

IChO 2004

Teorik sorular ve çözümler · Kiel, Almanya · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2004/

Soru 1: Termodinamik

Peter, şubat ayındaki 18th yaş günü partisi için anne ve babasının bahçesindeki bir kulübeyi yapay plajı olan bir yüzme havuzuna dönüştürmeyi planlamaktadır. Suyu ve binayı ısıtmanın maliyetini tahmin etmek için Peter, doğal gazın bileşimine ve fiyatına ilişkin verileri edinir.

1.1 Tablo 1'de verilen doğal gazın ana bileşenleri olan metan ve etanın tam yanmasına ilişkin kimyasal denklemleri yazınız. Azotun seçilen koşullarda inert olduğunu varsayınız.

Tüm ürünlerin gaz hâlinde olduğunu varsayarak, yukarıdaki denklemlere göre metan ve etanın yanması için standart koşullarda ($1.013 \cdot 10^5$ Pa, 25.0°C) tepkime entalpisini, tepkime entropisini ve Gibbs enerjisini hesaplayınız.

Termodinamik özellikler ve doğal gazın bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.

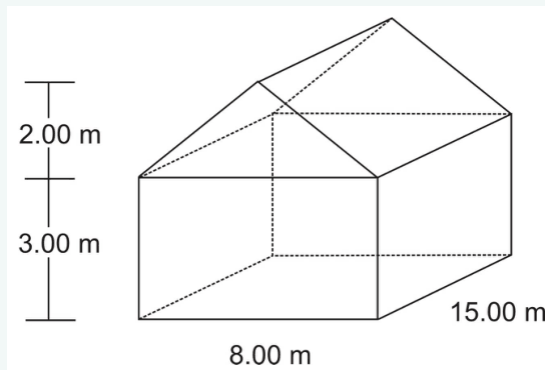
1.2 Kamu hizmeti şirketi PUC tarafından belirtilen doğal gaz yoğunluğu 0.740 g dm^{-3} (1.013×10^5 Pa, 25.0°C) değerindedir.

a) 1.00 m^3 doğal gazdaki metan ve etan miktarlarını (mol cinsinden) hesaplayınız (doğal gaz, metan ve etan ideal gaz değildir!).

b) Tüm ürünlerin gaz hâlinde olduğunu varsayarak, standart koşullarda 1.00 m^3 doğal gazın yanması sırasında ısı enerjisi olarak açığa çıkan yanma enerjisini hesaplayınız. (1.2a)'daki miktarı bulamadıysanız, 1.00 m^3 doğal gazın 40.00 mol doğal gaza karşılık geldiğini varsayınız.)

PUC'ye göre tüm ürünler gaz hâlindeyse yanma enerjisi, doğal gazın her m^3 'ü için 9.981 kWh olacaktır. b)'de elde ettiğiniz değerden sapma (yüzde olarak) ne kadardır?

Binanın içindeki yüzme havuzu 3.00 m genişliğinde, 5.00 m uzunluğunda ve (zeminin altında) 1.50 m derinliğindedir. Musluk suyunun sıcaklığı 8.00°C , binanın içindeki havanın sıcaklığı ise 10.0°C 'dir (binanın boyutları aşağıdaki şekilde verilmiştir). Suyun yoğunluğunu $\rho = 1.00 \text{ kg dm}^{-3}$ alınız ve havanın ideal gaz gibi davrandığını varsayınız.



1.3 Havuzdaki suyu 22.0 °C'ye ısıtmak için gereken enerjiyi (MJ cinsinden) ve başlangıçtaki hava miktarını (21.0 % O₂, 79.0 % N₂) 1.013 × 10⁵ Pa basınçta 30.0 °C'ye ısıtmak için gereken enerjiyi hesaplayınız.

Şubat ayında Kuzey Almanya'da dış ortam sıcaklığı yaklaşık 5 °C'dir. Binanın beton duvarları ve çatısı nispeten ince (20.0 cm) olduğundan enerji kaybı olacaktır. Bu enerji çevreye aktarılır (suya ve/veya toprağa aktarılan ısı kaybı ihmal edilmelidir). Duvarın ve çatının ısı iletkenliği 1.00 W K⁻¹ m⁻¹'dir.

1.4 Parti boyunca (12 saat) bina içindeki sıcaklığı 30.0 °C'de tutmak için gereken enerjiyi (MJ cinsinden) hesaplayınız.

PUC tarafından sağlanan 1.00 m³ doğal gazın fiyatı 0.40 €, 1.00 kWh elektriğin fiyatı ise 0.137 €'dur. Gazla ısıtma ekipmanının kiralınması Peter'a yaklaşık 150.00 €'ya mal olurken, buna karşılık gelen elektrikli ısıtıcıların kira bedeli yalnızca 100.00 € olacaktır.

1.5 Peter'ın "kış yüzme havuzu" için 1.3 ve 1.4'te hesaplanan toplam enerji gereksinimi (MJ cinsinden) nedir? Gazlı ısıtıcının verimi 90.0 % ise ne kadar doğal gaza ihtiyacı olacaktır? Doğal gaz veya elektrik kullanımının maliyetleri ayrı ayrı ne kadardır? Hesaplamalarınızda PUC tarafından verilen değerleri kullanınız ve elektrikli ısıtıcının verimini 100 % kabul ediniz.

Tablo 1: Doğal gazın bileşimi

Kimyasal madde	Mol kesri x	$\Delta_f H^0$ (kJ mol ⁻¹) ⁻¹	S^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ⁻¹	C_p^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ⁻¹
CO ₂ (g)	0.0024	-393.5	213.8	37.1
N ₂ (g)	0.0134	0.0	191.6	29.1
CH ₄ (g)	0.9732	-74.6	186.3	35.7
C ₂ H ₆ (g)	0.0110	-84.0	229.2	52.5
H ₂ O (l)	-	-285.8	70.0	75.3
H ₂ O (g)	-	-241.8	188.8	33.6
O ₂ (g)	-	0.0	205.2	29.4

Denklem:

$$J = E \times (A \times \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \times \Delta T \times d^{-1}$$

J bir sıcaklık gradyanı boyunca (duvar doğrultusu z) birim alan A ve birim zaman Δt başına enerji E akışı

d duvar kalınlığı

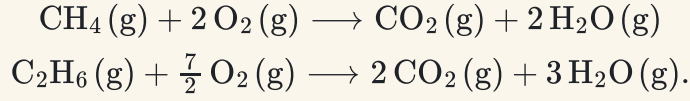
λ_{wall} ısı iletkenlik

ΔT binanın içi ile dışı arasındaki sıcaklık farkı

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1 Denkleştirilmiş yanma denklemleri şöyledir:



298.15 K'de **bir mol yakıt başına** termodinamik büyüklükler şöyledir:

Yakıt	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Metan C	-802.5	-5.3	-800.9
Etan CC	-1428.4	+46.6	-1442.3

- 1.2(a) 1.00 m³ doğal gazda:

$$n(\text{CH}_4) = 43.9 \text{ mol}, \quad n(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.496 \text{ mol}.$$

- 1.2(b) Açığa çıkan ısı:

$$Q = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}.$$

Yuvarlanmamış ara değerler kullanıldığında, PUC'nin değeri yaklaşık 0.086% **daha yüksektir**; bu da yaklaşık 0.1%'dir.

- 1.3

$$Q_{\text{water}} = 1.32 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad Q_{\text{air}} = 12.0 \text{ MJ}.$$

- 1.4

$$Q_{\text{loss}} = 1.56 \times 10^3 \text{ MJ}.$$

- 1.5 Toplam ısı gereksinimi ve doğal gaz hacmi:

$$Q_{\text{total}} = 2.88 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad V_{\text{gas}} = 89.2 \text{ m}^3.$$

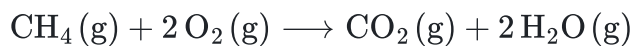
Ekipman kirası dâhil tahmini maliyetler **gaz için 185.68 €** ve **elektrik için 209.77 €**'dur. Gazla ısıtma yaklaşık **24.09 €** tasarruf sağlar.

Çözüm

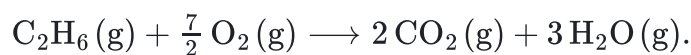
Çözüm boyunca kullanılan moleküller metan c (CH_4), etan cc (C_2H_6), oksijen o=o (O_2), karbon dioksit o=c=o (CO_2), su o (H_2O) ve azot N#N (N_2) şeklindedir. SMILES gösterimleri fiziksel hâli belirtmez; gaz ve sıvı hâldeki su, hâl simgeleriyle ayırt edilir.

1.1 — Yanma denklemleri ve termodinamik büyüklükler

Tam yanma, karbon atomlarını karbon dioksit, hidrojen atomlarını ise suya dönüştürür. Önce karbon, sonra hidrojen ve ardından oksijen denkleştirildiğinde



ve



elde edilir. Belirtilen varsayım altında azot değişmeden kalır. Her denklem bir mol yakıt için yazılmıştır.

Her iki tepkime için de

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{products}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ - \sum_{\text{reactants}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ,$$
$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{products}} \nu_i S_i^\circ - \sum_{\text{reactants}} \nu_i S_i^\circ,$$

ve $T = 25.0 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$ 'de

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

Metan için, gaz hâldeki suya ait veriler kullanıldığında,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= [-393.5 + 2(-241.8)] - [-74.6 + 2(0)] \\ &= \boxed{-802.5 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r S^\circ &= [213.8 + 2(188.8)] - [186.3 + 2(205.2)] \\ &= \boxed{-5.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -802.5 - (298.15)(-5.3 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-800.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Etan için,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= [2(-393.5) + 3(-241.8)] - [-84.0 + \frac{7}{2}(0)] \\ &= \boxed{-1428.4 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r S^\circ &= [2(213.8) + 3(188.8)] - [229.2 + \frac{7}{2}(205.2)] \\ &= \boxed{+46.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -1428.4 - (298.15)(46.6 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-1442.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

1.2(a) — Metan ve etan miktarları

Verilen yoğunluk doğrudan kütleyi verir:

$$m = \rho V = (0.740 \text{ g dm}^{-3})(1000 \text{ dm}^3) = 740 \text{ g}.$$

Standart olarak kullanılan molar kütleler alınır:

$$\begin{aligned}M(\text{CO}_2) &= 44.01 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{N}_2) &= 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{CH}_4) &= 16.04 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{C}_2\text{H}_6) &= 30.07 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Ortalama molar kütle, yanıcı olmayan bileşenler de dâhil olmak üzere, mol kesirleriyle ağırlıklandırılmış ortalamadır:

$$\begin{aligned}\overline{M} &= \sum_i x_i M_i \\ &= 0.0024(44.01) + 0.0134(28.02) + 0.9732(16.04) + 0.0110(30.07) \\ &= 16.42199 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Böylece

$$n_{\text{total}} = \frac{740}{16.42199} = 45.0615 \text{ mol.}$$

Bileşenlerin ayrı ayrı miktarları şöyledir:

$$n(\text{CH}_4) = x_{\text{CH}_4} n_{\text{total}} = 0.9732(45.0615) = 43.8539 \text{ mol} \approx \boxed{43.9 \text{ mol}},$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_6) = x_{\text{C}_2\text{H}_6} n_{\text{total}} = 0.0110(45.0615) = 0.495677 \text{ mol} \approx \boxed{0.496 \text{ mol}}.$$

Bu kütle ve mol kesri bağıntıları ideal gaz davranışı gerektirmez.

1.2(b) — Yanma ısısı ve PUC ile karşılaştırma

Sabit basınçta açığa çıkan ısı, yanma entalpisinin negatiftir. Yanma ısısına yalnızca metan ve etan katkıda bulunur:

$$\begin{aligned} Q_{\text{released}} &= -[n(\text{CH}_4)\Delta_r H_{\text{CH}_4}^\circ + n(\text{C}_2\text{H}_6)\Delta_r H_{\text{C}_2\text{H}_6}^\circ] \\ &= (43.8539)(802.5) + (0.495677)(1428.4) \\ &= 35900.8 \text{ kJ} \\ &= 35.9008 \text{ MJ.} \end{aligned}$$

1 kWh = 3.600 MJ olduğundan,

$$Q_{\text{released}} = \frac{35.9008}{3.600} = 9.97243 \text{ kWh.}$$

Dolayısıyla üç anlamlı rakamla,

$$\boxed{Q_{\text{released}} = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}}.$$

İstendiği gibi hesaplanan değer referans alındığında,

$$\begin{aligned} \text{sapma} &= \frac{Q_{\text{PUC}} - Q_{\text{calculated}}}{Q_{\text{calculated}}} \times 100\% \\ &= \frac{9.981 - 9.97243}{9.97243} \times 100\% \\ &= \boxed{0.0859\%}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla PUC'nin değeri yaklaşık 0.09% daha yüksektir; bu çok küçük fark yaklaşık 0.1%'dir.

1.3 — Suyun ve başlangıçtaki havanın ısıtılması

Verilen ısı kapasiteleri, sıcaklık aralıkları boyunca sabit kabul edilir.

Havuz suyu için,

$$V_{\text{water}} = (3.00)(5.00)(1.50) = 22.5 \text{ m}^3 = 2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3.$$

Kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{water}} = (1.00 \text{ kg dm}^{-3})(2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3) = 2.25 \times 10^4 \text{ kg.}$$

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$n_{\text{water}} = \frac{2.25 \times 10^7 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 1.24861 \times 10^6 \text{ mol.}$$

Sıcaklık artışı şöyledir:

$$\Delta T_{\text{water}} = 22.0 - 8.00 = 14.0 \text{ K.}$$

Buna göre,

$$\begin{aligned}
Q_{\text{water}} &= n_{\text{water}} C_{p,\text{water}} \Delta T_{\text{water}} \\
&= (1.24861 \times 10^6)(75.3)(14.0) \text{ J} \\
&= 1316.29 \text{ MJ} \\
&\approx \boxed{1.32 \times 10^3 \text{ MJ}}.
\end{aligned}$$

Hava için, bina üstünde bir üçgen prizma bulunan bir dikdörtgenler prizmasından oluşur. Hacmi şöyledir:

$$\begin{aligned}
V_{\text{air}} &= (8.00)(15.00)(3.00) + \frac{1}{2}(8.00)(2.00)(15.00) \\
&= 360 + 120 \\
&= 480 \text{ m}^3.
\end{aligned}$$

Havuz zemin seviyesinin altında olduğundan hacmi çıkarılmaz.

Başlangıç sıcaklığı $T_i = 283.15 \text{ K}$ 'de, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ alınarak ideal gaz yasasından

$$n_{\text{air}} = \frac{pV}{RT_i} = \frac{(1.013 \times 10^5)(480)}{(8.314)(283.15)} = 2.06549 \times 10^4 \text{ mol}.$$

Karışımın molar ısı kapasitesi şöyledir:

$$\begin{aligned}
C_{p,\text{air}} &= 0.210 C_p(\text{O}_2) + 0.790 C_p(\text{N}_2) \\
&= 0.210(29.4) + 0.790(29.1) \\
&= 29.163 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.
\end{aligned}$$

Soruda başlangıçtaki hava miktarının sabit basınçta ısıtılması istendiğinden C_p kullanılır:

$$\begin{aligned}
Q_{\text{air}} &= n_{\text{air}} C_{p,\text{air}} (30.0 - 10.0) \\
&= (2.06549 \times 10^4)(29.163)(20.0) \text{ J} \\
&= 12.0472 \text{ MJ} \\
&\approx \boxed{12.0 \text{ MJ}}.
\end{aligned}$$

1.4 — Parti sırasındaki ısı kaybı

Isı, iki üçgen alınlık da dâhil olmak üzere dört duvardan ve çatının iki eğimli yüzeyinden geçer.

Dikdörtgen duvar alanı şöyledir:

$$A_{\text{rectangular}} = 2(15.00)(3.00) + 2(8.00)(3.00) = 138.0 \text{ m}^2.$$

Üçgen alınlıkların toplam alanı şöyledir:

$$A_{\text{gables}} = 2 \left[\frac{1}{2}(8.00)(2.00) \right] = 16.0 \text{ m}^2.$$

Saçaktan mahyaya kadar olan eğimli mesafe şöyledir:

$$s = \sqrt{(8.00/2)^2 + (2.00)^2} = \sqrt{20.00} = 4.47214 \text{ m}.$$

Böylece çatı alanı

$$A_{\text{roof}} = 2(15.00)(4.47214) = 134.164 \text{ m}^2.$$

Dışarıya ısı ileten toplam alan şöyledir:

$$A = 138.0 + 16.0 + 134.164 = 288.164 \text{ m}^2.$$

Sıcaklık farkı, kalınlık ve süre şöyledir:

$$\Delta T = 30.0 - 5 = 25 \text{ K}, \quad d = 0.200 \text{ m}, \quad \Delta t = 12(3600) = 43200 \text{ s}.$$

Verilen ısı akışı denklemi yeniden düzenlendiğinde,

$$Q_{\text{loss}} = \frac{\lambda A \Delta T \Delta t}{d}.$$

Buna göre,

$$\begin{aligned} Q_{\text{loss}} &= \frac{(1.00)(288.164)(25)(43200)}{0.200} \text{ J} \\ &= 1.556086 \times 10^9 \text{ J} \\ &= 1556.09 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{1.56 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

Bu, iç ortam sıcaklığını korumak için parti boyunca sağlanması gereken ısıdır.

