

IChO 2007

Teorik sorular ve çözümler · Moskova, Rusya Federasyonu · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2007/

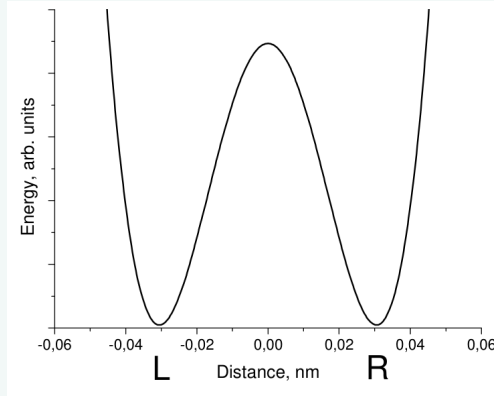
Soru 1: Proton tünellemesi

Protonların enerji engellerinden tünelleme yoluyla geçmesi, hidrojen bağları içeren birçok karmaşık türde (DNA, proteinler vb.) gözlenebilen önemli bir etkidir. Propandial (malonaldehit), molekül içi proton aktarımının gerçekleşebildiği en basit moleküllerden biridir.

1.1 Propandialin yoğunlaştırılmış formülünü ve propandial ile dengede bulunabilen iki izomerinin yapılarını çizin.

1.2 Propandial, sulu çözeltide asitliği asetik asidinkiyle karşılaştırılabilir düzeyde olan zayıf bir asittir. Asidik hidrojen atomunu belirtiniz. Asitliğini açıklayınız (Cevap Kâğıdı'ndaki seçeneklerden birini seçiniz).

Aşağıdaki grafikte molekül içi proton aktarımının enerji profili (enerjinin protonun hareket mesafesine (nm cinsinden) bağlılığı) verilmiştir. Enerji eğrisi simetrik bir çift kuyu biçimindedir.

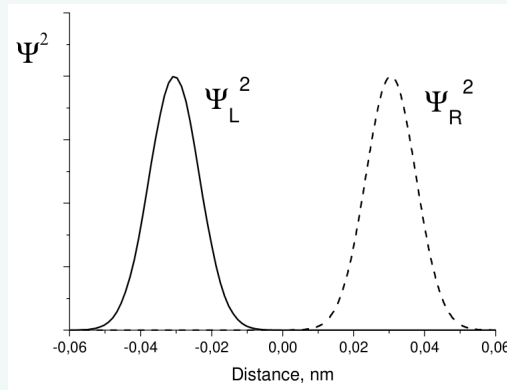


1.3 Bu eğerdeki iki minimuma karşılık gelen yapıları çizin.

Bir proton iki atom arasında delokalizedir ve L ile R minimumları arasında $\omega = 6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ açısal frekansıyla salınım yapar. Protonun olasılık yoğunluğu zamana aşağıdaki gibi bağlıdır:

$$\Psi^2(x, t) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t)],$$

$\Psi_L(x)$ ve $\Psi_R(x)$ dalga fonksiyonları, sırasıyla sol ve sağ kuyuda lokalize olmuş bir protonu betimler:



1.4 Üç an için olasılık yoğunluğu ifadelerini yazınız: (a) $t = 0$, (b) $t = \pi/(2\omega)$, (c) $t = \pi/\omega$. Bu üç fonksiyonun grafiklerini kabaca çizin.

1.5 Hesaplama yapmadan, $t = \pi/(2\omega)$ anında protonu sol kuyuda bulma olasılığını belirleyiniz.

1.6 Bir protonun bir kuyudan diğerine geçmesi için ne kadar süre gerekir? Aktarım sırasında protonun ortalama sürati nedir?

1.7 Enerji eğrisinden, hidrojen bağları oluşturan protonun konum belirsizliğini tahmin ediniz. Protonun süratindeki en küçük belirsizliği tahmin ediniz. Bu değeri **1.6'**da elde edilen değerle karşılaştırınız ve proton tünellemesi hakkında bir sonuca varınız (Cevap Kâğıdı'ndaki seçeneklerden birini seçiniz).

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1:** Propandial (malonaldehit), OHC-CH2-CHO, SMILES O=CCC=O. İki geometrik enol izomeri **(Z)-3-hidroksiprop-2-enal**, O=C/C=C\O, ve **(E)-3-hidroksiprop-2-enal**, O=C/C=C/O'dür.

- **1.2:** Merkezdeki CH_2 grubunun eşdeğer hidrojenlerinden herhangi biri ilk ayrışmada kopabilir. Enol biçiminde, buna karşılık gelen asidik hidrojen OH üzerindedir. Eşlenik baz olan **propandial enolat**, $\text{O}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$, negatif yükün her iki karbonil grubu üzerinde delokalizasyonu ile kararlı hâle gelir.
- **1.3:** Minimumlar, **(Z)-3-hidroksiprop-2-enal** molekülünün molekül içi hidrojen bağı içeren iki eşdeğer düzenlenişidir: L, $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$, ve R, $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$. Ağır atom iskeleti sabit tutulduğunda proton, L'de soldaki oksijene, R'de ise sağdaki oksijene bağlıdır; çift bağlar da buna uygun olarak yer değiştirir.
- **1.4:**
 - (a) $\Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x)$: soldaki tepe.
 - (b) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)]$: her biri yarı ölçeğe indirilmiş iki eşit tepe.
 - (c) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x)$: sağdaki tepe.
- **1.5:** $P_L = 1/2 = 50\%$.
- **1.6:** $t_{\text{transfer}} = 4.85 \times 10^{-12} \text{ s} = 4.85 \text{ ps}$; grafikten tahmin edilen ortalama aktarım sürati $\bar{v} \approx 12 \text{ m s}^{-1}$ 'dir.
- **1.7:** Konum belirsizliğinin ölçeği olarak aradaki uzaklığın tamamı, $\Delta x \sim 0.060 \text{ nm}$, kullanıldığında $\Delta v_{\text{min}} \sim 5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$ elde edilir; bu, ortalama aktarım süratının yaklaşık 40 katıdır. Eşit olasılık ağırlığına sahip iki dar tepe için kesin tanıma uygun bir karekök ortalama kare (rms) tahmini yaklaşık $1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$ verir. Dolayısıyla kesin olarak belirlenmiş bir klasik hız ve yörünge, bu tünelleme aktarımını betimleyemez.

Çözüm

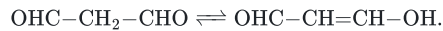
1.1 — Propandial ve enol izomerleri

Propandial, üç karbonlu bir zincirin her iki ucunda birer aldehit grubu içerir:



Adı **propandial** olup **malonaldehit** olarak da adlandırılır ve SMILES gösterimi $\text{O}=\text{CCC}=\text{O}$ 'dur.

Bir aldehit grubu, merkezdeki karbondan bir hidrojen alarak keto–enol tautomerleşmesine uğrayabilir:



Ürün olan **3-hidroksiprop-2-enal**, karbon–karbon çift bağının her bir karbonunda iki farklı sübstitüent taşır; bu nedenle iki geometrik izomeri vardır:

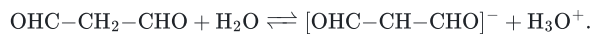
İzomer	SMILES	İstenen çizim
(Z)-3-hidroksiprop-2-enal	$\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$	CHO ve OH sübstitüentlerini karbon–karbon çift bağının aynı tarafına yerleştiriniz.
(E)-3-hidroksiprop-2-enal	$\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{O}$	CHO ve OH sübstitüentlerini karbon–karbon çift bağının karşı taraflarına yerleştiriniz.

Her ikisi de tautomerleşme yoluyla propandiale dönüşebilir ve propandialden oluşabilir. Simetrik başlangıç molekülünün karşıt uçlarında gerçekleşen enolleşme, ek farklı yapı izomerleri oluşturmaz.

