

IChO 1988

Teorik sorular ve çözümler · Espoo, Finlandiya · 6 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1988/

Soru 1: Flatlandia: iki boyutlu bir dünyanın periyodik sistemi

Üç boyutlu dünyamızda elementlerin periyodik sistemi, elektronun dört kuantum sayısına dayanır: $n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, \dots, n - 1$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$; ve $s = \pm 1/2$. İki boyutlu bir dünya olan Flatlandia'da ise periyodik sistem, elektronun üç kuantum sayısına dayanır: $n = 1, 2, 3, \dots$; $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n - 1)$; ve $s = \pm 1/2$. Burada m_l , üç boyutlu dünyadaki l ve m_l kuantum sayılarının rollerini birlikte üstlenir. Aşağıdaki sorular, dünyamızdan edindiğimiz kimyasal ve fiziksel deneyimlerin hâlâ geçerli olduğu varsayılan bu iki boyutlu dünyayla ilgilidir.

1.1 Flatlandia elementlerinin periyodik tablosunun ilk dört periyodunu çiziniz. Elementleri çekirdek yüklerine göre numaralandırınız. Her bir elementin simgesi olarak atom numarasını (Z) kullanınız. Her elementin elektron dizilimini yazınız.

1.2 $n = 2$ olan elementlerin hibrit orbitallerini çiziniz. Flatlandia'da "organik" kimyanın temelini hangi element oluşturur? Etan, eten ve sikloheksanın Flatlandia'daki benzerlerini bulunuz. Ne tür aromatik halkalı bileşikler mümkündür?

1.3 Flatlandia'da hangi kurallar, üç boyutlu dünyadaki oktet ve 18 elektron kurallarına karşılık gelir?

1.4 $n = 2$ olan Flatlandia elementlerinin birinci iyonlaşma enerjilerindeki eğilimleri grafikte öngörünüz. Flatlandia periyodik tablosunda elementlerin elektronegatifliklerinin nasıl arttığını grafikte gösteriniz.

1.5 $n = 2$ olan elementlerin nötr, eş çekirdekli iki atomlu moleküllerinin moleküler orbital enerji diyagramlarını çiziniz. Bu moleküllerden hangileri Flatlandia'da kararlıdır?

1.6 $n = 2$ olan elementlerin $Z = 1$ olan elementle oluşturduğu basit ikili bileşikler ele alınız. Lewis yapılarını çiziniz, geometrilerini öngörünüz ve bunlara üç boyutlu dünyadan benzerler öneriniz.

1.7 $n \leq 3$ olan elementleri ele alınız. Bu Flatlandia elementlerinin her biri için dünyamızdan bir benzer öneriniz ve kimyasal simgesini yazınız. Bu kimyasal ve fiziksel benzerliğe dayanarak, iki boyutlu elementlerin hangilerinin normal basınç ve sıcaklıkta katı, sıvı veya gaz hâlinde olduğunu öngörünüz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1** Alışılmış Aufbau benzetimi kullanıldığında, ilk dört periyot sırasıyla **2, 6, 6 ve 10 element** içerir: $Z = 1-2, 3-8, 9-14, 15-24$. Tam tablo ve dizilimler aşağıda verilmiştir.

- **1.2** Oluşturulabilecek hibritler sp , 180° **açılı doğrusal** ve sp^2 , 120° **açılı üçgen** hibritleridir. **5** numaralı element karbonun benzeridir. 5 numaralı element **X**, 1 numaralı element ise **H** ile gösterildiğinde, etan, eten ve sikloheksanın benzerleri X_2H_4 , X_2H_2 **ve** X_6H_6 olur. İdeal hibritleşme modelinde alışılmış benzen tipi aromatik halkalar mümkün değildir; bu sonucun sınırları aşağıda tartışılmıştır.
- **1.3** Karşılık gelen kurallar **altı elektron kuralı** ve **on elektron kuralıdır**.
- **1.4** Birinci iyonlaşma enerjisi $Z = 3$ 'ten 8'e doğru genel olarak artar; **5** ve **7**'de düşüşler beklenir. Elektronegatiflik genel olarak **sağa ve yukarıya doğru** artar; bu ana grup elementleri arasında elektronegatifliği en yüksek olan **7** numaralı elementtir.
- **1.5** $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ elementlerinin dimerleri için öngörülen bağ mertebeleri 1, 0, 1, 2, 1, 0 şeklindedir. Dolayısıyla temel MO modeli, **3, 5, 6 ve 7** için bağlı dimerler öngörür.
- **1.6** En basit hidrürler şunlardır: 3 numaralı element, EH , ağırlıklı olarak iyonik; 4 numaralı element, EH_2 , yalıtılmış molekül hâlinde doğrusal; 5 numaralı element, EH_3 , düzlem üçgen; 6 numaralı element, EH_2 , açısallı; 7 numaralı element, EH , iki atomlu. 8 numaralı elementin olağan koşullarda kararlı bir hidrürü yoktur.
- **1.7** $Z = 1$ 'den 14'e kadar sırasıyla önerilen benzerler **H, He, Li, Be, C, O, F, Ne, Na, Mg, Si, S, Cl, Ar** şeklindedir. Katı olması öngörülenler **3, 4, 5, 9, 10, 11, 12**; gaz olması öngörülenler **1, 2, 6, 7, 8, 13, 14**'tür; **hiçbirinin sıvı olması öngörülmez**.

Çözüm

Kuantum sayıları orbital kapasitelerini kesin olarak belirler. Kimyasal bir periyodik tablo oluşturmak için ek bir benzetim gereklidir: Pauli dışarlama ilkesi ve Hund kuralıyla birlikte, l yerine $|m_l|$ kullanarak alışılmış Aufbau sıralamasını kullanıyorum.

Yapıların gösterimi. Standart SMILES, farklı bir periyodik sistemi kodlayamaz. Bu nedenle aşağıdaki $[*:5]$, bildiğimiz boru değil, **Flatlandia'nın 5 numaralı elementi** olarak etiketlenmiş bir joker atomu belirtir. Bu gösterim kuralında iki noktadan sonraki sayı bir etikettir. $[H]$, 1 numaralı elementi belirtir. Bu SMILES gösterimleri atomların birbirine bağlanışını ve biçimsel bağ mertebelerini tanımlar; eşlik eden metin ise Flatlandia'daki elektron sayılarını ve geometriyi belirtir.

1.1 — Periyodik tablo ve elektron dizilimleri

Belirli bir n için izin verilen orbital kuantum sayıları şunlardır:

$$m_l = -(n - 1), \dots, -1, 0, 1, \dots, n - 1.$$

Her biri iki elektron alabilen $2n - 1$ uzaysal orbital vardır. Dolayısıyla

$$N_n = 2(2n - 1) = 4n - 2.$$

Buna göre ilk dört **katmanın kapasitesi** 2, 6, 10, 14'tür.

Alt katmanları benzetim yoluyla adlandırabiliriz:

Alt katman	m_l değerleri	Uzaysal orbitaller	Elektron kapasitesi
s	0	1	2
p	$-1, +1$	2	4
d	$-2, +2$	2	4

Alt katman	m_l değerleri	Uzaysal orbitaller	Elektron kapasitesi
f	$-3, +3$	2	4

$n + l$ sıralamasının benzeri, $n + |m_l|$ kullanır; toplamlar eşit olduğunda n değeri daha küçük olan önce dolar. Dördüncü periyodun sonuna kadar bu sıralama şöyledir:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p.$$

Özellikle, $3d$ dördüncü periyotta dolar. Bu nedenle katman kapasiteleri periyot uzunluklarından farklıdır.

İstenen periyodik tablo taslağı şöyledir:

Periyot	s^1	s^2	d bloğu 1	d bloğu 2	d bloğu 3	d bloğu 4	p^1	p^2	p^3	p^4 , kapalı katman
1	1									2
2	3	4					5	6	7	8
3	9	10					11	12	13	14
4	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

2 numaralı element, $1s^2$ dizilimine sahip olmasına rağmen diğer kapalı katmanlı elementlerle aynı sütuna yerleştirilmiştir.

Kapalı iç katman dizilimlerini şöyle tanımlayalım:

$$[2] = 1s^2, \quad [8] = 1s^2 2s^2 2p^4, \quad [14] = 1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4.$$

Yeniden düzenlenmemiş Aufbau dizilimleri şöyledir:

Z	Elektron dizilimi	Z	Elektron dizilimi
1	$1s^1$	13	$[8] 3s^2 3p^3$
2	$1s^2$	14	$[8] 3s^2 3p^4$
3	$[2] 2s^1$	15	$[14] 4s^1$
4	$[2] 2s^2$	16	$[14] 4s^2$
5	$[2] 2s^2 2p^1$	17	$[14] 3d^1 4s^2$
6	$[2] 2s^2 2p^2$	18	$[14] 3d^2 4s^2$
7	$[2] 2s^2 2p^3$	19	$[14] 3d^3 4s^2$
8	$[2] 2s^2 2p^4$	20	$[14] 3d^4 4s^2$
9	$[8] 3s^1$	21	$[14] 3d^4 4s^2 4p^1$
10	$[8] 3s^2$	22	$[14] 3d^4 4s^2 4p^2$
11	$[8] 3s^2 3p^1$	23	$[14] 3d^4 4s^2 4p^3$
12	$[8] 3s^2 3p^2$	24	$[14] 3d^4 4s^2 4p^4$

Geçiş metallerindeki istisnalar konusunda bir çekince vardır. Yarı dolu ve tam dolu d alt katmanlarının deneysel olarak gözlenen tercih edilme eğilimini buraya taşımak, şu alternatif dizilimleri düşündürür:

$$Z = 17 : [14] 3d^2 4s^1, \quad Z = 19 : [14] 3d^4 4s^1.$$

Bunlar, krom ve bakır tipi yeniden düzenlenmelerin olası benzerleridir. Gerçekten gerçekleşip gerçekleşmeyeceklerini belirlemek için bağlı orbital ve etkileşim enerjileri gerekir; bunlar verilmemiştir.

1.2 — Hibrit orbitaller ve organik benzerler

$n = 2$ katmanı, bir s orbitali ve p_x ile p_y olarak adlandırabileceğimiz iki gerçek p orbitali içerir. Her ikisi de Flatlandia'nın düzleminde yer alır.

İki hibritleşme düzeni mümkündür:

1. sp hibritleşmesi

$$h_{\pm} = \frac{s \pm p_x}{\sqrt{2}}.$$

Bir doğru boyunca zıt yönlerde uzanan, aralarında 180° bulunan iki büyük hibrit lobu çizeriz.

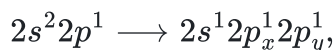
Kullanılmayan p_y orbitalinin bu doğruya dik, fakat yine düzlem içinde kalan, zıt işaretli iki lobu vardır. Bu orbital bir π bağı oluşturabilir.

2. sp^2 hibritleşmesi

$$h_k = \frac{s}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} (\cos \theta_k p_x + \sin \theta_k p_y), \quad \theta_k = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ.$$

Aralarında 120° bulunan üç ışın boyunca üç büyük hibrit lobu ve her büyük lobun karşısında daha küçük bir arka lob çizeriz. Kullanılmayan hiçbir p orbitali kalmaz.

