

IChO 1987

Teorik sorular ve çözümler · Veszprém – Budapeşte, Macaristan · 5 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1987/

Soru 1: Bir atık su arıtma tesisinde karbonhidratın yükseltgenmesi ve fermentasyonu

Bir atık su arıtma tesisinde atık su arıtılırken, içerdiği karbonhidratın $(\text{CH}_2\text{O})_n$ %45'i tamamen yükseltgenir, %10'u fermentasyon yoluyla anaerobik olarak ayrışır (iki bileşen oluşur) ve geri kalanı çamurda kalır. Toplam gaz oluşumu günde 16 m^3 kadardır (25°C , 100 kPa).

1.1 Çamurda kalan karbonhidrat miktarı günde kaç kg'dır?

1.2 Metanın yanma ısısını (-882 kJ mol^{-1}) kullanarak, bir günde oluşan metanın yakılmasıyla üretilebilecek enerji miktarını hesaplayınız.

1.3 Atık sudaki karbonhidrat derişiminin 250 mg dm^{-3} olduğunu bilerek, tesiste günlük olarak arıtılan atık su miktarını günde m^3 su cinsinden hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

İki anlamlı basamakla:

- **1.1:** Çamurda 16 kg day^{-1} karbonhidrat kalır.
- **1.2:** Metanın yanmasıyla 52 MJ day^{-1} enerji açığa çıkar.
- **1.3:** Tesis $1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ atık su artır.

Çözüm

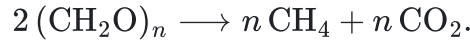
Süreçte yer alan moleküler türler oksijen $\text{O}=\text{O}$, karbon dioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, su O ve metandır C . Karbonhidratın $(\text{CH}_2\text{O})_n$ formülü basit formül düzeyinde bir bileşim belirtir; bu nedenle buna tek bir moleküler yapı veya SMILES atanamaz. Burada bir " CH_2O birimi", ayrı bir molekül değil, stokiyometrik bir sayım birimidir.

1.1 — Çamurda kalan karbonhidrat

Tam yükseltgenme sonucunda karbon dioksit ve su oluşur:



Bölüm 1.2'de metanın bir fermantasyon ürünü olduğu belirtilmiştir; diğer gaz ürün karbon dioksittir. Karbonhidratla karbonun ortalama yükseltgenme basamağı sıfırdır. Karbonun yükseltgenme basamağının -4 olduğu metanın oluşumu, karbonun yükseltgenme basamağının $+4$ olduğu eşit miktarda karbon dioksitin oluşumuyla dengelenir:



Dolayısıyla, karbonhidratın bileşim birimlerinin her bir molünden şu miktarlarda ürün oluşur:

- Tam yükseltgenme yoluyla: 1 mol CO_2 .
- Fermantasyon yoluyla: 0.5 mol CH_4 ve 0.5 mol CO_2 .

F , tesise giren CH_2O birimlerinin mol day^{-1} cinsinden miktarı olsun. Belirtilen gaz oluşumu, karbon dioksit ve metanın toplamı olarak alındığında,

$$\begin{aligned}\dot{n}(\text{CO}_2) &= (0.45 + 0.10/2)F = 0.50F, \\ \dot{n}(\text{CH}_4) &= (0.10/2)F = 0.05F,\end{aligned}$$

böylece

$$\dot{n}_{\text{gas}} = 0.55F.$$

$T = 298.15 \text{ K}$ için ideal gaz yasası kullanıldığında,

$$\dot{n}_{\text{gas}} = \frac{p\dot{V}}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5 \text{ Pa})(16 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 645.5 \text{ mol day}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$F = \frac{645.5}{0.55} = 1.174 \times 10^3 \text{ mol day}^{-1}.$$

Çamurda kalan kesir

$$1 - 0.45 - 0.10 = 0.45.$$

$M(\text{CH}_2\text{O}) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında,

$$\dot{m}_{\text{sludge}} = 0.45F(30.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) = 15.84 \text{ kg day}^{-1}.$$

Böylece,

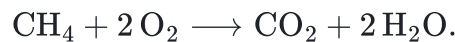
$$\boxed{\dot{m}_{\text{sludge}} \approx 16 \text{ kg day}^{-1}}.$$

1.2 — Metanın yanmasından elde edilen enerji

Metan üretim hızı

$$\dot{n}(\text{CH}_4) = 0.05F = 58.68 \text{ mol day}^{-1}.$$

Metanın yanma tepkimesi



Verilen yanma entalpisi kullanıldığında, günlük olarak açığa çıkan ısının pozitif miktarı

$$\dot{E} = -\dot{n}(\text{CH}_4)\Delta_c H = (58.68 \text{ mol day}^{-1})(882 \text{ kJ mol}^{-1}) = 5.175 \times 10^4 \text{ kJ day}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{\dot{E} \approx 52 \text{ MJ day}^{-1}}.$$

1.3 — Günlük olarak arıtılan atık su hacmi

Tesise giren toplam karbonhidrat kütlesi

$$\dot{m}_0 = F(30.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) = 35.21 \text{ kg day}^{-1}.$$

Verilen derişimin birimini dönüştürelim:

$$250 \text{ mg dm}^{-3} = 250 \text{ g m}^{-3} = 0.250 \text{ kg m}^{-3}.$$

Buna göre gerekli atık su debisi

$$\dot{V}_{\text{water}} = \frac{\dot{m}_0}{c} = \frac{35.21 \text{ kg day}^{-1}}{0.250 \text{ kg m}^{-3}} = 140.8 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

Böylece,

$$\dot{V}_{\text{water}} \approx 1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Hidratlı bir sodyum fosfatın asit-baz titrasyonu ile belirlenmesi

Fosforik asidin hidratlı bir sodyum tuzundan 500 mg, 50.0 cm³ 0.1 molar sülfürik asitte çözülür. Bu çözelti damıtılmış suyla 100.0 cm³ hacme seyreltilir ve çözeltinin 20.0 cm³ hacmindeki bir kısmı, indikatör olarak timolftalein kullanılarak 0.100 molar NaOH çözeltisiyle titre edilir. Büret okumalarının ortalaması 26.53 cm³'tür. Dönüm noktasındaki pH 10.00'dir.

Sorular:

2.1 Dönüm noktasında protonlanmış tüm $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ türlerinin molce yüzde dağılımını hesaplayınız.

2.2 Tuzun stokiometrik formülü nedir?

Kümülatif protonlanma sabitleri aşağıdaki bağıntıyla verilmektedir:

$$\beta_n = \frac{[\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^n}$$

Burada $\log \beta_1 = 11.70$; $\log \beta_2 = 18.6$; $\log \beta_3 = 20.6$.

Bağıl atom kütleleri: Na = 23.0; P = 31.0; H = 1.0; O = 16.0.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1:** Protonlanmamış fosfat da dahil olmak üzere dönüm noktasındaki dağılım yaklaşık olarak şöyledir:

Tür	Adı	SMILES	Molce yüzde
PO_4^{3-}	Fosfat	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>	1.95%

Tür	Adı	SMILES	Molce yüzde
HPO_4^{2-}	Hidrojen fosfat	<chem>O=P(O)([O-])[O-]</chem>	97.97%
H_2PO_4^-	Dihidrojen fosfat	<chem>O=P(O)(O)[O-]</chem>	0.078%
H_3PO_4	Fosforik asit	<chem>O=P(O)(O)O</chem>	$7.8 \times 10^{-10}\%$

• **2.2: Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat,**

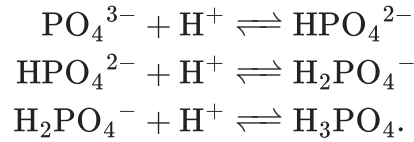


SMILES: [Na+].O=P(O)(O)[O-].O.O. Bu gösterim, iyonik bileşimi ve iki kristal suyu molekülünü temsil eder; kristaldeki yerleşim belirtilmemiştir.