1.5 — Toplam enerji, gaz tüketimi ve maliyetler

Sonuçlar ara aşamalarda yuvarlanmadan toplandığında,

$$\begin{aligned} Q_{\text{total}} &= Q_{\text{water}} + Q_{\text{air}} + Q_{\text{loss}} \\ &= 1316.287 + 12.047 + 1556.086 \\ &= 2884.42 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{2.88 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

Gazla ısıtma için PUC'nin belirttiği enerji içeriği kullanılır:

$$q_{\text{gas}} = 9.981 \text{ kWh m}^{-3} = 35.9316 \text{ MJ m}^{-3}.$$

90.0% verimle her bir metre-küpün sağladığı enerji şöyledir:

$$q_{\text{useful}} = 0.900(35.9316) = 32.33844 \text{ MJ m}^{-3}.$$

Böylece

$$V_{\text{gas}} = \frac{2884.42}{32.33844} = 89.1948 \text{ m}^3 \approx \boxed{89.2 \text{ m}^3}.$$

Yakıt bedeli şöyledir:

$$C_{\text{gas,fuel}} = (89.1948 \text{ m}^3)(0.40 \text{ € m}^{-3}) = 35.68 \text{ €}.$$

Ekipman kirası dâhil edildiğinde,

$$\boxed{C_{\text{gas,total}} \approx 35.68 + 150.00 = 185.68 \text{ €}}.$$

Elektrikle ısıtma için 100% verim, gerekli elektrik enerjisinin aşağıdaki gibi olduğu anlamına gelir:

$$E_{\text{electricity}} = \frac{2884.42}{3.600} = 801.228 \text{ kWh}.$$

Elektrik bedeli şöyledir:

$$C_{\text{electricity,energy}} = (801.228)(0.137) = 109.77 \text{ €}.$$

Ekipman kirası dâhil edildiğinde,

$$\boxed{C_{\text{electricity,total}} \approx 109.77 + 100.00 = 209.77 \text{ €}}.$$

Gazın seçilmesiyle sağlanan tahmini tasarruf şöyledir:

$$209.77 - 185.68 = 24.09 \text{ €}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Katalizör yüzeylerinde kinetik

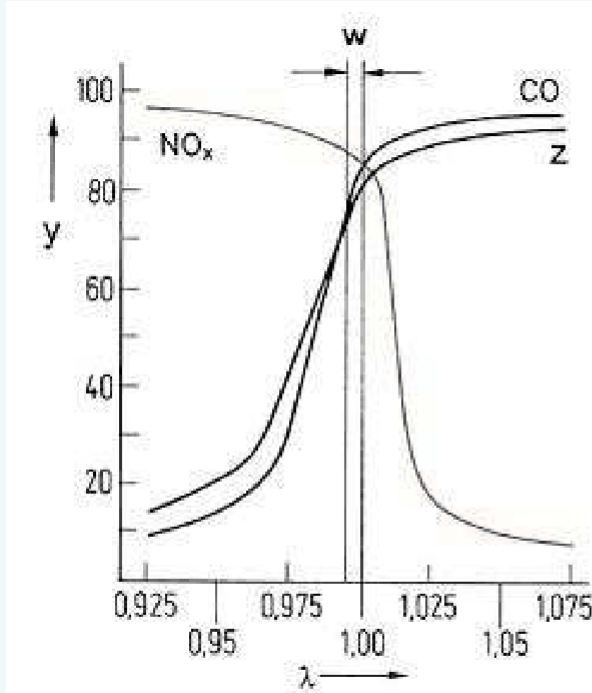
Bir Otto motorunun egzoz gazları, diğer bileşiklerin yanı sıra başlıca kirleticiler olan karbon monoksit, azot monoksit ve örneğin oktan gibi yanmamış hidrokarbonları içerir. Bunları en aza indirmek için, kontrollü bir üç yollu katalitik konvertörde karbon dioksit, azot ve suya dönüştürülürler.

2.1 Başlıca kirleticilerin katalizördeki tepkimelerine ait kimyasal tepkime denklemlerini tamamlayınız.

Bir Otto motorunun egzoz gazındaki başlıca kirleticileri en uygun biçimde gidermek için, λ değeri lambda sondası adı verilen bir elektrokimyasal hücreyle belirlenir. Bu sonda, motor ile üç yollu katalitik konvertör arasındaki egzoz gazı akışında yer alır.

Lambda değeri şöyle tanımlanır:

$$\lambda = \frac{\text{girişteki hava miktarı}}{\text{tam yanma için gerekli hava miktarı}}.$$



w: λ -window

y: conversion efficiency (%)

z: Hydrocarbons

2.2 Cevap kâğıdında λ sondasıyla ilgili soruları yanıtlayınız.

Gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerindeki adsorpsiyonu, Langmuir izotermi kullanılarak basit bir modelle açıklanabilir:

$$\theta = \frac{K \times p}{1 + K \times p}$$

Burada θ , yüzeydeki merkezlerin gaz molekülleri tarafından işgal edilen kesri, p gaz basıncı ve K bir sabittir.

Bir gazın 25 °C'deki adsorpsiyonu, $K = 0.85 \text{ kPa}^{-1}$ olmak üzere Langmuir izotermiyle açıklanabilir.

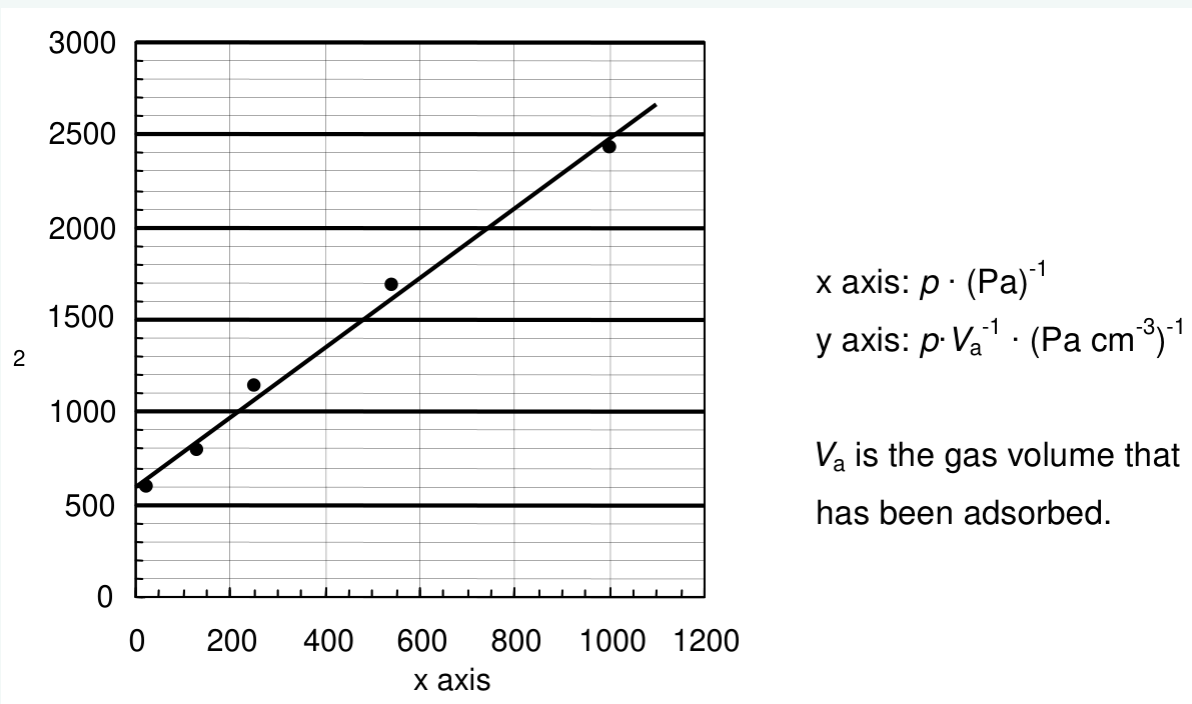
2.3 a) 0.65 kPa basınçta yüzey örtülme oranını, θ , belirleyiniz.

b) Yüzeyin %15'inin örtüldüğü p basıncını belirleyiniz.

c) Gaz moleküllerinin katı bir yüzeydeki bozunma hızı r , yüzey örtülme oranına, θ , bağlıdır (ters tepkime ihmal edilmektedir): $r = k\theta$

Yukarıda verilen Langmuir izotermi geçerli olduğunu varsayarak, düşük ve yüksek gaz basınçlarında bozunma tepkimesinin derecesini belirtiniz (ürünler ihmal edilecektir).

d) Başka bir gazın metal yüzeyindeki adsorpsiyonuna ait veriler (25 °C'de)

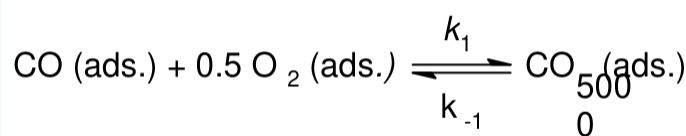


Langmuir izotermi uygulanabiliyorsa, metal yüzeyinin tamamen örtülmesi için gereken gaz hacmini, $V_{a,\text{max}}$, ve $KV_{a,\text{max}}$ çarpımını belirleyiniz.

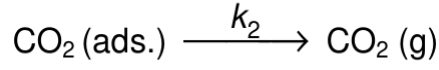
İpucu: $\theta = V_a/V_{a,\text{max}}$ alınız.

Eşdeğer yüzey merkezlerine sahip bir Pd yüzeyinde CO'nun katalitik yükseltgenmesinin aşağıdaki şekilde ilerlediğini varsayınız:

İlk basamakta, adsorplanmış CO ve adsorplanmış O_2 , hızlı bir dengeyle adsorplanmış CO_2 oluşturur,



Ardından, yavaş olan ikinci basamakta CO_2 yüzeyden desorplanır:



2.4 $\text{CO}_2 (\text{g})$ oluşumunun tepkime hızı bağıntısını, tepkime bileşenlerinin kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olarak türetiniz.

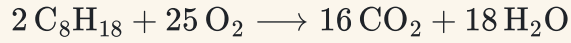
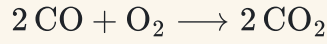
İpucu: Uygun sayıda gaz bileşeni için Langmuir izotermini kullanınız:

$$\theta_i = \frac{K_i \times p_i}{1 + \sum_j K_j \times p_j} \quad \text{j: ilgili gaz bileşenleri}$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **2.1**



- **2.2** Üç kirleticinin eş zamanlı olarak giderilmesi, $\lambda = 1$ yakınındaki dar λ aralığında, diyagramda yakıtça zengin tarafa biraz kaymış bir noktada çalışmayı gerektirir.

$\lambda < 1$: yakıtça zengin, yetersiz hava.

$\lambda > 1$: yakıtça fakir, fazla hava.

Sonda, hava–yakıt oranını düzenlemek için kullanılan, oksijene bağlı bir gerilim üretir. Cevap kâğıdındaki tek tek ifadelerle erişilemiyor.

- **2.3(a)** $\theta \approx 0.36$, yani yaklaşık 36% örtülme.
- **2.3(b)** $p \approx 0.21 \text{ kPa}$.
- **2.3(c)** Düşük basınçta, $Kp \ll 1$, birinci dereceden; yüksek basınçta, $Kp \gg 1$, sıfırıncı derecedendir.
- **2.3(d)** Grafikteki doğrudan:

$$V_{a,\max} \approx 0.53 \text{ cm}^3,$$

$$KV_{a,\max} \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}.$$

• 2.4

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{CO} p_{CO} \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}}}{D^{3/2}}$$

Yalnızca reaktanların yarışmalı adsorpsiyonu için,

$$D = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{O_2} p_{O_2}.$$

Gaz hâlindeki karbon dioksit de yarışmalı olarak adsorplanan bir tür olarak hesaba katılıyorsa,

$$D = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{O_2} p_{O_2} + K_{CO_2} p_{CO_2}.$$

kullanılmalıdır. Bu ayrım aşağıda ele alınmaktadır.

Çözüm

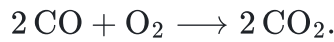
Çözümde kullanılan molekül ve iyon türleri şunlardır:

Ad	Formül	SMILES
Karbon monoksit	CO	[C-]#[O+]
Azot monoksit veya nitrik oksit	NO	[N]=O
<i>n</i> -oktan ile temsil edilen oktan	C ₈ H ₁₈	CCCCCCCC
Karbon dioksit	CO ₂	O=C=O
Diazot	N ₂	N#N
Su	H ₂ O	O
Dioksijen	O ₂	O=O
Oksit iyonu	O ²⁻	[O-2]

Tüm oktan izomerleri aynı yanma stokiyometrisine sahiptir. Bu SMILES gösterimleri moleküler türleri tanımlar; paladyum üzerindeki adsorpsiyon geometrilerini belirtmez. Geleneksel dioksijen SMILES gösterimi de onun triplet elektronik temel hâlini belirtmez.

2.1 — Katalitik konvertördeki tepkimeler

Karbon monoksit, karbon dioksite yükseltgenir:



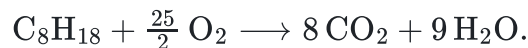
Karbonun yükseltgenme basamağı +2'den +4'e değişir.

Azot monoksit azota indirgenirken, indirgeme eşdeğerlerini karbon monoksit sağlar:

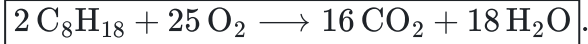


Her azot atomu iki elektron alarak +2'den 0'a geçer. Her karbon atomu iki elektron vererek +2'den +4'e geçer. Dolayısıyla azot monoksitin karbon monoksite gerekli mol oranı 1 : 1'dir.

Bir oktan molekülünün tamamen yükseltgenmesi, sekiz karbon dioksit molekülü ve dokuz su molekülü oluşturur:



Ürünler 16 + 9 = 25 oksijen atomu içerir. İkiyle çarpıldığında tam sayı katsayılar elde edilir:



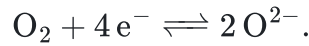
2.2 — Lambda sondası ve çalışma aralığı

λ 'nın tanımı doğrudan şunları verir:

Koşul	Hava–yakıt karışımı	Dönüşüm üzerindeki sonuç
$\lambda < 1$	Yakıtça zengin; tam yanma için gerekenden daha az hava	Azot monoksitin indirgenmesi elverişlidir, ancak karbon monoksitin ve hidrokarbonların yükseltgenmesi mevcut oksijen miktarıyla sınırlıdır.
$\lambda \approx 1$	Yaklaşık olarak stokiyometrik	Dar bir aralık, yükseltgenme ve indirgenmenin eş zamanlı olarak verimli biçimde gerçekleşmesini sağlar.
$\lambda > 1$	Yakıtça fakir; fazla hava	Karbon monoksitin ve hidrokarbonların yükseltgenmesi elverişliyen, azot monoksitin indirgenmesi verimsiz hâle gelir.

Diyagramda çalışma aralığı, $\lambda = 1$ 'in hemen altında ve yaklaşık bu değerde işaretlenmiş iki düşey çizgi arasındaki dar banttır. Azalan eğri azot oksitlerini; yükselen iki eğri ise karbon monoksiti ve hidrokarbonları temsil eder.

Geleneksel bir oksijen iyonu iletkenli lambda sondası, elektrokimyasal bir oksijen derişim hücresidir. Elektrot dengesi şöyledir:



Oksit iyonları katı elektrolit içinde, elektronlar ise dış devrede hareket eder.

Bir tarafta referans havası ve diğer tarafta egzoz gazı bulunduğunda, referans elektrot pozitif kabul edilirse ideal hücre gerilimi şöyledir:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{reference}}}{p_{\text{O}_2, \text{exhaust}}} \right).$$

Burada T , sondanın çalışma sıcaklığıdır.

Yakıtça zengin egzoz gazının oksijen kısmi basıncı çok düşüktür ve nispeten yüksek bir gerilim oluşturur. Yakıtça fakir egzoz gazının oksijen kısmi basıncı daha yüksektir ve daha düşük bir gerilim oluşturur. Bu sinyal, motor kontrol biriminin yakıt beslemesini ayarlamasını ve λ 'yı çalışma aralığında tutmasını sağlar.

2.3(a) — Yüzey örtülme oranı

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp},$$

bağıntısı kullanıldığında, boyutsuz çarpım şöyledir:

$$Kp = (0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.65 \text{ kPa}) = 0.5525.$$

Dolayısıyla,

$$\theta = \frac{0.5525}{1.5525} = 0.35588.$$

İki anlamlı rakamla,

$$\theta = 0.36, \quad \text{örtülme oranı} = 36\%.$$

2.3(b) — %15 örtülme için basınç

Langmuir denklemi yeniden düzenlenirse,

$$\begin{aligned}\theta(1 + Kp) &= Kp, \\ \theta &= Kp(1 - \theta),\end{aligned}$$

buradan

$$p = \frac{\theta}{K(1 - \theta)}.$$

$\theta = 0.15$ için,

$$p = \frac{0.15}{(0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.85)} = 0.20761 \text{ kPa}.$$

Böylece,

$$\boxed{p = 0.21 \text{ kPa}}.$$

2.3(c) — Sınır durumlarındaki tepkime dereceleri

Langmuir izotermi $r = k\theta$ bağıntısında yerine konulduğunda,

$$r = \frac{kKp}{1 + Kp}.$$

Düşük basınçta, $Kp \ll 1$:

$$r \approx kKp.$$

Hız basınçla orantılıdır, dolayısıyla tepkime **birinci derecedendir**.

Yüksek basınçta, $Kp \gg 1$:

$$r \approx k.$$

Yüzey neredeyse tamamen örtülmüştür. Basıncın artırılması, örtülme oranında veya hızda hemen hemen hiçbir ek artışa yol açmaz; dolayısıyla tepkime **sıfırıncı derecedendir**.

