

IChO 1997

Teorik sorular ve çözümler · Montreal, Kanada · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1997/

Soru 1: Pamuk tohumu küspesinden elde edilen bir trisakkaridin yapısı

X bileşiği, başlıca pamuk tohumu küspesinde bulunan bir trisakkarittir.

X bileşiği Benedict veya Fehling çözeltileriyle tepkime vermez ve mutarotasyon da göstermez.

Asit katalizli hidroliz sonucunda birbirinden farklı üç D-heksoz, **A**, **B** ve **C** elde edilir. **A** ve **B**

bileşikler ile **1** bileşiği (aşağıya bakınız), asidik ortamda fazla miktarda fenilhidrazinle tepkimeye

girdiklerinde aynı osazonu verir. **C** bileşiği nitrik asitle tepkimeye girerek optikçe inaktif bir **D**

bileşiği verir. D-gliseraldehit ile **C** arasındaki konfigürasyon ilişkisini belirlemek için Kiliani-Fischer

yaklaşımı kullanılır. **C**'ye götüren ara aldotetroz, nitrik asitle yükseltgendiğinde mezo bir bileşik

vermez. **A** nitrik asitle işlendiğinde oluşan dikarboksilik asit (aldarik asit) optikçe aktiftir. Hem **A**

hem de **B**, 5 mol HIO_4 ile tepkimeye girer; bir mol **A**, 5 mol metanoik (formik) asit ve bir mol

metanal (formaldehit) verirken bir mol **B**, 3 mol metanoik (formik) asit, 2 mol metanal (formaldehit)

ve bir mol karbon dioksit verir. Hem **A** hem de **B**, **C**'nin ilişkili olduğu aldotetrozun diastereoizomeri

olan aynı aldotetrozla ilişkilidir. **X**'in metillenmesini izleyen hidroliz sonucunda (**A**'dan türeyen) bir

2,3,4-tri-O-metil-D-heksoz (**E**), (**B**'den türeyen) bir 1,3,4,6-tetra-O-metil-D-heksoz (**F**) ve (**C**'den

türeyen) bir 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-heksoz (**G**) elde edilir.

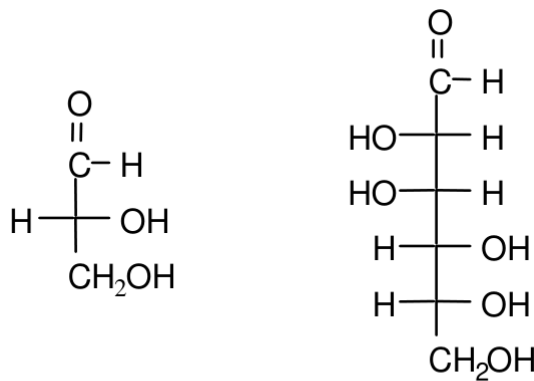
1.1 Cevap kâğıdına **A**, **B**, **C** ve **D**'nin Fischer izdüşüm formüllerini çiziniz.

1.2 Cevap kâğıdındaki uygun Haworth izdüşüm formüllerini, **E**, **F** ve **G**'nin halka büyüklüklerini ve

mutlak stereokimyalarını açıkça gösterecek şekilde tamamlayınız. Anomerik biçimlerden herhangi

biri cevap olarak kabul edilir.

1.3 Cevap kâğıdında, **X** trisakkaridinde bulunan üç monosakkaridin bağlanma sırasını doğru gösteren ifadenin altını çiziniz.



D-Glyceraldehyde

Compound 1

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

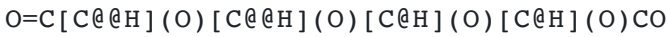
Cevaplar

- **1.1:** Beklenen eşleştirmeler **A = D-glukoz**, **B = D-fruktoz**, **C = D-galaktoz** ve **D = mezo-galaktarik asit (müsik asit)** şeklindedir. Bunların Fischer izdüşümleri ve stereokimyasal SMILES gösterimleri aşağıda belirtilmiştir.
- **1.2:** **E = 2,3,4-tri-O-metil-D-glukopiranoz**, **F = 1,3,4,6-tetra-O-metil-D-fruktofuranoz** ve **G = 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galaktopiranoz**. Açık β -anomer çizimleri ve SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir.
- **1.3:** $\boxed{\text{C} - \text{A} - \text{B}}$, eşdeğer olarak $\boxed{\text{B} - \text{A} - \text{C}}$: glukoz ortada olacak şekilde **galaktoz-glukoz-fruktoz**. Bu, rafinozdaki monosakkarit sırasıdır.

Çözüm

1.1 — Monosakkaritlerin belirlenmesi ve Fischer izdüşümlerinin çizilmesi

Verilen **1** bileşiği, Fischer izdüşümündeki C2–C5 hidroksil grupları sol–sol–sağ–sağ şeklinde sıralanan **D-mannoz**dur:

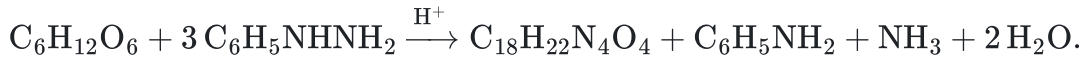


Osazon oluşumu, C3, C4 ve C5'teki konfigürasyonları korurken C1 ve C2'yi değiştirir. Dolayısıyla D-glukoz, D-mannoz ve D-fruktoz aynı osazonu verir. Osazonun Fischer izdüşümünde korunan C3–C5 hidroksil sırası sol–sağ–sağ şeklindedir.

Ortak ürün olan **D-glukozazonun**, hidrazon geometrileri belirtilmeden yazılan SMILES gösterimi şöyledir:

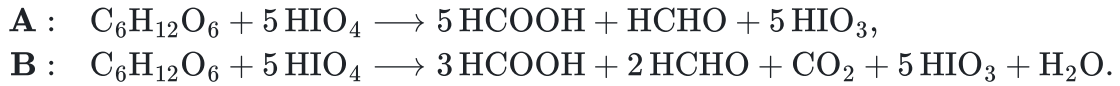


Denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



Burada fenilhidrazin NNc1ccccc1 , anilin Nc1ccccc1 , amonyak N ve su O ile gösterilir.

Periyodat sonuçları, aldoz olan **A** ile ketoz olan **B**'yi birbirinden ayırır. Denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:



Periyodik asit $\text{OI}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$; iyodik asit ise $\text{OI}(=\text{O})=\text{O}$ şeklindedir. Karbon içeren ürünler metanoik asit $\text{O}=\text{CO}$, metanal $\text{C}=\text{O}$ ve karbon dioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 'dur.

Tam parçalanma, beş karbon–karbon bağının tümünü koparır:

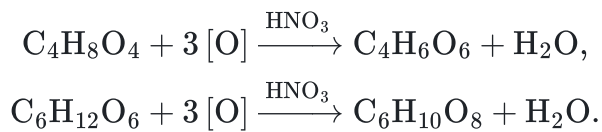
- **A** için aldehit karbonu ve dört sekonder alkol karbonu, şekerin molü başına 5 mol metanoik asit verir. Uçtaki tek primer alkol, 1 mol metanal verir.
- **B** için uçlardaki iki primer alkol grubu 2 mol metanal, üç sekonder alkol karbonu 3 mol metanoik asit ve keton karbonu 1 mol karbon dioksit verir.

Dolayısıyla **B**, **D-fruktoz**dur. Ayrı olarak etiketlenen **1** bileşiğinin **A**'dan farklı olduğu kabul edildiğinde, beklenen eşleştirme **A = D-glukoz** olur.

C''yi belirlemek için **D-gliseraldehitten**, $O=C[C@H](O)CO$, başlayan zincir uzamasını ele alalım. Kiliani–Fischer zincir uzatması, mevcut stereomerkezleri koruyarak aldehit ucuna bir karbon ekler. Olası iki D-aldotetroz, yükseltgenme sırasında farklı davranır:

Aldotetroz	Fischer OH konumları, C2–C3	SMILES	Nitrik asitle yükseltgenme ürünü
D-Eritroz	Sağ, sağ	$O=C[C@H](O)[C@H](O)CO$	mezo-Tartarik asit , $O=C(O)[C@H](O)[C@H](O)C(=O)O$
D-Treoz	Sol, sağ	$O=C[C@@H](O)[C@H](O)CO$	Kiral olan (2S,3S)-tartarik asit, $O=C(O)[C@@H](O)[C@H](O)C(=O)O$

Nitrik asit, $O=[N+]([O-])O$, her iki uç grubunu da karboksil gruplarına yükseltger. Bir yükseltgeyici oksijen eşdeğeri için $[O]$ kullanılarak yazılan denkleştirilmiş yükseltgenme denklemleri şöyledir:



C''ye götüren tetroz, mezo olmayan bir asit verdiği için **D-treoz** olmalıdır. Bunun sol–sağ konfigürasyonu, **C'**'nin C4–C5 konfigürasyonu hâline gelir.

Aldarik asit **D**, mezo olmalıdır. Her iki uçta özdeş karboksil grupları bulunduğundan, gerekli simetrik Fischer hidroksil sırası şöyledir:

C2–C5: sağ–sol–sol–sağ.

Böylece **C'**'nin **D-galaktoz**, **D'**'nin ise **galaktarik asit** olduğu belirlenir; galaktarik asit yaygın olarak müsik asit adıyla bilinir.

İstenen Fischer izdüşümleri aşağıdaki tabloda eksiksiz olarak tanımlanmıştır. Karbon iskeletini, C1 en üstte olacak şekilde dikey çiziniz. Her stereomerkezde hidrojeni, belirtilen hidroksil grubunun karşı tarafına yerleştiriniz.

Etiket ve ad	Üst ve alt gruplar	Fischer OH konumları	Stereokimyasal SMILES
A: D-Glukoz	Üstte CHO; altta CH ₂ OH	C2 sağda; C3 solda; C4 sağda; C5 sağda	$O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$
B: D-Fruktoz	Üstte CH ₂ OH; C2, C=O şeklinde; altta CH ₂ OH	C3 solda; C4 sağda; C5 sağda	$OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$
C: D-Galaktoz	Üstte CHO; altta CH ₂ OH	C2 sağda; C3 solda; C4 solda; C5 sağda	$O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO$
D: mezo-Galaktarik asit (müsik asit)	Her iki uçta COOH	C2 sağda; C3 solda; C4 solda; C5 sağda	$O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)C(=O)O$

Tutarlılık kontrolü olarak, **A**'nın yükseltgenmesi kiral **D-glukarik asit (sakkarik asit)** verir:



Bunun hidroksil sırası, **D'**'nin simetrisine sahip değildir. Hem **A**'nın hem de **B**'nin C4–C5 konfigürasyonları, D-treozun aranan diastereoizomeri olan D-eritroza karşılık gelir.

1.2 — Metilleme analizi ve Haworth izdüşümleri

Tam metilleme, **X**'in serbest hidroksil gruplarını metil eterlere dönüştürür. Zaten glikozidik bağlarda yer alan veya halka oksijenini oluşturan oksijen atomları metillenmez. Ardından yapılan hidroliz, glikozidik bağlanma konumlarında hidroksil gruplarını yeniden oluşturur.

Ürün	Metillenmiş konumlar	X'teki yorumu
A 'dan gelen E	C2, C3, C4	C5, piranoz halkasının oksijenini sağlar; C1 ve C6 glikozidik bağlara katılır
B 'den gelen F	C1, C3, C4, C6	C5, furanoz halkasının oksijenini sağlar; C2 bir glikozidik bağa katılır
C 'den gelen G	C2, C3, C4, C6	C5, piranoz halkasının oksijenini sağlar; C1 bir glikozidik bağa katılır

Dolayısıyla **E** ve **G** altı üyeli piranoz halkalarına sahipken **F** beş üyeli bir furanoz halkasına sahiptir.

Aşağıdaki kesin Haworth tanımlamaları için:

- Her piranozu O5 sağ üstte ve C1 sağda olacak şekilde çiziniz; saat yönünde C2, C3, C4 ve C5 ile devam ediniz.
- Furanozu O5 üstte ve C2 sağda olacak şekilde çiziniz; saat yönünde C3, C4 ve C5 ile devam ediniz.
- "Yukarı" ve "aşağı", halka düzleminin üstünü ve altını ifade eder. Listelenmeyen hidrojenler, listelenen sübstitüentin ters yönüne uzanır.

İzin verilen β **anomerleri** seçildiğinde şu gösterimler elde edilir:

Ürün ve ad	Yukarı yönelen sübstitüentler	Aşağı yönelen sübstitüentler	Stereokimyasal SMILES
E: 2,3,4-tri-O-metil-β-D-glukopiranoz	C1-OH; C3-OMe; C5-CH ₂ OH	C2-OMe; C4-OMe	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H]1OC</chem>
F: 1,3,4,6-tetra-O-metil-β-D-fruktofuranoz	C2-OH; C3-OMe; C6'yi içeren C5-CH ₂ OCH ₃	C1'i içeren C2-CH ₂ OCH ₃ ; C4-OMe	<chem>COC[C@@]1(O)O[C@H](COC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
G: 2,3,4,6-tetra-O-metil-β-D-galaktopiranoz	C1-OH; C3-OMe; C4-OMe; C5-CH ₂ OCH ₃	C2-OMe	<chem>COC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H]1OC</chem>

Burada OMe, OCH₃ grubunu belirtir. Karşılık gelen α anomerini çizmek için yalnızca anomerik karbondaki iki sübstitüentin yönlerini tersine çeviriniz. Haworth izdüşümleri görelî yönelimleri belirtir; gerçek halkaların düzlemsel olduğu anlamına gelmez.

