

IChO 1980

Teorik sorular ve çözümler · Linz, Avusturya · 6 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1980/

Soru 1: Klorun fotoayırışması ve H₂-Cl₂ tepkimesinin kuantum verimi

(Moleküler) klorun ayrışması endotermik bir süreçtir, $\Delta H = 243.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ayrışma, ışığın etkisiyle de gerçekleştirilebilir.

1.1 Işığın ayrıştırıcı etkisi hangi dalga boyunda beklenebilir?

1.2 Bu etki, dalga boyu hesaplanan kritik dalga boyundan daha küçük veya daha büyük olan ışıkla da elde edilebilir mi?

1.3 Kritik dalga boyuna sahip fotonun enerjisi nedir?

Klorun ayrışmasını sağlayabilen ışık, gaz hâlindeki klor ve hidrojen karışımına düştüğünde hidrojen klorür oluşur. Karışım, bir cıvalı UV lambasıyla ($\lambda = 253.6 \text{ nm}$) ışınlanır. Lambanın giriş gücü 10 W'tır. Sağlanan enerjinin % 2'si gaz karışımı tarafından (10 litrelik bir kapta) soğurulur. 2.5 saniyelik ışınlama süresinde 65 milimol HCl oluşur.

1.4 Kuantum verimi (= soğurulan foton başına oluşan ürün molekülü sayısı) ne kadardır?

1.5 Elde edilen değer (nitel olarak) nasıl açıklanabilir? Tepkime mekanizmasını açıklayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1** Kritik dalga boyu $\lambda_{\text{crit}} = 491.1 \text{ nm}$ olup ayrışma enerjisi gereksiniminin izin verdiği en büyük dalga boyudur.
- 1.2** Daha kısa dalga boyları, soğurulmaları hâlinde ayrışmaya neden olabilir. Daha uzun dalga boyları, tek fotonla ayrışma için yeterli enerjiyi sağlayamaz.
- 1.3** Foton başına $E_{\text{crit}} = 4.045 \times 10^{-19} \text{ J}$.
- 1.4** Soğurulan foton başına $\Phi \approx 6.1 \times 10^4$ hidrojen klorür (HCl) molekülü.
- 1.5** Tepkime, radikal zincir mekanizmasıyla ilerler. Fotoayırışma, ilerleme basamaklarında tekrar tekrar hidrojen klorür üretilen ve radikal taşıyıcıların yeniden oluştuğu zincirleri başlatır. Radikallerin yeniden birleşmesi zincirleri sonlandırır.

Çözüm

Standart sabitleri kullanalım:

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$$

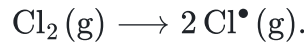
$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Aşağıda kullanılan kimyasal türler şunlardır:

Adı	Formül	SMILES
Moleküler klor	Cl ₂	ClCl
Moleküler hidrojen	H ₂	[H][H]
Hidrojen klorür	HCl	[H]Cl
Klor atomu (klor radikali)	Cl•	[Cl]
Hidrojen atomu (hidrojen radikali)	H•	[H]

1.1 — Kritik dalga boyu

Ayrışma tepkimesi şöyledir:



Verilen molar ayrışma entalpisini gerekli ayrışma enerjisi olarak alırsak, soğurulan bir foton en az şu enerjiyi sağlamalıdır:

$$E_{\text{diss}} = \frac{\Delta H}{N_A}.$$

Bir fotonun enerjisi $E = hc/\lambda$ olduğundan, eşik koşulu şu eşitliği sağlar:

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{crit}}} = \frac{\Delta H}{N_A}.$$

Dolayısıyla,

$$\lambda_{\text{crit}} = \frac{N_A hc}{\Delta H} = \frac{N_A hc}{243.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 4.91078 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Böylece,

$$\boxed{\lambda_{\text{crit}} = 491.1 \text{ nm}}.$$

1.2 — Daha kısa ve daha uzun dalga boyları

Foton enerjisi dalga boyuyla ters orantılıdır:

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

Buna göre:

- $\lambda < \lambda_{\text{crit}}$ için bir foton, en düşük ayrışma enerjisinden daha fazla enerjiye sahiptir. Fotonun uygun bir geçişte soğurulması koşuluyla ayrışma enerji açısından mümkündür.
- $\lambda > \lambda_{\text{crit}}$ için bir fotonun enerjisi yetersizdir. Burada ele alınan tek fotonlu süreçte molekülü ayrıştıramaz.

1.3 — Kritik dalga boyuna sahip bir fotonun enerjisi

$$E_{\text{crit}} = \frac{\Delta H}{N_A} = \frac{243.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

Buradan,

$$E_{\text{crit}} = 4.045 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

1.4 — Kuantum verimi

Işınlama sırasında soğurulan enerji şöyledir:

$$Q_{\text{abs}} = 0.02Pt = 0.02(10 \text{ J s}^{-1})(2.5 \text{ s}) = 0.50 \text{ J}.$$

Lambanın dalga boyunda foton başına enerji şöyledir:

$$E_{\text{UV}} = \frac{hc}{253.6 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7.833 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Dolayısıyla soğurulan foton sayısı şöyledir:

$$N_{\text{abs}} = \frac{Q_{\text{abs}}}{E_{\text{UV}}} = \frac{0.50}{7.833 \times 10^{-19}} = 6.383 \times 10^{17}.$$

Oluşan hidrojen klorür moleküllerinin sayısı şöyledir:

$$N_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} N_{\text{A}} = (65 \times 10^{-3} \text{ mol}) N_{\text{A}} = 3.914 \times 10^{22}.$$

Sorudaki tanımı kullanarak,

$$\Phi = \frac{N_{\text{HCl}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{3.914 \times 10^{22}}{6.383 \times 10^{17}} = 6.132 \times 10^4.$$

Böylece,

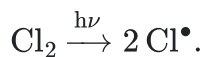
$$\Phi \approx 6.1 \times 10^4 \text{ soğurulan foton başına hidrojen klorür molekülü}.$$

Hesaplama soğurulan toplam enerji ve toplam ürün miktarı kullanıldığından kap hacmine gerek yoktur.

1.5 — Açıklama ve tepkime mekanizması

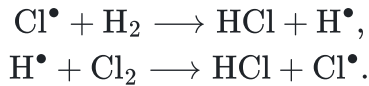
Kuantum veriminin çok büyük olması, soğurulan bir fotonun bir radikal zinciri aracılığıyla ürün oluşturan çok sayıda tepkimeye yol açtığını gösterir.

Başlama:



Işık, klor–klor bağının homolitik olarak kırılmasına neden olur: her klor atomuna bir bağ elektronu gider.

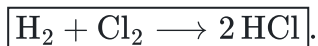
İlerleme:



Önce bir klor radikali, moleküler hidrojeninden bir hidrojen atomu koparır. Ardından oluşan hidrojen radikali, moleküler klordan bir klor atomu koparır.

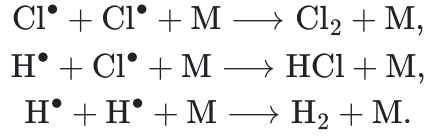
Her atom koparma adımında, gelen radikalın eşleşmemiş elektronu ile kırılan bağdaki bir elektron yeni bağ oluşturur; bağın diğer elektronu ise radikal olarak serbest kalan atomda kalır. Bu elektron hareketleri SMILES gösterimlerinde betimlenmez.

İki ilerleme basamağının toplanmasıyla şu tepkime elde edilir:



Klor radikali yeniden oluştuğu için bu döngü, başka bir fotona gerek olmadan çok kez tekrarlanabilir.

Sonlanma: Radikaller yeniden birleşerek ortamdan uzaklaşır; örneğin,



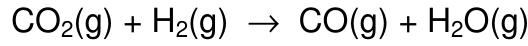
Burada M, fazla enerjiyi uzaklaştıran üçüncü bir çarpışma ortağını belirtir. Radikaller kap duvarlarında da kaybolabilir.

Sonlanmadan önce ilerleme çok kez gerçekleştiğinden, soğurulan foton başına yaklaşık 6.1×10^4 hidrojen klorür molekülü oluşabilir. Foton zinciri başlatır; zincirin devamı sırasında açığa çıkan enerjiyi, toplamda ekzotermik olan kimyasal tepkime sağlar.

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

Soru 2: Su gazı dengesi

Aşağıdaki homojen gaz tepkimesi



su gazı tepkimesi olarak adlandırılır.

