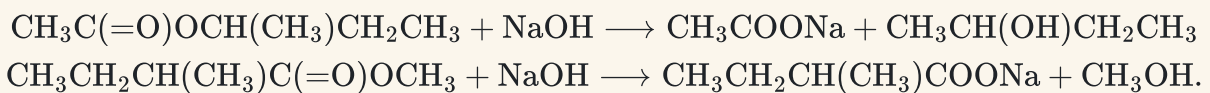
1. **Bütan-2-il etanoat (sek-bütil asetat)**, CC(=O)O[C@H](C)CC:



2. **Metil 2-metilbütanoat**, COC(=O)[C@H](C)CC:



3. Denkleştirilmiş hidroliz denklemleri şöyledir:



İlk tepkimeye **sodyum etanoat**, $[\text{Na}^+] \cdot \text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, ve **bütan-2-ol**, $\text{O}[\text{C}\text{C}\text{H}](\text{C})\text{CC}$, oluşur. İkinci tepkimeye **sodyum 2-metilbütanoat**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})[\text{C}\text{C}\text{H}](\text{C})\text{CC}$, ve **metanol**, CO , oluşur. Kullanılan reaktif **sodyum hidroksit**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, bileşiğidir.

Çözüm

1. Başlangıçtaki esterin belirlenmesi

Bir esterin bazik hidrolizinde, esterin her molü başına bir mol alkol ve bir mol sodyum karboksilat oluşur. Nötr alkol organik ekstraktlardan geri kazanılırken sodyum karboksilat sulu çözeltide kalır.

Alışılmış tam sayı atom kütleleri kullanıldığında esterin molar kütlesi

$$M_{\text{ester}} = [6(12) + 12(1) + 2(16)] \text{ g mol}^{-1} = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

olur. Dolayısıyla,

$$n_{\text{ester}} = \frac{11.6 \text{ g}}{116 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}.$$

Hidroliz ve alkolün geri kazanılması nicel olarak gerçekleştiğinden

$$n_{\text{alkol}} = 0.100 \text{ mol}, \quad M_{\text{alkol}} = \frac{7.4 \text{ g}}{0.100 \text{ mol}} = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

Esterin doymamışlık derecesi birdir:

$$\text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 12}{2} = 1.$$

Karbonil grubu bu doymamışlığı bütünüyle karşılar; dolayısıyla alkol kısmı doymuş ve açık zincirlidir. Doymuş bir monohidrik alkolün formülü $\text{C}_k\text{H}_{2k+2}\text{O}$ olduğundan

$$M_{\text{alkol}} = (14k + 18) \text{ g mol}^{-1}.$$

Buna göre,

$$k = \frac{74 - 18}{14} = 4,$$

dolayısıyla alkolün molekül formülü $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ olur.

Esterin altı karbon atomundan dördü alkol kısmına aittir; geriye asit kısmında iki karbon atomu kalır. Bu nedenle asit kısmı, akiral olan etanoat grubu olmalıdır. Esterin optik aktifliği dört karbonlu alkol kısmından kaynaklanmalıdır.

Doymuş dört karbonlu alkoller arasında yalnızca **bütan-2-ol**, $\text{O}[\text{C}\text{C}\text{H}](\text{C})\text{CC}$, kiraldır. Hidroksil grubunu taşıyan karbonuna dört farklı sübstitüent bağlıdır: hidroksil, hidrojen, metil ve etil. Kaynama noktası, belirtilen 100°C değeriyle uyumludur.

Dolayısıyla ester **bütan-2-il etanoat**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}[\text{C}\text{C}\text{H}](\text{C})\text{CC}$, bileşiğidir. Hidroliz sonucunda sulu fazda akiral sodyum etanoat kalır; bu da sulu fazın optikçe aktif olmamasını açıklar.

2. Sulu çözeltinin optikçe aktif olduğu durumda esterin belirlenmesi

Alkolün ekstraksiyonundan sonra sulu çözeltinin optikçe aktif olması, kiral ve rasemik olmayan bir karboksilatın bulunmasını gerektirir.