1.3 — Bağlanma sırası

İndirgen özellik ve mutarotasyon görülmemesi, üç anomerik merkezin de glikozidik bağlarla bloke edildiğini gösterir.

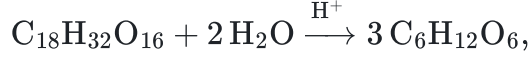
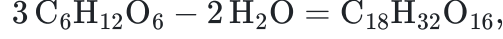
Metilleme, **A** üzerinde C1 ve C6 olmak üzere iki bağlanma konumu, ancak **B** ve **C** üzerinde sırasıyla C2 ve C1 olmak üzere yalnızca birer bağlanma konumu olduğunu gösterir. Bu nedenle **A, merkezdeki kalıntı olmalıdır** ve şu sıra elde edilir:



veya sorudaki etiketlerle,



İki glikozidik bağın oluşumu sırasında iki su molekülü ayrılır; dolayısıyla molekül formülü ve denkleştirilmiş hidroliz tepkimesi şöyledir:



burada üç ürün molekülü **A**, **B** ve **C**'dir.

Verilerle uyumlu bir bağlanma düzeni, D-galaktopiranozil-(1→6)-D-glukopiranozil-(1↔2)-D-fruktofuranozit şeklindeki **rafinozun bağlanma düzenidir**. Üç anomerik konfigürasyonu özellikle belirtilmeden bırakıldığında, SMILES gösterimi şöyledir:

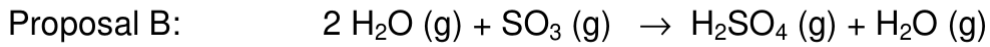
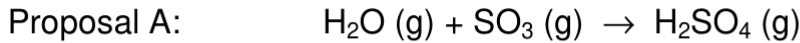
OC[C@H]1OC(OC[C@H]2OC(OC3(CO)O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@@H]3O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]2O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O

İstenen **sıra**, doğrudan verilerden çıkar. Bağlanma konumlarının bu belirli eşleşmesini atamak ise ek bir belirleme gerektirir: alternatif C1(**C**)–C1(**A**) ve C2(**B**)–C6(**A**) eşleşmesi de aynı metilleme sonuçlarını ve indirgen olmayan davranışı korur.

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

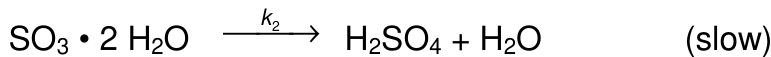
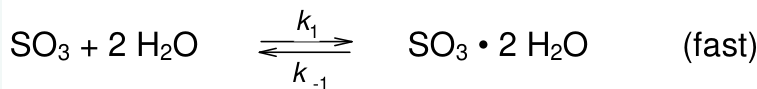
Soru 2: Atmosferde sülfürik asit oluşumu: kinetik

Massachusetts Institute of Technology'den Profesör Molina, atmosfer kimyası üzerine yaptığı çalışmalarla 1995 Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmıştır. Ayrıntılı olarak incelediği tepkimelerden biri, atmosferde H_2SO_4 üreten asit yağmuru tepkimesidir. İki olası stokiyometrik tepkime önermiştir:



2.1 Basit çarpışma teorisine göre, Öneri A ve Öneri B için hangi tepkime dereceleri beklenir?

Öneri B'nin aşağıdaki iki basamaklı süreçle gerçekleştiği düşünülmektedir:



($\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, hidrojen bağlarıyla kararlı hâle gelen bir komplekstir ve $k_2 \ll k_1$ veya k_{-1} olur.)

2.2 Durağan (kararlı) hâl ilkesini uygulayarak, Öneri B'nin iki basamaklı mekanizması için uygun hız bağıntısını ve buradan tepkime derecesini türetiniz.

2.3 Son kuantum kimyasal hesaplamalar, iki öneri için toplam tepkime aktivasyon enerjilerinin aşağıdaki gibi olduğunu göstermiştir:

Öneri A için $E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1}$

Öneri B için $E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1}$

Her bir öneri için hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi (Arrhenius bağıntısını) belirtiniz ve hız sabitlerinin sıcaklığa bağlılığını öngörünüz.

2.4 H_2SO_4 oluşumu, üst atmosferde ($T = 175 \text{ K}$) yeryüzündekinden ($T = 300 \text{ K}$) daha hızlıdır.

(iii) kısmındaki aktivasyon enerjileri ve Arrhenius denklemi hakkındaki bilginiz göz önüne alındığında, önerilen tepkime yollarından hangisi üst atmosferde baskın olmalıdır?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1:** Öneri A: her bir reaktife göre birinci dereceden, **toplamda ikinci dereceden**. Öneri B: SO_3 'e göre birinci dereceden, H_2O 'ya göre ikinci dereceden, **toplamda üçüncü dereceden**.

- 2.2:**

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2 \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Mekanizma **toplamda üçüncü derecedendir**.

- 2.3:**

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right), \quad k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Sıcaklık arttıkça k_A artar ve k_B azalır.

- 2.4:** Düşük sıcaklıkta belirtilen hız artışı, baskın tepkime yolunun **Öneri B** olduğunu gösterir.

Çözüm

Aşağıda kullanılan kimyasal türler şunlardır:

Ad	Formül	SMILES
Su	H_2O	<chem>O</chem>
Kükürt trioksit	SO_3	<chem>O=S(=O)=O</chem>
Sülfürik asit	H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Kükürt trioksitin iki su molekülüyle oluşturduğu kompleks	$\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	<chem>O=S(=O)=O.O.O</chem>

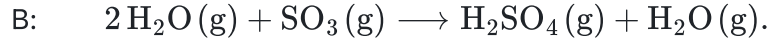
Kompleksin bağlantısız SMILES gösterimi, moleküler bileşenlerini belirtir; bu bileşenlerin hidrojen bağlarını veya uzaysal düzenlenişini kodlamaz.

2.1

Önerilen denkleştirilmiş tepkimeler şunlardır:



ve



Basit çarpışma modeline göre, belirli bir karşılaşmanın sıklığı, karşılaşmaya katılan tüm moleküllerin derişimlerinin çarpımıyla orantılıdır.

A için bir su molekülü bir kükürt trioksit molekülüyle karşılaşır:

$$v_A = k_A[\text{H}_2\text{O}][\text{SO}_3].$$

Tepkime, her bir reaktife göre birinci derecedendir ve toplam tepkime derecesi $1 + 1 = 2$ olur.

B için iki su molekülü ve bir kükürt trioksit molekülü katılır:

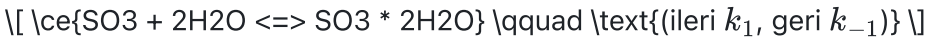
$$v_B = k_B[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{SO}_3].$$

Tepkime, suya göre ikinci dereceden ve kükürt trioksite göre birinci derecedendir; toplam tepkime derecesi $2 + 1 = 3$ olur.

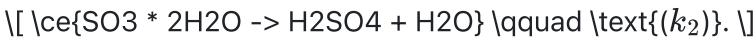
B'de bir su molekülü yeniden oluşsa da önerilen karşılaşmaya her iki su molekülü de katılır. Bu nedenle, net denklemde suyun sadeleştirilmesi onun kinetik rolünü ortadan kaldırmaz. Bu dereceler, varsayılan çarpışma modelinden elde edilir; toplam stokiyometri tek başına genellikle tepkime derecesini belirlemez.

2.2

Önerilen elementer basamaklar şunlardır:



ve



$c = [\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ olsun. Kompleks, ileri yöndeki birleşme basamağında oluşur ve hem ayrışma hem de ürün oluşumu yoluyla tüketilir:

$$\frac{dc}{dt} = k_1[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2 - k_{-1}c - k_2c.$$

Kararlı hâl yaklaşımı uygulandığında,

$$\frac{dc}{dt} \simeq 0,$$

şu sonuç elde edilir:

$$c \simeq \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Sülfürik asit ikinci basamakta oluştuğundan,

$$v = \frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2c.$$

Dolayısıyla,

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Belirtilen yavaş dönüşüm sınırında, $k_2 \ll k_{-1}$, bu ifade şu hâle gelir:

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Böylece etkin hız sabiti

$$k_B = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}},$$

olur ve tepkime **kükürt trioksite göre birinci dereceden, suya göre ikinci dereceden ve toplamda üçüncü derecedendir.**

Derişimler mol L^{-1} , zaman ise saniye cinsinden ifade edildiğinde, k_B 'nin birimi $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, k_A 'nın birimi ise $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ olur.

2.3

Arrhenius denklemi

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

şeklinde; burada A üstel öncesi faktör, R ise gaz sabitidir. Ele alınan aralıkta A 'nın sıcaklıktan bağımsız olduğu kabul edilirse,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

Öneri A için,

$$E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1} = +80\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

dolayısıyla

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

$E_A > 0$ olduğundan, $d \ln k_A / dT > 0$ olur: k_A **sıcaklıkla artar.**

Öneri B için,

$$E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1} = -20\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

dolayısıyla

$$k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

$E_B < 0$ olduğundan, $d \ln k_B / dT < 0$ olur: k_B **sıcaklıkla azalır**, başka bir deyişle soğutulduğunda artar.

Bu negatif değer, mekanizmanın bütünü için etkin bir aktivasyon enerjisidir. Düşük sıcaklığın, hidrojen bağlarıyla oluşan kompleksin oluşumunu, onu izleyen dönüşümün yavaşlamasına ağır basacak ölçüde desteklemesiyle tutarlıdır.

2.4

Her iki tepkime yolu için de Arrhenius denklemi şu bağıntıyı verir:

$$\frac{k(175 \text{ K})}{k(300 \text{ K})} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{175 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} \right) \right].$$

Sıcaklıkların tersleri arasındaki fark şöyledir:

$$\frac{1}{175 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} = \frac{1}{420} \text{ K}^{-1}.$$

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

$$\frac{k_A(175 \text{ K})}{k_A(300 \text{ K})} = \exp \left(-\frac{80\,000}{8.314 \times 420} \right) \approx 1.1 \times 10^{-10},$$

buna karşılık

$$\frac{k_B(175 \text{ K})}{k_B(300 \text{ K})} = \exp \left(+\frac{20\,000}{8.314 \times 420} \right) \approx 3.1 \times 10^2.$$

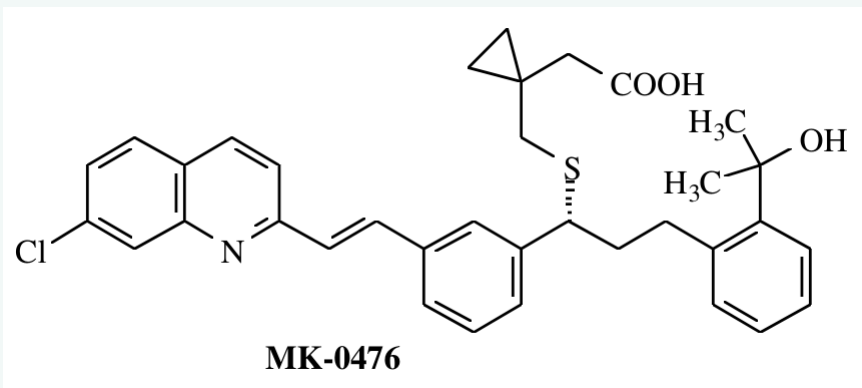
Dolayısıyla soğutma, A tepkime yolunu güçlü biçimde baskıarken B tepkime yolunu hızlandırır. Soruda amaçlanan ve sıcaklık etkisinin sabit reaktif derişimlerinde değerlendirildiği karşılaştırmada, 175 K'deki daha hızlı oluşum şu koşulu gerektirir:

Üst atmosferde Öneri B baskın olmalıdır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