Sorular:

2.1 Su gazı tepkimesinin 1000 K'deki Gibbs tepkime enerjisini, ΔG_{1000}^0 , aşağıdaki tepkime entalpisinden:

$$\Delta H_{1000}^0 = 35040 \text{ J mol}^{-1}$$

ve tepkime entropisinden hesaplayınız:

$$\Delta S_{1000}^0 = 32.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

2.2 Su gazı tepkimesinin 1000 K'deki denge sabiti K_p 'nin değeri nedir?

2.3 Aynı sıcaklıkta (1000 K) K_x ve K_c denge sabitlerinin değerleri nedir (x : mol kesri, c : mol dm^{-3} cinsinden derişim)? (Not: Gaz ideal davranmaktadır.)

2.4 Hacimce %35 H_2 , %45 CO ve %20 H_2O buharı içeren bir gaz karışımı 1000 K'ye ısıtılıyor. Su gazı dengesi kurulduktan sonra karışımın bileşimi nedir?

2.5 1400 K'deki tepkime entalpisi değerini, ΔH_{1400}^0 , tepkime entalpisi değeri ΔH_{1000}^0 ve molar ısı kapasitesi c_p^0 değerlerinden (1000 K ile 1400 K arasındaki sıcaklık aralığında geçerlidir) hesaplayınız.

$$\Delta H_{1000}^0 = 35040 \text{ J mol}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{CO}_2) = 42.31 + 10.09 \times 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{H}_2) = 27.40 + 3.20 \times 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{CO}) = 28.34 + 4.14 \times 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{H}_2\text{O}) = 30.09 + 10.67 \times 10^{-3} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\left(\int_a^b (c_1 + c_2 x) dx = c_1(b - a) + 0.5c_2(b^2 - a^2) \right) \text{ eşitliği geçerlidir.}$$

2.6 Yukarıda ΔH^0 için elde edilen bulgulara dayanarak, sıcaklık arttıkça su gazı dengesinin kayma yönü hakkında ne söyleyebilirsiniz?

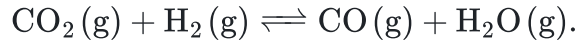
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **2.1:** $\Delta G_{1000}^0 = +2.93 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.2:** 1000 K'de $K_p = 0.703$.
- **2.3:** $K_x = K_c = K_p = 0.703$; hepsi boyutsuzdur.
- **2.4:** Hacimce denge bileşimi yaklaşık olarak **%45.4 hidrojen** ($[H][H]$), **%34.6 karbon monoksit** ($[C-] \# [O+]$), **%9.6 su buharı** (O) ve **%10.4 karbon dioksittir** ($O=C=O$).
- **2.5:** $\Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.6:** Sıcaklığın artması dengeyi, verilen tepkimenin ürünleri olan CO ve H₂O yönüne kaydırır; denge sabiti artar.

Çözüm

Tüm türlerin gaz hâlinde olduğu denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Aşağıdaki tepkime büyüklükleri, tepkimenin yazıldığı biçimiyle bir molü için verilmiştir.

2.1 — Gibbs tepkime enerjisi

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

bağıntısını kullanarak

$$\begin{aligned} \Delta G_{1000}^0 &= 35040 \text{ J mol}^{-1} - (1000 \text{ K})(32.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 2930 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

elde ederiz. Dolayısıyla

$$\Delta G_{1000}^0 = +2.93 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

2.2 — Basınç cinsinden denge sabiti

İdeal gazlar için boyutsuz denge sabiti şöyledir:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}/p^0)(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0)}{(p_{\text{CO}_2}/p^0)(p_{\text{H}_2}/p^0)} = \frac{p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2}p_{\text{H}_2}}.$$

Standart Gibbs tepkime enerjisi şu bağıntıyı sağlar:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

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

$$\ln K_p = -\frac{2930}{8.314 \times 1000} = -0.35242,$$

ve buradan

$$K_p = e^{-0.35242} = 0.70299 \approx 0.703.$$

2.3 — Mol kesri ve derişim cinsinden denge sabitleri

Toplam stokiyometrik gaz miktarındaki değişim şöyledir:

$$\Delta\nu_{\text{gas}} = (1 + 1) - (1 + 1) = 0.$$

$p_i = x_i P$ olduğundan,

$$K_p = \frac{(x_{\text{CO}}P)(x_{\text{H}_2\text{O}}P)}{(x_{\text{CO}_2}P)(x_{\text{H}_2}P)} = \frac{x_{\text{CO}}x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2}x_{\text{H}_2}} = K_x.$$

Benzer şekilde, tutarlı birimler kullanıldığında ideal gaz bağıntısı $p_i = c_i RT$ şu sonucu verir:

$$K_p = \frac{(c_{\text{CO}}RT)(c_{\text{H}_2\text{O}}RT)}{(c_{\text{CO}_2}RT)(c_{\text{H}_2}RT)} = \frac{c_{\text{CO}}c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2}c_{\text{H}_2}} = K_c.$$

$\Delta\nu_{\text{gas}} = 0$ olduğundan tüm basınç ve derişim birimleri sadeleşir. Bu nedenle

$$K_x = K_c = K_p = 0.703.$$

2.4 — Denge bileşimi

İdeal gazlarda hacim kesirleri mol kesirlerine eşittir. Başlangıçta karbon dioksit bulunmadığından tepkime ters yönde ilerler:



Toplam gaz miktarı sabit kalır. Karbon dioksitin dengedeki mol kesri z olsun. Bu durumda stokiyometriden aşağıdaki değerler elde edilir:

Gaz	Başlangıçtaki mol kesri	Dengedeki mol kesri
CO ₂	0	z
H ₂	0.35	$0.35 + z$
CO	0.45	$0.45 - z$
H ₂ O	0.20	$0.20 - z$

Fiziksel olarak izin verilen aralık $0 < z < 0.20$ 'dir. Tepkimenin başlangıçta yazıldığı biçimine ait denge ifadesinde yerine konulduğunda,

$$K_x = \frac{(0.45 - z)(0.20 - z)}{z(0.35 + z)} = 0.7029865.$$

İfade açıldığında

$$(1 - K_x)z^2 - (0.65 + 0.35K_x)z + 0.0900 = 0,$$

ya da

$$0.2970135z^2 - 0.8960453z + 0.0900 = 0.$$

Kökler yaklaşık olarak 0.1040285 ve 2.91282'dir. Yalnızca ilk kök fiziksel sınırları sağlar:

$$z = 0.1040285.$$

Dolayısıyla denge bileşimi şöyledir:

Gaz	Dengedeki hacim yüzdesi
Hidrojen, H ₂	45.4%
Karbon monoksit, CO	34.6%
Su buharı, H ₂ O	9.6%
Karbon dioksit, CO ₂	10.4%

Bu yüzdelerin toplamı 100.0%'dir. Yuvarlanmamış mol kesirleri kullanıldığında da $K_x = 0.7029865$ değeri yeniden elde edilir.

2.5 — 1400 K'deki tepkime entalpisi

Kirchhoff yasası şu bağıntıyı verir:

$$\Delta H_{1400}^0 = \Delta H_{1000}^0 + \int_{1000 \text{ K}}^{1400 \text{ K}} \Delta c_p^0(T) dT,$$

burada

$$\Delta c_p^0 = c_p^0(\text{CO}) + c_p^0(\text{H}_2\text{O}) - c_p^0(\text{CO}_2) - c_p^0(\text{H}_2).$$

Sabit katsayı

$$28.34 + 30.09 - 42.31 - 27.40 = -11.28,$$

ve T 'nin katsayısı

$$(4.14 + 10.67 - 10.09 - 3.20) \times 10^{-3} = 1.52 \times 10^{-3}.$$

Bu nedenle

$$\Delta c_p^0(T) = -11.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + (1.52 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2})T.$$

Sıcaklıkların sayısal değerleri kelvin cinsinden yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned} \Delta H_{1400}^0 - \Delta H_{1000}^0 &= \left[-11.28(1400 - 1000) + \frac{1.52 \times 10^{-3}}{2}(1400^2 - 1000^2) \right] \text{ J mol}^{-1} \\ &= (-4512 + 729.6) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -3782.4 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bunun sonucunda,

$$\Delta H_{1400}^0 = 35040 - 3782.4 = 31257.6 \text{ J mol}^{-1},$$

dolayısıyla

$$\boxed{\Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.6 — Sıcaklık artışının etkisi

İleri yöndeki tepkime her iki sıcaklıkta da endotermiktir:

$$\Delta H_{1000}^0 = +35.040 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Ayrıca, 1000–1400 K aralığının tamamında $\Delta c_p^0 < 0$ olduğundan tepkime entalpisi bu pozitif değerler arasında sürekli azalır ve bu aralık boyunca pozitif kalır.

