

IChO 1989

Teorik sorular ve çözümler · Halle, Demokratik Alman Cumhuriyeti · 6 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1989/

Soru 1: İyodometrik titrasyonla bakır(II) iyodatın çözünürlük çarpımının belirlenmesi

Bakır(II) iyodatın, $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$, çözünürlük çarpımını asidik çözeltide (25 °C) iyodometrik titrasyonla belirlemek için, doymuş sulu $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ çözeltisinin 20.00 cm³'lük örneğinin titrasyonunda 0.100 molar sodyum tiyosülfat çözeltisinden 30.00 cm³ gerekmektedir.

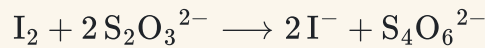
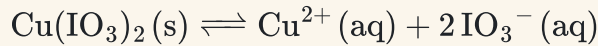
1.1 Yukarıda açıklanan tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini sırasıyla yazınız.

1.2 Başlangıçtaki Cu^{2+} derişimini ve bakır(II) iyodatın çözünürlük çarpımını hesaplayınız. Aktivite katsayıları ihmal edilebilir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• **1.1**



• **1.2**

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = 6.14 \times 10^{-6}$$

Buna karşılık gelen derişim çarpımı $6.14 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ değerindedir.

Çözüm

1.1

Yukarıdaki ilk dengede gösterildiği gibi, bakır(II) iyodatın çözünmesiyle formül birimi başına bir bakır(II) iyonu ve iki iyodat iyonu oluşur.

İyodometrik tayin için asitlendirilmiş örneğe fazla miktarda iyodür eklenir. **Çözünmüş bileşenlerin her ikisi de iyot açığa çıkarır:**

- İyodat, asidik çözeltide iyodürü yükseltir. Her bir mol iyodat, üç mol iyot oluşturur.
- Bakır(II) de iyodürü yükseltir. Bakır(II), bakır(I) iyodür olarak çöken bakır(I)'e indirgenir. Her bir mol bakır(II), yarım mol iyot oluşturur.

Açığa çıkan iyot daha sonra tiyosülfatla titre edilir. İyot iyodüre indirgenirken tiyosülfat tetratiyonata yükseltgenir. Her bir mol iyot, iki mol tiyosülfat tüketir.

Bu denklemlerde kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir. Tuz gösterimleri, birbirine bağlı olmayan bileşen iyonları gösterir; SMILES gösterimleri bunların kristal örgülerini veya sulu ortamdaki hidratasyonlarını betimlemez.

Tür	SMILES
Bakır(II) iyodat	[Cu+2] . [O-] I(=O)=O . [O-] I(=O)=O
Bakır(II) iyonu	[Cu+2]
İyodat iyonu	[O-] I(=O)=O
İyodür iyonu	[I-]
Hidrojen iyonu (proton)	[H+]
İyot	I I
Su	O
Bakır(I) iyodür	[Cu+] . [I-]
Tiyosülfat iyonu	[O-] S(=O)(=O) [S-]
Tetratiyonat iyonu	[O-] S(=O)(=O) SSS(=O)(=O) [O-]
Sodyum tiyosülfat	[Na+] . [Na+] . [O-] S(=O)(=O) [S-]

1.2

Bakır(II) iyodatın başlangıçtaki doymuş çözeltideki molar çözünürlüğü s olsun. Çözünme stokiyometrisinden

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = s, \quad [\text{IO}_3^-]_0 = 2s$$

elde edilir.

Çözünmüş her bir mol bakır(II) iyodat için:

- İki iyodat iyonu, $2 \times 3 = 6$ mol iyot oluşturarak 12 mol tiyosülfat tüketir.
- Bakır(II) iyonu, ek olarak $\frac{1}{2}$ mol iyot oluşturarak 1 mol tiyosülfat tüketir.

Dolayısıyla,

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 13 n(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2).$$

Kullanılan tiyosülfatın madde miktarı

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(30.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

olarak bulunur.

Böylece başlangıçtaki 20.00 cm^3 hacmindeki örnek,

$$n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{3.00 \times 10^{-3}}{13} = 2.30769 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

miktarında bakır(II) iyonu içerir.

Buna göre başlangıçtaki bakır(II) derişimi

$$s = \frac{2.30769 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.0115385 \text{ mol dm}^{-3},$$

olduğundan

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Yuvarlanmamış değer kullanılarak,

$$[\text{IO}_3^-]_0 = 2s = 0.0230769 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Çözünürlüğe ilişkin derişim çarpımı

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{IO}_3^-]_0^2 = s(2s)^2 = 4s^3,$$

olup buradan

$$4(0.0115385)^3 = 6.14 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

elde edilir.

Aktivite katsayıları ihmal edilip derişimler standart derişim olan $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ değerine bölünerek normalize edildiğinde, boyutsuz çözünürlük çarpımı dolayısıyla

$$K_{\text{sp}} = 6.14 \times 10^{-6}$$

olarak bulunur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Sentez gazı: sıkıştırma işi ve CO dönüşüm dengesi

Başlıca karbon monoksit ve hidrojen içeren bir gaz karışımı, alkanların su buharıyla tepkimesi sonucunda üretilir:



2.1 (1) ve (2) denklemlerini kullanarak net entalpi değişimi sıfır olacak şekilde bir toplam tepkime (3) yazınız.

2.2 Karbon monoksit ve hidrojenden metanol sentezi aşağıdaki iki yoldan biriyle gerçekleştirilir:

a) İki basamakta: (3) denklemine karşılık gelen başlangıç karışımı $0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ basınçtan $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ basınca sıkıştırılır ve bundan elde edilen ürün karışımı yeniden, $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ basınçtan $6 \times 10^6 \text{ Pa}$ basınca sıkıştırılır.

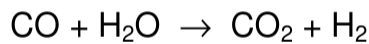
veya

b) Tek basamakta: (3) denklemine karşılık gelen ürün karışımı 0.1×10^6 Pa basınçtan 6×10^6 Pa basınca sıkıştırılır.

100 cm^3 başlangıç karışımı için iki basamaklı tepkimeye göre sıkıştırma işini, W_a , hesaplayınız ve 1 ve 2 tepkimeleri arasındaki sıkıştırma işi farkını hesaplayınız.

Hesaplamalarda tepkimenin sabit basınçta tam olarak gerçekleştiğini varsayınız. Sıcaklık 500 K değerinde sabit kalır; ideal gaz davranışı varsayılır.

Amonyak sentezi için hidrojen üretmek üzere, 40.0 mol CO ve 40.0 mol hidrojen, 18.0 mol karbon dioksit ve 2.0 mol azottan oluşan bir karışım, dönüşüm dengesinin kurulduğu bir reaktörde 200.0 mol su buharıyla temas hâlinindedir.

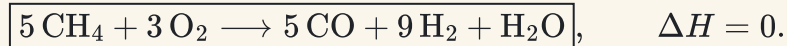


2.3 Reaktörden çıkan her gazın mol sayısını hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

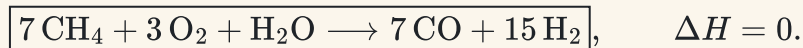
Cevaplar

- **2.1 — Entalpiler tam olarak basılı metinde verildiği gibi kullanıldığında:**



Bu, (2) tepkimesinin tersine çevrilmesini gerektiren $6(1) - (2)$ birleşimidir. Basılı metindeki pozitif değerlerle, her iki tepkimenin de **ileri yönde** kullanıldığı sıfırdan farklı hiçbir birleşimin entalpisi sıfır olmaz.

(1) denkleminde $\Delta H = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$ olması amaçlandıysa:



- **2.2 — Gaza verilen işin pozitif kabul edildiği tersinir izotermal sıkıştırma:**

Entalpi yorumu	W_a	W_b	Tasarruf, $W_b - W_a$
Basılı metindeki değerler	47.0 J	76.8 J	29.8 J
$\Delta H_1 = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$ ise	47.9 J	81.9 J	34.0 J

- **2.3 — Verilen verilerden sayısal bir bileşim belirlenemez:** bir denge sabiti veya eşdeğer bir veri eksiktir. $x \text{ mol}$ ileri yönde dönüşüme uğrarsa,

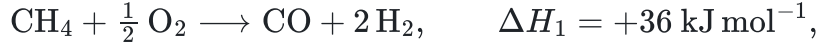
$$\begin{aligned} n_{\text{CO}} &= (40.0 - x) \text{ mol}, \\ n_{\text{H}_2} &= (40.0 + x) \text{ mol}, \\ n_{\text{CO}_2} &= (18.0 + x) \text{ mol}, \\ n_{\text{N}_2} &= 2.0 \text{ mol}, \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= (200.0 - x) \text{ mol}. \end{aligned}$$

Çözüm

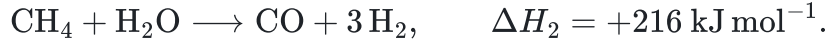
Burada kullanılan molekül adları ve SMILES gösterimleri şunlardır: metan C; moleküler oksijen O=O; karbon monoksit [C-]#[O+]; hidrojen [H][H]; su buharı dâhil su O; metanol CO; karbon dioksit O=C=O; azot N#N; ve amonyak N.