Çözüm

2.1 — Fosfat dağılımı

Ardışık protonlanma dengeleri şöyledir:



Burada hidrojen iyonunun, diğer adıyla protonun, SMILES gösterimi [H+] şeklindedir.

pH 10.00'da,

$$h = [\text{H}^+] = 10^{-10.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

$\beta_0 = 1$ alınırsa, n bağlı proton içeren türün mol kesri şöyledir:

$$\alpha_n = \frac{\beta_n h^n}{D}, \quad D = 1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3.$$

Dolayısıyla bağıl miktarlar şöyledir:

$$\begin{aligned}\text{PO}_4^{3-} &: 1, \\ \text{HPO}_4^{2-} &: 10^{11.70-10.00} = 50.1187, \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- &: 10^{18.6-20.00} = 0.0398107, \\ \text{H}_3\text{PO}_4 &: 10^{20.6-30.00} = 3.98107 \times 10^{-10}.\end{aligned}$$

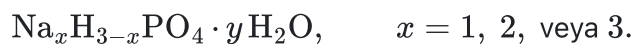
Böylece $D = 51.1585$ bulunur. Her bir bağıl miktar D 'ye bölünüp 100 ile çarpıldığında yukarıda listelenen yüzdeler elde edilir.

Titrasyon hesabında kullanılmak üzere, fosfat grubu başına ortalama bağlı proton sayısı şöyledir:

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 \\ &= 0.979674736 + 2(0.000778183) + 3(7.78183 \times 10^{-12}) \\ &= 0.981231.\end{aligned}$$

2.2 — Hidratlı tuzun belirlenmesi

Tuzu şu şekilde yazalım:



20.0 cm³ hacmindeki alikot, başlangıçtaki tuzdan

$$m = 0.500 \text{ g} \times \frac{20.0}{100.0} = 0.100 \text{ g}$$

ve bunun yanında

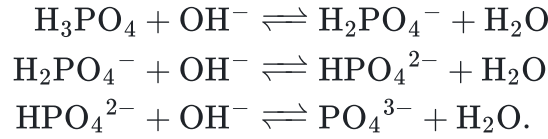
$$n_S = (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.0500 \text{ L}) \frac{20.0}{100.0} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

sülfürik asit içerir.

pH 10'da sülfürik asit ($\text{O}=\text{S}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$), her iki asidik protonunu da kaybederek sülfat ($\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])$) oluşturmuştur:



Sodyum hidroksit ($[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$), nötralleşme sırasında su (O) oluşturan hidroksit iyonlarını ($[\text{OH}^-]$) sağlar. Fosfatın nötralleşme dengeleri şöyledir:



Eklenen sodyum hidroksit miktarı şöyledir:

$$n_B = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.02653 \text{ L}) = 2.653 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Sülfürik asidin iki asidik protonu hesaba katıldıktan sonra geriye kalan baz tüketimi şöyledir:

$$n_B - 2n_S = 2.653 \times 10^{-3} - 2.000 \times 10^{-3} = 6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Her fosfat grubu başlangıçta $3 - x$ asidik proton taşır ve dönüm noktasında ortalama $\bar{n} = 0.981231$ protonu bağlı tutar. Dönüm noktasındaki bilançoda serbest hidrojen ve hidroksit iyonları ihmal edildiğinde, fosfatın molü başına net baz tüketimi dolayısıyla şöyledir:

$$(3 - x) - \bar{n} = 2.018769 - x.$$

Alikottaki fosfat miktarı n_P ise,

$$6.530 \times 10^{-4} = (2.018769 - x)n_P.$$

Bu nedenle hidratlı tuzun molar kütlesi şu olmalıdır:

$$M = \frac{0.100 \text{ g}}{n_P} = \frac{(0.100 \text{ g})(2.018769 - x)}{6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}}.$$

Olası üç sodyum içeriği şu sonuçları verir:

x	Hesaplanan molar kütle	Değerlendirme
1	156.0 g mol^{-1}	Mümkün
2	2.874 g mol^{-1}	İmkânsız: yalnızca susuz tuzun molar kütlesi bile 142.0 g mol^{-1} değerindedir
3	Fosfat miktarının negatif olmasını gerektirir	İmkânsız

Dolayısıyla $x = 1$ olur. Susuz kısmın molar kütlesi şöyledir:

$$M_{\text{anhydrous}} = 23.0 + 2(1.0) + 31.0 + 4(16.0) = 120.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Hidratasyon sayısı şöyledir:

$$y = \frac{156.0 - 120.0}{18.0} = 2.00.$$

Dolayısıyla,

sodyum dihidrojen fosfat dihidrat, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Kontrol amacıyla, bu formülden

$$n_P = \frac{0.100}{156.0} = 6.41026 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

ve dolayısıyla

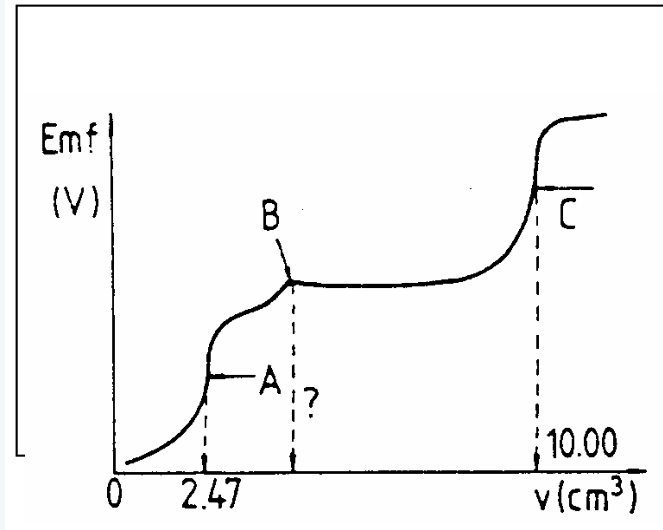
$$V_B = \frac{2.000 \times 10^{-3} + (1.018769)(6.41026 \times 10^{-4})}{0.100} = 0.0265306 \text{ L} = 26.53 \text{ cm}^3,$$

elde edilir; bu da bildirilen titrasyon hacmiyle uyumludur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Klorür-siyanür karışımının gümüş nitratla potansiyometrik titrasyonu

Potasyum klorür ve potasyum siyanür içeren nötr bir çözeltinin 25.00 cm^3 hacmindeki örneği, 25°C 'de bir gümüş elektrot ve KNO_3 tuz köprüsüne sahip normal kalomel yarı hücresi kullanılarak standart 0.1000 molar gümüş nitrat çözeltisiyle potansiyometrik olarak titre edilmektedir. Siyanür iyonlarının protonlanması ihmal edilebilir düzeydedir. Elde edilen potansiyometrik eğri (emk (V) ile büret okumaları (cm^3 cinsinden) arasındaki ilişki) Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1

3.1 Titrasyon sırasında gerçekleşen tepkimelerin dönüm noktaları A, B ve C ile işaretlenmiştir. Her tepkime için denkleştirilmiş iyon denklemini yazınız.