5 numaralı elementin üç değerlik elektronu vardır. Elektron uyarılması şu geçişe olarak verir:



böylece üç kovalent bağ oluşturabilir ve altı elektronlu bir değerlik katmanına ulaşabilir. Çok çeşitli yapılar oluşturabilen, kendi atomları arasında zincirler kurarak iskelet oluşturan bir element olarak karbonun rolünü üstlenir.

Bu kısımda **X**, 5 numaralı elementi; **H** ise 1 numaralı elementi gösterecektir.

İstenen benzer	Flatlandia'daki formül ve ad	Flatlandia'daki bağlantısı gösteren SMILES	Geometri
Etan, CC	X_2H_4 , Flatlandia'daki etan benzeri	<chem>[*:5]([H])([H])[*:5]([H])[H]</chem>	İki sp^2 merkezi arasında bir tekli bağ; her merkez ayrıca iki hidrojen atomuna bağlanır. Her iki merkezdeki üç bağ yönü arasında yaklaşık 120° vardır.
Eten, C=C	X_2H_2 , Flatlandia'daki eten benzeri	<chem>[H][*:5]=[*:5][H]</chem>	Her merkez sp hibritleşmesi yapmıştır. Dört çekirdeğin tümü bir doğru üzerinde yer alır. Çift bağ, bir σ bağı ve düzlem içindeki bir π bağından oluşur.
Sikloheksan, C1CCCCC1	X_6H_{12} , Flatlandia'daki sikloheksan benzeri	<chem>[*:5]1([H])[*:5]([H])[*:5]([H])[*:5]([H])[*:5]1[H]</chem>	Halkada tekli bağlar, yaklaşık 120° iç açılar ve her köşede dışarıya yönelmiş bir hidrojen bulunan düzlemsel bir düzgün altıgen.

Halkalı benzerin on iki σ bağı vardır: altısı halka boyunca, altısı ise hidrojenlere uzanır. Tamamen doymuştur. Üç boyutlu sandalye ve kayık konformasyonları mümkün değildir.

Alışılmış benzen tipi aromatiklik için her halka atomunun, σ iskeleti için orbitallere ve ayrıca kesintisiz halkasal π örtüşmesini sağlayan ayrı bir orbitale ihtiyacı vardır. Flatlandia'da bir sp^2 merkezi, mevcut üç değerlik orbitalinin tümünü kullanmış olur. Bir sp merkezinde bir p orbitali kalır, ancak ideal σ bağ yönleri aynı doğru üzerindedir ve gerilimsiz bir halka oluşturacak şekilde kapanamaz.

Dolayısıyla temel hibritleşme yaklaşımı, **alışılmış benzen tipi aromatik organik halkaların bulunmadığı** sonucunu verir. Bu akıl yürütme, düşünülebilecek her bükülmüş bağ yapısının veya σ -aromatik kümenin imkânsız olduğunu kanıtlamaz.

1.3 — Oktet ve 18 elektron kurallarının benzerleri

Ana grup elementlerinin bağlanmasında kullanılabilen değerlik orbitalleri, bir s ve iki p orbitalidir:

$$2(1 + 2) = 6 \text{ elektron.}$$

Dolayısıyla,

oktet kuralı $\rightarrow$ altı elektron kuralı.

İlk katman, iki elektronla kapanma özelliğini korur.

Geçiş metallerinin bağlanmasında, karşılık gelen s , p ve d kümesi

$$1 + 2 + 2 = 5$$

uzaysal orbital içerir. Bu nedenle

$$2(1 + 2 + 2) = 10 \text{ elektron,}$$

ve

18 elektron kuralı $\rightarrow$ on elektron kuralı.

Dünyamızda olduğu gibi bunlar, kapalı katmanlara ilişkin yararlı elektron sayma kurallarıdır; her kararlı bileşiğin bunlara uyacağını garanti etmezler.

1.4 — İyonlaşma enerjileri ve elektronegatiflikler

İkinci periyot boyunca artan çekirdek yükü, genel olarak değerlik elektronlarını daha güçlü bağlar. Bilinen iki elektronik etki bu eğilimde kesintilere yol açar.

Element	Değerlik elektron dizilimi	Birinci iyonlaşma enerjisinin beklenen özelliği
3	$2s^1$	Düşük: elektron uzaklaştırıldığında kapalı ilk katman elde edilir.
4	$2s^2$	Daha yüksek: $2s$ alt katmanı doludur.
5	$2s^2 2p^1$	4'e göre bir düşüş: uzaklaştırılan elektron, çekirdeğe nüfuz etme yeteneği daha düşük olan $2p$ alt katmanındadır.
6	$2s^2 2p^2$	Artar: iki p orbitalinin her birinde, spinleri birbirine paralel birer elektron bulunur.
7	$2s^2 2p^3$	6'ya göre bir düşüş beklenir: bir p orbitali artık bir elektron çifti içerir; iyonlaşma, eşleşmeden kaynaklanan itmeyi azaltır ve geriye yarı dolu p alt katmanı bırakır.
8	$2s^2 2p^4$	Periyottaki en yüksek değer: artan çekirdek çekimi ve tam dolu bir değerlik katmanı.

İstenen grafik için yatay eksene $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$, düşey eksene birinci iyonlaşma enerjisini yerleştiriniz. 5 ve 7'de yerel düşüşler gösteren, genel olarak yükselen bir dizi çiziniz:

$$I_1(3) \nearrow I_1(4) \searrow I_1(5) \nearrow I_1(6) \searrow I_1(7) \nearrow I_1(8).$$

Bu, nitel bir eğri tanımlar; soruda sayısal iyonlaşma enerjileri verilmemiştir.

Elektronegatiflik için periyodik tablo üzerine oklar çiziniz:

bir ana grup periyodu boyunca artış: $\longrightarrow$

bir grupta yukarıya doğru artış: $\uparrow$

Dolayısıyla, alışılmış temel yaklaşımda kapalı katmanlı elementlerin sütunu dışarıda bırakıldığında, genel artış yönü sağ üst köşeye doğrudur. Sekstetini tamamlamak için bir elektronu eksik olan 7 numaralı element, flor benzeri konumdadır.

1.5 — Moleküler orbital diyagramları ve kararlı dimerler

Çekirdekler arası ekseni x olarak seçiniz.

- İki $2s$ orbitali, σ_s ve σ_s^* orbitallerini oluşturur.
- İki $2p_x$ orbitali, σ_p ve σ_p^* orbitallerini oluşturur.
- İki $2p_y$ orbitali, π_p ve π_p^* orbitallerini oluşturur.

Yalnızca bir bağlayıcı π orbitali ve bir karışıt bağlayıcı π orbitali vardır. Üç boyutta bilinen iki katlı π dejenerasyonu burada yoktur.

Görece zayıf s - p karışımı için alışılmış sıralama şöyledir:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_p < \pi_p < \pi_p^* < \sigma_p^*.$$

Her diyagramı çizmek için bu altı yatay düzeyi artan enerji sırasıyla yerleştiriniz. Aşağıdaki tabloya göre, dolu her düzeye eşleşmiş bir yukarı ve bir aşağı ok koyunuz. Dolu iç katman düzeyleri $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$ her molekülde ortaktır ve bağ mertebesi hesabında birbirini götürür.

Her atom $Z - 2$ değerlik elektronu sağlar; dolayısıyla dimer $2(Z - 2)$ değerlik elektronu içerir.

$$\text{Bağ mertebesi} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

Dimer	Değerlik elektronları	Değerlik MO dizilimi	Bağ mertebesi	Temel modelin öngörüsü
3 numaralı elementin dimeri	2	σ_s^2	1	Bağlı
4 numaralı elementin dimeri	4	$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2$	0	Net kovalent bağ yok
5 numaralı elementin dimeri	6	$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_p^2$	1	Bağlı
6 numaralı elementin dimeri	8	$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_p^2 \pi_p^2$	2	Bağlı
7 numaralı elementin dimeri	10	$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_p^2 \pi_p^2 (\pi_p^*)^2$	1	Bağlı

Dimer	Değerlik elektronları	Değerlik MO dizilimi	Bağ mertebesi	Temel modelin öngörüsü
8 numaralı elementin dimeri	12	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2(\pi_p^*)^2(\sigma_p^*)^2$	0	Net kovalent bağ yok

Karşılık gelen bağlanış gösterimleri şöyledir:

Tür veya öngörülen ayrışma sınırı	SMILES
3 numaralı elementin dimeri	[* : 3] [* : 3]
4 numaralı elementin birbirinden ayrılmış iki atomu	[* : 4] . [* : 4]
5 numaralı elementin dimeri	[* : 5] [* : 5]
6 numaralı elementin dimeri	[* : 6] = [* : 6]
7 numaralı elementin dimeri	[* : 7] [* : 7]
8 numaralı elementin birbirinden ayrılmış iki atomu	[* : 8] . [* : 8]

Daha güçlü s - p karışımı, p orbitallerinden türeyen iki bağlayıcı düzeyin sırasını tersine çevirebilir:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_p < \sigma_p < \pi_p^* < \sigma_p^*.$$

Bu alternatifte, 5 numaralı elementin dimerindeki son elektron çiftini σ_p yerine π_p 'ye yerleştiriniz. Listelenen tüm bağ mertebeleri ve kararlılığa ilişkin sonuçlar değişmeden kalır.

Bu temel diyagramlardaki dolu düzeylerin tümü eşleşmiş elektronlar içerir. Özellikle, 6 numaralı elementin dimerinin diyamanyetik olması öngörülür.

Burada “bağlı olmayan”, **bu temel MO modelinde net kovalent kararlılaşma olmadığı** anlamına gelir; biçimsel bağ mertebesinin sıfır olması, tek başına zayıf etkileşimleri veya korelasyon kaynaklı bağlanmayı dışlamaz.

1.6 — Hidrürler, Lewis yapıları ve geometriler

Aşağıdaki tabloda E , Z sütununda belirtilen elementi gösterir. Her olağan kovalent bağ iki elektron içerir ve hidrojen bir düet gerektirir.

Z	Flatlandia'daki hidrür ve SMILES	Lewis yapısı ve geometri	Önerilen üç boyutlu benzer
3	3 numaralı elementin hidrürü, EH , [* + : 3] . [H -]	Ağırlıklı olarak 3 numaralı elementin katyonundan ve bir hidrür anyonundan oluşur. Hidrür iyonu üzerine bir elektron çifti yerleştiriniz. Yoğun fazdaki madde iyoniktir; yalıtılmış iki çekirdekli bir tür doğrusaldır.	Lityum hidrür, LiH , [Li +] . [H -]
4	4 numaralı elementin dihidrürü, EH_2 , [H] [* : 4] [H]	İki tekli bağ vardır; merkez atomda ortaklanmamış elektron çifti yoktur. Yalıtılmış molekül, sp hibritlerini kullanarak 180° açılı doğrusal bir geometri oluşturur. Merkez atomun çevresinde yalnızca dört elektron bulunur ve molekül elektronca eksiktir.	Berilyum hidrür, BeH_2 , [H] [Be] [H]
5	5 numaralı elementin trihidrürü, EH_3 , [* : 5] ([H]) ([H]) [H]	Üç tekli bağ vardır ve merkez atomda ortaklanmamış elektron çifti yoktur. Tam bir sekstetle, yaklaşık 120° açılı düzlem üçgen geometriye sahiptir.	Metan, CH_4 , C
6	6 numaralı elementin dihidrürü, EH_2 , [H]	İki tekli bağ ve merkez atomda bir ortaklanmamış elektron çifti vardır. Üç elektron çifti bölgesi, açısız bir molekül	Su, H_2O , O

Z	Flatlandia'daki hidrür ve SMILES	Lewis yapısı ve geometri	Önerilen üç boyutlu benzer
	$[* : 6] [H]$	oluşturur: ideal açı 120° olup ortaklanmamış çiftin daha güçlü itmesiyle küçülür.	
7	7 numaralı elementin hidrürü, $EH, [H] [* : 7]$	7 numaralı element üzerinde bir tekli bağ ve iki ortaklanmamış elektron çifti vardır. Çevresinde tam bir sekstet bulunur. Molekül iki atomludur ve dolayısıyla doğrusaldır.	Hidrojen florür, $HF, [H]F$
8	Olağan koşullarda kararlı basit bir hidrürü yoktur	Değerlik katmanı zaten kapalıdır.	Neonun olağan koşullarda kararlı bir hidrürü yoktur.