Stereojenik bir karbona sahip olabilen en küçük doymuş, açık zincirli monokarboksilik asit **2-metilbütanoik asit**, $O=C(O)[C@H](C)CC$, bileşiğidir:



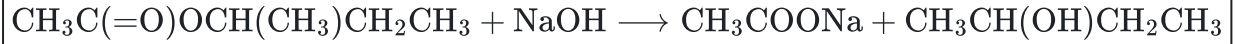
Stereojenik karbonuna, hepsi birbirinden farklı olan hidrojen, metil, etil ve karboksil grupları bağlıdır. Bu asit kısmı beş karbon atomu içerir.

Ester toplam altı karbon atomu içerdiğinden, alkolden türeyen grup için yalnızca bir karbon atomu kalır. Bu grup metil olmalıdır. Dolayısıyla aranan ester **metil 2-metilbütanoat**, $COC(=O)[C@H](C)CC$, bileşiğidir.

Bu esterin hidrolizi sonucunda sulu fazda optikçe aktif sodyum 2-metilbütanoat, alkol olarak ise akiral metanol oluşur.

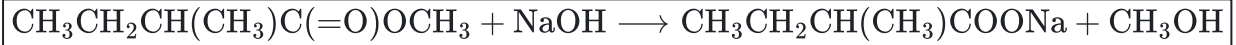
3. Hidroliz denklemleri ve stereokimyasal sonuç

Sulu sodyum hidroksitle ısıtıldığında ilk ester şu tepkimeyi verir:



Esterin açıl-oksijen bağı kırılır; oksijen ile stereojenik karbon arasındaki bağı bozulmadan kalır. Böylece stereojenik merkez bütan-2-olde korunur.

İkinci ester için:



Burada stereojenik merkez, asitten türeyen ürün olan sodyum 2-metilbütanoatta kalır. Her iki denklemden de bir mol ester başına bir mol sodyum hidroksit tüketilir ve denklemler atom sayısı ile yük bakımından dengedir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: İki bakır(I) tuzunun tampon çözeltideki çözünürlüğü

Organik asitler HA ve HB'nin suda az çözünen iki bakır(I) tuzu, belirli bir pH değerine sahip tampon çözeltide doymuş bir çözelti oluşturur.

Sorular:

5.1 İki tuzun çözünürlük çarpımları $K_s(CuA)$ ve $K_s(CuB)$, asitlerin iyonlaşma sabitleri ise $K_a(HA)$ ve $K_a(HB)$ olduğuna göre, çözeltideki Cu^+ kationlarının derişimi ne olur?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 5.1

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{K_s(\text{CuA}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})}\right) + K_s(\text{CuB}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})}\right)}$$

Burada, ideal çözelti yaklaşımında ve denge sabitleri derişimler cinsinden ifade edildiğinde, $h = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol L}^{-1}$ olur.

Çözüm

5.1

Bakır(I) iyonunun ($[\text{Cu}^+]$) derişimini $c = [\text{Cu}^+]$, hidrojen iyonunun, diğer adıyla protonun ($[\text{H}^+]$), derişimini ise $h = [\text{H}^+]$ olarak tanımlayalım.

Organik asitler HA ve HB'nin, bunların eşlenik baz anyonları A^- ve B^- 'nin ve tuzlarının yapıları belirtilmediğinden, bunlara özgü adlar ve SMILES gösterimleri atanamaz.

Soruda amaçlanan denge modelini kullanıyoruz: çözelti her iki tuz açısından da doygun, tampon çözelti asit köklerinden herhangi birini sağlamadan pH değerini sabit tutar ve bakır serbest Cu^+ hâlinde kalır.

Çözünme dengeleri şöyledir:



Buna göre,

$$K_s(\text{CuA}) = c[\text{A}^-], \quad K_s(\text{CuB}) = c[\text{B}^-],$$

ve dolayısıyla

$$[\text{A}^-] = \frac{K_s(\text{CuA})}{c}, \quad [\text{B}^-] = \frac{K_s(\text{CuB})}{c}.$$

Asitlerin ayrışma dengeleri şöyledir:



Bu dengelerin sabitlerinden aşağıdaki ifadeler elde edilir:

$$[\text{HA}] = \frac{h[\text{A}^-]}{K_a(\text{HA})}, \quad [\text{HB}] = \frac{h[\text{B}^-]}{K_a(\text{HB})}.$$