3.2 B noktasına ulaşmak için gereken titrant hacmi nedir?

3.3 Örnek çözeltideki KCl ve KCN derişimlerini (mol dm^{-3} cinsinden) hesaplayınız.

3.4 A ve C noktalarındaki emk okumalarını volt cinsinden hesaplayınız.

3.5 C noktasında çözeltideki ve çökelekteki Cl^-/CN^- mol oranı nedir?

Veriler:

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.800 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Kalomel}) = 0.285 \text{ V}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) = 10^{-15.8}$$

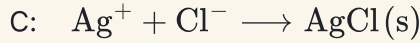
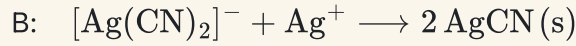
$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-9.75}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{21.1}$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 3.1



• 3.2 $V_B = 4.94 \text{ cm}^3$.

• 3.3 Hesaplanan derişimler şöyledir:

$$c(\text{KCl}) = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{KCN}) = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}$$

• 3.4

$$E_A = 0.0467 \text{ V} \approx 0.047 \text{ V}, \quad E_C = 0.2287 \text{ V} \approx 0.229 \text{ V}.$$

• 3.5 C noktasında:

• Çözeltideki serbest iyonların oranı: $[\text{Cl}^-]/[\text{CN}^-] = 1.12 \times 10^6$.

• Kompleks hâlindeki siyanür de dâhil olmak üzere toplam çözünmüş klorür/siyanür oranı: 2.81 .

• Çökelekteki klorür/siyanür oranı: $\approx 1.024 \approx 1.02$.

Çözüm

Aşağıda kullanılan kimyasal türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir:

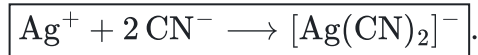
Tür	Adı	SMILES
Ag^+	Gümüş(I) iyonu	[Ag+]
Cl^-	Klorür iyonu	[Cl-]
CN^-	Siyanür iyonu	[C-]#N

Tür	Adı	SMILES
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Disiyanoarjentat(I) iyonu	$\text{N}\#[\text{C-}]\rightarrow[\text{Ag+}]\leftarrow[\text{C-}]\#\text{N}$
AgCN	Gümüş siyanür	$[\text{Ag+}]\cdot[\text{C-}]\#\text{N}$
AgCl	Gümüş klorür	$[\text{Ag+}]\cdot[\text{Cl-}]$
KCN	Potasyum siyanür	$[\text{K+}]\cdot[\text{C-}]\#\text{N}$
KCl	Potasyum klorür	$[\text{K+}]\cdot[\text{Cl-}]$
AgNO_3	Gümüş nitrat	$[\text{Ag+}]\cdot[\text{O-}][\text{N+}](=\text{O})[\text{O-}]$
KNO_3	Potasyum nitrat	$[\text{K+}]\cdot[\text{O-}][\text{N+}](=\text{O})[\text{O-}]$

Kompleksin SMILES gösteriminde koordinasyon bağları için oklar kullanılır; iki siyanür ligandı karbon üzerinden bağlanarak gümüş çevresinde doğrusal koordinasyon oluşturur. Tuzların bağlantısız SMILES gösterimleri kristal örgüleri değil, iyonik formül birimlerini belirtir. Elektrot malzemeleri gümüş, $[\text{Ag}]$, ve kalomeldir (civa(I) klorür), $[\text{Cl-}]\cdot[\text{Hg+}][\text{Hg+}]\cdot[\text{Cl-}]$; bu gösterimler de söz konusu maddelerin uzanımlı katı yapılarını betimlemez.

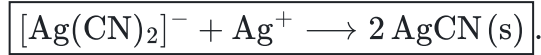
3.1 — Tepkimelerin belirlenmesi

Disiyanoarjentat(I) iyonunun oluşum sabitinin büyük olması, siyanür bulunduğu sürece eklenen gümüşün çözünür kompleks içinde kuvvetle bağlanması anlamına gelir:



Amaçlanan stokiyometrik yorumda **A**, başlangıçtaki siyanürün bu komplekse dönüşümünü gösterir. Bu noktada başlangıçtaki her iki mol siyanür başına bir mol gümüş eklenmiş olur.

Daha fazla gümüş eklenmesi, kompleksi çözünmeyen gümüş siyanüre dönüştürür:

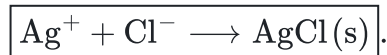


Bu tepkimenin denge sabiti

$$K = \frac{1}{\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2} = \frac{1}{10^{21.1}(10^{-15.8})^2} = 10^{10.5},$$

olduğundan denge kuvvetle çökeltme yönündedir. **B**, bu tepkimenin stokiyometrik dönüm noktasıdır: başlangıçtaki siyanürün tamamı gümüş siyanür olarak kabul edilir.

Geriye kalan gümüş, klorürü çöktürür:



C, bu son çökelmenin tamamlandığı noktayı gösterir.

3.2 — B noktasındaki hacim

Başlangıçtaki siyanür miktarı $n_{\text{CN},0}$, titrant derişimi ise c_t olsun. A noktasında,

$$c_t V_A = \frac{n_{\text{CN},0}}{2}.$$

İkinci tepkime için aynı miktarda gümüşün bir kez daha eklenmesi gerekir. Dolayısıyla,

$$V_B = 2V_A = 2(2.47) = 4.94 \text{ cm}^3.$$

3.3 — Başlangıç derişimleri

A noktasından,

$$n_{\text{CN},0} = 2c_t V_A = 2(0.1000)(2.47 \times 10^{-3}) = 4.94 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

C noktasında, başlangıçtaki her bir mol siyanür veya klorür başına bir mol gümüş tüketilmiştir:

$$n_{\text{CN},0} + n_{\text{Cl},0} = c_t V_C = (0.1000)(10.00 \times 10^{-3}) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Buna göre,

$$n_{\text{Cl},0} = 1.000 \times 10^{-3} - 4.94 \times 10^{-4} = 5.06 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Başlangıçtaki örnek hacmine bölüldüğünde şu derişimler elde edilir:

$$c(\text{KCl}) = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}$$

ve

$$c(\text{KCN}) = \frac{4.94 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}$$

3.4 — Elektromotor kuvvetler

25 °C'de, derişimler ideal aktiviteler olarak kullanıldığında,

$$E_{\text{cell}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{calomel}} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Böylece,

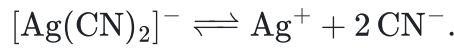
$$E_{\text{cell}} = 0.515 \text{ V} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

A noktasında.

Titrasyon eğrisinin idealleştirilmiş ele alınışında, A noktasında çökelek bulunmadığı varsayılır. Kompleks derişimi, eklenen gümüş miktarının toplam hacme bölümü olarak alınır:

$$D_A = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]_A \approx \frac{(0.1000)(2.47 \times 10^{-3})}{(25.00 + 2.47) \times 10^{-3}} = 8.9916 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Ayrışma şu denkleme göre gerçekleşir:



$s_A = [\text{Ag}^+]_A$ yazıldığında, stokiyometrik denklikten şu sonuç elde edilir:

$$[\text{CN}^-]_A = 2s_A.$$

Dolayısıyla,

$$\beta_2 = \frac{D_A}{s_A(2s_A)^2} = \frac{D_A}{4s_A^3},$$

ve buradan

$$s_A = \left(\frac{8.9916 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{21.1}} \right)^{1/3} = 1.2132 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Nernst denkleminde yerine konulduğunda şu değer elde edilir:

$$E_A = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.2132 \times 10^{-8}) = 0.0467 \text{ V}$$

C noktasında.