Seksteti sağlayan üç kovalent hidrürde merkez atomun çevresindeki elektron sayıları şöyledir:

$$\begin{aligned}
 Z = 5 : & \quad 3 \text{ bağ çifti} = 6 \text{ elektron,} \\
 Z = 6 : & \quad 2 \text{ bağ çifti} + 1 \text{ ortaklanmamış çift} = 6 \text{ elektron,} \\
 Z = 7 : & \quad 1 \text{ bağ çifti} + 2 \text{ ortaklanmamış çift} = 6 \text{ elektron.}
 \end{aligned}$$

4 numaralı elementin hidrürü, elektronca eksik olan istisnadır. Bildiğimiz berilyum hidrürde olduğu gibi, köprü oluşumu veya polimerleşme yoğun fazda koordinasyonu artırabilir; doğrusal geometri öngörüsü, yalıtılmış monomeri için geçerlidir.

Bu benzetimler kimyasal rol ve bağlanma eğilimiyle ilgilidir. İki dünyada koordinasyon sayılarının veya ortaklanmamış elektron çifti sayılarının aynı olduğunu ima etmezler.

1.7 — Benzer elementler ve fiziksel hâller

İlk üç periyot için benzerleri aşağıdaki ölçütlere göre seçiniz:

- İlk kapalı katman ve s bloğundaki konumlar doğrudan karşılık gelir.
- 5 numaralı element, yarı dolu değerlik katmanı ile karbonun iskelet oluşturma rolünü üstlenir.
- 6 ve 7 numaralı elementlerin değerlik katmanlarını tamamlamak için sırasıyla iki ve bir ek elektrona ihtiyacı vardır; bu da onlara oksijen ve flor benzeri roller kazandırır.
- Bir sonraki periyot bu ilişkileri tekrarlar.

Flatlandia'daki Z	Önerilen benzer	Benzetimin gerekçesi	Öngörülen hâl
1	H	Bir elektron; düet oluşturan ilk katman kimyası	Gaz
2	He	Kapalı ilk katman	Gaz
3	Li	İkinci periyottaki s^1 metali	Katı
4	Be	İkinci periyottaki s^2 metali	Katı
5	C	Kendi atomları arasında zincirler kurarak kovalent iskelet oluşturan element	Katı
6	O	Kapalı katmana ulaşmak için iki elektronu eksik; iki değerlikli kovalent kimya	Gaz
7	F	Kapalı katmana ulaşmak için bir elektronu eksik; halojen benzeri kimya	Gaz
8	Ne	Kapalı ikinci değerlik katmanı	Gaz

Flatlandia'daki Z	Önerilen benzer	Benzetimin gerekçesi	Öngörülen hâl
9	Na	Üçüncü periyottaki s^1 metali	Katı
10	Mg	Üçüncü periyottaki s^2 metali	Katı
11	Si	İskelet oluşturan 5 numaralı elementin daha ağır homoloğu	Katı
12	S	6 numaralı elementin daha ağır, iki değerlikli homoloğu	Katı
13	Cl	7 numaralı elementin daha ağır, halojen benzeri homoloğu	Gaz
14	Ar	Üçüncü periyotta kapalı değerlik katmanı	Gaz

Dolayısıyla

Katılar: 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12

Gazlar: 1, 2, 6, 7, 8, 13, 14

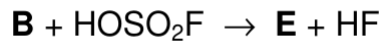
Sıvılar: bu elementler arasında yok.

Bu faz atamaları, yalnızca kuantum sayılarının sayımından elde edilen çıkarımlar değil, soruda istendiği üzere kimyasal benzetimden yapılan öngörülerdir.

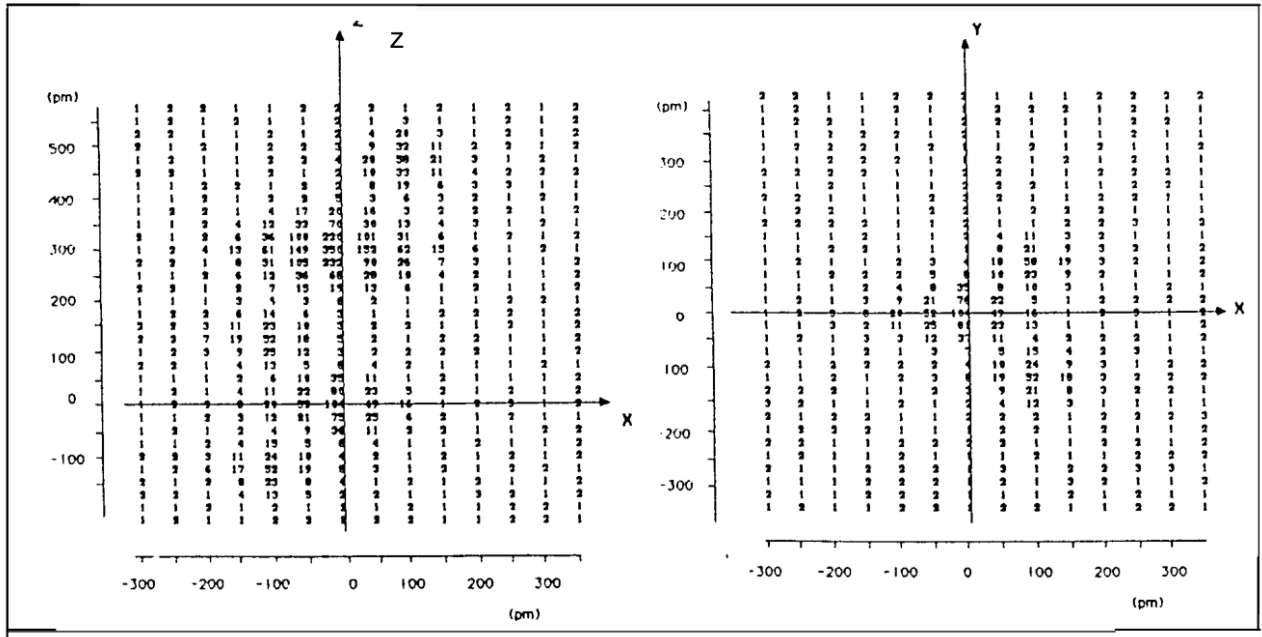
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Bir A elementinin florürleri ve E bileşiğinin elektron yoğunluğu haritaları

A ve flor karışımı (mol oranı 1 : 9, basınç yaklaşık 1 MPa) 900 °C'ye ısıtıldığında üç bileşik (**B**, **C** ve **D**) oluşur. Üç ürünün tümü ortam sıcaklığında kristal katılardır ve erime noktaları 150 °C'nin altındadır. **C**'nin flor içeriği %36.7, **D**'ninki ise %46.5 (kütlece) olarak bulunmuştur. **B**, -75 °C'de susuz HOSO_2F ile tepkimeye sokulduğunda **E** bileşiği oluşur:



E, 0 °C'de haftalarca kararlı kalan, ancak oda sıcaklığında günler içinde bozunan bir katıdır. **E**'nin X-ışını kırınımı çalışmalarıyla elde edilen elektron yoğunluğu dağılımı, birbiriyle kesişen ve birbirine dik iki düzlem üzerinde gösterilmiştir (bkz. Şekil 1).



Şekil 1

Haritalarda belirtilen sayılar, uzaysal koordinatların bir fonksiyonu olarak **E**'nin atomlarının çevresindeki elektron yoğunluğunu ifade eder. Bu haritalardaki maksimumlar atomların konumlarıyla çakışır ve değerleri, ilgili atomdaki elektron sayısı ile yaklaşık olarak orantılıdır.

2.1 Eşit elektron yoğunluğuna sahip noktaları birleştirerek maksimumların çevresine eş yoğunluk eğrileri çizin ve maksimumların nerede bulunduğunu gösterin. **E**'deki atomların kimliklerini göstermek için her maksimumu etiketleyin.

2.2 450.0 mg **C**, aşırı miktarda cıva ile tepkimeye sokulduğunda, 101.0 kPa basınçta ve 25 °C sıcaklıkta 53.25 ml **A** açığa çıkmıştır. **A**'nın bağıl atom kütlelerini hesaplayın.

2.3 **A**, **B**, **C**, **D** ve **E**'yi belirleyin.

2.4 Değerlik kabuğu elektron çifti itmesi kuramını (VSEPR) kullanarak **B** ve **C** için elektron çifti geometrileri önerin. İki elektron yoğunluğu haritasını kullanarak **E**'nin molekül geometrisini çizimle gösterin.

Başlangıçtaki karışım suda hidroliz edilmiştir. **B**, oksijen açığa çıkarıp sulu hidrojen florür oluştururken **A**'ya dönüşür. **C**'nin hidrolizi sonucunda **A** ve oksijen (4 : 3 mol oranında) oluşur ve sulu bir AO_3 ve hidrojen florür çözeltisi elde edilir. **D**, hidroliz olarak sulu bir AO_3 ve hidrojen florür çözeltisi oluşturur.

2.5 Üç hidroliz tepkimesinin denklemlerini yazın.

2.6 **B**, **C** ve **D** karışımının nicel hidrolizi sonucunda 60.2 ml gaz (290 K ve 100 kPa'da ölçülmüştür) elde edilir. Bu gazın oksijen içeriği hacimce %40.0'tır. Suda çözünmüş AO_3 miktarı, sulu 0.1 molar FeSO_4 çözeltisiyle titre edilir ve bu işlemde 36.0 ml kullanılır. Titrasyon sırasında Fe^{2+} , Fe^{3+} 'e yükseltgenir ve AO_3 , **A**'ya indirgenir. Başlangıçtaki **B**, **C** ve **D** karışımının bileşimini (molce %) hesaplayın.