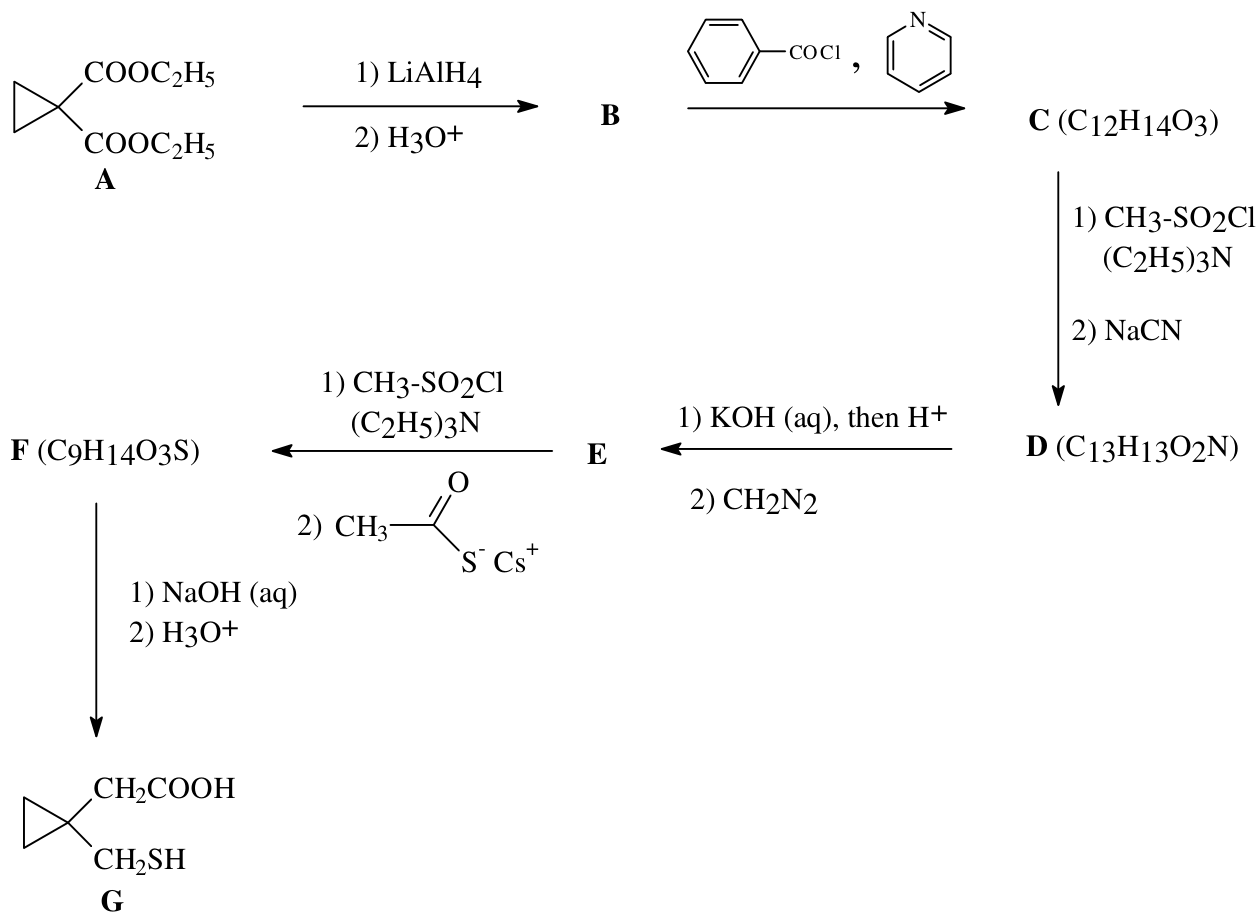
Soru 3: Astım ilacı MK-0476'nın tiyol yan zincirinin sentezi

Montréal'deki Merck Frosst Canada şirketinde çalışan kimyagerler, astıma karşı etkili olan, umut vadeden bir ilaç geliştirmişlerdir. MK-0476'nın yapısı aşağıda gösterilmiştir.

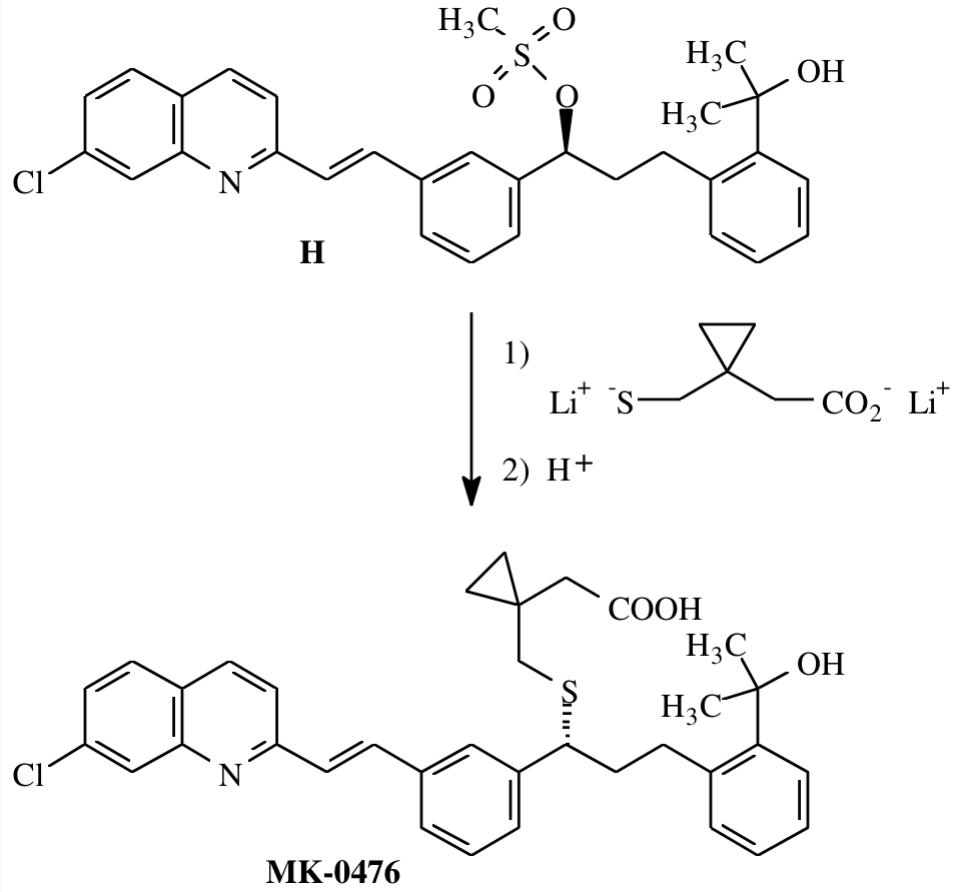


Araştırmaları sırasında, dietil ester **A**'dan başlayarak MK-0476'nın tiyol içeren kısmını elde etmek için aşağıda gösterilen basit ve verimli bir sentez geliştirmişlerdir.

3.1 Bu sentez sırasında hazırlanan **B - F** ara ürünlerinin yapılarını veriniz.



MK-0476 sentezinin son basamaklarından birinde, yukarıdaki tiyol asidinin (**G**) lityum tuzu, aşağıda gösterildiği gibi molekülün geri kalan kısmının yan zinciriyle birleştirilmiştir.



3.2 Yukarıdaki tepkimeye gözlenen stereokimya dayanarak, bu birleştirme işleminin mekanizması nasıl adlandırılır?

3.3 İşlem önerdiğiniz mekanizmayla ilerliyorsa, hem tiyolat tuzunun hem de **H** substratının derişimi aynı anda üç katına çıkarıldığında tepkimenin toplam hızında nasıl bir değışiklik olur?

3.4 Yukarıdaki birleştirme işlemini iyileştirmek amacıyla, nükleofilik yer değıştirme tepkimesi için substrat olarak bromoetan kullanılarak model çalışmalar yapılmıştır. Bir molar eşdeğer bromoetanın aşağıdakilerle tepkimesinde oluşan ana ürünün yalnızca yapısını çiziniz:

- a) **G** ve iki molar eşdeğer baz
- b) **G** ve bir molar eşdeğer baz

3.5 **G**'nin bir yan tepkimesi, yükseltgenerek dimerleşmesidir.

Bağ yapmayan tüm elektronları göstererek dimerik ürünün yapısını çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1.** Siklopropan halkası her ara üründe korunur.

Ürün	Adı	SMILES
B	1,1-Bis(hidroksimetil)siklopropan	<chem>OCC1(CC1)CO</chem>

Ürün	Adı	SMILES
C	[1-(Hidroksimetil)siklopropil]metil benzoat	<chem>OCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>
D	[1-(Siyanometil)siklopropil]metil benzoat	<chem>N#CCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>
E	Metil 2-[1-(hidroksimetil)siklopropil]asetat	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CO</chem>
F	Metil 2-[1-[(asetilsülfanil)metil]siklopropil]asetat	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CSC(=O)C</chem>

- **3.2.** S_N2 , tepkimeye giren stereomerkezde tersinmeyle gerçekleşen bimoleküler bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesidir: **H**, *S* konfigürasyonuna; MK-0476 ise *R* konfigürasyonuna sahiptir.
- **3.3.** Tepkime hızı başlangıç değerinin **dokuz katına** çıkar.
- **3.4(a).** Kükürt etillenir ve **2-[1-[(etilsülfanil)metil]siklopropil]asetat**, CCSCC1(CC1)CC(=O)[O-], oluşur. Bazik koşullarda doğrudan oluşan ürün budur. Asitlendirme sonucunda **2-[1-[(etilsülfanil)metil]siklopropil]asetik asit**, CCSCC1(CC1)CC(=O)O, elde edilir.
- **3.4(b).** Karboksilat oksijeni etillenir ve **etil 2-[1-(sülfanilmetil)siklopropil]asetat**, CCOC(=O)CC1(CC1)CS, oluşur.
- **3.5.** Ürün **bis{[1-(karboksimetil)siklopropil]metil} disülfür**, O=C(O)CC1(CC1)CSSCC2(CC2)CC(=O)O, bileşiğidir. **Her kükürt ve her oksijen atomu üzerinde iki ortaklanmamış elektron çifti** çiziniz: toplam on iki ortaklanmamış elektron çifti, yani yirmi dört bağ yapmayan elektron.

Çözüm

3.1 — B–F'nin belirlenmesi

Başlangıç maddesi **A**, dietil siklopropan-1,1-dikarboksilat, CCOC(=O)C1(CC1)C(=O)OCC, bileşiğidir. İki ester grubu aynı siklopropan karbonuna bağlıdır.

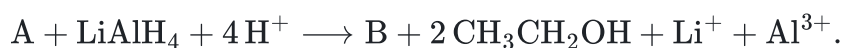
Aşağıdaki denklemler, uygun yerlerde ardışık işlemleri birleştirir. Bileşik harfleri yukarıda belirlenen yapılara karşılık gelir; tepkimeye katılmayan seyirci karşı iyonlar gösterilmemiştir.

A → B: her iki ester indirgenmesi.

Lityum alüminyum hidrür, $[Li^+].[AlH_4^-]$, her bir ester grubunu bir birincil alkole indirger:



Böylece **B**, aynı halka karbonu üzerinde iki hidroksimetil grubu taşır. Etoksi grupları etanole, CCO, dönüşür. Asidik son işlemi de içeren, atom ve yük bakımından denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



B'nin molekül formülü C_5H_{10}O_2'dir.

B → C: bir alkolün benzoat olarak korunması.

Benzoil klorür, O=C(Cl)c1ccccc1, eşdeğer iki hidroksil grubundan birini esterleştirir. Piridin, n1ccccc1, açığa çıkan protonu alarak piridinyuma, c1cc[nH+]c1, dönüşür:



Monobenzoilleme, **B**'ye C_7H_4O ekler ve

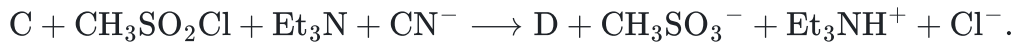


sonucunu verir; bu, **C** için verilen formülle uyumludur. Dolayısıyla **C**, bir serbest $-CH_2OH$ grubu ve bir korunmuş $-CH_2OC(=O)C_6H_5$ grubu içerir.

C → D: serbest alkolün bir nitrile dönüştürülmesi.

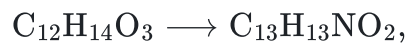
Metansülfonil klorür, $CS(=O)(=O)Cl$, ve trietilamin, $CCN(CC)CC$, önce serbest alkolü bir metansülfonat esterine dönüştürür. Ardından siyanür iyonu, $[C-] \equiv N$, karbon ucuyla birincil karbona saldırarak ayrılan grubun yerini alır ve $-CH_2C \equiv N$ oluşturur.

Birleştirilmiş net denklem şöyledir:



Burada Et_3NH^+ , trietilamonyum, $CC[NH^+](CC)CC$; $CH_3SO_3^-$ ise metansülfonat, $CS(=O)(=O)[O-]$, iyonudur.

Bu dönüşümde OH 'nin yerini CN alır; dolayısıyla



elde edilir; bu, **D** için verilen formülle uyumludur.

D → E: hidroliz ve ardından metil ester oluşumu.

Sulu potasyum hidroksit her iki fonksiyonel grubu da hidroliz eder:

- Nitril, bir karboksilata dönüşür.
- Benzoat koruyucu grubu koparılır ve birincil alkol yeniden oluşur.

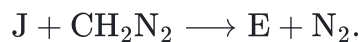
Asitlendirmeden sonra ilgili ara ürün, burada **J** olarak adlandırılan **2-[1-(hidroksimetil)siklopropil]asetik asit**, $O=C(O)CC1(CC1)CO$, bileşiğidir.

Toplam hidroliz ve asidik son işlem şu şekilde denkleştirilebilir:



Diğer ürünler benzoik asit, $O=C(O)c1ccccc1$, ve amonyum iyonu, $[NH_4^+]$, olur.