Tuzlardan hangisi çözünürse çözünsün, çözünen her bir mol tuz bir mol bakır ve bir mol ilgili asit kökü sağlar. Protonlanma, her bir asit kökünün toplam miktarını korur. Bu nedenle madde denkliği şöyledir:

$$c = [\text{A}^-] + [\text{HA}] + [\text{B}^-] + [\text{HB}].$$

Denge ifadeleri yerine konulduğunda,

$$c = \frac{K_s(\text{CuA})}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})}\right) + \frac{K_s(\text{CuB})}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})}\right).$$

Her iki taraf c ile çarpılıp pozitif karekök alındığında şu sonuç elde edilir:

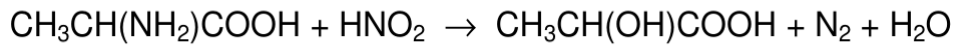
$$[\text{Cu}^+] = \left[K_s(\text{CuA}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})} \right) + K_s(\text{CuB}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})} \right) \right]^{1/2}.$$

Derişimler cinsinden ifade edildiğinde, h/K_a boyutsuzdur ve her bir K_s 'nin birimi $\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$ olduğundan, istenen derişim mol L^{-1} biriminde elde edilir. Sayısal değer verilmemiştir.

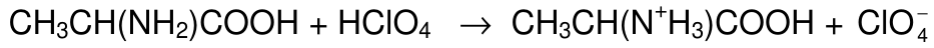
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Glisin tayini

Amino asitler, nitroz asitle tepkimelerinde açığa çıkan azotun hacmi ölçülerek tayin edilebilir (Van Slyke yöntemi), örneğin:



Bir başka yöntem, amino asitlerin ayarlı bir perklorik asit çözeltisiyle tepkimesine dayanır, örneğin:



Ardından perklorik asidin fazlası, ayarlı bir sodyum asetat çözeltisiyle titrasyon yoluyla belirlenir (titrasyon susuz bir çözeltide gerçekleştirilir).

Buzlu asetik asit içindeki bir glisin numunesine 50.0 cm^3 0.100 normal perklorik asit çözeltisi eklenmiştir. Tepkimeden sonra perklorik asidin fazlası, 0.150 normal ayarlı sodyum asetat çözeltisiyle titrasyon yoluyla belirlenmiştir. Harcanan hacim 16.0 cm^3 olmuştur.

Soru:

6.1 Aynı miktardaki numunenin Van Slyke yöntemiyle analiz edildiği varsayılırsa, $102\,658 \text{ Pa}$ basınçta ve 20°C sıcaklıkta açığa çıkan azotun hacmi ne olurdu?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

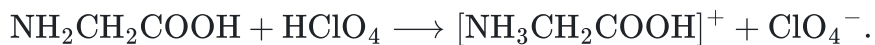
Cevaplar

- 6.1** Belirtilen basınç ve sıcaklıkta azotun, N_2 , hacmi 61.7 cm^3 olur.

Çözüm

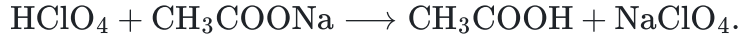
6.1

Glisin, $\text{NCC}(=\text{O})\text{O}$, mol başına bir mol perklorik asit tüketerek glisinyum iyonunu, $[\text{NH}_3^+]\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, oluşturur:



Burada perklorik asit $\text{OCl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, perklorat iyonu ise $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ şeklindedir.

Kalan perklorik asit, sodyum asetatla, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, 1:1 mol oranında tepkimeye girer:



Ürünler asetik asit, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, ve sodyum perklorattır, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.

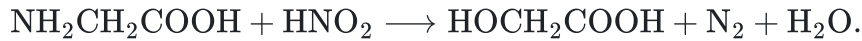
Normalite, litre başına eşdeğer cinsinden derişimi verir. Dolayısıyla başlangıçta eklenen ve glisinle tepkimedenden sonra kalan asit miktarları şöyledir:

$$q_{\text{added}} = (0.100 \text{ eq L}^{-1})(50.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ eq},$$
$$q_{\text{remaining}} = (0.150 \text{ eq L}^{-1})(16.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.40 \times 10^{-3} \text{ eq}.$$

Her bir mol glisin bir eşdeğer tükettiğinden,

$$n_{\text{glycine}} = \frac{(5.00 - 2.40) \times 10^{-3} \text{ eq}}{1 \text{ eq mol}^{-1}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Van Slyke yönteminde glisin, nitröz asitle, $\text{ON}=\text{O}$, tepkimeye girerek glikolik asit (2-hidroksiasetik asit), $\text{OCC}(=\text{O})\text{O}$, azot, $\text{N}\equiv\text{N}$, ve su, O , oluşturur:



Böylece bir mol glisin, bir mol azot gazı açığa çıkarır; ikinci azot atomu nitröz asitten gelir:

$$n(\text{N}_2) = n_{\text{glycine}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

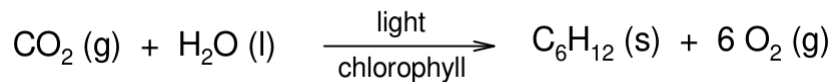
Azot ideal gaz olarak kabul edildiğinde, $T = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}$ olmak üzere,

$$V = \frac{nRT}{p}$$
$$= \frac{(2.60 \times 10^{-3} \text{ mol})(8.31446 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})}{102\,658 \text{ Pa}}$$
$$= 6.1731 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = \boxed{61.7 \text{ cm}^3}.$$

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

Soru 7: Galvanik hücrede tersine çevrilen fotosentez

Fotosentez, aşağıdaki toplam tepkime denklemiyle özetlenebilir:



Bu tepkime için 25°C sıcaklığındaki ΔH ve ΔS değerleri şöyledir:

$$\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J}, \quad \Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \quad \text{veya}$$

ΔH ve ΔS değerleri tepkimenin bir mol ilerlemesine karşılık gelen değişimlerle ilişkilendirilirse $\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ olur.

Bir galvanik hücrede oksijenin seçici olarak suya indirgenmesini ve glikozun karbondioksitle yükseltgenmesini, yani fotosentez tepkimesinin tersinin gerçekleşmesini sağlayacak elektrotların geliştirildiğini düşününüz.

Sorular:

7.1 Fotosentez tepkimesi aracılığıyla ışık enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürüleceği hücrenin elektromotor kuvveti ne olacaktır?

Not: Zarfta, elektromotor kuvvet ile tepkimenin serbest entalpi değişimi arasındaki bağıntıyı bulabilirsiniz. (Dikkat: Zarfı açarsanız bir miktar puan kaybedersiniz.)

7.2 Fotosentez denklemindeki "ışık" simgesini nicel olarak ifade etmek isteseydik şu soruyu sorardık: Örneğin dalga boyu 500 nm olan fotonlardan kaç molü yukarıdaki tepkimeye katılır? Hesaplayınız.

7.3 Bir kenarı 10 m olan, fotosentez tepkimesini gerçekleştirebilen yeşil algler içeren kare biçimindeki bir yüzme havuzunun elektrik gücünü, ortalama aydınlatma koşullarında 1 cm² alandan 1 mA akım elde edilmesi bekleniyorsa hesaplayınız.

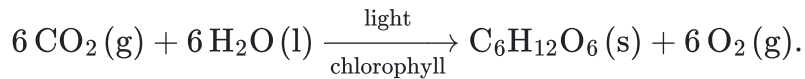
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **7.1:** $E = 1.24 \text{ V}$.
- **7.2:** Yaklaşık 12 mol foton, bir mol glikoz başına. İdeal serbest enerji tahmini 12.00 mol değerini verir; yalnızca entalpiye dayalı bir tahmin ise 11.77 mol değerini verir.
- **7.3:** Hücrenin belirtilen akımda hesaplanan gerilimi sağladığı varsayılırsa
 $P = 1.24 \times 10^3 \text{ W} = 1.24 \text{ kW}$.

Çözüm

Metinde ürünün glikoz olduğu belirtilmektedir. Basılı şemadaki bariz hatalar düzeltildiğinde, denkleştirilmiş fotosentez tepkimesi şöyledir:



Dolayısıyla verilen termodinamik büyüklükler, bir mol glikoz oluşumuna karşılık gelir.