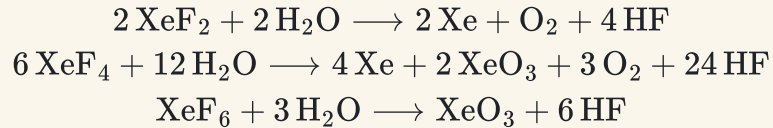
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

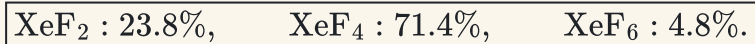
- **2.1:** xz haritasında maksimumları en yüksek z 'den en düşüğe doğru **F, Xe, O, S, O** olarak etiketleyin. xy haritasında ortak merkezî maksimumu **S**, pozitif y tarafındaki maksimumu **F** ve negatif y tarafındaki maksimumu **O** olarak etiketleyin. Özellikle, xz haritasında $(-100, -125)$ konumundaki **52** değerli maksimum **O**, xy haritasında $(+100, +100)$ konumundaki **58** değerli maksimum ise **F**'dir.
- **2.2:** $A_r(A) \approx 131.3$, boyutsuzdur.
- **2.3:**

Etiket	Kimliği	SMILES
A	Ksenon, Xe	[Xe]
B	Ksenon diflorür, XeF ₂	F[Xe]F
C	Ksenon tetraflorür, XeF ₄	F[Xe](F)(F)F
D	Ksenon hekzaflorür, XeF ₆	F[Xe](F)(F)(F)(F)F
E	Ksenon(II) florür florosülfat, FXeOSO ₂ F	F[Xe]OS(=O)(=O)F

- **2.4:** **B**'nin elektron çifti geometrisi üçgen çift piramit, molekül geometrisi ise doğrusaldır. **C**'nin elektron çifti geometrisi oktahedral, molekül geometrisi ise kare düzlemseldir. **E**'de yaklaşık doğrusal bir F—Xe—O birimi, açısallık bir Xe—O—S bağlantısı ve kükürt çevresinde yaklaşık tetrahedral bir koordinasyon vardır. Kükürde bağlı flor, xy haritasında pozitif y tarafında yer alır.
- **2.5:**



- **2.6:** Başlangıçtaki karışım molce şu bileşime sahiptir:



Çözüm

2.1 — Elektron yoğunluğu maksimumları

Maksimumlar atom merkezlerinin konumlarını verir. Yükseklikleri, ağır ksenon atomunu kükürttten ve daha hafif olan oksijen ve flor atomlarından ayırt etmeyi sağlar. İlgili elektron sayıları şöyledir:

$$Z(\text{Xe}) = 54, \quad Z(\text{S}) = 16, \quad Z(\text{F}) = 9, \quad Z(\text{O}) = 8.$$

Ksenonun kimliği, 2.2'deki atom kütlesi hesabıyla bağımsız olarak doğrulanır.

Eş yoğunluk eğrilerinin çiziminde, aşağıdaki merkezlerin çevresinde iç içe geçmiş kapalı iç eğriler bulunmalıdır. Koordinatlar pm cinsindendir; etiketlenmiş iki tepe maksimumu (52 ve 58) dışındakiler haritadan okunan yaklaşık değerlerdir.

Harita	Konum	Atom ve yapıdaki rolü
$xz, y = 0$	En üstteki küçük tepe, yaklaşık $(+100, +475)$	F , Xe'ye bağlı
$xz, y = 0$	$(0, +300)$ yakınındaki çok büyük tepe	Xe
$xz, y = 0$	Xe ile S arasında, $(-100, +125)$ yakınındaki tepe	O , Xe ile S arasında köprü oluşturan atom
$xz, y = 0$	$(0, 0)$ yakınındaki merkezî tepe	S
$xz, y = 0$	$(-100, -125)$, maksimum 52	O , S'ye bağlı uç oksijen atomu
$xy, z = 0$	$(0, 0)$ yakınındaki merkezî tepe	S , diğer haritadakiyle aynı atom
$xy, z = 0$	$(+100, +100)$, maksimum 58	F , S'ye bağlı
$xy, z = 0$	Sağ alttaki tepe, yaklaşık $(+100, -125)$	O , S'ye bağlı diğer uç oksijen atomu

Eş yoğunluk eğrileri, eşit yoğunluklu noktaları birleştirir ve her merkeze doğru değerler artar; basılı ızgara noktaları arasında ara değerlendirme yapılması uygundur. Örneğin, yoğunluğun 55 olduğu bir eğri, 58 değerli flor maksimumunu çevreleyebilirken 52 değerli oksijen maksimumunu çevreleyemez.

Bu iki tepe arasındaki ayırım,

$$\frac{58}{52} = 1.115 \approx \frac{9}{8},$$

şeklindeki florun elektron sayısının oksijeninkine oranıyla tutarlıdır.

Ortak kükürt atomu yalnızca bir kez sayıldığında bir Xe, bir S, üç O ve iki F atomu elde edilir.

2.2 — A'nın bağlı atom kütlesi

Cıva, **C**'deki floru uzaklaştırarak elementel **A**'yı açığa çıkarır. Numunenin flor dışındaki kütlesi şöyledir:

$$m(A) = (450.0 \text{ mg})(1 - 0.367) = 284.85 \text{ mg} = 0.28485 \text{ g}.$$

$T = 298.15 \text{ K}$ ve $R = 8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanılarak,

$$n(A) = \frac{pV}{RT} = \frac{(101.0 \text{ kPa})(0.05325 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 2.16968 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Gaz hâlindeki element, büyük elektron yoğunluğu maksimumuyla tutarlı olarak tek atomlu ksenondur. Dolayısıyla,

$$M(A) = \frac{0.28485 \text{ g}}{2.16968 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 131.2865 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece

$$A_r(A) \approx 131.3.$$

2.3 — A-E'nin belirlenmesi

Atom kütlesi ve elektron yoğunluğu haritası, **A**'nın ksenon olduğunu gösterir.

XeF_n biçimindeki bir florür için florun kütle kesri w_F şu bağıntıyı sağlar:

$$w_F = \frac{nM(F)}{M(\text{Xe}) + nM(F)}.$$

Buradan, $M(F) = 19.00 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$n = \frac{w_F}{1 - w_F} \frac{M(\text{Xe})}{M(F)}.$$

C için,

$$n = \frac{0.367}{0.633} \frac{131.2865}{19.00} = 4.006 \approx 4,$$

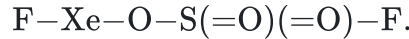
dolayısıyla **C**, ksenon tetraflorürdür, XeF_4 .

D için,

$$n = \frac{0.465}{0.535} \frac{131.2865}{19.00} = 6.006 \approx 6,$$

dolayısıyla **D**, ksenon hekzaflorürdür, XeF_6 .

Haritalar, **E**'de atomların birbirine bağlanma düzeninin şu şekilde olduğunu ortaya koyar:



Böylece **E**, ksenon(II) florür florosülfattır. Geleneksel çift bağ gösterimleri, iki uç kükürt-oksijen bağıni temsil eder.

Florosülfirik asidin, HOSO_2F , SMILES gösterimi $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{F}$; hidrojen florürün, HF , SMILES gösterimi ise $[\text{H}]\text{F}$ 'dir. Tepkime şöyledir:



Bu tepkimede ksenona bağlı bir florun yerini, oksijen üzerinden bağlanan bir florosülfat grubu alır. Dolayısıyla **B**, ksenon diflorürdür, XeF_2 .

2.4 — Elektron çifti ve molekül geometrileri

B, XeF_2 , için ksenonun iki bağ yapan elektron çifti ve üç ortaklanmamış elektron çifti vardır: AX_2E_3 . Beş elektron bölgesi, **üçgen çift piramit elektron çifti düzeni** oluşturur. Üç ortaklanmamış elektron çifti ekvatoryal konumları işgal eder ve flor atomları iki eksenel konumda kalır. Sonuç olarak molekül, 180° bağ açısıyla **doğrusaldır**.

C, XeF_4 , için ksenonun dört bağ yapan elektron çifti ve iki ortaklanmamış elektron çifti vardır: AX_4E_2 . Altı elektron bölgesi, **oktahedral elektron çifti düzeni** oluşturur. Ortaklanmamış elektron çiftleri karşılıklı konumları işgal eder ve dört flor bir düzlemde kalır. Sonuç olarak molekül, komşu bağlar arasındaki açılar 90° olacak şekilde **kare düzlemseldir**.

E için istenen çizim şu şekilde tarif edilebilir:

1. Kükürdü iki haritanın ortak merkezî maksimumuna yerleştirin.
2. xz düzleminde köprü oluşturan oksijeni S'nin yukarısına ve soluna çizin. Bu oksijenden yukarıya ve sağa doğru Xe'ye, ardından daha da yukarıya ve sağa doğru Xe'ye bağlı uç F'ye ilerleyin. $\text{O}-\text{Xe}-\text{F}$ birimi yaklaşık olarak doğrusaldır.
3. xz düzleminde bir uç kükürt-oksijen bağıni aşağıya ve sola doğru, 52 değerli oksijen maksimumuna yönelerek çizin.
4. Kükürdün kalan iki bağıni xy düzleminde çizin: kükürde bağlı **F**, pozitif x , pozitif y konumundadır; diğer uç **O** ise pozitif x , negatif y konumundadır.

Dolayısıyla kükürt, üç oksijen atomu ve bir flor atomuyla yaklaşık **tetrahedral koordinasyona** sahiptir. Köprü oluşturan $\text{S}-\text{O}-\text{Xe}$ birimi **açısal**, $\text{F}-\text{Xe}-\text{O}$ ise yaklaşık olarak **doğrusaldır**.

2.3'te verilen SMILES gösterimleri atomların bağlanma düzenini belirtir; ksenonun bu koordinasyon geometrilerini veya molekülün çizilen düzlemlerdeki yönelimini kodlamaz.

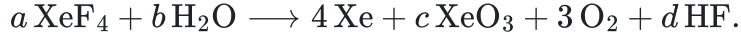
2.5 — Hidroliz tepkimeleri

Ek moleküler türler su, H_2O , O ; oksijen, O_2 , $\text{O}=\text{O}$; ve ksenon trioksit, XeO_3 , $\text{O}=[\text{Xe}](=\text{O})=\text{O}$ 'dur. Hidrojen florür 2.3'te belirtilmiştir.

B için önce flor ve hidrojen, ardından oksijen denkleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



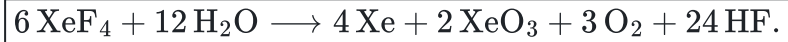
C için verilen 4 : 3 ksenon/oksijen oranını kullanın. Şöyle yazın:



Elementlerin korunumu şu bağıntıları verir:

$$a = 4 + c, \quad d = 4a, \quad b = 2a, \quad b = 3c + 6.$$

Dolayısıyla $a = 6$, $b = 12$, $c = 2$ ve $d = 24$:



D için ksenonun tamamı ksenon trioksit oluşturur:



2.6 — Florür karışımının bileşimi

XeF_2 , XeF_4 ve XeF_6 'nın başlangıçtaki miktarları sırasıyla x , y ve z mol olsun.

Hidroliz sırasında toplanan toplam gaz miktarı şöyledir:

$$N = \frac{pV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.0602 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(290 \text{ K})} = 2.496827 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Bu koşullarda hacim kesirleri mol kesirlerine eşittir, dolayısıyla

$$n(\text{O}_2) = 0.400N, \quad n(\text{Xe}) = 0.600N.$$

Hidroliz denklemleri

$$x + \frac{2}{3}y = 0.600N$$

ve

$$\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y = 0.400N.$$

bağıntılarını verir. Böylece

$$x + y = 0.800N,$$

ve çıkarma işlemiyle

$$\frac{1}{3}y = 0.200N.$$

elde edilir. Sonuç olarak,

$$y = 0.600N = 1.498096 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$x = 0.200N = 4.993654 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

z 'yi bulmak için titrasyonu kullanın. Demir(II) sülfatın, FeSO_4 , iyonik SMILES gösterimi $[\text{Fe}+2]$.