1.2 — Asidik hidrojen ve eşlenik bazın kararlı hâle gelmesi

Dialdehit yapısında, merkezdeki CH_2 karbonuna bağlı bir hidrojeni belirleyiniz. İki hidrojen ayrışmadan önce eşdeğerdir; hangisi koparsa kopsun aynı eşlenik baz oluşur.

Sulu ortamda ayrışma şöyle gösterilebilir:



Burada suyun SMILES gösterimi o, hidronyumun SMILES gösterimi $[\text{OH}_3^+]$ olup anyon, $\text{O}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$ ile gösterilen **propandial enolat**tır.

Anyonun başlıca üç rezonans katkı yapısı vardır:

Bıçımsel negatif yükün konumu	Katkı yapısının SMILES gösterimi
Merkezdeki karbon	$\text{O}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$
Soldaki oksijen	$[\text{O}-]\text{C}=\text{CC}=\text{O}$
Sağdaki oksijen	$\text{O}=\text{CC}=\text{C}[\text{O}-]$

Bunlar dengede bulunan ayrı türler değil, **aynı delokalize iyonun** gösterimleridir. Negatif yük, her iki karbonil grubunu içeren konjuge bir iskelet üzerine dağılmıştır; yükü elektronegatif oksijen atomları üzerine yerleştiren yapıların katkısı önemlidir. Bu durum eşlenik bazı kararlı hâle getirir ve asitliği açıklar.

Enol tautomerinde hidroksil hidrojeninin uzaklaştırılması aynı delokalize eşlenik bazı oluşturur. Dolayısıyla asidik konum, dialdehit biçiminde merkezdeki karbona bağlı bir hidrojen, enol biçiminde ise hidroksil hidrojeni olarak tanımlanır.

1.3 — İki minimumdaki yapılar

Proton, molekül içi hidrojen bağı içeren **(Z)-3-hidroksiprop-2-enal** molekülünün iki oksijeni arasında aktarılır.

Aşağıdaki yapıları, oksijen–karbon–karbon–karbon–oksijen iskeletinin uzaydaki yönelimi aynı tutulmuş olarak okuyunuz:

Minimum	Yoğunlaştırılmış yapı	Adı ve SMILES gösterimi
L	$\text{HO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	(Z)-3-hidroksiprop-2-enal , $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}=\text{O}$
R	$\text{OHC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	(Z)-3-hidroksiprop-2-enal , $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$

Çizimde, yaklaşık olarak düzlemsel olan zinciri iki oksijen birbirine bakacak şekilde bükünüz; böylece aktarılan hidrojeni de içeren, hidrojen bağıyla kapanan altı üyeli bir halka oluşur.

- **L:** Soldaki oksijenden hidrojene bir kovalent bağ ve sağdaki oksijene noktalı bir hidrojen bağı çiziniz: $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Soldaki karbon–oksijen bağı tek, sağdaki ise çifttir.
- **R:** Hidrojeni sağdaki oksijene kovalent bağla bağı, soldaki oksijene ise noktalı bağla bağı olarak çiziniz: $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$. Soldaki karbon–oksijen bağı çift, sağdaki ise tektir.

Karbon–karbon çift bağı da aynı anda yer değiştirir. SMILES gösterimleri atomların bağlanma düzenini ve alken geometrisini kodlar; ancak içe dönük konformasyon ve noktalı hidrojen bağı ayrıca gösterilmelidir.

İki düzenleniş simetri bakımından eşdeğerdir; bu da kuyuların derinliklerinin eşit olmasını açıklar. Bunlar, 1.1 kısımdaki E ve Z izomerleri değildir.

1.4 — Olasılık yoğunlukları ve grafiklerin çizimi

Verilen ifadeyi yarım açılı özdeşliklerini kullanarak yeniden yazınız:

$$\Psi^2(x, t) = \cos^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_L^2(x) + \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_R^2(x).$$

(a) $t = 0$ anında:

$$\Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x).$$

Verilen soldaki tepeyi, merkezi yaklaşık -0.030 nm 'de olacak şekilde, özgün biçimi ve yüksekliğiyle çiziniz.

(b) $t = \pi/(2\omega)$ anında:

$\cos(\omega t) = \cos(\pi/2) = 0$ olduğundan,

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} \Psi_L^2(x) + \frac{1}{2} \Psi_R^2(x).$$

Merkezleri yaklaşık -0.030 ve $+0.030 \text{ nm}$ 'de bulunan iki eşit tepe çiziniz. Her bileşen özgün genişliğini korur, ancak yüksekliği özgün yüksekliğinin yarısıdır ve altında kalan alanın integrali $1/2$ 'dir.

(c) $t = \pi/\omega$ anında:

$\cos(\omega t) = \cos \pi = -1$ olduğundan,

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x).$$

Verilen sağdaki tepeyi, merkezi yaklaşık $+0.030 \text{ nm}$ 'de olacak şekilde, özgün biçimi ve yüksekliğiyle çiziniz.

1.5 — Sol kuyudaki olasılık

$t = \pi/(2\omega)$ anında yoğunluk iki kuyu arasında simetrik. Toplam olasılık bir olduğundan, her kuyudaki olasılık

$$P_L = \frac{1}{2}.$$

1.6 — Aktarım süresi ve ortalama sürat

Proton, $t = 0$ anında solda lokalize olmuş durumdan başlar ve sağda lokalize olmuş duruma ilk kez $\omega t = \pi$ olduğunda ulaşır. Dolayısıyla,

$$t_{\text{transfer}} = \frac{\pi}{\omega} = \frac{\pi}{6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}} = 4.85 \times 10^{-12} \text{ s}.$$

Bu, salınım periyodunun yarısıdır.

Grafiğe göre minimumlar yaklaşık -0.030 ve $+0.030 \text{ nm}$ 'dedir; dolayısıyla aralarındaki uzaklık

$$d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

İstenen uzaklık/zaman tahmini şöyledir:

$$\bar{v} = \frac{d}{t_{\text{transfer}}} = \frac{6.0 \times 10^{-11} \text{ m}}{4.848 \times 10^{-12} \text{ s}} = 12.4 \text{ m s}^{-1} \approx 12 \text{ m s}^{-1}.$$

Hassasiyet, uzaklığın grafikten okunmasıyla sınırlıdır.

1.7 — Konum ve hız belirsizlikleri

Grafik, proton delokalizasyonu için şu karakteristik uzaklığı verir:

$$\Delta x \sim d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

Konum–momentum belirsizlik bağıntısını kullanınız:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2},$$

görelili olmayan bir proton için de $\Delta p_x = m_p \Delta v_x$ olur. Buradan,

$$\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m_p \Delta x}.$$

Standart sabitler

$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_p = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg},$$

kullanıldığında, grafiğe dayalı tahmin şöyledir:

$$\Delta v_{\text{min}} \sim \frac{1.055 \times 10^{-34}}{2(1.673 \times 10^{-27})(6.0 \times 10^{-11})} = 5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

1.6 kısmıyla karşılaştırıldığında,

$$\frac{\Delta v_{\min}}{\bar{v}} \approx \frac{525}{12.4} \approx 42.$$

Burada, kullanılan tanımdan kaynaklanan iki katlık farkı ayırt etmek gerekir. Kesin belirsizlik bağıntısında Δx , uzaysal aralığın tamamını değil, bir **standart sapmayı** belirtir. Olasılık ağırlıkları eşit olduğunda, merkezleri ± 0.030 nm'de bulunan iki dar tepenin konum standart sapması yaklaşık 0.030 nm'dir. Bu tahmin

$$\Delta v_{\min} \sim 1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1},$$

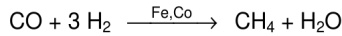
değerini verir ve aynı sonuca götürür.