2.1

Verilen tepkimeler şunlardır:



ve

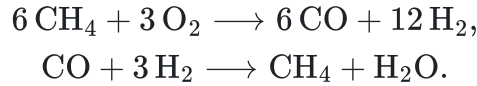


$a(1) + b(2)$ doğrusal birleşiminin entalpisinin sıfır olması için,

$$36a + 216b = 0.$$

Dolayısıyla $a = -6b$: iki katsayı zıt işaretli olmalıdır.

$a = 6$ ve $b = -1$ seçerek (1) tepkimesini altıyla çarpıp (2) tepkimesini tersine çevirelim:



Toplayıp ortak terimleri sadeleştirince şu elde edilir:



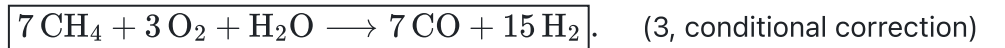
Bu tepkimenin entalpisi şöyledir:

$$\Delta H = 6(36) - 216 = 0.$$

İlk entalpinin **negatif** olması amaçlandıysa, bunun yerine ileri yöndeki altı kısmi oksidasyon tepkimesi, ileri yöndeki bir buhar reformlama tepkimesi için gereken ısıyı sağlar:

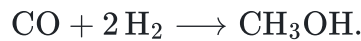
$$6(-36) + 216 = 0.$$

Bu durumda $6(1) + (2)$ şu sonucu verir:



2.2

Metanol oluşumu şöyledir:



Sıkıştırma karşılaştırması açıkça (3) tepkimesinin reaktan ve ürün karışımlarına ilişkindir. Buna göre:

- (a) yolunda reaktanlar 3×10^6 Pa basınca sıkıştırılır, (3) tepkimesi bu basınçta tamamlanır, ardından ürünleri 6×10^6 Pa basınca sıkıştırılır.
- (b) yolunda (3) tepkimesi başlangıç basıncında tamamlanır, ardından ürünleri doğrudan 6×10^6 Pa basınca sıkıştırılır.

Her iki yol, başlangıçta sisteme yüklenen aynı 100 cm^3 reaktan karışımı için karşılaştırılır.

Bir ideal gazın tersinir izotermal sıkıştırılmasında gaza verilen iş şöyledir:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right).$$

Başlangıç miktarı n_0 , (3) tepkimesinin tam olarak gerçekleşmesi için mol sayısı oranı ise $r = n_{\text{products}}/n_0$ olsun. Başlangıç durumundan,

$$n_0 RT = p_0 V_0 = (0.1 \times 10^6 \text{ Pa})(100 \times 10^{-6} \text{ m}^3) = 10 \text{ J}.$$

Dolayısıyla belirtilen sıcaklığın ayrıca yerine konulması gerekmez.

(a) yolu için,

$$\begin{aligned} W_a &= n_0 RT \ln \left(\frac{3 \times 10^6}{0.1 \times 10^6} \right) + r n_0 RT \ln \left(\frac{6 \times 10^6}{3 \times 10^6} \right) \\ &= (10 \text{ J})[\ln 30 + r \ln 2]. \end{aligned}$$

(b) yolu için,

$$W_b = r n_0 RT \ln \left(\frac{6 \times 10^6}{0.1 \times 10^6} \right) = (10 \text{ J})r \ln 60.$$

Bu nedenle,

$$\boxed{W_b - W_a = (10 \text{ J})(r - 1) \ln 30}.$$

(a) yolu, ilk sıkıştırmada daha az sayıda mol sıkıştırıldığı için iş tasarrufu sağlar.

Basılı metindeki entalpilerle, (3) tepkimesi $5 + 3 = 8$ mol reaktanı $5 + 9 + 1 = 15$ mol ürüne dönüştürür; dolayısıyla

$$r = \frac{15}{8}.$$

Bunun sonucunda,

$$W_a = 10 \left[\ln 30 + \frac{15}{8} \ln 2 \right] \text{ J} = \boxed{47.0 \text{ J}},$$

$$W_b = 10 \left(\frac{15}{8} \right) \ln 60 \text{ J} = 76.8 \text{ J},$$

$$\boxed{W_b - W_a = 29.8 \text{ J}}.$$

ΔH_1 için koşullu olarak negatif işaret alındığında, (3) tepkimesi $7 + 3 + 1 = 11$ molü $7 + 15 = 22$ mole dönüştürür ve $r = 2$ olur. Böylece

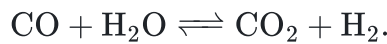
$$\boxed{W_a = 10[\ln 30 + 2 \ln 2] \text{ J} = 47.9 \text{ J}},$$

$$W_b = 20 \ln 60 \text{ J} = 81.9 \text{ J}, \quad \boxed{W_b - W_a = 34.0 \text{ J}}.$$

Bunlar kompresör işleridir; sabit basınçtaki kimyasal tepkime sırasında yapılan genleşme işini içermezler.

2.3

Su-gaz kaydırma dengesi şöyledir:



İleri yönde x mol tepkimeye girsin. Stokiyometri şu sonuçları verir:

Gaz	Başlangıç miktarı / mol	Değişim / mol	Çıkış miktarı / mol
Karbon monoksit, CO	40.0	$-x$	$40.0 - x$

Gaz	Başlangıç miktarı / mol	Değişim / mol	Çıkış miktarı / mol
Hidrojen, H ₂	40.0	+x	40.0 + x
Karbon dioksit, CO ₂	18.0	+x	18.0 + x
Azot, N ₂	2.0	0	2.0
Su buharı, H ₂ O	200.0	-x	200.0 - x

Azot miktarı değişmez. Tepkimede gazların toplam mol sayısında net bir değişim olmadığından, toplam gaz miktarı 300.0 mol olarak kalır.

İdeal gazlar için denge koşulu şöyledir:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(18.0 + x)(40.0 + x)}{(40.0 - x)(200.0 - x)}.$$

Toplam basınç sadeleşir. Eşdeğer olarak,

$$(1 - K_p)x^2 + (58.0 + 240.0K_p)x + 720.0 - 8000.0K_p = 0.$$

Bir K_p değeri verilseydi, fiziksel olarak kabul edilebilir kök belirlenebilirdi; sonlu ve pozitif bir denge sabiti için bu kök

$$-18.0 < x < 40.0$$

aralığında olurdu. Negatif x , net dönüşümün ters yönde olduğunu gösterirdi.

Ancak **soruda ne K_p ne de onun hesaplanabileceği eşdeğer veriler verilmiştir**. Başlangıç tepkime bölümü,

$$Q_{p,0} = \frac{18.0 \times 40.0}{40.0 \times 200.0} = 0.0900,$$

denge sabitini belirlemez. Bu nedenle çıkış miktarları yalnızca yukarıdaki parametrelili biçimde ifade edilebilir. 2.2'deki tepkimenin tam olarak gerçekleştiği varsayımı, ayrıca belirtilen bu dengeyi belirlemez.

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

Soru 3: Termik santrallerin baca gazlarından kükürt dioksitin giderilmesi

Kömürle çalışan termik santrallerin atık gazlarındaki kükürt dioksit, kalsiyum karbonat veya kalsiyum hidroksitin sulu süspansiyonlarıyla yıkanarak giderilir. Oluşan katı kalıntı geri kazanılır.

3.1 Tüm tepkimeleri denkleştirilmiş denklemler olarak yazınız.

3.2 Hacimce 0.15 % kükürt dioksit içeren 10000 m³/h atık gaz (0 °C ve standart basınca düzeltilmiş) işleniyorsa, kükürt dioksitin 95 %'ini gidermek için günde kaç kilogram kalsiyum karbonat tüketilir? Bu işlemle kaç kilogram alçı taşı geri kazanılır?

3.3 Kükürt dioksitin giderilmediği, atmosferdeki 5000 m³ hacminde bir sıvı su kütleinde eşit olarak dağıldığı ve tamamının yağmur olarak yeryüzüne döndüğü varsayılırsa, yoğunlaşan suyun beklenen pH değeri nedir?

3.4 Absorpsiyon için sodyum sülfite çözeltisi kullanılırsa, kükürt dioksit ve sülfite çözeltisi geri kazanılabilir. Denkleştirilmiş denklemleri yazınız ve sulu bir çözeltiden kükürt dioksitin geri kazanımını artırmak için olası yolları belirtiniz.

Not:

Kükürt dioksitin sulu çözeltilerdeki protolizi, sülfüroz asidin birinci basamak ayrışmasıyla açıklanabilir. Ayrışma sabiti $K_{a,1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-2.25}$.