Her iki çökelek de bulunduğundan her iki çözünürlük çarpımı bağıntısı da geçerlidir. Şu tanımları yapalım:

$$s = [\text{Ag}^+], \quad \ell = [\text{Cl}^-], \quad c = [\text{CN}^-], \quad d = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-].$$

O hâlde

$$\ell = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{s}, \quad c = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})}{s},$$

ve

$$d = \beta_2 s c^2 = \frac{\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2}{s}.$$

Toplam stokiyometrik dönüm noktasında seyirci iyonların yükleri birbirini dengeler. Bu nedenle elektronörlük şu koşulu gerektirir:

$$s = \ell + c + d.$$

Kompleksin iki siyanür ligandı içermesine rağmen bir negatif yük katkısı yaptığına dikkat ediniz. Yerine koyma işlemiyle şu bağıntı elde edilir:

$$s^2 = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) + K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + \beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2.$$

Sayısal olarak,

$$s = \sqrt{10^{-9.75} + 10^{-15.8} + 10^{21.1-31.6}} = 1.4472 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Böylece,

$$E_C = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.4472 \times 10^{-5}) = 0.2287 \text{ V}.$$

3.5 — C noktasındaki klorür/siyanür oranları

Serbest iyonlar için, iki çözünürlük çarpımı denklemini birbirine bölündüğünde gümüş derişimi sadeleşir:

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})} = 10^{-9.75+15.8} = 10^{6.05} = 1.12 \times 10^6.$$

Ancak çözünmüş siyanürün büyük bölümü kompleks hâlinde. Yukarıda hesaplanan derişimler şöyledir:

$$\begin{aligned} &= 1.2287 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{CN}^-] &= 1.0951 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] &= 2.1850 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

İstenen çözelti oranında **çözünmüş siyanürün tamamı** hesaba katılıyorsa her kompleks iki siyanür birimi katkısında bulunmalıdır:

$$\begin{aligned}
 R_{\text{dissolved}} &= \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} \\
 &= \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + 2\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2} \\
 &= \boxed{2.81}.
 \end{aligned}$$

Çökelekte, gümüş klorürün her formül birimi bir klorür, gümüş siyanürün her formül birimi ise bir siyanür içerir. Amaçlanan stokiyometrik yaklaşımda olduğu gibi çözünmüş küçük kesirler ihmal edildiğinde,

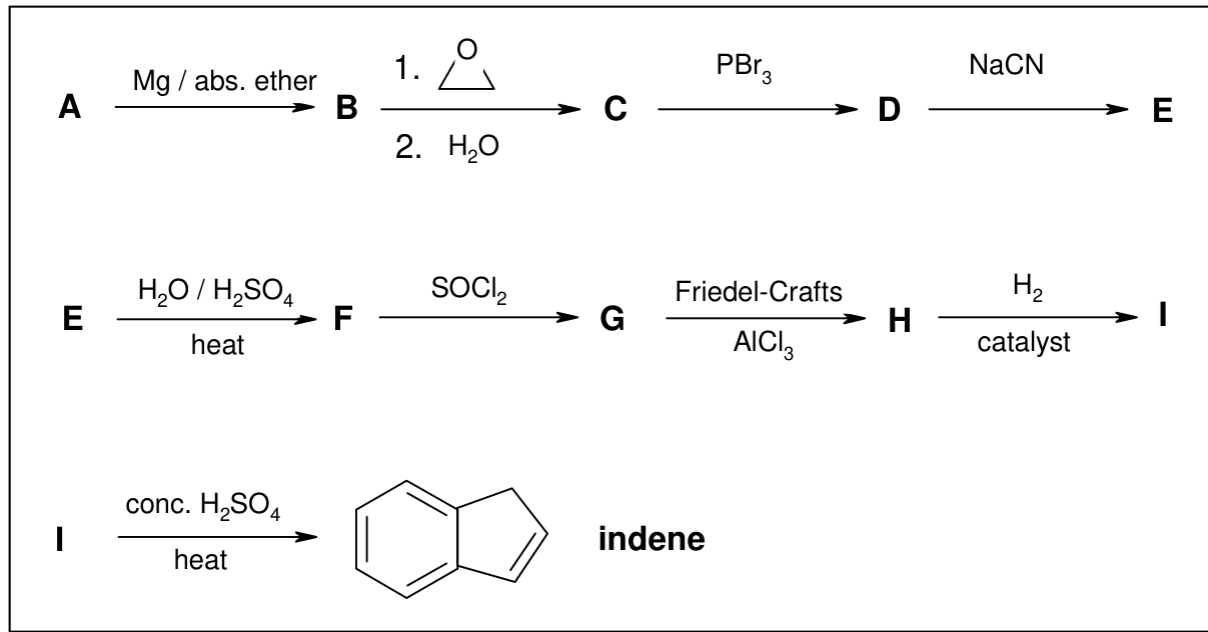
$$R_{\text{precipitate}} \approx \frac{n_{\text{Cl},0}}{n_{\text{CN},0}} = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{4.94 \times 10^{-4}} = 1.0243 \approx 1.02.$$

Hesaplanan çözünmüş miktarlar çıkarılırsa 1.02374 elde edilir; bu değer yuvarlandığında aynı sonucu verir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: İndene götüren tepkime dizisi (A-I bileşikleri)

Aşağıdaki tepkime dizisinde A ile I arasındaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Soru 4 — A-I bileşikleri. Başlangıç halojenürü olarak bromobenzen alındığında:

- A:** Bromobenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. SMILES: BrC1=CC=CC=C1.
- B:** Fenilmagnezyum bromür, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. SMILES: Br[Mg]C1=CC=CC=C1.
- C:** 2-Feniletan-1-ol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. SMILES: OCCc1ccccc1.

- **D:** (2-Bromoetil)benzen, $C_6H_5CH_2CH_2Br$. SMILES: BrCCc1ccccc1.
- **E:** 3-Fenilpropannitril, $C_6H_5CH_2CH_2CN$. SMILES: N#CCCc1ccccc1.
- **F:** 3-Fenilpropanoik asit, $C_6H_5CH_2CH_2COOH$. SMILES: O=C(O)CCc1ccccc1.
- **G:** 3-Fenilpropanoil klorür, $C_6H_5CH_2CH_2COCl$. SMILES: O=C(Cl)CCc1ccccc1.
- **H:** İndan-1-on, C_9H_8O . SMILES: O=C1CCc2ccccc21.
- **I:** İndan-1-ol, $C_9H_{10}O$. Stereokimyası belirtilmemiş SMILES: OC1CCc2ccccc21. Akiral bir hidrojenasyon katalizörü kullanıldığında, O[C@H]1CCc2ccccc21 ve O[C@@H]1CCc2ccccc21 bileşiklerinin rasemik bir karışımıdır.

Başlangıçtaki halojen tek bir seçenikle sınırlandırılmamıştır; bromür seçimi tutarlı ve eksiksiz bir tepkime dizisi verir.

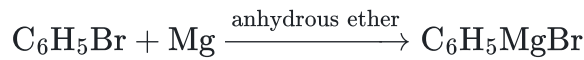
Çözüm

Soru 4

Son ürün **indendir**; SMILES gösterimi C1C=Cc2ccccc21 şeklindedir. Beş üyeli halkası, aromatik halkayla ortak olan iki karbonun yanı sıra üç karbon daha içerir. Bu nedenle, belirtilen Friedel–Crafts halkalaşması, $-CH_2CH_2COCl$ zincirini taşıyan bir aromatik halka gerektirir. Etilen oksit tepkimesi yan zincirin iki karbonunu, siyanür ise üçüncü karbonunu sağlar.