Hız belirsizliği, uzaklığın zamana bölünmesiyle bulunan süratten çok daha büyüktür. Dolayısıyla 1.6 kısmı karakteristik bir aktarım sürati verir; ancak engelden kesin olarak belirlenmiş bir hızla geçen klasik bir yörünge ortaya koymaz. Aktarımın kuantum mekaniğiyle betimlenmesi gerekir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Nanokimya

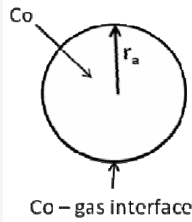
Demir alt grubundaki metaller, CO'nun hidrojenlenmesinde etkili katalizörlerdir (Fischer-Tropsch tepkimesi)



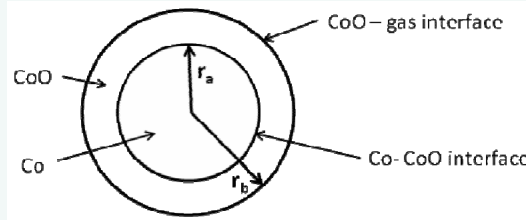
Katalizör (örneğin kobalt), genellikle küresel yapıya sahip katı nanoparçacıklar biçiminde kullanılır (Şek. 1). Katalizörün boyutunun küçülmesi, katalitik etkinliği önemli ölçüde artırır. Ancak istenmeyen yan tepkime, katalizörün yükseltgenmesini içerir:



Tepkime kabında makroskopik katı kobalt oksit oluşur. Bu, katalizörün kütlesinde geri dönüşsüz bir kayba yol açar. Katı kobalt oksit, Co(s) yüzeyinde de birikebilir. Bu durumda katalizörün yüzeyini çevreleyen yeni bir küresel tabaka oluşur (bkz. Şekil 2) ve katalitik etkinlik azalır.



Şek. 1



Şek. 2

Nanoparçacık oluşumunun (1) tepkimesinin dengesini nasıl etkilediğini inceleyelim.

$$G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$$

2.1 $T = 500$ K sıcaklığında (1) tepkimesinin standart Gibbs enerjisini $\Delta_r G^0(1)$ ve denge sabitini hesaplayın.

2.2 Kobalt katalizörün aşağıdaki yarıçaplara sahip küresel parçacıklar (Şek. 1) biçiminde dağıldığı durumda (1) tepkimesinin denge sabitini hesaplayın:

(a) 10^{-8} m,

(b) 10^{-9} m.

Co-gaz ara yüzeyindeki yüzey gerilimi 0.16 J m^{-2} 'dir. CoO makroskopik bir faz oluşturur.

Fischer-Tropsch tepkimesinde yer alan gazların (CO, CH₄, H₂, H₂O) karışımı, kobalt katalizör içeren bir tepkime kabına konulmuştur. Toplam basınç $p = 1$ bar, sıcaklık $T = 500$ K'dir. Karışımdaki hidrojenin mol kesri (%) 0.15 %'tir.

2.3 Gaz karışımındaki suyun mol kesri (%) en az ne olduğunda, katalizörün istenmeyen kendiliğinden yükseltgenmesi mümkün hâle gelerek sistemde makroskopik katı CoO oluşabilir? Kobalt katalizörün aşağıdaki biçimlerde olduğunu varsayın:

(a) makroskopik bir faz

(b) $r_a = 1$ nm yarıçaplı küresel nanoparçacıklar (Şek. 1).

2.4 Sabit $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ oranında ve sabit sıcaklıkta, Co nanoparçacıklarını makroskopik CoO oluşumuyla gerçekleşen kendiliğinden yükseltgenmeden korumak için ne önerirsiniz:

- (a) r_a 'yı artırmak;
 (b) r_a 'yı azaltmak;
 (c) r_a 'nın değişmesinin etkisi yoktur.

Şimdi katı kobalt oksidin bir kobalt nanoparçacığının çevresinde küresel bir tabaka oluşturduğunu varsayın. Bu durumda nanoparçacık hem bir giren (Co) hem de bir ürün (CoO) içerir (Şek. 2).

Aşağıdaki sorularda yüzey gerilimlerini $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, yarıçapları r_a , r_b , molar hacimleri $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$ ile gösterin.

2.5 CoO'nun standart molar Gibbs fonksiyonu için ifadeyi yazın.

2.6 Co'nun standart molar Gibbs fonksiyonu için ifadeyi yazın.

İpucu. Bir nanoparçacığı iki küresel ara yüzey çevreliyorsa, merkezindeki ek basınç şu ifadeyle verilir:

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

r_i ve σ_i , sırasıyla i küresel ara yüzeyinin yarıçapı ve bu ara yüzeydeki yüzey gerilimidir.

2.7 (1) tepkimesinin standart Gibbs enerjisini, $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$, $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, r_a , r_b , $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$ ve $\Delta_r G^0(1)$ cinsinden ifade edin.

2.8 Co'nun kendiliğinden yükseltgenmesi başladığında, nanoparçacıktaki iki tabakanın yarıçapları (Şek. 2) hemen hemen eşittir: $r_a = r_b = r_0$ ve $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$. $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$ olduğunu varsayın. Cevap Kâğıdı'ndaki hangi grafik, $\Delta_r G^0(1, r_0)$ 'ın r_0 'a bağımlılığını doğru biçimde gösterir?

2.9 Sabit $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ oranında ve sabit sıcaklıkta, Co nanoparçacıklarını dış CoO tabakasının kendiliğinden oluşumundan korumak için hangisini seçersiniz:

- a) r_0 'ı artırmak
 b) r_0 'ı azaltmak
 c) r_0 'ın değişmesinin etkisi yoktur.

Referans verileri:

Madde	ρ , g cm ⁻³	$\Delta_f G_{500}^0$, kJ mol ⁻¹
Co (katı)	8.90	
CoO (katı)	5.68	-198.4
H ₂ O (gaz)		-219.1

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Kısa bir gösterim için şu tanımları yapalım:

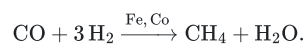
$$\sigma_o = \sigma_{\text{CoO-gas}}, \quad \sigma_i = \sigma_{\text{CoO-Co}}, \quad V_c = V(\text{Co}), \quad V_o = V(\text{CoO}).$$

- 2.1:** $\Delta_r G^0(1) = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K_{\text{bulk}} = 6.88 \times 10^{-3}$.
- 2.2:** (a) $K(10^{-8} \text{ m}) = 7.24 \times 10^{-3}$; (b) $K(10^{-9} \text{ m}) = 1.14 \times 10^{-2}$.
- 2.3:** Suyun mol kesri için eşik değerler: (a) 21.8% ; (b) 13.1% . İleri yöndeki yükseltgenme, ilgili eşik değerin üzerinde kendiliğinden gerçekleşir.
- 2.4:** (a) Artırın: r_a .
- 2.5:** $G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}$.
- 2.6:** $G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right)$.
- 2.7:** $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}$.
- 2.8:** $\Delta_r G^0(1, r_0) = \Delta_r G^0(1) + A/r_0$; burada $A = 2\sigma_i(2V_o - 3V_c) > 0$. Eğri azalandır, yukarı doğru dışbükeydir ve r_0 arttıkça $+20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerine üstten yaklaşır.
- 2.9:** (b) Azaltın: r_0 , 2.8'deki yüzey gerilimi varsayımı altında.

Çözüm

Moleküler türler karbon monoksit, CO, [C-]#[O+]; metan, CH₄, C; hidrojen, H₂, [H][H]; ve su, H₂O, O'dur. Kobalt metalik bir katıdır: [Co], metalik örgüsünü değil, tek bir atomu temsil eder. Kobalt(II) oksit iyonik bir katıdır: [Co+2] · [O-2], onu oluşturan iyonları gösterir ancak kristal örgüsünü belirtmez.