Bu nedenle van 't Hoff denklemi şu sonucu verir:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} > 0.$$

Sıcaklığın artması K_p 'yi artırır ve endotermik olan ileri yöndeki tepkimeyi destekler:



Denge, karbon monoksit ve su buharı yönüne kayar.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: İyon kimyası, stokiyometri, redoks tepkimeleri: beyaz kristal bir A bileşiğinin belirlenmesi

(İyon kimyası, stokiyometri, redoks tepkimeleri)

Beyaz kristal bir katı bileşik olan **A**, aşağıdaki tepkimeleri verir:

- 1) Bunsen bekinin alevini yoğun sarı renge boyar.
- 2) **A**'nın sulu çözeltisi nötrdür. Damla damla sülfüroz asit (bir SO_2 çözeltisi) eklenmesi, sülfüroz asidin fazlası varlığında renksizleşen koyu kahverengi bir çözelti oluşmasına yol açar.
- 3) 2)'de elde edilen renksizleşmiş ve HNO_3 ile asitlendirilmiş çözeltiye bir AgNO_3 çözeltisi eklenirse, NH_3 eklendiğinde çözünmeyen, ancak CN^- veya $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ eklenerek kolayca çözülebilen sarı bir çökelek elde edilir.
- 4) **A**'nın sulu çözeltisine KI ve seyreltik H_2SO_4 eklenirse, sülfüroz asit veya bir $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi eklenerek renksizleştirilebilen koyu kahverengi bir çözelti oluşur.
- 5) 0.1000 g **A** suda çözülür, ardından 0.5 g KI ve birkaç cm^3 seyreltik H_2SO_4 eklenir. Oluşan koyu kahverengi çözelti, tamamen renksizleşinceye kadar 0.1000 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile titre edilir. Harcanan hacim 37.40 cm^3 'tür.

Sorular:

3.1 **A** bileşiği hangi elementleri içerir?

3.2 1)–4) tepkimelerine dayanarak hangi bileşiklerin mevcut olabileceği düşünülebilir? Bunların molar kütlelerini hesaplayınız.

3.3 Olası bileşikler için 2)–4)'e karşılık gelen tepkimeleri ifade ediniz ve ilgili denklemleri iyonik biçimde yazınız.

3.4 5)'e dayanarak hangi bileşiğin mevcut olduğuna karar veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1:** Sodyum, iyot ve oksijen.

- **3.2:** Molar kütlesi $M = 197.9 \text{ g mol}^{-1}$ olan sodyum iyodat, NaIO_3 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$; ve molar kütlesi $M = 213.9 \text{ g mol}^{-1}$ olan sodyum metaperiyodat, NaIO_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.
- **3.3:** Kahverengi ürün iyot, I_2 , I^- olup daha sonra iyodüre, I^- , $[\text{I}-]$, indirgenir. Sarı çökelek, siyanür veya tiyosülfat kompleksi oluşturarak çözünen gümüş iyodür, AgI , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}-]$ 'dür. Asitlendirilmiş iyodat ve periyodat, formül birimi başına sırasıyla üç ve dört iyot eşdeğeri oluşturur. Denkleştirilmiş tüm iyonik denklemler aşağıda verilmiştir.
- **3.4: A, sodyum metaperiyodattır, NaIO_4 .** Tiyosülfat ile sekize bir stokiometrik oranı, 213.9 g mol^{-1} deneysel molar kütlesini verir.

Çözüm

3.1 — Mevcut elementler

Yoğun sarı alev, sodyum iyonunu, Na^+ , $[\text{Na}^+]$, tanımlar.

Amonyakta çözünmeyen, ancak siyanür ve tiyosülfatta çözünen sarı gümüş çökeleği, **gümüş iyodürü** tanımlar. Dolayısıyla indirgenme sonrasında elde edilen renksiz çözelti iyodür içerir ve **A iyot içerir**.

Sülfüroz asit, **A**'nın iyot içeren anyonunu kahverengi iyoda ve ardından iyodüre indirger. Buna karşılık **A**, eklenen iyodürü iyoda yükseltger. Bu gözlemler, oksijen içeren, yükseltgeyici bir iyot oksianyonunu tanımlar.

Dolayısıyla elementler **sodyum, iyot ve oksijendir**.

3.2 — Olası bileşikler ve molar kütleleri

Bu gözlemlerle uyumlu olan yaygın ve kararlı sodyum iyot oksituzları şunlardır:

Bileşik	Anyon	İyodun yükseltgenme basamağı
Sodyum iyodat, NaIO_3	iyodat, IO_3^-	+5
Sodyum metaperiyodat, NaIO_4	Metaperiyodat, IO_4^-	+7

Bir iyodür tuzu, ne bir indirgen madde eklendiğinde iyot oluşmasını ne de eklenen iyodürün yükseltgenmesini açıklayabilir.

Soruda atom kütleleri verilmemiştir. Standart değerler olan

$$A_r(\text{Na}) = 22.99, \quad A_r(\text{I}) = 126.90, \quad A_r(\text{O}) = 16.00,$$

kullanıldığında

$$M(\text{NaIO}_3) = 22.99 + 126.90 + 3(16.00) = 197.89 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{NaIO}_4) = 22.99 + 126.90 + 4(16.00) = 213.89 \text{ g mol}^{-1}.$$

elde edilir.

Cevaplardaki tuz SMILES gösterimleri, kristal örgülerini değil, tuzları oluşturan iyonları betimler. İyodat üçgen piramidal, metaperiyodat ise tetrahedral geometriye sahiptir. Bu geometriler SMILES gösterimlerinde kodlanmamıştır.

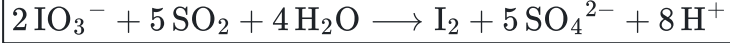
3.3 — Denkleştirilmiş iyonik denklemler

Sülfüroz asit, soruda belirtildiği gibi aşağıda sulu SO_2 olarak yazılmıştır. Ek türlerin adları ve SMILES gösterimleri denklemlerden sonra bir araya getirilmiştir.

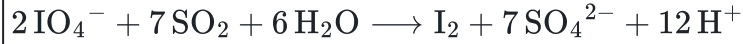
Tepkime 2): sülfüroz asit ile indirgenme

Sınırlı miktarda sülfüroz asit ile iyot oluşur. Kükürt +4'ten +6'ya yükseltgenir.

İyodat için:



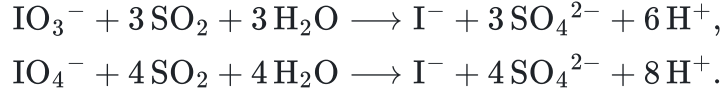
Periyodat için:



Sülfüroz asidin fazlası, iyodu renksiz iyodüre indirger:

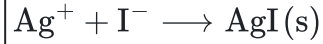


Dolayısıyla sülfüroz asidin fazlası ile gerçekleşen toplam tepkimeler şöyledir:



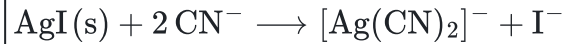
Tepkime 3): çökelme ve kompleks oluşumu

Her iki aday da tam indirgenme sonrasında iyodür verir; dolayısıyla ikisi de aynı gümüş iyodür çökeleğini oluşturur:

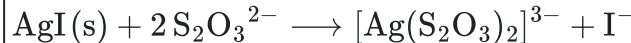


Amonyak, belirtilen deney koşullarında kayda değer bir çözünme sağlamaz.

Siyanür, disiyanidoarjantat(I) oluşturarak çökeleği çözer:



Tiyosülfat, bis(tiyosülfato)arjantat(I) oluşturarak çökeleği çözer:



Tepkime 4): asidik çözeltide iyodürün yükseltgenmesi

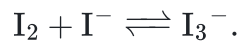
İyodat için:



Periyodat için:

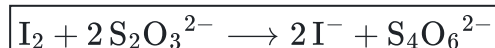


İyodürün bulunduğu ortamda iyot ayrıca kahverengi triiyodür oluşturur:



Sülfüroz asit ile renksizleşme, tepkime 2) altında verilen iyot indirgenme denklemine göre gerçekleşir.