Sürekli geçiş, görünür derece aracılığıyla ifade edilebilir:

$$n = \frac{d \ln r}{d \ln p} = \frac{1}{1 + Kp}.$$

2.3(d) — Adsorplanan maksimum hacim

Verilen

$$\theta = \frac{V_a}{V_{a,\max}},$$

eşitliğiyle Langmuir denklemi şu hâle gelir:

$$V_a = V_{a,\max} \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

Yeniden düzenleme, doğrusal biçimi verir:

$$\boxed{\frac{p}{V_a} = \frac{1}{KV_{a,\max}} + \frac{p}{V_{a,\max}}}.$$

Böylece p/V_a 'nın p 'ye karşı grafiğinde

$$\text{eğim } m = \frac{1}{V_{a,\max}}, \quad \text{düşey eksen kesim noktası } b = \frac{1}{KV_{a,\max}}.$$

Grafiğin yatay eksen paskal cinsinden basıncı, düşey eksen ise Pa cm^{-3} cinsinden p/V_a 'yı gösterir. Çizilen doğrudan yaklaşık olarak okunduğunda,

$$b \approx 600 \text{ Pa cm}^{-3},$$

ve $p = 1000 \text{ Pa}$ yakınındaki ordinatı kullanıldığında,

$$m \approx \frac{(2500 - 600) \text{ Pa cm}^{-3}}{1000 \text{ Pa}} = 1.9 \text{ cm}^{-3}.$$

Sonuç olarak,

$$V_{a,\max} = \frac{1}{m} \approx \frac{1}{1.9 \text{ cm}^{-3}} = \boxed{0.53 \text{ cm}^3},$$

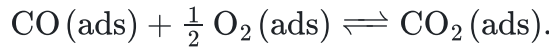
ve

$$KV_{a,\max} = \frac{1}{b} \approx \frac{1}{600 \text{ Pa cm}^{-3}} = \boxed{1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}}.$$

Bunlar ikinci gaz için grafikten elde edilen yaklaşık değerlerdir.

2.4 — Karbon dioksit oluşum hızı

Verilen yüzey dengesi şöyledir:



Bu dengeye kütle etkisi yasası uygulandığında, ileri ve geri tepkime hızları şöyledir:

$$v_1 = k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad v_{-1} = k_{-1} \theta_{\text{CO}_2}.$$

Bu basamak desorpsiyona göre hızlı olduğundan,

$$k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2} \approx k_{-1} \theta_{\text{CO}_2},$$

buradan

$$\theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Yavaş basamak şöyledir:



dolayısıyla, 2.3(c)'de kullanılan yüzey örtülme oranına dayalı aynı hız tanımıyla,

$$r = k_2 \theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Yarışmalı adsorpsiyonun ortak paydasını şöyle yazalım:

$$D = 1 + \sum_j K_j p_j.$$

Verilen izoterm bu durumda şunu verir:

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}{D}, \quad \theta_{\text{O}_2} = \frac{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}{D}.$$

Yerine koyma işlemiyle,

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{CO} p_{CO} \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}}}{D^{3/2}}.$$

Paydanın üssü $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ 'dir.

Yalnızca reaktanların yarışmalı adsorpsiyonunu içeren Langmuir yaklaşımı için,

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{CO} p_{CO} \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}}}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{O_2} p_{O_2})^{3/2}}.$$

"İlgili gaz bileşenleri" ifadesi gaz hâlindeki karbon dioksitin yarışmalı adsorpsiyonunu da kapsıyorsa, bunun yerine üç bileşenli biçimsel ifade şöyledir:

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{CO} p_{CO} \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}}}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{O_2} p_{O_2} + K_{CO_2} p_{CO_2})^{3/2}}.$$

Ürün adsorpsiyonunun katkısı sıfır alındığında, yalnızca reaktanları içeren ifade yeniden elde edilir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Tek değerlikli toprak alkali metal bileşikleri?

Geçmişte tek değerlikli kalsiyum bileşikleri üzerine çeşitli çalışmalar yayımlanmıştır. Yakın zamana kadar bu "bileşiklerin" niteliği bilinmiyordu; ancak katı hâl kimyacıları için hâlâ büyük ilgi taşımaktadırlar.

CaCl_2 bileşiğini CaCl bileşiğine indirmek için şu maddelerle denemeler yapılmıştır:

(a) Kalsiyum (b) Hidrojen (c) Karbon

3.1 CaCl oluşumuna yol açabilecek ilgili tepkime denklemlerini yazınız.

CaCl_2 bileşiğini stokiyometrik olarak 1 : 1 mol oranında Ca ile indirgeme girişiminin ardından homojen olmayan gri bir madde elde edilir. Mikroskop altında daha yakından incelendiğinde gümüşümsü metalik tanecikler ve renksiz kristaller görülür.

3.2 Metalik tanecikler ve renksiz kristaller hangi maddelerdir?

CaCl_2 elementel hidrojenle indirgenmeye çalışıldığında beyaz bir ürün oluşur. Element analizi, örneğin kütlece %52.36 kalsiyum ve kütlece %46.32 klor içerdiğini göstermektedir.

3.3 Oluşan bileşiğin basit formülünü belirleyiniz.

CaCl_2 elementel karbonla indirgenmeye çalışıldığında kırmızı kristal bir ürün oluşur. Element analiziyle belirlenen Ca ve Cl mol oranı $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1$ şeklindedir. Kırmızı kristal maddenin hidrolizi sırasında, Mg_2C_3 bileşiğinin hidrolizinde açığa çıkan gazın aynısı açığa çıkar.

3.4 a) Hidrolizle oluşan gazın halkasız iki yapı izomerini gösteriniz.

b) CaCl_2 ile karbonun tepkimesinden hangi bileşik oluşur?

(Tek değerlikli kalsiyumun bulunmadığı kabul edilmektedir.)

Bu girişimlerin hiçbiri CaCl oluşumuna yol açmadığından, CaCl bileşiğinin varsayımsal yapısı üzerinde daha fazla düşünmek gerekir. CaCl bileşiğinin basit bir kristal yapıda kristallenmesinin olası olduğu varsayılabilir.

Aşağıdaki tabloda MX bileşikleri için gösterildiği gibi, belirli bir bileşiğin kristal yapısını çoğu zaman tuzlardaki katyonun $r(M^{m+})$ ve anyonun $r(X^{x-})$ yarıçaplarının oranı belirler.

M için koordinasyon sayısı	X iyonlarının oluşturduğu çevre	Yarıçap oranı r_M/r_X	Yapı türü	CaCl için tahmini $\Delta_L H^0$
3	Üçgensel	0.155 – 0.225	BN	$-663.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
4	Dört yüzlü	0.225 – 0.414	ZnS	$-704.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
6	Sekiz yüzlü	0.414 – 0.732	NaCl	$-751.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
8	Kübik	0.732 – 1.000	CsCl	$-758.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_L H^0(\text{CaCl})$, $\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{CaCl}(\text{s})$ tepkimesi için tanımlanmıştır.

3.5 a) CaCl bileşiğinin hangi yapı türüne sahip olması beklenir?

$[r(\text{Ca}^+) \approx 120 \text{ pm (tahmini)}, r(\text{Cl}^-) \approx 167 \text{ pm}]$

CaCl bileşiğinin termodinamik olarak kararlı olup olmadığına karar verirken yalnızca CaCl için örgü enerjisi $\Delta_L H^0$ önemli değildir. Elementlerine ayrılmaya karşı kararlı olup olmadığına karar verebilmek için CaCl bileşiğinin standart oluşum entalpisi $\Delta_f H^0$ bilinmelidir.

b) Bir Born–Haber çevrimi yardımıyla $\Delta_f H^0(\text{CaCl})$ değerini hesaplayınız.

erime ısısı	$\Delta_{\text{fusion}} H^0(\text{Ca})$		9.3 kJ mol^{-1}
iyonlaşma entalpisi	$\Delta_{1. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^+$	$589.7 \text{ kJ mol}^{-1}$
iyonlaşma entalpisi	$\Delta_{2. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$	$1145.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
buharlaşma ısısı	$\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Ca})$		$150.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
ayırışma enerjisi	$\Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2)$	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ Cl}$	$240.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
oluşum entalpisi	$\Delta_f H^0(\text{CaCl}_2)$		$-796.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
elektron ilgisi	$\Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl})$	$\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	$-349.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

CaCl bileşiğinin Ca ve CaCl_2 oluşturacak şekilde disproporsiyonlaşmaya karşı termodinamik olarak kararlı olup olmadığına karar vermek için bu sürecin standart entalpisi hesaplanmalıdır. (Bu durumda entropi değişimi ΔS çok küçüktür; dolayısıyla etkisi ihmal edilebilir.)

3.6 Termodinamik açıdan CaCl bileşiğinin disproporsiyonlaşması gerçekleşir mi? Kararınızı bir hesaplamaya dayandırınız!

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1 (a)** $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} \rightarrow 2 \text{ CaCl}$.
- **3.1 (b)** $2 \text{ CaCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ CaCl} + 2 \text{ HCl}$.
- **3.1 (c)** $4 \text{ CaCl}_2 + \text{C} \rightarrow 4 \text{ CaCl} + \text{CCl}_4$.
- **3.2** Metalik tanecikler: kalsiyum, Ca. Renksiz kristaller: kalsiyum klorür, CaCl_2 .

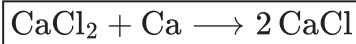
- **3.3** İki değerlikli kalsiyum içeren kalsiyum hidrür klorür, CaHCl .
- **3.4 (a)** Propin, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, SMILES $\text{CC}\equiv\text{C}$; ve propadien (allen), $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, SMILES $\text{C}=\text{C}=\text{C}$.
- **3.4 (b)** Kalsiyum karbür klorür, $\text{Ca}_3\text{C}_3\text{Cl}_2$.
- **3.5 (a)** Koordinasyon sayısı 6 olan ve sekizyüzlü koordinasyon gösteren NaCl (kaya tuzu) yapısı.
- **3.5 (b)** $\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) = -231.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **3.6** Evet. $2 \text{CaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{s})$ için $\Delta_r H^\circ = -332.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Belirtildiği gibi entropi katkısı ihmal edildiğinde, disproporsiyonlaşma termodinamik olarak elverişlidir.

Çözüm

Aşağıdaki SMILES gösterimleri, ayrı molekülleri veya bileşen iyonların biçimsel gösterimlerini tanımlar. Katıların uzanan kristal örgülerini belirtmezler.

3.1 — Kalsiyum(I) klorür oluşturan varsayımsal tepkimeler

(a) Kalsiyum



$+II$ yükseltgenme basamağındaki kalsiyum bir elektron alırken elementel kalsiyum bir elektron verir. Böylece her ikisi de kalsiyum(I) hâline gelir.

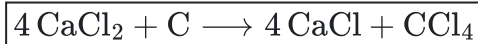
(b) Hidrojen



İki hidrojen atomu 0 yükseltgenme basamağından $+I$ yükseltgenme basamağına geçerek iki kalsiyum atomunu $+II$ basamağından $+I$ basamağına indirgemek için gereken iki elektronu sağlar.

Moleküler türler, SMILES gösterimi $[\text{H}][\text{H}]$ olan hidrojen ve SMILES gösterimi $[\text{H}]\text{Cl}$ olan hidrojen klorürdür.

(c) Karbon



Karbon 0 yükseltgenme basamağından $+IV$ yükseltgenme basamağına geçerek dört kalsiyum atomunu $+II$ basamağından $+I$ basamağına indirgemek için dört elektron sağlar. Karbon tetraklorürün SMILES gösterimi $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ şeklindedir.

Bu denklemler, CaCl için önerilen oluşum tepkimelerini ifade eder; bu oluşumun gerçekten gerçekleştiğini kanıtlamaz.

3.2 — İki fazın tanımlanması

Gümüşümsü tanecikler **kalsiyum metali**, Ca , renksiz kristaller ise **kalsiyum klorür**, CaCl_2 , bileşiğidir.

Her birinden bir mol içeren bir karışımda iki mol kalsiyum atomu ve iki mol klor atomu bulunur.

Dolayısıyla ayrı elementel kalsiyum ve kalsiyum klorür fazlarından oluşmasına rağmen toplam atom oranı 1 : 1 olur. Karışımın bütününe ait bu oran, tek başına homojen bir CaCl bileşiğinin varlığına kanıt değildir.

Kalsiyum klorür, SMILES gösterimi $[Ca+2]$ olan kalsiyum(II) iyonlarını, Ca^{2+} , ve SMILES gösterimi $[Cl-]$ olan klorür iyonlarını, Cl^- , içerir.

3.3 — Beyaz ürünün basit formülü

Kalsiyum ve klorun karşılamadığı kütle yüzdesinin hidrojene ait olduğu kabul edilir:

$$w(H) = 100.00 - 52.36 - 46.32 = 1.32\%.$$

Standart yaklaşık atomik molar kütleler olan $M(Ca) = 40.08$, $M(Cl) = 35.45$ ve $M(H) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında, 100.00 g kütleli bir örnek şunları içerir:

Element	Kütle	Madde miktarı
Kalsiyum	52.36 g	$52.36/40.08 = 1.306 \text{ mol}$
Klor	46.32 g	$46.32/35.45 = 1.307 \text{ mol}$
Hidrojen	1.32 g	$1.32/1.008 = 1.31 \text{ mol}$

Dolayısıyla,

$$n(Ca) : n(Cl) : n(H) \approx 1 : 1 : 1,$$

ve basit formül şöyledir:



Bu bileşik **kalsiyum hidrür klorür**dür. Bileşen iyonları kalsiyum(II), klorür ve SMILES gösterimi $[H-]$ olan hidrür, H^- , iyonlarıdır. Yükleri şu şekilde dengelenir:

$$(+2) + (-1) + (-1) = 0.$$

Bu bileşim için biçimsel bir iyonik SMILES gösterimi $[Ca+2] \cdot [H-] \cdot [Cl-]$ şeklindedir.

İlgili denkleştirilmiş tepkime şöyledir:

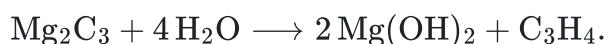


Hidrojen hem hidrür hem de hidrojen klorür oluşturur; kalsiyum $+II$ yükseltgenme basamağında kalır.

3.4 (a) — Halkasız iki hidroliz ürünü

Magnezyum karbürde, Mg_2C_3 , iki magnezyum(II) iyonu, toplam yükü 4– olan üç karbonlu bir karbür birimi gerektirir. Bu, biçimsel olarak **trikarbon(4–) iyonu**, C_3^{4-} , şeklindedir; Lewis yapısına dayalı bir SMILES gösterimi $[C-2]=C=[C-2]$ olur. Bu gösterim, katı içindeki koordinasyonu değil, biçimsel bir bağ ve yük dağılımını belirtir.

Hidroliz, bu birime dört hidrojen atomu sağlar:



Burada suyun SMILES gösterimi O ; magnezyum(II) iyonunun, Mg^{2+} , SMILES gösterimi $[Mg+2]$; hidroksit iyonunun, OH^- , SMILES gösterimi ise $[OH-]$ şeklindedir.

Dolayısıyla hidrokarbonun molekül formülü C_3H_4 olur. Doymamışlık derecesi şöyledir:

$$\frac{2(3) + 2 - 4}{2} = 2.$$

Halkasız, üç karbonlu bir molekül için iki olasılık, bir üçlü bağ veya iki kümüle çift bağdır:

Adı	Yapısı	SMILES
Propin	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	<chem>CC#C</chem>
Propadien (allen)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	<chem>C=C=C</chem>

Propinin üçlü bağ içeren bölümü doğrusaldır. Propadiende üç karbonlu iskelet doğrusaldır ve uçlardaki iki CH_2 grubu birbirine dik düzlemlerde yer alır; SMILES gösterimi tek başına bu geometriyi göstermez.

3.4 (b) — Kırmızı kristal bileşiğin formülü

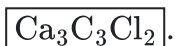
Ölçülen kalsiyum/klor oranı şöyledir:

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1 = 3 : 2.$$

Üç kalsiyum(II) iyonu ve iki klorür iyonunun net yükü şöyledir:

$$3(+2) + 2(-1) = +4.$$

Hidroliz sonucu, geriye kalan anyonun bir C_3^{4-} birimi olduğunu gösterir. Böyle bir birim bu yükü tam olarak dengeler ve şu formülü verir:



Dolayısıyla ürün, biçimsel iyonik bileşimi aşağıdaki gibi olan bir **kalsiyum(II) karbür klorür** bileşiğidir:



Denkleştirilmiş hidroliz tepkimesi şöyle yazılabilir:



Bu, hem elementlerin oranını hem de açığa çıkan üç karbonlu hidrokarbonu açıklar.

3.5 (a) — Öngörülen kristal yapı

Verilen yarıçaplar kullanıldığında,

$$\frac{r(\text{Ca}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{120 \text{ pm}}{167 \text{ pm}} = 0.719.$$

Bu değer, tablodaki şu aralıkta yer alır:

$$0.414 \leq \frac{r_{\text{M}}}{r_{\text{X}}} \leq 0.732.$$

Dolayısıyla öngörülen yapı NaCl , **yani kaya tuzu yapısıdır**. Her kalsiyum(I) iyonu altı klorür iyonu ile sekizyüzlü biçimde çevrelenmiştir ve her klorür iyonunun en yakın komşuları altı kalsiyum(I) iyonudur.

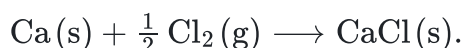
Kalsiyum(I) iyonunun, Ca^+ , SMILES gösterimi $[\text{Ca}^+]$ şeklindedir. Varsayımsal kalsiyum(I) klorürün biçimsel iyonik bileşimi $[\text{Ca}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ olur; kristaldeki sekizyüzlü koordinasyonu ayrıca tanımlanmalıdır.

Uygun örgü oluşum entalpisi şöyledir:

$$\boxed{\Delta_{\text{L}}H^\circ = -751.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

3.5 (b) — Born–Haber hesabı

Standart oluşum tepkimesi şöyledir:



Moleküler klorun SMILES gösterimi ClCl şeklindedir; gaz hâlindeki bir klor atomu $[\text{Cl}]$, gaz hâlindeki bir kalsiyum atomu ise $[\text{Ca}]$ ile gösterilir.

