

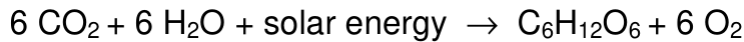
IChO 1992

Teorik sorular ve çözümler · Pittsburgh, ABD · 9 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1992/

Soru 1: Diyatomlar, balinalar ve karbon döngüsü

Mikroskobik organizmalar olan diyatomlar, okyanuslarda bol bulunan bir besin kaynağıdır ve fotosentez yoluyla karbondioksit ve sudan karbonhidrat üretirler:



1.1 Mavi balinalar, yaşamlarının ilk beş yılında kril ile beslenerek günde 75 kg kütle kazanırlar. Balinanın her gün bu kütlenin on katı kadar kril tüketmesi gerekir. Krillerin 1.0 kg kril üretmek için 10.0 kg diyatom tüketmesi gerekir. Bir balinanın yaşamının ilk yıllarındaki kütle artışının karbonhidrat ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) tüketiminden kaynaklandığını varsayarak, bir mavi balinanın yaşamının ilk beş yılında tükettiği karbonhidratları üretmek için diyatomların kullanması gereken CO_2 'nin STP'deki (0 °C, 101 kPa) hacmini hesaplayınız.

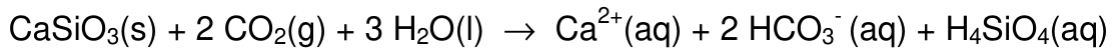
1.2 Bir litre deniz suyunda (24 °C ve 101 kPa'da) 0.23 cm³ çözünmüş CO_2 bulunur.

i) Diyatomlar işledikleri sudaki karbondioksitin tamamını uzaklaştırabiliyorlarsa, bir mavi balinanın yaşamının ilk beş yılında ihtiyaç duyduğu karbonhidratları üretmek için ne kadar hacimde su işlemleri gerekir?

ii) 1000 mavi balinanın ilk beş yıllık büyümesi için gerekli karbondioksiti sağlamak üzere okyanusların toplam hacminin ne kadarlık bir bölümüne ihtiyaç duyulur? Okyanusların hacmi $1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3$ 'tür.

1.3 $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ kütleli yetişkin bir balinanın kütesinin yüzde üçü azottur. $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ kütleli bir mavi balina öldüğünde, diğer deniz organizmalarının kullanımına sunulabilecek en büyük NH_4^+ kütleli nedir?

1.4 $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ kütleli bir balinanın kütesinin yüzde on sekizi karbondur. Karbon, atmosfere CO_2 olarak geri dönebilir ve ardından kalsiyum silikat içeren kayaçların ayrışmasıyla atmosferden uzaklaştırılabilir.



Her yıl öldüğü tahmin edilen 1000 mavi balinanın bozunmasıyla üretilen karbondioksitin ayrıştırılabileceği en büyük CaSiO_3 miktarı kaç gramdır?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1:** STP'de $1.0 \times 10^7 \text{ m}^3$ karbondioksit; $1.0 \times 10^{10} \text{ L}$ 'ye eşdeğerdir.
- **1.2 i):** $4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3$ deniz suyu; $4.9 \times 10^{13} \text{ L}$ 'ye eşdeğerdir.
- **1.2 ii):** Okyanus hacminin 3.5×10^{-5} 'i, yani yaklaşık 0.0035%'i.
- **1.3:** $3.5 \times 10^3 \text{ kg}$ amonyum iyonu, NH_4^+ .
- **1.4:** $7.9 \times 10^{10} \text{ g}$ kalsiyum silikat, CaSiO_3 .

Çözüm

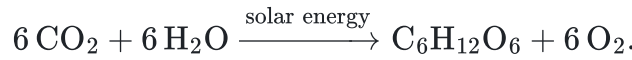
Artık günleri ihmal ederek bir yılı 365 gün olarak alınız. İdeal gaz yasasını

$$R = 8.314 \text{ L kPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

değeriyle kullanınız. Ara değerlerde fazladan basamaklar korunmuştur; nihai sonuçlar yaklaşık iki anlamlı basamağa yuvarlanmıştır.

1.1 — Fotosentez için gerekli karbondioksit

Denkleştirilmiş fotosentez denklemi şöyledir:



Kimyasal türler karbondioksit ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), su (O), glikoz gibi bir heksoz karbonhidrat (açık zincirli bağlantı yapısının SMILES gösterimi $\text{O}=\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$) ve dioksijendir ($\text{O}=\text{O}$). Karbonhidratın stereokimyası belirtilmemiştir ve bu hesaplamayı etkilemez.

Balının günlük kril tüketimi şöyledir:

$$10(75 \text{ kg d}^{-1}) = 750 \text{ kg d}^{-1}.$$

Bu krilin üretilmesi için gereken diatom miktarı şöyledir:

$$750 \text{ kg d}^{-1} \times \frac{10.0 \text{ kg diatoms}}{1.0 \text{ kg krill}} = 7500 \text{ kg diatoms d}^{-1}.$$

Dolayısıyla, sorudaki kütle hesabının karbonhidrat üzerinden yapılması varsayımı altında, beş yıl boyunca gereken karbonhidrat kütlesi şöyledir:

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = (7500 \text{ kg d}^{-1})(5 \times 365 \text{ d}) = 1.36875 \times 10^7 \text{ kg}.$$

$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g mol}^{-1}$ değeri ve bir mol karbonhidrat başına altı mol karbondioksit kullanılarak,

$$n(\text{CO}_2) = 6 \left(\frac{1.36875 \times 10^{10} \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} \right) = 4.5625 \times 10^8 \text{ mol}.$$

$T = 273.15 \text{ K}$ ve $P = 101 \text{ kPa}$ koşullarında,

$$\begin{aligned} V_0(\text{CO}_2) &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(4.5625 \times 10^8)(8.314)(273.15)}{101} \text{ L} \\ &= 1.02587 \times 10^{10} \text{ L}. \end{aligned}$$

Böylece

$$V_0(\text{CO}_2) \approx 1.0 \times 10^7 \text{ m}^3.$$

1.2 i) — İşlenen deniz suyu

Çözünmüş karbondioksit miktarı, 24 °C'deki gaz hacmi olarak ifade edilmiştir; bu nedenle gereken karbondioksit hacmi önce bu sıcaklığa dönüştürülmelidir. Basınç değişmediğinde,

$$\frac{V_{24}}{V_0} = \frac{297.15}{273.15}.$$

Buradan

$$V_{24} = (1.02587 \times 10^{10} \text{ L}) \frac{297.15}{273.15} = 1.11601 \times 10^{10} \text{ L} = 1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3.$$

Her litre deniz suyu, bu koşullarda 0.23 cm³ karbondioksit sağlar. Dolayısıyla, karbondioksitin tamamının alınması için gereken hacim şöyledir:

$$\begin{aligned} V_{\text{deniz suyu}} &= \frac{1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3}{0.23 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}} \\ &= 4.85221 \times 10^{13} \text{ L} \\ &= 4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

Böylece

$$V_{\text{deniz suyu}} \approx 4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3.$$

1.2 ii) — 1000 balina için okyanusların gereken bölümü

i) kısmında bulunan yuvarlanmamış su hacmi kullanılarak,

$$f = \frac{1000(4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3)}{1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3} = 3.54176 \times 10^{-5}.$$

Dolayısıyla

$$f \approx 3.5 \times 10^{-5},$$

bu da okyanus hacminin yaklaşık 0.0035%'ine eşdeğerdir.

1.3 — En büyük amonyum kütlesi

Amonyum iyonu NH_4^+ olup SMILES gösterimi $[\text{NH}_4^+]$ 'tır.

Balınanın içerdği azot kütlesi şöyledir:

$$m(\text{N}) = 0.03(9.1 \times 10^4 \text{ kg}) = 2.73 \times 10^3 \text{ kg}$$

En büyük değere, bu azotun tamamı amonyuma dönüştüğünde ulaşılır. Her amonyum iyonu bir azot atomu içerdiğinden,

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{N}).$$

$M(\text{N}) = 14 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g mol}^{-1}$ değerleri kullanılarak,

$$m(\text{NH}_4^+) = (2.73 \times 10^3 \text{ kg}) \frac{18}{14} = 3.510 \times 10^3 \text{ kg}.$$

Amonyumun yapısına katılan hidrojen, ek kütleyi sağlar. Böylece

$$m_{\max}(\text{NH}_4^+) \approx 3.5 \times 10^3 \text{ kg}.$$

1.4 — Ayrışan en büyük kalsiyum silikat miktarı

Denkleştirilmiş ayrışma tepkimesi şöyledir:



Sulu çözeltideki ürünler kalsiyum(II) iyonları ($[\text{Ca}^{+2}]$), hidrojen karbonat veya bikarbonat iyonları ($\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}^-]$) ve ortosilik asittir ($\text{O}[\text{Si}](\text{O})(\text{O})\text{O}$). Kalsiyum silikatın biçimsel formül biriminin SMILES gösterimi $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-][\text{Si}](=\text{O})[\text{O}^-]$ şeklindedir; bu gösterim, bileşimini temsil eder, uzanan kristal örgüsünü veya koordinasyon geometrisini değil.

1000 balinadaki karbon kütlesi şöyledir:

$$\begin{aligned} m(\text{C}) &= 1000(9.1 \times 10^4 \text{ kg})(0.18) \\ &= 1.638 \times 10^7 \text{ kg} = 1.638 \times 10^{10} \text{ g}. \end{aligned}$$

En büyük değerin elde edilmesi için balinalardaki karbonun tamamı karbondioksite dönüşür. Her bir mol karbon, bir mol karbondioksit sağlar:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.638 \times 10^{10} \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 1.365 \times 10^9 \text{ mol}.$$

Ayrışma denklemine göre bir mol kalsiyum silikat başına iki mol karbondioksit tüketilir:

$$n(\text{CaSiO}_3) = \frac{1.365 \times 10^9}{2} = 6.825 \times 10^8 \text{ mol}.$$

$$M(\text{CaSiO}_3) = 40 + 28 + 3(16) = 116 \text{ g mol}^{-1},$$

değeriyle, ayrışan en büyük kütle şöyledir:

$$\begin{aligned} m(\text{CaSiO}_3) &= (6.825 \times 10^8 \text{ mol})(116 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 7.917 \times 10^{10} \text{ g}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla

$$m_{\max}(\text{CaSiO}_3) \approx 7.9 \times 10^{10} \text{ g}.$$

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

Soru 2: Asit maden drenajı: piritin yükseltgenmesi

Kömür veya metal cevherlerinin çıkarıldığı bölgelerde birçok akarsu bulunur. Kükürt içeren cevherlerin atmosfere veya oksijenli sulara maruz kalması nedeniyle bu akarsular asidik hâle gelmiş ve yüksek derişimlerde çözünmüş demir ve sülfat içerir duruma gelmiştir. Kükürt içeren en yaygın mineral, demirin yükseltgenme basamağının +2 olduğu pirit, FeS_2 , mineralidir. Demirce zengin akarsular diğer sularla karıştığında, çözünmüş demir götit, $\text{FeO}(\text{OH})$, olarak çöker ve akarsu tabanını kaplar; su ise asidik kalır.

2.1 S_2^{2-} iyonundaki bağlanmayı gösteren elektron nokta yapısını, tüm değerlik elektronlarını göstererek çiziniz.

2.2 Piritin yükseltgenerek demir(II) ve sülfat iyonlarını içeren bir çözelti oluşturması sırasında hidrojen iyonlarının (H^+) nasıl oluştuğunu gösteren denkleştirilmiş bir kimyasal denklem yazınız.

2.3 Demir(II) iyonları yükseltgenerek götit, $FeO(OH)$, mineralini oluşturduğunda kaç mol ek hidrojen oluştuğunu gösteren denkleştirilmiş bir denklem yazınız.

2.4 Piritin tamamen $FeO(OH)$ ve H^+ iyonlarına dönüştüğü durumda, 1.0 dm^3 saf suyun pH değerini 3.0'a getirmek için kaç mol pirit gerektiğini hesaplayınız. HSO_4^- oluşumunu ihmal ediniz.

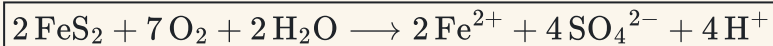
2.5 Bir akarsudaki $Fe(II)$ hâlindeki demirin derişimi 0.00835 M 'dir. Akarsu, çok dar bir noktasında, dakikada 20.0 l debiyle büyük bir gölete dökülmektedir. Bu akarsudaki su, $Fe(II)$ 'nin %75'inin $Fe(III)$ 'e yükseltgenmesini sağlayacak kadar havalanmaktadır. Göletin pH değeri, demir(III)'ün hemen $Fe(OH)_3$ olarak çökmesine yetecek kadar yüksektir (> 7); bu çökelek zamanla Fe_2O_3 'e dönüşür. İki yılda göletin tabanında hangi kütlede Fe_2O_3 birikir?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

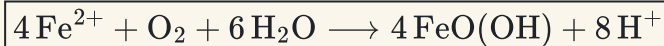
- **2.1 Disülfür iyonu**, $[S-][S-]$, kükürt atomları arasında bir tekli bağ ve **her kükürt üzerinde üç ortaklanmamış elektron çifti** içerir. Her kükürdün formal yükü -1 'dir; toplam **14 değerlik elektronu** vardır.

- **2.2**



Bu tepkimede **bir mol pirit başına 2 mol hidrojen iyonu** oluşur.

- **2.3**



Bu tepkimede **bir mol demir(II) başına ek olarak 2 mol hidrojen iyonu** oluşur.

- **2.4**

$$n(FeS_2) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- **2.5** Yaklaşık olarak

$$m(Fe_2O_3) = 1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}$$

veya iki anlamlı basamağa yuvarlandığında 11 t .

Çözüm

Aşağıdaki adlar ve SMILES gösterimleri, aşağıda kullanılan türleri tanımlar. Uzanan örgü yapısına sahip katılar için, birbirine bağlı olmayan bileşenlerden oluşan SMILES gösterimleri **yalnızca iyonik formül birimlerini** betimler; kristal örgüleri veya demirin koordinasyon geometrilerini temsil etmez.