A → B: Grignard reaktifinin oluşumu

Magnezyum, susuz eterde bromobenzenin karbon–brom bağına katılır:

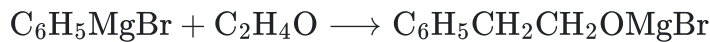


Böylece **A** bromobenzen, **B** ise fenilmagnezyum bromürdür.

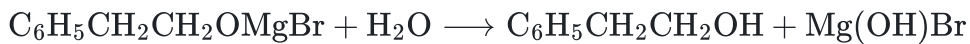
B için verilen SMILES gösterimi, biçimsel bağlanma düzenini temsil eder. Eterde magnezyum merkezine çözücü molekülleri koordine olur ve reaktif, birbirleriyle birleşmiş türler hâlinde bulunabilir.

B → C: etilen oksit kullanılarak iki karbon eklenmesi

Oksijen içeren üç üyeli halka **etilen oksit (oksiran)** olup SMILES gösterimi C1CO1 şeklindedir. Fenil grubu bir halka karbonuna saldırarak halkayı açar ve bir magnezyum alkoksit oluşturur:



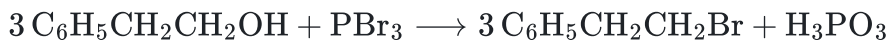
Ara ürün, biçimsel olarak Br[Mg]OCCc1ccccc1 SMILES gösterimiyle temsil edilen **magnezyum bromür 2-feniletanolattır**. Su, bu ara ürünün oksijenini protonlar:



Sonuç olarak **C**, 2-feniletan-1-ol'dür. Etilen oksidin eşdeğer iki karbonu, fenil grubu ile hidroksil grubu arasındaki iki metilen grubunu oluşturur.

C → D: hidroksilin bromla yer değiştirmesi

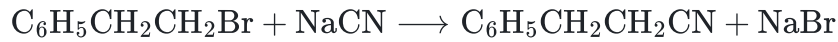
Fosfor tribromür, birincil alkolü karşılık gelen bromüre dönüştürür:



Böylece **D**, (2-bromoetil)benzendir.

D → E: siyanürle yer değiştirme

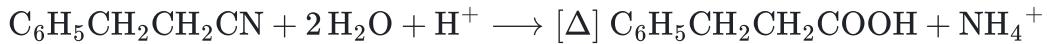
Siyanür, karbon atomu üzerinden saldırır ve bir S_N2 tepkimesiyle bromürün yerini alır:



Bu işlem yan zincire bir karbon ekler. Dolayısıyla **E**, 3-fenilpropanitrildir.

E → F: nitrilin asidik hidrolizi

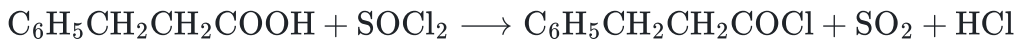
Sulu sülfürik asitle ısıtma, nitrili hidroliz ederek bir karboksilik aside dönüştürür. Denkleştirilmiş net iyon denklemi şöyledir:



Nitril karbonu karboksil karbonuna dönüşürken azot, asidik çözeltide SMILES gösterimi $[NH_4^+]$ olan **amonyuma** dönüşür. Bu nedenle **F**, 3-fenilpropanoik asittir.

F → G: açıl klorürün oluşumu

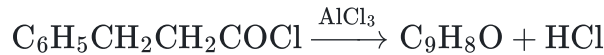
Tiyonil klorür, karboksilik asidi karşılık gelen açıl klorüre dönüştürür:



Böylece **G**, 3-fenilpropanoil klorürdür.

G → H: molekül içi Friedel–Crafts açılınması

Alüminyum klorür, açıl klorürü etkinleştirir. Aromatik halka, mevcut yan zincire göre orto konumundan açıl karbonuna bir bağ oluşturarak beş üyeli bir halkayı kapatır:

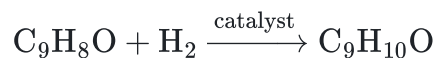


Yeni halka; karbonil karbonunu, iki metilen karbonunu ve birbirine komşu iki aromatik karbonu içerir. Karbonil karbonu, halkaların kaynaştığı aromatik karbonlardan birinin hemen yanında bulunur; bu da **H**'nin **indan-1-on** olduğunu gösterir.

Tepkimeye girebilecek iki orto konumu eşdeğerdir ve aynı ürünü verir.

H → I: ketonun indirgenmesi

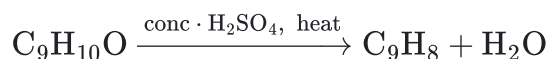
Katalitik hidrojenasyon, karbonil grubunu ikincil bir alkole indirger:



Dolayısıyla **I**, **indan-1-ol**dür. Alkol grubunu taşıyan karbon stereojeniktir. Akiral bir katalizör kullanıldığında, karbonilin her iki yüzünden gerçekleşen hidrojenasyon, iki enantiyomeri eşit miktarlarda verir.

I → inden: dehidrasyon

İndan-1-olün derişik sülfürik asitle ısıtılması su ayrılmasına yol açar:



Hidroksil grubu 1 numaralı karbondan, bir hidrojen ise komşu metilen karbonundan ayrılır ve 1 ile 2 numaralı karbonlar arasında çift bağ oluşur. Böylece soruda gösterilen inden yapısı elde edilir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Organik kimya soruları: klorlama, alkoller, aldoheksozlar, C₄H₈ izomerleri, lesitin, sitrik asit döngüsü, NAD⁺

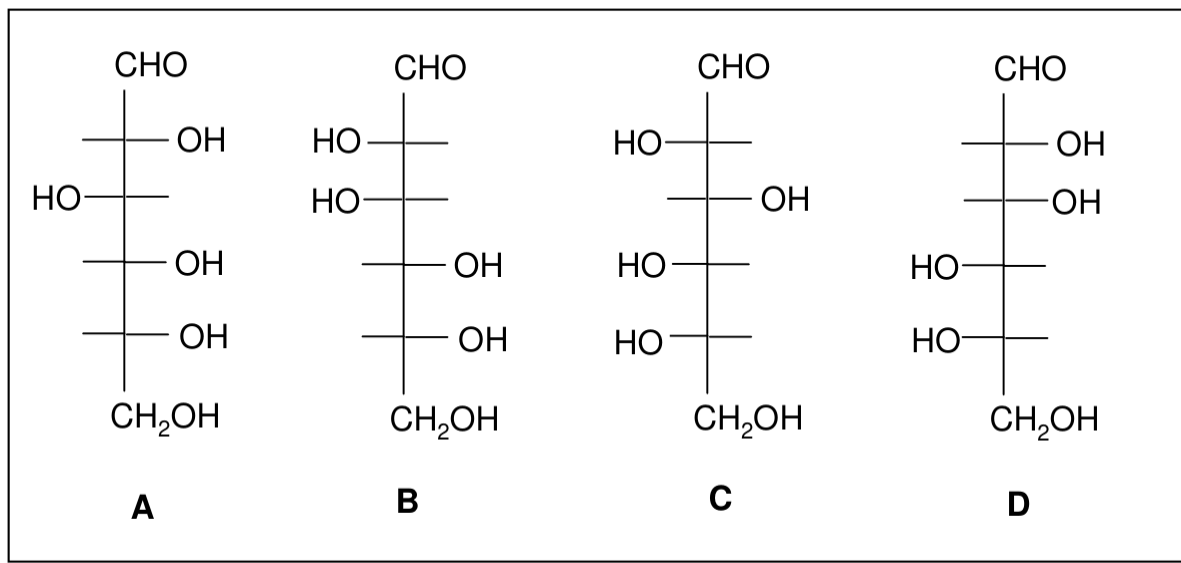
5.1 Metilbütanın yüksek sıcaklıkta klorlanmasında istatistiksel olarak birincil / ikincil / üçüncül ürünlerin hangi oranda oluşması beklenir? Yer değiştirme tepkimesinin hızının tüm C-H bağları için eşit olduğunu varsayın.