Aşağıdaki basamakların toplamı oluşum tepkimesini verir:

Basamak	Tepkime	Entalpi katkısı, kJ mol ⁻¹
Kalsiyumun erimesi	Ca(s) → Ca(l)	+9.3
Kalsiyumun buharlaşması	Ca(l) → Ca(g)	+150.0
Kalsiyumun birinci iyonlaşması	Ca(g) → Ca ⁺ (g) + e ⁻	+589.7
Yarım mol klorun atomlaşması	$\frac{1}{2}$ Cl ₂ (g) → Cl(g)	$+\frac{1}{2}(240.0) = +120.0$
Klorun elektron alması	Cl(g) + e ⁻ → Cl ⁻ (g)	-349.0
İyonik örgünün oluşumu	Ca ⁺ (g) + Cl ⁻ (g) → CaCl(s)	-751.9

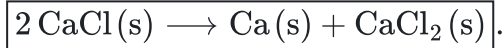
Hess yasasına göre,

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) &= \Delta_{\text{fusion}} H^\circ + \Delta_{\text{vap}} H^\circ + \Delta_{1. \text{IE}} H^\circ \\ &\quad + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl}) + \Delta_L H^\circ \\ &= 9.3 + 150.0 + 589.7 + 120.0 - 349.0 - 751.9 \\ &= \boxed{-231.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Varsayımsal bileşik kalsiyum(I) içerdiğinden ikinci iyonlaşma entalpisi kullanılmaz.

3.6 — Disproporsiyonlaşma

Denkleştirilmiş disproporsiyonlaşma tepkimesi şöyledir:



Bir kalsiyum(I) merkezi elementel kalsiyuma indirgenirken diğeri kalsiyum(II) iyonuna yükseltgenir.

Standart hâlindeki elementel kalsiyumun standart oluşum entalpisi sıfırdır. Dolayısıyla,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{Ca}) + \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) - 2\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) \\ &= 0 - 796.0 - 2(-231.9) \\ &= \boxed{-332.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Bu değer, yazıldığı biçimiyle iki mol CaCl tüketen tepkimenin bir molü içindir; eşdeğer olarak, bir mol CaCl başına -166.1 kJ değerine karşılık gelir.

Sorudaki entropi katkısının ihmal edilebilir olduğu varsayımıyla,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \approx -332.2 \text{ kJ mol}^{-1} < 0.$$

Dolayısıyla **disproporsiyonlaşma termodinamik olarak elverişlidir**. Varsayımsal CaCl bileşiğinin elementlerinden oluşumu ekzotermik olsa da kalsiyum metali ile kalsiyum klorür karışımı daha da elverişlidir.

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

Soru 4: Atom kütlelerinin belirlenmesi

X elementinin hidrojenle tepkimesi, hidrokarbonlara benzer bir bileşik sınıfı oluşturur. 5.000 g X, metan ve etanın stokiyometrik X analoglarının sırasıyla 2 : 1 mol oranındaki karışımından 5.628 g oluşturur.

4.1 Bu bilgilerden X'in molar kütlelerini belirleyiniz. X'in kimyasal simgesini ve iki ürünün üç boyutlu yapılarını veriniz.

Aşağıdaki daha karmaşık durum, tarihsel açıdan büyük ilgi taşımaktadır.

Arjirodit minerali, gümüş (yükseltgenme basamağı +1), kükürt (yükseltgenme basamağı -2) ve bilinmeyen bir Y elementi (yükseltgenme basamağı +4) içeren stokiyometrik bir bileşiktir.

Arjiroditte gümüş ve Y'nin kütleleri arasındaki oran $m(\text{Ag}) : m(\text{Y}) = 11.88 : 1$ şeklindedir. Y, kırmızımsı kahverengi bir düşük yükseltgenme basamaklı sülfür (Y'nin yükseltgenme basamağı +2) ve beyaz bir yüksek yükseltgenme basamaklı sülfür (Y'nin yükseltgenme basamağı +4) oluşturur. Renkli, düşük yükseltgenme basamaklı sülfür, arjiroditin hidrojen akımı altında ısıtılmasıyla elde edilen süblimattır. Geriye kalan maddeler Ag_2S ve H_2S 'dir. 10.0 g arjiroditin tamamen dönüştürülmesi için 400 K ve 100 kPa'da 0.295 dm^3 hidrojen gereklidir.

4.2 Bu bilgilerden Y'nin molar kütlelerini belirleyiniz. Y'nin kimyasal simgesini ve arjiroditin basit formülünü veriniz.

Atom kütleleri spektroskopik özelliklerle ilişkilidir. Kimyacılar, IR spektrumlarında kimyasal bağların dalga sayısı cinsinden ifade edilen titreşim frekansını $\tilde{\nu}$ belirlemek için titreşimin frekansını esas alan Hooke yasasını kullanırlar (birimlere dikkat ediniz!):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$ - bağın dalga sayısı cinsinden titreşim frekansı (cm^{-1})

c - ışık hızı

k - bağın kuvvetini gösteren kuvvet sabiti ($\text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$)

μ , AB_4 için aşağıdaki bağıntıyla verilen indirgenmiş kütledir:

$$\mu = \frac{3 m(A) m(B)}{3 m(A) + 4 m(B)}$$

$m(A)$, $m(B)$ - bağ oluşturan iki atomun kütleleri

Metandaki C—H bağının titreşim frekansının 3030.00 cm^{-1} olduğu bilinmektedir.

Metanın Z analogunun titreşim frekansının 2938.45 cm^{-1} olduğu bilinmektedir. Metandaki bir C—H bağının bağ entalpisi $438.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Metanın Z analogundaki bir Z—H bağının bağ entalpisinin $450.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ olduğu bilinmektedir.

4.3 Hooke yasasını kullanarak bir C—H bağının kuvvet sabiti k 'yi belirleyiniz.

Kuvvet sabiti ile bağ entalpisi arasında doğrusal bir orantı olduğunu varsayarak bir Z—H bağının kuvvet sabiti k 'yi tahmin ediniz.

Bu bilgilerden Z'nin atom kütlelerini belirleyiniz.

Z'nin kimyasal simgesini veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.1:** $M(X) \approx 28.1 \text{ g mol}^{-1}$; $X = \text{Si}$, silisyum. Ürünler, dört yüzlü geometriye sahip **silan**, SiH_4 , SMILES `[SiH4]` ve her bir silisyum atomunun çevresinde yaklaşık dört yüzlü koordinasyona ve tercih edilen şaşırtmalı konformasyona sahip **disilan**, Si_2H_6 , SMILES `[SiH3][SiH3]`'dir.
- **4.2:** $M(Y) \approx 72.6 \text{ g mol}^{-1}$; $Y = \text{Ge}$, germanyum. Arjiroditin basit formülü `Ag8GeS6`'dir.
- **4.3:** $k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}$; $k_{\text{Z-H}} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}$. Tahmin edilen atom kütlesi $m(Z) \approx 73.4 \text{ u}$ olup bu değer $Z = \text{Ge}$ olduğunu gösterir. Metan analogu **german**, GeH_4 , SMILES `[GeH4]`'dir.

Çözüm

Soruda bir sabitler tablosu verilmemiştir. Hesaplamalarda standart referans molar kütleleri

$$M(\text{H}) = 1.008, \quad M(\text{C}) = 12.01, \quad M(\text{Ag}) = 107.87, \quad M(\text{S}) = 32.06 \text{ g mol}^{-1},$$

ile birlikte

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad c = 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \quad 1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

değerleri kullanılmıştır.

4.1

Metan, CH_4 , SMILES `C` ve etanın, C_2H_6 , SMILES `CC`, stokiyometrik X analogları XH_4 ve X_2H_6 'dir.

Bunların madde miktarları sırasıyla $2t$ ve t olsun. Buna göre karışımda

$$n(X) = 2t + 2t = 4t, \quad n(\text{H atomları}) = 4(2t) + 6t = 14t.$$

miktarlarında atom bulunur.

Kütle artışı, hidrojenin kütlesidir:

$$m(\text{H}) = 5.628 - 5.000 = 0.628 \text{ g}.$$

Dolayısıyla,

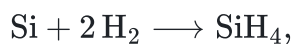
$$t = \frac{0.628 \text{ g}}{14(1.008 \text{ g mol}^{-1})} = 0.04450 \text{ mol},$$

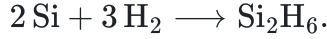
ve

$$M(X) = \frac{5.000 \text{ g}}{4t} = 28.09 \text{ g mol}^{-1} \approx \boxed{28.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

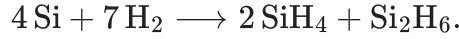
Bu sonuç, elementin **silisyum**, `[Si]`, olduğunu gösterir.

Hidrojen, H_2 , SMILES `[H][H]`, ile gerçekleşen oluşum tepkimelerinin denkleştirilmiş denklemleri şöyledir:





Belirtilen karışım için bunların birleşik stokiyometrisi şöyledir:



İstenen üç boyutlu yapılar şöyledir:

- **Silan**, SiH_4 , SMILES [SiH_4]: silisyum, düzgün bir dört yüzlünün merkezinde, dört hidrojen atomu ise köşelerinde bulunur. Bağ açıları yaklaşık 109.5° 'dir.
- **Disilan**, Si_2H_6 , SMILES [SiH_3][SiH_3]: bir silisyum–silisyum tekli bağı, her birinde üç hidrojen atomuna bağlı bir silisyum atomu bulunan iki grubu birbirine bağlar. Her silisyum atomunun koordinasyonu yaklaşık dört yüzlüdür. Tercih edilen şaşırtmalı konformasyonda, silisyum–silisyum bağı doğrultusunda bakıldığında, arkadaki üç hidrojen atomu öndeki üç hidrojen atomuna göre 60° dönmüş durumdadır.

SMILES gösterimleri atomların bağlanma düzenini belirtir; dört yüzlü geometri ve şaşırtmalı konformasyon bu açıklamalarla verilmektedir.

4.2

Y, +4 yükseltgenme basamağından +2 yükseltgenme basamağına indirgenir; bunun için her Y atomu başına iki elektron gerekir. Bir hidrojen molekülünün yükseltgenmesi bu iki elektronu sağlar. Böylece,

$$n(Y) = n(\text{H}_2).$$

$1 \text{ kPa dm}^3 = 1 \text{ J}$ eşitliğiyle ideal gaz denklemi kullanıldığında,

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.295 \text{ dm}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 8.8706 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

$n = n(Y)$ ve $M = M(Y)$ olsun. Kütle oranından

$$m(Y) = nM, \quad m(\text{Ag}) = 11.88nM,$$

dolayısıyla

$$n(\text{Ag}) = \frac{11.88nM}{M(\text{Ag})}.$$

elde edilir.

Belirtilen yükseltgenme basamakları kullanıldığında, elektriksel nötrlük mineraldeki atomların madde miktarlarının şu eşitliği sağlamasını gerektirir:

$$n(\text{Ag}) + 4n(Y) = 2n(\text{S}).$$

Böylece,

$$n(\text{S}) = n \left(\frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right).$$

Üç elementin kütleleri toplandığında

$$10.0 \text{ g} = nM + 11.88nM + n \left(\frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right) M(\text{S}).$$

elde edilir. Dolayısıyla,

$$M = \frac{\frac{10.0 \text{ g}}{n} - 2M(\text{S})}{12.88 + \frac{11.88M(\text{S})}{2M(\text{Ag})}} \approx \boxed{72.6 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Bu sonuç, elementin **germanyum**, $\boxed{\text{Ge}}$, olduğunu gösterir. Kırmızımsı kahverengi, düşük yükseltgenme basamaklı sülfür germanyum(II) sülfür, GeS ; beyaz, yüksek yükseltgenme basamaklı sülfür ise germanyum(IV) sülfür, GeS_2 'dir.

Gümüşün germanyuma atom sayısı oranı şöyledir:

$$\frac{n(\text{Ag})}{n(\text{Ge})} = \frac{11.88M(\text{Ge})}{M(\text{Ag})} \approx \frac{11.88(72.6)}{107.87} \approx 8.$$

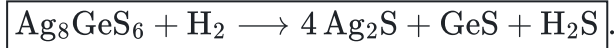
Bunun ardından elektriksel nötrlükten

$$\frac{n(\text{S})}{n(\text{Ge})} = \frac{8 + 4}{2} = 6.$$

elde edilir. Böylece basit formül şöyledir:



Dönüşümün denkleştirilmiş tepkime denklemi şöyledir:



Burada Ag_2S gümüş(I) sülfür, H_2S ise hidrojen sülfürdür, SMILES s. Katı sülfürler ve arjirodit, uzanımlı yapılara sahip olduklarından, tek bir moleküle ait SMILES gösterimi bunların katı hâl yapılarını betimlemez.

4.3

Metan için, AB_4 için verilen indirgenmiş kütle bağıntısı kullanılır:

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3m(\text{C})m(\text{H})}{3m(\text{C}) + 4m(\text{H})}.$$

Atom kütleleri yerine konulduğunda,

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3(12.01)(1.008)}{3(12.01) + 4(1.008)} \text{ u} = 0.9065508 \text{ u} = 1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

Hooke yasası yeniden düzenlendiğinde,

$$k = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 \mu.$$

Dalga sayısı cm^{-1} cinsinden olduğundan, c değeri cm s^{-1} cinsinden kullanılır:

$$k_{\text{C-H}} = 4\pi^2 (2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})^2 (3030.00 \text{ cm}^{-1})^2 (1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}).$$

Böylece,

$$\boxed{k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}}.$$

Kuvvet sabiti ile bağ entalpisi arasında varsayılan orantıya göre,

$$\frac{k_{\text{Z-H}}}{k_{\text{C-H}}} = \frac{450.2}{438.4}.$$

İlk sonucun yuvarlanmamış değeri kullanıldığında,

$$k_{Z-H} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}.$$

Z analoğunun indirgenmiş kütlesi şu bağıntıdan bulunur:

$$\frac{\mu_{ZH_4}}{\mu_{CH_4}} = \frac{k_{Z-H}}{k_{C-H}} \left(\frac{\tilde{\nu}_{C-H}}{\tilde{\nu}_{Z-H}} \right)^2.$$

Dolayısıyla,

$$\mu_{ZH_4} = 0.9065508 \left(\frac{450.2}{438.4} \right) \left(\frac{3030.00}{2938.45} \right)^2 \text{ u} = 0.9898645 \text{ u}.$$

$m_Z = m(Z)$ ve $m_H = m(H)$ yazılırsa,

$$\mu_{ZH_4} = \frac{3m_Z m_H}{3m_Z + 4m_H}.$$

m_Z için çözüldüğünde,

$$m_Z = \frac{4\mu_{ZH_4} m_H}{3(m_H - \mu_{ZH_4})}.$$

Paydada küçük bir fark bulunduğundan, yuvarlama hatasını önlemek için ek basamaklar korunarak,

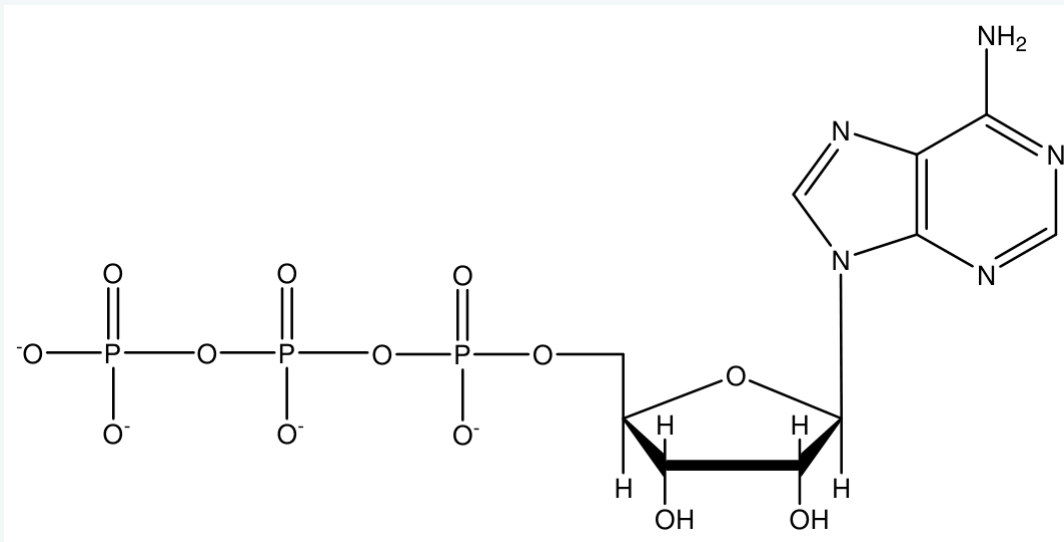
$$m_Z = \frac{4(0.9898645)(1.008)}{3(1.008 - 0.9898645)} \text{ u} \approx \boxed{73.4 \text{ u}}.$$

Bu tahmini kütle, 4.2'de belirlenen germanyum kütlesiyle uyumlu olarak $Z = \text{Ge}$ olduğunu gösterir. Metan analoğu, dört yüzlü geometriye sahip **german**, GeH_4 , SMILES $[\text{GeH}_4]$ 'dir.

Çıkarılan 73.4 u değeri bir tahmindir: bağ entalpisi ile kuvvet sabiti arasında varsayılan orantı yaklaşık olarak geçerlidir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Termodinamik ile Biyokimya



ATP⁴⁻ yapısı

ATP ile kimyasal dengelerin kaydırılması:

Hayvanlar, ATP, ADP ve fosfat derişimlerini denge değerlerinden uzak tutmak için besinlerinin yükseltgenmesinden elde edilen serbest enerjiyi kullanır. Alyuvarlarda aşığıdaki derişimler ölçülmüştür:

$$\begin{aligned}c(\text{ATP}^{4-}) &= 2.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\c(\text{ADP}^{3-}) &= 0.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\c(\text{HPO}_4^{2-}) &= 1.65 \text{ mmol dm}^{-3}\end{aligned}$$

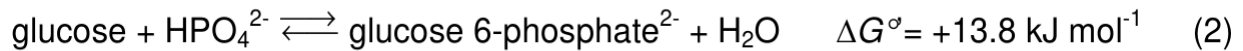
ATP'de depolanan serbest enerji, aşığıdaki tepkimeye göre açığa çıkabilir:



Canlı hücrelerin çoğunda pH 7'ye yakın olduğundan, biyokimyacılar ΔG° yerine $\Delta G'^\circ$ kullanır. $\Delta G'^\circ$ için standart hâl, pH'ın 7'de sabit tutulduğu durum olarak tanımlanır. Bu nedenle, $pH = 7$ koşulundaki tepkimeler için $\Delta G'^\circ$ ve K' içeren denklemlerde H^+ derişimine yer verilmez. Standart derişim 1 mol dm^{-3} değerindedir.