Tür	SMILES
Disülfür iyonu, S_2^{2-}	$[S-][S-]$

Tür	SMILES
Dioksijen, O ₂	O=O
Su, H ₂ O	O
Hidrojen iyonu (proton), H ⁺	[H+]
Demir(II) iyonu, Fe ²⁺	[Fe+2]
Demir(III) iyonu, Fe ³⁺	[Fe+3]
Sülfat iyonu, SO ₄ ²⁻	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Hidroksit iyonu, OH ⁻	[OH-]
Pirit, FeS ₂	[Fe+2].[S-][S-]
Götit, FeO(OH)	[Fe+3].[O-2].[OH-]
Demir(III) hidroksit, Fe(OH) ₃	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
Demir(III) oksit, Fe ₂ O ₃	[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2]

2.1

Her kükürt atomu altı değerlik elektronu sağlar ve iki negatif yük iki elektron daha ekler:

$$N_{\text{valence}} = 2(6) + 2 = 14.$$

Bir tekli bağda iki elektron kullanılır. Kalan on iki elektron, her kükürt üzerinde üç tane olmak üzere altı ortaklanmamış elektron çifti oluşturur ve böylece her iki atom da oktetini tamamlar.

Her kükürdün formal yükü şöyledir:

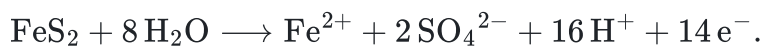
$$FC = 6 - \left(6 + \frac{2}{2}\right) = -1.$$

Elektron nokta yapısını çizmek için iki kükürt simgesini yan yana yerleştiriniz ve **aralarına ortaklaşa kullanılan bir çift nokta koyunuz**. Her kükürdün çevresine üç ortaklanmamış elektron çifti yerleştiriniz: biri üstte, biri altta ve biri dış tarafta olacak şekilde. Yapının tamamını, 2- yükünü belirten köşeli parantez içine alınız. SMILES gösterimi bağı ve yükleri belirtir; ortaklanmamış elektron çiftleri çizimde açıkça gösterilmelidir.

2.2

Piritteki demirin yükseltgenme basamağı +2 olduğundan, kükürt çiftinin toplam yükseltgenme basamağı -2'dir; dolayısıyla her kükürdün yükseltgenme basamağı -1'dir. Sülfatta kükürdün yükseltgenme basamağı +6'dır. Bu nedenle her kükürt yedi elektron kaybeder ve piritin her formül birimi on dört elektron verir. Demirin yükseltgenme basamağı +2 olarak kalır.

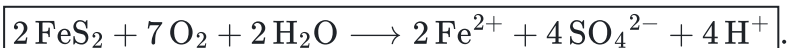
Yükseltgenme yarı tepkime denklemi şöyledir:



Oksijen aşağıdaki denkleme göre indirgenir:



Birinci yarı tepkime denklemi 2 ile, ikincisi 7 ile çarpılıp ardından toplanarak ortak terimler sadeleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



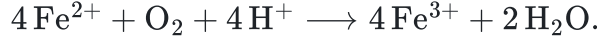
Dolayısıyla,

$$\frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{FeS}_2)} = 2.$$

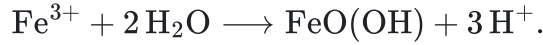
2.3

Götit, her demir başına bir oksit iyonu ve bir hidroksit iyonu içerir; dolayısıyla içerdiği demirin yükseltgenme basamağı +3'tür.

Demir(II)'nin oksijen tarafından yükseltgenmesi şöyledir:



Demir(III)'ten götit oluşumu sırasında hidrojen iyonları açığa çıkar:



İkinci denklem 4 ile çarpılıp denklemler birleştirildiğinde şu sonuç elde edilir:



Yükseltgenme, demir başına bir hidrojen iyonu tüketirken götit oluşumu üç hidrojen iyonu açığa çıkarır. Dolayısıyla net olarak **demir başına ek iki hidrojen iyonu**, yani başlangıçtaki piritin molü başına 2 mol hidrojen iyonu oluşur.

2.4

2.2 ve 2.3'teki tepkimelerin birleştirilmesiyle toplam dönüşüm elde edilir:



Böylece tam dönüşüm sonucunda **bir mol pirit başına dört mol hidrojen iyonu** oluşur.

Seyreltik çözelti yaklaşımı kullanıldığında,

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3}.$$

1.0 dm³ içindeki gerekli miktar şöyledir:

$$n(\text{H}^+) = (10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3})(1.0 \text{ dm}^3) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Bu pH değerinde suyun otoiyonlaşması ihmal edilebilir ve soruda belirtildiği üzere sülfatın protonlanması ihmal edilir. Dolayısıyla,

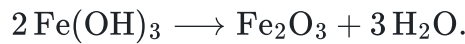
$$n(\text{FeS}_2) = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{4} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

2.5

Yükseltgenen demir, demir(III) hidroksit olarak çöker:



Zamanla,



Bunun sonucunda, çöken her iki mol demirden bir mol demir(III) oksit oluşur.

Bir yıl 365 gün olarak alındığında geçen süre şöyledir:

$$t = 2(365)(24)(60) = 1\,051\,200 \text{ min}.$$

Gölete giren demir miktarı şöyledir:

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe, in}} &= (0.00835 \text{ mol L}^{-1})(20.0 \text{ L min}^{-1})(1\,051\,200 \text{ min}) \\ &= 175\,550.4 \text{ mol.} \end{aligned}$$

Yalnızca 75%'i yükseltgenip çöktüğünden,

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0.75}{2} n_{\text{Fe, in}} = 65\,831.4 \text{ mol.}$$

Demir için 55.85 g mol^{-1} ve oksijen için 16.00 g mol^{-1} standart atomik molar kütleleri kullanıldığında,

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2(55.85) + 3(16.00) = 159.70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= (65\,831.4 \text{ mol})(159.70 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.051327 \times 10^7 \text{ g} \\ &\approx \boxed{1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}}. \end{aligned}$$

Verilen 75% değerinin iki anlamlı basamağına göre yuvarlandığında $1.1 \times 10^4 \text{ kg}$, yani 11 t elde edilir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Koniferil alkol: yapısı ve dibromürünün stereoizomerleri

Koniferil alkolün molekül formülü $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 'tür. Çam ağaçlarından izole edilir. Koniferil alkol suda veya sulu NaHCO_3 çözeltisinde çözünmez. Br_2 'nin CCl_4 içindeki çözeltisi koniferil alkole eklendiğinde rengini kaybeder ve **A** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$) oluşur. İndirgen ozonoliz sonucunda koniferil alkolden vanilin (4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit) ve **B** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) elde edilir. Koniferil alkol, bir baz varlığında benzoil klorür ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) ile tepkimeye girerek **C** ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5$) oluşturur. Bu ürün, sulu KMnO_4 çözeltisinin rengini hızla giderir ve seyreltik NaOH çözeltisinde çözünmez.

Koniferil alkol, soğuk HBr ile tepkimeye girerek **D** ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$) oluşturur. Sıcak HI , ArOR 'yi ArOH ve RI 'ye dönüştürür. Koniferil alkol, aşırı miktarda sıcak HI ile tepkimeye girerek **E** ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{I}$) ve CH_3I verir. Sulu baz ortamında CH_3I , koniferil alkol ile tepkimeye girerek kuvvetli bazda çözünmeyen, ancak Br_2/CCl_4 çözeltisinin rengini gideren **F** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$) oluşturur.

3.1 Koniferil alkolün ve **A - F** bileşiklerinin yapılarını çiziniz.

3.2 **A** bileşiğinin birden fazla stereoizomeri vardır. **A** bileşiğinin yapısını çiziniz. **A** bileşiğindeki her kiral merkezi bir yıldız (*) ile işaretleyiniz. Tüm stereoizomerler için Fischer izdüşümlerini çiziniz ve her kiral merkezi, o merkez etrafındaki mutlak konfigürasyonu gösteren uygun *R* veya *S* simgesiyle belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 3.1.** Yapılar aşağıdaki gibidir. Verilen deneyler alken geometrisini belirlemediğinden bu geometri belirtilmemiştir.

Bileşik	Adı	SMILES
Koniferil alkol	3-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en-1-ol	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
A	2,3-Dibromo-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)propan-1-ol	<chem>OCC(Br)C(Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
B	Glikolaldehit olarak da adlandırılan 2-hidroksietanal	<chem>O=CCO</chem>
C	Koniferil alkol dibenzoat: 3-[4-(benzoiloksi)-3-metoksifenil]prop-2-en-1-il benzoat	<chem>O=C(OCC=Cc1cc(OC)c(OC(=O)c2ccccc2)cc1)c1ccccc1</chem>
D	4-(3-Bromoprop-1-en-1-il)-2-metoksifenol	<chem>BrCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
E	4-(3-İyodoprop-1-en-1-il)benzen-1,2-diol	<chem>ICC=Cc1cc(O)c(O)cc1</chem>
F	3-(3,4-Dimetoksifenil)prop-2-en-1-ol	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(OC)cc1</chem>

- **3.2.** Yan zinciri alkol ucundan başlayarak numaralandırınız: C1 hidroksimetil karbonudur, C2 ortadaki karbondur ve C3 aromatik halkaya bağlıdır. **İki kiral merkez C2 ve C3'tür. Dört stereoizomer vardır ve mezo biçim yoktur.**

Aşağıdaki tablo, bunların Fischer izdüşümlerini kesin olarak tanımlar. **4-hidroksi-3-metoksifenil grubunu en üste**, ardından **C3'ü**, sonra **C2'yi** ve son olarak **CH₂OH** grubunu en alta yerleştiriniz. Yatay bağlar gözlemciye doğru, düşey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir.

A'nın stereoizomeri	C3: sol / sağ	C2: sol / sağ	İzomerik SMILES
(2R, 3R)	Br / H	H / Br	<chem>OC[C@@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2S, 3S)	H / Br	Br / H	<chem>OC[C@H](Br)[C@@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2R, 3S)	H / Br	H / Br	<chem>OC[C@@H](Br)[C@@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2S, 3R)	Br / H	Br / H	<chem>OC[C@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>

Çözüm

3.1. Koniferil alkolün ve A–F bileşiklerinin belirlenmesi

Koniferil alkolün doymamışlık derecesi

$$DBE = \frac{2(10) + 2 - 12}{2} = 5.$$

Bir benzen halkası dört doymamışlık derecesine karşılık gelir; geriye bir ek çift bağ kalır.

Vanilin, **4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit**ti, O=Cc1cc(OC)c(O)cc1. İndirgen ozonolizle oluşması, yan zincire göre 4 ve 3 konumlarında sırasıyla hidroksi ve metoksi grupları taşıyan aromatik bir parçanın varlığını ortaya koyar. Dolayısıyla başlangıçtaki yan zincir bir **Ar–CH=** birimi içerir; burada **Ar**, 4-hidroksi-3-metoksifenil grubunu gösterir.

Benzoilleme, diğer temel kısıtı sağlar. Bir O—H hidrojeninin bir benzoil grubuyla değiştirilmesi, net olarak C₇H₄O bileşiminin eklenmesine yol açar. Gözlenen formül değişimi

$$\Delta = C_{14}H_8O_2 = 2 \times C_7H_4O.$$

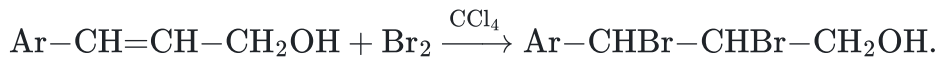
Böylece **iki hidroksil grubu benzoillenir**. Bunlardan biri vanilin aracılığıyla belirlenen fenolik hidroksildir; diğeri ise bir alkol hidroksili olmalıdır. İki karbonlu ozonoliz parçasıyla birlikte bu bilgi, başlangıç bileşiğinin yapısını belirler:



Bikarbonat çözeltisinde çözünmemesi, asitliği karboksilik asitlerin olağan bikarbonat tepkimesini vermeye yetmeyen bir fenolle uyumludur.

A'nın oluşumu: brom katılması.

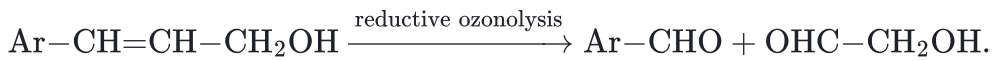
Brom, yan zincirdeki çift bağa katılır:



Böylece on iki hidrojen atomunun tamamı korunup iki brom atomu eklenerek **A** elde edilir; bu, C₁₀H₁₂O₃Br₂ formülünün gerektirdiği değişimle tam olarak örtüşür.

B'nin oluşumu: indirgen ozonoliz.

Çift bağın parçalanmasıyla aromatik uçtan vanilin, alkol ucundan ise glikolaldehit elde edilir:



Açıkça denkleştirilmiş bir net denklem yazmak için indirgen son işlem reaktifi olarak dimetil sülfür, CSC, seçilebilir; bunun yükseltgenme ürünü dimetil sülfoksittir, CS(C)=O:



Dolayısıyla ikinci organik ürün, glikolaldehit olan **B**'dir, C₂H₄O₂.

C'nin oluşumu: her iki hidroksil grubunun benzoillenmesi.

Fenolik hidroksil grubu ve birincil alkolün hidroksil grubu, her ikisi de benzoat esterleri oluşturur. Baz olarak sodyum hidroksit yazıldığında denkleştirilmiş denklem şöyle olur:



C'de, halkadaki —OH süstitüenti —OCOC₆H₅'e, yan zincirin ucundaki —CH₂OH ise —CH₂OCOC₆H₅'e dönüşmüştür. Metoksi grubu ve alken değişmeden kalır.

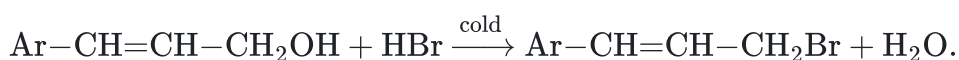
Serbest bir fenolik hidroksilin bulunmaması, seyreltik sodyum hidroksitte çözünmezliği açıklar. Korunan alken, permanganat renginin hızla giderilmesini açıklar. Olağan ılımlı bazik test koşullarında, temsili bir denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Buradaki organik ürün **2,3-dihidroksi-3-[4-(benzoiloksi)-3-metoksifenil]propil benzoattır**, O=C(OCC(O)C(O)c1cc(OC)c(OC(=O)c2cccc2)cc1)c1cccc1. Soruda yalnızca rengin giderildiği gözlemi verildiğinden, **C**'nin belirlenmesi için belirli bir izole edilmiş yükseltgenme ürününe gerek yoktur.

D'nin oluşumu: alkol hidroksilinin bromla yer değiştirmesi.

Formül değişimi, OH kaybına ve Br eklenmesine karşılık gelir:



Dolayısıyla **D**, allilik bromürdür. Hidrojen bromürün alkene basitçe katılması, üç oksijen atomunun tamamını koruyacağından verilen formülle uyuşmazdı.