$[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ 'dir. İçerdiği demir(II) iyonları, Fe^{2+} , $[\text{Fe}+2]$, demir(III) iyonlarına, Fe^{3+} , $[\text{Fe}+3]$, yükseltgenir.

XeO_3 'te ksenonun yükseltgenme basamağı +6 olduğundan, ksenona indirgenmesi için ksenon atomu başına altı elektron gerekir. Asidik çözeltide denkleştirilmiş titrasyon denklemi şöyledir:



burada hidrojen iyonunun, H^+ , SMILES gösterimi $[\text{H}^+]$ 'dir.

Dolayısıyla,

$$n(\text{Fe}^{2+}) = (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.0360 \text{ L}) = 3.60 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

ve

$$n(\text{XeO}_3) = \frac{3.60 \times 10^{-3}}{6} = 6.00 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Hidroliz sonucunda **C**'den $y/3$ mol, **D**'den ise z mol ksenon trioksit oluşur:

$$\frac{y}{3} + z = 6.00 \times 10^{-4}.$$

Buradan

$$z = 6.00 \times 10^{-4} - \frac{1.498096 \times 10^{-3}}{3} = 1.006346 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Başlangıçtaki toplam miktar şöyledir:

$$x + y + z = 2.098096 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Bileşik	Başlangıçtaki miktar / mmol	Mol yüzdesi
B , XeF_2	0.4994	23.8%
C , XeF_4	1.4981	71.4%
D , XeF_6	0.1006	4.8%

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Bir otomobil motorunda yanma ve CO'nun katalitik yükseltgenmesi

Tipik bir aile otomobilinin toplam silindir hacmi 1600 cm^3 olan dört silindiri vardır ve 90 km/h hızla giderken 100 km 'de 7.0 l yakıt tüketir. Bir saniye içinde her silindir 25 yanma çevrimi gerçekleştirir ve 0.4 g yakıt tüketir. Yakıtın 2,2,4-trimetilpentandan, C_8H_{18} , oluştuğunu varsayın. Silindirin sıkıştırma oranı 1:8'dir.

3.1 Motorun hava emiş debisini (m^3/s) hesaplayın. Gaz hâline getirilmiş yakıt ve hava, silindir hacmi en büyük değerindeyken basınç 101.0 kPa olana kadar silindire alınır. Giren havanın ve yakıtın sıcaklıkları 100°C 'dir. Hava, hacimce %21.0 O_2 ve %79.0 N_2 içerir. Yanma sırasında karbonun %10.0'ünün CO oluşturduğu ve azotun tepkimeye girmedeği varsayılmaktadır.

3.2 Gaz hâline getirilmiş yakıt ve hava, silindirdeki hacim en küçük değerine ulaşana kadar sıkıştırılır ve ardından tutuşturulur. Yanmanın hemen ardından egzoz gazlarının bileşimini (hacimce %) ve sıcaklığını hesaplayın (egzoz gazları henüz genleşmeye başlamamıştır). Aşağıdaki veriler verilmiştir:

Bileşik	ΔH_f (kJ/mol)	C_p (J/mol K)
O ₂ (g)	0.0	29.36
N ₂ (g)	0.0	29.13
CO (g)	-110.53	29.14
CO ₂ (g)	-395.51	37.11
H ₂ O (g)	-241.82	33.58
2,2,4-trimetilpentan	-187.82	

3.3 Pistonun, gazları silindirin en büyük hacmine kadar genişletirecek şekilde hareket ettiğini ve silindirdeki son gaz basıncının 200 kPa olduğunu varsayarak çıkan gazların son sıcaklığını hesaplayın.

3.4 CO (g)'yu CO₂ (g)'ye dönüştürmek için egzoz gazları, aşağıdaki çalışma fonksiyonuna sahip bir katalizör yatağından geçirilir:

$$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{1}{4}k \left[\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} \right]_1 v e^{-T/T_0}$$

Burada $[n(\text{CO})/n(\text{CO}_2)]_1$ katalizörden önceki mol oranı, v mol/s cinsinden akış debisi ve T katalizöre giren gazların sıcaklığıdır (çıkan egzoz gazlarının sıcaklığıyla aynıdır). T_0 bir referans sıcaklıktır (373 K) ve k , 3.141 s/mol değerine eşittir. Katalizörden çıkan egzoz gazlarının bileşimini (hacimce %) hesaplayın.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 3.1:** 101.0 kPa ve 100 °C'de hava emiş debisi = $3.96 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.
- 3.2:** Bileşim aşağıda verilmiştir. Sabit basınçtaki ısı dengesi, **başlangıç sıcaklığının 373 K olduğu varsayılarak** ve aşağıda açıklanan entalpi kabulü kullanılarak $T \approx 2.06 \times 10^3 \text{ K}$ sonucunu verir.
- 3.3:** $T_{\text{exit}} \approx 709 \text{ K} \approx 436 \text{ °C}$.
- 3.4:** Bileşim aşağıda verilmiştir; giren karbonmonoksitin yaklaşık 82.6%'sı yükseltgenir.

Her iki bileşim de su buharını içerir.

Gaz: adı, formülü ve SMILES gösterimi	3.2: Yanma sonrası, hacimce %	3.4: Katalizör sonrası, hacimce %
Azot, N ₂ , N#N	75.00	75.25
Oksijen, O ₂ , O=O	7.43	7.11
Karbonmonoksit, CO, [C-]#[O+]	0.83	0.14
Karbondioksit, CO ₂ , O=C=O	7.44	8.16
Su, H ₂ O, O	9.31	9.34

Toplamin %100'den küçük sapmaları yuvarlamadan kaynaklanır.

Çözüm

Gazları ideal kabul ediyor ve şu değerleri kullanıyoruz:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T_{\text{in}} \approx 373 \text{ K}.$$

Yakıt, **2,2,4-trimetilpentan (izooktan)**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{CC}(\text{C})\text{C}$, olup mol kütlesi

$$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) \approx 114.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

şeklindedir.

3.1 — Hava emiş debisi

1600 cm³ değerini silindirlerin en büyük hacimlerinin toplamı olarak yorumladığımızda, her silindir için

$$V_{\text{max}} = \frac{1600}{4} = 400 \text{ cm}^3.$$

elde edilir.

Motor saniyede $4(25) = 100$ yanma çevrimi gerçekleştirir. Dolayısıyla giren **yakıt buharı ile havanın** toplam hacimsel debisi

$$\dot{V}_{\text{mix}} = 100(400 \times 10^{-6}) = 0.0400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

olur.

Buna karşılık gelen molar debi

$$\dot{n}_{\text{mix}} = \frac{P\dot{V}_{\text{mix}}}{RT_{\text{in}}} = \frac{101000(0.0400)}{8.314(373)} = 1.30275 \text{ mol s}^{-1}.$$

olarak bulunur.

Belirtilen yakıt tüketimi **silindir başına saniyede** 0.4 g olduğundan

$$\dot{m}_f = 4(0.4) = 1.6 \text{ g s}^{-1},$$

$$\dot{n}_f = \frac{1.6}{114.0} = 0.0140351 \text{ mol s}^{-1}.$$

Yakıt buharını çıkardığımızda

$$\dot{n}_{\text{air}} = 1.30275 - 0.0140351 = 1.28872 \text{ mol s}^{-1}.$$

elde edilir.

Dolayısıyla,

$$\dot{V}_{\text{air}} = \frac{\dot{n}_{\text{air}}RT_{\text{in}}}{P} = 0.0395691 \approx 3.96 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

3.2 — Yanma ürünleri ve sıcaklık

Bir mol yakıt, sekiz mol karbon atomu içerir. Bunların 10.0%'ı karbonmonoksit oluşturduğundan, ürünlerde bir mol yakıt başına

$$n(\text{CO}) = 0.800 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}_2) = 7.200 \text{ mol}$$

bulunur. On sekiz hidrojen atomu dokuz su molekülü oluşturur.

Buna göre oksijen gereksinimi, bir mol yakıt başına

$$\frac{0.8 + 2(7.2) + 9}{2} = 12.1$$

mol oksijendir. Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Giren oksijen ve azotun molar debileri

$$\begin{aligned}\dot{n}(\text{O}_2)_{\text{in}} &= 0.210(1.28872) = 0.270631 \text{ mol s}^{-1}, \\ \dot{n}(\text{N}_2)_{\text{in}} &= 0.790(1.28872) = 1.01809 \text{ mol s}^{-1}.\end{aligned}$$

şeklindedir.

Yanma sırasında

$$12.1\dot{n}_f = 0.169825 \text{ mol s}^{-1}$$

oksijen tüketilir ve geriye fazla oksijen kalır.

Ürün	Molar debi hesabı	Molar debi, mol s ⁻¹
CO ₂	7.2 $\dot{n}_f$	0.101053
CO	0.8 $\dot{n}_f$	0.0112281
H ₂ O	9 $\dot{n}_f$	0.126316
O ₂	0.210 $\dot{n}_{\text{air}}$ - 12.1 $\dot{n}_f$	0.100806
N ₂	0.790 $\dot{n}_{\text{air}}$	1.01809
Toplam		1.35749

İdeal gazlarda hacim kesirleri mol kesirlerine eşittir:

$$\text{hacimce \% değeri, tür } i = 100 \frac{\dot{n}_i}{1.35749}.$$

Buradan Cevaplar tablosundaki bileşim elde edilir.

Sıcaklık hesabında, verilen C_p verilerinin ve tepkime entalpisinin işaret ettiği üzere, yanmanın **sabit basınçta** gerçekleştiğini kabul ediyor ve C_p kullanıyoruz. Isı kaybı olmadığını ve ısı kapasitelerinin sabit olduğunu varsayıyoruz. Sayısal bir sıcaklık elde etmek için ayrıca yanma öncesi sıcaklığı 373 K olarak alıyor ve verilen tepkime entalpisinin bu referans sıcaklıkta geçerli olduğunu kabul ediyoruz.

Tablodaki oluşum entalpilerini tam olarak yazıldıkları biçimde kullanırsak, bir mol yakıt başına tepkime entalpisi

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= 7.2(-395.51) + 0.8(-110.53) + 9(-241.82) - (-187.82) \\ &= -4924.656 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

olur.

Böylece ısı açığa çıkış hızı

$$-\dot{n}_f \Delta_r H = (0.0140351)(4924.656) = 69.118 \text{ kJ s}^{-1}.$$

olarak bulunur.

Fazla oksijen ve tepkimeye girmeyen azot dâhil tüm ürünlerin ısı kapasitesi debisi

$$\begin{aligned}\dot{C}_{p,\text{products}} &= 0.101053(37.11) + 0.0112281(29.14) \\ &\quad + 0.126316(33.58) + 0.100806(29.36) \\ &\quad + 1.01809(29.13) \\ &= 40.9355 \text{ J s}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

şeklindedir.