Denkleştirilmiş katalitik tepkime şöyledir:



Soru boyunca ele alınan yükseltgenme dengesi şöyledir:



Hesaplamalarda şu değerleri kullanın:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

2.1 — Makroskopik fazlar için tepkime Gibbs enerjisi ve denge sabiti

Elementel kobaltın ve hidrojenin standart hâllerindeki standart oluşum Gibbs enerjileri sıfırdır. Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1) &= \Delta_f G^0(\text{CoO}) + \Delta_f G^0(\text{H}_2) - \Delta_f G^0(\text{Co}) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (-198.4) + 0 - 0 - (-219.1) \\ &= \boxed{+20.7 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$ olduğundan,

$$K_{\text{bulk}} = \exp\left(-\frac{20700}{8.314 \times 500}\right) = \boxed{6.88 \times 10^{-3}}.$$

Makroskopik saf katıların aktiviteleri birdir. Gazlar ideal kabul edildiğinde,

$$K_{\text{bulk}} = \frac{p(\text{H}_2)/p^0}{p(\text{H}_2\text{O})/p^0} = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

Böylece K boyutsuzdur.

2.2 — Kobalt nanoparçacıkları için denge sabitleri

Kobaltın molar hacmi şöyledir:

$$V_c = \frac{M(\text{Co})}{\rho(\text{Co})} = \frac{58.93}{8.90} = 6.621 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 6.621 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Yüzey düzeltmesi, giren kobaltın molar Gibbs enerjisini artırır:

$$G_{\text{Co}}^0(r_a) = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a}.$$

Oksit ürünü makroskopik faz olarak kaldığından,

$$\Delta_r G^0(1, r_a) = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a}.$$

Bunun sonucunda,

$$K(r_a) = K_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a RT}\right).$$

$\sigma_{\text{Co-gas}} = 0.16 \text{ J m}^{-2}$ için:

Kısım	r_a , m	$2\sigma V_c/r_a$, kJ mol ⁻¹	$\Delta_r G^0(1, r_a)$, kJ mol ⁻¹	$K(r_a)$
(a)	10^{-8}	0.2119	20.488	$\boxed{7.24 \times 10^{-3}}$
(b)	10^{-9}	2.1188	18.581	$\boxed{1.14 \times 10^{-2}}$

Daha küçük kobalt parçacıklarının molar Gibbs enerjisi daha yüksektir; bu da makroskopik okside yükseltgenmelerini daha elverişli kılar.

2.3 — Suyun minimum mol kesri

Belirli bir gaz bileşiminde,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad Q = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Tepkime eşit sayıda gaz molekülü tüketip ürettiği için toplam basınç sadeleşir.

İleri yöndeki yükseltgenme şu koşulda elverişlidir:

$$\Delta_r G < 0 \iff Q < K \iff x_{\text{H}_2\text{O}} > \frac{x_{\text{H}_2}}{K}.$$

Dolayısıyla kritik bileşim şöyledir:

$$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{crit}} = \frac{x_{\text{H}_2}}{K}, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{0.15}{100} = 0.0015.$$

(a) Makroskopik kobalt için, yuvarlanmamış denge sabiti kullanıldığında,

$$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{crit}} = \frac{0.0015}{0.00687714} = 0.2181,$$

böylece

$$\boxed{x_{\text{H}_2\text{O}, \text{crit}} = 21.8\%}.$$

(b) $r_a = 1 \text{ nm}$ yarıçaplı kobalt parçacıkları için,

$$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{crit}} = \frac{0.0015}{0.0114490} = 0.1310,$$

böylece

$$\boxed{x_{\text{H}_2\text{O}, \text{crit}} = 13.1\%}.$$

Bu eşik değerlerde $\Delta_r G = 0$ 'dır; ileri yöndeki yükseltgenmenin kesin olarak kendiliğinden gerçekleşmesi için, belirtilen hidrojen mol kesrinde suyun mol kesrinin biraz daha yüksek olması gerekir.

2.4 — Kobaltın makroskopik oksit oluşumuna karşı korunması

Sabit sıcaklıkta ve sabit gaz basıncı oranında,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

Buradan,

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial r_a} = \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a^2} > 0.$$

Parçacık yarıçapının artırılması, tepkime Gibbs enerjisini yükseltir ve yükseltgenmeyi baskılar:

(a) seçeneğini seçin: artırın r_a .

2.5 — Oksit kabuğunun molar Gibbs fonksiyonu

Şek. 2'deki geometride oksit kabuğu, yarıçapı r_b olan dış ara yüzeyin altında bulunur. Basıncı, dış gaz basıncından şu kadar yüksektir:

$$P_{\text{CoO}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b}.$$

Sabit sıcaklıkta, yaklaşık olarak sıkıştırılmaz bir faz $dG_m = V_m dP$ bağıntısına uyar. Dolayısıyla,

$$G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}.$$

2.6 — Kobalt çekirdeğinin molar Gibbs fonksiyonu

Kobalt çekirdeği, her iki ara yüzeyden kaynaklanan basınç artışlarına maruz kalır:

$$P_{\text{Co}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b} + \frac{2\sigma_i}{r_a}.$$

Böylece,

$$G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right).$$

2.7 — Oksit kabuğuna sahip bir parçacık için tepkime Gibbs enerjisi

Oksit düzeltmesinden kobalt düzeltmesini çıkarın. Gazların katkıları değişmeden kalır:

$$\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b} - \left(\frac{2\sigma_o V_c}{r_b} + \frac{2\sigma_i V_c}{r_a} \right).$$

Dolayısıyla,

$$\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}.$$

2.8 — Başlangıç yarıçapına bağımlılık

$r_a = r_b = r_0$ ve $\sigma_o = 2\sigma_i$ alın:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1, r_0) &= \Delta_r G^0(1) + \frac{4\sigma_i}{r_0} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_0} \\ &= \left[\Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_i}{r_0} (2V_o - 3V_c) \right]. \end{aligned}$$

Oksidin molar hacmi şöyledir:

$$V_o = \frac{58.93 + 16.00}{5.68} = 13.192 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Bunun sonucunda,

$$2V_o - 3V_c = 2(13.192) - 3(6.621) = 6.520 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} > 0.$$

Şu tanımlı yapalım:

$$A = 2\sigma_i (2V_o - 3V_c) > 0.$$

İstenen fonksiyon şöyledir:

$$\Delta_r G^0(1, r_0) = 20.7 \text{ kJ mol}^{-1} + \frac{A}{r_0},$$

burada A/r_0 için tutarlı birimler kullanılır.

Türevleri şöyledir:

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dr_0} = -\frac{A}{r_0^2} < 0, \quad \frac{d^2 \Delta_r G^0}{dr_0^2} = \frac{2A}{r_0^3} > 0.$$

İstenen grafiğin yatay ekseninde $r_0 > 0$, düşey ekseninde ise $\Delta_r G^0(1, r_0)$ bulunur. Eğri küçük yarıçaplarda hızla azalır, yukarı doğru kıvrılır ve yatay asimptotu olan

$$\Delta_r G^0 = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

değerine üstten yaklaşırken yataylaşır. Verilen matematiksel model kapsamında, $r_0 \rightarrow 0^+$ iken $+\infty$ 'a gider.

2.9 — Kobaltın oksit kabuğu oluşumuna karşı korunması

2.8'deki varsayımlar altında,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) + \frac{A}{r_0} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}, \quad A > 0.$$

Sabit sıcaklıkta ve sabit gaz oranında, r_0 'ın azaltılması pozitif yüzey katkısı A/r_0 'ı artırır. Bu, oksit kabuğu oluşumunu daha az elverişli kılar.

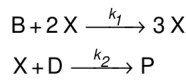
(b) seçeneğini seçin: azaltın r_0 .

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Kararsız kimyasal tepkimeler

Birçok kimyasal tepkime kararsız kinetik davranış gösterir. Farklı koşullarda (derişimler ve sıcaklık) bu tür tepkimeler çeşitli biçimlerde ilerleyebilir: kararlı, salınımlı veya kaotik. Bu tepkimelerin çoğu otokatalitik elementer basamaklar içerir.