E'nin oluşumu: eter bağının parçalanması ve alkolde yer değiştirme.

Aşırı miktarda sıcak hidrojen iyodür iki dönüşüme yol açar:

1. Aromatik metoksi grubu bir hidroksil grubuna dönüşür ve **iyodometan (metil iyodür)**, CI , açığa çıkar.
2. Yan zincirdeki alkol hidroksili iyotla yer değiştirir.

Denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:



Bu nedenle **E**, komşu fenolik hidroksil gruplarına ve $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$ yan zincirine sahiptir. Formülü, alkenin korunmasını gerektirir.

F'nin oluşumu: fenolik hidroksilin metillenmesi.

Sulu baz ortamında fenolik hidroksil tercihli olarak protonunu kaybeder ve metillenir. Denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



Dolayısıyla **F** ürünü, iki aromatik metoksi grubuna sahiptir ve birincil alkol grubunu korur. Serbest fenolik hidroksili bulunmadığından, sulu kuvvetli baz ortamında fenolat oluşumunun sağladığı olağan çözünürlüğü kazanmaz.

Korunan çift bağı brom tüketir:

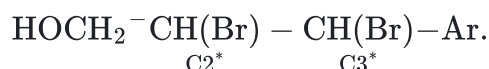


Katılma ürünü **2,3-dibromo-3-(3,4-dimetoksifenil)propan-1-oldür**,

$\text{OCC}(\text{Br})\text{C}(\text{Br})\text{c1cc}(\text{OC})\text{c}(\text{OC})\text{cc1}$.

3.2. Kiral merkezler, Fischer izdüşümleri ve mutlak konfigürasyonlar

A'daki yıldızla işaretlenmiş karbon atomları şunlardır:



Her biri dört farklı sübstitüente sahiptir. Hidroksimetil karbonu, iki hidrojen atomu taşıdığı için kiral değildir.

Cahn–Ingold–Prelog öncelikleri şöyledir:

- **C2'de:**



İki karbon ligandı, bir sonraki bağlı atomlarına göre ayırt edilir: $(\text{Br}, \text{C}, \text{H})$, $(\text{O}, \text{H}, \text{H})$ 'den daha yüksek önceliklidir.

- **C3'te:**



Yan zincir karbonunun bir sonraki karşılaştırma katmanında brom bulunur; bu nedenle aromatik karbondan daha yüksek önceliklidir.

Bu öncelikler, Cevaplar tablosunda belirtilen Fischer izdüşümlerini verir. Listelenen her izdüşümde hidrojen yatay bir bağ üzerinde bulunur ve gözlemciye doğru yönelir; dolayısıyla görünürde saat yönünde veya saat yönünün tersinde olan $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sıralaması tersine çevrilmelidir.

Konfigürasyon stereoizomerlerinin sayısı

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

olur. Aromatik ve hidroksimetil uçların farklı olması, bir iç simetri elemanının mezo biçim oluşturmasını engeller. Enantiyomer çiftleri şunlardır:



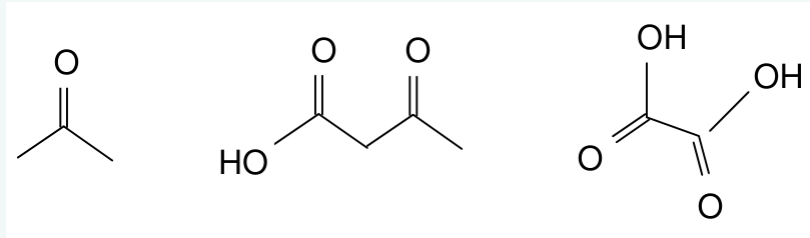
Farklı çiftlerin üyeleri diastereomerlerdir. Tek bir alken geometrik izomerinin anti bromlanması, normalde bir enantiyomer çifti oluşturur; soruda dibromürün **tüm** stereoizomerleri istenmektedir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Gül yağından geraniol

Gül yağı, güllerden elde edilen bitkisel materyalin su buharı damıtmasıyla üretilen bir uçucu yağdır. İçerdiği çeşitli terpenlerden biri geranioldür, $C_{10}H_{18}O$ (**A**). Geraniol, yükseltgendiğinde on karbonlu bir aldehit veya on karbonlu bir karboksilik asit verebilir. İki mol bromla tepkimesi bir tetrabromür ($C_{10}H_{18}OBr_4$) (**B**) verir. Geraniol, HBr ile tepkimeye girerek $C_{10}H_{17}Br$ formülüne sahip iki bromür verir.

Geraniol kuvvetli koşullarda yükseltgendiğinde üç ürün elde edilir:



4.1 Geraniol **A**'nın yapısını veriniz.

4.2 **B** bileşiğinin yapısını veriniz.

4.3 $C_{10}H_{17}Br$ formülüne sahip iki bromürün yapılarını veriniz.

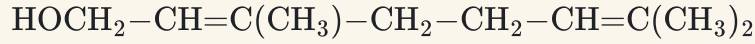
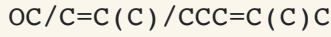
4.4 İki bromürden hangisinin daha yüksek oranda oluştuğunu belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

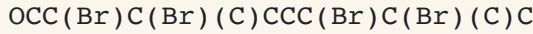
Cevaplar

Aşağıdakiler, geraniol için beklenen cevaplardır. **Ortak yükseltgenme ürünü çiziminde karbon sayısı bakımından bir tutarsızlık vardır**; bu durum aşağıda açıklanmıştır.

- **4.1 Geraniol**, (2*E*)-3,7-dimetilokta-2,6-dien-1-ol:



- **4.2 B**, 2,3,6,7-tetrabromo-3,7-dimetiloktan-1-ol:

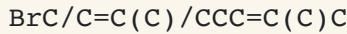


Bu bağlanma düzeni, bir stereoizomer karışımını temsil eder.

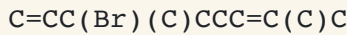


- **4.3** Yapısal izomer olan iki yer değiştirme ürünü şunlardır:

- **Geranil bromür**, (2*E*)-1-bromo-3,7-dimetilokta-2,6-dien:



- **Linalil bromür**, rasemik 3-bromo-3,7-dimetilokta-1,6-dien:



- **4.4** Soruda esas alınan allilik karbokatyon modeline göre beklenen ana ürün **linalil bromürdür**.

Çözüm

4.1 — Geraniolün belirlenmesi

Doymamışlık derecesi şöyledir:

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2.$$

İki eşdeğer bromun katılması, iki karbon–karbon çift bağının varlığını gösterir; böylece her iki doymamışlık derecesi de açıklanır.

On karbonun tamamı korunarak bir aldehide veya bir karboksilik aside yükseltgenmesi, bir **birincil alkol**, —CH₂OH, olduğunu gösterir.

Basılı parçalanma şemasında bir sorun vardır:

Şekildeki konum	Gerçekte çizilen ürün	SMILES	Karbon atomu sayısı
Sol	Propan-2-on, aseton	<chem>CC(=O)C</chem>	3
Orta	3-Oksobütanoik asit, asetoasetik asit	<chem>CC(=O)CC(=O)O</chem>	4
Sağ	Etandioik asit, oksalik asit	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>	2

Bu parçalar 3 + 4 + 2 = 9 karbon içerir. On karbonlu geraniolün olağan yükseltgenerek parçalanmasında ortadaki ürünün bunun yerine **4-oksopentanoik asit, levulinik asit**, CC(=O)CCC(=O)O, olması gerekir. Bunun yapısında ek bir CH₂ grubu bulunur.

Bu açık düzeltme kullanıldığında, molekül bu parçalardan yeniden oluşturulur:

- **Aseton**, =C(CH₃)₂ biçimindeki bir alken ucunu gösterir: hidrojen taşımayan bir alken karbonu keton verir.
- **Oksalik asit**, alkol içeren HOCH₂—CH= ucunu gösterir. Birincil alkol bir karboksil grubuna dönüşürken, hidrojen taşıyan alken karbonunun yükseltgenerek parçalanması diğer karboksil grubunu oluşturur.

- **Levulinik asit**, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, aradaki $=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ bölümünü gösterir.

Bu parçalar birleştirildiğinde şu yapı elde edilir:

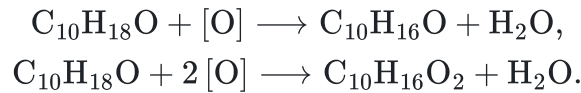


Geraniol adı, $\text{C}_2=\text{C}_3$ çift bağındaki *E* konfigürasyonunu belirtir. Dolayısıyla CH_2OH grubu ile devam eden karbon zinciri bu çift bağın karşı taraflarında yer alır. C_7 iki özdeş metil grubu taşıdığı için $\text{C}_6=\text{C}_7$ bağının *E/Z* konfigürasyonu yoktur.

İlımlı koşullardaki yükseltgenme ürünleri şunlardır:

- **Geranial**, (*2E*)-3,7-dimetilokta-2,6-dienal:
 $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$
- **Geranik asit**, (*2E*)-3,7-dimetilokta-2,6-dienoik asit:
 $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$

Belirtilmemiş yükseltgenin sağladığı bir oksijen atomu eşdeğerini $[\text{O}]$ ile gösterirsek, denkleştirilmiş denklemler şöyledir:



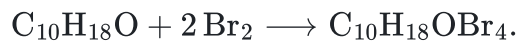
Burada suyun SMILES gösterimi O 'dur.

Ortadaki ürün düzeltilmiş hâliyle, kuvvetli koşullardaki yükseltgenmenin denkleştirilmiş denklemi şöyledir:

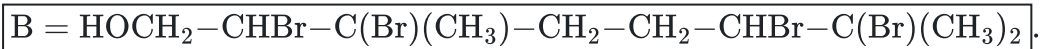


4.2 — Tetrabromürün oluşumu

Brom, BrBr , her bir çift bağa katılır ve başlangıçtaki alken karbonlarının her birine bir brom atomu bağlanır:

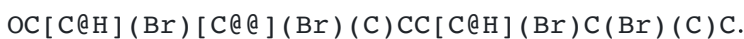


Sonuç olarak,



Olağan elektrofilik bromlanma, bromonyum iyonları üzerinden ilerler; ardından bromür iyonu, $[\text{Br}^-]$, karşı yüzden saldırır. Dolayısıyla katılma **anti** biçimindedir.

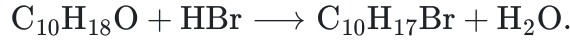
Üründe C_2 , C_3 ve C_6 'da stereojenik merkezler vardır; C_7 , iki metil grubu taşıdığı için stereojenik değildir. **B**'nin olası stereoizomerlerinden biri şu şekilde gösterilir:



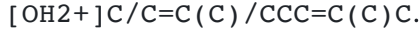
Bunun ayna görüntüsü ve bunlara karşılık gelen C_6 epimerleri, iki enantiyomer çifti hâlinde dört olası stereoizomer verir. Soruda bunların bağıl oranları belirtilmemiştir.

4.3 — İki bromürün oluşumu

Ürün formülü, su kaybıyla birlikte hidroksil grubunun yerini bromun aldığını gösterir. Yapısal izomer olan ürünlerin her biri için hidrojen bromür, $[\text{H}]\text{Br}$, ile gerçekleşen tepkimenin denkleştirilmiş net denklemi şöyledir:



Protonlanma, **protonlanmış geraniolü** verir:



Ardından C–O bağ elektron çifti suyla birlikte ayrılır ve bir allilik karbokatyon oluşur. Bunun iki rezonans katkı yapısı şu şekilde gösterilir:

- Yükün C1'de olduğu **geranil katyonu katkı yapısı**:

$$[\text{CH}_2^+] \text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$$
- Yükün C3'te olduğu **linalil katyonu katkı yapısı**:

$$\text{C}=\text{C}[\text{C}^+](\text{C})\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$$

Bunlar, aynı delokalize iyonun iki gösterimidir. C2=C3 bağındaki π -elektron çiftinin C1'e doğru kayması C1=C2 bağını oluşturur ve pozitif yükü C3'e taşır.

Bromür üzerindeki ortaklanmamış bir elektron çifti, bu allilik sistemin her iki ucuna da saldırabilir:

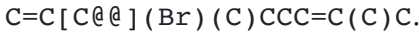
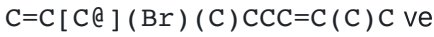
1. **C1'e saldırı, geranil bromür** verir:



2. **C3'e saldırı**, ilk çift bağın C1=C2 konumuna kaydığı **linalil bromürü** verir:



Düzlemsel C3 merkezine saldırı her iki yüzden de gerçekleşebilir. Bu nedenle akiral bir ortamda linalil bromür rasemiktir; iki enantiyomerinin SMILES gösterimleri şöyledir:



4.4 — Ana bromür ürünü

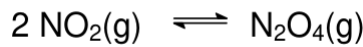
Pozitif yükün C3'te olduğu katkı yapısında yük **üçüncül** bir karbon üzerindedir; C1 katkı yapısında ise **birincil** bir karbon üzerindedir. Üçüncül katkı yapısı, çevresindeki alkil grupları tarafından daha iyi kararlılaştırılır.

Dolayısıyla soruda amaçlanan nitel açıklama, bromürün tercihen C3'e bağlanmasını ve **ana ürün olarak linalil bromürün oluşmasını** öngörür. Verilen bilgilerden sayısal bir ürün oranı elde edilemez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Azot dioksit - diazot tetraoksit dengesi ve kinetiği

Azot dioksit NO_2 , atmosferimizde bulunan çeşitli azot oksitlerinden biridir. Dimerleşerek N_2O_4 (g) oluşturabilir:

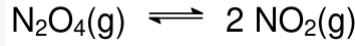


5.1 Gerekirse rezonans kavramını kullanarak NO_2 (g) molekülündeki bağları bir şema ile gösteriniz. Azot dioksit, NO_2 , paramanyetiktir.

5.2 İki $\text{NO}_2(\text{g})$ molekülünün birleşerek paramanyetik olmayan bir $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ molekülünü nasıl oluşturduğunu bağ şemalarıyla gösteriniz.

5.3 298 K'de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ için oluşum ΔG° değeri 98.28 kJ iken, $\text{NO}_2(\text{g})$ için bu değer 51.84 kJ'dür. 1.0 atm ve 298 K'de bir mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ile başlandığında, toplam basınç 1.0 atm'de ve sıcaklık 298 K'de sabit tutulursa bunun ne kadarının ayrışacağını kesir olarak hesaplayınız.