Entalpi dengesi şöyledir:

$$\dot{C}_{p,\text{products}}(T_{\text{comb}} - 373) = -\dot{n}_f \Delta_r H.$$

Dolayısıyla,

$$T_{\text{comb}} = 373 + \frac{69118}{40.9355} = 2061.5 \text{ K} \approx 2.06 \times 10^3 \text{ K}.$$

Bu değer, sıkıştırılmış karışımın tutuşturulmadan önce 373 K'de olduğunu varsayar ve tepkime entalpisinin sıcaklığa bağımlılığını ihmal eder; soruda bu hususlara ilişkin başka bir bilgi verilmemiştir.

3.3 — Genleşme sonrası sıcaklık

Motorun tamamında saniyede 100 yanma çevrimi gerçekleştiğinden, bir yanma sonrasında bir silindirdeki egzoz gazı miktarı

$$n_{\text{cycle}} = \frac{1.35749}{100} = 0.0135749 \text{ mol}.$$

olur.

Genleşme sonunda silindir hacmi 400 cm^3 ve basıncı 200 kPa'dır. Buradan

$$\begin{aligned}T_{\text{exit}} &= \frac{P_{\text{exit}} V_{\text{max}}}{n_{\text{cycle}} R} \\ &= \frac{200000(400 \times 10^{-6})}{0.0135749(8.314)} \\ &= 708.83 \text{ K}.\end{aligned}$$

elde edilir.

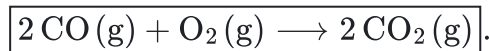
Böylece

$$T_{\text{exit}} \approx 709 \text{ K} \approx 436^\circ \text{C}.$$

Sıkıştırma oranından $V_{\text{min}} = 400/8 = 50 \text{ cm}^3$ bulunur; ancak bu ara hacme burada gerek yoktur: belirtilen son basınç, en büyük hacim ve gaz miktarı son sıcaklığı doğrudan belirler.

3.4 — Katalitik yükseltgenme sonrası bileşim

Katalizör şu tepkimeyi hızlandırır:



Katalizörden önce,

$$r_1 = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{0.8}{7.2} = \frac{1}{9}.$$

Toplam giriş molar debisi ve sıcaklığı şöyledir:

$$v = 1.35749 \text{ mol s}^{-1}, \quad T = 708.83 \text{ K}.$$

Verilen çalışma fonksiyonu çıkış oranını verir:

$$r_2 = \frac{1}{4}(3.141) \left(\frac{1}{9} \right) (1.35749) e^{-708.83/373} \\ = 0.0177088.$$

Yükseltgenen karbonmonoksitin mol s^{-1} cinsinden molar debisi x olsun. O hâlde

$$\frac{0.0112281 - x}{0.101053 + x} = r_2,$$

buradan

$$x = \frac{0.0112281 - r_2(0.101053)}{1 + r_2} = 0.00927431 \text{ mol s}^{-1}.$$

elde edilir.

Bu, karbonmonoksitin

$$\frac{x}{0.0112281} \times 100 = 82.6\%$$

oranında dönüşümüne karşılık gelir.

Oksijen tüketimi $x/2$ 'dir. Dolayısıyla çıkış debileri şöyledir:

Gaz	Çıkış molar debisi, mol s^{-1}
CO	$0.0112281 - x = 0.00195376$
CO ₂	$0.101053 + x = 0.110327$
O ₂	$0.100806 - x/2 = 0.0961693$
H ₂ O	0.126316
N ₂	1.01809

Yükseltgenme toplam gaz miktarını azaltır; çünkü üç giren molekülü iki ürün molekülüne dönüştür. Sonuç olarak,

$$\dot{n}_{\text{out}} = 1.35749 - \frac{x}{2} = 1.35285 \text{ mol s}^{-1}.$$

Bu **yeni toplama** göre normalize edildiğinde

N ₂ : 75.25%,	O ₂ : 7.11%,
CO ₂ : 8.16%,	CO : 0.14%,
H ₂ O : 9.34%.	

elde edilir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Klorür tayininde AgCl'nin fotobozunması, zayıf asit karışımının pH'sı ve koşullu sabitler

Klorür iyonları, gümüş nitrat ile çöktürülerek analitik olarak tayin edilir. Çökelek, ışık varlığında bozunarak elementel gümüş ve klor oluşturur. Sulu çözeltide klor, klorat(V) ve klorür oluşturmak üzere disproporsiyonlaşır. Gümüş iyonlarının fazlası bulunduğu anda, oluşan klorür iyonları çöktürülürken klorat(V) iyonları çöktürülmez.

4.1 Yukarıda belirtilen tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız.

4.2 Gravimetrik tayinde elde edilen çökeleğin kütlece %12'si ışık etkisiyle bozunmuştur. Bu bozunmanın neden olduğu hatanın büyüklüğünü ve yönünü belirleyiniz.

4.3 Sırasıyla 0.020 molar ve 0.010 molar derişimlerde iki zayıf asit, HA ve HL, içeren bir çözeltiyi ele alınız. Asitlik sabitleri HA için 1×10^{-4} , HL için ise 1×10^{-7} 'dir. Çözeltinin pH'sını hesaplayınız.

4.4 M, H₂L asidi ile oluşum sabiti K_1 olan bir ML kompleksi oluşturur. Çözelti, H₂L asidi ile NHL kompleksi oluşturan başka bir metal iyonu, N, içerir. ML kompleksi için koşullu denge sabiti K'_1 'yi, $[H^+]$ ve K değerleri cinsinden belirleyiniz.

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K'_1 = \frac{[ML]}{[M'][L']}$$

$[M']$ = ML içinde bağlı olmayan M'nin toplam derişimi

$[L']$ = ML dışındaki tüm L içeren türlerin derişimleri toplamı

K_1 'e ek olarak, H₂L'nin asitlik sabitleri K_{a1} ve K_{a2} ile NHL'nin oluşum sabiti K_{NHL} bilinmektedir.

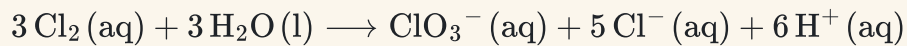
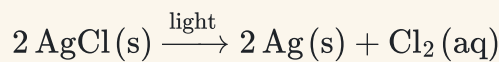
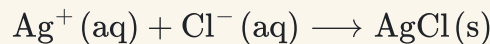
$$K_{NHL} = \frac{[NHL]}{[N][L][H^+]}$$

$[H^+]$ ve $[N]$ denge derişimlerinin de bilindiğini varsayabilirsiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• **4.1**



Oluşan klorür yeniden ilk tepkimeye girer.

• **4.2** Klorür tayininde **yaklaşık 7.0% oranında pozitif bağıl hata** vardır.

• 4.3

$$\text{pH} \approx 2.86$$

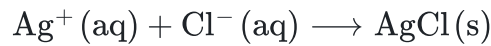
• 4.4

$$K'_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}}[\text{N}][\text{H}^+]}$$

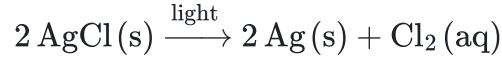
Çözüm

4.1 — Çöktürme, fotobozunma ve disproporsiyonlaşma

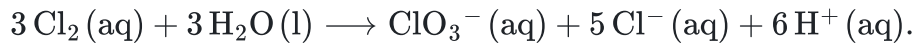
Gümüş nitrat, klorürü gümüş klorür olarak çöktüren gümüş(I) iyonlarını sağlar:



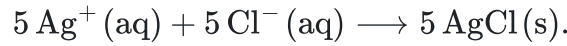
Nitrat, seyirci iyondur. Işık, gümüş(I)'in metalik gümüşe indirgenmesine ve klorürün klora yükseltgenmesine neden olur:



Belirtilen disproporsiyonlaşmada klorun yükseltgenme basamağı 0'dan klorat(V)'te +5'e, klorürde ise -1'e değişir. Dolayısıyla yükseltgenen bir klor atomu, beş klor atomunu indirgemek için gereken elektronları sağlar. Oksijen, hidrojen ve yük denkleştirildiğinde



elde edilir. Ardından beş klorür iyonu yeniden çöktürülür:



Böylece **fotobozunmaya uğrayan her altı mol gümüş klorür**, altı mol metalik gümüş ve ardından beş mol yeni çökmüş gümüş klorür oluşturur.

Belirtilen maddelerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir:

Tür	SMILES
Gümüş(I) iyonu, Ag^+	[Ag+]
Klorür iyonu, Cl^-	[Cl-]
Gümüş nitrat, AgNO_3	[Ag+] . [O-] [N+] (=O) [O-]
Nitrat iyonu, NO_3^-	[O-] [N+] (=O) [O-]
Gümüş klorür, AgCl	[Ag+] . [Cl-]
Elementel gümüş, Ag	[Ag]
Klor, Cl_2	ClCl
Su, H_2O	O
Klorat(V) iyonu, ClO_3^-	[O-] [Cl] (=O)=O
Hidrojen iyonu, H^+	[H+]

Tuzların SMILES gösterimleri kristal örgüleri değil, iyonik bileşimi temsil eder; [Ag] ise metalik örgüyü değil, bir gümüş atomunu temsil eder. Sulu ortamdaki solvasyon ve rezonansın ortalama etkisi de gösterilmemiştir.

4.2 — Gravimetrik hata

Başlangıçtaki gümüş klorür çökeleğinden 100 g alındığını düşünelim. Fotobozunma 12 g tüketir ve geriye değişmeden kalan 88 g bırakır.

Standart molar kütleler

$$M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{AgCl}) = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

kullanıldığında oluşan metalik gümüşün kütlesi

$$m(\text{Ag}) = 12 \text{ g} \times \frac{107.87}{143.32} = 9.032 \text{ g}.$$

olur. 4.1'e göre, fotobozunmayla açığa çıkan klorürün altıda beşi gümüş klorür olarak geri döner. Dolayısıyla,

$$m(\text{yeni AgCl}) = \frac{5}{6}(12 \text{ g}) = 10 \text{ g}.$$

Buna göre son katının kütlesi

$$m_{\text{final}} = 88 + 9.032 + 10 = 107.032 \text{ g}.$$

olur. Gravimetrik hesaplamada bu kütlenin tamamı gümüş klorür olarak kabul edilir. Başlangıç ve son kütlelere aynı gravimetrik dönüştürme faktörü uygulandığından,

$$\begin{aligned} \text{bağıl hata} &= \frac{m_{\text{Cl,found}} - m_{\text{Cl,true}}}{m_{\text{Cl,true}}} \times 100\% \\ &= \frac{107.032 - 100}{100} \times 100\% \\ &= +7.032\%. \end{aligned}$$

Böylece,

Klorür içeriğinin fazla bulunma oranı yaklaşık 7.0%.

Yeniden çöktürme sırasında çözeltiden katıya ilave gümüş iyonları katıldığı için kütle artar.