Ardından diazometan, $C=[N^+]=[N-]$, karboksilik asidi metil esterine dönüştürür:



Azot gazı, $N \equiv N$, açığa çıkar. Alkol serbest kalır; dolayısıyla **E**, yukarıda listelenen ve formülü $C_7H_{12}O_3$ olan hidroksi metil esterdir.

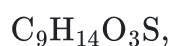
E → F: korunmuş tiyolün yapıya katılması.

Mesilleme, kalan alkolü etkinleştirir. Ardından tiyoasetatın kükürt atomu ayrılan grubun yerini alır. Kullanılan reaktif sezyum tiyoasetat, $CC(=O)[S-].[Cs^+]$, bileşiğidir.

Birleştirilmiş net denklem şöyledir:



Yan zincir $-CH_2OH$ 'den $-CH_2SC(=O)CH_3$ 'e dönüşür. Bu nedenle ürün, bir metil ester ve *S*-asetil ile korunmuş bir tiyol içerir. Formülü



olup **F** için verilen formülle uyumludur.

F → G: son hidrolizle doğrulama.

Hidroliz hem metil esteri hem de kükürt üzerindeki asetil grubunu uzaklaştırır. Asitlendirme sonucunda **G**, 2-[1-(sülfanilmetil)siklopropil]asetik asit, $O=C(O)CC1(CC1)CS$, elde edilir.

Denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



Diğer ürünler metanol, CO, ve asetik asit, $CC(=O)O$, olur. Böylece **G** için gösterilen iki sübstitüent tam olarak elde edilir: aynı siklopropan karbonu üzerinde $-CH_2COOH$ ve $-CH_2SH$.

3.2 — Mekanizma ve stereokimya

Dililyum tuzunun organik bileşeni, iki lityum iyonunun, $[Li^+]$, eşlik ettiği **G'nin tiyolat–karboksilat dianyonu**, $[O^-]C(=O)CC1(CC1)C[S^-]$, yapısıdır.

Tiyolat kükürdü, **H**'nin stereojenik karbonuna karbon–oksijen bağının karşı tarafından saldırır. Ortaklanmamış elektron çifti yeni karbon–kükürt bağı oluştururken karbon–oksijen bağı kırılır ve bu bağı elektron çifti ayrılan metansülfonatın oksijenine geçer.

Bu eşzamanlı yer değiştirme, bir S_N2 mekanizmasından beklendiği gibi **konfigürasyonun tersinmesine** yol açar.

Açıklık sağlamak amacıyla tam stereokimyasal yapılar aşağıda verilmiştir:

- **H**, (1S)-1-{3-[(E)-2-(7-klorokinolin-2-il)etenil]fenil}-3-[2-(2-hidroksipropan-2-il)fenil]propil metansülfonat:
CS(=O)(=O)O[C@@H](CCc1cccc1C(C)(C)O)c1cccc(/C=C/c2ccc3ccc(Cl)cc3n2)c1
- **MK-0476**, oluşan *R* konfigürasyonlu tiyoeter:
O=C(O)CC1(CC1)CS[C@H](CCc1cccc1C(C)(C)O)c1cccc(/C=C/c2ccc3ccc(Cl)cc3n2)c1

Tepkimeye giren merkezde, **H**'deki oksijen ve üründeki kükürt en yüksek önceliğe sahiptir. Doğrudan bağlı aril grubu, metilen zincirinden daha yüksek önceliklidir; hidrojen ise en düşük önceliğe sahiptir. Dolayısıyla gösterilen tersinme $S \rightarrow R$ dönüşümüne karşılık gelir.

M, MK-0476'yı gösterebilir. Karboksilatının son protonlanması da dahil edildiğinde toplam tepkime şöyledir:



SMILES konfigürasyonları belirtir; ancak **arkadan saldırı ve eşzamanlı bağ oluşumu ile bağ kırılması**, yukarıdaki açıklamayla aktarılan mekanizma bilgileridir.

3.3 — Her iki derişimi üç katına çıkarmanın etkisi

Önerilen elementer S_N2 tepkimesi için

$$v = k[H][G^{2-}].$$

Her iki derişim üç katına çıkarıldıktan sonra

$$v' = k(3[H])(3[G^{2-}]) = 9k[H][G^{2-}] = 9v.$$

Dolayısıyla hız **dokuz katına** çıkar. Çarpan kesindir. Derişimler mol L^{-1} , hız ise $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ cinsinden ifade edilirse, *k*'nın birimi $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ olur.

3.4 — Bromoetanla oluşan ürünler

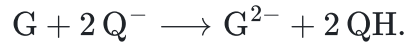
Bu yer değiştirmelerde bromoetan, CCBr , etil grubunu sağlar ve bromür iyonu, $[\text{Br}^-]$, ayrılır.

G'nin karboksilik asit grubu, tiyol grubundan daha asidiktir. Buna göre bir eşdeğer kuvvetli baz karboksilatı, iki eşdeğer ise tiyolat–karboksilat dianyonunu oluşturur.

Q^- , belirtilmemiş bazı; QH ise onun eşlenik asidini gösterebilir.

(a) İki eşdeğer baz

Her iki asidik proton da uzaklaştırılır:



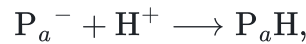
Tiyolat kükürdü bromoetana karşı daha etkin nükleofildir ve etillenir:



Burada P_a^- , **2-[1-[(etilsülfanil)metil]siklopropil]asetat**, $\text{CCSCC1(CC1)CC(=O)[O-]}$, iyonudur.

İstenen çizimde siklopropan halkasını koruyunuz ve $-\text{CH}_2\text{COO}-$ ile $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ gruplarını aynı halka karbonuna yerleştiriniz.

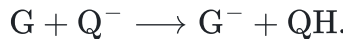
Asidik son işlem uygulanırsa,



burada P_aH , karşılık gelen nötr asit, $\text{CCSCC1(CC1)CC(=O)O}$, bileşiğidir.

(b) Bir eşdeğer baz

Yalnızca karboksilik asidin protonu uzaklaştırılır:



Bu **G'nin karboksilat monoanyonunun** yapısı $\text{O}=\text{C}([\text{O-}])\text{CC1(CC1)CS}$ şeklindedir. Karboksilat oksijeni bromoetana saldırır:



P_b ürünü, **etil 2-[1-(sülfanilmetil)siklopropil]asetat**, $\text{CCOC(=O)CC1(CC1)CS}$, bileşiğidir.

Çizimde $-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2\text{SH}$ gruplarını aynı siklopropan karbonuna yerleştiriniz.

3.5 — Yükseltgenerek dimerleşme

Yükseltgenme, iki **G** molekülünün kükürt atomlarını bir $\text{S}-\text{S}$ tekli bağıyla birleştirir ve iki tiyol hidrojenini uzaklaştırır.

Herhangi bir yükseltgen belirtilmediğinden, denkleştirilmiş yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



P_{SS} ürünü, **bis{[1-(karboksimetil)siklopropil]metil} disülfür**, şu yapıdadır:



ve formülü $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$ 'dir.

Yapıyı tam olarak çizmek için iki **G** molekülünü kükürt atomları üzerinden bağlayınız; iki $\text{S}-\text{H}$ bağının yerine bir $\text{S}-\text{S}$ bağı koyunuz. Her iki karboksilik asit grubu da korunur.

SMILES, ortaklanmamış elektron çiftlerini açıkça göstermez. Şunları ekleyiniz:

- Her kükürt atomuna iki ortaklanmamış elektron çifti: dört çift.
- Dört oksijen atomunun her birine iki ortaklanmamış elektron çifti: sekiz çift.

Dolayısıyla **yirmi dört bağ yapmayan elektron** içeren **on iki ortaklanmamış elektron çifti** vardır. Nötr disülfürdeki tüm atomların formal yükü sıfırdır.

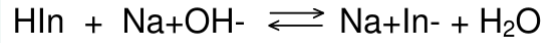
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Bir asit-baz indikatörünün spektrofotometrisi

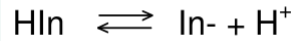
Bu soruda isteğe bağlı olarak kullanmanız için grafik kâğıdı verilmiştir.

Kullanmayı tercih ederseniz, grafik kâğıdının sağ üst köşesine adınızı ve kimlik kodunuzu okunaklı harflerle yazınız.

HIn zayıf asidik bir indikatördür.



şu şekilde de gösterilir:



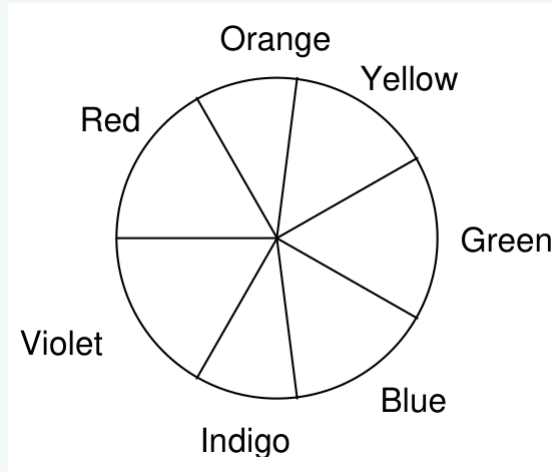
Normal sıcaklıklarda bu indikatörün asit ayrışma sabiti $K_a = 2.93 \times 10^{-5}$ değerindedir.

Bu indikatörün kuvvetli asidik ve kuvvetli bazik ortamlardaki $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ (mol dm^{-3}) çözeltilerine ait absorbans verileri (1.00 cm'lik küvetlerde) aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Absorbans Verileri (A)

$\lambda, \text{ nm}$	$pH = 1.00$	$pH = 13.00$
400	0.401	0.067
470	0.447	0.050
485	0.453	0.052
490	0.452	0.054
505	0.443	0.073
535	0.390	0.170
555	0.342	0.342
570	0.303	0.515
585	0.263	0.648
615	0.195	0.816
625	0.176	0.823
635	0.170	0.816
650	0.137	0.763

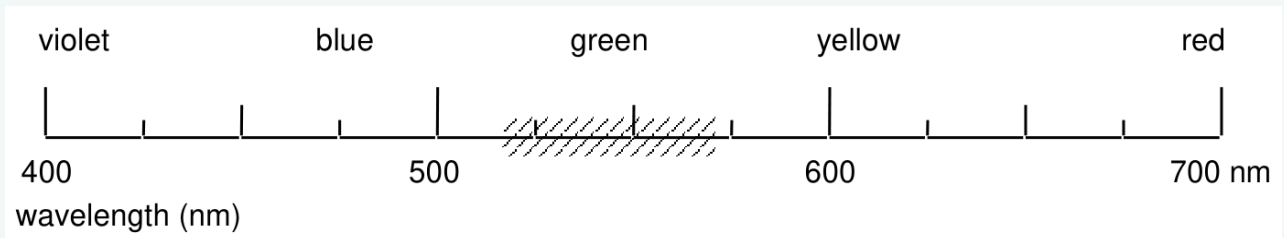
λ , nm	$pH = 1.00$	$pH = 13.00$
680	0.097	0.588



4.1 İndikatörün a) asidik ve b) bazik biçimlerinin gözlenen rengini tahmin ediniz.

"50 nm genişliğinde bir şerit" kullanarak, cevap kâğıdındaki dalga boyu ölçeğinde, tabloda verilen pH değerlerinde indikatörün rengine karşılık gelen uygun bölgeyi tarayınız.

Örneğin, gözlenen renk yeşil ise cevabınız şu şekilde görünmelidir:



4.2 Işık kaynağı ile numune arasına bir filtre yerleştirilmiştir. Kuvvetli asidik bir ortamda indikatörün fotometrik analizi için hangi renkte bir filtre en uygun olur?

4.3 Kuvvetli bazik bir ortamda indikatörün fotometrik analizi için hangi dalga boyu aralığı en uygun olur?

4.4 İndikatörün bazik biçiminin $1.00 \times 10^{-4} \text{ M (mol dm}^{-3}\text{)}$ çözeltisinin absorpsansı, 2.50 cm'lik bir küvette 545 nm'de ölçülseydi ne olurdu?

4.5 İndikatör çözeltileri kuvvetli asidik bir çözeltide (HCl , $pH = 1$) ve kuvvetli bazik bir çözeltide (NaOH , $pH = 13$) hazırlanmıştır. Bu iki ortamda sırasıyla 490 nm ve 625 nm'de absorpsans ile derişim arasında tam doğrusal ilişkiler gözlenmiştir.

İki dalga boyundaki molar absorptivite değerleri şöyledir:

	$\lambda = 490 \text{ nm}$	$\lambda = 625 \text{ nm}$
HIn (HCl)	$9.04 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$3.52 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\text{In}^- (\text{NaOH})$	$1.08 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$1.65 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$)

HIn indikatörünün sulu $1.80 \times 10^{-3} \text{ M (mol dm}^{-3}\text{)}$ çözeltisinin bu iki dalga boyundaki absorpsansını (1.00 cm'lik küvette) hesaplayınız.