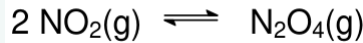
5.4 Aşağıdaki tepkime için



ΔH° değeri 58.03 kJ ise, hangi sıcaklıkta N_2O_4 'ün ayrışan kesri 5.3 kısmında hesaplanan değer iki katı olur?

5.5 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 'ün $\text{NO}_2(\text{g})$ oluşturmak üzere ayrışması, 298 K'de özgül hız sabiti $5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ olan birinci dereceden bir süreçtir. Başlangıç derişimi 0.10 M olduğunda, başlangıçtaki N_2O_4 'ün %20'sinin ayrışması kaç saniye sürer?

5.6 $\text{NO}_2(\text{g})$ 'nin $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ oluşturmak üzere birleşmesi, 298 K'de özgül hız sabiti $9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olan ikinci dereceden bir süreçtir. Aşağıdaki tepkime için 298 K'deki derişim cinsinden denge sabitini, K_c , hesaplayınız.



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1** Azot dioksit, $[\text{O}-][\text{N}+]=\text{O}$, bir eşleşmemiş elektronu olan açısar bir radikaldir. İki eşdeğer rezonans katkı yapısı, biçimsel ortalama bağ mertebesi 1.5 olan eşdeğer N—O bağları verir.
- 5.2** Diazot tetraoksit, $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$, iki radikalın eşleşmemiş elektronlarının eşleşmesiyle bir N—N tek bağ oluşturur. Tüm elektronlar eşleşmiş olduğundan diyamanyetiktir.
- 5.3** Ayrışan kesir 0.166 , yani yaklaşık 16.6% 'dir.
- 5.4** $T \approx 318 \text{ K}$; basınç 1.0 atm'de tutulur.
- 5.5** $t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}$; birinci dereceden ayrışma hız yasası kullanılır ve yeniden birleşme ihmal edilir.
- 5.6** İki anlamlı basamakla $K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$; hesaplanan değer $184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 'dir.

Çözüm

5.1

Azot dioksitin değerlik elektronu sayısı

$$5 + 2(6) = 17$$

olur. Elektron sayısının tek olması, eşleşmemiş bir elektron bulunmasını gerektirir; bu da paramanyetikliğini açıklar.

İki başlıca Lewis rezonans katkı yapısı şunlardır:



Bu yapıları tam olarak çizmek için:

- Açısal bir O—N—O iskeleti çizin.
- İlk katkı yapısında bir N=O çift bağı ve bir N—O⁻ tek bağı çizin. Azot üzerine pozitif bir biçimsel yük ve eşleşmemiş elektronu gösteren bir nokta koyunuz.
- Çift bağla bağlı oksijene iki ortaklanmamış elektron çifti, tek bağla bağlı oksijene ise üç ortaklanmamış elektron çifti yerleştiriniz.
- İkinci katkı yapısında tek ve çift bağların ve bunlara karşılık gelen oksijen biçimsel yüklerinin yerlerini değiştiriniz.

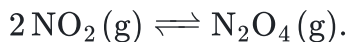
Gerçek molekül bir rezonans melezidir: iki N—O bağı eşdeğerdir ve biçimsel ortalama bağ mertebesi

$$\frac{2 + 1}{2} = 1.5.$$

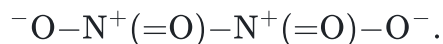
[O-] [N+] =O SMILES gösterimi, yüklerin ayrıldığı bir bağlanma katkı yapısını temsil eder. Açısal geometriyi veya elektronların rezonans yoluyla delokalize olduğu dağılımı göstermez.

5.2

Denkleştirilmiş dimerleşme tepkimesi şöyledir:



Her radikal, eşleşmemiş elektronunu yeni bir iki elektronlu N—N sigma bağına verir. Ürünün Lewis katkı yapılarından biri şöyledir:



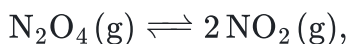
Bağ şeması için merkezde bir N—N tek bağı çizin. Her azota, biri çift bağla diğeri tek bağla olmak üzere iki oksijen bağlayınız. Her azotun biçimsel yükü +1, tek bağla bağlı her oksijenin biçimsel yükü ise -1'dir. Artık her azot bir oktete sahiptir.

Grupların herhangi birindeki tek ve çift N—O bağlarının yerlerini değiştirmek, toplam dört rezonans katkı yapısı verir. Tüm elektronlar eşleşmiş olduğundan ürün diyamanyetiktir.

Diazot tetraoksit, her azotun çevresinde yaklaşık üçgen düzlemsel koordinasyona sahip düzlemsel bir denge yapısına sahiptir. SMILES gösterimi olan [O-] [N+] (=O) [N+] (=O) [O-], bu konformasyonu belirtmez.

5.3

Ayrışma tepkimesi



için standart tepkime Gibbs enerjisi şöyledir:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= 2\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) \\ &= 2(51.84) - 98.28 \\ &= 5.40 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

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

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5400}{8.314(298)}\right) = 0.11309.$$

Başlangıçtaki bir molün ayrışan kesri α olsun. Denge,

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = (1 - \alpha) \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_2) = 2\alpha \text{ mol},$$

dolayısıyla

$$n_{\text{tot}} = (1 + \alpha) \text{ mol}.$$

Toplam basınç P olduğunda,

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P, \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P.$$

Standart basınç $p^\circ = 1 \text{ atm}$ alınırsa,

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{P}{p^\circ}.$$

Burada $P/p^\circ = 1$ olduğundan,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4 + K_p}} = \sqrt{\frac{0.11309}{4.11309}} = 0.16582.$$

Böylece

$$\boxed{\alpha \approx 0.166, \quad 16.6\% \text{ ayrışır.}}$$

5.4

Toplam basıncın 1.0 atm olarak kaldığını ve $\Delta_r H^\circ$ 'ın sıcaklık aralığı boyunca sabit olduğunu varsayalım.

İstenen ayrışma kesri şöyledir:

$$\alpha_2 = 2\alpha_1 = 0.33164.$$

Dolayısıyla, gerekli denge sabiti şöyledir:

$$K_{p,2} = \frac{4\alpha_2^2}{1 - \alpha_2^2} = \frac{4(0.33164)^2}{1 - (0.33164)^2} = 0.49429.$$

İntegrali alınmış van 't Hoff denklemi şunu verir:

$$\ln\left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Değerler yerine konulduğunda

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{298} - \frac{8.314}{58030} \ln\left(\frac{0.49429}{0.11309}\right),$$

ve buradan

$$\boxed{T_2 = 318.03 \text{ K} \approx 318 \text{ K}.}$$

Sıcaklığın artması, ayrışmanın endotermik olmasıyla tutarlıdır.

5.5

Belirtilen birinci dereceden ayrışma hesabı için,

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = k_d[\text{N}_2\text{O}_4],$$

bu denklemin integrali alınmış biçimi şöyledir:

$$\ln \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}{[\text{N}_2\text{O}_4]_t} \right) = k_d t.$$

20% ayrışmadan sonra,

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_t = 0.80(0.10) = 0.080 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Böylece

$$t = \frac{\ln(0.10/0.080)}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} = 4.2103 \times 10^{-6} \text{ s}.$$

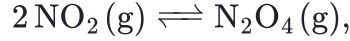
Dolayısıyla,

$$t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s} = 4.2 \mu\text{s}.$$

Başlangıç derişimi sadeleşir; çünkü birinci dereceden bir süreçte sabit bir dönüşüm kesri yalnızca k_d 'ye bağlıdır.

5.6

Birleşme tepkimesi



için şu tepkime hızlarını kullanalım:

$$r_a = k_a[\text{NO}_2]^2, \quad r_d = k_d[\text{N}_2\text{O}_4].$$

Dengede dimerin oluşum ve ayrışma hızları birbirine eşittir:

$$k_a[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2 = k_d[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}.$$

Sonuç olarak,

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}}{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2} \\ &= \frac{k_a}{k_d} \\ &= \frac{9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} \\ &= 184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Böylece, iki anlamlı basamakla,

$$K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Ek bir iki çarpanı yoktur: r_a , dimer oluşumunu ölçer. Buna karşılık gelen monomer tüketim hızı $2r_a$ 'dır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Atmosferde ve suda karbondioksit

Atmosferdeki karbondioksit derişimi bu yüzyıl boyunca önemli ölçüde artmıştır ve artmaya devam edeceği öngörülmektedir. 2020 yılında $[\text{CO}_2]$ değerinin yaklaşık 440 ppm ($440 \times 10^{-6} \text{ atm}$) olması beklenmektedir.

6.1 2020 yılında atmosferle dengede bulunan damıtılmış suda çözünmüş CO_2 derişimini (mol dm^{-3} cinsinden) hesaplayınız.

6.2 6.1'deki çözeltinin pH değerini hesaplayınız.

6.3 $\text{CO}_2(\text{aq})$ ile H_2O arasındaki tepkimenin entalpisini hesaplayınız.

6.4 Dengeye ulaşmış bir CO_2 çözeltisinin sıcaklığı artırılır ve çözünmüş karbondioksit derişimi sabit tutulursa çözeltinin pH değeri değişebilir. pH değerinin artacağını mı yoksa azalacağını mı öngördüğünüzü belirtiniz.

Veriler:

298 K'de CO_2 için Henry yasası sabiti: $0.0343 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

298 K'de kJ/mol cinsinden termodinamik değerler şöyledir:

	$\Delta_f G^\circ$	$\Delta_f H^\circ$
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-386.2	-412.9
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.2	-285.8
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-587.1	-691.2
$\text{H}^+(\text{aq})$	0.00	0.00

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

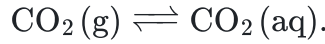
- 6.1:** 298 K'de $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- 6.2:** $pH = 5.59$.
- 6.3:** $\Delta_r H^\circ = +7.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ değeri $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ tepkimesi içindir; tepkime endotermiktir.
- 6.4:** pH azalır.

Çözüm

Söz konusu türler karbondioksit, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; su, H_2O , O ; hidrojen karbonat (bikarbonat), HCO_3^- , $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}^-]$; ve hidrojen iyonu, H^+ , $[\text{H}^+]$ şeklindedir. Suda hidrojen iyonu solvatlanmış hâlde bulunur; hidratasyonu $[\text{H}^+]$ ile gösterilmez.

6.1

Çözünme dengesi şöyledir:



Henry yasası şu bağıntıyı verir:

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = k_H p_{\text{CO}_2}.$$

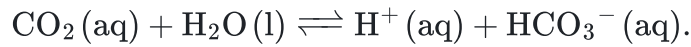
Bu denklem için verilen sayısal sabit $k_H = 0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$ olarak yorumlanır. Böylece,

$$\begin{aligned} &= (0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1})(440 \times 10^{-6} \text{ atm}) \\ &= 1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\ &\approx \boxed{1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

Bu, moleküler hâlde çözünmüş karbondioksitin derişimidir. Çözünmüş karbondioksitin bir kısmı suyla tepkimeye girerken atmosferle denge hâlinde bulunması bu derişimin korunmasını sağlar.

6.2

Verilen termodinamik veriler net asit ayrışmasını tanımlar:



Bu tepkimenin standart Gibbs enerjisi değişimi şöyledir:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \sum \Delta_f G^\circ(\text{ürünler}) - \sum \Delta_f G^\circ(\text{girenler}) \\ &= [0.00 + (-587.1)] - [(-386.2) + (-237.2)] \\ &= +36.3 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ bağıntısı, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ alınarak kullanıldığında,

$$K = \exp\left(-\frac{36.3 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 4.33 \times 10^{-7}.$$

Suyun aktivitesi bir alınır ve çözelti ideal kabul edilirse,

$$K \simeq \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Suyun otoiyonlaşması ve hidrojen karbonatın daha ileri ayrışması ihmal edildiğinde, elektriksel nötrlük koşulu şu bağıntıyı verir:

$$[\text{H}^+] \simeq [\text{HCO}_3^-] = x.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ} \\ &= \sqrt{(4.33 \times 10^{-7})(1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(1 \text{ mol dm}^{-3})} \\ &= 2.56 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Böylece,

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right) = 5.59}.$$

6.3

Aynı denkleştirilmiş tepkime için,



Hess yasası şu sonucu verir:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \sum \Delta_f H^\circ(\text{ürünler}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{girenler}) \\ &= [0.00 + (-691.2)] - [(-412.9) + (-285.8)] \\ &= \boxed{+7.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Dolayısıyla çözünmüş karbondioksit ve sudan hidrojen iyonları ile hidrojen karbonat oluşumu **endotermiktir**.

6.4

van 't Hoff denklemi şu bağıntıyı verir:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0.$$

Buna göre sıcaklığın artırılması endotermik tepkimenin denge sabitini artırır. Çözünmüş karbondioksit derişimi sabit tutulduğundan,

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ}$$

değeri K arttıkça artar. Sonuç olarak **pH azalır**.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Chesapeake Körfezi suyunda klorür tayini

Chesapeake Körfezi'ne dökülen tatlı su nehirleri ilkbahardaki şiddetli yağmurlardan sonra taşıdığı, körfezdeki tatlı su miktarının artması istiridyelerin yetiştiği bölgelerde tuzluluğun azalmasına neden olur. İstiridye yataklarında normal büyüme için gereken en düşük klorür iyonu derişimi 8 ppm'dir (8 mg dm^{-3}).

Bir hafta süren şiddetli yağmurun ardından körfez suyunda aşağıdaki analiz yapılır. 50.00 cm^3 hacmindeki bir körfez suyu örneğine birkaç damla K_2CrO_4 çözeltisi eklenir. Ardından örnek, 0.00164 M AgNO_3 çözeltisinin 16.16 cm^3 'ü ile titre edilir. Örneğe AgNO_3 çözeltisi eklendikten sonra parlak kırmızı-turuncu bir çökelek oluşur.

7.1 Örnekteki klorürün molar derişimi nedir?

7.2 Su, istiridyelerin normal büyümesi için yeterli miktarda klorür içeriyor mu? Hesabınızı gösteriniz.

7.3 Analitin titrant ile tepkimesi için denkleştirilmiş bir denklem yazınız.

7.4 Titrasyonun dönüm noktasındaki renk değişimine neden olan tepkimeyi tanımlayan denkleştirilmiş bir net iyon denklemi yazınız. Tuğla kırmızısı rengi hangi bileşik oluşturur?