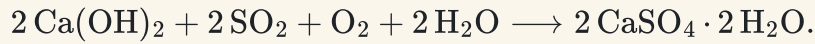
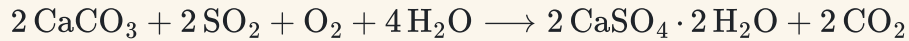
Gazların ideal olduğunu ve standart basınçta sıcaklığın sabit olarak 0 °C olduğunu varsayınız.

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}; M(\text{CaSO}_4) = 172 \text{ g mol}^{-1}.$$

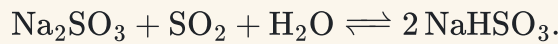
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1** Absorpsiyon sonucunda kalsiyum sülfite oluşur; bu bileşik yükseltgenir ve alçı taşı olarak geri kazanılır. Toplam tepkime denklemleri şöyledir:



- **3.2** Tüketilen kalsiyum karbonat: yaklaşık **günde** $1.53 \times 10^3 \text{ kg}$. Geri kazanılan alçı taşı: yaklaşık **günde** $2.63 \times 10^3 \text{ kg}$.
- **3.3** Bir saatlik artırılmamış emisyon için $\text{pH} \approx 3.88$.
- **3.4**



Absorpsiyon sağa doğru, rejenerasyon ise sola doğru ilerler. Isıtma ve kükürt dioksitin kısmi basıncını düşürme geri kazanımı destekler. Asitlendirme de kükürt dioksitin açığa çıkmasını sağlar, ancak absorbanın yeniden elde edilmesi için sonrasında nötrleştirme gerekir.

Çözüm

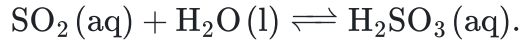
Aşağıda kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir. Tuzlar için birbirinden ayrı SMILES bileşenleri bileşimi belirtir; kristal örgüyü veya alçı taşındaki suyun koordinasyonunu tanımlamaz. Sülfüroz asit, sorunun ayrışma modelinde kullanılan biçimsel sulu türdür.

Tür	Adı	SMILES
SO_2	Kükürt dioksit	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$
H_2O	Su	O
H_2SO_3	Sülfüroz asit	$\text{OS}(=\text{O})\text{O}$
CaCO_3	Kalsiyum karbonat	$[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Kalsiyum hidroksit	$[\text{Ca}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$
CaSO_3	Kalsiyum sülfite	$[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})[\text{O}-]$
CO_2	Karbon dioksit	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$

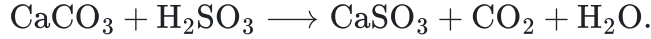
Tür	Adı	SMILES
O ₂	Oksijen	O=O
CaSO ₄	Kalsiyum sülfat	[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	Alçı taşı; kalsiyum sülfat dihidrat	[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O
H ₃ O ⁺	Hidronyum iyonu	[OH3+]
HSO ₃ ⁻	Hidrojen sülfid iyonu; bisülfid iyonu	OS(=O)[O-]
Na ₂ SO ₃	Sodyum sülfid	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)[O-]
NaHSO ₃	Sodyum hidrojen sülfid; sodyum bisülfid	[Na+].OS(=O)[O-]

3.1 — Absorpsiyon ve alçı taşı oluşumu

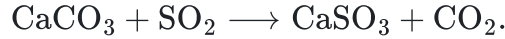
Çözünmüş kükürt dioksit bir asit gibi davranır; bu durum biçimsel olarak şöyle gösterilir:



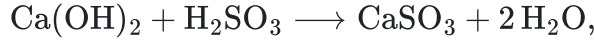
Kalsiyum karbonatla nötralleştirme, karbon dioksit açığa çıkarır:



Bu tepkime biçimsel hidratasyon basamağıyla birleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



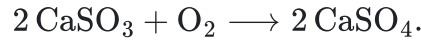
Kalsiyum hidroksitle nötralleştirme şu tepkimeyi verir:



veya hidratasyonla birleştirildikten sonra,



Baca gazındaki veya dışarıdan verilen havadaki oksijen, kalsiyum sülfidin kalsiyum sülfata yükseltgenmesini sağlar:



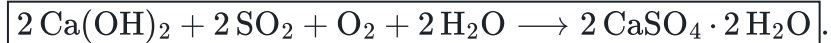
Kükürdün yükseltgenme basamağı +4'ten +6'ya çıkar. Geri kazanılan hidratlı katı, alçı taşıdır:



Böylece toplam tepkime denklemleri şöyledir:



ve



3.2 — Günlük kalsiyum karbonat tüketimi ve alçı taşı geri kazanımı

0 °C'de ve geleneksel standart basınçta ideal gazın molar hacmi şöyledir:

$$V_m \approx 22.4 \text{ L mol}^{-1} = 22.4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}.$$

Saatte giren kükürt dioksitin hacmi şöyledir:

$$\dot{V}_{\text{SO}_2} = (10000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})(0.0015) = 15.0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}.$$

Dolayısıyla günde tutulan hacim şöyledir:

$$V_{\text{captured}} = (15.0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})(24 \text{ h day}^{-1})(0.95) = 342 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

Bunun madde miktarı şöyledir:

$$n_{\text{captured}} = \frac{342 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}}{22.4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}} = 15.27 \text{ kmol day}^{-1}.$$

Toplam tepkime, tutulan bir mol kükürt dioksitin bir mol kalsiyum karbonat tükettiğini ve bir mol alçı taşı oluşturduğunu gösterir. Buna göre,

$$m_{\text{CaCO}_3} = (15.27 \text{ kmol day}^{-1})(100 \text{ kg kmol}^{-1}) \approx \boxed{1.53 \times 10^3 \text{ kg day}^{-1}}.$$

Alçı taşı $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ 'dur; verilen 172 g mol^{-1} molar kütlesi bu dihidrat için geçerlidir. Dolayısıyla,

$$m_{\text{gypsum}} = (15.27 \text{ kmol day}^{-1})(172 \text{ kg kmol}^{-1}) \approx \boxed{2.63 \times 10^3 \text{ kg day}^{-1}}.$$

3.3 — Yağmur suyunun pH değeri

Bir saatlik arıtılmamış emisyon esas alındığında, 15.0 m^3 kükürt dioksitin tamamı suya geçer:

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{15.0 \text{ m}^3}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 669.6 \text{ mol}.$$

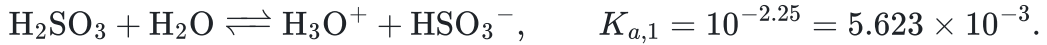
Suyun hacmi şöyledir:

$$5000 \text{ m}^3 = 5.000 \times 10^6 \text{ L}.$$

Buna göre, çözülmüş kükürt dioksitin sülfüroz asit cinsinden ifade edilen analitik derişimi şöyledir:

$$C = \frac{669.6 \text{ mol}}{5.000 \times 10^6 \text{ L}} = 1.339 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Verilen ayrışma dengesi şöyledir:



Suyun kendi kendine iyonlaşmasını ihmal ederek ve yalnızca belirtilen birinci ayrışmayı kullanarak şu tanımları yapalım:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-], \quad [\text{H}_2\text{SO}_3] = C - x.$$

Derişimlerin mol L^{-1} birimindeki sayısal değerleri kullanıldığında,

$$K_{a,1} = \frac{x^2}{C - x}.$$

Fiziksel olarak anlamlı kök şöyledir:

$$x = \frac{-K_{a,1} + \sqrt{K_{a,1}^2 + 4K_{a,1}C}}{2} = 1.309 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

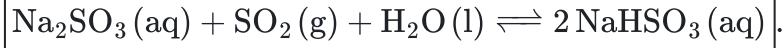
Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol L}^{-1}}\right) = 3.88}.$$

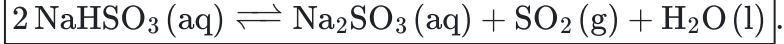
Yaklaşık 97.7%'si birinci ayrışmaya uğrar. Dolayısıyla, yaygın olarak kullanılan $x \ll C$ zayıf asit yaklaşımı burada uygun değildir; ikinci dereceden denklemin çözülmesi gerekir.

3.4 — Sodyum sülfid çözeltisinde tersinir absorpsiyon

Sodyum sülfid, asidik kükürt dioksiti absorplayarak sodyum hidrojen sülfid oluşturur:



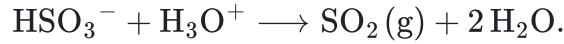
Isıtma ve açığa çıkan gazı uzaklaştırma, absorpsiyonu tersine çevirerek sodyum sülfite yeniden elde edilmesini sağlar:



Kükürdün yükseltgenme basamağı +4 olarak kalır; bu da söz konusu tersinir absorpsiyon süreciyle geri kazanımı mümkün kılar.