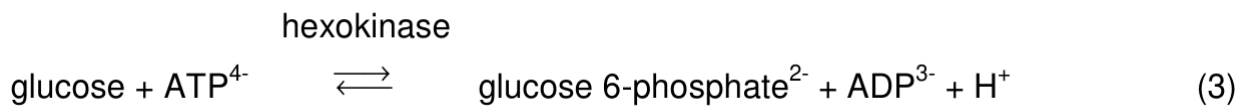
5.1 25°C ve $pH = 7$ koşullarında alyuvarlarda (1) tepkimesinin gerçek $\Delta G'$ değerini hesaplayın.

Canlı hücrelerde, ΔG değerleri pozitif olduğundan ilk bakışta termodinamik açıdan elverişsiz görünen, "anabolik" olarak adlandırılan birçok tepkime gerçekleşir. Glikozun fosforillenmesi buna bir örnektir:



5.2 Önce (2) tepkimesinin denge sabiti K' değerini, ardından 25°C ve $pH = 7$ koşullarında kimyasal dengede bulunan alyuvardaki $c(\text{glikoz 6-fosfat})/c(\text{glikoz})$ oranını hesaplayın.

Dengeyi daha yüksek glikoz 6-fosfat derişimi yönüne kaydırmak için (2) tepkimesi ATP hidroliziyle eşleştirilir:



5.3 (3) tepkimesinin $\Delta G'^\circ$ ve K' deęerlerini hesaplayın.

Bu durumda 25°C ve $pH = 7$ koşullarında kimyasal dengede bulunan alyuvardaki $c(\text{glikoz 6-fosfat})/c(\text{glikoz})$ oranı nedir?

ATP sentezi:

Yetişkin bir insan besinlerle günde yaklaşık 8000 kJ enerji ($\Delta G'$) alır.

5.4 a) Bu enerjinin yarısı ATP sentezi için kullanılırsa, bir günde üretilen ATP'nin kütlesi ne olur? (1) tepkimesi için $\Delta G'$ değerini -52 kJ mol^{-1} , ATP'nin molar kütlesini ise 503 g mol^{-1} kabul edin.

b) Bir ATP molekülünün hidrolize uğrayana kadarki ortalama ömrü 1 min ise, insan vücudunda ortalama ne kadar kütlede ATP bulunur?

c) Serbest enerjinin ATP sentezinde kullanılmayan geri kalan kısmına ne olur? Cevap kâğıdında işaretleyin.

Hayvanlarda besinlerin yükseltgenmesinden elde edilen enerji, protonları mitokondri adı verilen özelleşmiş zar keseciklerinin dışına pompalamak için kullanılır. Bir enzim olan ATP sentaz, eş zamanlı olarak ADP ve fosfattan ATP sentezlenmesi durumunda protonların mitokondrilere yeniden girmesine izin verir.

5.5 a) $pH = 7$ koşulunda, çapı $1 \mu\text{m}$ olan küresel bir mitokondride kaç proton (H^+) bulunur?

b) Hücre başına 0.2 fg kütleinde ATP üretilmesi için bir karaciğer hücresindeki 1000 mitokondrinin her birine ATP sentaz aracılığıyla kaç proton girmelidir? 1 ATP molekülünün sentezi için 3 protonun girmesi gerektiğini kabul edin.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1: $\Delta G' = -51.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 5.2: $K_2' = 3.82 \times 10^{-3}$; $c(\text{glikoz 6-fosfat})/c(\text{glikoz}) = 6.31 \times 10^{-6}$.
- 5.3: $\Delta G_3' = -16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K_3' = 8.43 \times 10^2$;
 $c(\text{glikoz 6-fosfat})/c(\text{glikoz}) \approx 7.6 \times 10^3$.
- 5.4(a): Günde yaklaşık 39 kg ATP üretilir.
- 5.4(b): Ortalama yaklaşık 27 g ATP bulunur.
- 5.4(c): Geri kalan enerji ısı olarak yayılır.
- 5.5(a): Mitokondri başına yaklaşık **32 serbest proton** bulunur.
- 5.5(b): Her mitokondriye yaklaşık 7.2×10^2 **proton** girmelidir.

Çözüm

Şu değerleri kullanalım:

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Aktiviteler, $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ olmak üzere $a_i = c_i/c^\circ$ ile yaklaşık olarak ifade edilir; suyun aktivitesi birdir. pH'nın 7'de sabit tutulduğu durumda proton aktivitesi, üst simgesinde kesme işareti bulunan termodinamik büyüklüklere zaten dâhil edilmiştir.

Aşağıda kullanılan kimyasal türlerin yapısal gösterimleri şöyledir. Glikoza ait SMILES gösterimleri, keyfî bir anomer seçimini önlemek için açık zincirli D biçimlerini gösterir.

Tür	SMILES
Adenozin 5'-trifosfat(4-), ATP^{4-}	<chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@@H](O)[C@H]1O</chem>
Adenozin 5'-difosfat(3-), ADP^{3-}	<chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@@H](O)[C@H]1O</chem>
Hidrojen fosfat, HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>
D-Glikoz, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>

Tür	SMILES
D-Glikoz 6-fosfat(2-), $C_6H_{11}O_9P^{2-}$	<chem>O=C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
Su, H_2O	<chem>O</chem>
Proton, H^+	<chem>[H+]</chem>

5.1 — ATP hidrolizinin gerçek serbest enerjisi

(1) tepkimesi şöyledir:



Bu tepkimenin dönüştürülmüş tepkime bölümü şöyledir:

$$Q'_1 = \frac{[c(ADP^{3-})/c^\circ][c(HPO_4^{2-})/c^\circ]}{c(ATP^{4-})/c^\circ}.$$

Verilen derişimler mol dm^{-3} birimine dönüştürüldüğünde,

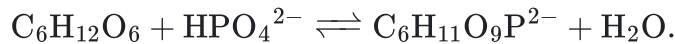
$$Q'_1 = \frac{(0.25 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3})}{2.25 \times 10^{-3}} = 1.833 \times 10^{-4}.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} \Delta G'_1 &= \Delta G_1^{\circ'} + RT \ln Q'_1 \\ &= -30.5 + (8.314 \times 10^{-3})(298.15) \ln(1.833 \times 10^{-4}) \\ &= \boxed{-51.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

5.2 — Eşleştirilmemiş glikoz fosforillenmesi

(2) tepkimesi, molekül formülleriyle şöyle yazılır:



Standart serbest enerji şu bağıntıyı verir:

$$\Delta G_2^{\circ'} = -RT \ln K'_2,$$

dolayısıyla

$$K'_2 = \exp\left(-\frac{13800}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{3.82 \times 10^{-3}}.$$

Bu, boyutsuz bir denge sabitidir:

$$K'_2 = \frac{c(\text{glikoz 6-fosfat})/c^\circ}{[c(\text{glikoz})/c^\circ][c(HPO_4^{2-})/c^\circ]}.$$

Verilen fosfat derişiminde,

$$\begin{aligned} \frac{c(\text{glikoz 6-fosfat})}{c(\text{glikoz})} &= K'_2 \frac{c(HPO_4^{2-})}{c^\circ} \\ &= (3.821 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{6.31 \times 10^{-6}}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla bu koşullarda denge, büyük ölçüde fosforillenmemiş glikoz tarafındadır.

5.3 — ATP hidroliziyle eşleştirilmiş glikoz fosforillenmesi

(1) ve (2) tepkimeleri toplandığında su ve hidrojen fosfat sadeleşir. Elde edilen, heksokinaz tarafından katalizlenen tepkime şöyledir:



Standart tepkime serbest enerjileri toplanabilir:

$$\begin{aligned}\Delta G_3^{\circ'} &= \Delta G_1^{\circ'} + \Delta G_2^{\circ'} \\ &= -30.5 + 13.8 \\ &= \boxed{-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Buna göre,

$$K'_3 = \exp\left(\frac{16700}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{8.43 \times 10^2}.$$

Sabit pH'ta,

$$K'_3 = \frac{c(\text{glikoz 6-fosfat}) c(\text{ADP}^{3-})}{c(\text{glikoz}) c(\text{ATP}^{4-})}.$$

Böylece

$$\begin{aligned}\frac{c(\text{glikoz 6-fosfat})}{c(\text{glikoz})} &= K'_3 \frac{c(\text{ATP}^{4-})}{c(\text{ADP}^{3-})} \\ &= (8.431 \times 10^2) \frac{2.25}{0.25} \\ &= 7.588 \times 10^3 \\ &\approx \boxed{7.6 \times 10^3}.\end{aligned}$$

Bu oranlar, verilen metabolit derişimleri sabit tutulduğunda belirtilen tepkimenin dengesini tanımlar. Eşleştirme, net tepkimeyi ve onun serbest enerjisini değiştirir; heksokinaz ise bu tepkimeyi denge sabitini değiştirmeden katalizler.

5.4(a) — Günlük ATP üretimi

ATP sentezi, (1) tepkimesinin tersidir:



Dolayısıyla sentez için kabul edilen serbest enerji gereksinimi şöyledir:

$$\Delta G'_{\text{sentez}} = +52 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Senteze ayrılan günlük enerji şöyledir:

$$E_{\text{sentez}} = \frac{8000}{2} = 4000 \text{ kJ}.$$

Böylece

$$n_{\text{ATP, günlük}} = \frac{4000 \text{ kJ}}{52 \text{ kJ mol}^{-1}} = 76.9 \text{ mol},$$

ve

$$\begin{aligned}
 m_{\text{ATP, günlük}} &= (76.9 \text{ mol})(503 \text{ g mol}^{-1}) \\
 &= 3.87 \times 10^4 \text{ g} \\
 &\approx \boxed{39 \text{ kg}}.
 \end{aligned}$$

Bu, bir gün boyunca tekrarlanan yapım ve yıkım döngüleriyle sentezlenen kütledir.

5.4(b) — Vücuttaki ortalama ATP kütlesi

Kararlı durumda, mevcut ortalama miktar üretim hızı ile ortalama ömrün çarpımına eşittir:

$$m_{\text{havuz}} = \dot{m}_{\text{sentez}} \tau.$$

Bir gün 1440 min olduğundan,

$$m_{\text{havuz}} = \frac{3.869 \times 10^4 \text{ g}}{1440 \text{ min}} (1 \text{ min}) = 26.9 \text{ g} \approx \boxed{27 \text{ g}}.$$

5.4(c) — Geri kalan serbest enerjinin akıbeti

Bu modelde günde yaklaşık 4000 kJ olan geri kalan enerji, **ısı olarak yayılır** ve vücut sıcaklığının korunmasına katkıda bulunur. Burada yer almayan cevap kâğıdında seçilmesi gereken cevap budur.

5.5(a) — Bir mitokondrinin içindeki serbest protonlar

pH 7'de,

$$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Yarıçap şöyledir:

$$r = \frac{1 \mu\text{m}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Kürenin hacmi şöyledir:

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{4\pi r^3}{3} \\
 &= \frac{4\pi}{3} (5.0 \times 10^{-7} \text{ m})^3 \\
 &= 5.236 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \\
 &= 5.236 \times 10^{-16} \text{ dm}^3.
 \end{aligned}$$

Ortalama serbest proton sayısı şöyledir:

$$\begin{aligned}
 N(\text{H}^+) &= c(\text{H}^+) V N_A \\
 &= (10^{-7}) (5.236 \times 10^{-16}) (6.022 \times 10^{23}) \\
 &= 31.5.
 \end{aligned}$$

Dolayısıyla ortalama olarak yaklaşık

$$\boxed{32 \text{ serbest proton/mitokondri}}$$

bulunur.

5.5(b) — ATP üretimi için gereken proton girişi

Hücre başına üretilen ATP kütlesi şöyledir:

$$0.2 \text{ fg} = 0.2 \times 10^{-15} \text{ g}.$$

Buna karşılık gelen ATP molekülü sayısı şöyledir:

$$N_{\text{ATP, hücre}} = \frac{0.2 \times 10^{-15} \text{ g}}{503 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.394 \times 10^5.$$

Her molekül için üç protonun girmesi gerekir. Üretim 1000 mitokondri arasında eşit olarak paylaştırıldığında

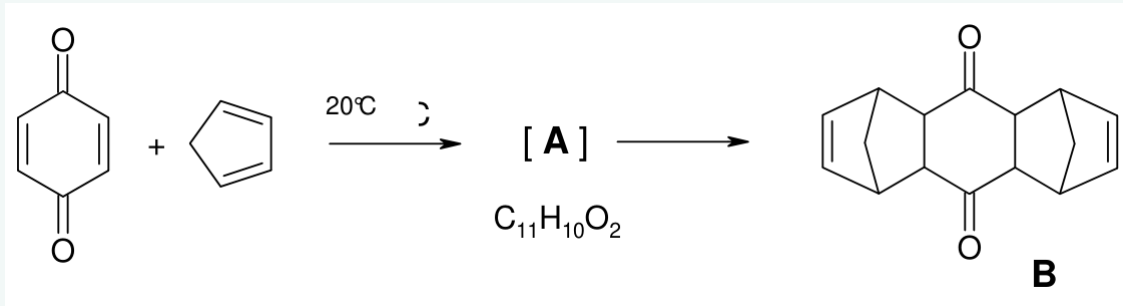
$$\begin{aligned} N_{\text{protonlar, her biri}} &= \frac{3N_{\text{ATP, hücre}}}{1000} \\ &= \frac{3(2.394 \times 10^5)}{1000} \\ &= 7.18 \times 10^2 \\ &\approx \boxed{7.2 \times 10^2 \text{ proton}}. \end{aligned}$$

Bu, ATP üretimi sırasındaki toplam proton giriştir. Proton pompalanması ve tamponlama, bu toplam girişin 5.5(a)'da hesaplanan anlık serbest proton sayısının azlığıyla bağdaşmasını sağlar.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

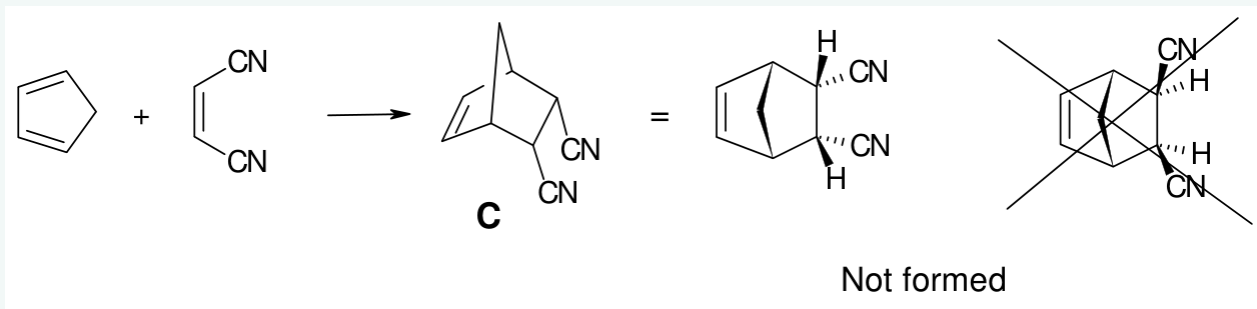
Soru 6: Diels-Alder Tepkimeleri

Bir dien ile bir olefin arasında gerçekleşerek bir sikloheksen oluşturan eşzamanlı bir [4+2]-siklokatalıma olan Diels-Alder tepkimesi, 1928 yılında burada, Kiel'de keşfedilmiştir. Prof. Otto Diels ve çalışma arkadaşı Kurt Alder, *p*-benzokinonu fazla miktarda siklopentadien ile karıştırmış ve aşağıdaki sonucu elde etmişlerdir:



6.1 A'nın yapısını (stereokimyasal bilgi vermeden) çiziniz.

Diels-Alder tepkimesi, yüksek stereospesifiklikle ilerleyen, eşzamanlı ve tek basamaklı bir tepkimedir. Örneğin, aşağıdaki tepkimede yalnızca tek bir stereoizomer olan **C** oluşur



Bunun yerine alkenin *E*-izomerini kullanırsanız, başka iki stereoizomer olan **D1** ve **D2**'yi elde edersiniz.

6.2 D1 ve D2'nin yapılarını veriniz.

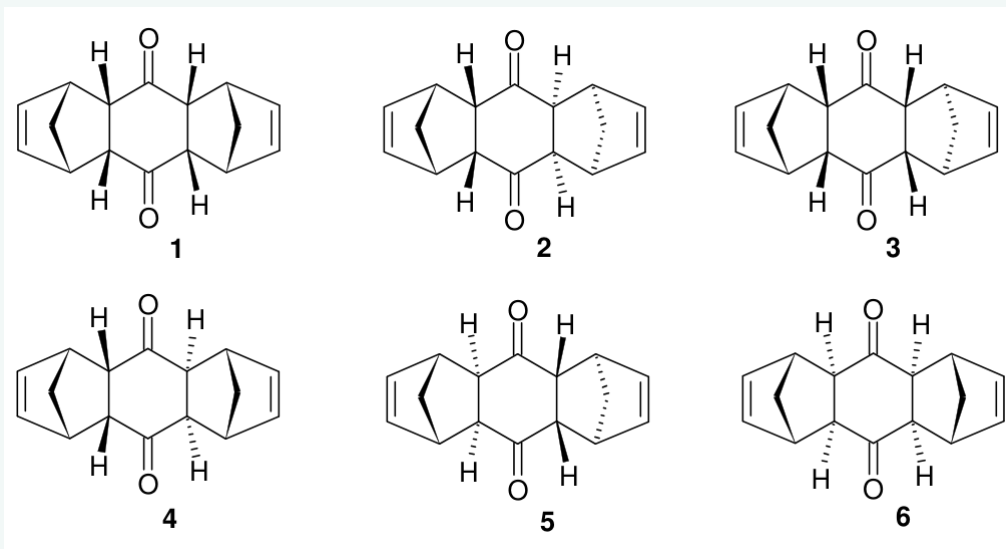
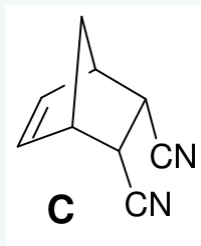
Buna uygun olarak, ilk tepkimedeki (siklopentadien ve benzokinondan **B**'nin oluşumu) Diels ve Alder, **B**'nin aşağıda verilen olası altı stereoizomerinden yalnızca birini bulmuşlardır (sonraki sayfaya bakınız).