Tiyosülfat ile iyot iyodüre indirgenirken tiyosülfat tetratiyonata yükseltgenir:



Eşdeğer biçimde, triiyodür için:



Yukarıda kullanılan ek moleküler ve iyonik türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir:

Tür	Adı	SMILES
IO_3^-	İyodat	[O-]I(=O)=O
IO_4^-	Metaperiyodat	[O-]I(=O)(=O)=O
SO_2	Kükürt dioksit	O=S=O
H_2O	Su	O
H^+	Hidrojen iyonu, sulu ortamdaki protonun kısa gösterimi	[H+]
SO_4^{2-}	Sülfat	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Ag^+	Gümüş(I) iyonu	[Ag+]
NH_3	Amonyak	N
CN^-	Siyanür	[C-]#N
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiyosülfat	[O-]S(=O)(=O)[S-]
I_3^-	Triiyodür	I[I-]I
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetratiyonat	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Disiyanidoarjantat(I)	[C-](#N)->[Ag+]<-[C-]#N
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	Bis(tiyosülfato)arjantat(I)	[O-]S(=O)(=O)[S-]->[Ag+]<-[S-]S(=O)(=O)[O-]

Komplekslerin SMILES gösterimleri koordinatif bağ gösterimini kullanır: siyanür karbon üzerinden, tiyosülfat ise uç kükürt atomu üzerinden koordine olur. Koordinasyon sayısı iki olan basit gösterimlerinde, donör-gümüş-donör dizilişleri yaklaşık olarak doğrusaldır. Triiyodür de doğrusaldır; delokalize bağ yapısı SMILES ile tam olarak temsil edilmez.

3.4 — Titrasyondan belirleme

Harcanan tiyosülfatın madde miktarı

$$\begin{aligned} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= cV \\ &= (0.1000 \text{ mol L}^{-1})(37.40 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 3.740 \times 10^{-3} \text{ mol.} \end{aligned}$$

olarak bulunur.

Bir mol iyot iki mol tiyosülfat harcadığından, titre edilen toplam iyot eşdeğeri

$$n(\text{I}_2) = \frac{3.740 \times 10^{-3}}{2} = 1.870 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

olur.

3.3'teki denklemler aşağıdaki ilişkileri verir:

Aday	Mol başına iyot eşdeğeri	Mol başına harcanan tiyosülfat
NaIO_3	3	6

Aday	Mol başına iyot eşdeğeri	Mol başına harcanan tiyosülfat
NaIO ₄	4	8

0.1000 g'lık bir numune için öngörülen titrasyon hacmi

$$V = \frac{r m}{Mc},$$

olup burada r , tiyosülfatın bileşiğe mol oranıdır.

Buna göre

$$V_{\text{NaIO}_3} = \frac{6(0.1000)}{197.89(0.1000)} = 0.03032 \text{ L} = 30.32 \text{ cm}^3,$$

diğer bileşik için ise

$$V_{\text{NaIO}_4} = \frac{8(0.1000)}{213.89(0.1000)} = 0.03740 \text{ L} = 37.40 \text{ cm}^3.$$

elde edilir.

Yalnızca periyodat, ölçülen titrasyon hacmiyle uyuşur. Eşdeğer biçimde,

$$n(A) = \frac{3.740 \times 10^{-3}}{8} = 4.675 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

ve

$$M(A) = \frac{0.1000 \text{ g}}{4.675 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 213.9 \text{ g mol}^{-1}.$$

Titrasyon sırasında iyodür yeniden oluşur. İyodun açığa çıkması ile tiyosülfat tarafından indirgenmesi birleştirildiğinde



elde edilir. Dolayısıyla titrasyon sırasında iyot oluşumu devam ettiğinde de sekize bir oranı geçerliliğini korur.

$$A = \text{NaIO}_4 \quad (\text{sodyum metaperiyodat})$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Organik kimya, stereokimya: C₅H₈O₂ formüllü bir asit, hidrojenlenmesi ve bromlanması

(Organik kimya, stereokimya)

Kaba formülü C₅H₈O₂ olan karbonik asit **A**, cis (**A'**) ve trans (**A''**) olmak üzere iki geometrik izomere sahiptir. Pt/H₂ ile hidrojenleme sonucunda her iki stereoisomerdan de, (+)-**B** ve (-)-**B** enantiyomerlerine ayrılabilen aynı rasemik karboksilik asit **B** elde edilir.

A' ve **A''**, karanlıkta ve 20 °C'de CCl₄ içinde bir mol bromla hızla tepkimeye girerek **C**'yi oluşturur.

Sorular:

4.1 A ve B'nin yapıları nedir?

4.2 A' ve A'' için stereokimyasal formülleri ve B'nin enantiyomerleri için Fischer izdüşüm formüllerini ((+) veya (-) işaretlerini dikkate almadan) yazınız.

4.3 A' ve A'' bromla tepkimeye sokulduğunda C'nin kaç stereoizomeri eş zamanlı olarak oluşur?

4.4 c) şıkına verdiğiniz cevabın gerekçelerini kısaca belirtiniz.

4.5 C'nin tüm stereoizomerleri için Fischer izdüşüm formüllerini ve birer Newman izdüşüm formülünü (konformasyonunu) yazınız. Birbirleriyle enantiyomerik ve diastereoizomerik ilişkide olanları belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki A'/A'' etiketlerinde **cis/trans**, **iki metil grubunun birbirine göre konumunu belirtir**.

- **4.1: A, 2-metilbut-2-enoik asittir**, CC=C(C)C(=O)O. **B, 2-metilbutanoik asittir**, CCC(C)C(=O)O.
- **4.2: A', (E)-2-metilbut-2-enoik asittir**, O=C(O)/C(C)=C/C; **A'', (Z)-2-metilbut-2-enoik asittir**, O=C(O)/C(C)=C\C. **B'nin enantiyomerleri (R)-2-metilbutanoik asit**, O=C(O)[C@H](C)CC, ve **(S)-2-metilbutanoik asittir**, O=C(O)[C@@H](C)CC. İzdüşümleri aşağıda belirtilmiştir.
- **4.3: Her saf alkenden iki enantiyomer; toplamda dört stereoizomer oluşur.** E alkeni $(2R, 3S)/(2S, 3R)$, Z alkeni ise $(2R, 3R)/(2S, 3S)$ verir.
- **4.4: Bromlama, stereospesifik bir anti katılmadır.** Ürünün iki stereojenik merkezi vardır ve mezo biçimi yoktur; her alken bir rasemik çift verir.
- **4.5: Dört ürün, 2,3-dibromo-2-metilbutanoik asidin**, O=C(O)C(Br)(C)C(Br)C, stereoizomerleridir. Stereokimyasal SMILES gösterimleri, Fischer izdüşümleri ve Newman konformasyonları aşağıdaki tablolarda verilmiştir. Enantiyomerik çiftler $(2R, 3S)/(2S, 3R)$ ve $(2R, 3R)/(2S, 3S)$ 'dir; bu iki çift arasındaki her eşleşme diastereomeriktir.

Çözüm

4.1 — A ve B'nin belirlenmesi

A'nın doymamışlık derecesi

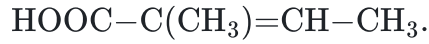
$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 8}{2} = 2.$$

Karboksil grubunun karbonili bir doymamışlık derecesine karşılık gelir. Soruda esas alınan alken kimyası çerçevesinde, geometrik izomerlik ve hızlı brom katılma tepkimesi, diğer doymamışlığın bir alken çift bağı olduğunu gösterir.

Hidrojenleme, C5H10O2 formüllü doymuş bir asit verir. Bu asidin enantiyomerlerine ayrılabilmesi, bir stereojenik merkez bulunmasını gerektirir. Yalnızca beş karbon atomu bulunduğundan, gerekli dört farklı sübstituent karboksil, etil, metil ve hidrojenidir. Dolayısıyla **B, 2-metilbutanoik asittir**, CCC(C)C(=O)O:

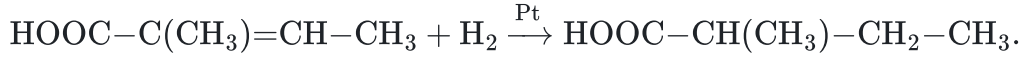


Bu karbon iskeletine yeniden bir çift bağ yerleştirildiğinde, çift bağdaki her karbonun iki farklı sübstituent taşıdığı bir alken oluşmalıdır. Bu nedenle çift bağ C2 ile C3 arasına yerleşir:



Dolayısıyla **A, 2-metilbut-2-enoik asittir**, CC=C(C)C(=O)O.

Platin üzerinde moleküler hidrojenle, $[\text{H}][\text{H}]$, gerçekleşen hidrojenleme tepkimesinin denkleştirilmiş hâli şöyledir:



C3 bir metilen grubuna dönüşür; böylece başlangıçtaki geometrik farklılık ortadan kalkar. C2 stereojenik hâle gelir; akiral bir ortamda hidrojenleme, her iki alkenden de **B**'nin iki enantiyomerini eşit miktarlarda verir.