Aşağıdaki değişiklikler kükürt dioksitin açığa çıkmasını artırır:

- **Sıcaklığı artırmak.** Isıtma, gazın çözünürlüğünü azaltır ve sodyum hidrojen sülfitten rejenerasyonu destekler.
- **Çözeltilerin üzerindeki kükürt dioksit kısmi basıncını düşürmek.** Vakum altında çalışmak veya su buharı ya da inert bir gazla sürekli uzaklaştırma, desorpsiyonu destekler ve rejenerasyon dengesini ürünler yönüne kaydırır.
- **Çözeltiliyi asitlendirmek.** Protonlanma, hidrojen sülfite çözünmüş kükürt dioksit dönüşmesini sağlar; kükürt dioksit de gaz olarak uzaklaşabilir:

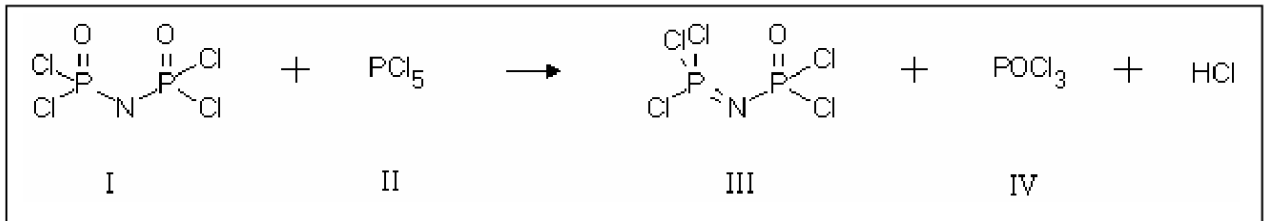


Bu işlem absorbanın alkalinitesini tüketir; dolayısıyla sodyum sülfite yeniden kullanılabilmesi için ek nötralleştirme gerekir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: ^{32}P ile işaretlenmiş PCl_5 : tepkime mekanizması ve $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ bileşiğinin çözünürlüğü

^{32}P ile işaretlenmiş fosfor pentaklorür (yarı ömrü $t_{1/2} = 14.3$ gün), bir PCl_4^+ katyonunun azota veya oksijene elektrofilik saldırısını incelemek için kullanılmaktadır.



Tepkime CCl_4 içinde gerçekleştirilir ve çözücü ile **IV** ürünü damıtılarak uzaklaştırılır. **III** (damıtma balonunda kalan), **IV** (distilatta bulunan) ve başlangıç maddesi **II** örnekleri, derişik sodyum hidroksit çözeltisiyle ısıtılarak hidroliz edilir. Oluşan fosfat iyonları amonyum magnezyum fosfat olarak çöktürülür. Ardından, üç çöktürülen alanan saflaştırılmış örnekler hacmi bilinen su miktarlarında çözülür ve radyoaktiviteleri ölçülür.

4.1 Kırmızı fosfordan PCl_5 oluşumu tepkimesinin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız.

4.2 **II** ve **III** bileşiklerinin sodyum hidroksit kullanılarak tam hidrolizine ait tepkime denklemlerini yazınız.

4.3 Başlangıçtaki radyoaktivitenin başlangıç değerinin 10^{-3} katına düşmesi ne kadar sürer?

4.4 İşaretlenmiş PCl_4^- ile **I** bileşiğinin anyonu arasındaki tepkime için iki alternatif mekanizma yazınız.

4.5 Hidrolizden sonra çöktürülen amonyum magnezyum fosfatların radyoaktivite değerleri şöyledir:

II. 128 mg $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ için 2380 Bq

III. 153 mg $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ için 28 Bq

IV. 142 mg $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ için 2627 Bq

Bu verileri kullanarak, PCl_4^- tarafından saldırıya uğrayan nükleofilik merkez hakkında ne söyleyebilirsiniz?

Veriler: H_3PO_4 için: $pK_1 = 2.2$; $pK_2 = 7.2$; $pK_3 = 12.4$

$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ bileşiğinin çözünürlük çarpımı: $pK_s = 12.6$

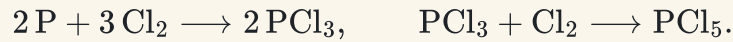
Denge derişimi: $\text{NH}_4^+ = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

4.6 İdealleştirilmiş koşullarda (aktivite katsayıları ihmal edilebilir), pH 10'da $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ bileşiğinin çözünürlüğünü hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

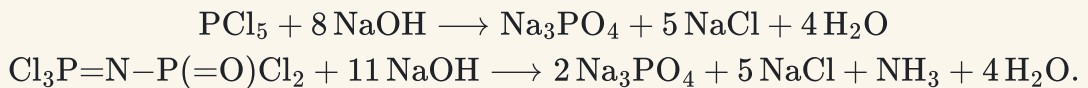
Cevaplar

• **4.1**



Toplam: $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{PCl}_5$; element hâlindeki reaktan kırmızı fosfordur.

• **4.2**



• **4.3** $t = 142.5 \text{ days} \approx \boxed{143 \text{ days}}$.

• **4.4** Azota saldırı, gelen ^{32}P atomunu **III** içine yerleştirir; oksijene saldırı ise onu fosfor oksiklorür olan **IV** içine yerleştirir. Alternatif mekanizmalar aşağıda açıkça verilmiştir.

• **4.5** Ölçümler, **başlıca saldırıya uğrayan nükleofilik merkezin oksijen olduğunu** gösterir.

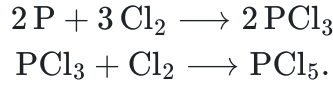
• **4.6** Molar çözünürlük

$$s \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

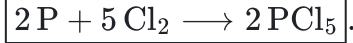
Çözüm

4.1 — Fosfor pentaklorürün oluşumu

Klorlama önce fosfor triklorür verir; klorlamanın sürdürülmesiyle fosfor pentaklorür oluşur:



İkinci denklem iki ile çarpılıp birinciyle toplandığında



Kimyasal türler şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
Cl_2	Klor	<chem>ClCl</chem>
PCl_3	Fosfor triklorür	<chem>ClP(Cl)Cl</chem>
PCl_5	Fosfor pentaklorür	<chem>ClP(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
$^{32}\text{PCl}_5$	Fosfor-32 ile işaretlenmiş fosfor pentaklorür	<chem>Cl[32P](Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>

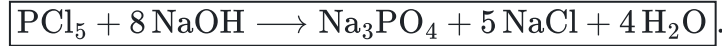
Kırmızı fosfor, kovalent bağlarla uzanan bir ağ yapısına sahip bir allotrop olduğundan, onu temsil eden tek bir sonlu moleküler SMILES gösterimi yoktur. [P], stokiyometrik hesaplamalarda yalnızca tek bir fosfor atomunu temsil eder. Nötr moleküler pentaklorürün geometrisi üçgen çift piramittir; SMILES gösterimi bu geometriyi belirtmez.

4.2 — Bazik ortamda tam hidroliz

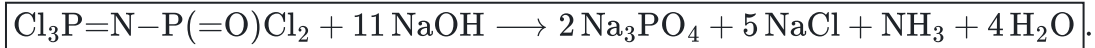
III bileşiği N-(diklorofosforil)triklorofosfazendir; formülü $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$, SMILES gösterimi O=P(Cl)(Cl)N=P(Cl)(Cl)Cl şeklindedir.

Tam hidroliz, her fosfor atomunu ortofosfata, her klor atomunu ise klorüre dönüştürür. Kuvvetli bazik çözeltide III bileşiğinin azotu amonyağa dönüşür.

II için:



III için:



İkinci denklemin her iki tarafında iki fosfor atomu, beş klor atomu, bir azot atomu, on iki oksijen atomu ve on bir hidrojen atomu bulunur; dolayısıyla denklem dengedir.

Diğer kimyasal türler şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
NaOH	Sodyum hidroksit	<chem>[Na+].[OH-]</chem>
Na_3PO_4	Trisodyum ortofosfat	<chem>[Na+].[Na+].[Na+].[O-]P(=O)([O-])[O-]</chem>
NaCl	Sodyum klorür	<chem>[Na+].[Cl-]</chem>
NH_3	Amonyak	<chem>N</chem>
H_2O	Su	<chem>O</chem>

Birbirinden ayrı iyonlar içeren SMILES gösterimleri, kristal örgüleri değil, bileşen iyonları tanımlar.

4.3 — Radyoaktif bozunma

Aktivite, henüz bozunmamış radyoaktif çekirdeklerin sayısı ile orantılıdır:

$$\frac{A(t)}{A_0} = 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Dolayısıyla,

$$10^{-3} = 2^{-t/(14.3 \text{ days})},$$

ve

$$t = (14.3 \text{ days}) \frac{\ln(10^3)}{\ln 2} = 142.5 \text{ days}.$$

Böylece yaklaşık on yarı ömür geçmesi gerekir:

$$t \approx 143 \text{ days}.$$

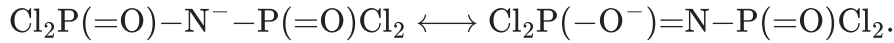
4.4 — Alternatif mekanizmalar ve izotopların konumları

Tepkimeye giren elektrofil, girişle tutarlı olarak PCl_4^+ kabul edilir.