4.3 — Zayıf asit karışımının pH'sı

Dengeler şöyledir:



$h = [\text{H}^+]$ olsun. Her asidin ayrışma dengesi kendi madde denkliğiyle birleştirildiğinde

$$[\text{A}^-] = \frac{0.020K_{a,\text{HA}}}{h + K_{a,\text{HA}}}, \quad [\text{L}^-] = \frac{0.010K_{a,\text{HL}}}{h + K_{a,\text{HL}}}.$$

elde edilir. Suyun otoiyonlaşması ihmal edildiğinde, elektriksel nötrlük koşulu

$$h = [\text{A}^-] + [\text{L}^-].$$

olmasını gerektirir. Dolayısıyla derişimler mol L^{-1} cinsinden kullanıldığında çözülmesi gereken denklem

$$h = \frac{0.020(10^{-4})}{h + 10^{-4}} + \frac{0.010(10^{-7})}{h + 10^{-7}}.$$

olur. Daha kuvvetli olan asidin etkisi baskındır. Başlangıçta daha zayıf olan asit ihmal edildiğinde ikinci dereceden denklem

$$h^2 + 10^{-4}h - 0.020(10^{-4}) = 0,$$

elde edilir; bu denklemin pozitif kökü

$$h_0 = \frac{-10^{-4} + \sqrt{(10^{-4})^2 + 4(0.020)(10^{-4})}}{2} = 1.36510 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

olur. Her iki asidi de içeren denklem çözüldüğünde

$$h = 1.36548 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

elde edilir. Bu derişimde,

$$[A^-] = 1.36474 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \quad [L^-] = 7.32 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1},$$

olması, daha zayıf olan asidin çok az miktarda ilave hidrojen iyonu sağladığını doğrular.

Böylece, seyreltik çözeltiler için kullanılan olağan derişim yaklaşımıyla,

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(1.36548 \times 10^{-3}) = 2.8647 \approx 2.86.}$$

4.4 — Koşullu oluşum sabiti

Soruda kullanılan, yüklerin gösterilmediği ligand gösterimini kullanalım ve $h = [H^+]$ yazalım. İki asit ayrışma sabiti şöyledir:

$$K_{a1} = \frac{h[HL]}{[H_2L]}, \quad K_{a2} = \frac{h[L]}{[HL]}.$$

Böylece,

$$[HL] = \frac{h}{K_{a2}}[L], \quad [H_2L] = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}[L].$$

Verilen rakip kompleks oluşum sabitinden

$$[NHL] = K_{NHL}[N]h[L].$$

elde edilir. ML dışındaki tüm ligand içeren türler $[L']$ 'ye dahil edilmelidir:

$$\begin{aligned} &= [L] + [HL] + [H_2L] + [NHL] \\ &= [L] \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{NHL}[N]h \right). \end{aligned}$$

M içeren başka bir tür belirtilmediğinden,

$$[M'] = [M].$$

Koşullu sabitin tanımında yerine konulduğunda

$$\begin{aligned} K'_1 &= \frac{[ML]}{[M'][L']} \\ &= \frac{[ML]}{[M][L]} \frac{[L]}{[L']}. \end{aligned}$$

elde edilir. Dolayısıyla,

$$K'_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{NHL}[N][H^+]}$$

Hem protonlanma hem de NHL oluşumu, mevcut ligandın serbest L olarak bulunan kesrini azaltır.

4.3–4.4'teki asitler, eşlenik bazlar, metaller ve kompleksler, belirli kimyasal maddeler yerine genel sembollerle gösterilmiştir. Verilen bilgilerden bunlara özgü kimyasal adlar ve SMILES gösterimleri belirlenemez; ML ve NHL'nin koordinasyon geometrileri de belirtilmemiştir.

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

Soru 5: Fenolden sekonder bir alkol olan G'nin sentezi ve D'nin kütle spektrumu

Yaygın bir bileşik olan **A**, fenolden hazırlanır ve **B** bileşiğine yükseltgenir. **A**'nın H_2SO_4 ile dehidrasyonu **C** bileşiğini, **A**'nın PBr_3 ile tepkimesi ise **D**'yi verir. **D**'nin kütle spektrumunda $m/e = 83$ 'te çok şiddetli bir pik (temel pik) ve $m/e = 162$ ve 164 'te iki moleküler iyon piki vardır. 162 ve 164 piklerinin şiddetlerinin oranı 1.02 'dir. **D** bileşiği, susuz eterde bir karbonil bileşiği olan **F** ile tepkimeye girerek hidrolizden sonra **G**'yi veren bir organomagnezyum bileşiği olan **E**'ye dönüştürülebilir. **G**, molekül formülü $C_8H_{16}O$ olan sekonder bir alkoldür.

5.1 G'nin sentezindeki tüm basamakları ana hatlarıyla gösteriniz ve **A – G** bileşiklerinin yapı formüllerini çizin.

5.2 **A – G** ürünlerinden hangileri konfigürasyonel stereoizomer çiftlerinden oluşur?

5.3 Metinde verilen izotop bolluklarını dikkate alarak kütle spektrumundaki üç iyonu belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1** Bileşikler şunlardır:

Bileşik	Adı	SMILES
A	Sikloheksanol	OC1CCCCC1
B	Sikloheksanon	O=C1CCCCC1
C	Sikloheksen	C1=CCCCC1
D	Bromosikloheksan	BrC1CCCCC1
E	Sikloheksilmagnezyum bromür	Br[Mg]C1CCCCC1
F	Etanal (asetaldehit)	CC=O
G	1-Sikloheksiletan-1-ol	CC(O)C1CCCCC1

Sentez, fenol $\rightarrow$ **A** $\rightarrow$ **D** $\rightarrow$ **E** yolunu izler; ardından **F**'ye katılma ve hidroliz ile **G** elde edilir. **A**'nın yükseltgenmesi ve dehidrasyonu sırasıyla **B** ve **C**'yi verir.

- **5.2** Yalnızca **G**, bir konfigürasyonel stereoizomer çifti oluşturur. Şu enantiyomerlerin rasemik karışımı olarak elde edilir:

(*R*)-1-sikloheksiletan-1-ol, C[C@H](O)C1CCCCC1, ve

(*S*)-1-sikloheksiletan-1-ol, C[C@@H](O)C1CCCCC1.

- **5.3** Üç iyon şunlardır:

m/e	İyon ve adı	SMILES
83	$C_6H_{11}^+$, sikloheksil katyonu	<chem>[CH+]1CCCCC1</chem>
162	$[C_6H_{11}^{79}Br]^+\bullet$, brom-79 içeren bromosikloheksan moleküler radikal katyonu	<chem>[79Br+]C1CCCCC1</chem>
164	$[C_6H_{11}^{81}Br]^+\bullet$, brom-81 içeren bromosikloheksan moleküler radikal katyonu	<chem>[81Br+]C1CCCCC1</chem>

Moleküler iyonların SMILES gösterimleri, formal pozitif yükü ve radikali brom üzerinde gösterir; her moleküler iyon, tek sayıda elektrona sahip bir türdür.

Çözüm

5.1

Aralarında iki kütle birimi fark bulunan ve şiddetleri hemen hemen eşit olan moleküler iyon pikleri, bir brom atomunun varlığını gösterir: iki izotopolog, ^{79}Br ve ^{81}Br içerir. Bunların nominal izotop kütleleri çıkarıldığında geriye aynı kütle kalır:

$$162 - 79 = 164 - 81 = 83.$$

Bir sikloheksil grubunun, C_6H_{11} , nominal kütlesi şöyledir:

$$6(12 \text{ u}) + 11(1 \text{ u}) = 83 \text{ u}.$$

Bu atama, bir brom atomunun kaybı yoluyla temel piki de açıklar. Fenolden hazırlanma ve bir alkolün PBr_3 kullanılarak dönüştürülmesi bilgileriyle birlikte değerlendirildiğinde, **D**'nin bromosikloheksan ve **A**'nın sikloheksanol olduğunu belirler.

Bu sekonder alkolün yükseltgenmesi sikloheksanon **B**'yi, dehidrasyonu ise sikloheksen **C**'yi verir. Magnezyumun karbon–brom bağına girmesi sikloheksilmagnezyum bromür **E**'yi verir.

Bir Grignard reaktifi, metanal dışındaki bir aldehide katıldığında sekonder bir alkol verir. **E** altı karbon atomu sağladığı ve **G** sekiz karbon atomu içerdiği için **F**, iki karbonlu aldehit olan etanal olmalıdır. Dolayısıyla üründe atomların bağlanma düzeni şöyledir:



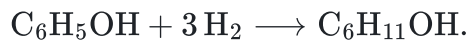
bu da istenen $C_8H_{16}O$ molekül formülünü verir.

İstenen yapı çizimleri tam olarak şöyle tarif edilebilir: **A–E** bileşiklerinin her biri altı üyeli bir karbon halkası içerir. **A**'da bir hidroksil sübstitüenti vardır; **B**'de halka karbonlarından birine çift bağla bağlı bir oksijen vardır; **C**'de halka içinde bir çift bağ vardır; **D**'de bir brom sübstitüenti vardır; **E**'de ise bir halka

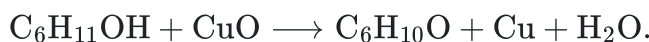
karbonu doğrudan magnezyuma bağlıdır ve bu magnezyum aynı zamanda bromla da bağlıdır. **F**, $\text{CH}_3\text{—CHO}$ 'dur. **G**'de, bir —CH(OH)—CH_3 yan zincirinin hidroksil taşıyan karbonuna bağlı bir sikloheksan halkası vardır.

Denkleştirilmiş tepkimeler şunlardır:

1. **Fenolün hidrojenlenerek A'ya dönüştürülmesi.** Fenol Oc1ccccc1 , ısı ve basınç altında, nikel $[\text{Ni}]$ katalizörü üzerinde hidrojen $[\text{H}]$ $[\text{H}]$ ile hidrojenlenir:

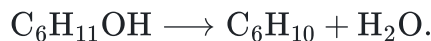


2. **A'nın B'ye yükseltgenmesi.** Uygun yükseltgenlerden biri, ısıtılmış bakır(II) oksittir $[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{O}^{2-}]$:

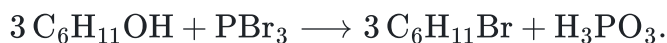


Diğer ürünler bakır $[\text{Cu}]$ ve sudur O .

3. **A'nın dehidrasyonla C'ye dönüştürülmesi.** Derişik sülfürik asit $\text{O}=\text{S}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$ ile ısıtma, suyun ayrılmasını sağlar:

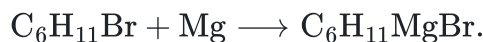


4. **A'nın D'ye dönüştürülmesi.** Fosfor tribromür $\text{BrP}(\text{Br})\text{Br}$, hidroksil grubunu bromla değiştirir:



Fosfor içeren ürün fosforöz asittir $\text{O}=[\text{PH}](\text{O})\text{O}$.

5. **E'nin oluşumu.** D'yi susuz dietil eterde CCOCC magnezyum $[\text{Mg}]$ ile tepkimeye sokunuz:



E'nin SMILES gösterimi, formal karbon–magnezyum–brom bağlanma düzenini temsil eder. Grignard reaktifinin eterle koordinasyonu ve agregasyonu bu gösterimde belirtilmez.

6. **E'nin F'ye katılması.** Susuz eterde sikloheksil grubu, etanalın karbonil karbonuna bağlanır ve karbonil oksijeni bir alkoksit'e dönüşür:



Ara ürün, 1-sikloheksiletoksimagnezyum bromürdür, $\text{CC}(\text{O}[\text{Mg}]\text{Br})\text{C1CCCCC1}$.