7.5 Dönüm noktasındaki kromat derişimi 0.020 M 'dir. Kırmızı çökelek oluştuğunda çözeltideki klorür iyonlarının derişimini hesaplayınız.

7.6 Bu titrasyonun en etkili biçimde gerçekleşmesi için titre edilen çözelti nötr veya hafif bazik olmalıdır. Asidik ortamda gerçekleşerek bu titrasyonun gözlenen dönüm noktasını etkileyecek rakip tepkime için denkleştirilmiş bir denklem yazınız.

Başlangıçtaki örnek asidikse pH'ı kontrol etmek için genellikle titre edilen çözeltiye bir tampon eklenir. Körfez suyu örneğinin pH'ının 5.10 olduğunu, dolayısıyla analizin doğru biçimde yapılabilmesi için fazla asidik olduğunu varsayınız.

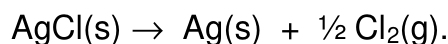
7.7 Sulu ortamda pH'ı 7.20'ye getirmenizi ve bu değerde tutmanızı sağlayacak bir tamponu listeden seçiniz. Seçiminize temel oluşturan hesaplamaları gösteriniz.

	Tampon sistemleri	Zayıf asidin K_a değeri
1.	0.10 M laktik asit / 0.10 M sodyum laktat	1.4×10^{-4}
2.	0.10 M asetik asit / 0.10 M sodyum asetat	1.8×10^{-5}
3.	0.10 M sodyum dihidrojen fosfat / / 0.10 M sodyum hidrojen fosfat	6.2×10^{-8}
4.	0.10 M amonyum klorür / 0.10 M amonyak	5.6×10^{-10}

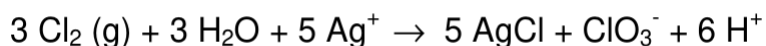
7.8 Seçilen tampon sistemini kullanarak pH'ı 7.2'ye tamponlanmış 500 cm^3 hacminde bir stok çözelti hazırlamak için damıtık suda çözmeniz gereken zayıf asidin ve eşlenik bazın kütlelerini (g cinsinden) hesaplayınız.

7.9 Başka bir 50.00 cm^3 hacmindeki körfez suyu örneğinin klorür derişimi Volhard yöntemiyle belirlenmiştir. Bu yöntemde örneğe fazla miktarda AgNO_3 eklenir. Artan Ag^+ , derişimi standartlaştırılmış KSCN ile titre edilir ve AgSCN çökeleği oluşur. Dönüm noktası, Ag^+ tükendiğinde oluşan kırmızımsı kahverengi FeSCN^{2+} kompleksinin ortaya çıkmasıyla belirlenir. Su örneğine 0.00129 M AgNO_3 çözeltisinin 50.00 cm^3 'ü eklendikten sonra artan Ag^+ 'nin titrasyonu için $1.41 \times 10^{-3} \text{ M KSCN}$ çözeltisinden 27.46 cm^3 gerekmişse körfez suyu örneğindeki klorür derişimini hesaplayınız.

Cl^- derişimi çok daha yüksek olan doğal sularda Cl^- , AgCl olarak çöktürülerek gravimetrik yöntemle tayin edilebilir. Bu yöntemi karmaşıklaştıran bir özellik, AgCl 'nin aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibi fotobozunmaya yatkın olmasıdır:



Ayrıca, bu fotobozunma fazla miktarda Ag^+ varlığında gerçekleşirse aşağıdaki ek tepkime meydana gelir:



Fazla miktarda Ag^+ ile kirlenmiş 3.000 g 'lık bir AgCl örneğinin 0.010 g 'ı yukarıdaki denklemlere göre fotobozunmaya uğrarsa

7.10 AgCl 'nin görünür ağırlığı olması gerekenden yüksek mi yoksa düşük mü olur? İki değer arasında kaç gram fark olacağını göstererek yanıtınızı açıklayınız.

Veriler:

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.78 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.00 \times 10^{-12}$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **7.1** Olağan stokiyometrik dönüm noktası yaklaşımı kullanıldığında $[Cl^-] = 5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **7.2 Evet.** Klorür derişimi 18.8 mg dm^{-3} olup 8 mg dm^{-3} değerini aşar.
- **7.3** $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$.
- **7.4** $2 Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)$. Tuğla kırmızısı rengi **gümüş kromat** oluşturur.
- **7.5** $[Cl^-] \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **7.6** $2 CrO_4^{2-}(aq) + 2 H^+(aq) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$.
- **7.7 Tampon 3**, dihidrojen fosfat/hidrojen fosfat çifti:
$$pK_a = 7.208, \quad \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0.983.$$
- **7.8** Susuz tuzlar için, asit bileşeninin derişimi 0.100 M olarak sabit tutulduğunda yaklaşık $6.00 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4$ ve $6.97 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$ kullanılır ve hacim 500 cm^3 'e tamamlanır. Her iki bileşenin de nominal derişiminin 0.10 M olduğu hazırlama tarifinde sırasıyla 6.00 g ve 7.10 g kullanılır ve pH $7.208 \approx 7.2$ olur.
- **7.9** $[Cl^-] = 5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; bu, 18.3 mg dm^{-3} değerine eşdeğerdir.
- **7.10** Görünür kütle 0.0059 g kadar **fazla** olur; ölçülen katının kütlesi yaklaşık 3.006 g 'dır.

Çözüm

Aşağıdaki, bileşenleri noktalarla ayrılmış SMILES gösterimleri tuzların iyonik bileşimini belirtir. Bu dizeler kristal örgülerini göstermez. Oksianyonların SMILES gösterimleri, biçimsel bağ ve yük gösterimlerinden birini verir; gerçek bağlanma rezonans delokalizasyonunu içerir.

7.1

Klorür iyonu, $[Cl^-]$, gümüş(I) iyonu, $[Ag^+]$, ile 1 : 1 mol oranında tepkimeye girer. Gözlenen dönüm noktasının stokiyometrik eşdeğerliği temsil ettiği yönündeki olağan yaklaşım kullanılırsa,

$$\begin{aligned} n(Cl^-) &= n(Ag^+) \\ &= (0.00164 \text{ mol dm}^{-3})(16.16 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 2.65024 \times 10^{-5} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Başlangıçtaki örneğin hacmi $50.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ olduğundan,

$$[Cl^-] = \frac{2.65024 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = 5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

7.2

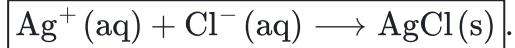
$M(Cl) = 35.45 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$\begin{aligned}\rho(\text{Cl}^-) &= (5.30048 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(35.45 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 0.0187902 \text{ g dm}^{-3} \\ &= \boxed{18.8 \text{ mg dm}^{-3}}.\end{aligned}$$

18.8 > 8 olduğundan örnek, soruda belirtilen ölçüte göre istiridyelerin normal büyümesi için yeterli miktarda klorür içerir.

7.3

Analit klorürdür ve tepkimeye giren titrant türü gümüş(I)'dir. Bunlar çözünmeyen gümüş klorürü, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, oluşturur:

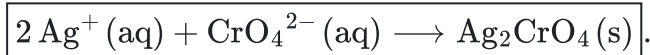


Bu net iyon denklemi, örnekte başlangıçta klorüre eşlik eden karşı iyonların türünden bağımsız olarak geçerlidir.

7.4

İndikatör, kromat iyonlarını, $[\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, sağlar. Kromatta oksijen atomları kromun çevresinde yaklaşık tetrahedral bir düzene sahiptir.

Serbest gümüş(I) derişimi arttıkça gümüş kromat çöker:



Tuğla kırmızısı katı, **gümüş kromattır**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

7.5

Gümüş kromatın çökmeye başladığı anda,

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}].$$

Buna göre,

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-12}}{0.020}} = 7.071 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Katı gümüş klorür de bulunduğundan, onun çözünürlük dengesi şu koşulu gerektirir:

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

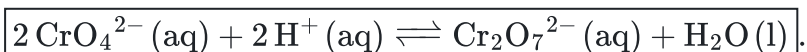
Dolayısıyla,

$$\begin{aligned}&= \frac{1.78 \times 10^{-10}}{7.071 \times 10^{-6}} \\ &= 2.517 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\ &\approx \boxed{2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}.\end{aligned}$$

Bu, kırmızı çökeleğin ilk oluştuğu anda titrasyon karışımındaki çözünmüş klorür derişimidir.

7.6

Asit, kromatı dikromata dönüştürür:



Burada karşılaşılan türler hidrojen iyonu (proton), $[H^+]$; su, O ; ve dikromat iyonu, $[O^-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O^-]$, şeklindedir. Dikromat, bir oksijen atomunu paylaşan iki krom–oksijen tetrahedronundan oluşur.

Asitliğin artması bu dengeyi sağa kaydırarak kromat derişimini düşürür. Çökelme için

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]}}$$

koşulu gerektiğinden, daha az kromat bulunması indikatör çökeleğinin oluşması için daha yüksek bir gümüş(I) derişiminin gerekmesi anlamına gelir. Bu nedenle dönüm noktasına daha geç ulaşılır.

7.7

Bir tampon, asit ve eşlenik baz derişimleri birbirine yakın olduğunda en etkili biçimde çalışır; bu nedenle pK_a değeri istenen pH'a yakın olmalıdır.

$pK_a = -\log_{10} K_a$ bağıntısından:

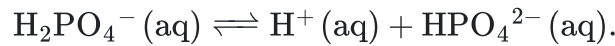
Tampon numarası	pK_a	pH 7.20'de gereken baz/asit oranı
1	3.854	2.22×10^3
2	4.745	2.85×10^2
3	7.208	0.983
4	9.252	8.88×10^{-3}

Bu oranlar Henderson–Hasselbalch denkleminde elde edilir:

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{zayıf asit}]}$$

Bu nedenle **tampon 3** seçilir. Bu tamponun zayıf asidi dihidrojen fosfat iyonu, $O=P(O)(O)[O^-]$, eşlenik bazı ise hidrojen fosfat iyonudur, $O=P(O)([O^-])[O^-]$. Her ikisinde de fosfor çevresindeki koordinasyon yaklaşık tetrahedraldır.

Aralarındaki denge şöyledir:



pH 7.20'de,

$$\begin{aligned} \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} &= \frac{K_a}{[H^+]} \\ &= \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-7.20}} \\ &= \boxed{0.9826 \approx 0.983}. \end{aligned}$$

Miktarların neredeyse eşit olması etkili bir tamponlama sağlar. Baz bileşeni, eklenen asidi şu tepkimeyle nötrleştirir:



7.8

Tuzların susuz olduğunu varsayalım:

- Sodyum dihidrojen fosfat, NaH_2PO_4 , $[\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$, $M = 119.98 \text{ g mol}^{-1}$.
- Disodyum hidrojen fosfat, Na_2HPO_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])[\text{O}^-]$, $M = 141.96 \text{ g mol}^{-1}$.

Tablodaki nominal derişime uygun olarak asit derişimini $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ alalım.

$500 \text{ cm}^3 = 0.500 \text{ dm}^3$ için,

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = (0.100)(0.500) = 0.0500 \text{ mol}.$$

Gereken baz miktarı şöyledir:

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.9826(0.0500) = 0.04913 \text{ mol}.$$

Buna göre,

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = (0.0500)(119.98) \approx \boxed{6.00 \text{ g}},$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = (0.04913)(141.96) \approx \boxed{6.97 \text{ g}}.$$

Her iki tuzu damıtık suda çözünüz ve **son çözelti hacmi** 500 cm^3 olacak şekilde seyreltiniz.

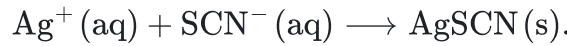
Tabloda verilen $0.10 \text{ M}/0.10 \text{ M}$ bileşimi doğrudan kullanılırsa her bileşenden 0.0500 mol gerekir. Buna karşılık gelen kütleler 6.00 g ve 7.10 g olup

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} 1 = 7.208 \approx 7.2.$$

Dolayısıyla bu nominal hazırlama tarifi de 7.8 'de ondalık noktadan sonra bir basamakla belirtilen pH değerini sağlar.

7.9

Tiyosiyanat iyonu, $[\text{S}^-]\text{C}\equiv\text{N}$, artan gümüş(I)'i gümüş tiyosiyanat, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{S}^-]\text{C}\equiv\text{N}$, olarak çöktürür:



Hem klorürün çöktürülmesinde hem de bu geri titrasyonda stokiyometrik oran $1 : 1$ 'dir. Bu nedenle,

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{eklenen gümüş}) - n(\text{artan gümüş}).$$

Eklenen gümüş miktarı şöyledir:

$$n_{\text{added}} = (50.00 \times 10^{-3})(0.00129) = 6.450 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Tiyosiyanat titrasyonu ile ölçülen miktar şöyledir:

$$n_{\text{remaining}} = (27.46 \times 10^{-3})(1.41 \times 10^{-3}) = 3.87186 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Buna göre,

$$n(\text{Cl}^-) = 6.450 \times 10^{-5} - 3.87186 \times 10^{-5} = 2.57814 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Başlangıçtaki su örneğinin hacmi kullanılarak,

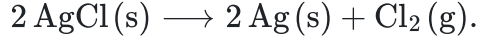
$$[\text{Cl}^-] = \frac{2.57814 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = \boxed{5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Buna karşılık gelen kütle derişimi şöyledir:

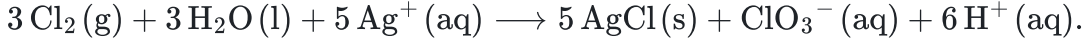
$$(5.15628 \times 10^{-4})(35.45)(10^3) = \boxed{18.3 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

7.10

Fotobozunma sonucunda, atomik olarak $[\text{Ag}]$ ile gösterilen metalik gümüş ve klor, ClCl , oluşur:

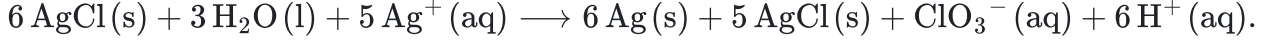


Klor daha sonra fazla miktardaki gümüş(I) ile tepkimeye girer:



Klor içeren çözümler ürün, klorat iyonudur, $[\text{O}^-][\text{Cl}](=0)=0$.