4.2 — A'nın geometrik yapıları ve B'nin Fischer izdüşümleri

Karboksil karbonunu C1 olarak numaralandırın. Alken çizimlerini tanımlamak için **C2'yi sola, C3'ü sağa** yerleştirin ve aralarında yatay bir çift bağ çizin. Sübstituentleri bu bağın üstüne ve altına aşağıdaki gibi yerleştirin:

Bişim	Adı ve stereokimyasal SMILES gösterimi	C2'nin üstünde; C3'ün üstünde	C2'nin altında; C3'ün altında
<i>A'</i> , metil grupları cis	(E)-2-metilbut-2-enoik asit , <chem>O=C(O)/C(C)=C/C</chem>	COOH; H	CH ₃ ; CH ₃
<i>A''</i> , metil grupları trans	(Z)-2-metilbut-2-enoik asit , <chem>O=C(O)/C(C)=C\C</chem>	COOH; CH ₃	CH ₃ ; H

E/Z atamalarında, önceliği daha yüksek olan sübstituent C2'de COOH, C3'te ise CH₃'tür. Bu nedenle **cis konumundaki metil grupları *E*'ye, trans konumundaki metil grupları ise *Z*'ye karşılık gelir.**

B'nin Fischer izdüşümleri için COOH grubunu en üste, CH₂CH₃ grubunu en alta yerleştirin. Yatay bağlar gözlemciye doğru, dikey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir.

Enantiyomer	Soldaki sübstituent	Sağdaki sübstituent	Stereokimyasal SMILES gösterimi
(R)-2-metilbutanoik asit	H	CH ₃	<chem>O=C(O)[C@H](C)CC</chem>
(S)-2-metilbutanoik asit	CH ₃	H	<chem>O=C(O)[C@@H](C)CC</chem>

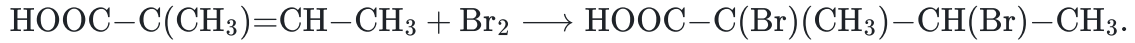
Öncelik sırası şöyledir:



Bu izdüşümler birbirlerinin ayna görüntüleridir. *R/S* konfigürasyonları, hangisinin pozitif veya negatif optik çevirme gösterdiğini belirlemez.

4.3 — Bromlama ürünlerinin sayısı

Brom, BrBr, karbon tetraklorür, C1C(C1)(Cl)Cl, içinde, karanlıkta ve 20 °C'de çift bağa katılır:



Böylece bir mol **A**, bir mol brom tüketir. **C** ürünü, formülü $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$ olan **2,3-dibromo-2-metilbutanoik asittir**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$.

Hem C2 hem de C3 stereojeniktir. Üründe mezo bir biçim oluşturabilecek iç simetri bulunmadığından, toplam stereoizomer sayısı

$$2^2 = \boxed{4}.$$

Stereospesifik anti katılma şu ürünleri verir:

Başlangıç alkeni	Ürünler
A_E , burada A'	Eşit miktarlarda $(2R, 3S)$ ve $(2S, 3R)$
A_Z , burada A''	Eşit miktarlarda $(2R, 3R)$ ve $(2S, 3S)$

Dolayısıyla **ayrı ayrı bromlanan her geometrik izomer iki stereoizomer verir**; her ikisini de içeren bir karışımın bromlanması ise **dördünün tamamını** verir. İki rasemik çiftin göreceli miktarları başlangıç karışımına bağlıdır.

4.4 — Stereokimyasal sonucun gerekçeleri

Belirtilen koşullarda elektrofilik bromlama bir **anti katılmadır**: iki yeni karbon–brom bağı, başlangıçtaki çift bağı zıt yüzlerinde oluşur.

Her iki düzlemsel alken için de, birbirinin ayna görüntüsü olan iki katılma yolunun gerçekleşme olasılığı akiral tepkime ortamında eşittir. Bu nedenle iki enantiyomeri eşit miktarlarda verirler.

Başlangıç alkeninin E' 'den Z' 'ye değiştirilmesi, anti katılmayla oluşan göreceli konfigürasyonu değiştirerek diğer enantiyomerik çifti verir. İki stereojenik merkez farklı süstitüent kümelerine sahip olduğundan hiçbir ürün mezo değildir: C2 bir karboksil grubu ve bir metil grubu taşırken, C3 bir hidrojen ve bir metil grubu taşır.

4.5 — Fischer izdüşümleri, Newman izdüşümleri ve aralarındaki ilişkiler

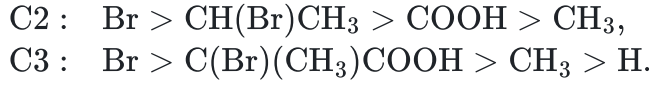
C'nin her Fischer izdüşümü için düşey iskeleti şu sırayla çizin:



Tabloda yatay konumdaki tüm süstitüentler belirtilmiştir. Her zamanki gibi, yatay bağlar gözlemciye doğru, düşey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir.

2,3-dibromo-2-metilbutanoik asidin stereoizomeri	C2: sol / sağ	C3: sol / sağ	Stereokimyasal SMILES gösterimi
$(2R, 3S)$	Br / CH_3	Br / H	$\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@@](\text{Br})(\text{C})[\text{C}@@\text{H}](\text{Br})\text{C}$
$(2S, 3R)$	CH_3 / Br	H / Br	$\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@@](\text{Br})(\text{C})[\text{C}@\text{H}](\text{Br})\text{C}$
$(2R, 3R)$	Br / CH_3	H / Br	$\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@@](\text{Br})(\text{C})[\text{C}@\text{H}](\text{Br})\text{C}$
$(2S, 3S)$	CH_3 / Br	Br / H	$\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@@](\text{Br})(\text{C})[\text{C}@@\text{H}](\text{Br})\text{C}$

Konfigürasyon atamalarında şu öncelik sıraları kullanılır:



C2'de, komşu bromlanmış karbonun önceliği karboksil karbonununkinden yüksektir; çünkü bu karbona bağlı atomların listesi, oksijenden daha yüksek önceliğe sahip olan bromla başlar.

Newman izdüşümleri için **C2'den C3'e doğru** bakın; C2 öndeki noktayla, C3 ise arkadaki çemberle gösterilir. Gözlemcinin gördüğü saat konumlarını kullanın:

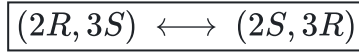
- Öndeki bağlar **saat 12, 4 ve 8 konumlarındadır**.
- Arkadaki bağlar **saat 2, 6 ve 10 konumlarındadır**.

Aşağıdaki tablo, her stereoizomer için bir şaşırtmalı konformasyon belirtir:

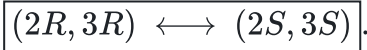
Konfigürasyon	Öndeki C2: saat 12 / 4 / 8	Arkadaki C3: saat 2 / 6 / 10
(2R, 3S)	COOH / CH ₃ / Br	Br / CH ₃ / H
(2S, 3R)	COOH / Br / CH ₃	H / CH ₃ / Br
(2R, 3R)	COOH / CH ₃ / Br	H / CH ₃ / Br
(2S, 3S)	COOH / Br / CH ₃	Br / CH ₃ / H

Bu saat konumları, stereokimyasal SMILES gösterimlerinin kodlamadığı konformasyonları belirtir. C2–C3 tek bağı etrafında dönme, konfigürasyonu değiştirmeden konformasyonu değiştirir; “anti katılma” ise tepkimede katılmanın gerçekleştiği yüzleri tanımlar.

Enantiyomerik çiftler



ve



İlk çiftin her bir üyesi, ikinci çiftin her bir üyesiyle **diastereomerik** ilişkidir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Anorganik kimya: kısmen metillenmiş bir disilanın bazik hidrolizi

(Anorganik kimya)

20 mg kısmen metillenmiş disilanın, $\text{Si}_2\text{H}_{6-x}(\text{CH}_3)_x$, 294 K ve 97400 Pa'da bazik hidrolizi sırasında 27.8 cm^3 hidrojen açığa çıkmaktadır.

5.1 Disilanın Si-Si bağı hidroliz sırasında neden tepkimeye girer?

5.2 Disilanın Si-H bağları hidroliz sırasında neden tepkimeye girer?

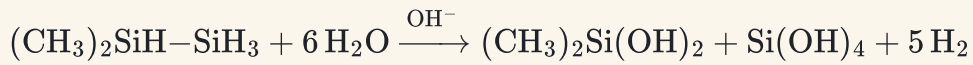
5.3 Metillenmiş disilanın sübstitüsyon derecesini, x , hesaplayınız.