5.2 Şu alkollerden hangileri aşağıda sıralanan reaktiflerle tepkimeye girer: pentan-1-ol, pentan-2-ol ve 2-metilbütan-2-ol?

1) soğuk, derişik sülfürik asit; 2) CrO₃ / H₂SO₄; 3) ZnCl₂ / HCl; 4) I₂ / NaOH

5.3 Aşağıdaki aldoheksoz yapılarından hangileri:

1) enantiyomer çiftleri, 2) diastereomer çiftleridir?



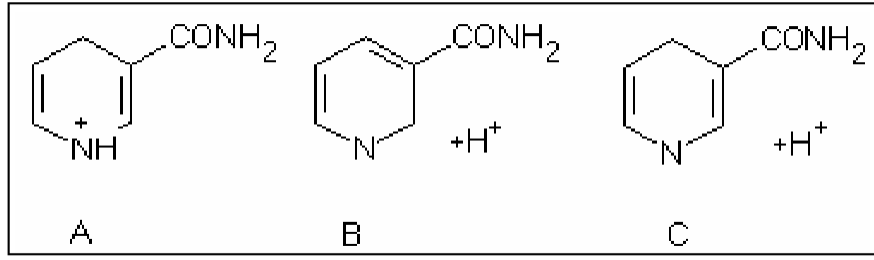
5.4 Aynı molekül formülüne, C₄H₈, sahip iki hidrokarbon bileşiği, platin katalizör varlığında hidrojenle kolayca tepkimeye girer. Ozonoliz sırasında her iki durumda da yalnızca etanal (asetaldehit) oluşur. İki bileşiğin ¹H-NMR spektrumları, 3'e 1 oranında iki tür proton gösterir. Tanımlanan bileşiklerin yapılarını çiziniz.

5.5 Aşağıda sıralanan gruptan, lesitin (bir fosfolipit) tam hidrolizi sırasında elde edilebilen bileşenleri seçiniz: serin, fosforik asit, sfingozin, kolin, gliserol, miyo-inositol, fosfatidik asit ve yağ asitleri).

5.6 Aşağıdaki karboksilik asitlerden hangileri trikarboksilik asit döngüsünde (Krebs'in sitrik asit döngüsü) oluşabilir:

maleik asit (cis-bütendioik asit), mandelik asit (a-hidroksifeniletanoik asit), malik asit (2-hidroksibütendioik asit), trikarb alilik asit (propan-1,2,3-trikarboksilik asit), oksaloasetik asit (2-oksobütendioik asit), ketoglutarik asit (2-okso-pentendioik asit), fumarik asit (trans-bütendioik asit) ve asetoasetik asit (3-oksobütanoik asit).

5.7 NAD⁺'ın nikotinamid kısmı (bölümü), hidrojen alarak NADH oluştururken hangi yapılara dönüşür (A, B veya C)?



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1:** Birincil : ikincil : üçüncül monoklorlama ürünleri = **9 : 2 : 1**; bunlar sırasıyla 75.0%, 16.7% ve 8.33%'e karşılık gelir.
- **5.2:** Sonuçlar şöyledir:

Alkol	1) Soğuk, derişik H ₂ SO ₄	2) CrO ₃ /H ₂ SO ₄	3) ZnCl ₂ /HCl, oda sıcaklığında standart Lucas testi	4) I ₂ /NaOH
Pentan-1-ol CCCCCO	Tepkime verir	Tepkime verir	Olağan test süresi içinde gözlenebilir bir tepkime vermez; ısıtıldığında tepkime verir	Negatif
Pentan-2-ol CC(O)CCC	Tepkime verir	Tepkime verir	Daha yavaş tepkime verir	Pozitif
2-Metilbütan-2-ol CC(C)(O)CC	Tepkime verir	Normal yükseltgenme gerçekleşmez	Hızla tepkime verir	Negatif

- **5.3:** Enantiyomer çiftleri: **A–C ve B–D**. Diastereomer çiftleri: **A–B, A–D, B–C ve C–D**.
- **5.4:** **cis-(Z)-Büt-2-en** C/C=C\C ve **trans-(E)-büt-2-en** C/C=C/C.
- **5.5:** Fosforik asit OP(=O)(O)O, **kolin** C[N+](C)(C)CCO, **gliserol** OCC(O)CO ve **yağ asitleri** [*]C(=O)O. Burada [*], bir yağ asidinin belirtilmemiş hidrokarbon kalıntısını gösterir.
- **5.6:** **L-(S)-Malik asit** O=C(O)[C@H](O)CC(=O)O, **oksaloasetik asit** O=C(O)C(=O)CC(=O)O, **2-oksoglutarik asit** O=C(O)C(=O)CCC(=O)O ve **fumarik asit** O=C(O)/C=C/C(=O)O.
- **5.7:** **C, NADH'in 1,4-dihidronikotinamid kısmı**, [*]N1C=C(C(=O)N)CC=C1. Burada [*], halka azotunu kofaktörün geri kalanına bağlayan, değişmeden kalan sübstitüenti temsil eder.

Çözüm

5.1 — İstatistiksel klorlama

Metilbütan, yoğunlaştırılmış yapı formülü (CH₃)₂CHCH₂CH₃ olan **2-metilbütandır**, CC(C)CC.

Her C—H bağı için yer değiştirme hızları eşit olduğunda, belirli bir karbon türünde yer değiştirme olasılığı, o tür karbona bağlı hidrojenlerin sayısıyla orantılıdır.

Karbonun kimyasal çevresi	Bağlı hidrojen sayısı	Ürün sınıfı
Üç metil grubu	$3 \times 3 = 9$	Birincil
Bir metilen grubu	2	İkincil
Bir metin grubu	1	Üçüncül
Toplam	12	

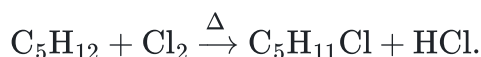
Dolayısıyla,

$$n(1^\circ) : n(2^\circ) : n(3^\circ) = 9 : 2 : 1.$$

Bunlara karşılık gelen kesirler şöyledir:

$$\frac{9}{12} = 75.0\%, \quad \frac{2}{12} = 16.7\%, \quad \frac{1}{12} = 8.33\%.$$

Denkleştirilmiş monoklorlama denklemi şöyledir:



Klorun SMILES gösterimi ClCl; hidrojen klorürün SMILES gösterimi Cl şeklindedir.

Birbirinin yapı izomeri olan dört monoklorlama ürünü vardır:

Ürün	SMILES	İstatistiksel ağırlık
Rasemik 1-kloro-2-metilbütan	ClC[C@H](C)CC ve ClC[C@@H](C)CC	6
1-Kloro-3-metilbütan	ClCCC(C)C	3
Rasemik 2-kloro-3-metilbütan	C[C@H](Cl)C(C)C ve C[C@@H](Cl)C(C)C	2
2-Kloro-2-metilbütan	CC(Cl)(C)CC	1

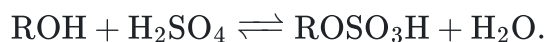
İki birincil ürün birlikte $6 + 3 = 9$ hidrojene karşılık gelir. Her bir rasemik ürünlerdeki enantiyomerlerin istatistiksel verimleri eşittir.