Cevaplar

- **4.1 a)** Asidik biçim: **turuncu**; yaklaşık **600–650 nm** aralığında 50 nm genişliğinde bir şeridi tarayınız. b) Bazik biçim: **mavi**; yaklaşık **450–500 nm** aralığını tarayınız.
- **4.2** **485–490 nm** civarındaki ışığı geçiren bir **mavi filtre**.
- **4.3** **625 nm** civarındaki soğurma maksimumu, tercihen yaklaşık **615–635 nm** aralığı.
- **4.4** Doğrusal interpolasyon kullanılarak $A_{545} \approx 0.128 \approx 0.13$.
- **4.5** $A_{490} = 1.46$, $A_{625} = 0.913$.

Absorbans boyutsuzdur.

Çözüm

4.1

İndikatörün asidik biçimi HIn ve eşlenik baz anyonu In^- , genel gösterimlerdir: soruda belirli bir kimyasal adın veya yapısal SMILES gösteriminin belirlenmesini sağlayacak herhangi bir molekül yapısı verilmemiştir.

Aralarındaki denge şöyledir:



burada H^+ , SMILES gösterimi $[\text{H}^+]$ olan protondur. Dolayısıyla,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}.$$

$pH = 1.00$ değerinde,

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{2.93 \times 10^{-5}}{10^{-1}} = 2.93 \times 10^{-4},$$

olduğundan spektrum esas olarak asidik biçime aittir. $pH = 13.00$ değerinde bu oran 2.93×10^8 olduğundan spektrum esas olarak bazik biçime aittir.

Gözlenen renk, çözeltiden geçen ışıktan kaynaklanır ve başlıca soğurulan rengin yaklaşık olarak tamamlayıcısıdır.

- **a) Asidik biçim:** Soğurma maksimumu, mavi bölgede, 485 nm civarındadır. Soğurma daha uzun dalga boylarına doğru azalır ve **turuncu** bir görünüm ortaya çıkar. Cevap kâğıdında turuncu bölgede, yaklaşık **600–650 nm** aralığında 50 nm genişliğinde bir aralığı tarayınız.
- **b) Bazik biçim:** Soğurma, turuncu–kırmızı bölgede, 625 nm civarında en güçlüdür; mavi ışık ise büyük ölçüde geçirilir. Bu nedenle çözelti **mavi** görünür. Yaklaşık **450–500 nm** aralığını tarayınız.

4.2

Beer–Lambert yasası şöyledir:

$$A = \epsilon bc,$$

burada ϵ molar absorptivite, b optik yol uzunluğu ve c derişimdir. Derişime duyarlılık, ϵ değerin en büyük olduğu yerde en yüksektir.

Asidik biçimin tabloda verilen en büyük absorbans değeri 485 nm dalga boyundadır:

$$A_{485} = 0.453.$$

Bu nedenle, **485–490 nm** civarındaki ışığı geçiren bir **mavi filtre** kullanınız.

4.3

Bazik biçim için,

$$A_{615} = 0.816, \quad A_{625} = 0.823, \quad A_{635} = 0.816.$$

Merkezi **625 nm** olan **615–635 nm** bölgesi, yüksek soğurmaya nispeten düz bir maksimumla bir araya getirir. Bu nedenle derişime yüksek duyarlılık sağlar ve dalga boyu ayarındaki küçük hatalara duyarlılığı azaltır.

4.4

Önce referans çözeltinin 545 nm dalga boyundaki absorbansını tahmin edelim; bu çözeltinin derişimi ve optik yol uzunluğu şöyledir:

$$c_{\text{ref}} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b_{\text{ref}} = 1.00 \text{ cm}.$$

535 ile 555 nm arasında doğrusal interpolasyon yapılırsa

$$A_{545,\text{ref}} \approx 0.170 + \frac{545 - 535}{555 - 535} (0.342 - 0.170) = 0.256.$$

Dalga boyu ve kimyasal biçim sabit tutulduğunda absorbans, bc ile orantılıdır. Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} A_{545} &= A_{545,\text{ref}} \frac{bc}{b_{\text{ref}} c_{\text{ref}}} \\ &\approx 0.256 \left(\frac{2.50 \text{ cm}}{1.00 \text{ cm}} \right) \left(\frac{1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}{5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} \right) \\ &= \boxed{0.128 \approx 0.13}. \end{aligned}$$

4.5

Zayıf asit kısmen ayrıştığı için sulu çözelti indikatörün her iki biçimini de içerir. İndikatörün analitik derişimi

$$C = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

olsun. Suyun proton derişimine katkısını ihmal ederek

$$[\text{In}^-] = [\text{H}^+] = x, \quad [\text{HIn}] = C - x.$$

alalım. Bu durumda

$$K_a = \frac{x^2}{C - x},$$

olduğundan

$$x^2 + K_a x - K_a C = 0.$$

Fiziksel olarak anlamlı kök şöyledir:

$$\begin{aligned}
x &= \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} \\
&= \frac{-2.93 \times 10^{-5} + \sqrt{(2.93 \times 10^{-5})^2 + 4(2.93 \times 10^{-5})(1.80 \times 10^{-3})}}{2} \\
&= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.
\end{aligned}$$

Buna göre,

$$\begin{aligned}
[\text{In}^-] &= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\
[\text{HIn}] &= 1.80 \times 10^{-3} - 2.15469 \times 10^{-4} = 1.58453 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.
\end{aligned}$$

İndikatörün yaklaşık 12.0%'si ayrılmıştır; dolayısıyla denge hesabında $C - x$ ifadesini korumak uygundur.

İki türün absorptansları toplanır:

$$A_\lambda = b (\epsilon_{\text{HIn},\lambda} [\text{HIn}] + \epsilon_{\text{In}^-, \lambda} [\text{In}^-]).$$

$b = 1.00 \text{ cm}$, verilen molar absorptivite $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ biriminde ve derişimler M biriminde kullanılarak:

$$\begin{aligned}
A_{490} &= (1.00) [(9.04 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.08 \times 10^2)(2.15469 \times 10^{-4})] \\
&= 1.45569 \\
&= \boxed{1.46}.
\end{aligned}$$

Benzer şekilde,

$$\begin{aligned}
A_{625} &= (1.00) [(3.52 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.65 \times 10^3)(2.15469 \times 10^{-4})] \\
&= 0.913278 \\
&= \boxed{0.913}.
\end{aligned}$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Demirin allotropları ve martenzitin yoğunluğu

Demir metali 1811 K'de erir. Oda sıcaklığı ile erime noktası arasında demir metali farklı allotropik veya kristal biçimlerde bulunabilir. Oda sıcaklığından 1185 K'ye kadar demir metalinin kristal yapısı, α -demir olarak bilinen hacim merkezli kübik (bcc) bir örgüdür. 1185 K ile 1667 K arasında yapı yüzey merkezli kübik (fcc) hâle gelir ve γ -demir olarak adlandırılır. 1667 K'nin üzerinde, erime noktasına kadar demir, α -demirinkine benzer bir bcc yapısına geri döner. Bu son faz δ -demir olarak adlandırılır.

Saf demir metalinin 293 K'deki yoğunluğunun 7.874 g cm^{-3} olduğu veriliyor:

5.1 Demirin atom yarıçapını (cm cinsinden) hesaplayınız.

5.2 1250 K'deki yoğunluğunu (g cm^{-3} cinsinden) hesaplayınız.

Notlar: Metalin ısı genleşmesinden kaynaklanan küçük etkileri ihmal ediniz.

Kullandığınız tüm sembolleri açıkça tanımlayınız; örneğin, $r = \text{Fe}$ atomunun yarıçapı.

Çelik, kristal örgünün (demir) bazı ara yer boşluklarının ("oyukların") küçük atomlar (karbon) tarafından doldurulduğu bir demir ve karbon alaşımıdır. Karbon içeriği genellikle % 0.1 ile % 4.0 arasında değişir. Bir yüksek fırında, demir kütlece % 4.3 karbon içerdiğinde erimesi kolaylaşır. Bu karışım çok hızlı soğutulursa karbon atomları α -demir fazı içinde dağılmış olarak kalır. Martenzit olarak adlandırılan bu yeni katı son derece sert ve kırılgandır. Birim hücresi hafifçe çarpılmış olsa da bu katının (martenzitin) birim hücre boyutu α -demirinkiyile (bcc) aynıdır.

Karbon atomlarının demir yapısı içinde düzgün dağıldığını varsayarak:

5.3 Kütlece % 4.3 C içeren martenzitte α -demirin birim hücresi başına ortalama karbon atomu sayısını hesaplayınız.

5.4 Bu malzemenin yoğunluğunu (g cm^{-3} cinsinden) hesaplayınız.

Molar kütleler ve sabitler:

$$M(\text{Fe}) = 55.847 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}) = 12.011 \text{ g mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1:** $r = 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}$.
- **5.2:** 1250 K'de $\rho_\gamma = 8.572 \text{ g cm}^{-3}$.
- **5.3:** 0.42 karbon atomu, birim hücre başına ortalama (hesaplanan değer 0.4178).
- **5.4:** $\rho_{\text{martensite}} = 8.23 \text{ g cm}^{-3}$.

Çözüm

5.1 Demirin atom yarıçapı

r demirin atom yarıçapı, a_α kübik α -demir birim hücresinin kenar uzunluğu ve ρ_α yoğunluğu olsun. $M(\text{Fe})$ demirin molar kütlesi, N_A ise Avogadro sabitidir.

293 K'de demir bcc yapısındadır. Geleneksel birim hücresinde, her biri sekiz hücre tarafından paylaşılan sekiz köşe atomu ve tamamen hücrenin içinde yer alan bir atom bulunur:

$$\text{Hücre başına demir atomu sayısı} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

Dolayısıyla,

$$\rho_\alpha = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A a_\alpha^3},$$

buradan

$$a_{\alpha} = \left[\frac{2M(\text{Fe})}{N_A \rho_{\alpha}} \right]^{1/3} = \left[\frac{2(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(7.874 \text{ g cm}^{-3})} \right]^{1/3} = 2.866561 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Bir bcc örgüsünde atomlar cisim köşegeni boyunca birbirine temas eder. Bu köşegenin uzunluğu $\sqrt{3} a_{\alpha}$ olup dört atom yarıçapına eşittir:

$$\sqrt{3} a_{\alpha} = 4r.$$

Böylece,

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a_{\alpha} = 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

5.2 1250 K'deki yoğunluk

1185 < 1250 < 1667 K olduğundan metal γ -demirdir ve fcc yapısındadır. a_{γ} birim hücrenin kenar uzunluğu, ρ_{γ} ise yoğunluğu olsun.

Bir fcc birim hücresi, sekiz köşe atomu ve her biri iki hücre tarafından paylaşılan altı yüzey merkezli atom içerir:

$$\text{Hücre başına demir atomu sayısı} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4.$$

Atomlar bir yüzey köşegeni boyunca birbirine temas eder; buradan

$$\sqrt{2} a_{\gamma} = 4r, \quad a_{\gamma} = 2\sqrt{2} r.$$

Aynı atom yarıçapı kullanılıp ısı genleşme ihmal edildiğinde,

$$a_{\gamma} = 3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Böylece,

$$\rho_{\gamma} = \frac{4M(\text{Fe})}{N_A a_{\gamma}^3} = \frac{4(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm})^3},$$

$$\boxed{\rho_{\gamma} = 8.572 \text{ g cm}^{-3}}.$$

5.3 Birim hücre başına ortalama karbon atomu sayısı

x martenzitin birim hücresi başına ortalama karbon atomu sayısı ve $w_C = 0.043$ karbonun kütle kesri olsun.

Karbon ara yerleri doldurduğundan hücre iki demir atomunu korur. Dolayısıyla hücrenin ortalama demir ve karbon kütleleri şöyledir:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A}, \quad m_C = \frac{xM(\text{C})}{N_A}.$$

Karbonun kütle kesri şöyledir:

$$w_C = \frac{m_C}{m_{\text{Fe}} + m_C} = \frac{xM(\text{C})}{2M(\text{Fe}) + xM(\text{C})}.$$

x için çözüldüğünde,

$$x = \frac{2M(\text{Fe})w_C}{M(\text{C})(1 - w_C)} = \frac{2(55.847)(0.043)}{(12.011)(0.957)} = 0.417837.$$

Buna göre,

$$x \approx 0.42 \text{ karbon atomu, birim hücre başına}.$$

Bu kesirli değer, çok sayıda hücre üzerinden alınan bir ortalamadır; tek tek hücrelerdeki karbon atomlarının sayısı tam sayıdır.

5.4 Martenzitin yoğunluğu

Soruda birim hücre hacminin a_α^3 olarak kaldığı belirtilmektedir. Hücre başına demir kütlesi de değişmezken karbon ek kütle sağlar.