Otokatalitik bir basamak içeren basit bir tepkime mekanizmasını ele alalım:



(B ve D reaktifler, X bir ara ürün ve P bir üründür).

3.1 Bu iki basamaklı mekanizmanın toplam tepkime denklemini yazınız. X için hız denklemini yazınız.

3.2 Kararlı hâl yaklaşımını kullanarak bir hız denklemi türetiniz. Aşağıdaki dereceleri bulunuz:

(i) B'ye göre kısmi tepkime derecesi;

(ii) D'ye göre kısmi tepkime derecesi;

(iii) tepkimenin toplam derecesi.

Tepkimenin, B ve D reaktiflerinin derişimleri sabit ve birbirine eşit tutulacak şekilde karışma sürekli eklendiği açık bir sistemde gerçekleştiğini varsayalım: $[\text{B}] = [\text{D}] = \text{const.}$

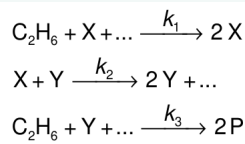
3.3 Kinetik denklemi çözmeden, aşağıdaki durumlar için $[\text{X}](t)$ kinetik eğrisini çizin:

$$1) \quad [\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}; \quad 2) \quad [\text{X}]_0 < \frac{k_2}{k_1}.$$

3.4 Tepkimenin kapalı bir kaptaki başlangıç derişimleriyle gerçekleştiği durum için, kinetik denklemi çözmeden $[\text{X}](t)$ kinetik eğrisini çizin:

$$[\text{B}]_0 = [\text{D}]_0, \quad [\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}.$$

Birden fazla ara ürün içeren tepkimelerde çok daha karmaşık kinetik davranışlar mümkündür. Etanın oksijen içinde soğuk yanmasına ilişkin basitleştirilmiş bir tepkime mekanizmasını ele alalım:



Belirli koşullar altında bu tepkime salınımlı davranış gösterir:

Ara ürünler peroksit $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ve aldehit $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 'dur; P ise kararlı bir üründür.

3.5 X, Y ve P'yi belirleyiniz. Tepkime mekanizmasındaki boşlukları doldurunuz.

Kararsız tepkimelerin davranışı çoğu zaman hız sabitlerini etkileyen sıcaklık tarafından kontrol edilir. Yukarıdaki yükseltgenme mekanizmasında derişim salınımları yalnızca $k_1 \geq k_2$ ise mümkündür. Arrhenius denklemlerinin parametreleri deneysel olarak belirlenmiştir:

Basamak	$A, \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$E_A, \text{ kJ mol}^{-1}$
1	1.0×10^{11}	90
2	3.0×10^{12}	100

3.6 Salınımlı rejimin mümkün olduğu en yüksek sıcaklık nedir? Hesaplamalarınızı gösteriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 3.1



$$\boxed{\frac{d[X]}{dt} = k_1[B][X]^2 - k_2[D][X].}$$

• 3.2 Sıfırdan farklı kararlı hâl dalında,

$$[X]_{ss} = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}, \quad v = \frac{k_2^2}{k_1} \frac{[D]^2}{[B]}.$$

Dereceler B'ye göre -1, D'ye göre 2 ve toplamda 1'dir.

- **3.3** $K = k_2/k_1$ olarak yazalım. 1. $[X]_0 > K$ için eğri sürekli artar, yukarı doğru içbükeydir ve idealleştirilmiş modelde sonlu bir zamanda sınırsız hâle gelir. 2. $0 < [X]_0 < K$ için eğri sürekli azalarak sıfıra yaklaşır. Başlangıçta $K/2$ 'nin üzerindeyse önce aşağı doğru bükülür, $K/2$ 'de bir büküm noktasından geçer ve ardından yukarı doğru bükülür; başlangıçta $K/2$ 'de veya bunun altındaysa bundan sonra yukarı doğru bükülür.
- **3.4** Eğri $[X]_0$ 'dan başlayarak yükselir, bir maksimuma ulaşır ve ardından azalarak şu yatay asimptota yaklaşır:

$$\boxed{[X]_{\infty} = [X]_0.}$$

• 3.5 Karbon iskeletini koruyan yapısal atamalar kullanıldığında:

Tür	Kimliği	Formül	SMILES
X	Etil hidroperoksit	C ₂ H ₅ OOH	CCOO
Y	Etanal (asetaldehit)	CH ₃ CHO	CC=O
P	Etanol	C ₂ H ₅ OH	CCO

Boşluklar sırasıyla **oksijen** O₂, O=O; **su** H₂O, O; ve **su** H₂O, O şeklindedir. Tamamlanmış ve denkleştirilmiş mekanizma aşağıda verilmiştir.

• 3.6

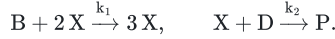
$$\boxed{T_{\max} = \frac{10\,000}{R \ln 30} \approx 354 \text{ K} \quad (\text{yaklaşık } 81^\circ \text{C}).}$$

Çözüm

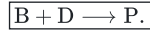
3.1

Bu ilk mekanizmada B, D, X ve P kimlikleri belirtilmemiş türlerdir; dolayısıyla bunlara molekül adları ve SMILES gösterimleri atanamaz.

Basamaklar şöyledir:



Bunlar toplanıp ara ürün sadeleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Basamaklar elementer olduğundan hızları şöyledir:

$$v_1 = k_1[B][X]^2, \quad v_2 = k_2[X][D].$$

Birinci basamağın her gerçekleşmesinde **net bir** X üretilirken ikinci basamakta bir tane tüketilir. Dolayısıyla,

$$\boxed{\frac{d[X]}{dt} = (3 - 2)v_1 - v_2 = k_1[B][X]^2 - k_2[D][X].}$$

3.2

Kararlı hâl yaklaşımında ara ürünün net oluşum hızı yaklaşık olarak sıfıra eşit alınır:

$$0 \simeq [X] (k_1[B][X] - k_2[D]).$$

Sıfır derişimli çözümün yanı sıra, sıfırdan farklı durağan derişim şöyledir:

$$[X]_{ss} = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}.$$

Bu ifade ürün oluşum hızında yerine konulduğunda şu sonuç elde edilir:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[D][X]_{ss} = \frac{k_2^2}{k_1} \frac{[D]^2}{[B]}.$$

Böylece:

$$\boxed{n_B = -1, \quad n_D = 2, \quad n_{\text{overall}} = -1 + 2 = 1.}$$

Diğer durağan dal olan $[X] = 0$, sıfır tepkime hızı verir. Sıfırdan farklı dal, istenen biçimsel hız yasasını verir; ancak bir sonraki kısımda gösterildiği gibi reaktif derişimleri sabit tutulduğunda bu dal kararsızdır.

3.3

Şu tanımları yapalım:

$$x = [X], \quad x_0 = [X]_0, \quad C = [B] = [D] > 0, \quad K = \frac{k_2}{k_1}.$$

Burada K derişim birimine sahiptir. Kinetik denklem şu hâle gelir:

$$\dot{x} = Ck_1x(x - K).$$

Durağan derişimler $x = 0$ ve $x = K$ 'dir. $\dot{x}$ 'in işareti, denklemi çözmeden derişimin yönünü belirler.

Her çizimde yatay eksene zamanı, düşey eksene ise x 'i yerleştiriniz.

Durum 1: $x_0 > K$.

Hem x hem de $x - K$ çarpanı pozitifdir; dolayısıyla x artar. Ayrıca,

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x} > 0.$$

Bu nedenle eğri K 'nın üzerinden başlar, sürekli yükselir ve giderek dikleşir. Sınırsız büyümesi sonlu bir zamanda gerçekleşir: $x \geq x_0$ olduğundan,

$$\dot{x} \geq Ck_1 \left(1 - \frac{K}{x_0}\right) x^2,$$

dolayısıyla $1/x$, sıfıra ulaşıncaya kadar en az sabit bir pozitif hızla azalır. Böylece idealleştirilmiş çizimde sonlu bir zamanda düşey bir asimptot bulunur.