I bileşiği bis(diklorofosforil)amindir; formülü $\text{HN}[\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2]_2$, SMILES gösterimi $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{NP}(=\text{O})(\text{Cl})\text{Cl}$ şeklindedir. N–H hidrojeni şemada örtük olarak bulunur ve hidrojen klorür yan ürününün oluşumunu açıklar.

IV bileşiği fosfor oksiklorürdür; formülü POCl_3 , SMILES gösterimi $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ şeklindedir. Hidrojen klorürün SMILES gösterimi $[\text{H}]\text{Cl}$; çözücü olan karbon tetraklorürünki ise $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ şeklindedir.

N–H protonunun ayrılmasıyla bis(diklorofosforil)amid anyonu oluşur. Yükü, azot üzerinde veya eşdeğer iki oksijenden herhangi biri üzerinde gösterilebilir:



Bunlar aynı iyonun rezonans katkı yapılarıdır:

- N merkezli katkı yapısı: $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})(\text{Cl})[\text{N}-]\text{P}(=\text{O})(\text{Cl})\text{Cl}.$
- O merkezli katkı yapısı: $[\text{O}-]\text{P}(\text{Cl})(\text{Cl})=\text{NP}(=\text{O})(\text{Cl})\text{Cl}.$

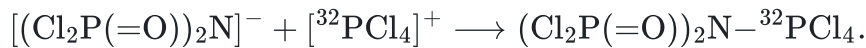
İşaretlenmiş tetraklorofosforyum katyonu $[\text{}^{32}\text{PCl}_4]^+$, SMILES gösterimi $[\text{}^{32}\text{P}+](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ şeklindedir. Dörtüzlü geometriye sahiptir ve biçimsel olarak şu dengeyle sağlanır:



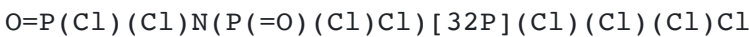
burada klorürün SMILES gösterimi $[\text{Cl}-]$ şeklindedir.

Alternatif 1: azota saldırı.

Azotun elektron çifti, işaretlenmiş fosforu saldırır:



N üzerinden bağlanmış nötr katılma ürünü, tetraklorofosforan fosforu işaretlenmiş olan tetrakloro[bis(diklorofosforil)amino]fosforandır:

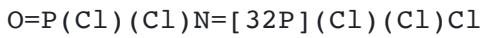


Bu ürün aşağıdaki gibi ayrışabilir:



Bu biçimsel eliminasyonda bir klorür ligandı, işaretlenmiş fosfordan başlangıçtaki diklorofosforil fosforlarından birine aktarılır. Başlangıçtaki bu fosfor–azot bağının kopmasına, $N=^{32}P$ çift bağının oluşumu eşlik eder.

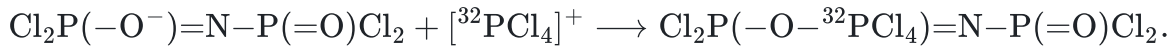
Sonuç olarak, gelen işaret **III** bileşiğinin triklorofosfazen fosforunda bulunur:



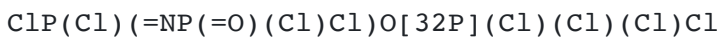
IV bileşiğinin fosforu **I** bileşiğinden gelir ve işaretlenmemiştir.

Alternatif 2: oksijene saldırı.

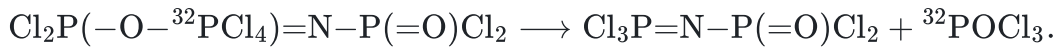
O merkezli rezonans katkı yapısı, işaretlenmiş fosfora saldırır:



O üzerinden bağlanmış katılma ürünü, tetraklorofosforanil fosforu işaretlenmiş olan bir dikloro[(diklorofosforil)imino] [(tetraklorofosforanil)oksi]fosforandır:

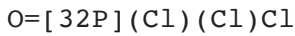


Bu ürün şu şekilde ayrışabilir:



Burada klorür, işaretlenmiş fosfordan köprü oluşturan oksijene bağlı olan başlangıçtaki fosfora aktarılır. Başlangıçtaki fosfor–oksijen bağının kopmasına, $O=^{32}P$ çift bağının oluşumu eşlik eder.

Böylece **III**, başlangıçtaki işaretlenmemiş fosfor atomlarının her ikisini de korurken, gelen işaret fosfor-32 ile işaretlenmiş fosfor oksiklorür olan **IV** içinde bulunur:



Bu şemalar, biçimsel elektron akışı ve atomların eşleştirilmesi için alternatifleri belirtir. SMILES gösterimleri, bağlanma düzenini ve izotopların konumlarını kodlar; ancak elektron çifti oklarını veya geçiş durumu geometrisini kodlamaz.

4.5 – Saldırıya uğrayan merkezin belirlenmesi

Çökeltinin her formül birimi bir fosfor atomu içerir. Üç çökeltinin de bileşimi aynı olduğundan, birim çökelti kütlesi başına aktivite, fosfor atomu başına aktivitenin doğrudan karşılaştırılmasını sağlar.

$a_i = A_i/m_i$ olarak tanımlayalım:

Kaynak	Özgül aktivite a_i , Bq mg ⁻¹	II'ye göre bağıl değer
II	$2380/128 = 18.6$	1
III	$28/153 = 0.183$	0.00984
IV	$2627/142 = 18.5$	0.995

İki mekanizma farklı izotop dağılımları öngörür:

- **Azota saldırı:** Gelen bir fosfor atomu, iki fosfor atomu içeren **III** bileşiğinin her bir molekülüne girer. Dolayısıyla bunun fosfat çökeltisi, **II** bileşiğinden elde edilen çökeltinin özgül aktivitesinin yaklaşık yarısına sahip olmalıdır. **IV** işaretlenmemiş olmalıdır.
- **Oksijene saldırı:** Gelen fosfor atomu **IV** bileşiğine girer; dolayısıyla bunun özgül aktivitesi **II** bileşiğinkine eşit olmalıdır. **III** bileşiğinin aktivitesi ihmal edilebilir düzeyde olmalıdır.

Gözlenen dağılım, ikinci öngörüyle yakından örtüşür:

$$a_{IV} \approx a_{II}, \quad a_{III} \ll a_{II}.$$

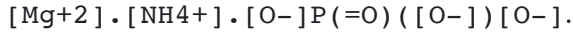
Dolayısıyla,

Elektrofil ağırlıklı olarak oksijene saldırır.

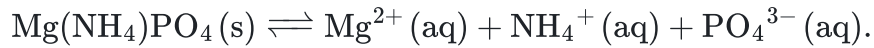
III bileşiğinde kalan düşük aktivite, tek başına, az miktarda gerçekleşen kesin bir azota saldırı yolunun varlığını kanıtlamaz.

4.6 — pH 10'da çözünürlük

Amonyum magnezyum fosfat, şu iyonik SMILES gösterimiyle temsil edilir:



Çözünme dengesi şöyledir:



İlgili iyonlar ve fosfatın protonlanma biçimleri şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
Mg^{2+}	Magnezyum iyonu	$[Mg+2]$
NH_4^+	Amonyum iyonu	$[NH_4+]$
H^+	Hidrojen iyonu	$[H+]$
H_3PO_4	Fosforik asit	$O=P(O)(O)O$
$H_2PO_4^-$	Dihidrojen fosfat iyonu	$O=P(O)(O)[O-]$
HPO_4^{2-}	Hidrojen fosfat iyonu	$O=P(O)([O-])[O-]$
PO_4^{3-}	Ortofosfat iyonu	$O=P([O-])([O-])[O-]$

Molar çözünürlük s olsun. Verilen dengeler kullanıldığında,

$$[Mg^{2+}] = s,$$

ve çözünmüş toplam fosfat derişimi

$$c_P = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = s.$$

Bu fosfatın yalnızca α_3 kesri PO_4^{3-} biçiminde bulunur. Üç asit ayrışma dengesinden,

$$\alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{c_P} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_1K_2K_3}}.$$

pH 10'da, verilen pK_i değerleri yerine konulduğunda

$$\alpha_3 = \frac{1}{1 + 10^{2.4} + 10^{-0.4} + 10^{-8.2}} = 3.959 \times 10^{-3}.$$

Dolayısıyla çözünmüş fosfatın yalnızca yaklaşık 0.396% kadarı serbest ortofosfattır; çoğu hidrojen fosfat biçimindedir.

Çözünürlük çarpımı

$$K_s = [Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}].$$

Verilen denge amonyum derişimi doğrudan kullanılıp derişimler sayısal olarak mol dm^{-3} cinsinden ifade edildiğinde,

$$10^{-12.6} = s(0.1)(\alpha_3 s).$$

Dolayısıyla,

$$s = \sqrt{\frac{10^{-12.6}}{0.1(3.959 \times 10^{-3})}} = 2.519 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Uygun sayıda anlamlı basamakla,

$$s = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: İzomerik siklobütandikarboksilik asitler

Karboksilik asitler, kimyasal ve biyolojik açıdan önemli bir organik bileşik sınıfıdır.