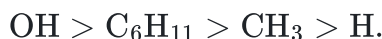
7. **Hidrolizle G'nin elde edilmesi.** Tepkime sonrasında sulu asidik ortamda yapılan işlem, alkoksiti protonlar. Denkleştirilmiş bir net iyon denklemi şöyledir:



Burada hidronyum $[\text{OH}_3^+]$, magnezyum(II) iyonu $[\text{Mg}^{+2}]$ ve bromür $[\text{Br}^-]$ olarak gösterilir.

5.2

Yalnızca **G**, stereojenik bir karbon atomuna sahiptir. Hidroksil taşıyan karbonu, dört farklı sübstitüente bağlıdır: hidroksil, sikloheksil, metil ve hidrojen. Bunların CIP öncelik sırası şöyledir:



Dolayısıyla **G**, Cevaplar bölümünde belirtilen iki enantiyomere sahiptir. **F**'nin düzlemsel karbonil grubuna her iki yüzden de saldırı gerçekleşebilir. Akiral reaktifler ve koşullar altında iki enantiyomer eşit miktarlarda oluşur.

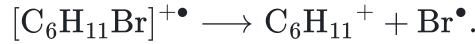
A, **D** ve **E**'nin sübstitüe halka karbonları stereojenik değildir; çünkü her bir halkada iki yönde ilerleyen yollar eşdeğerdir. Aksiyal ve ekvatoryal biçimler, konfigürasyonel stereoizomerler değil, birbirine dönüşebilen konformasyonlardır. **B** ve **F**'de stereojenik öğeler yoktur ve olağan sikloheksen **C**, bu koşullar altında bir konfigürasyonel çift oluşturmaz.

5.3

Atanan üç iyonun tümü tek yüklüdür. Nominal kütleleri şöyledir:

$$\begin{aligned}m_{\text{nom}}(\text{C}_6\text{H}_{11}^+) &= 6(12 \text{ u}) + 11(1 \text{ u}) = 83 \text{ u}, \\m_{\text{nom}}([\text{C}_6\text{H}_{11}^{79}\text{Br}]^{+\bullet}) &= 83 \text{ u} + 79 \text{ u} = 162 \text{ u}, \\m_{\text{nom}}([\text{C}_6\text{H}_{11}^{81}\text{Br}]^{+\bullet}) &= 83 \text{ u} + 81 \text{ u} = 164 \text{ u}.\end{aligned}$$

Temel pik, karbon–brom bağının kopmasıyla oluşan sikloheksil katyonuna atanır:



Ayrılan nötr radikaller, brom-79 atomları $[^{79}\text{Br}]$ veya brom-81 atomlarıdır $[^{81}\text{Br}]$. Bu nedenle her iki moleküler izotopolog da $m/e = 83$ 'te aynı parçalanma iyonunu oluşturur.

Verilen şiddet oranı, brom izotoplarının bolluk oranı olarak kullanıldığında,

$$\frac{x_{79}}{x_{81}} = 1.02, \quad x_{79} + x_{81} = 1,$$

şu sonuç elde edilir:

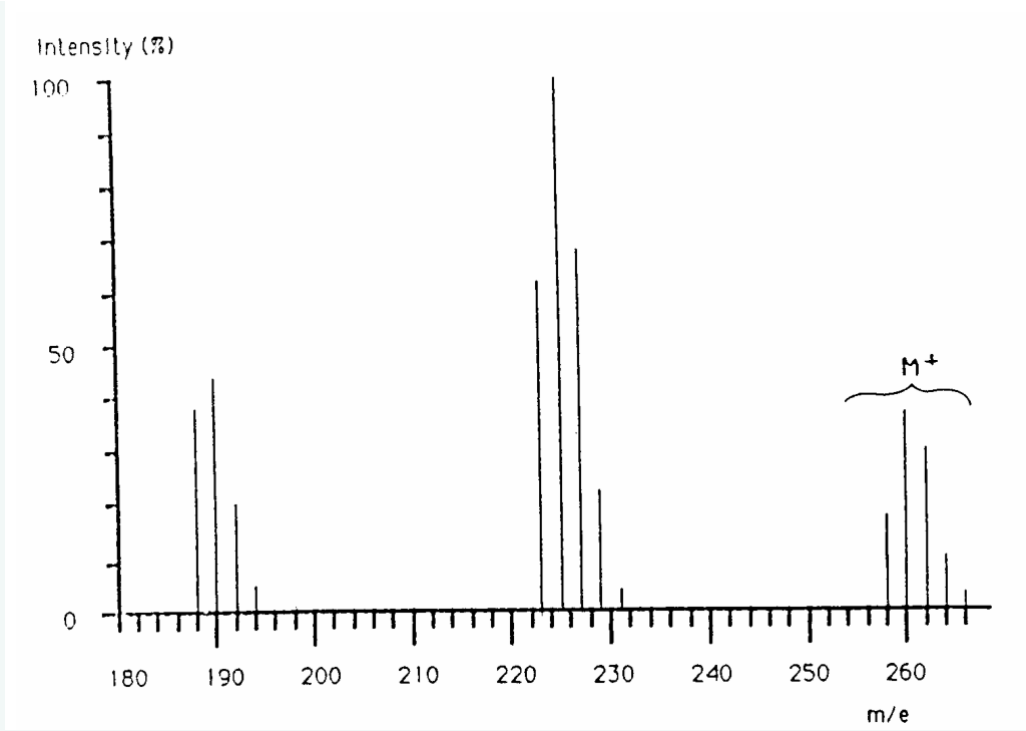
$$x_{79} = \frac{1.02}{2.02} \approx 50.5\%, \quad x_{81} = \frac{1}{2.02} \approx 49.5\%.$$

Böylece 162'deki biraz daha şiddetli moleküler iyon piki ^{79}Br , 164'teki pik ise ^{81}Br içerir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Biyobirikime uğramış bir X kirleticisinin kütle spektrumundan belirlenmesi

Deniz midyelerinin analizi sırasında, gaz kromatografına bağlı kütle spektroskopisi ile biyobirikime uğramış yeni bir **X** kirleticisi bulundu. Kütle spektrumu şekilde gösterilmiştir. **X**'in, klor üretiminde kullanılan elektroliz hücrelerinde yalıtım malzemesi olarak kullanılan sentetik kauçuktan oluştuğunu varsayarak yapı formülünü belirleyiniz. **X** bileşiğinin adını veriniz. İlgili elementlerin izotop bollukları aşağıdaki şekil ve tabloda gösterilmiştir. $m/e = 196, 233, 268$ ve 270 olan iyonların şiddetleri çok düşük olduğundan bunlar gösterilmemiştir. Basitlik açısından, ^{13}C içeren iyonların pikleri de gösterilmemiştir.

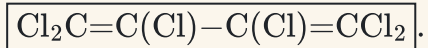


Element	Kütle	Normalize bolluk	Kütle	Normalize bolluk	Kütle	Normalize bolluk
H	1	100.0	2	0.015		
C	12	100.0	13	1.1		
N	14	100.0	15	0.37		
O	16	100.0	17	0.04	18	0.20
P	31	100.0				
S	32	100.0	33	0.80	34	4.4
Cl	35	100.0			37	32.5
Br	79	100.0			81	98.0

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- Soru 6: X, heksaklorobütadiendir;** sistematik adı **1,1,2,3,4,4-heksaklorobüta-1,3-dien**, molekül formülü C_4Cl_6 ve yapı formülü şöyledir:



SMILES: ClC(Cl)=C(Cl)C(Cl)=C(Cl)Cl.

Çözüm

Soru 6

Moleküler iyon pik kümesi $m/e = 258$ değerinde başlar ve ardışık pikler arasındaki fark 2'dir. Bu, ^{35}Cl yerine ^{37}Cl bulunmasının karakteristik bir özelliğidir. Verilen bağıl bolluklardan şu elde edilir:

$$r = \frac{\text{bolluk: } ^{37}\text{Cl}}{\text{bolluk: } ^{35}\text{Cl}} = \frac{32.5}{100.0} = 0.325.$$

n klor atomu içeren bir tür için, k ağır klor atomu içeren pikin şiddetinin yalnızca hafif klor atomları içeren pikin şiddetine oranı şöyledir:

$$\frac{I_{M+2k}}{I_M} = \binom{n}{k} r^k.$$

Özel olarak,

$$\frac{I_{M+2}}{I_M} = nr.$$

İlk iki moleküler iyon pikinin şiddet oranı yaklaşık 1 : 2'dir. Altı klor atomu için öngörülen $I_{260}/I_{258} = 6(0.325) = 1.95$ değeri şekille uyumludur. Öngörülen pik dağılımının tamamı şöyledir:

m/e	$I_{258} = 100$ 'e göre bağlı şiddet
258	100
260	195
262	158.4
264	68.7
266	16.7
268	2.18
270	0.118

Bu, 268 ve 270'teki piklerin neden çok zayıf olduğunu da açıklar. Dolayısıyla **X, altı klor atomu içerir.**

Verilen tam sayı izotop kütleleri kullanıldığında, altı hafif klor atomunun kütlesi çıkarıldıktan sonra kalan kütle şöyledir:

$$258 \text{ u} - 6(35 \text{ u}) = 48 \text{ u}.$$

Kauçuktan gelen karbon iskeleti için,

$$N_C = \frac{48 \text{ u}}{12 \text{ u}} = 4.$$

Hidrojen için geriye kütle kalmadığından molekül formülü şu olur:



Parçalanma iyonlarının pik kümeleri bağımsız bir tutarlılık kontrolü sağlar. Bunların en düşük kütleli pikleri şöyledir:

$$223 = 258 - 35, \quad 188 = 258 - 2(35),$$

Bu değerler, sırasıyla bir klor atomunun kaybıyla ve net olarak iki klor atomunun kaybıyla uyumludur. İlgili izotop dağılımları, geriye beş ve dört klor atomu kalmasıyla uyumludur:

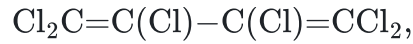
Kümenin başladığı m/e değeri	Klor atomu sayısı	Öngörülen birinci pik/ikinci pik şiddet oranı	En yüksek kütleli üye
223	5	1 : 1.625	$48 + 5(37) = 233$
188	4	1 : 1.300	$48 + 4(37) = 196$

En yüksek kütleli üyeler, geriye kalan klor atomlarının her birinin ^{37}Cl olmasını gerektirir; bu da gösterilmeyen diğer iki zayıf piki açıklar.

Her bir halojen atomu bir hidrojen atomu olarak sayıldığında doymamışlık derecesi şöyledir:

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 6}{2} = 2.$$

Sentetik kauçuk kökeni, dört karbonlu bir dien iskeletine işaret eder. 1,3-bütadien olarak da adlandırılan büt-1,3-dienin SMILES gösterimi $\text{C}=\text{CC}=\text{C}$ şeklindedir. Bu iskelettteki altı hidrojen atomunun tamamının klorla değiştirilmesiyle



elde edilir; bu yapı tam olarak iki çift bağa ve gerekli formül ile kütle spektrumuna sahiptir.

Dolayısıyla **X**, **hekzaklorobütadien**, diğer adıyla **1,1,2,3,4,4-hekzaklorobüt-1,3-dien** olup SMILES gösterimi $\text{ClC}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$ şeklindedir. Her bir uç karbon iki özdeş klor atomu taşıdığından, çift bağların hiçbirinde *E/Z* stereoizomerliği yoktur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.