Durum 2: $0 < x_0 < K$.

Bu durumda $\dot{x} < 0$ olduğundan derişim azalır. Zaman eksenine doğru yataylaşarak asimptotik biçimde sıfıra yaklaşır.

Eğrilik şu ifadeden belirlenir:

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x}.$$

$\dot{x} < 0$ olduğundan:

- $K/2 < x < K$ için eğri aşağı doğru içbükeydir.
- $x = K/2$ 'de bir büküm noktası vardır.
- $0 < x < K/2$ için eğri yukarı doğru içbükeydir.

Sonuç olarak, $K/2$ 'nin üzerindeki bir başlangıç derişimi tek bir büküm noktası olan azalan bir eğri verir; $K/2$ 'deki veya bunun altındaki bir başlangıç derişimi ise bundan sonra yukarı doğru içbükey olan bir eğri verir.

Eksiksiz olması açısından, $x_0 = 0$ durumunda derişim sıfırda, $x_0 = K$ durumunda ise tam olarak K 'da kalır. İkinci durağan durum kararsızdır: yukarı yöndeki küçük bir sapma büyürken aşağı yöndeki küçük bir sapma sıfıra doğru ilerlemeye yol açar.

3.4

Kapalı bir kapta şu tanımları yapalım:

$$b = [B], \quad d = [D], \quad x = [X], \quad b_0 = d_0 = C_0.$$

Denklemler şöyledir:

$$\dot{b} = -v_1, \quad \dot{d} = -v_2, \quad \dot{x} = v_1 - v_2.$$

Buradan,

$$\frac{d}{dt}(x + b - d) = 0.$$

Başlangıç reaktif derişimlerinin eşitliği kullanıldığında,

$$\boxed{x + b - d = x_0, \quad x = x_0 + d - b.}$$

Başlangıçta,

$$\dot{x}_0 = C_0x_0(k_1x_0 - k_2) > 0,$$

dolayısıyla derişim yükselir.

Derişim daha sonra x_0 'ın altına geçemez: $x = x_0$ olan herhangi bir noktada korunum bağıntısı $b = d$ olmasını gerektirir ve dolayısıyla reaktifler tükenmediği sürece

$$\dot{x} = bx_0(k_1x_0 - k_2) > 0$$

olur.

$x \geq x_0 > 0$ olduğundan her iki reaktif de sürekli tüketilir ve derişimleri sıfıra yaklaşır. Örneğin,

$$\dot{b} \leq -k_1x_0^2b, \quad \dot{d} \leq -k_2x_0d.$$

Korunum bağıntısı bu durumda şu sonucu verir:

$$\boxed{x_\infty = x_0.}$$

Tam olarak bir maksimum vardır. Bir durağan noktada $v_1 = v_2 = v > 0$ olur ve

$$\ddot{x} = -k_1vx^2 + k_2vx = vx(k_2 - k_1x) < 0,$$

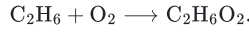
çünkü $x \geq x_0 > K$ 'dir. Dolayısıyla her durağan nokta kesin bir maksimumdur; arada bir minimum bulunması mümkün değildir.

İstenen çizim x_0 'dan başlar, yatay teğete sahip tek bir tepeye yükselir, ardından azalır ve yukarıdan x_0 'a yaklaşırken yataylaşır. Başlangıçtaki içbükeylik yönü verilen koşullarla belirlenmez.

3.5

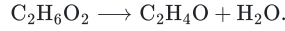
Etan C_2H_6 'dır; SMILES gösterimi CC 'dir.

Birinci basamakta bir etan molekülü, ilave bir X molekülüne dönüşür. Oksijen katılmasıyla şu denklem elde edilir:



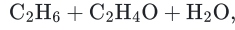
Buna göre X peroksittir. Etanın karbon iskeleti korunduğunda **etil hidroperoksit**, C_2H_5OOH , $CCOO$ elde edilir.

İkinci basamakta net bir peroksit molekülü tüketilir ve diğer ara üründen net bir molekül üretilir. Denkleştirilmiş ifade şöyledir:



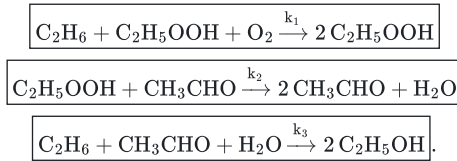
Dolayısıyla Y , **etanal** aldehididir: CH_3CHO , $CC=O$; eksik ürün ise sudur.

Üçüncü basamakta etan ve etanale su eklenmesi, toplamda

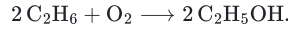


bileşimini verir; bu bileşim dört karbon, on iki hidrojen ve iki oksijen atomu içerir. Bu nedenle iki P molekülünün her birinin formülü C_2H_6O 'dur. Karbon iskeletini koruyan ürün **etanol**, C_2H_5OH , CCO 'dur.

Böylece tamamlanmış mekanizma şöyledir:



Üç denklemde de karbon, hidrojen ve oksijen korunur. Denklemler toplandığında her iki ara ürün ve su sadeleşir; toplam kısmi yükseltgenme tepkimesi elde edilir:



3.6

Arrhenius denklemi şöyledir:

$$k_i = A_i \exp \left(-\frac{E_{A,i}}{RT} \right).$$

Buna göre,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp \left(\frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{RT} \right) = \frac{1}{30} \exp \left(\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT} \right).$$

Verilen $k_1 \geq k_2$ koşulu şu eşitsizliği gerektirir:

$$\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT} \geq \ln 30.$$

Dolayısıyla,

$$T \leq \frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{R \ln 30}.$$

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

$$T_{\max} = \frac{10\,000}{8.314 \ln 30} \text{ K} = 353.6 \text{ K}.$$

Böylece,

$$\boxed{T_{\max} \approx 354 \text{ K} \approx 81^\circ \text{C}.$$

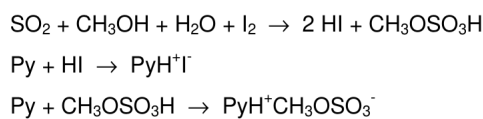
Bu, belirtilen gerekli koşulun izin verdiği üst sıcaklık sınırıdır; bu koşul tek başına daha düşük her sıcaklıkta salınımların gerçekleşeceğini garanti etmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Fischer titrasyonu ile su tayini

Fischer titrasyonu ile su tayini

Klasik Fischer yöntemiyle su tayini, metanol içindeki bir numune çözeltisinin (veya süspansiyonunun), ayrıca aşırı miktarda SO_2 ve piridin (C_5H_5N , Py) içeren metanollü bir iyot çözeltisiyle (Fischer reaktifi) titre edilmesine dayanır. Titrasyon sırasında aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir:



İyot içeriği genellikle titrant çözeltisinin 1 cm^3 'ü ile tepkimeye giren suyun mg cinsinden miktarıyla ifade edilir (bundan sonra T , mg cm^{-3}); bu değer, iyot çözeltisinin 1.00 cm^3 'ü ile tepkimeye giren suyun kütleline (mg) eşittir. T , su içeriği bilinen bir numunenin titrasyonu ile deneysel olarak belirlenir. Numune, örneğin hidratlı bir bileşik veya suyun metanoldeki standart bir çözeltisi olabilir. İkinci durumda, metanolün kendisinin de belirli miktarda su içerebileceği dikkate alınmalıdır.

Tüm hesaplamalarda lütfen virgülden sonra 2 basamak duyarlılığındaki atom kütlelerini kullanınız.

4.1 Su titrasyonu bazen metanol olmadan piridin ortamında gerçekleştirilir. Bu durumda I_2 'nin SO_2 ve H_2O ile tepkimesi nasıl gerçekleşir? Denkleştirilmiş tepkime denklemini yazınız.