İpuçları:

- **C**'nin stereospesifik oluşumunu göz önünde bulundurunuz

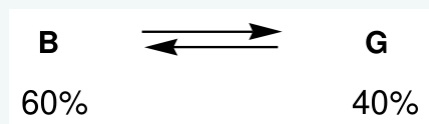
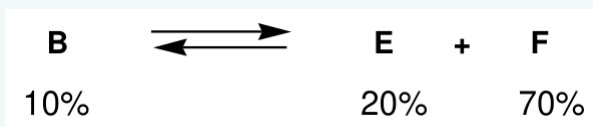
ve

- sterik engeli daha az olan izomer oluşur.



6.3 B'nin yukarıda gösterilen 1-6 numaralı altı stereoizomerinden hangisini tek izomer olarak izole etmişlerdir?

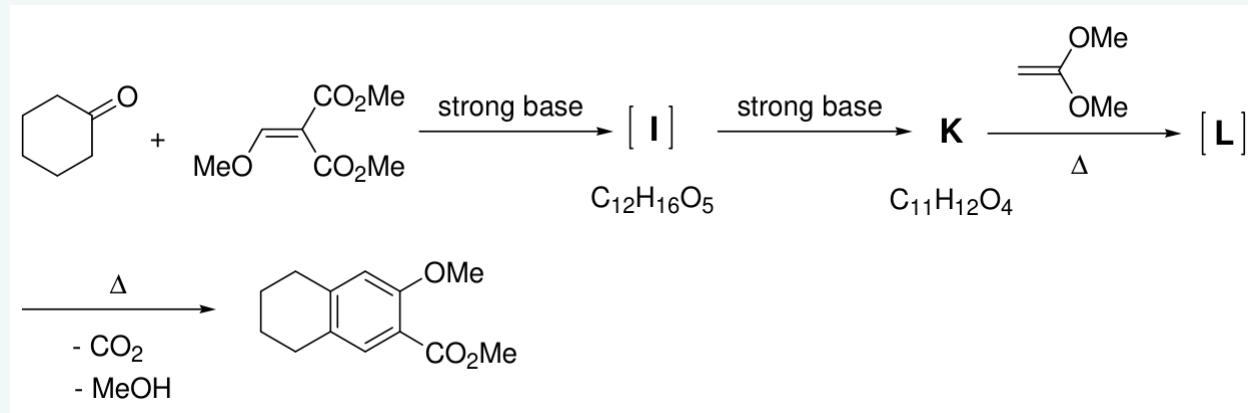
Başlangıçta izole edilen **B** stereoizomerinin (erime noktası en: 157 °C) uzun süre ısıtılması (15 saat, 120 °C) sonucunda Diels ve Alder, iki yeni stereoizomer olan **E** (en: 153 °C) ve **F**'yi (en: 163 °C) elde etmişlerdir. **B**'nin katalitik miktarda kuvvetli bir bazla 25 °C'de dengeye getirilmesi, başka bir stereoizomer olan **G**'yi (en: 184 °C) vermiştir.



6.4 Cevap kâğıdında Diels-Alder tepkimesiyle ilgili soruları yanıtlayınız.

İpucu: Bu soruyu yanıtlamak için (yukarıda gösterilen) 1 – 6 numaralı altı stereoizomerden hangilerinin **E**, **F** veya **G**'ye karşılık geldiğini bilmeniz gerekmez.

Diels-Alder tepkimesi, aşağıdaki tepkime dizisinde de önemli bir rol oynar.



6.5 **I**, **K** ve **L**'nin yapılarını çiziniz.

İpuçları:

- **K** yalnızca bir metil grubuna sahiptir.
- **L**, **K** ile gösterilen alkenin Diels-Alder katılma ürünüdür.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1 — A:** Mono-Diels-Alder katılma ürünü, **trisiklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4,9-dien-3,6-dion**, C₁₁H₁₀O₂.
Stereokimya belirtilmeden SMILES: O=C1C=CC(=O)C2C3C=CC(C3)C12.
- **6.2 — D1 ve D2:** Rasemat olarak oluşan **trans-bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarbonitril** bileşiğinin iki enantiyomeri. Her birinde bir endo ve bir ekzo siyano grubu bulunur.
- **D1**, (2*R*, 3*R*) enantiyomeri: N#C[C@H]1[C@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2.
- **D2**, (2*S*, 3*S*) enantiyomeri: N#C[C@@H]1[C@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2.
D1 ve D2 etiketleri birbiriyle değiştirilebilir.
- **6.3 — B:** İzomer **2**, ***p*-benzokininonun anti-endo,endo bis(siklopentadien) katılma ürünü**, C₁₆H₁₆O₂. İki metilen köprüsü zıt yüzlerde yer alır.
Stereokimyasal SMILES: O=C1[C@H]2[C@H]3C=C[C@H](C3)[C@H]2C(=O)[C@@H]2[C@@H]3C=C[C@@H](C3)[C@H]12.
- **6.4:** Amaçlanan yorum, **B'nin ilk oluşumunda kinetik endo seçiciliği** ve bunu izleyen **ısıtma sırasında tersinir dengeye ulaşma** sürecidir. 120 °C'de dengedeki bolluk sıralaması **F > E > B**'dir; 25 °C'de **denge B lehinedir, G lehine değildir**. Erime noktaları bu denge sıralamasını belirlemez. Cevap kâğıdındaki soruların tam metni mevcut değildir.

• 6.5:

- **I:** Keto biçiminde gösterilen **dimetil 2-[(2-oksosikloheksil)metiliden]propandioat**, $C_{12}H_{16}O_5$:
COC(=O)C(=CC1CCCCC1=O)C(=O)OC.
- **K:** Kaynaşmış bir α -piron olan **metil 2-okso-5,6,7,8-tetrahidro-2H-kromen-3-karboksilat**, $C_{11}H_{12}O_4$:
COC(=O)C1=CC2=C(CCCC2)OC1=O.
- **L:** **K ile 1,1-dimetoksietenin rasemik trisiklik lakton Diels–Alder katılma ürünü**, $C_{15}H_{20}O_6$. Her iki metoksi grubunu taşıyan karbon, K'nın dieninin ester taşıyan ucuna bağlanır. İki enantiyomerik SMILES gösterimi şöyledir:
COC(=O)[C@]12C=C3CCCC[C@@]3(C(C1(OC)OC)OC2=O
COC(=O)[C@@]12C=C3CCCC[C@]3(C(C1(OC)OC)OC2=O.

Çözüm

6.1 — Mono-katılma ürünü A'nın oluşumu

Tepkimeye giren maddeler **siklopenta-1,3-dien**, $C_1=CC=CC1$, ve **1,4-benzokinon**, $O=C1C=CC(=O)C=C1$, bileşikleridir.

Benzokinonun bir çift bağı dienofil olarak davranır. Siklokatılma iki karbon–karbon σ bağı oluştururken, başlangıçtaki dienin iki iç karbonu arasında bir çift bağ kalır. Benzokinonun diğer çift bağı, ikinci siklokatılma için kullanılabilir durumda kalır.

Atom denkliği şöyledir:



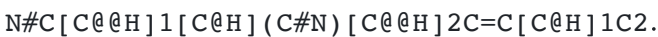
Dolayısıyla **A**, Cevaplar bölümünde belirtilen mono-katılma ürünüdür.

Yapıyı çizmek için altı üyeli kinon halkasını her iki karbonil grubuyla birlikte koruyunuz. Çift bağlarından birini, kaynaşmış bir norbornen biriminin ortak tek bağına dönüştürünüz; karşı taraftaki kinon çift bağına değiştirmeyiniz. Stereokimyasal kama veya kesikli bağlar eklemeyiniz.

6.2 — Alken konfigürasyonunun korunması

Gösterilen dienofil **maleonitril**, diğer adıyla **(Z)-büt-2-endinitril**, $N\#C/C=C\backslash C\#N$, bileşiğidir. İki siyano grubu cis konumundadır.

Gösterilen ürün **C**, **cis-endo-bisiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarbonitril** bileşiğidir:



Diels–Alder tepkimesi, tepkimeye giren her iki π sistemi üzerinde de suprafasiyal olarak gerçekleşir. Bu nedenle, dienofilde cis konumunda olan sübstitüentler üründe cis, trans konumunda olan sübstitüentler ise trans olarak kalır.

Alternatif reaktif **fumaronitril**, diğer adıyla **(E)-büt-2-endinitril**, $N\#C/C=C/C\#N$, bileşiğidir. Bu nedenle **trans siyano grupları** içeren bir norbornen ürünü verir:



Bir siyano grubu endo, diğeri ekzo konumundadır. Olası iki ürün, stereokimyasal SMILES gösterimleri yukarıda verilen ve birbirinin ayna görüntüsü olan **D1 ve D2**'dir. Aşiral reaktiflerle ve aşiral koşullarda eşit miktarlarda oluşurlar.

İstenen çizimlerde C ile aynı norbornen iskeletini kullanınız:

- Bir çizimde üstteki siyano grubunu dolu bir kama, alttakini ise taralı bir kama üzerinde gösteriniz.
- Diğer çizimde bu iki siyano grubunun yönelimlerini tersine çeviriniz.
- Sübstitüe olmuş her karbonda hidrojen, siyano grubunun ters yönüne bakar.

Cis/trans ilişkisinin korunması **stereospesifikliktir**. Diğer cis düzenleniş yerine belirli cis ürünü C'nin seçilmesi ise soruda gösterilen ek **endo seçiciliği**dir.

6.3 — İzomer 2'nin seçilmesi

İkinci bir siklopentadien molekülü, kinondan gelen ve geriye kalan çift bağa katılır:



Toplam tepkime şöyledir:



C ile gösterilen endo ilişkisinin her iki katılmaya uygulanması sonucunda endo,endo olasılıkları olarak **izomer 1 ve 2** kalır.

Aday	İki metilen köprüsü arasındaki ilişki	Sonuç
1	Aynı yüz, syn	Daha fazla sterik sıkışıklık
2	Zıt yüzler, anti	Daha az sterik sıkışıklık

İkinci siklopentadien, mono-katılma ürününün daha az engellenmiş yüzünden yaklaşır. Dolayısıyla,

$$\boxed{B = \text{izomer 2}}.$$

İzomer 2'nin verilen izdüşümünde, soldaki köprü ve soldaki her iki halka birleşim hidrojeni dolu kamalarla; sağdaki köprü ve sağdaki her iki halka birleşim hidrojeni ise kesikli bağlarla gösterilmiştir. Bu, yukarıda B'nin SMILES gösteriminde kodlanan konfigürasyondur.

6.4 — Dengeye ulaşma deneylerinin desteklediği sonuçlar

Basılı metindeki **E + F**, bir B molekülünden her birinden birer molekül üreten bir tepkimeyi değil, stereoizomerlerin bir karışımını belirtir. Denk karşılıklı dönüşümler ayrı ayrı şöyledir:



Dört türün de formülü $C_{16}H_{16}O_2$ 'dir. E, F ve G, aynı bis-katılma ürünü iskeletinin stereoizomerleridir; bu iskeletin stereokimyası belirtilmemiş SMILES gösterimi şöyledir:



Deneyleri yorumlamak için her birinin konfigürasyonunu belirlemek gerekmez.

Kinetik ve termodinamik yorum. İlk katılma, endo,endo B'yi seçer. Bu, kinetik endo seçiciliğinin gösterilmesi amaçlanan örneğidir. Uzun süreli ısıtma dengeye ulaşılmasını sağlar ve bu dengede baskın ürün F'dir. Isıl karşılıklı dönüşüm, retro-Diels–Alder parçalanması ve yeniden katılma yoluyla gerçekleşebilir.

Baz, karbonil gruplarına komşu hidrojenlerin uzaklaştırılması ve yeniden bağlanması yoluyla stereokimyasal dengeye ulaşılması için başka bir yol sağlar. Bir katalizör, dengeye ulaşma hızını değiştirir; sabit bir sıcaklıkta belirli bir tepkimenin denge sabitini değiştirmez.

Denge oranları. Yüzdelere, alışılmış ideal karışım yaklaşımıyla yorumlandığında,

$$K_{B \rightarrow E} = \frac{20}{10} = 2, \quad K_{B \rightarrow F} = \frac{70}{10} = 7 \quad \text{sıcaklık } 120^\circ\text{C},$$

buna karşılık

$$K_{B \rightarrow G} = \frac{40}{60} = \frac{2}{3} \quad \text{sıcaklık } 25^\circ\text{C}.$$

Tamamı açısından, karşılık gelen standart Gibbs enerjisi farkları şu bağıntıdan elde edilir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Standart gaz sabiti $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanıldığında:

Dönüşüm	Sıcaklık	K	ΔG°
B $\rightarrow$ E	393.15 K	2	-2.27 kJ mol ⁻¹
B $\rightarrow$ F	393.15 K	7	-6.36 kJ mol ⁻¹
E $\rightarrow$ F	393.15 K	3.5	-4.10 kJ mol ⁻¹
B $\rightarrow$ G	298.15 K	2/3	+1.01 kJ mol ⁻¹

Dolayısıyla, bu yorum çerçevesinde,

$$G_F^\circ < G_E^\circ < G_B^\circ \quad \text{sıcaklık } 120^\circ\text{C},$$

ve

$$G_B^\circ < G_G^\circ \quad \text{sıcaklık } 25^\circ\text{C}.$$

Erime noktası yeterli bir kararlılık ölçütü değildir. G, verilen erime noktalarının en yükseğine sahiptir; buna rağmen B/G dengesi B lehinedir. Erime noktaları katı-sıvı dengesiyle ilgilidir ve tek başlarına tepkime karışımındaki izomerleri sıralayamaz.

İki deney farklı sıcaklıklarda gerçekleşir ve dengeye gelen farklı tür kümelerini içerir. Bu deneyler, B, E, F ve G için ortak bir sıcaklıkta tek bir sıralama **ortaya koymaz**; aktivasyon enerjilerini, tepkime entalpilerini veya entropilerini de belirlemez.

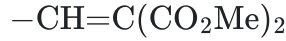
6.5 — I, K ve L'nin belirlenmesi

Başlangıç maddeleri şunlardır:

Madde	Adı	SMILES
Halkalı keton	Sikloheksanon	O=C1CCCCC1
Etkinleştirilmiş alken	Dimetil 2-(metoksimetiliden)propandioat	COC=C(C(=O)OC)C(=O)OC
Daha sonraki dienofil	1,1-Dimetoksieten	C=C(OC)OC

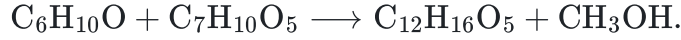
I'nın oluşumu. Kuvvetli baz, sikloheksanon enolatını oluşturur; bu enolatın negatif yükü oksijende taşıyan rezonans biçimi $[O^-]C1=CCCCC1$ şeklindedir.

Enolat karbonu, etkinleştirilmiş alkenin metoksi taşıyan karbonuna saldırır. **Metoksitin**, $C[O^-]$, ayrılması etkinleştirilmiş çift bağı yeniden oluşturur. Oluşan ketonda



yan zinciri sikloheksanonun bir α -karbonuna bağlıdır. Bu bileşik, dimetil 2-[(2-oksosikloheksil)metiliden]propandioat olan **I'**'dir.

Biçimsel **metanol**, CO, kaybını ifade eden nötr organik atom denkliği şöyledir:



Çizim için sikloheksanonla başlayınız ve yukarıdaki yan zinciri eşdeğer α -karbonlarından herhangi birine bağlayınız. Cevaplar bölümündeki SMILES, enolleşebilen bu merkezin konfigürasyonunu belirtmez.

K'nın oluşumu. Bu α -karbonundan bir protonun daha uzaklaştırılması, konjuge bir enolat verir. **I'dan türeyen enolatın** negatif yükü oksijende taşıyan bir gösterimi şöyledir:



Oksijeni, molekül içi olarak bir metil ester karboniline saldırır. Metoksit ayrılması, altı üyeli bir lakton halkasını kapatarak kaynaşmış **α -piron K'**yı verir:



Metil esterlerden biri laktona dönüşmüştür; diğeri metil ester olarak kalır. Sonuç olarak, gerektiği gibi **K tam olarak bir metil grubuna sahiptir.**

Kesin bir çizim için α -piron oksijenini 1, karbonil karbonunu 2 ve kalan halka karbonlarını 3–6 olarak numaralandırınız. K'da şunlar bulunur:

- C3'te bir metil ester;
- C3=C4 ve C5=C6 çift bağları;
- başlangıçtaki sikloheksanon halkasının C5 ve C6'yı birleştiren dört metilenli zinciri.

L'nin oluşumu. K'daki konjuge dien C3=C4–C5=C6'dır. Bu dien, 1,1-dimetoksieten ile siklokatalmaya girer:



Son aromatik ürün, gerekli bölgesel yönelmeyi belirler. Metoksi ve ester sübstituentlerini komşu konumlarda elde etmek için:

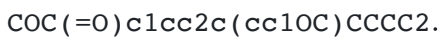
- **K'nın C3'ü** ile dienofilin **her iki metoksi grubunu** taşıyan karbonu arasında bir bağ oluşturunuz;
- **K'nın C6'sı** ile dienofilin **metilen karbonu** arasında bir bağ oluşturunuz;
- geriye kalan çift bağı **C4=C5** konumunda bırakınız;
- C3–C2(=O)–O1–C6 lakton köprüsünü koruyunuz.