Fotobozunmaya uğrayan her altı mol gümüş klorür için üç mol klor oluşur. Bunlar beş mol yeni gümüş klorür oluşturur. Madde bilançosunu gösteren birleşik denklem şöyledir:



Hem metalik gümüş hem de yeni çöken gümüş klorür tartılan katıda kalır.

$$M(\text{AgCl}) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

değeri kullanıldığında başlangıçta fotobozunmaya uğrayan miktar şöyledir:

$$n_{\text{decomp}} = \frac{0.010}{143.32} = 6.98 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Katıda kalan metalik gümüşün kütlesi şöyledir:

$$m(\text{Ag}) = \frac{0.010}{143.32}(107.87) = 0.00753 \text{ g}.$$

Yeni oluşan gümüş klorürün kütlesi şöyledir:

$$m(\text{AgCl})_{\text{new}} = \frac{5}{6} \left(\frac{0.010}{143.32} \right) (143.32) = 0.00833 \text{ g}.$$

Dolayısıyla kütle değişimi şöyledir:

$$\begin{aligned} \Delta m &= m(\text{Ag}) + m(\text{AgCl})_{\text{new}} - m(\text{AgCl})_{\text{decomposed}} \\ &= 0.007526 + 0.008333 - 0.010 \\ &= +0.00586 \text{ g}. \end{aligned}$$

Bu nedenle görünür kütle **yaklaşık 0.0059 g kadar fazladır**:

$$m_{\text{apparent}} = 3.000 + 0.00586 = 3.00586 \text{ g} \approx \boxed{3.006 \text{ g}}.$$

Bu artış, çözeltiden gelen ilave gümüşün toplanan katıya katılması nedeniyle gerçekleşir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Su, azot ve manganın Pourbaix diyagramları

Su, azot ve manganın Pourbaix diyagramları Şekil 1'de gösterilmiştir.

8.1 Aşağıdaki koşullarda baskın olan azot türünün formülünü yazınız:

- i) $\text{pH} \approx 6$ olan, O_2 bakımından zengin göllerde,
- ii) Asit yağmurlarıyla ciddi ölçüde kirlenmiş ($\text{pH} \approx 3$), O_2 bakımından çok fakir göllerde,

8.2 Aşağıdaki koşullarda hangi mangan türü baskındır?

- i) $\text{pH} \approx 6$ olan, O_2 bakımından zengin göllerde,
- ii) Bazlarla ciddi ölçüde kirlenmiş ($\text{pH} \approx 12$), O_2 bakımından çok fakir göllerde?

8.3 İnsanlar, kuyulardan çekilen berrak ve hafif asidik ($\text{pH} \approx 5$) suyun klozetlerde beklediğinde mangan içeren siyah bir katı çökelttiğini sıklıkla gözlemler.

i) Siyah katının kimyasal formülünü yazınız.

ii) Kuyu suyu henüz yer altındayken suda bulunan mangan türünün formülünü yazınız.

8.4 Pourbaix diyagramlarına göre iki azot türünün Mn(s) 'ı $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 'a yükseltgemesi beklenir.

i) Bu iki azot türünün formüllerini yazınız.

ii) Bu iki azot türünden hangisi oda sıcaklığında (uygulamada) Mn(s) 'ı yükseltgemez?

8.5 Pourbaix diyagramlarına göre manganın bazı kimyasal biçimlerinin $\text{NH}_3(\text{aq})$ veya $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ 'ı $\text{N}_2(\text{g})$ 'a yükseltgemesi beklenir.

Aşağıdaki listeden bunu yapması beklenen Mn biçimlerini seçiniz:



8.6 Amonyum permanganat, NH_4MnO_4 , iyi bilinen bir tuzdur; ancak amonyum manganat, $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$, pek bilinmeyen bir tuzdur.

i) NH_4MnO_4 'ın termodinamik olarak kararlı olması beklenir mi? (EVET veya HAYIR)

ii) $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ 'ın termodinamik olarak kararlı olması beklenir mi? (EVET veya HAYIR)

iii) NH_4MnO_4 'ın MnO_2 ve N_2 oluşturacak şekilde bozunmasına ilişkin bir denklem yazınız ve denkleştiriniz.

iv) $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ 'ın Mn ve N_2 oluşturacak şekilde bozunmasına ilişkin bir denklem yazınız ve denkleştiriniz.

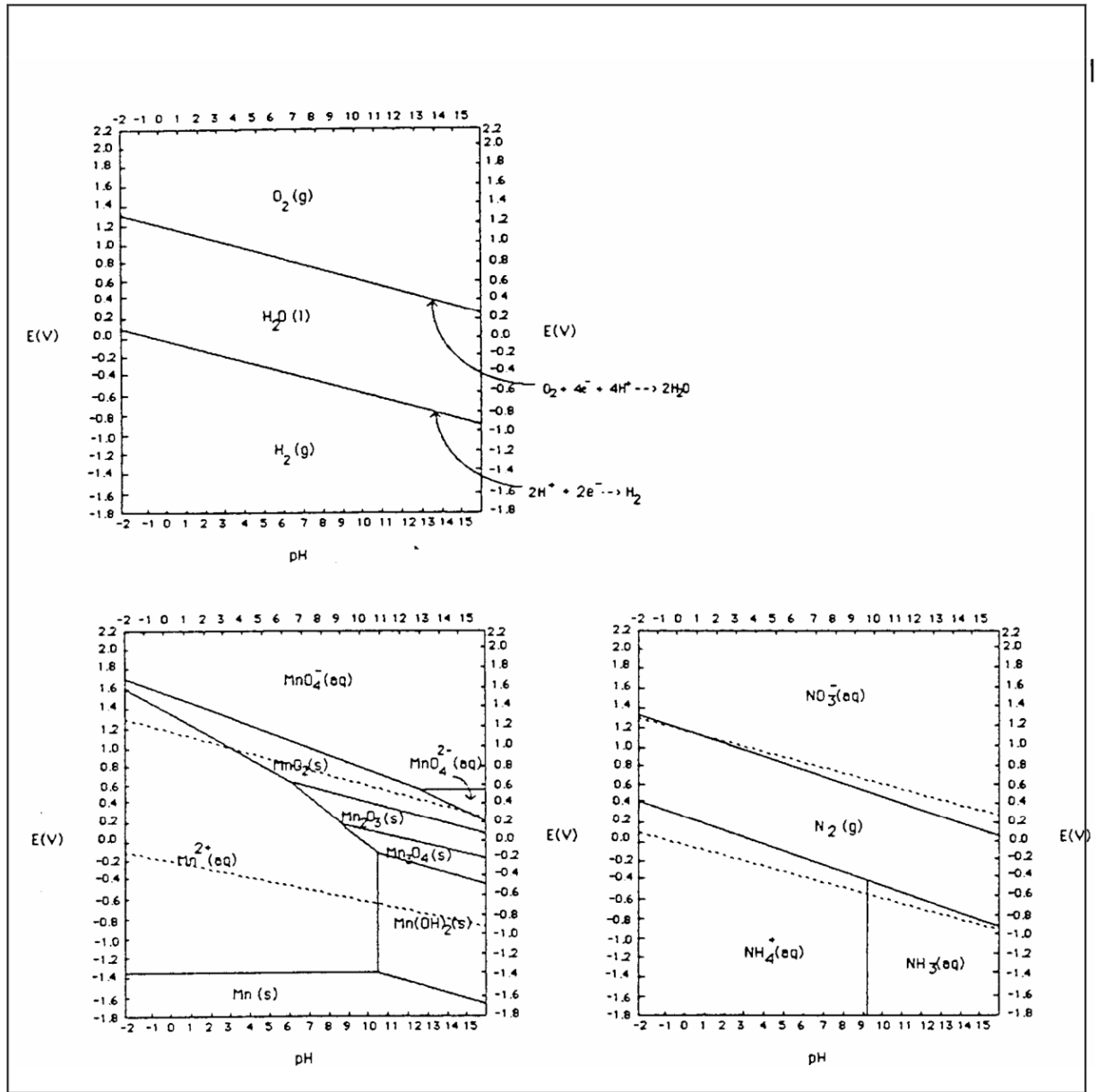
8.7 Pourbaix diyagramlarına göre aşağıdaki maddeleri bir havanda havaneliyle birlikte öğütmek tehlikeli midir?

i) potasyum nitrat ve mangan metali,

ii) potasyum nitrat ve mangan dioksit?

8.8 MnO_4^- 'ın MnO_2 'e indirgenmesi için standart indirgenme potansiyeli, E^0 , 1.692 V'tur.

Nernst denklemini uygulayarak $\text{pH} = 4.0$ 'da 0.00100 M MnO_4^- çözeltisinin indirgenmesi için indirgenme potansiyelini, E , hesaplayınız.



Şekil 1

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

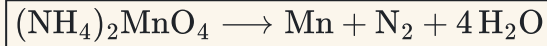
Adlar ve SMILES gösterimleri, türlerin ilk belirtildiği yerde verilmiştir. Mangan oksitler, mangan hidroksit ve mangan metali, uzanımlı örgü yapısına sahip katılardır; bu nedenle katı yapılarını temsil eden ayırık moleküler SMILES gösterimleri yoktur.

- **8.1(i):** Nitrat iyonu, NO_3^- , $\text{O}=[\text{N}+]([\text{O}-]) [\text{O}-]$.
- **8.1(ii):** Amonyum iyonu, NH_4^+ , $[\text{NH}_4+]$.
- **8.2(i):** Mangan(IV) oksit (mangan dioksit), $\text{MnO}_2(\text{s})$.
- **8.2(ii):** Mangan(II) hidroksit, $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$.
- **8.3(i):** Mangan dioksit, $\text{MnO}_2(\text{s})$.
- **8.3(ii):** Mangan(II) iyonu, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $[\text{Mn}+2]$.

- **8.4(i):** Nitrat iyonu, NO_3^- , ve diazot, N_2 , $\text{N}\equiv\text{N}$.
- **8.4(ii):** Diazot, N_2 .
- **8.5:** Mangan(II,III) oksit, Mn_3O_4 ; mangan(III) oksit, Mn_2O_3 ; mangan dioksit, MnO_2 ; manganat(VI) iyonu, MnO_4^{2-} , $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$; ve permanganat iyonu, MnO_4^- , $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.
- **8.6(i): HAYIR.**
- **8.6(ii): HAYIR.**
- **8.6(iii):**



- **8.6(iv):**



- **8.7(i): Evet.**
- **8.7(ii):** Diyagramların redoks ölçütüne göre **hayır**.
- **8.8:** 25°C varsayılarak, standart hidrojen elektroduna göre $E \approx 1.32\text{ V}$.

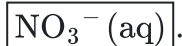
Çözüm

Bir Pourbaix diyagramı, pH ve indirgenme potansiyelinin fonksiyonu olarak termodinamik açıdan baskın türleri gösterir. Daha yüksek potansiyeller yükseltgenmiş biçimleri, daha düşük potansiyeller ise indirgenmiş biçimleri destekler. Göllerle ilgili sorularda, oksijence zengin koşullar suyun kararlılık bölgesinin üst sınırına yakın bir konumda okunurken, oksijenin çok az olduğu koşullar alt sınıra yakın, kuvvetli indirgen koşullar olarak yorumlanır.

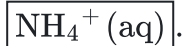
Su, H_2O , SMILES O ; dioksijen ise O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$ şeklindedir. Yukarıdaki mangan oksianyonlarının SMILES gösterimleri biçimsel bağlanma düzenini ve yükleri belirtir; her iki oksianyonda da oksijen atomları tetrahedral bir düzende yer alır ve bu dizgiler söz konusu düzeni uzaysal olarak göstermez.

8.1

i) $\text{pH} \approx 6$ 'da oksijen/su sınırı, azot diyagramının nitrat bölgesinde yer alır. Dolayısıyla oksijence zengin koşullarda baskın azot türü şudur:

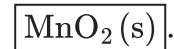


ii) $\text{pH} \approx 3$ 'te kuvvetli indirgen koşullar, azot gazı ile amonyum arasındaki sınırın altında yer alır. Asidik çözelti de amonyağa kıyasla amonyumu destekler. Bu nedenle,



8.2

i) $\text{pH} \approx 6$ 'da oksijence zengin suya karşılık gelen potansiyel, mangan dioksitin kararlılık bölgesine düşer:



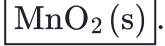
ii) $\text{pH} \approx 12$ 'de suyun kararlılık bölgesinin kuvvetli indirgen kısmı, mangan(II) hidroksit bölgesine düşer:



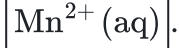
Mangan metali daha da düşük potansiyellerde kararlı olsa da onun bölgesi, suyun kararlılık bölgesinin alt sınırının altında yer alır.

8.3

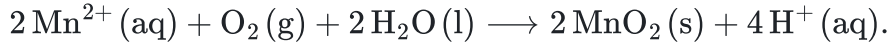
i) Kuyu suyu havayla temas hâlinde beklediğinde, çözünmüş oksijen suyun redoks potansiyelini yükseltir. $\text{pH} \approx 5$ 'te bu durum, çözünmeyen siyah mangan dioksitin oluşumunu destekler:



ii) Yer altında su oksijence fakirdir ve daha düşük bir redoks potansiyeline sahiptir. Bu pH değerinde çözünmüş manganın baskın türü şudur:



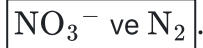
Havalandırma sırasında gerçekleşen çökeltme şu şekilde gösterilebilir:



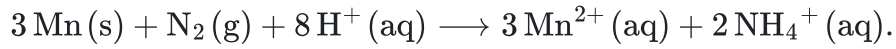
Burada H^+ , SMILES gösterimi $[\text{H}+]$ olan hidrojen iyonudur; suda solvatlanmış bir protonu temsil eder.

8.4

i) Bir türün indirgenme potansiyeli, aynı pH'da Mn^{2+}/Mn sınırının üzerindeyse bu tür mangan metalini termodinamik olarak yükseltgeyebilir. Hem nitrat hem de azot gazı bu koşulu sağlar:



Nitrat, azotun daha düşük bir yükseltgenme basamağına indirgenmesi yoluyla elektron alabilir. Azot gazı ise amonyuma indirgenerek elektron alabilir; örneğin manganla buna karşılık gelen termodinamik tepkime şöyledir:



ii) Oda sıcaklığında mangani kayda değer ölçüde yükseltgemeyen tür şudur:

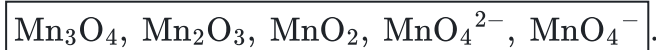


Azotun indirgenmesi, güçlü üçlü bağının etkinleştirilmesini gerektirir ve büyük bir kinetik engele sahiptir. Pourbaix diyagramı, tepkime hızını değil, termodinamik elverişliliği öngörür.