Demirin kütle kesri $1 - w_C = 0.957$ olduğundan toplam hücre kütlesi $m_{Fe}/(1 - w_C)$ olur. Dolayısıyla,

$$\rho_{\text{martensite}} = \frac{m_{Fe}}{(1 - w_C)a_\alpha^3} = \frac{\rho_\alpha}{1 - w_C} = \frac{7.874}{0.957} \text{ g cm}^{-3} = 8.227795 \text{ g cm}^{-3}.$$

Böylece,

$$\rho_{\text{martensite}} = 8.23 \text{ g cm}^{-3}.$$

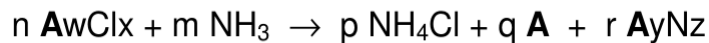
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Platin metallerinin saflaştırılması; bir ana grup klorürü ve amonyak

6.1 Dünyadaki platin grubu metal arzının büyük bir bölümü, bakır ve nikelin elektrolitik saflaştırılması sırasında elde edilen kalıntılardan sağlanır. Platin ve paladyumun geri kazanılmasına ilişkin bir akış şeması sonraki sayfada gösterilmiştir.

- Hem PtCl_6^{2-} hem de PdCl_4^{2-} anyonunun şeklini (geometrisini) açıkça çiziniz.
- Monomerik $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 'nin olası tüm stereoizomerik yapılarını açıkça çiziniz. Çizdiğiniz yapıları doğru stereokimyasal tanımlayıcılarıyla etiketleyiniz.
- Akış şemasının ikinci basamağında FeSO_4 'ün rolü nedir? Bu basamakta FeSO_4 'ün tepkimesi için denkleştirilmiş bir denklem yazınız.
- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 'nin havada kızdırılarak Pd meteline dönüştürülmesi için tam olarak denkleştirilmiş bir denklem yazınız. Bu tepkimede ne yükseltgenir ve ne indirgenir?

6.2 Bir ana grup klorürünün (24.71 g) amonyak (10.90 g) ile tepkimesi, aşağıdaki denkleme göre NH_4Cl (25.68 g), katı bir **A** elementi (2.57 g) ve bu elementin sarı kristal yapılı bir nitrüründen (7.37 g) oluşan bir ürün karışımı vermiştir.



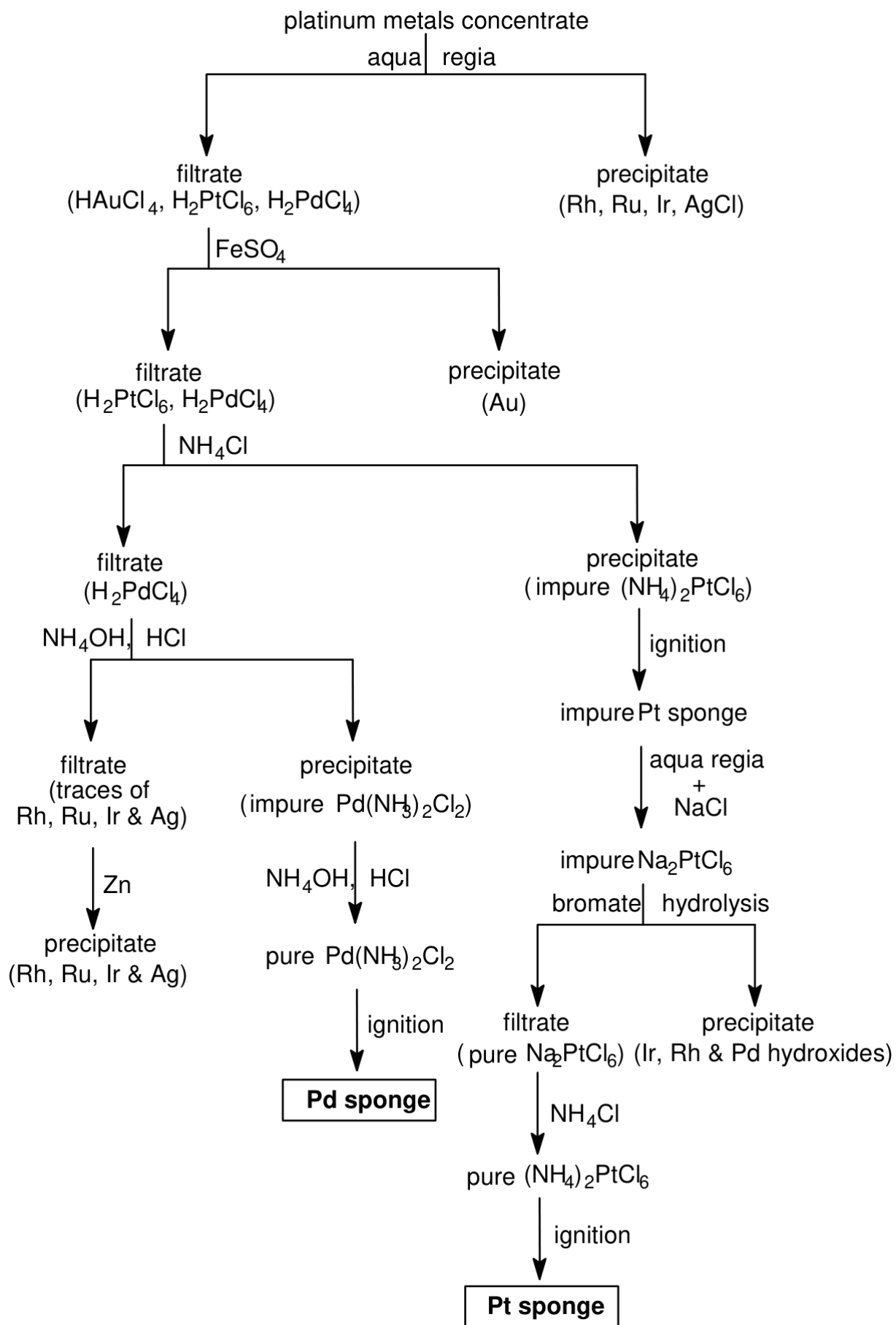
(burada n, m, p, q, r, w, x, y ve z belirlenecek katsayılarıdır)

Nitrürün bir örneği çekiçle vurulduğunda şiddetle patlamış, ancak ısıtıldığında kontrollü polimerleşme geçirerek metalik iletkenlik gösteren, bronz renkli, lifli bir katı oluşturmuştur. **A** elementi de ısıtıldığında polimerleşerek yüksek molekül ağırlıklı doğrusal bir polimer oluşturur.

Molar kütleler:

$$M(\text{Cl}) = 35.453 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{N}) = 14.007 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$$

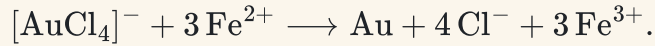
- i) **A** elementini belirleyiniz.
- ii) Klorürün amonyakla tepkimesi için tam olarak denkleştirilmiş bir denklem yazınız.
- iii) Yaygın yükseltgenme basamaklarını kabul ederek bu tepkimede yer alan denkleştirilmiş yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkime denklemlerini yazınız.



Platin ve Paladyumun Saflaştırılması Yöntemi

Cevaplar

- **6.1(i)** $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ **oktahedral**; $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ **kare düzlemseldir**.
- **6.1(ii)** İki stereoizomer vardır: **cis-diamindikloridopaladyum(II)** ve **trans-diamindikloridopaladyum(II)**. Özdeş ligandlar cis izomerinde komşu, trans izomerinde ise karşılıklı konumlarda bulunur.
- **6.1(iii)** FeSO_4 , altını çöktüren bir **indirgendir**:

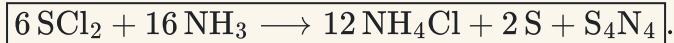


- **6.1(iv)**



Amonyak ligandındaki azot yükseltgenir; paladyum(II) ve oksijen indirgenir.

- **6.2(i) A, kükürttür.**
- **6.2(ii)** Klorür, **kükürt diklorür**, SCl_2 , nitrür ise **tetrakükürt tetranitrür**, S_4N_4 'tür:



Böylece

$$(n, m, p, q, r) = (6, 16, 12, 2, 1), \quad (w, x, y, z) = (1, 2, 4, 4).$$

- **6.2(iii)** Kükürt, +2'den +3 ve 0'a disproporsiyonlaşır. Denkleştirilmiş yarı tepkimeler



ve



Adlar ve SMILES gösterimleri, aşağıda çözümün ilgili bölümlerinde verilmiştir.

Çözüm

6.1(i)

Aşağıdaki koordinasyon SMILES gösterimlerinde, ligandlardan metale elektron çifti verilerek oluşan bağlar için oklar kullanılmıştır. Uzaysal geometrileri sözcüklerle açıkça belirtilmiştir.

İyon	Adı ve SMILES gösterimi	Geometri ve çizimin ayrıntılı tarifi
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Hekzakloridoplatinat(IV), $[\text{Cl}-] \rightarrow [\text{Pt}+4]$ ($\leftarrow [\text{Cl}-]$) ($\leftarrow [\text{Cl}-]$) ($\leftarrow [\text{Cl}-]$) ($\leftarrow [\text{Cl}-]$) ($\leftarrow [\text{Cl}-]$) ($\leftarrow [\text{Cl}-]$)	Oktahedral: Platini merkeze, dört klorido ligandını ekvator düzlemindeki bir karenin köşelerine ve iki aksenal klorido ligandını merkezin tam üstüne ve altına yerleştiriniz.
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	Tetrakloridopaladat(II), $[\text{Cl}-] \rightarrow [\text{Pd}+2]$ ($\leftarrow [\text{Cl}-]$) ($\leftarrow [\text{Cl}-]$) ($\leftarrow [\text{Cl}-]$) ($\leftarrow [\text{Cl}-]$)	Kare düzlemsel: Paladyumu bir karenin merkezine, dört klorido ligandını ise karenin köşelerine, hepsi aynı düzlemde olacak şekilde yerleştiriniz.

Metallerin yükseltgenme basamakları yük denkliğinden bulunur:

$$[\text{PtCl}_6]^{2-} : x + 6(-1) = -2 \Rightarrow x = +4,$$

$$[\text{PdCl}_4]^{2-} : x + 4(-1) = -2 \Rightarrow x = +2.$$

Bunlar, bir d^6 iyonu olan platin(IV)'ün olağan altı koordinasyonlu, oktahedral geometrisi ve bir d^8 iyonu olan paladyum(II)'nin olağan dört koordinasyonlu, kare düzlemsel geometrisidir.

6.1(ii)

Paladyum(II) kompleksi kare düzlemseldir. İki özdeş amin ligandı ve iki özdeş klorido ligandı olduğunda, yalnızca komşu ve karşılıklı yerleşimler birbirinden farklıdır.

Stereoizomer	SMILES	Çizimin ayrıntılı tarifi
cis-Diamindikloridopaladyum(II)	<chem>[NH3]->[Pd@SP1+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>	Paladyumu merkeze, amin ligandlarını kuzeye ve doğuya, klorido ligandlarını ise güneye ve batıya yerleştiriniz. Her bir özdeş ligand çifti merkezde 90° 'lik açı oluşturur.
trans-Diamindikloridopaladyum(II)	<chem>[NH3]->[Pd@SP2+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>	Paladyumu merkeze, amin ligandlarını kuzeye ve güneye, klorido ligandlarını ise doğuya ve batıya yerleştiriniz. Her bir özdeş ligand çifti merkezde 180° 'lik açı oluşturur.

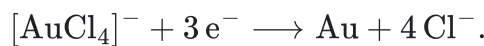
Dört verici atomun tamamı aynı düzlemde bulunur. Yazılan atom sıralaması için genişletilmiş SMILES tanımlayıcıları @SP1 ve @SP2, sırasıyla cis ve trans konfigürasyonlarını birbirinden ayırır. İzomerlerin hiçbirisi optikçe aktif değildir.

6.1(iii)

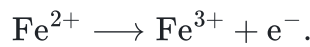
Demir(II) sülfat, FeSO_4 , SMILES [Fe+2].[O-]S(=O)(=O)[O-], çözünmüş altın(III)'ü metalik altına indirgeyen demir(II) iyonlarını sağlar. Böylece altın, platin-paladyum çözeltisinden uzaklaştırılır.

Tepkimeye giren altın kompleksi tetrakloridoaurat(III), $[\text{AuCl}_4]^-$, SMILES [Cl-]->[Au+3](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-], iyonudur.

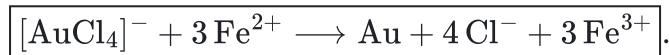
Bu iyonun indirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Demir(II) yükseltgenir:



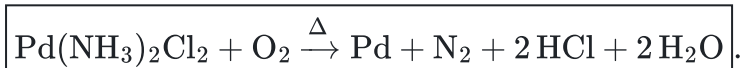
İkinci yarı tepkime üç ile çarpılıp ilkinde eklendiğinde şu denklem elde edilir:



Burada demir(II) iyonu [Fe+2], demir(III) iyonu [Fe+3] ve klorür iyonu [Cl-] ile gösterilir. Sülfat seyirci iyonudur.

6.1(iv)

Havada kızdırma işleminin tamamlanması şu denklemle gösterilir:



Havanın sağladığı moleküler reaktif **dioksijen**, $\text{O}=\text{O}$, moleküldür. Moleküler ürünler **diazot**, $\text{N}\equiv\text{N}$; **hidrojen klorür**, Cl; ve **su**, O, molekülleridir.