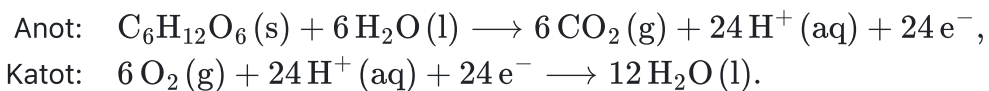
Aşağıda kullanılan türler; açık zincirli D-glikoz olarak $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CO}$ ile gösterilen glikoz; karbondioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; su O ; dioksijen $\text{O}=\text{O}$ ve hidrojen iyonu (proton) $[\text{H}^+]$ şeklindedir. Açık zincirli glikozun SMILES gösterimi, karbon atomlarının stereokimyasını belirtir; ancak katı hâldeki halkalı biçimini veya kristal yapısını tanımlamaz.

7.1 — Elektromotor kuvvet

Galvanik hücre ters tepkimeyi gerçekleştirir:



Denkleştirme amacıyla asidik ortam için yazılan elektrot tepkimeleri şöyledir:



Böylece bir mol glikoz başına $n = 24$ mol elektron aktarılır. Eşdeğer olarak, altı karbon atomunun ortalama yükseltgenme basamağı glikozda 0 iken karbondioksitte +4 değerine yükselir ve $6 \times 4 = 24$ elektron açığa çıkar.

$T = 298.15$ K sıcaklığında fotosentezin Gibbs enerjisi değişimi şöyledir:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{photo}} &= \Delta H_{\text{photo}} - T\Delta S_{\text{photo}} \\ &= 2.816 \times 10^6 - (298.15)(-182) \\ &= 2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Tepkime tersine çevrildiğinde bu değişimin işareti değişir:

$$\Delta G_{\text{cell}} = -2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}.$$

Maksimum elektriksel iş, şu bağıntıyı verir:

$$\Delta G_{\text{cell}} = -nFE.$$

$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ kullanılırsa,

$$E = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}}{24(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2395 \text{ J C}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{E = 1.24 \text{ V}}.$$

7.2 — Foton miktarı

Bir fotonun enerjisi şöyledir:

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda}.$$

$h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ve $\lambda = 500 \times 10^{-9} \text{ m}$ kullanılırsa,

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{(6.62607 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{500 \times 10^{-9}} = 3.97289 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ile bu fotonların bir molünün taşıdığı enerji şöyledir:

$$E_{\gamma, \text{m}} = N_A \varepsilon_{\gamma} = 2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 239.253 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Foton enerjisi ideal olarak fotosentez için gerekli kimyasal serbest enerjiye dönüştürülürse, bir mol glikoz oluşturmak için gereken miktar şöyledir:

$$n_{\gamma} = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.9968 \text{ mol}.$$

Buna göre,

$$\boxed{n_{\gamma} \approx 12.0 \text{ mol} \quad \text{bir mol glikoz başına}}.$$

Soruda bunun yerine tepkime entalpisiyle basit bir karşılaştırma amaçlanıyorsa, şu sonuç elde edilir:

$$n_{\gamma, H} = \frac{2.816 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.77 \text{ mol},$$

bu değer de yuvarlandığında yaklaşık 12 mol olur. Serbest enerji hesabı, tersinir elektriksel işle ilgili entropi katkısını içerir. Bu enerji tahminleri, gerçek biyolojik foton gereksinimini belirlemez.

7.3 — Havuzun elektrik gücü

Aydınlatılan alan şöyledir:

$$A = (10 \text{ m})^2 = 100 \text{ m}^2 = 1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2.$$

Belirtilen akım yoğunluğunda,

$$I = (1.00 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}) (1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2) = 1.00 \times 10^3 \text{ A}.$$

Aydınlatmanın her yerde aynı olduğu varsayılır ve gerilim kayıpları ihmal edilirse,

$$P = EI = (1.2395 \text{ V})(1.00 \times 10^3 \text{ A}) = 1.2395 \times 10^3 \text{ W}.$$

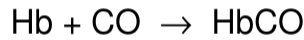
Böylece,

$$P \approx 1.24 \text{ kW}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Karbon monoksit ve hemoglobin

Çevrenin bozulması, diğer etkenlerin yanı sıra, havanın karbon monoksitle kirlenmesiyle de kendini gösterir. Karbon monoksitin en büyük kaynağı içten yanmalı motorlardır. Karbon monoksitin zehirliliği, kan pigmenti olan hemoglobin (Hb) ile karbonilhemoglobin (HbCO) bileşimini oluşturmaktan kaynaklanır:



Karbonilhemoglobindeki kimyasal bağ, olağan koşullarda oluşan oksihemoglobindeki (HbO_2) bağdan yaklaşık 200 kat daha kuvvetlidir. Bunun sonucunda hemoglobin, oksijen taşınmasında kullanılamaz. Havadaki karbon monoksit düzeyi 50 ppm'e ulaştığında, yani kandaki karbonilhemoglobin oranı % 10 olduğunda, oksijen eksikliği hissedilmeye başlar.