5.2 — Alkollerin tepkimeleri

Üç alkol sırasıyla birincil, ikincil ve üçüncüldür. Yükseltgenme ve yer değiştirme davranışlarındaki farklılıklar, hidroksil grubunu taşıyan karbonun sübstitüsyon derecesinden kaynaklanır.

1) Soğuk, derişik sülfürik asit

Üç alkol de sülfürik asitle, $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, tepkimeye girer. Protonlanma ve alkil hidrojen sülfat oluşumu mümkündür:



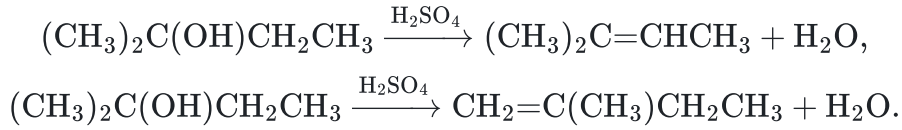
Suyun SMILES gösterimi o şeklindedir.

Üç alkol için karşılık gelen sülfat esteri yapıları şöyledir:

Alkolden türeyen sülfat esteri	SMILES
Pentil hidrojen sülfat	CCCCCOS(=O)(=O)O
Pentan-2-il hidrojen sülfat	CC(OS(=O)(=O)O)CCC

Alkolden türeyen sülfat esterleri	SMILES
2-Metilbütan-2-il hidrojen sülfat	<chem>CC(C)(OS(=O)(=O)O)CC</chem>

Bu yapılar, her asit derişiminde ve sıcaklıkta yalnızca tek bir sülfat esterinin oluştuğu anlamına gelmez. Özellikle üçüncül alkol, asit katalizli dehidrasyona da kolayca uğrar:



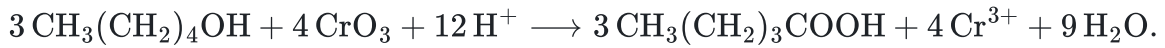
Alkenler **2-metilbüt-2-en**, CC(C)=CC ve **2-metilbüt-1-en**, C=C(C)CC bileşikleridir. Dolayısıyla nitel cevap üç alkol için de pozitiftir.

2) Sülfürik asit içinde krom trioksit

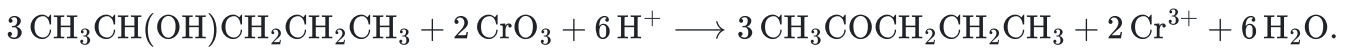
Krom trioksit, O=[Cr](=O)=O, olağan sulu asidik koşullarda birincil ve ikincil alkolleri yükseltir.

Pentan-1-ol, **pentanal**, CCCCC=O, üzerinden **pentanoik aside**, CCCCC(=O)O, yükseltir.

Denkleştirilmiş toplam iyonik denklem şöyledir:



Pentan-2-ol, **pentan-2-ona**, CC(=O)CCC, yükseltir:

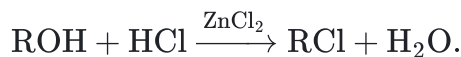


Burada hidrojen iyonu [H+], krom(III) iyonu ise [Cr+3] şeklindedir; seyirci sülfat iyonları gösterilmemiştir.

Üçüncül alkolün hidroksil grubunu taşıyan karbonunda hidrojen yoktur. Bu nedenle karbon–karbon bağları kırılmadan, alkolü karbonil bileşiğine dönüştüren normal yükseltgenmeye uğramaz.

3) Çinko klorür ve hidroklorik asit: Lucas reaktifi

Çinko klorür, [Zn+2].[Cl-].[Cl-], hidroksil grubunun klorürle yer değiştirmesini kolaylaştırır:



Karşılık gelen klorürler şöyledir:

Başlangıç alkolü	Klorür ürünü	SMILES
Pentan-1-ol	1-Kloropentan	<chem>CCCCC1</chem>
Pentan-2-ol	2-Kloropentan	<chem>CC(Cl)CCC</chem>
2-Metilbütan-2-ol	2-Kloro-2-metilbütan	<chem>CC(Cl)(C)CC</chem>

Üçüncül karbokatyon oluşumu görece elverişli olduğundan üçüncül alkol hızla tepkimeye girer. İkincil alkol daha yavaş tepkimeye girer. Birincil alkol, oda sıcaklığındaki standart Lucas testinde pozitif sonuç vermez; yer değiştirme tepkimesi çok daha yavaştır ve ısıtmayla gerçekleştirilebilir.

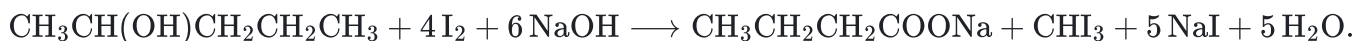
Soruda pentan-2-ol için herhangi bir konfigürasyon belirtilmediğinden, türevlerinin SMILES gösterimlerinde bu stereokimya belirtilmemiştir.

4) İyot ve sodyum hidroksit: iyodoform tepkimesi

İyot, I2 ve sodyum hidroksit, [Na+].[OH-], bir metil ketonla veya metil ketona yükseltgenebilen bir alkolle pozitif iyodoform tepkimesi verir.

Gerekli $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})^-$ grubuna yalnızca pentan-2-ol sahiptir. Önce pentan-2-on oluşur; ardından iyotlanma ve parçalanma sonucunda **iyodoform**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$ ve **sodyum bütanoat**, $\text{CCCC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, oluşur.

Denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:



Sodyum iyodürün SMILES gösterimi $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$ şeklindedir.

Pozitif sonuç, sarı bir iyodoform çökeltisinin gözlenmesidir. Pentan-1-ol gerekli karbon iskeletine sahip değildir; üçüncül alkol ise metil ketona dönüşmek için gerekli yükseltgenmeye uğrayamaz.

5.3 — Enantiyomerler ve diastereomerler

Her Fischer projeksiyonunu aldehit ucundan başlayarak okuyun ve C2, C3, C4 ve C5'teki hidroksil gruplarının konumlarını kaydedin. Fischer projeksiyonundaki yatay bağlar gözlemciye doğru, düşey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir.

Yapı	C2'den C5'e hidroksil konumları	Bileşiğin adı	Açık zincirli stereokimyasal SMILES
A	Sağ, sol, sağ, sağ	D-Glikoz	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$
B	Sol, sol, sağ, sağ	D-Mannoz	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$
C	Sol, sağ, sol, sol	L-Glikoz	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CO}$
D	Sağ, sağ, sol, sol	L-Mannoz	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CO}$

Enantiyomerler, **her** stereojenik merkezde zıt konfigürasyonlara sahiptir. Buna göre,

Enantiyomerler: A–C ve B–D.

Diastereomerler, stereojenik merkezlerin bazılarında farklılık gösterir, ancak hepsinde değil:

Diastereomerler: A–B, A–D, B–C, C–D.

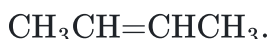
Daha özel olarak, A–B ve C–D yalnızca C2'de farklılık gösterir ve **C2 epimerleridir**. A–D ve B–C ise C3, C4 ve C5'te farklılık gösterir.