8.5

Azotun yükseltgenme basamağı hem amonyakta, NH_3 , SMILES N , hem de amonyumda $-\text{3}$ 'tür. Azotun yükseltgenme basamağının 0 olduğu N_2 'a dönüşüm, azot atomu başına üç elektron açığa çıkarır.

Bu nedenle mangan türü, azot/amonyak veya azot/amonyum sınırının üzerindeki bir potansiyelde elektron almalıdır. Diyagramlar karşılaştırıldığında şu türler seçilir:



Bu türlerdeki manganın en azından bir kısmının yükseltgenme basamağı $+2$ 'nin üzerindedir:

Tür	Manganın yükseltgenme basamağı
Mn_3O_4	Formül birimi başına bir Mn(II) ve iki Mn(III)
Mn_2O_3	+3
MnO_2	+4

Tür	Manganın yükseltgenme basamağı
MnO_4^{2-}	+6
MnO_4^-	+7

Bu türlerin ilgili indirgenme sınırları, azot/N(−III) sınırının üzerinde yer alır.

Geriye kalan adaylar bu koşulu sağlamaz. Mangan metali indirgenmiş biçimdir; Mn^{2+} veya $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 'in metale indirgenmesi ise azot/amonyak–amonyum sınırının altında potansiyeller gerektirir.

8.6

Amonyum permanganatı oluşturan iyonların SMILES gösterimi $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{Mn}] (=O) (=O)=O$ şeklindedir. Amonyum manganatı oluşturan iyonların SMILES gösterimi $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{Mn}] (=O) (=O) [\text{O}^-]$ şeklindedir. Bağlantısız bileşenlerden oluşan bu SMILES gösterimleri, kristal örgüdeki yerleşimi değil, iyonik bileşimi tanımlar.

i) HAYIR. Amonyum ve permanganatın kararlılık bölgeleri örtüşmez. Permanganat indirgenirken amonyum yükseltgenebilir; bu nedenle iç redoks yoluyla bozunma termodinamik olarak elverişlidir.

ii) HAYIR. Benzer şekilde amonyum ve manganatın ortak bir kararlılık bölgesi yoktur ve bu türler termodinamik olarak birbiriyle uyumsuzdur.

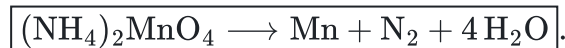
İzole edilebilir bir tuzun varlığı, termodinamik kararlılığı kanıtlamaz: bir etkinleşme engeli bozunmayı geciktirebilir.

iii) Amonyum permanganatta azot, azot atomu başına üç elektron vererek −3'ten 0'a geçer. Mangan, mangan atomu başına üç elektron alarak +7'den +4'e geçer. İki formül birimi, bir azot molekülü için gereken iki azot atomunu sağlar:



Her iki tarafta da iki azot atomu, sekiz hidrojen atomu, iki mangan atomu ve sekiz oksijen atomu bulunur.

iv) Amonyum manganatta iki azot atomunun her biri üç elektron verir. Mangan atomu, altı elektronun tamamını alarak +6'dan 0'a geçer. Soruda belirtilen ürünlerle,



Her iki tarafta da iki azot atomu, sekiz hidrojen atomu, bir mangan atomu ve dört oksijen atomu bulunur.

8.7

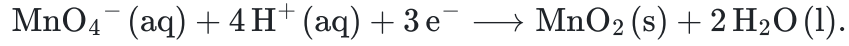
Potasyum nitratı, KNO_3 , oluşturan iyonların SMILES gösterimi $[\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (=O) [\text{O}^-]$ şeklindedir.

i) Evet. Nitrat bir yükseltgen, mangan metali ise bir indirgendir. Redoks sınırlarının birbirinden oldukça uzak olması, elverişli bir redoks tepkimesine işaret eder. Öğütme, maddelerin yakın temasını sağlar ve tepkimenin başlamasına yardımcı olabilir.

ii) Diyagramlara göre hayır. Mangan dioksitin manganata veya permanganata yükseltgenmesi, aynı pH'da nitratın indirgenmesinin sağladığından daha yüksek bir potansiyel gerektirir. Bu nedenle diyagramlar, potasyum nitrat ile mangan dioksit arasında elverişli bir redoks tepkimesi öngörmez.

8.8

Önce indirgenme yarı tepkimesini denkleştirelim:



Dolayısıyla $n = 3$ 'tür. Katı mangan dioksit ve sıvı suyun aktiviteleri bir alınırsa,

$$Q = \frac{1}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^4}.$$

Permanganat için derişim yaklaşımı ve pH tanımı kullanılırsa,

$$a_{\text{MnO}_4^-} \approx 1.00 \times 10^{-3}, \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-4.0}.$$

Böylece,

$$Q = \frac{1}{(10^{-3})(10^{-4})^4} = 10^{19}.$$

25°C'de Nernst denklemi şöyledir:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log_{10} Q.$$

Değerler yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned} E &= 1.692 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{3} (19) \\ &= 1.31732 \text{ V}. \end{aligned}$$

Verilen pH değerinin hassasiyeti dikkate alındığında,

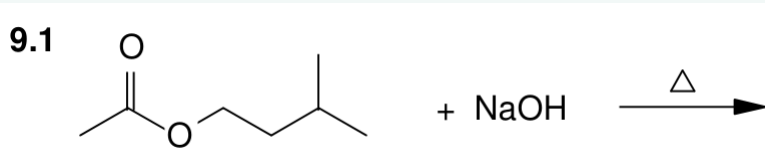
$$\boxed{E \approx 1.32 \text{ V}}.$$

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

Soru 9: Böcek feromonlarının tepkimeleri

Feromonlar, böceklerin ve bazı hayvanların iletişim kurmak için salgıladıkları kimyasal maddeler veya belirli kimyasal maddelerin karışımlarıdır. Aynı türün başka bir bireyinde belirli tepkilere yol açarlar. Aşağıdaki soruda, yapılarının belirlenmesinde kullanılan tepkimelere giren çeşitli feromonlar yer almaktadır. Her durumda oluşan ürünün veya ürünlerin yapısını veriniz. Uygun olduğu durumlarda ((9.5) kısmında) geometrik (cis/trans) izomerleri gösteriniz. Diğer stereoizomerlik türlerini göz ardı edebilirsiniz.

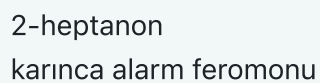
9.1



izoamil asetat,
arı alarm feromonu

9.2

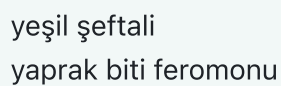
i)



ii)



i)

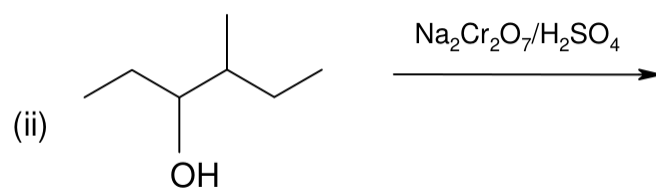


ii)

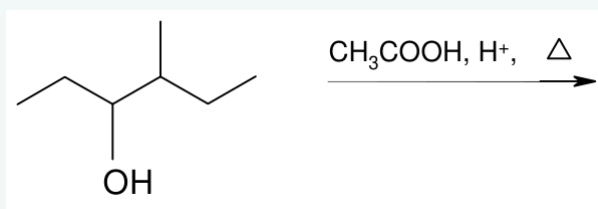


(i)



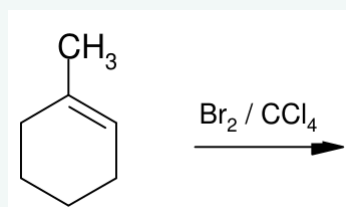


(iii)

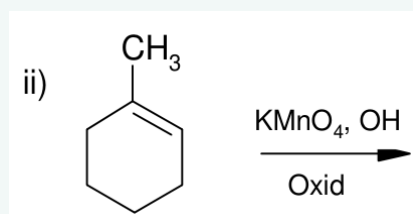


9.5

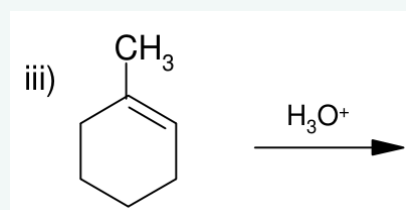
i)



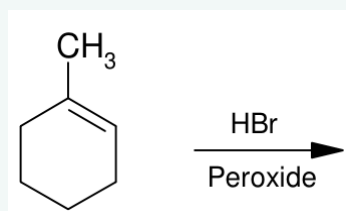
ii)



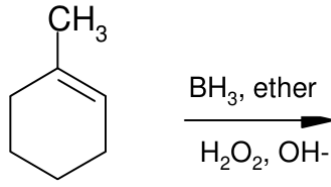
iii)



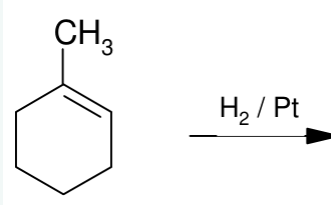
iv)



v)



vi)



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Stereokimyasal SMILES gösterimlerinin verildiği yerlerde, gereken her bağlı konfigürasyonun bir temsilcisi gösterilmiştir; bunun ayna görüntüsünün ayrıca listelenmesi gerekmez.

- **9.1:** Sodyum etanoat (sodyum asetat), $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-].[\text{Na}^+]$, ve 3-metilbütan-1-ol (izoamil alkol), $\text{CC}(\text{C})\text{CCO}$.
- **9.2(i):** Sodyum heksanoat, $\text{CCCCCC}(=\text{O})[\text{O}^-].[\text{Na}^+]$, ve triyodometan (iyodoform), $\text{IC}(\text{I})\text{I}$.
- **9.2(ii):** Heptan-2-ol, $\text{CC}(\text{O})\text{CCCCC}$.
- **9.2(iii): Basılı hâliyle**, etanol Grignard reaktifini etkisizleştirerek etan, CC , oluşturur; heptan-2-on, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCCCC}$, ise ortamda kalır. **Ardından asidik son işlem uygulanan olağan susuz eter ortamındaki Grignard koşulları kastedilmişse**, ürün **3-metiloktan-3-ol**, $\text{CCC}(\text{C})(\text{O})\text{CCCCC}$, olur.
- **9.3(i):** Her bir feromon molekülü başına:
 - bir propan-2-on (aseton), $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$;
 - bir 4-oksopentanal, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$;
 - bir 2-oksopentandial, $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$;
 - iki metanal (formaldehit), $\text{C}=\text{O}$.
- **9.3(ii):** Aldehitlerin karboksilik asitlere dönüştüğü olağan son durumda:
 - bir propan-2-on, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$;
 - bir 4-oksopentanoik asit (levulinik asit), $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$;
 - bir 2-oksopentandioik asit (α -ketoglutarik asit), $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$;
 - iki metanoik asit (formik asit), $\text{O}=\text{CO}$.

İleri yükseltgenme, tek karbonlu ürünleri karbon dioksit, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, dönüştürebilir; peroksitle ek yükseltgenme aşağıda ele alınmaktadır.

- **9.4(i):** Doğrudan su ayrılması şu ürünleri verir:
- 3-metilheks-3-en: E CC/C(C)=C/CC; Z CC/C(C)=C\CC;
- 4-metilheks-2-en: E C/C=C/C(C)CC; Z C/C=C\C(C)CC.

Elverişli bir hidrür yeniden düzenlenmesi ayrıca şu ürünlerin oluşmasına olanak tanır: - 3-metilheks-2-en: E C/C=C(C)/CCC; Z C/C=C(C)\CCC; - 2-etilpent-1-en, C=C(CC)CCC.

- **9.4(ii):** 4-Metilheksan-3-on, CCC(=O)C(C)CC.
- **9.4(iii):** 4-Metilheksan-3-il etanoat (asetat), CC(=O)OC(CC)C(C)CC.
- **9.5(i): trans-1,2-Dibromo-1-metilsikloheksan**, C[C@]1(Br)[C@H](Br)CCCC1. Brom atomları halkanın karşıt yüzlerinde bulunur.
- **9.5(ii): cis-1-Metilsikloheksan-1,2-diol**, C[C@]1(O)[C@@H](O)CCCC1. Hidroksil grupları halkanın aynı yüzünde bulunur.
- **9.5(iii): 1-Metilsikloheksan-1-ol**, CC1(O)CCCCC1.
- **9.5(iv):** Hem **cis-1-bromo-2-metilsikloheksan**, C[C@H]1[C@@H](Br)CCCC1, hem de **trans-1-bromo-2-metilsikloheksan**, C[C@H]1[C@H](Br)CCCC1. Burada cis/trans, bromun metile göre konumunu tanımlar.
- **9.5(v): trans-2-Metilsikloheksan-1-ol**, C[C@H]1[C@H](O)CCCC1. Hidroksil ve metil grupları halkanın karşıt yüzlerinde bulunur.
- **9.5(vi): Metilsikloheksan**, CC1CCCCC1.

Çözüm

Aşağıdaki denklemler, denkleştirilmiş moleküler veya net iyonik tepkimeleri vermektedir. Yaygın türler su, O ; hidrojen iyonu, $[H^+]$; hidroksit iyonu, $[OH^-]$; ve hidronyum iyonu, $[OH_3^+]$, şeklindedir. Metaller ve katı metal oksitler kimyasal formülleriyle gösterilmiştir.

9.1

Substrat, yaygın olarak izoamil asetat adıyla bilinen 3-metilbütil etanoattır, CC(=O)OCC(C)C. Sodyum hidroksit, $[Na^+] \cdot [OH^-]$, ile ısıtılması esterin sabunlaşmasına neden olur:



Hidroksit, esterin karbonil karbonuna saldırır. Dörtüzlü ara ürünün parçalanması ve proton aktarımı, alkolü ve rezonansla kararlı hâle gelen asetat iyonunu verir. Bazı ortamda karboksilik ürün, sodyum tuzu hâlinde kalır.

9.2(i)

Heptan-2-on, CC(=O)CCCCC, metil keton grubu CH_3CO^- içerdiğinden iyodoform tepkimesine girer:



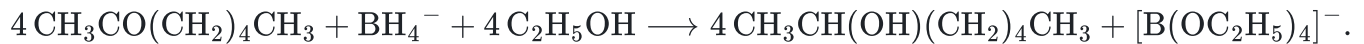
İyot II ile gösterilir ve oluşan inorganik tuz, sodyum iyodürdür, $[Na^+] \cdot [I^-]$.