5.1 Tüm izomerik siklobütandikarboksilik asitlerin yapı (konstitüsyon) formüllerini çiziniz ve bu bileşiklerin sistematik adlarını veriniz.

5.2 Siklobütan-1,2-dikarboksilik asidin I, II ve III olmak üzere üç stereoizomeri vardır. Her molekülün bağıl konfigürasyonunu göstererek I, II ve III'ün perspektif veya stereo formüllerini çiziniz.

5.3 I, II ve III stereoizomerlerinin hangi çiftleri birbirlerinin diastereoizomerleri, hangileri enantiyomerleridir?

5.4 Diastereoizomerlerin bağıl konfigürasyonunu belirlemek için hangi tepkime kullanılabilir?

5.5 Siklobütan-1,2-dikarboksilik asidin enantiyomerleri nasıl ayrılabilir?

5.6 Cahn-Ingold-Prelog kurallarını (*R*, *S* sistemi) kullanarak I, II ve III stereoizomerlerinin yapıları üzerinde her asimetrik merkezin mutlak konfigürasyonunu belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Soru metninde I–III için belirli yapılar atanmamıştır; metnin tamamında aşağıdaki atamalar kullanılmıştır.

- **5.1** Üç yapı izomeri şunlardır:
 - **Siklobütan-1,1-dikarboksilik asit:** $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C1}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{CCC1}$
 - **Siklobütan-1,2-dikarboksilik asit:** $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C1C}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{CC1}$
 - **Siklobütan-1,3-dikarboksilik asit:** $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C1CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{C1}$
- **5.2** Siklobütan-1,2-dikarboksilik asidin üç stereoizomeri şunlardır:
 - **I:** cis, mezo, (*1R*, *2S*); $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@\text{H}]1[\text{C}@@\text{H}](\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{CC1}$

- **II:** trans, (1*R*, 2*R*); O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)CC1
- **III:** trans, (1*S*, 2*S*); O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1
- **5.3 II ve III enantiyomerdir. I ve II ile I ve III diastereoizomerdir.**
- **5.4 Halkalı anhidrit oluşumuyla sonuçlanan molekül içi dehidrasyon** kullanılır. I, kolayca **cis-siklobütan-1,2-dikarboksilik anhidrit**, O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12, oluşturur. II ve III, konfigürasyonlarını koruyarak bu anhidriti oluşturamaz.
- **5.5 (*S*)-1-feniletan-1-amin**, C[C@H](N)C1CCCCC1, gibi uygun, enantiyomerik olarak saf bir bazla diastereomerik tuzlar oluşturulur. Tuzlar ayrımsal kristallendirmeye ayrılır, ardından her bir fraksiyon asitlendirilerek asit enantiyomerleri ayrı ayrı geri elde edilir.
- **5.6 I: 1*R*, 2*S*, eşdeğer olarak 1*S*, 2*R*; II: 1*R*, 2*R*; III: 1*S*, 2*S*.**

Çözüm

5.1 — Yapı izomerleri

Bir karboksil grubunu siklobütan halkasının 1 numaralı karbonuna yerleştirelim. İkinci karboksil grubu şu konumlarda bulunabilir:

1. **Aynı karbonda:** siklobütan-1,1-dikarboksilik asit.
2. **Komşu bir karbonda:** siklobütan-1,2-dikarboksilik asit.
3. **Karşı karbonda:** siklobütan-1,3-dikarboksilik asit.

Halka numaralandırmasının yönü ters çevrildiğinde 4 konumu 2 konumuna eşdeğerdir; dolayısıyla ek bir yapı izomeri vermez.

Yapıları çizmek için dört karbonlu halkayı temsil eden bir kare çizip iki —C(=O)OH grubunu sırasıyla tek bir köşeye, iki komşu köşeye veya karşılıklı iki köşeye bağlayınız. Atomların bağlanma düzenini gösteren SMILES gösterimleri cevaplarda verilmiştir. Üçünün de molekül formülü $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ 'tür.

5.2 — Stereoizomerler ve çizimleri

C1 sol üstte, C2 sağ üstte, C3 sağ altta ve C4 sol altta olacak şekilde bir kare izdüşümü kullanınız. Karboksil bağlarını dışa doğru çiziniz: C1'den sol üste, C2'den sağ üste doğru.

Dolu kama okuyucuya doğru, **kesik çizgili kama** ise okuyucudan uzağa yönelir. Her stereomerkezdeki hidrojeni, karboksil grubunun kine zıt kama türüyle çiziniz.

İzomer	C1'deki karboksil bağı	C2'deki karboksil bağı	Bağlı konfigürasyon
I	Dolu kama	Dolu kama	cis: iki grup aynı yüzde
II	Dolu kama	Kesik çizgili kama	trans: gruplar zıt yüzlerde
III	Kesik çizgili kama	Dolu kama	trans: gruplar zıt yüzlerde

Bu betimlemeler, cevaplardaki stereokimyasal SMILES gösterimlerine karşılık gelir. Gerçek siklobütan halkası bükülebilir; kare izdüşümü, belirli bir bükülmüş konformasyon tanımlamadan konfigürasyonları belirtir.

İki stereojenik merkez vardır ve bunlar şu olası atamaları verir:

$$(R, R), \quad (S, S), \quad (R, S), \quad (S, R).$$

İki merkez, simetri bakımından eşdeğer konumlarda bulunur. Bu nedenle cis atamaları (R, S) ve (S, R), **aynı mezo bileşik** olan I'i tanımlar. Dolayısıyla her iki karboksil grubunu kesik çizgili kama olarak çizmek, I'in başka bir gösterimini verir.

Trans atamaları (R, R) ve (S, S), birbirinden farklı iki kiral bileşik olan II ve III'ü tanımlar. Böylece **üç konfigürasyonel stereoizomer** vardır.

5.3 — Stereokimyasal ilişkiler

Ayna yansıması her iki stereomerkezin konfigürasyonunu tersine çevirir:



Bu nedenle **II ve III, birbiriyle karşıtılamayan ayna görüntüleridir: enantiyomerlerdir**.

I'de süstitüsyon cis, II ve III'te ise trans biçimindedir. I, trans biçimlerin hiçbirinin ayna görüntüsü değildir. Dolayısıyla:

- **I/II:** diastereoizomerler.
- **I/III:** diastereoizomerler.

5.4 — Bağlı konfigürasyonun kimyasal yolla belirlenmesi

Stereomerkezleri koruyan dehidrasyon koşullarında halkalı anhidrit oluşumu kullanılır.

Cis asit I'de iki karboksil grubu aynı yüzde bulunur ve molekül içi dehidrasyona uğrayabilir. Oluşan beş üyeli anhidrit halkası, siklobütanın iki komşu karbonunu, iki karbonil karbonunu ve köprü oluşturan oksijeni içerir.

Ürün **cis-siklobütan-1,2-dikarboksilik anhidrit** olup **cis-3-oksabisiklo[3.2.0]heptan-2,4-dion** olarak da adlandırılır ve SMILES gösterimi O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12 şeklindedir.

Denkleştirilmiş dehidrasyon denklemi şöyledir:



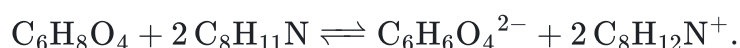
Ayrılan molekül **su**, O , moleküldür.

Trans asitlerde karboksil grupları zıt yüzlerde bulunur. Her iki stereomerkezi koruyarak bu cis-kaynaşık anhidriti verecek doğrudan halka kapanmasına uğrayamazlar. Dolayısıyla kolayca halkalı anhidrit oluşması, **cis I'i trans II ve III'ten ayırt eder**. Epimerizasyona yol açan koşullardan kaçınılmalıdır; çünkü epimerizasyondan sonra anhidrit oluşması, başlangıç konfigürasyonunu belirlemeye olanak vermez.

5.5 — Enantiyomerlerin ayrılması

II ve III, akiral bir çözücüdeki çözünürlükleri de dahil olmak üzere, akiral bir ortamda aynı fiziksel özelliklere sahiptir. Bunları ayırmak için onları **diastereomerik tuzlara** dönüştüren, enantiyomerik olarak saf bir reaktif eklenir.

Örneğin, ayırıcı baz olarak (S)-**1-feniletan-1-amin**, C[C@H](N)C1CCCCC1, kullanılır. Her bir eşdeğer dikarboksilik asit başına iki eşdeğer baz kullanıldığında, her iki asit enantiyomeri için de geçerli olan denkleştirilmiş proton aktarımı denklemi şöyledir:

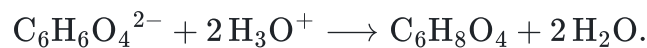


Tuz bileşenleri şunlardır:

İyon	Stereokimyasal SMILES
(<i>S</i>)-1-Feniletilamonyum iyonu	<chem>C[C@H]([NH3+])c1ccccc1</chem>
(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)-Siklobütan-1,2-dikarboksilat	<chem>O=C([O-])[C@H]1[C@H](C(=O)[O-])CC1</chem>
(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)-Siklobütan-1,2-dikarboksilat	<chem>O=C([O-])[C@@H]1[C@@H](C(=O)[O-])CC1</chem>

Her tuz, ayırıcı baza ait iki katyon ve aside ait bir dianyon içerir. Bazın konfigürasyonu sabit kalırken asidin her iki stereomerkezinin konfigürasyonu tersine döndüğünden, iki tuz diastereomeriktir.