Böylece, bağlanma düzeni ve bağlı stereokimyası Cevaplar bölümündeki iki enantiyomerik SMILES ile kodlanan **L** elde edilir. K'nın her iki yüzünden gerçekleşebilen katılma, rasemik çifti oluşturur.

L'nin aromatik ürüne dönüşümü. Isıtma, lakton köprüsünden **karbondioksit**, O=C=O, ayrılmasını sağlar. Ardından dimetoksi içeren kısımdan metanol kaybı aromatikleşmeyi tamamlar:



Ürün, **metil 3-metoksi-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-karboksilat** bileşiğidir:



Dienofilin bir metoksi grubu, metil estere komşu konumda aromatik halkaya bağlı kalır. Tam nötr organik denklik şöyledir:



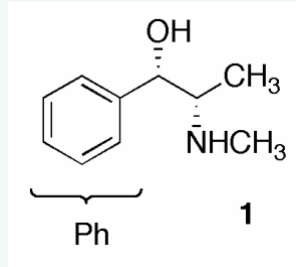
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: İlaçlarda Stereokimya

Moleküllerin stereokimyasını belirtmek için Cahn-Ingold-Prelog kuralları kullanılır.

7.1 Cevap kâğıdındaki grupları Cahn-Ingold-Prelog (CIP) sistemindeki önceliklerine göre sıralayınız.

Psödoefedrin (**1**), soğuk algınlığına karşı yaygın olarak kullanılan birçok ilacın, örneğin burun spreylerinin bileşiminde bulunur.



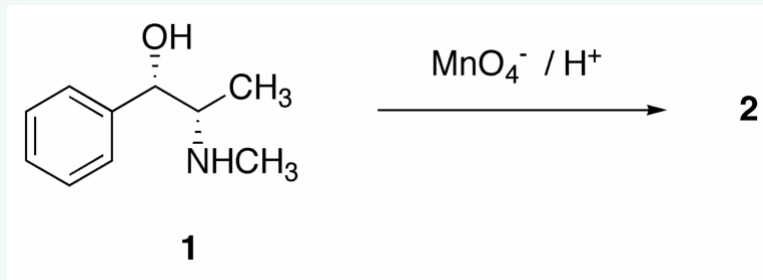
7.2 Cevap kâğıdında **1**'deki stereomerkezleri bir yıldız * ile işaretleyiniz.

1'deki her stereomerkez üzerindeki sübstitüentleri önceliklerine göre sıralayınız ve mutlak konfigürasyonlarını (*R* veya *S*) belirleyiniz.

7.3 **1**'in Newman veya testere tezgâhı gösterimini çiziniz.

1'in Fischer gösterimini çiziniz.

1'in ılımlı koşullarda asidik permanganat çözeltileriyle tepkimeye sokulması, uyarıcı bir madde olan metkatinon **2**'yi verir:



7.4 **2** bileşiğinin stereokimyasal olarak doğru yapısını çiziniz ve tepkimenin denkleştirilmiş redoks denklemini yazınız. Denkleminizde, formal yükseltgenme basamakları değişen tüm atomların ilgili yükseltgenme basamaklarını belirtiniz.

2'nin LiAlH_4 ile tepkimeye sokulması sonucunda yalnızca, erime noktası bakımından **1**'den farklı olan **3** bileşiği oluşur.



7.5

- 3**'ün stereokimyasal olarak doğru yapısını çiziniz.
- Cevap kâğıdındaki izomerlerle ilgili ifadelerin doğruluğuna karar veriniz.
- 2**'den yalnızca **3**'ün oluşmasını açıklayan bir yapısal model çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Metnin tamamında C_1 , fenile doğrudan bağlı olan ve alkol veya karbonil grubunu taşıyan karbonu; C_2 ise metilamino grubunu taşıyan komşu karbonu belirtir.

- 7.1:** Cevap kâğıdındaki grup listesi eksik olduğundan, bu listenin kesin sıralaması belirlenemez. Bu soruda görülen sübstitüent türleri için azalan CIP önceliği şöyledir:
 $-\text{OH} > -\text{NHCH}_3 > -\text{CH}(\text{OH})\text{Ph} > -\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 > -\text{Ph} > -\text{CH}_3 > -\text{H}.$
- 7.2:** C_1 ve C_2 'yi işaretleyiniz. Her ikisi de *S* konfigürasyonundadır.
- C_1 'de: $\text{OH} > \text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 > \text{Ph} > \text{H}.$
- C_2 'de: $\text{NHCH}_3 > \text{CH}(\text{OH})\text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}.$

1 bileşiği **(1S,2S)-psödoefedrin**, diğer adıyla **(1S,2S)-2-(metilamino)-1-fenilpropan-1-ol**dür; CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1.

- 7.3:** C_1 'den C_2 'ye doğru bakıldığında, geçerli bir şaşırtmalı Newman izdüşümünde öndeki gruplardan fenil saat 12, hidroksil saat 4 ve hidrojen saat 8 konumundadır; arkadaki gruplardan metilamino saat 2, metil saat 6 ve hidrojen saat 10 konumundadır. Fenilin üstte, metilin altta olduğu bir Fischer izdüşümü için C_1 'de hidroksili sağa, C_2 'de metilaminoyu sola yerleştiriniz.
- 7.4:** **2** bileşiği **(2S)-metkatinon**, diğer adıyla **(2S)-2-(metilamino)-1-fenilpropan-1-on**dur; CN[C@@H](C)C(=O)c1ccccc1. Denkleştirilmiş redoks denklemi şöyledir:
$$5 \mathbf{1} + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \longrightarrow 5 \mathbf{2} + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}.$$

Değişen yükseltgenme basamakları $C_1 : 0 \rightarrow +\text{II}$ ve mangan için $+\text{VII} \rightarrow +\text{II}$ şeklindedir.
- 7.5(a):** **3** bileşiği **(1R,2S)-efedrin**, diğer adıyla **(1R,2S)-2-(metilamino)-1-fenilpropan-1-ol**dür; CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1. Özgün çizimde yalnızca hidroksil taşıyan stereomerkezin konfigürasyonunu tersine çeviriniz.
- 7.5(b):** **1** ve **3**, **diastereomerler**, daha özel olarak C_1 **epimerleridir**. Alkolün atomlarının bağlanma düzeni, iki enantiyomer çiftinden oluşan dört konfigürasyonel stereoizomere olanak verir; hiçbir mezo değildir.
- 7.5(c):** Alüminyumla oluşan bir oksijen–azot şelatı, ketonun konformasyonunu kısıtlar. Hidrür, karbonile C_2 metil grubunun karşı tarafındaki yüzden —aşağıda açıklanan modelde **Si yüzünden**— yaklaşır; böylece $C_2 = S$ korunurken $C_1 = R$ elde edilir.

Çözüm

7.1 — CIP öncelikleri

CIP karşılaştırması şu şekilde yapılır:

1. Stereomerkeze doğrudan bağlı atomların atom numaralarını karşılaştırınız. Daha büyük atom numarası daha yüksek öncelik verir.
2. Aynı elementin izotopları için daha büyük kütle numarası daha yüksek öncelik verir.
3. Doğrudan bağlı atomlar aynıysa, bunlara dışa doğru bağlı atomları azalan atom numarasına göre sıralayarak ilk fark ortaya çıkana kadar karşılaştırınız.
4. Karşılaştırma amacıyla, çoklu bağları atomların kopyalarını kullanarak ele alınız.

Cevap kâğıdındaki listenin eksik olması, bilinmeyen grupları için belirli bir cevap verilmesini engeller. Bununla birlikte, verilen yapılar için gereken tüm süstitüent türleri sıralanabilir:

Azalan öncelik	Grup	Parça SMILES gösterimi	İlk belirleyici karşılaştırma
1	Hidroksil	[*]O	Doğrudan bağlı oksijen
2	Metilamino	[*]NC	Doğrudan bağlı azot
3	Hidroksi(fenil)metil	[*]C(O)c1ccccc1	Karbonun ardından (O, C, H)
4	1-(Metilamino)etil	[*]C(NC)C	Karbonun ardından (N, C, H)
5	Fenil	[*]c1ccccc1	Karbonun ardından (C, C, C)
6	Metil	[*]C	Karbonun ardından (H, H, H)
7	Hidrojen	[*] [H]	Doğrudan bağlı hidrojen

Burada [*], bir parça SMILES gösterimindeki bağlanma noktasını belirtir. Fenil karşılaştırması, aromatik bağlanmadan kaynaklanan karbon kopyasını içerir.

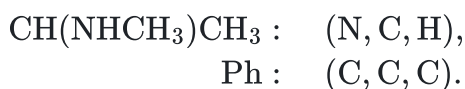
7.2 — Stereomerkezler ve mutlak konfigürasyonlar

Yan zincir şöyledir:



Her iki metin karbonunun da dört farklı süstitüenti vardır; bu nedenle her birine bir yıldız koyunuz. Sekonder amin azotu hızlı piramidal inversiyona uğrar ve konfigürasyonel olarak kararlı ek bir stereomerkez olarak sayılmaz.

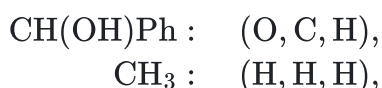
C_1 'de oksijen en yüksek, hidrojen ise en düşük önceliğe sahiptir. İki karbon süstitüenti şu şekilde ayırt edilir:



Azotun önceliği karbonunkinden yüksek olduğundan,



C_2 'de azot en yüksek önceliğe sahiptir. Geriye kalan karbon grupları için



elde edilir ve dolayısıyla



Verilen çizimde hem hidroksil bağı hem de metilamino bağı, gözlemciden uzağa yönelen kesik çizgili kamalarla gösterilmiştir. Dolayısıyla gösterilmeyen hidrojen, her merkezde gözlemciye doğru yönelir.

Her merkezde, görünen $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sırası saat yönündedir. Önceliği 4 olan grup gözlemciye doğru yöneldiğinden bu sonucu tersine çeviriniz: her iki merkez de S' 'dir.

Dolayısıyla **1**, $\boxed{(1S, 2S)}$ konfigürasyonundadır.

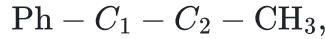
7.3 — Newman ve Fischer gösterimleri

Newman izdüşümü için $C_1 - C_2$ bağı boyunca, alkol taşıyan karbondan amino grubu taşıyan karbona doğru bakınız. C_1 'i merkezdeki nokta, C_2 'yi ise arkadaki çember olarak çiziniz.

Karbon	Süstituent	Saat konumu
Ön, C_1	Fenil	12
Ön, C_1	Hidroksil	4
Ön, C_1	Hidrojen	8
Arka, C_2	Metilamino	2
Arka, C_2	Metil	6
Arka, C_2	Hidrojen	10

Bu, fenil ve metilin anti konumda olduğu şaşırtmalı bir konformerdir. İki merkezinin konfigürasyonları S, S' 'dir. Saat konumları, sıradan stereokimyasal SMILES gösteriminin kodlamadığı konformasyonu belirtir.

Fischer izdüşümü için düşey zinciri



sırasıyla, fenil üstte ve metil altta olacak şekilde çiziniz. Yatay süstituentleri şu şekilde yerleştiriniz:

Merkez	Sol	Sağ
C_1	H	OH
C_2	NHCH ₃	H

Yatay bağlar gözlemciye doğru, düşey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir. Bu, istenen S, S konfigürasyonunu verir.

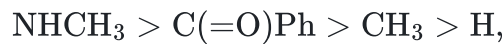
7.4 — Yükseltgenme ürünü ve redoks denkleştirme

Yükseltgenme, sekonder alkolü bir ketona dönüştürür:



Karbonil karbonu üçgen düzlemsel olduğundan C_1 artık bir stereomerkez değildir. C_2 'de hiçbir bağ kırılmaz ve uzaysal konfigürasyonu korunur.

CIP önceliklerinin sırası da korunur:



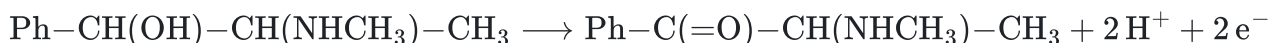
çünkü karbonil süstitüenti (O, O, C) dizisini verirken metil (H, H, H) dizisini verir. Dolayısıyla **2**, $2S$ ketonudur.

2'yi çizmek için özgün iskelettteki alkol taşıyan karbonun yerine bir karbonil grubu koyunuz. C_2 'deki metilamino bağı, gözlemciden uzağa yönelen kesik çizgili kama olarak, hidrojenini ise gözlemciye doğru yönelmiş olarak koruyunuz.

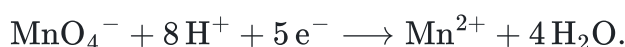
Değişen yükseltgenme basamakları için:

- Alkol karbonunda bir C–O bağı +1, bir C–H bağı –1 katkı yapar ve karbon–karbon bağlarının katkısı sıfırdır. Bu nedenle C_1 'in başlangıçtaki yükseltgenme basamağı 0'dır.
- Ketonda C=O bağı +2 katkı yapar; dolayısıyla C_1 'in yükseltgenme basamağı +II olur.
- Manganın yükseltgenme basamağı, permanganattaki +VII'den +II'ye değişir.

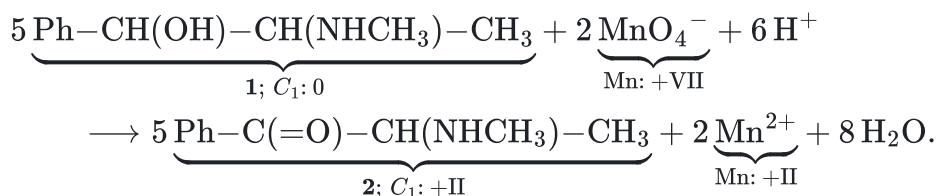
Yarı tepkime denklemleri şöyledir:



ve



Birinciye 5, ikinciye 2 ile çarpmak, değişen her yükseltgenme basamağının belirtildiği denkleştirilmiş denklemi verir:



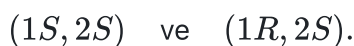
Beş alkol molekülü on elektron verir ve iki permanganat iyonu on elektron alır. Her iki tarafın da net yükü +4'tür.

İnorganik türler **permanganat**, $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$; **hidrojen iyonu**, $[\text{H}^+]$; **mangan(II) iyonu**, $[\text{Mn}^{2+}]$; ve **su**, O 'dur.

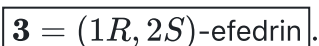
Denklemden soruda gösterilen nötr organik yapılar kullanılmıştır. Asidik ortamda bunların amin grupları protonlanır: **protonlanmış (1S,2S)-psödoefedrin**, $\text{C}[\text{NH}_2^+][\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{c1ccccc1}$, ve **protonlanmış (2S)-metkatinon**, $\text{C}[\text{NH}_2^+][\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$. Her iki tarafta da bu biçimlerin kullanılması redoks katsayılarını değiştirmez.

7.5(a) – 3 bileşiğinin belirlenmesi

İndirgenme, alkol grubunu yeniden oluşturur ve C_1 'de yeni bir stereomerkez meydana getirir. Mevcut $C_2 = S$ merkezi değişmeden kalır. Dolayısıyla olası iki alkol konfigürasyonu şunlardır:



Birincisi başlangıç bileşiği **1**'dir. Soruda farklı bir erime noktasına sahip farklı bir bileşik belirtildiğinden ürün şöyledir:



İstenen çizim için özgün karbon iskeletini ve kesik çizgili kama ile gösterilen metilamino bağı koruyunuz. Hidroksil bağı kesik çizgili kamadan, gözlemciye doğru yönelen dolu kamaya dönüştürünüz; hidrojeni artık gözlemciden uzağa yönelir.

Eşdeğer olarak, fenilin üstte ve metilin altta olduğu bir Fischer izdüşümünde:

Merkez	Sol	Sağ
C_1	OH	H
C_2	NHCH ₃	H

7.5(b) — İzomerlik ilişkileri

1 ve **3** bileşiklerinin atomlarının bağlanma düzeni aynıdır ve iki stereomerkezlerinden yalnızca birinde farklılık gösterirler. Dolayısıyla bunlar **diastereomerler**, daha özel olarak C_1 'de **epimerler**dir.

Konfigürasyonel stereoizomerlerin tam kümesi şöyledir:

Konfigürasyon	Ad	SMILES
(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)	(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)-Psödoefedrin, 1	<chem>CN[C@@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1</chem>
(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)	(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)-Psödoefedrin	<chem>CN[C@H](C)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)-Efedrin, 3	<chem>CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
(1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	(1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)-Efedrin	<chem>CN[C@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1</chem>

Enantiyomer çiftleri şöyledir:



Mezo bir biçime olanak veren iç simetri bulunmadığından dördü de kiraldır. Saf enantiyomerler aynı akiral koşullarda aynı erime noktasına sahiptir; diastereomerlerin erime noktaları farklı olabilir. Optik çevirmenin işareti yalnızca *R* veya *S* tanımlayıcısından çıkarılamaz.

2 bileşiğinin bir stereomerkezi ve dolayısıyla iki enantiyomeri vardır. Ayna görüntüsü **(2*R*)-metkatinon**dur; CN[C@H](C)C(=O)c1ccccc1. İki alkolden herhangi birinin izomeri değildir: formülü $C_{10}H_{13}NO$ iken **1** ve **3**'ün formülü $C_{10}H_{15}NO$ 'dur.

7.5(c) — Stereoseçici indirgenme için yapısal model

Reaktif **lityum alüminyum hidrür**dür; $[Li^+].[AlH_4^-]$. Uygun bir model, **şelatlaşma kontrollü indirgenmedir**: karbonil oksijeni ve amino azotu aynı alüminyum merkezine bağlanarak alüminyum, oksijen, C_1 , C_2 ve azot içeren beş üyeli bir halka oluşturur.