Karbonile komşu metil grubunun üç hidrojeni art arda iyotla yer değiştirir. Ardından hidroksit, bu karbon ile karbonil karbonu arasındaki bağı kopmasını sağlar. Metil karbonu iyodoforma dönüşür; geriye kalan altı karbonlu parça ise heksanoata dönüşür.

9.2(ii)

Sodyum borohidür, $[Na^+] \cdot [BH_4^-]$, keton karbonilini ikincil bir alkole indirger. Etanol, CCO, başlangıçta oluşan alkoksit bir proton sağlar.

Etanol ortamında idealleştirilmiş, denkleştirilmiş bir denklem şöyledir:



Burada bor içeren kalıntı tetraetoksiborat, $[B^-](OCC)(OCC)(OCC)OCC$, olarak gösterilmiştir; gerçekte hangi türler hâlinde bulunduğu su içeriğine bağlıdır.

Hidrür, karbonil karbonuna katılır ve oksijenin protonlanması heptan-2-ölü oluşturur. Yeni oluşan stereomerkezinin belirtilmesi gerekmez.

9.2(iii)

Basılı şemada önemli bir uyumsuzluk vardır: etilmagnezyum bromür, $CC[Mg]Br$, etanol içinde gösterilmiştir.

Bir Grignard reaktifi etanolle hızlı bir proton aktarımı tepkimesine girer:



Ürünler etan ve $CCO[Mg]Br$ ile gösterilen etoksimagnezyum bromürdür. Bu organomagnezyum SMILES gösterimi, atomların bağlanma düzenini belirtir; çözücü koordinasyonunu veya agregasyonu tanımlamaz.

Ardından uygulanan asidik son işlem, magnezyum etoksiti hidroliz eder:

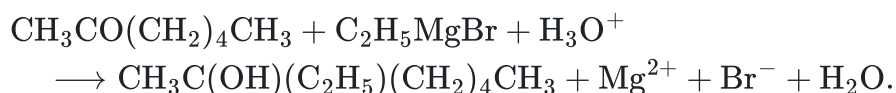


Magnezyum(II) iyonu $[Mg^{+2}]$, bromür iyonu ise $[Br^-]$ ile gösterilir. Basılı şemada yer alan hidroksit de nötralleşir:



Dolayısıyla, basılı hâliyle verilen koşullar olağan Grignard katılmasına olanak sağlamaz.

Susuz eter ortamı kastedilmişse —örneğin basılı şemadaki hidroksit olmaksızın dietil eter, $CCOCC$ — etil grubu keton karboniline katılır. Ardından uygulanan asidik son işlem, üçüncül alkolü verir. Bu **ardışık** işlemlerin birleşik denklemi şöyledir:

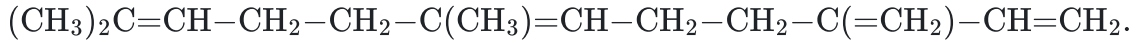


Hidroksil taşıyan karbonu içeren en uzun zincirde sekiz karbon bulunur. Hem hidroksil hem de metil, 3 numaralı karbondadır; dolayısıyla bileşik **3-metiloktan-3-ol** olarak adlandırılır.

9.3(i)

Substrat, sistematik adı (6*E*)-7,11-dimetil-3-metilidendodeka-1,6,10-trien olan (*E*)-β-farnesendir, $CC(C)=CCC/C(C)=C/CCC(=C)C=C$.

Atomlarının bağlanma düzeni şöyle yazılabilir:

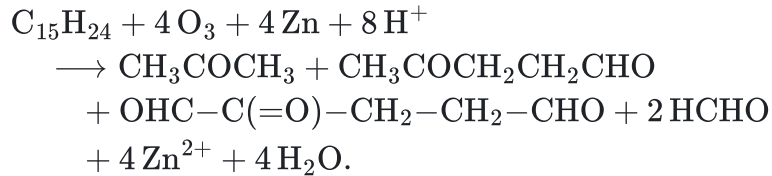


Ozon, $[\text{O}-][\text{O}+]=\text{O}$, dört çift bağın tamamını koparır. Çinko ile indirgen son işlem uygulandığında:

- hidrojen taşımayan bir alken karbonu, keton karboniline dönüşür;
- bir hidrojen taşıyan bir alken karbonu, aldehit karboniline dönüşür;
- uçtaki bir $=\text{CH}_2$ karbonu, formaldehite dönüşür.

Başlangıçtaki iskelet boyunca parçalar sırasıyla okunduğunda aseton, 4-oksopentanal, 2-oksopentandial ve iki formaldehit molekülü elde edilir.

Denkleştirilmiş bir denklem şöyledir:



Çinko(II) iyonu $[\text{Zn}^{2+}]$ ile gösterilir.

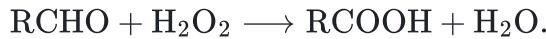
Karbon sayısının kontrolü şöyledir:

$$3 + 5 + 5 + 2(1) = 15.$$

Dört çift bağın kopmasından beklendiği gibi, toplam sekiz karbonil grubu vardır.

9.3(ii)

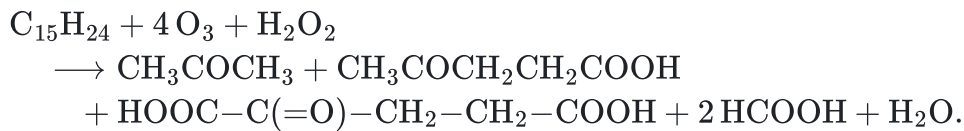
Hidrojen peroksit, O_2 , yükseltgen bir son işlem sağlar. Standart karboksilik asit son durumunda, her aldehit grubu aşağıdaki denkleme göre yükseltgenir:



Keton karbonil grupları, biçimsel bağ kopması ürünlerinde korunur. Sonuç olarak:

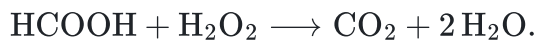
- aseton, aseton olarak kalır;
- 4-oksopentanal, 4-oksopentanoik aside dönüşür;
- 2-oksopentandialin her iki aldehit grubu da karboksil gruplarına dönüşerek 2-oksopentandioik asidi verir;
- her formaldehit, formik aside dönüşür.

Bu son durum için denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:

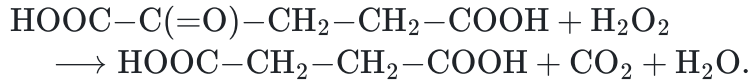


Bu bir net denklemdir; laboratuvarında kullanılan yükseltgen fazlasının miktarını belirtmez.

İleri yükseltgenme, son duruma ilişkin bir koşul belirtilmesini gerektirir. Formik asit karbon dioksit'e yükseltgenebilir:



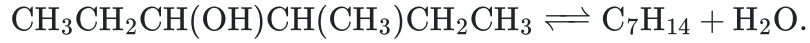
α -Keto asit de peroksit aracılı yükseltgen dekarboksilasyona uğrayarak bütandioik asit (süksinik asit), $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$, oluşturabilir:



Dolayısıyla **Cevaplar** bölümündeki asit listesi, fonksiyonel gruplar üzerinden verilen geleneksel bağ kopması cevabıdır; tam yükseltgenmenin son durumunu belirlemek, son işlem hakkında ek varsayımlar gerektirir.

9.4(i)

Başlangıç alkolü 4-metilheksan-3-oldür, $\text{CCC}(\text{O})\text{C}(\text{C})\text{CC}$. Sülfürik asit, $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, ve ısı, su ayrılmasını kolaylaştırır. Alken oluşturan her yol için denklem şöyledir:



Hidroksil grubunun protonlanmasını izleyen su kaybı, ikincil 4-metilheksan-3-il karbokatyonunu, $\text{CC}[\text{CH}^+]\text{C}(\text{C})\text{CC}$, verir.

Komşu iki karbondan herhangi birinden bir β -hidrojenin uzaklaştırılması, iki doğrudan eliminasyon ürünü verir:

- 2 numaralı karbondan uzaklaştırma, **4-metilheks-2-en** verir;
- 4 numaralı karbondan uzaklaştırma, yeniden numaralandırmadan sonra **3-metilheks-3-en** verir.

Bunlardan 3-metilheks-3-en, daha fazla sübstitüe olmuş Zaitsev alkenidir.

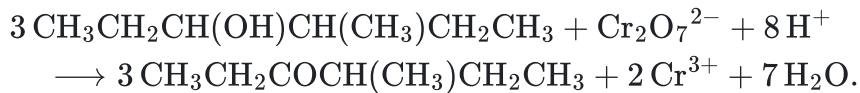
Komşu metin karbonundan gerçekleşen bir 1,2-hidrür kayması, daha kararlı üçüncül 3-metilheksan-3-il karbokatyonunu, $\text{CC}[\text{C}^+](\text{C})\text{CCC}$, oluşturur. Buna komşu üç karbon grubundan gerçekleşen eliminasyon şu ürünleri verir:

- yeniden 3-metilheks-3-en;
- **3-metilheks-2-en**;
- **2-etilpent-1-en**.

İç çift bağ içeren bu üç alken yapısının tümünde *E/Z* izomerliği mümkündür; bunların açık SMILES gösterimleri **Cevaplar** bölümünde verilmiştir. Uç metilen ürünü için bir *E/Z* çifti yoktur. Basılı koşullar, ürün oranlarını veya daha sonra gerçekleşen alken dengeye ulaşma sürecinin derecesini belirlemez.

9.4(ii)

Asitlendirilmiş dikromat, ikincil bir alkolü ketona yükseltger. Karbon iskeleti korunur:

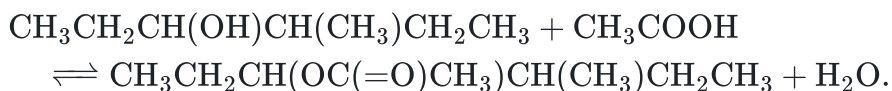


Reaktif iyonu dikromattır, $[\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$; indirgenmiş krom türü ise krom(III)'tür, $[\text{Cr}+3]$.

Her alkol iki hidrojen atomu kaybederek **4-metilheksan-3-on** verir.

9.4(iii)

Etanoik asit (asetik asit), $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, asit katalizli Fischer esterleşmesi yoluyla alkolle tepkimeye girer:



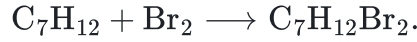
Karbonilin protonlanması, alkol oksijeninin saldırısını kolaylaştırır; proton aktarımları ve su ayrılması, **4-metilheksan-3-il asetatı** oluşturur. Tepkime tersinirdir.

9.5

Bu kısımdaki her substrat **1-metilsikloheks-1-endir**, C_7H_{12} . Katılmayı açıklamak için, metil taşıyan alken karbonunu C1 ve komşu alken karbonunu C2 olarak adlandıralım.

9.5(i)

Karbon tetraklorür, C_2Cl_4 (C1) (C1) C1, içindeki brom, Br_2 , çift bağa katılır:



Köprülü bir bromonyum ara ürünü, karşıt yüzden saldıran bromür tarafından açılır ve **anti katılma** gerçekleşir. Bu nedenle ürün **trans-1,2-dibromo-1-metilsikloheksandır**.

Bunu çizmek için bir bromu dolu kama bağıyla, komşu bromu ise kesikli kama bağıyla gösteriniz.

9.5(ii)

Olağan ılımlı bazik koşullarda permanganat, $[\text{O}^-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, **syn dihidroksilleme** sağlar:



İnorganik çökelek mangan(IV) oksittir, MnO_2 .

Her iki oksijen atomu da halkalı bir ara ürün üzerinden alkenin aynı yüzüne aktarılır. Ürün **cis-1-metilsikloheksan-1,2-dioldür**.

Her iki hidroksil grubunu da dolu kama bağlarıyla veya her ikisini de kesikli kama bağlarıyla çiziniz.

9.5(iii)

Asit katalizli su katılmasının net denklemi şöyledir:

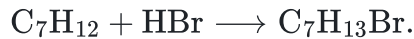


Karbokatyonu metil taşıyan karbondan oluşturacak biçimde gerçekleşen protonlanma, daha kararlı üçüncül karbokatyonu verir. Su bu karbona saldırır ve proton kaybı, Markovnikov ürünü olan **1-metilsikloheksan-1-olü** verir.

Metil ve hidroksil gruplarını aynı halka karbonuna bağlı olarak çiziniz. Bu ürünün ayrı bir cis/trans çifti yoktur.

9.5(iv)

Hidrojen bromür, $[\text{H}]\text{Br}$, peroksit varlığında bir radikal zincir mekanizmasıyla katılır:



Bir brom radikali, $[\text{Br}]$, C2'ye katılarak C1'de daha fazla sübstitüe olmuş radikali bırakır. Ardından başka bir hidrojen bromür molekülünden hidrojen koparılması, anti-Markovnikov katılmasını tamamlar.

Bu radikal tepkime dizisi stereospesifik değildir. Her iki ürünü de oluşturur:

- metil ve bromun aynı yüzde bulunduğu **cis-1-bromo-2-metilsikloheksan**;
- metil ve bromun karşıt yüzlerde bulunduğu **trans-1-bromo-2-metilsikloheksan**.

9.5(v)

Boran, $[BH_3]$, eş zamanlı bir **syn katılma** tepkimesine girer: bor, daha az sübstitüe olmuş C2 karbonuna bağlanırken hidrojen C1'e bağlanır. Yükseltgenme, konfigürasyon korunarak karbon–bor bağının yerine bir karbon–oksijen bağı oluşturur.

Bazik çözeltide denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:



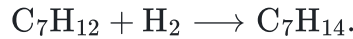
Bor içeren ürün tetrahidroksiborattır, $[B-](O)(O)(O)O$.

C1'e yeni katılan hidrojen ile C2'deki hidroksil grubu **syn** konumundadır. C1'de başlangıçtan beri bulunan metil grubu, yeni katılan bu hidrojenin karşıt tarafında bulunduğuundan **metil ve hidroksil trans konumundadır**.

Bu nedenle ürün **trans-2-metilsikloheksan-1-oldür**. Metili dolu kama bağıyla ve hidroksili kesikli kama bağıyla veya bunun ayna görüntüsü olan düzenle çiziniz.

9.5(vi)

Hidrojen, $[H][H]$, platin üzerinde katılır:



Hidrojenleme, çift bağı ortadan kaldırır ve **metilsikloheksan** verir. Yüzeyde hidrojenleme, hidrojeni syn olarak aktarsa da ürünün ayrı cis/trans izomerleri yoktur.

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