Havadaki oksijen akciğerlerde kanda çözünür ve olağan koşullarda derişimi, solunum yoluyla $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ düzeyinde tutulur. Akciğer kılcal damarlarındaki kanda hemoglobin derişimi de sabittir ve $8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ değerine eşittir.

Sorular:

8.1 Hız sabiti $k = 2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olduğuna göre (37°C 'de – normal vücut sıcaklığı), oksihemoglobin oluşum hızını hesaplayınız.

8.2 Bazı durumlarda (karbon monoksit zehirlenmesinde), oksihemoglobin oluşum hızının $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ değerine kadar artırılması gerekir.

a) Kandaki hemoglobin derişiminin sabit olduğunu varsayarak gerekli oksijen derişimini hesaplayınız.

b) Kandaki oksijen derişiminin akciğerlere giren oksijenin basıncıyla orantılı olduğunu varsayarak uygulanabilir bir çözüm öneriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

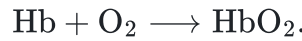
- **8.1:** $v = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- **8.2(a):** $[\text{O}_2] = 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **8.2(b):** Oksijence zenginleştirilmiş gaz veya bir basınç odası kullanarak solunan oksijenin **kısmi basıncını** normal değerinin yaklaşık 4.1 katına çıkarınız. Havanın bileşimi değiştirilmezse gerekli mutlak toplam basınç, normal değer 4.1 katıdır.

Çözüm

Burada yer alan küçük moleküller oksijen (dioksijen), O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$ ve karbon monoksit, CO , SMILES $[\text{C}-]\#[\text{O+}]$ şeklindedir. Hemoglobin (Hb), oksihemoglobin (HbO_2) ve karbonilhemoglobin (HbCO), soruda kullanılan basitleştirilmiş proteine bağlanma gösterimiyle temsil edilmiştir. Tam molekül yapıları belirtilmediği için bu protein türleri için tek ve eksiksiz birer SMILES gösterimi verilemez.

8.1

Soruda kullanılan basitleştirilmiş modelde oksijen, hemoglobine bağlanır:



İki moleküllü oluşum tepkimesinin hızı şöyledir:

$$v = k[\text{Hb}][\text{O}_2].$$

Verilen değerler yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned} v &= (2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) (1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) \\ &= 2.688 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Böylece,

$$v \approx 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

8.2(a)

Aynı sıcaklıkta k değişmez. Hemoglobin derişimi sabit tutulduğunda, hız yasasının yeniden düzenlenmesiyle şu ifade elde edilir:

$$[\text{O}_2]_{\text{required}} = \frac{v_{\text{required}}}{k[\text{Hb}]}.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} \text{required} &= \frac{1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})} \\ &= 6.5476 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Buna göre,

$$[\text{O}_2]_{\text{required}} \approx 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

8.2(b)

Çözünmüş oksijen derişimi ile solunan oksijenin kısmi basıncı arasında verilen orantılılık ilişkisine göre,

$$\frac{p_{\text{O}_2,\text{required}}}{p_{\text{O}_2,\text{normal}}} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{required}}}{[\text{O}_2]_{\text{normal}}} = \frac{6.5476 \times 10^{-6}}{1.6 \times 10^{-6}} \approx 4.1.$$

Böylece,

$$\boxed{p_{\text{O}_2,\text{required}} \approx 4.1 p_{\text{O}_2,\text{normal}}}.$$

Uygulanabilir bir çözüm, oksijence zenginleştirilmiş gaz solutarak solunan gazın oksijen kısmi basıncını artırmaktır. Alternatif olarak, bir basınç odasıyla solunan havanın basıncı artırılabilir. Şu bağıntı geçerlidir:

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} P,$$

burada x_{O_2} oksijenin mol kesri, P ise mutlak toplam basınçtır; dolayısıyla bileşimi değiştirilmemiş hava kullanılması, $P_{\text{required}} \approx 4.1 P_{\text{normal}}$ olmasını gerektirir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.