Tuzların çözünürlüklerinin yeterince farklı olduğu bir çözücü seçilir ve tuzlar **ayırmsal kristallendirmeye** ayrılır. Karşılık gelen asit enantiyomerini yeniden elde etmek için saflaştırılmış her tuz ayrı ayrı asitlendirilir. **Hidronyum iyonu**, [OH3+], kullanıldığında denkleştirilmiş net iyon denklemi şöyledir:



Böylece II ve III, stereomerkezleri değiştirilmeden ayrı ayrı geri elde edilir.

5.6 — CIP kurallarına göre mutlak konfigürasyonlar

Her bir stereomerkeze doğrudan bağlı atomlar üç karbon ve bir hidrojenidir. Bu nedenle hidrojen en düşük önceliğe sahiptir. Bir çift bağı CIP'nin atomları çoğaltma kuralına göre ele alarak, öncelikleri karşılaştırılan her bir karbona bağlı atomları karşılaştırınız:

Bağlı grup veya halka yönü	Bir sonraki düzeyde karşılaştırılan atomlar	Öncelik
Karboksil karbonu	(O, O, O)	1
Diğer süstitüe karbondan geçen halka yolu	(C, C, H)	2
Komşu metilen karbonundan geçen halka yolu	(C, H, H)	3
Hidrojen	—	4

Dolayısıyla öncelikler şöyledir:

- **C1'de:** —COOH > C2 üzerinden giden yol > C4 üzerinden giden yol > H.
- **C2'de:** —COOH > C1 üzerinden giden yol > C3 üzerinden giden yol > H.

4 öncelikli grup okuyucudan uzağa yönelmişken, saat yönündeki bir $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sıralaması *R*, saat yönünün tersindeki sıralama ise *S* konfigürasyonunu verir. 4 öncelikli grup okuyucuya doğru yöneliyorsa atamayı tersine çeviriniz.

Bunu 5.2'de belirtilen çizimlere uyguladığımızda:

İzomer	C1	C2	Tam atama
I	<i>R</i>	<i>S</i>	cis-(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>), mezo
II	<i>R</i>	<i>R</i>	trans-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)
III	<i>S</i>	<i>S</i>	trans-(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Yağlar, yağ asitleri ve fosfolipitler

Yağlar (lipitler), apolar (hidrofobik) bir grup ve polar (hidrofilik) bir grup içerir. Suda çözünmeyen lipitlerin önemli biyolojik işlevleri vardır.

6.1 Z-oktadek-9-enoik asit (oleik asit), oktadekanoik asit (stearik asit) ve hekzadekanoik asidin (palmitik asit) yapılarını çiziniz.

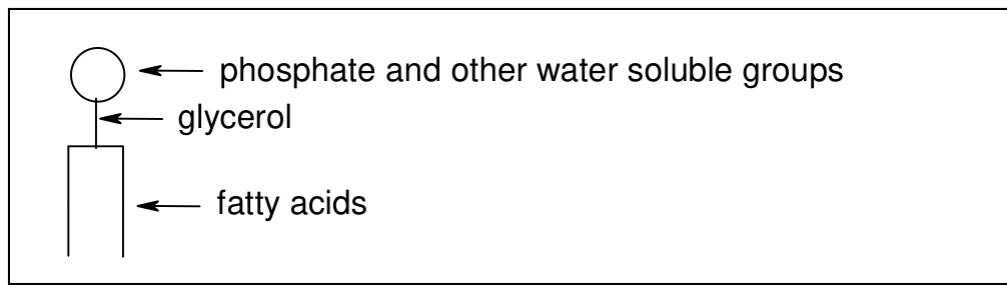
6.2 6.1 kısmındaki bu üç yağ asidini kullanarak bir triaçil gliseridin olası yapılarından birini çiziniz.

6.3 6.2 kısmındaki triaçil gliseridinizin sulu NaOH çözeltisindeki hidroliz tepkimesinin denklemini yazınız. Gliseridinizdeki yağ asitlerinden birinin hidroliz mekanizmasını veriniz.

6.4 Şu yağ asitlerinden hangisinin sudaki çözünürlüğü en düşüktür: $C_{21}H_{43}COOH$, $C_{17}H_{35}COOH$ veya $C_5H_{11}COOH$?

6.5 Fosfolipitler, biyoorganik bileşiklerin önemli bir sınıfıdır. 6.2 kısmındaki triaçil gliseridinizden türetilen fosfatidik asidin yapısını çiziniz.

6.6 Fosfolipitler sıklıkla şu şemayla gösterilir:



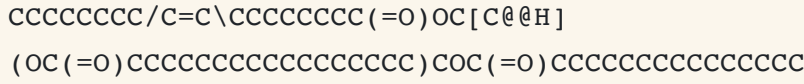
- Yukarıdaki şemanın bir kopyası üzerinde hidrofilik ve hidrofobik grupları işaretleyiniz.
- Yukarıdaki şemayı kullanarak bir fosfolipidin birbirinin aynı altı molekülünün suda bir araya gelmesi için iki olası düzen çiziniz.
- Biyomembranlar bir fosfolipit çift tabakasından oluşur. Yukarıdaki şemayı kullanarak bir zar için böyle bir model çiziniz.
- Böyle bir model (iii) eksiktir. Bu tür biyomembranlarda başka hangi biyomakromoleküller bulunur?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

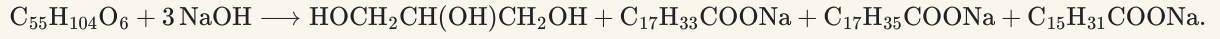
Cevaplar

- 6.1**
- Oleik asit, (9Z)-oktadek-9-enoik asit:** CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)O
- Stearik asit, oktadekanoik asit:** CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O
- Palmitik asit, hekzadekanoik asit:** CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O

- **6.2** Olası yapılardan biri **1-oleoil-2-stearoil-3-palmitoil-sn-gliserooldür**:



- **6.3** Tam bazik hidroliz şöyledir:



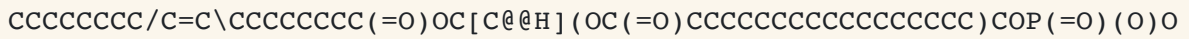
Ürünler şunlardır:

- **Gliserol**: OCC(O)CO
- **Sodyum oleat**: $\text{CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]}$
- **Sodyum stearat**: $\text{CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]}$
- **Sodyum palmitat**: $\text{CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]}$

Mekanizma; hidroksidin bir ester karboniline katılması, gliserolden türemiş bir alkoksidin ayrılmasıyla tetrahedral ara ürünün parçalanması ve karboksilat oluşturmak üzere proton aktarılması basamaklarından oluşur.

- **6.4** Çözünürlüğü en düşük olan **dokozanoik asittir (behenik asit)**, $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$:
 $\text{CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O}$

- **6.5** Oleoil ve stearoil grupları korunduğunda bir fosfatidik asit olan **1-oleoil-2-stearoil-sn-glisero-3-fosforik asit** elde edilir:



- **6.6(i)** Polar baş **hidrofiliktir**; iki hidrokarbon kuyruğu **hidrofobiktir**.
- **6.6(ii)** İki şematik düzen; altı başın dışa, kuyrukların ise içe dönük olduğu **misel benzeri bir küme** ve karşılıklı iki yaprağın her birinde üç molekülün bulunduğu **bir çift tabaka parçasıdır**.
- **6.6(iii)** Bir zar çift tabakasında polar başlar her iki taraftaki sulu ortama dönüktür; hidrokarbon kuyrukları ise tabakanın iç kısmında sıkıca bir arada bulunur.
- **6.6(iv)** Başlıca ek biyomakromoleküller **proteinlerdir**. Zarlar ayrıca proteinlere ve lipitlere bağlı karbonhidrat zincirleri taşır.

Çözüm

6.1

Her yağ asidini, C1 olan karboksil karbonundan başlayarak numaralandırınız.

Yağ asidi	Yoğunlaştırılmış yapı	Yapısal yorum
Oleik asit	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	On sekiz karbon; C9 ile C10 arasında bir <i>Z</i> çift bağı.
Stearik asit	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$	On sekiz karbon; karbon-karbon çift bağı yok.
Palmitik asit	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$	On altı karbon; karbon-karbon çift bağı yok.