Aşağıdaki durumların her biri için iyot çözeltisinin T değerlerini hesaplayınız:

4.2 1.352 g sodyum tartarat dihidratın, $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$, titrasyonu için 12.20 cm^3 Fischer reaktifi çözeltisi kullanılmıştır.

4.3 Bilinen miktarda su (21.537 g), 1.000 dm^3 'lük bir balonjojeye konulmuş ve balonjoje işaret çizgisine kadar metanolle doldurulmuştur. Elde edilen çözeltinin 10.00 cm^3 'ünün titrasyonu için 22.70 cm^3 Fischer reaktifi çözeltisi gerekirken, 25.00 cm^3 metanolün titrasyonu için 2.20 cm^3 iyot çözeltisi kullanılmıştır.

4.4 5.624 g su, metanol ile toplam hacim 1.000 dm^3 olacak şekilde seyreltilmiştir (**A** çözeltisi); bu çözeltinin 22.45 cm^3 'ü, 15.00 cm^3 Fischer reaktifinin (**B** çözeltisi) titrasyonu için kullanılmıştır.

Ardından 25.00 cm^3 metanol (**A** çözeltisinin hazırlanmasında kullanılanla aynı partiden) ile 10.00 cm^3 **B** çözeltisi karıştırılmış ve karışım **A** çözeltisiyle titre edilmiştir. Bu son çözeltiden 10.79 cm^3 harcanmıştır.

4.5 Deneyimsiz bir analist, Fischer reaktifi kullanarak bir CaO numunesinin su içeriğini belirlemeye çalışmıştır. Olası hata kaynaklarını gösteren tepkimenin (tepkimelerin) denklemini (denklemlerini) yazınız.

0.6387 g hidratlı $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ bileşiğinin titrasyonu için 10.59 cm^3 iyot çözeltisi ($T = 15.46 \text{ mg}/cm^3$) tüketilmiştir.

4.6 Titrasyon sırasında, soruda verilenlerin yanı sıra başka hangi tepkime(ler) gerçekleşebilir? Bu tür iki sürecin denklemlerini yazınız.

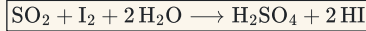
4.7 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 'nun Fischer reaktifiyle toplam tepkimesinin denklemini yazınız.

4.8 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ hidratının bileşimini hesaplayınız ($x = \text{tam sayı}$).

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.1**



Bir mol iyot, iki mol su tüketir.

- **4.2**

$$T = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}$$

- **4.3**

$$T \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}$$

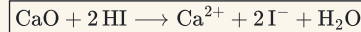
Burada, aşağıda açıklanan seyreltik çözelti hacim yaklaşımı kullanılmıştır.

- **4.4**

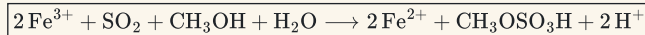
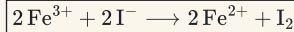
$$T \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}$$

Burada aynı hacim yaklaşımı kullanılmıştır.

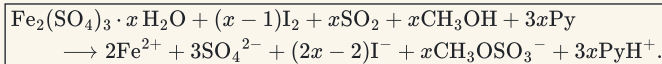
- **4.5** Asidin kalsiyum oksitle nötrleşmesi ek su oluşturur ve sonucun hatalı biçimde yüksek çıkmasına neden olur. Örneğin,



- **4.6** Demir(III), iyodürü ve kükürt dioksiti yükseltgeyebilir:



- **4.7** Ürünlerin iyonlar hâlinde yazıldığı bir toplam tepkime denklemini şöyle yazabiliriz:



- **4.8**

$$x = 9, \quad Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$$

Bileşik, **demir(III) sülfat nonahidrat**tır.

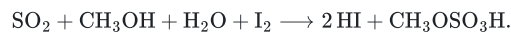
Çözüm

Denklemlerde kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri burada bir araya getirilmiştir. İyonik bileşiklerin birbirinden bağımsız bileşenler içeren SMILES gösterimleri bileşimi tanımlar; kristal yapısını veya koordinasyon geometrisini belirtmez.

Tür	Adı	SMILES
H_2O	Su	o
CH_3OH	Metanol	co

Tür	Adı	SMILES
SO ₂	Kükürt dioksit	O=S=O
I ₂	İyot	II
Py	Piridin	n1ccccc1
HI	Hidrojen iyodür	[H]I
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit	OS(=O)(=O)O
CH ₃ OSO ₃ H	Metil hidrojen sülfat	COS(=O)(=O)O
H ⁺	Hidrojen iyonu veya proton	[H+]
I ⁻	İyodür iyonu	[I-]
PyH ⁺	Piridinyum iyonu	[nH+]1ccccc1
CH ₃ OSO ₃ ⁻	Metil sülfat iyonu	COS(=O)(=O)[O-]
SO ₄ ²⁻	Sülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Fe ³⁺	Demir(III) iyonu	[Fe+3]
Fe ²⁺	Demir(II) iyonu	[Fe+2]
Ca ²⁺	Kalsiyum iyonu	[Ca+2]
CaO	Kalsiyum oksit	[Ca+2].[O-2]

Metanollü ortam için verilen tepkime şöyledir:



Dolayısıyla, girişime neden olan tepkimeler yoksa,

$$n(\text{I}_2) = n(\text{H}_2\text{O}), \quad T = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{reaktif}}}.$$

Kullanılan atom kütleleri şöyledir:

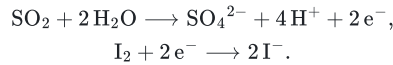
$$\begin{aligned} A_r(\text{H}) &= 1.01, & A_r(\text{C}) &= 12.01, & A_r(\text{O}) &= 16.00, \\ A_r(\text{Na}) &= 22.99, & A_r(\text{S}) &= 32.07, & A_r(\text{Fe}) &= 55.85. \end{aligned}$$

Buna göre,

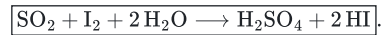
$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.1

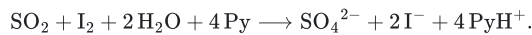
Metanol bulunmadığında, kükürt dioksitin yükseltgenmesiyle sülfat oluşur. Denkleştirilmiş yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimeleri şöyledir:



Bu tepkimelerin toplamı moleküler biçimde şöyle yazılabilir:



Aşırı miktardaki piridinle nötrleşme de hesaba katıldığında,



İki su molekülü, kükürt dioksitin sülfata dönüşmesi için gereken iki ek oksijen atomunu sağlar. Metanollü ortamdaki tepkimede bu oksijen atomlarından birini metanol sağlar; bu nedenle her iyot molekülü başına yalnızca bir su molekülü tüketilir.

4.2

Sodyum tartarat dihidratın yalnızca bileşimini gösteren SMILES ifadesi şöyledir:



Soru metninde tartaratın stereokimyası belirtilmediği için SMILES gösteriminde de herhangi bir stereokimya atanmamıştır.

Molar kütlesi şöyledir:

$$\begin{aligned} M(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= 2(22.99) + 4(12.01) + 4(1.01) + 6(16.00) + 2(18.02) \\ &= 230.10 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Numunedeki kristal suyunun kütlesi şöyledir:

$$m_w = (1.352 \text{ g}) \frac{2(18.02)}{230.10} = 0.2117605 \text{ g} = 211.7605 \text{ mg}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{T = \frac{211.7605 \text{ mg}}{12.20 \text{ cm}^3} = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}}.$$

4.3

Bu kısımda ve 4.4'te, 1.000 dm³ çözelti hazırlanırken metanolün sağladığı su miktarının, başlangıçtaki metanolün 1.000 dm³'ünde bulunan su miktarına yaklaşık olarak eşit olduğu şeklindeki yaygın seyreltik çözelti yaklaşımını kullanınız.