Model çizimini şu şekilde betimleyiniz:

- Beş üyeli şelatı yaklaşık olarak sayfa düzleminde; alüminyum üstte, oksijen sol üstte, azot sağ üstte, C_1 sol altta ve C_2 sağ altta olacak şekilde çiziniz. C_1 ile oksijen arasındaki karbonil çift bağını koruyunuz.
- Fenili C_1 'den dışarıya, düzlem içinde sol alta doğru çiziniz.
- C_2 'de metili gözlemciye doğru yönelen dolu bir kama, hidrojeni ise gözlemciden uzağa yönelen kesik çizgili bir kama üzerinde çiziniz. Bu düzenleme $C_2 = S$ konfigürasyonunu verir.
- C_1 'e hidrür saldırısını, dışarı doğru uzanan metil grubunun karşı tarafından, sayfanın arkasından olacak şekilde çiziniz.

Önden bakıldığında karbonil sübstituentlerinin öncelikleri sırasıyla oksijen birinci, C_2 ikinci ve fenil üçüncüdür. Saat yönündeki sıraları, ön yüzün **Re yüzü** olduğunu gösterir. Dolayısıyla arka yüz, C_2 metil grubunun sterik olarak daha az engellediği **Si yüzü**dür.

Hidrürün, $[H^-]$, bu Si yüzüne aktarılması, karbonilin π -elektron çiftini oksijene taşır. Tepkime sonrası işlemler sırasında protonlanma alkolü verir. Yeni eklenen hidrojen bu çizimde gözlemciden uzağa yönelir ve geriye kalan grupların öncelikleri saat yönünde sıralanır; dolayısıyla yeni merkez $C_1 = R$ 'dir.

Bu nedenle ürün $(1R, 2S)$ -**3**'tür. Şelat geometrisi, saldırı yönü ve elektron hareketleri bu modelle belirtilir; sıradan SMILES gösterimleri ürünün konfigürasyonunu kodlar, ancak bu mekanizma ayrıntılarını kodlamaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Kolloidler

İnorganik ve organik bir bileşenin nanometre ölçeğinde bir araya getirilmesi, üstün özelliklere sahip malzemeler elde edilmesini sağlar. Bu nedenle hibrit nanoparçacıkların sentezi ilgi çekmektedir.

(Sorunun tamamında $T = 298.15$ K)

A çözeltisi, derişimi 1.780 g dm^{-3} olan sulu bir CaCl_2 çözeltisidir.

B çözeltisi, derişimi 1.700 g dm^{-3} olan sulu bir Na_2CO_3 çözeltisidir.

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.37 \quad pK_{a2}(\text{HCO}_3^-) = 10.33$$

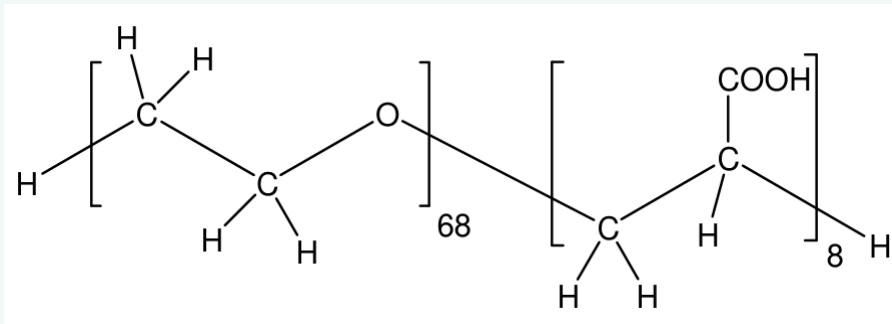
8.1 Uygun varsayımlar kullanarak **B** çözeltisinin pH değerini hesaplayınız.

A çözeltisinin 100 cm^3 'ü ile **B** çözeltisinin 100 cm^3 'ü karıştırılarak **C** çözeltisi oluşturulur. **C** çözeltisinin pH değeri 10'a ayarlanır. Bir çökelti oluşur.

$$K_{sp}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6.46 \times 10^{-6} \quad K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3.31 \times 10^{-9}$$

8.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 bileşiklerinin her biri için, çökeltide bulunup bulunamayacağını hesaplama yaparak gösteriniz.

Benzer bir deneyde, **A** çözeltisinin 100 cm^3 'ü ayrıca suda çözünen iki bloktan, bir poli(etilen oksit) bloğu ve bir poli(akrilik asit) bloğundan oluşan bir kopolimerden 2 g içerir:



Polimer herhangi bir kimyasal tepkimeye girmez (asidin protolizi dışında), buna rağmen güçlü bir etki gösterir: iki çözelti (**A+B**) karıştırıldıktan sonra herhangi bir çökelti gözlenmez. Yüzeylerine polimer zincirlerinin bağlandığı küçük kalsiyum karbonat parçacıkları oluşur. Bağlanan polimerler kristalin daha fazla büyümesini önler ve hibrit parçacıklar çözeltide kalır.

8.3 Polimerin büyüyen kalsiyum karbonat kristalinin yüzeyine bağlanan bloğunu (cevap kâğıdında) daire içine alınız.

Hibrit parçacıkları karakterize etmek için bunlar hazırlandıkları çözeltiden ayrılır ve 50 cm^3 sulu NaOH çözeltisine ($c(\text{NaOH}) = 0.19 \text{ mol dm}^{-3}$) aktarılır. Çözelti, 200 cm^3 su eklenerek seyreltilir. Yeni çözeltinin yalnızca hibrit parçacıkları içerdiğini ve ilave kalsiyum veya karbonat iyonları içermediğini varsayınız. Asidik grupların tamamı asit-baz dengesine katılır.

- Yeni çözeltinin pH değeri 12.30 olarak ölçülür.
- Elektron mikroskopunda yalnızca inorganik parçacıkları görebilirsiniz (polimeri göremezsiniz): çapı 100 nm olan küresel parçacıklar gözlenir.
- Hibrit parçacıkların molar kütlesi (inorganik ve organik kısımlar birlikte) $M = 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}$ olarak belirlenir.
- Parçacıkların yükü $Z = -800$ (birim yük sayısı) olarak bulunur.

$$(pK_a(\text{COOH}, \text{kopolimer}) = 4.88)$$

8.4 Başlangıçtaki polimer miktarının (2 g) ne kadarı hâlâ hibrit parçacıklarda bulunur?

8.5 Kalsiyum karbonatın hangi kristal biçiminin oluştuğunu hesaplayınız.

Kristal biçimi	yoğunluk
Kalsit	2.71 g cm^{-3}
Vaterit	2.54 g cm^{-3}
Aragonit	2.95 g cm^{-3}

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **8.1:** $pH \approx 11.24$. Hidrolizin az olduğu varsayımına dayanan yaygın yaklaşım 11.27 sonucunu verir.
- **8.2:** Kalsiyum karbonat, CaCO_3 , $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$, **çöker**. Kalsiyum hidroksit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$, **çökmez**.
- **8.3:** Sekiz tekrar birimi içeren **sağdaki poli(akrilik asit) bloğunu** daire içine alınız. Asit biçimindeki tekrar biriminin SMILES gösterimi $[*] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})[*]$; protonu uzaklaştırılmış biçimininki ise $[*] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-])[*]$ şeklindedir.
- **8.4:** Biçimsel asit-baz hesabı $m_{\text{polymer}} \approx 2.0 \text{ g}$ sonucunu verir; bu, başlangıçtaki polimerin esasen %100'üdür.
- **8.5:** Tek tek parçacıklara ilişkin veriler $\rho \approx 2.54 \text{ g cm}^{-3}$ sonucunu verir; bu da kalsiyum karbonatın bir polimorfu olan **vateriti** gösterir.

8.4 ve 8.5'in sonuçları, verilen tüm verilerle birlikte toplam madde bilançosunu aynı anda sağlayamaz. 8.4'teki titrasyon, $4.512 \times 10^{-3} \text{ mol}$ karboksilat yükü, yani her biri 800 yük taşıyan $5.640 \times 10^{-6} \text{ mol}$ parçacık verir; belirtilen molar kütlede bu, $4.52 \times 10^3 \text{ g}$ hibrit maddeye karşılık gelirken, başlangıçtaki kalsiyum ve polimer yalnızca yaklaşık 2.16 g elde edilmesine olanak tanır.

Çözüm

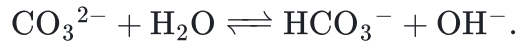
298.15 K'de $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ve standart atomik molar kütleleri kullanınız. Aktiviteler yaklaşık olarak derişimlere eşit kabul edilir ve belirtilen karıştırma ve seyreltme dışındaki hacim değışimleri ihmal edilir.

8.1 — B çözeltilisinin pH değeri

Sodyum karbonatın, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$, analitik derişimi şöyledir:

$$C_B = \frac{1.700 \text{ g dm}^{-3}}{105.99 \text{ g mol}^{-1}} = 0.01604 \text{ mol dm}^{-3}.$$

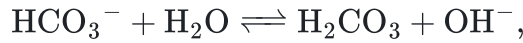
Karbonat, $[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$, suyla, O, tepkimeye girerek hidrojen karbonat, $\text{OC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, ve hidroksit, $[\text{OH}^-]$, oluşturur:



Buna karşılık gelen bazlık sabiti şöyledir:

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10.33}} = 2.138 \times 10^{-4}.$$

Karbonik aside, $\text{OC}(=\text{O})\text{O}$, kadar ilerleyen hidroliz tepkimesi



için $K'_b = K_w/K_{a1} = 2.34 \times 10^{-8}$ olup bu tepkime burada ihmal edilebilir. Suyun otoiyonlaşmasının hidroksit derişimine katkısı da ihmal edilebilir düzeydedir.

$x = [\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-]$ olsun. Bu durumda

$$K_b = \frac{x^2}{C_B - x},$$

olduğundan

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_B}}{2} = 1.748 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$p\text{OH} = 2.7575, \quad \boxed{p\text{H} = 11.2425 \approx 11.24}.$$

Karbonatın azalması da ihmal edilirse,

$$x \approx \sqrt{K_b C_B}, \quad p\text{H} \approx \frac{pK_w + pK_{a2} + \log C_B}{2} = 11.27.$$

İkinci dereceden denklemlerle yapılan hesap bu son yaklaşımı kullanmaz: karbonatın yaklaşık 10.9%'u hidrolize uğrar.

8.2 — Çökeltinin bileşimi

Kalsiyum klorür, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$, için

$$c_A = \frac{1.780}{110.98} = 0.01604 \text{ mol dm}^{-3}.$$

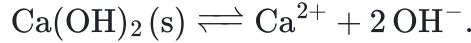
Eşit hacimlerin karıştırılması her iki analitik derişimi de yarıya indirir:

$$C_{\text{Ca}} = 8.019 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{carbonate}} = 8.020 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$pH = 10$ olduğunda,

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

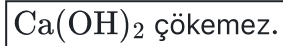
Kalsiyum hidroksit için çözünme dengesi şöyledir:



Kalsiyum(II) iyonlarının, $[\text{Ca}^{2+}]$, derişimi C_{Ca} değerini aşamaz. Bu nedenle mümkün olan en büyük iyon çarpımı şöyledir:

$$Q_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \leq (8.019 \times 10^{-3})(10^{-4})^2 = 8.019 \times 10^{-11}.$$
$$8.019 \times 10^{-11} \ll 6.46 \times 10^{-6},$$

olduğundan,



Kalsiyum karbonat için karbonatın protonlanması dikkate alınmalıdır. $pH = 10$ olduğunda,

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{pK_{a2}-pH} = 10^{0.33} = 2.138.$$

Ayrıca,

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{6.37-10} = 2.34 \times 10^{-4},$$

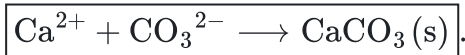
olduğundan karbonik asidin katkısı ihmal edilebilir. Dolayısıyla çökme öncesinde,

$$[\text{CO}_3^{2-}] \approx \frac{8.020 \times 10^{-3}}{1 + 2.138} = 2.56 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Başlangıçtaki iyon çarpımı şöyledir:

$$Q_{\text{CaCO}_3} = (8.019 \times 10^{-3})(2.56 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-5}.$$
$$2.05 \times 10^{-5} \gg 3.31 \times 10^{-9},$$

olduğundan kalsiyum karbonat çöker:



Kalsiyum karbonatın çökmesi kalsiyum derişimini daha da düşürerek kalsiyum hidroksidin çökelmeyeceği sonucunu pekiştirir.

8.3 — Kristale bağlanan polimer bloğu

Yan zincirlerdeki COOH gruplarını içeren, **sağ tarafta köşeli parantez içinde gösterilen ve alt indisi 8 olan bloğun tamamını** daire içine alınız.

Bu, poli(akrilik asit) bloğudur:

- Asit biçimindeki tekrar birimi: $[\text{*}] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})[\text{*}]$.
- Protonu uzaklaştırılmış poliakrilat tekrar birimi: $[\text{*}] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})[\text{O-}])[\text{*}]$.

Negatif yüklü karboksilat grupları, büyüyen kristal yüzeyindeki kalsiyum merkezlerine adsorplanır.

Tekrar biriminin SMILES gösterimi $[\text{*}] \text{CCO}[\text{*}]$ olan hidratlanmış poli(etilen oksit) bloğu, çevredeki suya doğru uzanır ve sterik kararlılık sağlar.

Burada [*], polimer zincirinin devamını gösterir; tekrar sayıları akrilik asit bloğu için sekiz, etilen oksit bloğu için 68'dir. Çizimde taktisite belirtilmemiştir. Bu parçalara ait SMILES gösterimleri, adsorplanmış zincirlerin uzaysal düzenini tanımlamaz.

8.4 — Parçacıklarda kalan polimer miktarı

Öngörülen titrasyon bilançosu, eklenen hidroksidin tüketimini polimerin asidik gruplarına bağlar:



burada R , polimerin ana zincirini gösterir.

Ölçülen pH değerinde,

$$\frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = 10^{12.30-4.88} = 2.63 \times 10^7.$$

Buna göre, protonu uzaklaştırılmış asit gruplarının kesri şöyledir:

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{4.88-12.30}} = 0.999999962 \approx 1.$$

Eklenen sodyum hidroksit, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, şu miktarda hidroksit sağlar:

$$n_{\text{OH}^-,0} = (0.050 \text{ dm}^3)(0.19 \text{ mol dm}^{-3}) = 9.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Son hacim şöyledir:

$$V = 0.050 + 0.200 = 0.250 \text{ dm}^3.$$

$pOH = 14.00 - 12.30 = 1.70$ olduğundan,

$$[\text{OH}^-]_{\text{final}} = 10^{-1.70} = 1.995 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3},$$

ve dolayısıyla

$$n_{\text{OH}^-, \text{final}} = (0.250)(1.995 \times 10^{-2}) = 4.988 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Böylece, bu bilançodan çıkarılan protonu uzaklaştırılmış karboksil grubu miktarı şöyledir:

$$n_{\text{carboxylate}} = 9.50 \times 10^{-3} - 4.988 \times 10^{-3} = 4.512 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Her polimer zincirinde sekiz asidik grup bulunduğundan,

$$n_P = \frac{n_{\text{carboxylate}}}{8\alpha} = 5.640 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Gösterilen zincir, 68 etilen oksit tekrar birimi, sekiz akrilik asit tekrar birimi ve uçlarda iki hidrojen atomu içerir. Asit biçimindeki molar kütlesi yaklaşık olarak şöyledir:

$$M_P = 68(44.052) + 8(72.062) + 2(1.008) = 3574 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$m_P = n_P M_P = (5.640 \times 10^{-4})(3574) = 2.016 \text{ g}.$$

Verilen ölçümlerin hassasiyeti dikkate alındığında,

$$m_P \approx 2.0 \text{ g}, \quad \text{parçacıklarda kalan kesir} \approx 100\%.$$

Hesaplanan değer başlangıçtaki 2 g'ı az miktarda aşması yuvarlamayla tutarlıdır: tam olarak 2.000 g'ın tamamen nötrleşmesi $pH \approx 12.303$ sonucunu verirdi.

8.5 — Kalsiyum karbonatın kristal biçimi

Nötr ve stokiyometrik bir kalsiyum karbonat çekirdeği için parçacığın negatif yükü, polimerin protonu uzaklaştırılmış karboksil gruplarına bağlanır. Her zincir yaklaşık sekiz negatif birim yük sağlar. Dolayısıyla parçacık başına bağlanan zincir sayısı şöyledir:

$$N_P = \frac{|Z|}{8\alpha} \approx \frac{800}{8} = 100.$$

Asidik hidrojen atomlarının kaybı hesaba katıldığında, hibrit parçacıkların bir molü başına organik kısmın katkısı şöyledir:

$$M_{\text{organic}} \approx 100(3574 - 8(1.008)) = 3.57 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla inorganik kısmın katkısı şöyledir:

$$M_{\text{inorganic}} = 8.01 \times 10^8 - 3.57 \times 10^5 = 8.0064 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Elektron mikroskobu **inorganik** kısmın çapını verir. Bu nedenle

$$r = 50 \text{ nm} = 5.00 \times 10^{-6} \text{ cm},$$

ve parçacık başına inorganik hacim şöyledir:

$$V_{\text{inorganic}} = \frac{4\pi r^3}{3} = 5.236 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.$$

Parçacık başına inorganik kütle şöyledir:

$$m_{\text{inorganic}} = \frac{M_{\text{inorganic}}}{N_A} = 1.330 \times 10^{-15} \text{ g}.$$

Dolayısıyla,

$$\rho = \frac{m_{\text{inorganic}}}{V_{\text{inorganic}}} = \frac{1.330 \times 10^{-15}}{5.236 \times 10^{-16}} \approx 2.54 \text{ g cm}^{-3}.$$

Bu değer, tabloda verilen vaterit yoğunluğuyla örtüşür:

Tek tek parçacıklara ilişkin veriler vateriti gösterir.

Vaterit, kalsit ve aragonitin tümü, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$ ile gösterilen iyonik bileşime sahiptir. Bu SMILES gösterimi, bunların kristal örgülerini birbirinden ayırt etmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.