Oleik asidi çizerken iki karbon zinciri sübstütüentini çift bağı **aynı tarafına** yerleştiriniz; dolayısıyla bağı iki hidrojen diğer tarafta bulunur. SMILES gösterimindeki $/C=C\backslash$ ifadesi bu *Z* geometrisini belirtir. Geri kalan tek bağlar etrafındaki konformasyonları belirlemez.

6.2

Bir triağılglicerolde, gliserolün üç hidroksil grubunun tamamı esterleşmiştir. Her asitten bir kalıntı kullanınız:

Gliseroldeki konum	Bağı açıl grubu
C1	Oleoil
C2	Stearoil
C3	Palmitoil

Seçilen yapıyı çizmek için gliserolün karbon zincirini, C1 C2'nin üstünde ve C3 onun altında olacak şekilde dikey yerleştiriniz. Her gliserol oksijeni, yağ asidi kalıntısına bir ester bağı, $-O-C(=O)-$, aracılığıyla bağlanır.

Cevapta kodlanan stereoizomeri belirtmek için merkezdeki hidrojenin sağda, merkezdeki stearoiloksi sübstütüentinin solda olduğu bir Fischer izdüşümü kullanınız. Yatay bağlar gözlemciye doğru, dikey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir. Oleoil grubundaki çift bağı *Z* olarak koruyunuz.

Elde edilen molekül formülü $C_{55}H_{104}O_6$ olur. Üç açıl grubunun diğer düzenlenişleri de kabul edilebilir.

6.3

Suda, O, sodyum hidroksit, $[Na^+].[OH^-]$, saldıran **hidroksit iyonunu**, $[OH^-]$, sağlar. Her ester grubu bir hidroksit iyonu tükettiğinden, tam hidrolizde üç eşdeğer tüketilir.

Cevaplar bölümündeki denkleştirilmiş denklemde gliserol ve üç **sodyum karboksilat** oluşur. Sulu bazik ortamda serbest yağ asitleri son ürünler olarak kalmaz.

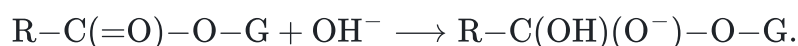
Gliserolün C3 konumundaki palmitoil esterinin parçalanmasını ele alalım. Mekanizma için:

- R, palmitoil grubunun hidrokarbon zincirini, $CH_3(CH_2)_{14}-$, gösterebilir.
- $G-OH$, C3 konumundaki açıl grubunun uzaklaştırılmasından sonraki ürün olan **1-oleoil-2-stearoil-sn-gliserolü** gösterebilir:

CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)CO

Bu durumda tepkimeye giren ester $R-C(=O)-O-G$ olarak yazılabilir.

1. Nükleofilik katılma



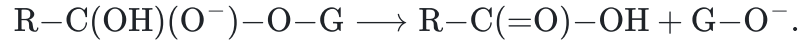
Hidroksit oksijenindeki bir ortaklanmamış elektron çiftinden karbonil karbonuna doğru bir elektron akış oku ve karbonil π bağından karbonil oksijenine doğru bir başka ok çiziniz.

Oluşan **tetrahedral oksianyon ara ürünü** şöyledir:

CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(O)([O-])CCCCCCCCCCCCCCCC

Karbonilin her iki yüzünden de saldırı gerçekleşebilir; bu geçici tetrahedral merkezde herhangi bir konfigürasyon belirtilmemiştir.

2. Tetrahedral ara ürünün parçalanması

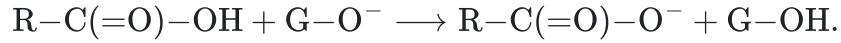


Karbonil bağıny yeniden oluşturmak için negatif yüklü oksijenin ortaklanmamış elektron çiftinden karbonil karbonuna doğru bir ok çiziniz. Aynı anda, açıl karbonu–gliserol oksijeni bağıнын elektronlarını ayrılan oksijene taşıyınız.

Böylece SMILES gösterimi 6.1'de verilen palmitik asit ve **1-oleoil-2-stearoil-sn-gliserolün C3 alkoksidi** oluşur:

CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)C[O-]

3. Proton aktarımı



Alkoksit oksijeni, karboksilik asidin protonunu alır; asidin oksijen–hidrojen bağıнын elektronları asidin oksijeni üzerinde kalır.

Bu parçalanmanın ürünleri, yukarıda tanımlanan diaçilgliserol ve **palmitat iyonudur**:

CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-]

Rezonansla kararlı hâle gelen karboksilatın oluşması, bu koşullarda sabunlaşmayı pratikte tersinmez kılar. Kalan iki ester grubunun benzer biçimde parçalanması sonucunda gliserol, oleat ve stearat elde edilir. **Sodyum iyonları**, [Na+], karşı iyonları sağlar.

6.4

Karboksil karbonu da sayıldığında üç asit sırasıyla 22, 18 ve 6 karbon atomu içerir. Bunlar dokozanoik asit, stearik asit ve **hekzanoik asittir**, CCCCC(=O)O.

Hepsi aynı polar karboksil grubuna sahiptir, ancak apolar hidrokarbon zincirlerinin uzunlukları büyük ölçüde farklıdır. Zincir uzunluğunun artması hidratasyonu daha az elverişli hâle getirir. Bu nedenle, en uzun zincirli asit olan **dokozanoik asidin**, C₂₁H₄₃COOH, sudaki çözünürlüğü en düşüktür.

6.5

Bir fosfatidik asit, gliserol iskeleti üzerinde iki yağ asidi ester grubu ve bir fosfat monoesteri içerir.

Seçilen triaçilgliserolden başlayarak:

- C1 konumundaki oleoil esterini koruyunuz.
- C2 konumundaki stearoil esterini koruyunuz.
- C3 konumundaki palmitoil esterini bir fosfat esteriyile değiştiriniz; böylece uç grup –CH₂–O–P(=O)(OH)₂ olur.

6.2'deki gliserol stereokimyasal düzenini aynen kullanınız ve oleoil grubunun Z çift bağıny koruyunuz. Böylece SMILES gösterimi Cevaplar bölümünde yer alan fosfatidik asit elde edilir.

Bu SMILES gösterimi, asidin tamamen protonlanmış hâlini betimler. Fosfat başı sulu çözeltide iyonlaşabilir.

6.6(i)

Verilen simge üzerinde:

- Fosfatı ve diğer polar baş gruplarını temsil eden **daireyi, hidrofilik** olarak etiketleyiniz.
- Yağ asidi kalıntılarının hidrokarbon kısımlarını temsil eden **iki uzun kuyruk çizgisini, hidrofobik** olarak etiketleyiniz.

Gliserol ve ester bölgesi, polar baş ile hidrokarbon kuyrukları arasındaki ara yüzü oluşturur.

6.6(ii)

İki çizimi aşağıdaki gibi betimleyiniz:

1. **Misel düzeni:** Altı baş dairesini bir çemberin çevresine eşit aralıklarla yerleştiriniz. Her baştan çıkan iki kuyruğu da içe, ortak merkez bölgesine doğru yönlendiriniz. Böylece altı polar başın tamamı çevredeki suya bakarken kuyruklar iç kısımda bir araya gelir.
2. **Çift tabaka parçası:** Üç baş dairesini, kuyrukları aşağıya bakacak şekilde üstte yatay bir sıraya yerleştiriniz. Üç baş dairesini daha, kuyrukları yukarıya bakacak şekilde altta bir sıraya yerleştiriniz. İki kuyruk grubu ortada buluşur; üst ve alt baş grupları karşı taraflardaki suyla temas eder.

Bu birleşmeler şematiktir. Çift kuyruklu fosfolipitler genellikle küçük küresel miseller yerine çift tabakalar oluşturma eğilimindedir.

6.6(iii)

İkinci düzeni, karşılıklı iki kesintisiz yaprak oluşturacak şekilde genişletiniz. Çizim, yukarıdan aşağıya şunları göstermelidir:

1. Sulu ortam.
2. Bir sıra polar baş.
3. Aşağıya yönelmiş kuyruklar.
4. Karşı yapraktan yukarıya yönelmiş, hidrofobik iç bölgede ilk kuyruk grubuyla buluşan kuyruklar.
5. İkinci bir sıra polar baş.
6. Diğer taraftaki sulu ortam.

Dolayısıyla zar, her iki sulu bölmeye de hidrofilik yüzeyler sunar ve hidrokarbon zincirlerini çift tabakanın içinde barındırır.

6.6(iv)

Eksik olan başlıca biyomakromoleküller **proteinlerdir**. İntegral zar proteinleri çift tabakaya gömülüdür ve bazıları tabakayı tamamen kat eder; periferik proteinler ise tabakanın yüzeyleriyle etkileşir.

Karbonhidrat zincirleri de glikoproteinlerin ve glikolipitlerin parçaları olarak, çoğunlukla sitozole bakmayan yüzeyde bulunur. Bu adlar belirli moleküler yapıları değil, madde sınıflarını tanımlar; dolayısıyla dizileri ve bağlanma düzenleri bilinmeden bunlara tek bir SMILES gösterimi atanamaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.