5.4 Hidrolizin tam tepkime denklemini yazınız.

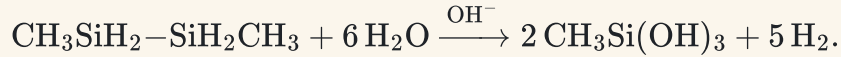
5.5 Hesaplanan bileşiğin kaç izomeri olabilir? Her izomerin yapı formülünü veriniz.

Cevaplar

- **5.1:** Silisyuma nükleofilik saldırı, Si—Si bağının kırılmasını mümkün kılar; bu sürecin itici gücü, güçlü Si—O bağlarının oluşumudur. Bu bağın her iki ucuna hidroksil gruplarının bağlanmasıyla **bir eşdeğer hidrojen** oluşur.
- **5.2:** Si—H bağları hidrojene doğru kutuplanmıştır. Bu bağlardaki hidrojen hidrür karakterindedir ve sudaki protonik hidrojenle birleşerek **her Si—H bağı başına bir eşdeğer hidrojen** oluşturur.
- **5.3:** $x = 2$. Bileşik, molekül formülü $C_2H_{10}Si_2$ olan dimetildisilandır, $Si_2H_4(CH_3)_2$.
- **5.4:** Birincil, kondenzasyona uğramamış silanol ürünleriyle yazıldığında, olası iki izomerin denklemleri şöyledir:



ve



Bunların bazik ortamdaki iyonik biçimleri aşağıda ele alınmaktadır.

- **5.5:** Belirtilen metillenmiş disilan ailesinde **iki yapı izomeri** vardır:
- **1,1-Dimetildisilan:** $(CH_3)_2SiH-SiH_3$, $C[SiH](C)[SiH_3]$.
- **1,2-Dimetildisilan:** $CH_3SiH_2-SiH_2CH_3$, $C[SiH_2][SiH_2]C$.

Çözüm

5.1 — Silisyum–silisyum bağının hidrolizi

Ana bileşik disilandır, Si_2H_6 , $[SiH_3][SiH_3]$. Sürece katılan küçük kimyasal türler su, H_2O , O ; hidroksit iyonu, OH^- , $[OH^-]$; ve dihidrojen, H_2 , $[H][H]$ türleridir.

Silisyum, koordinasyon sayısının artması yoluyla hidroksitin nükleofilik saldırısına uğrayabilir. Bu durum, görece zayıf olan Si—Si bağının kırılmasını kolaylaştırır. Güçlü Si—O bağlarının oluşması toplam dönüşümü elverişli kılar; başlangıçtaki Si—Si bağının polar olması gerekmez.

Hidrojen miktarını hesaplarken, bağ kırılmasının Si—Si bağı yerine her silisyuma bir hidroksil grubu bağladığı dikkate alınır. Bu hidroksil gruplarını iki su molekülü sağlar; geriye kalan iki hidrojen atomu bir dihidrojen molekülü oluşturur.

Dolayısıyla,

bir Si—Si bağının katkısı bir H_2 .

Bu sonuç, yükseltgenme basamaklarının hesabıyla da uyumludur: her silisyum +III basamağından +IV basamağına geçerek sudan gelen hidrojenin indirgenmesi için toplam iki elektron sağlar.

5.2 — Silisyum–hidrojen bağlarının hidrolizi

Silisyumun elektronegatifliği hidrojeninkinden daha düşüktür; bu nedenle bir Si—H bağında silisyum kısmi pozitif, hidrür karakterindeki hidrojen ise kısmi negatif yüklüdür.

Hidroliz sırasında bir hidroksil grubu, silisyuma bağlı hidrojenin yerini alır. Bu hidrojen, sudan gelen protonik bir hidrojenle birleşerek dihidrojen oluşturur. Sonuç olarak, her Si–H bağının bir Si–OH grubuyla değiştirilmesi bir su molekülü tüketir ve bir hidrojen molekülü açığa çıkarır.

Metil grupları, Si–C bağları aracılığıyla bağlı kalır. Bu nedenle, silisyuma bağlı $6 - x$ hidrojen atomu ve bir Si–Si bağı içeren bir molekül için elde edilen ilişki şöyledir:

$$n(\text{H}_2) = (7 - x) n(\text{metillenmiş disilan}).$$

5.3 — x değerinin hesaplanması

Hidrojen ideal gaz olarak ele alınıp

$$V = 27.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

ve $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanıldığında,

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(97400 \text{ Pa})(27.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(294 \text{ K})} \\ &= 1.108 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Silisyum, karbon ve hidrojen için sırasıyla 28.085, 12.011 ve 1.008 g mol^{-1} standart atomik molar kütleleri kullanıldığında,

$$\begin{aligned} M(x) &= 2(28.085) + (6 - x)(1.008) + x(12.011 + 3(1.008)) \\ &= (62.218 + 14.027x) \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Numunenin kütlesi 0.020 g olduğundan,

$$1.108 \times 10^{-3} \text{ mol} = (7 - x) \frac{0.020 \text{ g}}{(62.218 + 14.027x) \text{ g mol}^{-1}}.$$

Yuvarlanmamış ara değerlerle çözüm yapıldığında $x \approx 2.00$ bulunur. x , metil sübstituentlerinin sayısını verdiği için,

$$x = 2.$$

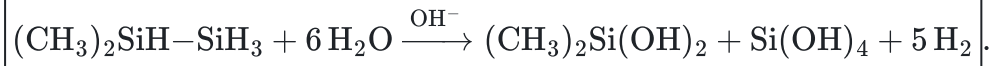
Kontrol amacıyla, molar kütle 90.27 g mol^{-1} olup yaklaşık $2.22 \times 10^{-4} \text{ mol}$ bileşiğe karşılık gelir. Bileşiğin dört Si–H bağı ve bir Si–Si bağı, ölçülen hacimle uyumlu olarak beş eşdeğer hidrojen verir.

5.4 — Tam hidroliz denklemleri

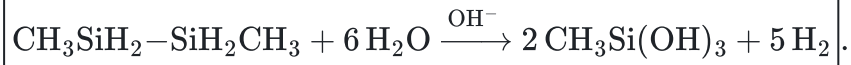
Her silisyum, her bir Si–H bağı ve Si–Si bağının kendisine ait ucu için bir hidroksil grubu kazanır. Birincil ürünler şunlardır:

Ürün	Adı	SMILES
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	Dimetilsilandirol	<chem>C[Si](C)(O)O</chem>
$\text{Si}(\text{OH})_4$	Ortosilisik asit	<chem>O[Si](O)(O)O</chem>
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$	Metilsilantriol	<chem>C[Si](O)(O)O</chem>

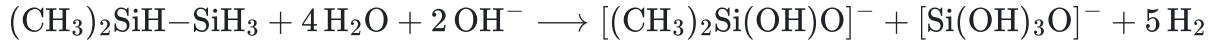
1,1-dimetildisilan için, iki metil grubu taşıyan silisyum iki hidroksil grubu, diğer silisyum ise dört hidroksil grubu kazanır:



1,2-dimetildisilan için, her silisyum üç hidroksil grubu kazanır:



Bu denklemler, hidrolizlenebilir bağların tamamen kırılmasını ifade eder. Bazı çözeltilerde hidroksillenmiş ürünler asit-baz dengesine ulaşır. Örneğin, **her silisyumdaki bir hidroksil grubunun protonu uzaklaştırıldığında**, buna karşılık gelen denkleştirilmiş net iyon denklemleri şöyledir:



ve



Bu gösterimlerdeki iyonlar şunlardır:

İyon	Adı	SMILES
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}]^-$	Hidroksi(dimetil)silanolat	<chem>C[Si](C)(O)[O-]</chem>
$[\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}]^-$	Trihidrojen ortosilikat	<chem>O[Si](O)(O)[O-]</chem>
$[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]^-$	Dihidroksi(metil)silanolat	<chem>C[Si](O)(O)[O-]</chem>

Daha fazla proton uzaklaşması veya kondenzasyon, çözelti koşullarına bağlıdır ve beş eşdeğerlik hidrojen miktarını değiştirmez.

5.5 — İzomerlerin sayılması

İki metil grubunu eşdeğer iki silisyum atomu arasında dağıtalım. Birbirinden farklı dağılımlar şunlardır:

$$(2, 0) \quad \text{ve} \quad (1, 1).$$

(0, 2) dağılımı, silisyum atomlarının yerleri değiştirildiğinde (2, 0) ile aynıdır.