Yükseltgenme basamağı değişimleri şöyledir:

İlgili atomlar	Değişim	Kompleks başına elektron denklği
Amonyak ligandlarındaki iki azot atomu	$-3 \rightarrow 0$	Toplam $6e^-$ verir
Paladyum	$+2 \rightarrow 0$	$2e^-$ alır
İki oksijen atomu	$0 \rightarrow -2$	Toplam $4e^-$ alır

Dolayısıyla azot yükseltgenirken hem paladyum hem de oksijen indirgenir. Klor -1 , hidrojen ise $+1$ yükseltgenme basamağında kalır.

6.2(i)

Nitel gözlemler elementin **kükürt** olduğunu gösterir. Elementel күкүрт genellikle **siklooktakükürt**, S_8 , SMILES $S1SSSSSSS1$, biçiminde bulunur. Taç biçimindeki halkaları ısıtıldığında açılarak uzun күкүрт zincirleri oluşturur; SMILES gösterimi, taç konformasyonunu değil, halkadaki atomların bağlanma düzenini belirtir.

Sarı renkli, darbeye duyarlı nitrür, yerleştirilmiş kafes gösterimi $S12=NS3=NS2=NS3=N1$ olan **tetrakükürt tetranitrür**, S_4N_4 'tür. Gerçek yapısı, delokalize күкүрт-azot bağları ve halka içinden geçen zayıf күкүрт-күкүрт etkileşimleri içeren, düzlemsel olmayan bir kafestir. İletken bir күкүрт-azot malzemesine dönüşmesi, diğer gözlemle uyumludur.

Kütle verileri nicel bir kontrol sağlar. Verilen molar kütlelerden,

$$M(NH_3) = 14.007 + 3(1.008) = 17.031 \text{ g mol}^{-1},$$
$$M(NH_4Cl) = 14.007 + 4(1.008) + 35.453 = 53.492 \text{ g mol}^{-1}.$$

Buna göre

$$n(NH_3) = \frac{10.90}{17.031} = 0.6400 \text{ mol},$$
$$n(NH_4Cl) = \frac{25.68}{53.492} = 0.4801 \text{ mol}.$$

Amonyum klorürde bulunmayan azot atomları nitrürde bulunmalıdır. Hesaplama sırasında daha fazla basamak korunduğunda,

$$n(\text{nitrürdeki N atomları}) = 0.15994 \text{ mol}.$$

Bunların kütlesi

$$m(\text{nitrürdeki N}) = (0.15994)(14.007) = 2.240 \text{ g}.$$

Dolayısıyla,

$$m(\text{nitrürdeki A}) = 7.37 - 2.240 = 5.130 \text{ g}.$$

Sorudaki genel formül için,

$$\frac{y}{z}M(A) = \frac{5.130 \text{ g}}{0.15994 \text{ mol}} = 32.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

Belirlenen nitrürdeki 1:1 күкүрт/azot oranından, күкүrdün molar kütlesi yaklaşık 32.1 g mol^{-1} olarak çıkarılır; bu değer күкүrtle uyumludur.

Sayısal bileşim, basit formüle ilişkin bir kısıt getirir; moleküler nitrürün S_4N_4 olarak belirlenmesinde, açıklanan kimyasal özelliklerinden de yararlanır.

6.2(ii)

Başlangıçtaki klorürün içerdiği klorun tamamı amonyum klorürde bulunur. Dolayısıyla

$$n(\text{Cl atomları}) = 0.48007 \text{ mol},$$

ve

$$m(\text{Cl}) = (0.48007)(35.453) = 17.020 \text{ g}.$$

Buna göre başlangıçtaki klorürün içerdiği kükürdün kütlesi

$$m(\text{klorürdeki S}) = 24.71 - 17.020 = 7.690 \text{ g}.$$

Kükürt için çıkarılan molar kütle kullanıldığında,

$$n(\text{klorürdeki S}) \simeq \frac{7.690}{32.07} = 0.2398 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{n(\text{Cl atomları})}{n(\text{S atomları})} \simeq \frac{0.4801}{0.2398} = 2.002 \simeq 2.$$

Klorür, **kükürt diklorür**, SCl_2 , SMILES ClSCl , bileşiğidir.

Diğer türler **amonyak**, NH_3 , SMILES N , ve **amonyum klorür**, NH_4Cl , SMILES $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, bileşikleridir.

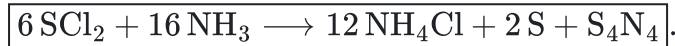
Ürün miktarları yaklaşık olarak şöyledir:

$$n(\text{elementel S atomları}) = \frac{2.57}{32.07} = 0.0801 \text{ mol},$$
$$n(\text{S}_4\text{N}_4) = \frac{0.15994}{4} = 0.03998 \text{ mol}.$$

Tüm miktarlar yaklaşık 0.0400 mol'e bölündüğünde

$$n(\text{SCl}_2) : n(\text{NH}_3) : n(\text{NH}_4\text{Cl}) : n(\text{elementel S atomları}) : n(\text{S}_4\text{N}_4) \\ \simeq 6 : 16 : 12 : 2 : 1.$$

Böylece, sorudaki gösterimle denkleştirilmiş denklem şöyledir:



S sembolü makroskopik elementel kükürdü ifade eder. Açıkça S_8 cinsinden yazıldığında aynı denklik şöyledir:



İstenen katsayılar şunlardır:

$$\boxed{n = 6, m = 16, p = 12, q = 2, r = 1, w = 1, x = 2, y = 4, z = 4}.$$

Verilen reaktif kütlelerinin toplamı 35.61 g, ürün kütlelerinin toplamı ise 35.62 g'dır. Bu 0.01 g'lık fark, kütlelerin belirtilen hassasiyetiyle uyumludur.

6.2(iii)

Kükürt diklorürde klorun yükseltgenme basamağı -1 olduğundan kükürdünki $+2$ 'dir.

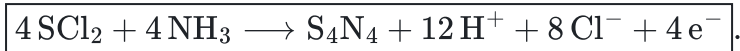
Tetrakükürt tetranitrürde, yaygın kabule göre azota -3 yükseltgenme basamağı atandığında kükürt için

$$4x + 4(-3) = 0 \Rightarrow x = +3$$

elde edilir. Elementel kükürdün yükseltgenme basamağı 0'dır.

Sonuç olarak, dört kükürt atomu +2'den +3'e yükseltgenerek dört elektron verirken iki kükürt atomu +2'den 0'a indirgenerek dört elektron alır. Azot -3 yükseltgenme basamağında kalır.

Denkleştirilmiş bir yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Buna karşılık gelen indirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Hidrojen iyonunun, H^+ , SMILES gösterimi $[\text{H}^+]$ biçimindedir. Bu protonlar, denkleştirme amacıyla kullanılan ara türlerdir: ek amonyak bunları bağlayarak **amonyum iyonunu**, NH_4^+ , SMILES $[\text{NH}_4^+]$, oluşturur:



Bu denklemler toplanıp amonyum ve klorür iyonları amonyum klorür olarak birleştirildiğinde yeniden şu denklem elde edilir:



Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Klorun genleşmesinin ve nikel amin/etilendiamin komplekslerinin termodinamiği

7.1 İdeal gaz yasasına uyduğu varsayılabilen, başlangıçta 300 K sıcaklıkta ve 1.01325×10^7 Pa basınçta bulunan bir mol Cl_2 (g), 1.01325×10^5 Pa sabit dış basınca karşı, son basıncı 1.01325×10^5 Pa olana kadar genişletiliyor. Genleşme sonucunda gaz 239 K sıcaklığa (Cl_2 'nin normal kaynama noktasına) soğuyor ve 0.100 mol Cl_2 yoğunlaşıyor.

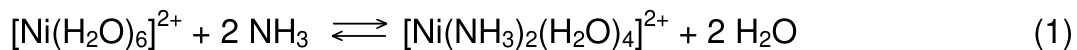
Cl_2 (l)'nin normal kaynama noktasındaki buharlaşma entalpisi $20.42 \text{ kJ mol}^{-1}$, Cl_2 (g)'nin sabit hacimdeki molar ısı kapasitesi $C_v = 28.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve Cl_2 (l)'nin yoğunluğu (239 K'de) 1.56 g cm^{-3} 'tür. Cl_2 (g) için sabit basınçtaki molar ısı kapasitesinin $C_p = C_v + R$ olduğunu varsayınız.

($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, $R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

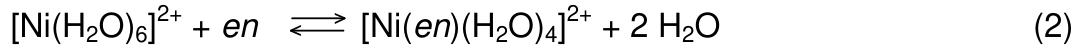
i) Cl_2 'nin ya eksiksiz moleküler orbital enerji diyagramını çizin ya da tam elektron dizilimini yazınız. Cl_2 'nin bağ mertebesi ve buna dayanarak bu molekülün diyamanyetik, ferromanyetik veya paramanyetik olup olmadığını öngörünüz.

ii) Yukarıda açıklanan değişimler için sistemin iç enerji değişimini (ΔE) ve entropi değişimini (ΔS_{sys}) hesaplayınız.

7.2 298 K'de seyreltik sulu çözeltide gerçekleşen aşağıdaki tepkimeler için:



$\ln K_c = 11.60$ ve $\Delta H^0 = -33.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

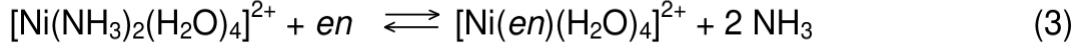


$$\ln K_c = 17.78 \text{ ve } \Delta H^0 = -37.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Not: *en*, etilendiamindir (nötr, iki dişli bir ligand)

$$(R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

Seyreltik sulu çözeltide gerçekleşen [3] tepkimesi için 298 K'de ΔG^0 , ΔS^0 ve K_c 'yi hesaplayınız:



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **7.1(i)** Klorun, Cl_2 , SMILES ClCl , z eksenine bağ doğrultusunda alındığında, dolu moleküler orbitallerinin tam elektron dizilimi aşağıdaki gibidir. Her $(\pi n p_{x,y})^4$, her biri iki elektron içeren iki eş enerjili orbitali gösterir.

$$\begin{aligned} &(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 \\ &(\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_{x,y})^4 (\pi_g^* 2p_{x,y})^4 (\sigma_u^* 2p_z)^2 \\ &(\sigma_g 3s)^2 (\sigma_u^* 3s)^2 (\sigma_g 3p_z)^2 (\pi_u 3p_{x,y})^4 (\pi_g^* 3p_{x,y})^4. \end{aligned}$$

Bağ mertebesi 1'dir ve molekül **diyamanyetiktir**.

- **7.1(ii)** Sistemin tamamı için:

$$\boxed{\Delta E = -3.59 \text{ kJ}}, \quad \boxed{\Delta S_{\text{sys}} = +21.34 \text{ J K}^{-1}}.$$

- **7.2** 298 K'de (3) tepkimesi için:

$$\boxed{\Delta G^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1}}, \quad \boxed{\Delta S^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}, \quad \boxed{K_c = 4.83 \times 10^2}.$$

Denge sabitinde alışılmış standart derişim kabulü kullanılmıştır.

Çözüm

7.1(i): Elektron dizilimi, bağ mertebesi ve manyetizma

Her klor atomu 17 elektron sağladığından Cl_2 toplam 34 elektron içerir. Cevaplar bölümündeki tam dizilim, bu 34 elektronun tümünü kapsar; karşı bağlayıcı $\sigma_u^*(3p_z)$ orbitali boştur.

İç kabuklardaki 20 elektron, eşit sayıda bağlayıcı ve karşı bağlayıcı orbitalde bulunduğundan bağ mertebesine katkıları birbirini götürür. 14 değerlik elektronunun:

- Sekizi bağlayıcı orbitallerde bulunur: ikisi $\sigma_g(3s)$, ikisi $\sigma_g(3p_z)$ ve dördü iki $\pi_u(3p)$ orbitalindedir.
- Altısı karşı bağlayıcı orbitallerde bulunur: ikisi $\sigma_u^*(3s)$ ve dördü iki $\pi_g^*(3p)$ orbitalindedir.

Dolayısıyla,

$$\text{bağ mertebesi} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - 6}{2} = \boxed{1}.$$

Dolu orbitallerin her birinde iki elektron bulunur. Eşleşmemiş elektron olmadığından molekül **diyamanyetiktir**.

7.1(ii): İç enerji ve entropi değişimleri

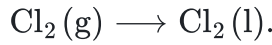
Son durumda sistem

$$n_g = 0.900 \text{ mol}, \quad n_l = 0.100 \text{ mol},$$

miktarlarında gaz ve sıvı içerir; sıcaklığı $T_f = 239 \text{ K}$ ve basıncı $P_f = 1 \text{ atm}$ 'dir.