5.4 — İki hidrokarbonun belirlenmesi

Molekül formülü, doymamışlık derecesinin bir olduğunu gösterir:

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 8}{2} = 1.$$

Hidrojenasyon ve ozonoliz, bu doymamışlığın bir karbon–karbon çift bağı olduğunu ortaya koyar. Ozonoliz yalnızca **etanal**, $\text{CC}=\text{O}$, verdiğinden çift bağdaki her karbon bir metil grubu ve bir hidrojen taşımalıdır. Dolayısıyla atomların bağlanma düzeni şöyledir:

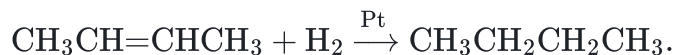


Bu bağlanma düzenine sahip iki geometrik izomer vardır:

- **cis-(Z)-Büt-2-en**, $\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}$: iki metil grubunu çift bağı **aynı tarafında** çiziniz.
- **trans-(E)-Büt-2-en**, $\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{C}$: iki metil grubunu çift bağı **karşı taraflarında** çiziniz.

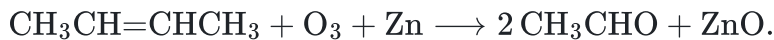
Her çizimde, alken karbonlarının her biri ayrıca bir hidrojen taşır.

Her iki bileşik de hidrojenasyonla **bütana**, CCCC, dönüşür:



Hidrojenin SMILES gösterimi [H][H] şeklindedir; platin [Pt] ile gösterilir.

Örneğin, son aşamada çinkoyla indirgeme uygulandığında, ozonolizleri şöyle yazılabilir:



Diğer türler ozon, [O-][O+]=O; çinko, [Zn] ve çinko oksit, [Zn+2].[O-2] şeklindedir.

Her iki izomerde de simetri, iki metil grubunu birbirine eşdeğer ve iki alken hidrojenini birbirine eşdeğer kılar. Bu nedenle integrasyondan elde edilen proton sayılarının oranı, istendiği gibi,

$$6 : 2 = \boxed{3 : 1},$$

olur.

5.5 — Lesitin tam hidrolizi

Burada lesitin, **fosfatidilkolin** anlamında kullanılmıştır. Bir gliserol iskeleti, iki yağ asidi ester grubu ve gliserolü koline bağlayan bir fosfat diesteri içerir.

Genel bağlanma düzenini gösteren bir SMILES şöyledir: C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OCC(OC(=O)[* : 2])COC(=O)[* : 1].

Eşleme numaraları taşıyan joker atomlar, belirtilmemiş iki hidrokarbon kalıntısını temsil eder. Gliserolün stereokimyası, tam hidroliz ürünlerinin belirlenmesi açısından önemli değildir.

Tam hidroliz, iki karboksilik ester bağını ve her iki fosfat ester bağını kırar. Sonuç olarak, bir mol lesitinden şunlar elde edilir:

Bileşen	Bir mol lesitin başına miktar
Gliserol	1 mol
Yağ asitleri	2 mol
Fosforik asit	1 mol
Kolin	1 mol

Nötr zwitteriyonik fosfatidilkolin PC ile gösterildiğinde, denkleştirilmiş bir asidik hidroliz denklemi şöyledir:



Fosfor içeren ürün nötr fosforik asit olarak yazıldığında, sol taraftaki proton kolin katyonunun yükünü dengeler.

Nötr asit biçiminin genel SMILES gösterimi O=P(O)(O)OCC(OC(=O)[* : 2])COC(=O)[* : 1] olan **fosfatidik asit**, kısmi hidroliz sırasında oluşabilir. Hâlâ ester bağları içerdiğinden **tam** hidrolizin son ürünü değildir.

5.6 — Sitrik asit döngüsünde yer alan asitler

Listelenen asitlerden dördü, döngünün ara ürünlerine karşılık gelir:

Seçilen asit	Gerekçe
L-(S)-Malik asit	Eşlenik bazı olan L-malat, fumaratın stereospesifik hidratasyonu ile oluşur.

Seçilen asit	Gerekçe
Oksaloasetik asit	Oksaloasetat, malatın yükseltgenmesiyle oluşur ve döngünün sonunda yeniden meydana gelir.
2-Oksoglutarik asit	α -ketoglutarik asit olarak da adlandırılır; döngünün beş karbonlu 2-okso dikarboksilik asit ara ürünüdür.
Fumarik asit	Eşlenik bazı olan fumarat, döngünün trans-doymamış dikarboksilatıdır.

Örneğin, karbon iskeletlerini göstermek için asit biçimleri kullanıldığında, hidratasyon şöyledir:



burada substrat trans biçimindedir ve ürün L-(S) konfigürasyonuna sahiptir.

Ardından gerçekleşen yükseltgenme şöyledir:



Diğer seçenekler aşağıdaki nedenlerle elenir:

Elenen asit	SMILES	Gerekçe
Maleik asit	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>	cis geometrisine sahiptir; döngüde trans-fumarat bulunur.
Mandelik asit	<chem>O=C(O)C(O)c1ccccc1</chem>	Bu aromatik hidroksi asit, döngünün bir ara ürünü değildir.
Trikarb alilik asit	<chem>O=C(O)CC(CC(=O)O)C(=O)O</chem>	Döngünün bir ara ürünü değildir; sitrik asitten farklı olarak hidroksil grubu içermez.
Asetoasetik asit	<chem>CC(=O)CC(=O)O</chem>	Döngünün kendisinin bir ara ürünü olmaktan ziyade keton cisimleri metabolizmasında yer alır.

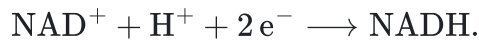
Karşılaştırma için, **sitrik asidin** SMILES gösterimi O=C(O)CC(O)(CC(=O)O)C(=O)O şeklindedir.

5.7 — Nikotinamid halkasının indirgenmesi

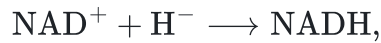
Doğru yapı **C'**dir.

Nikotinamid halkasındaki azotu 1 konumu olarak numaralandırın. İndirgenme sırasında, **bir hidrit eşdeğeri**—iki elektronla birlikte bir hidrojen çekirdeği—azotun karşısındaki karbon olan **C4'**e aktarılır.

Denkleştirilmiş indirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Eşdeğer olarak, hidrit aktarımının biçimsel gösterimi şöyledir:



burada hidritin SMILES gösterimi [H-] şeklindedir; bu gösterim, sulu çözeltide serbest bir hidrit iyonu bulunduğu anlamına gelmez.

İlgili halka yapıları şöyledir:

Durum	Nikotinamid kısmının SMILES gösterimi
NAD^+ 'ın yükseltgenmiş piridinyum kısmı	<chem>[*][n+]1cc(C(=O)N)ccc1</chem>
NADH 'ın indirgenmiş 1,4-dihidronikotinamid kısmı	<chem>[*]N1C=C(C(=O)N)CC=C1</chem>

Burada [*], kofaktörün geri kalanına uzanan, değişmeden kalan ribozil bağlantısını temsil eder.

Hidrit katılması ve halkanın π elektronlarının yeniden düzenlenmesi azotu nötrleştirir. C4 bir metilen karbonuna dönüşür; geriye kalan çift bağlar C2=C3 ve C5=C6 olur. Bunlar, **C**'de gösterilen özelliklerle tam olarak aynıdır.

Yukarıdaki malat yükseltgenmesi gibi bir substrat dehidrojenasyonunda, ikinci hidrojen ortama H^+ olarak salınır; bu da C'nin yanında gösterilen protonu açıklar. Buna karşılık A yapısında protonlanmış, pozitif yüklü bir azot gösterilmiştir; B'de ise çift bağların düzeni yanlıştır.

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