İzomer	Yapı formülü	SMILES
1,1-Dimetildisilan	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{SiH}_3$	<chem>C[SiH](C)[SiH3]</chem>
1,2-Dimetildisilan	$\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{CH}_3$	<chem>C[SiH2][SiH2]C</chem>

İki yapının hiçbirinde stereojenik bir silisyum merkezi yoktur: her silisyum en az iki özdeş süstitüente sahiptir. Tekli Si-Si bağı etrafındaki dönme, ek yapı izomerleri değil, konformasyonlar oluşturur.

Dolayısıyla, istenen sayı **2** olur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Organik kimya, sentezler: benzaldehit ve malonik asitten elde edilen ürünler

(Organik kimya, sentezler)

Benzaldehit ve malonik asit, piridin içinde 80 °C'de tepkimeye girerek (diğer ürünlerin yanı sıra) CO₂ ve teorik değerin yaklaşık % 80'i kadar verimle **A** bileşiğini oluşturmuştur. 1.48 g **A**'nın oda sıcaklığında ve normal basınçta Pt üzerinde katalitik hidrojenlenmesi, 0.25 litre hidrojen tüketimiyle **B**'yi vermiştir. **B**'nin bir polifosforik asitle tepkimesinde (Friedel–Crafts koşulları), asidik özellikte iki izomerik yan ürünle birlikte **C** bileşiği izole edilebilir. **Da** ve **Db** yan ürünleri, tepkime ortamında **B**'nin derişimi yüksek olduğunda daha fazla miktarda oluşabilir; seyreltilerek oluşumları baskılanabilir.

C'nin element analizi, % 81.8 karbon ve % 6.1 hidrojen içerdiğini göstermektedir. **Da** ve **Db** için deneysel hata sınırları içinde aynı olan karşılık gelen değerler, sırasıyla % 76.6 ve % 6.4'tür. Hem 2.82 g **Da**'nın hem de aynı miktarda **Db**'nin nötrleştirilmesi için yaklaşık 100 cm³ 0.1 N potasyum hidroksit çözeltisi gerekir. **C**, damıtılarak saflaştırılabilir (kaynama noktası 243 – 245 °C); saflaştırıldıktan sonra erime noktası 40 °C ve yoğunluğu 1.09 g/cm³ olarak bulunur. Bağlı molekül kütlesi kütle spektrometrisiyle elde edilebilir ve değeri 132'dir.

Bu bilgileri kullanarak aşağıdaki soruları çözünüz:

6.1 A'nın yapı formülü.

6.2 B'nin yapı formülü.

6.3 C'nin yapı formülü.

6.4 Da ve Db'nin yapı formülleri.

6.5 Mümkün olan en basit başlangıç maddelerini kullanarak ve en az bir C–C bağı oluşturarak **A**'nın sentezi için alternatif bir yol veriniz.

6.6 Mümkün olan en basit başlangıç maddelerini kullanarak ve en az bir C–C bağı oluşturarak **B**'nin sentezi için alternatif bir yol veriniz.

6.7 Aşağıdaki tepkimelerin ürünlerinin yapı formüllerini veriniz:

- C** + hydroxylamine (with acid catalysis) →
- C** + phenylmagnesium bromide (C₆H₅MgBr) and subsequent treatment under acidic conditions →
- C** + benzaldehyde + C₂H₅O[−] Na⁺ →

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 6.1 — A:** Sinamik asit, genellikle baskın olarak *E* izomeri: O=C(O)/C=C/c1ccccc1.
- 6.2 — B:** 3-Fenilpropanoik asit (hidrosinamik asit): O=C(O)CCc1ccccc1.
- 6.3 — C:** İndan-1-on: O=C1CCc2ccccc21.
- 6.4 — Da ve Db:** Etiketler keyfî olarak atanırsa:
- Da:** 3-[2-(3-Fenilpropanoil)fenil]propanoik asit, orto izomeri:
O=C(O)CCc1ccccc1C(=O)CCc1ccccc1.

- **Db:** 3-[4-(3-Fenilpropanoil)fenil]propanoik asit, para izomeri:
O=C(O)CCc1ccc(C(=O)CCc2ccccc2)cc1.
- **6.5:** Benzaldehit ve asetik anhidritten, sodyum asetat ve ısı kullanılarak, ardından hidroliz uygulanarak **A**'nın Perkin sentezi.
- **6.6:** **B**'nin malonik ester sentezi: dietil malonatı benzilleyiniz, ardından hidroliz ve dekarboksilasyon uygulayınız.
- **6.7(a):** İndan-1-on oksim: ON=C1CCc2ccccc21; *E/Z* bileşimi belirtilmemiştir.
- **6.7(b):** Başlangıçta oluşan tersiyer alkolün asit katalizli dehidrasyonu ile oluşan 3-fenil-1H-inden: c1ccc(C2=CCc3ccccc32)cc1.
- **6.7(c):** 2-Benzilidenindan-1-on, genellikle baskın olarak *E*:
O=C1/C(=C/c2ccccc2)Cc2ccccc21.

Çözüm

6.1 — A'nın belirlenmesi

Benzaldehit O=Cc1ccccc1 ve malonik asit O=C(O)CC(=O)O, piridin c1ccncc1 içinde Knoevenagel–Doebner kondenzasyonuna uğrar.

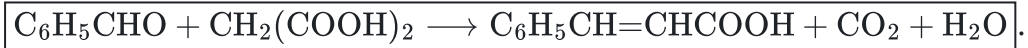
Kondenzasyon ilk olarak benzilidenmalonik asidi O=C(O)C(=Cc1ccccc1)C(=O)O verir:



Ardından dekarboksilasyonla sinamik asit oluşur:



Yan ürünler su O ve karbon dioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Dolayısıyla toplam denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Buna göre **A**, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ formüllü sinamik asittir ve molar kütlesi şöyledir:

$$M_A = 9(12) + 8(1) + 2(16) = 148 \text{ g mol}^{-1}.$$

Genellikle ana ürün, daha kararlı olan *E* izomeridir.

6.2 — B'nin belirlenmesi

Hidrojenlenen **A**'nın madde miktarı şöyledir:

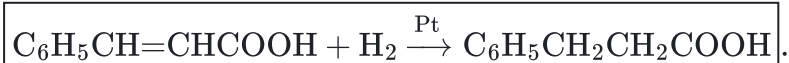
$$n_A = \frac{1.48 \text{ g}}{148 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0100 \text{ mol}.$$

A'nın her bir molü başına bir mol moleküler hidrojen, $[\text{H}][\text{H}]$, tepkimeye giriyorsa gözlenen hacim şu değere karşılık gelir:

$$V_m = \frac{0.25 \text{ L}}{0.0100 \text{ mol}} = 25 \text{ L mol}^{-1},$$

Bu değer, sorudaki verilerin hassasiyeti çerçevesinde, oda sıcaklığında ve normal basınçta bir gazla tutarlıdır. Dolayısıyla yaklaşık bir eşdeğer hidrojen tüketilir.

Hidrojenleme, yan zincirdeki çift bağı indirger:



Bu nedenle **B**, $C_9H_{10}O_2$ formüllü 3-fenilpropanoik asittir ve $M_B = 150 \text{ g mol}^{-1}$ değerine sahiptir.

6.3 — C'nin belirlenmesi

Oksijen yüzdesi şöyledir:

$$100 - 81.8 - 6.1 = 12.1\%.$$

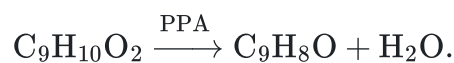
$M_C = 132 \text{ g mol}^{-1}$ ve yaygın olarak kullanılan tam sayı atom kütleleri kullanıldığında, molekül başına atom sayıları elde edilir:

$$N_C = \frac{0.818(132)}{12} = 9.00, \quad N_H = \frac{0.061(132)}{1} = 8.05, \quad N_O = \frac{0.121(132)}{16} = 1.00.$$

Dolayısıyla molekül formülü şöyledir:



Bu formül, **B**'nin formülü olan $C_9H_{10}O_2$ 'den bir su molekülü kadar farklıdır:



Polifosforik asit, karboksil grubunu molekül içi Friedel–Crafts açılması için etkinleştirir. Aromatik halkanın orto konumundaki bir karbonu, karboksil karbonuna bağlanarak beş üyeli bir halka oluşturur.

Sonuç olarak **C**, **indan-1-on**dur. Beş üyeli halkası, karbonil karbonunu ve iki metilen grubunu içerir ve benzen halkasıyla ortak bir kenara sahiptir. Formülü ayrıca altı doymamışlık derecesi verir:

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 - 8}{2} = 6,$$

Bunlar benzen halkası, ek halka ve karbonil bağıyla açıklanır.