Hem iç enerji hem de entropi hâl fonksiyonudur. Bu nedenle değişimlerini aşağıdaki tersinir referans yolu boyunca hesaplayabiliriz:

1. Başlangıçtaki 1 mol gazı 300 K'de izotermal olarak 100 atm'den 1 atm'ye genişletin.
2. Bu bir mol gazı 1 atm'de 300 K'den 239 K'ye soğutun.
3. 0.100 mol gazı 239 K ve 1 atm'de tersinir olarak yoğusturun:



Gerekli molar ısı kapasitesi şöyledir:

$$C_p = C_v + R = 28.66 + 8.314510 = 36.974510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

İç enerji

İdeal bir gaz için izotermal adımda $\Delta E_1 = 0$ olur. Soğumanın katkısı şöyledir:

$$\Delta E_2 = nC_v(T_f - T_i) = (1.000)(28.66)(239 - 300) = -1748.26 \text{ J}.$$

Buharlaştırma entalpisini iç enerji değişimine dönüştürmek için

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta U_{\text{vap}} + P_f(\bar{V}_g - \bar{V}_l).$$

bağıntısını kullanırız. $P_f \bar{V}_g = RT_f$ olduğundan,

$$\Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l.$$

Yoğuşma için işaret tersidir. Dolayısıyla

$$\Delta E = nC_v(T_f - T_i) - n_l \left(\Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l \right).$$

Küçük sıvı hacmi düzeltmesi için, geleneksel molar kütle değeri $M(\text{Cl}_2) \simeq 70.90 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında,

$$\bar{V}_l = \frac{M}{\rho} = \frac{70.90}{1.56} = 45.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 4.545 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Böylece

$$n_l P_f \bar{V}_l \simeq 0.461 \text{ J}.$$

Katkılar birleştirildiğinde,

$$\begin{aligned} \Delta E &= -1748.26 - (0.100) [20420 - (8.314510)(239)] - 0.461 \\ &= -3592.00 \text{ J}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{\Delta E = -3.59 \text{ kJ}}.$$

Entropi

Tersinir izotermal genleşme için,

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{P_i}{P_f} = (1.000)(8.314510) \ln 100 = 38.2897 \text{ J K}^{-1}.$$

Sabit basınçta soğuma için,

$$\Delta S_2 = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} = (1.000)(36.974510) \ln \frac{239}{300} = -8.40501 \text{ J K}^{-1}.$$

Normal kaynama noktasında tersinir yoğuşma, sabit sıcaklıkta gizli ısı açığa çıkarır:

$$\Delta S_3 = -\frac{n_l \Delta H_{\text{vap}}}{T_f} = -\frac{(0.100)(20420)}{239} = -8.54393 \text{ J K}^{-1}.$$

Böylece

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= 38.2897 - 8.40501 - 8.54393 \\ &= \boxed{+21.34 \text{ J K}^{-1}}. \end{aligned}$$

Genleşmeden kaynaklanan entropi artışı, soğuma ve yoğuşmadan kaynaklanan entropi azalışlarını aşar. Gerçek genleşme tersinmez olsa da tersinir referans yolu, gerçek başlangıç ve son hâller arasındaki entropi farkını verir.

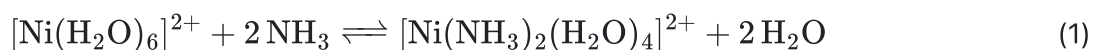
7.2: Nikel kompleksi dengeleri

Tepkimelerde kullanılan türler aşağıda tanımlanmıştır. Koordinasyon SMILES gösterimlerinde donör-metal bağları için oklar kullanılmıştır.

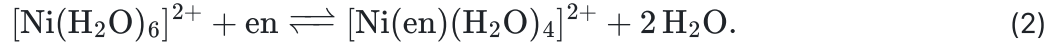
Tür ve adı	SMILES
H ₂ O, su	O
NH ₃ , amonyak	N
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ , etilendiamin (etan-1,2-diamin), kısaltması <i>en</i>	NCCN
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ , hekzaakua nikel(II) iyonu	[Ni+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
[Ni(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] ²⁺ , diamintetraakuanikel(II) iyonu	[Ni+2](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
[Ni(en)(H ₂ O) ₄] ²⁺ , tetraakua(etan-1,2-diamin)nikel(II) iyonu	[Ni+2]1(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[NH2]CC[NH2]->1

Bu kompleksler oktahedral koordinasyona sahiptir. Etilendiamin, her iki azot atomu üzerinden komşu koordinasyon konumlarına bağlanarak beş üyeli bir şelat halkası oluşturur. SMILES gösterimleri, belirli bir oktahedral stereoizomer atamadan bağlanma düzenini belirtir; soruda diamin kompleksinin cis ve trans biçimleri arasında ayrım yapılmamıştır.

Denkleştirilmiş tepkimeler

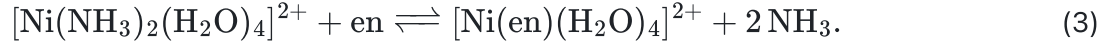


ve



şeklindedir.

(2) tepkimesi, (1) tepkimesinin tersiyle toplandığında hekzaakua kompleksi ve su sadeleşir ve



elde edilir.

Buna göre,

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0, \quad \Delta H_3^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0, \quad K_{c,3} = \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}}.$$

Denge sabiti

$$\ln K_{c,3} = 17.78 - 11.60 = 6.18,$$

olduğundan

$$K_{c,3} = e^{6.18} = 4.83 \times 10^2.$$

Burada derişimler, boyutsuz bir logaritma için gerektiği üzere, standart derişime göre ifade edilmiştir.

Standart Gibbs enerjisi değışimi

$$\begin{aligned} \Delta G_3^0 &= -RT \ln K_{c,3} \\ &= -(8.314510)(298)(6.18) \\ &= -15312.3 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Böylece

$$\Delta G_3^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Standart entropi değışimi

Öncelikle,

$$\Delta H_3^0 = (-37.2) - (-33.5) = -3.7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ kullanılarak,

$$\begin{aligned} \Delta S_3^0 &= \frac{\Delta H_3^0 - \Delta G_3^0}{T} \\ &= \frac{-3700 - (-15312.3)}{298} \\ &= 38.9676 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\Delta S_3^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Entropideki elverişli değışim şelat etkisiyle uyumludur: bir serbest etilendiamin molekülünün bağlanması, iki serbest amonyak molekülünü açığa çıkarır. Yer değıştirme ayrıca hafifçe ekzotermiktir.

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

Soru 8: Pt(100) üzerinde bakır tek tabakalarının elektrokimyasal biriktirilmesi

H_2SO_4 , CuSO_4 ve damıtık sudan bir elektrolit hazırlanmıştır ve hacmi 100.0 cm^3 tür. Elektrolitteki H^+ ve Cu^{2+} derişimleri sırasıyla $c(\text{H}^+) = 1.000 \text{ M}$ (mol dm^{-3}) ve $c(\text{Cu}^{2+}) = 1.000 \times 10^{-2} \text{ M}$ (mol dm^{-3}) dir. Elektrolite küp biçiminde iki platin elektrot daldırılmıştır. Her iki elektrot da yalnızca bir (100) yüzü elektrolitle temas eden tek kristallerdir (diğer beş yüz, elektrolitte kararlı olan bir yalıtkanla fiziksel olarak kapatılmıştır). Her bir elektrodun elektrolitle temas eden yüzey alanı 1.000 cm^2 ye eşittir. Elektroliz sırasında katot ile anot arasından toplam 2.0000 C yük geçirilir. Katotta eş zamanlı iki süreç gerçekleşir: epitaksiyel (tabaka tabaka) bir Cu tabakasının birikmesi ve H_2 gazı oluşumu. Anotta O_2 gazı oluşur. H_2 gazı aşağıdaki koşullarda bir balonda toplanır (ideal gaz davranışı varsayınız):

$T = 273.15 \text{ K}$ ve $P(\text{H}_2) = 1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$; H_2 hacmi 2.0000 cm^3 e eşittir

8.1 Elektrotlarda gerçekleşen süreçlerin denklemlerini yazınız.

8.2 Katotta oluşan H_2 gazının mol sayısını ve elektrot üzerinde biriken Cu mol sayısını hesaplayınız.

8.3 Pt (100) katodu üzerinde oluşan Cu tek tabakalarının sayısını hesaplayınız.

Pt örgü sabitinin $a(\text{Pt}) = 3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm}$ olduğunu dikkate alınız.

Hem Pt hem de Cu, fcc (yüzey merkezli kübik) kristalografik yapıya sahiptir.

Molar kütleler ve sabitler:

$$M(\text{H}) = 1.00795 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cu}) = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$$

$$e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = 22.4141 \text{ dm}^3$$

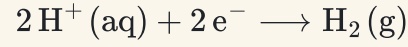
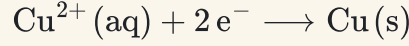
$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

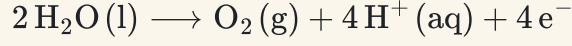
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 8.1 Katot:



Anot:



Moleküler ve iyonik türler bakır(II) iyonu $[\text{Cu}^{2+}]$, hidrojen iyonu $[\text{H}^{+}]$, moleküler hidrojen $[\text{H}_2]$, su O ve moleküler oksijen $\text{O}=\text{O}$ dur.

- 8.2

$$n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol},$$

$$n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

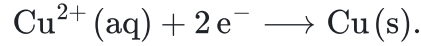
- 8.3

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ tek tabaka} \approx 668 \text{ tek tabaka}.$$

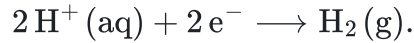
Çözüm

8.1

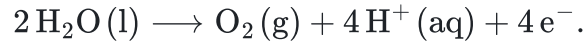
Katotta indirgenme gerçekleşir. Bakır(II) iyonları, iyon başına iki elektron alır; bakırın yükseltgenme basamağı +2 den 0 a değişir ve metalik bakır birikir:



Eş zamanlı olarak hidrojen iyonları moleküler hidrojene indirgenir. İki hidrojen iyonunun bir molekül oluşturmaları için iki elektron gerekir:



Anotta yükseltgenme gerçekleşir. Açığa çıkan oksijenin kaynağı sudur; oksijenin yükseltgenme basamağı sudaki -2 değerinden moleküler oksijendeki 0 değerine değişir. Asidik elektrolitte atomlar ve yük denkleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



8.2

Verilen hidrojen basıncı $1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$ olup 0.100000 atm değerine karşılık gelir. Gaz hacmini SI birimlerine dönüştürelim:

$$V = 2.0000 \text{ cm}^3 = 2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3.$$

İdeal gaz denklemini kullanarak,

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(1.01325 \times 10^4 \text{ Pa})(2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})} \\ &= 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Burada $\text{Pa m}^3 = \text{J}$ olduğundan sonuç mol birimindedir. Dolayısıyla,

$$n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Her bir mol hidrojen ve biriken her bir mol bakır, iki mol elektron tüketir. Buna göre katottaki yük dengesi şöyledir:

$$Q = 2F n(\text{H}_2) + 2F n(\text{Cu}).$$

Anottan da aynı toplam yük geçer; anottaki yük, katottaki bu dengeye ek bir katkı oluşturmaz. Böylece,

$$\begin{aligned} n(\text{Cu}) &= \frac{Q}{2F} - n(\text{H}_2) \\ &= \frac{2.0000 \text{ C}}{2(96485.3 \text{ C mol}^{-1})} - 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ &= 1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Çıkarma işleminden sonra yuvarlama yapıldığında şu sonuç elde edilir:

$$n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Tutarlılık kontrolü olarak, başlangıçtaki bakır(II) iyonlarının miktarı

$$(1.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})(0.1000 \text{ dm}^3) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

olup bu birikim için fazlasıyla yeterlidir.

8.3

Sorudaki epitaksiyel tabaka modelinde, bir bakır tek tabakası Pt(100) örgüsünün yüzey konumlarını işgal eder.

Bir fcc (100) yüzünde kenar uzunluğu a olan bir kare ele alalım. Bu kare, her biri bu tür dört kare tarafından paylaşılan dört köşe atomu ve bütünüyle karenin içinde yer alan bir yüzey merkezi atomu içerir. Dolayısıyla kare başına atom sayısı

$$4 \left(\frac{1}{4} \right) + 1 = 2.$$

olur. Buna göre yüzey atom yoğunluğu

$$\sigma_{(100)} = \frac{2}{a^2} = \frac{2}{(3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm})^2} = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}.$$

olur. Bakır yalnızca katodun elektrolitle temas eden yüzünde birikir. Bu yüzün $A = 1.000 \text{ cm}^2$ alanı için tam bir tek tabaka

$$N_1 = \sigma_{(100)} A = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ atom}.$$

içerir. Mol hesabındaki yuvarlanmamış değer kullanıldığında, biriken bakır atomlarının toplam sayısı

$$\begin{aligned} N_{\text{dep}} &= n(\text{Cu}) N_A \\ &= (1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol})(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 8.6798144 \times 10^{17} \text{ atom}. \end{aligned}$$

olur. Böylece birikimin tek tabaka sayısı cinsinden ifadesi

$$L = \frac{N_{\text{dep}}}{N_1} = \frac{n(\text{Cu}) N_A a^2}{2A} = 668.11296.$$

olur. Dolayısıyla,

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ tek tabaka} \approx 668 \text{ tek tabaka}.$$

fcc örgüsü ve bu örgünün (100) yönelimi, uzam boyunca yayılan bir metalik kristali tanımlar; moleküler SMILES gösterimleri bu yüzey geometrisini kodlamaz.

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