6.4 — Da ve Db'nin belirlenmesi

Potasyum hidroksit $[K^+] \cdot [OH^-]$ tek değerlikli bir bazdır. Titrasyonda kullanılan miktar şöyledir:

$$n_{\text{eq}} = (0.100 \text{ L})(0.1 \text{ eq L}^{-1}) \simeq 0.010 \text{ eq}.$$

Dolayısıyla her bir yan ürünün eşdeğer kütlesi şöyledir:

$$E = \frac{2.82 \text{ g}}{0.010 \text{ eq}} \simeq 282 \text{ g eq}^{-1}.$$

Derişime bağımlılık, iki **B** molekülünün katıldığı **moleküller arası** bir tepkimeye işaret eder. Bir molekülün etkinleştirilmiş karboksil grubu, diğer molekülün aromatik halkasını açılirse oluşan üründe bir karboksil grubu korunur:



Öngörülen molekül formülü ve molar kütle şöyledir:

$$2 C_9H_{10}O_2 - H_2O = C_{18}H_{18}O_3,$$

$$M_D = 2(150) - 18 = 282 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu ürün bir karboksil grubu içerdiği için eşdeğer kütlesi de 282 g eq^{-1} olup titrasyonla uyumludur. Hesaplanan element bileşimi şöyledir:

$$w_C = \frac{18(12)}{282} \times 100 = 76.6\%,$$

$$w_H = \frac{18(1)}{282} \times 100 = 6.38\% \approx 6.4\%.$$

Her ikisi de ölçülen değerlerle uyumludur.

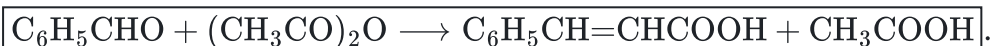
Mevcut $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ süstitüenti, aromatik halkaya bir alkil karbonu üzerinden bağlanır ve elektrofilik yer değiştirmeyi başlıca **orto ve para** konumlarına yönlendirir. Halkaya gelen grup $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 'tir. Böylece **Da** ve **Db** olarak listelenen iki yapı elde edilir.

Seyreltme, bu ürünlerin oluşumunu baskılar; çünkü moleküller arası açılma ikinci bir **B** molekülü gerektirirken **C**'nin oluşumunda tek bir molekül içinde halka kapanması gerçekleşir. **Da** ve **Db** etiketleri birbirleriyle değiştirilebilir.

6.5 — A'nın alternatif sentezi

Uygun bir alternatif, **Perkin tepkimesi**dir.

Benzaldehiti, sodyum asetat $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Na}+]$ varlığında asetik anhidrit $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$ ile ısıtınız, ardından sulu ortamda tepkime sonrası işlem uygulayınız. Toplam denkleştirilmiş denklem şöyledir:



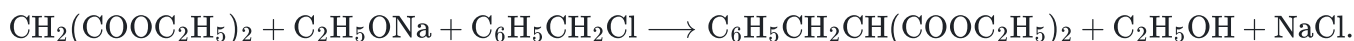
Diğer organik ürün asetik asittir $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

Yeni C–C bağı, başlangıçtaki aldehit karbonunu asetik anhidritten gelen bir metil karbonuna bağlar. Kondenzasyon ve ardından gerçekleşen hidroliz, genellikle baskın olarak *E*-sinnamik asit olan **A**'yı verir.

6.6 — B'nin alternatif sentezi

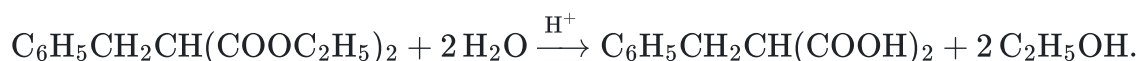
Standart bir alternatif, dietil malonat $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$ ve benzil klorür C1Cc1ccccc1 kullanılarak gerçekleştirilen **malonik ester sentezi**dir.

İlk olarak sodyum etoksit $\text{CC}[\text{O}-] \cdot [\text{Na}+]$, dietil malonattan bir proton uzaklaştırır. Oluşan malonat anyonu, $\text{CCOC}(=\text{O})[\text{CH}-]\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$, bir S_N2 tepkimesinde benzil klorüre saldırır. Birleştirilmiş denkleştirilmiş denklem şöyledir:

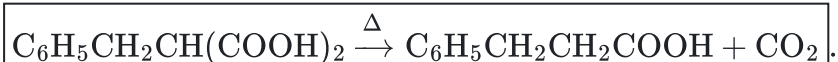


Organik ürün dietil benzilmalonattır $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(\text{Cc1ccccc1})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$. Birlikte oluşan ürünler etanol CCO ve sodyum klorürdür $[\text{Na}+] \cdot [\text{Cl}-]$.

Her iki ester grubunun hidrolizi, benzilmalonik asidi $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{Cc1ccccc1})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ verir:



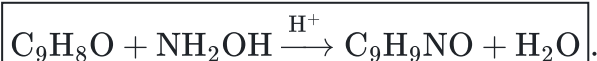
Ardından ısıtma, dekarboksilasyona yol açar:



Ürün **B**'dir. Gerekli yeni C–C bağı, benzil karbonu ile malonatın merkez karbonu arasında oluşur.

6.7(a) — Hidroksilaminle tepkime

Hidroksilamin NO , asit katalizi altında ketonun karbonil grubuyla kondenzasyona girerek **indan-1-on oksim** oluşturur:



Başlangıçtaki C=O grubu, C=N–OH grubuna dönüşür.

Atomların bağlanma düzeni ON=C1CCc2ccccc21 şeklindedir. İmin karbonuna bağlı iki halka yolu farklı olduğundan geometrik izomerler mümkündür:

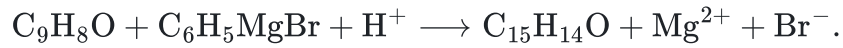
- (*E*)-İndan-1-on oksim: O/N=C1\CCc2ccccc21.
- (*Z*)-İndan-1-on oksim: O/N=C1/CCc2ccccc21.

Soruda bunların oranları belirlenmemiştir.

6.7(b) — Grignard katılması ve ardından asidik işlem

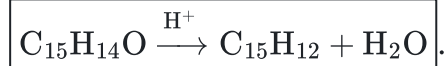
Fenilmagnezyum bromür Br[Mg]c1ccccc1, karbonil karbonuna bir fenil grubu katar. Bu SMILES, biçimsel bağlanma düzenini temsil eder; çözücü koordinasyonunu ve agregasyonu içermez.

Protonlanma başlangıçta rasemat olarak oluşan **1-fenilindan-1-ölü**, OC1(c2ccccc2)CCc2ccccc21, verir. Katılma ve asidik tepkime sonrası işlem için denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Burada tepkime sonrası işlemde yer alan iyonlar hidrojen iyonu [H⁺], magnezyum(II) iyonu [Mg²⁺] ve bromürdür [Br⁻].

Tersiyer benzilik alkol daha sonra **asit katalizli dehidrasyona** uğrar:

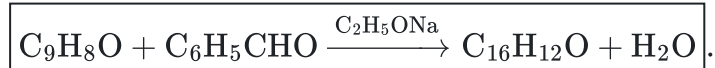


Hidroksil grubunun protonlanması, suyun ayrılmasını sağlar. Komşu metilen grubundan bir protonun uzaklaştırılması, bu karbon ile önceden karbonil karbonu olan karbon arasında bir çift bağ oluşturur.

Dolayısıyla son ürün **3-fenil-1H-indendir**, c1ccc(C2=CCc3ccccc32)cc1. Başlangıçtaki indanon numaralandırmasında fenil grubu C1'de kalır ve yeni çift bağ C1 ile C2 arasında yer alır; indenin yeniden numaralandırılması yukarıdaki adı verir.

6.7(c) — Benzaldehit ve sodyum etoksitle tepkime

Etoksit, indan-1-onun C2 karbonundan bir α-hidrojeni uzaklaştırır. Oluşan enolat benzaldehite saldırır ve aldol katılma ürünü su kaybederek konjuge bir enon oluşturur. Bu, bir Claisen–Schmidt kondenzasyonudur:



Ürün **2-benzilidenindan-1-on**dur. Başlangıçtaki keton karbonili korunur ve C2, ekzosiklik bir =CHC₆H₅ grubu taşır.

Genellikle tercih edilen *E* ürünü O=C1/C(=C/c2ccccc2)Cc2ccccc21 şeklindedir; fenil grubu ile halkanın karbonil taşıyan tarafı, ekzosiklik çift bağın karşı taraflarında yer alır.

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