Alınan örnek hacminde, özellikle eklenen sudan bulunan miktar şöyledir:

$$m_{\text{added}} = (21.537 \text{ g}) \frac{10.00}{1000} = 0.21537 \text{ g} = 215.37 \text{ mg}.$$

Alınan örnek hacmine karşılık gelen metanol körü için gereken reaktif hacmi şöyledir:

$$V_{\text{blank}} = (2.20 \text{ cm}^3) \frac{10.00}{25.00} = 0.880 \text{ cm}^3$$

Buna göre, özellikle eklenen suya karşılık gelen reaktif hacmi şöyledir:

$$V_{\text{corrected}} = 22.70 - 0.880 = 21.82 \text{ cm}^3.$$

Buradan,

$$T = \frac{215.37 \text{ mg}}{21.82 \text{ cm}^3} \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.4

c_m , başlangıçtaki metanolün su derişimi; c_A ise A çözeltisinin toplam su derişimi olsun. Her ikisinin birimi de mg cm^{-3} 'tür.

Belirtilen hacim yaklaşımı altında,

$$c_A = \frac{5624 \text{ mg}}{1000 \text{ cm}^3} + c_m = 5.624 \text{ mg cm}^{-3} + c_m.$$

İlk titrasyondan şu eşitlik elde edilir:

$$(15.00 \text{ cm}^3)T = (22.45 \text{ cm}^3)c_A.$$

İkinci deneyde, eklenen metanolden gelen su, B çözeltisinde başlangıçta bulunan iyodun bir kısmını tüketir. Kalanını A çözeltisi tüketir:

$$(10.00 \text{ cm}^3)T = (25.00 \text{ cm}^3)c_m + (10.79 \text{ cm}^3)c_A.$$

T elimine edildiğinde,

$$c_m = \frac{10.00(22.45/15.00) - 10.79}{25.00} c_A = 0.1670667 c_A.$$

Böylece,

$$c_A = \frac{5.624}{1 - 0.1670667} = 6.752041 \text{ mg cm}^{-3},$$

ve

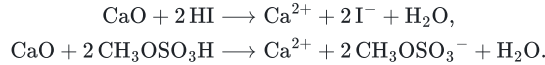
$$c_m = 1.128041 \text{ mg cm}^{-3}.$$

Son olarak,

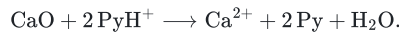
$$T = \frac{22.45}{15.00} c_A = 10.10555 \text{ mg cm}^{-3} \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.5

Kalsiyum oksit bazik bir oksittir. Reaktif sisteminin asidik bileşenleriyle tepkimeye girerek su oluşturur. Kalsiyum tuzlarının iyonlar hâlinde yazıldığı iki örnek şöyledir:



Protonlanmış piridinle gerçekleşen karşılık gelen tepkime şöyledir:



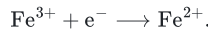
Yeni oluşan su ek iyot tüketir. İlk denklem Fischer tepkimesiyle birleştirildiğinde girişim açıkça görülür:



Dolayısıyla susuz kalsiyum oksit bile iyot tüketebilir. Bu süreçle tepkimeye giren her bir mol kalsiyum oksit, bir mol görünür suya karşılık gelir ve su tayini sonucunun hatalı biçimde yüksek çıkmasına yol açar.

4.6

Demir(III), numunede bulunan ek bir yükseltgeyicidir. İndirgenmesi şöyledir:

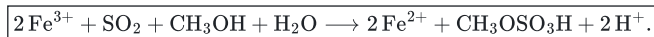


İyodürden elektron alabilir:



Bu tepkime, Fischer tepkimesi sırasında oluşan iyodürden yeniden iyot oluşturur.

Demir(III), doğrudan kükürt dioksitten de elektron alabilir. Metanollü ortam için belirtilen metil hidrojen sülfat ürünüyle tutarlı biçimde yazıldığında,

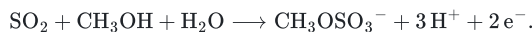


Burada kükürt, +4'ten +6'ya yükseltgenerek iki elektron verirken, iki demir(III) iyonunun her biri bir elektron alır.

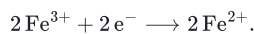
Bunlar, aynı demir(III)'ün indirgenmesi için alternatif yollarıdır: hidratin her formül birimi, içerdği iki demir iyonu aracılığıyla toplam iki elektron alır.

4.7

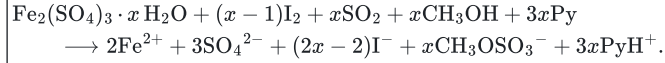
Metil hidrojen sülfatın ayrışması da hesaba katıldığında, kükürdün yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



x hidrat suyu molekülü için bu süreçte $2x$ elektron açığa çıkar. İki demir(III) iyonunun indirgenmesi iki elektron tüketir:



Kalan $2x - 2$ elektron, $x - 1$ iyot molekülünü indirger. Piridin, oluşan $3x$ protonu bağlar. Dolayısıyla,



Hidratta başlangıçta bulunan üç sülfat iyonu korunur. Hem atom hem de yük denkliği sağlanır; ürünlerin toplam yükü şöyledir:

$$2(2) + 3(-2) - (2x - 2) - x + 3x = 0.$$

Analitik açıdan sonuç şöyledir:

$$n(\text{I}_2) = (x - 1) n(\text{hidrat}).$$

4.8

Susuz demir(III) sülfatın formül biriminin yalnızca bileşimini gösteren SMILES ifadesi şöyledir:

[Fe+3].[Fe+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].

Molar kütlesi şöyledir:

$$M_0 = 2(55.85) + 3[32.07 + 4(16.00)] = 399.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

Tüketilen iyot, aşağıdaki görünür su kütlesine karşılık gelir:

$$m_{\text{equiv}} = (15.46 \text{ mg cm}^{-3})(10.59 \text{ cm}^3) = 163.7214 \text{ mg}.$$

Reaktifin titresi, olağan 1 : 1 iyot-su tepkimesine dayandığından,

$$n(\text{I}_2) = \frac{0.1637214 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.009085538 \text{ mol}.$$

Öte yandan,

$$n(\text{hidrat}) = \frac{0.6387 \text{ g}}{(399.91 + 18.02x) \text{ g mol}^{-1}}.$$

4.7'de belirlenen stokiometri kullanıldığında,

$$0.009085538 = \frac{0.6387(x - 1)}{399.91 + 18.02x}.$$

Çözüldüğünde,

$$x = \frac{0.6387 + (0.009085538)(399.91)}{0.6387 - (0.009085538)(18.02)} = 8.9943.$$

x bir tam sayı olmak zorunda olduğundan,

$$x = 9, \quad \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}.$$

Bileşik, **demir(III) sülfat nonahidrat**tır ve yalnızca bileşimini gösteren SMILES ifadesi şöyledir:

[Fe+3].[Fe+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].

Formül ve bu SMILES gösterimi, her formül birimi başına dokuz su molekülü bulunduğunu belirtir. Hangi su moleküllerinin demire koordine olduğunu veya hidratın kristal geometrisini belirlemez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Gizemli bir karışım (organik saklambaç oyunu)

Renksiz üç organik sıvının (**A**, **B**, **C**) eşmolar karışımı **X**, bir damla hidroklorik asit içeren suyla ısıtılarak işleme tabi tutulduğunda, sudan ayrıldıktan sonra başka hiçbir bileşen içermeyen, mol oranı 1 : 2 olan bir asetik asit ve etanol karışımı elde edildi. Hidrolizden sonra karışıma katalitik miktarda (bir-iki damla) derişik sülfürik asit eklendi ve geri soğutucu altında uzun süre kaynatıldıktan sonra hoş kokulu, uçucu bir sıvı olan **D** bileşiği %85 verimle oluştu. **D** bileşiği, **A**, **B**, **C** bileşiklerinin hiçbirisiyle aynı değildi.

5.1 D bileşiğinin yapısını çizin.

5.2 D, hangi organik bileşik sınıfına aittir? Cevap Kâğıdı'nda verilen seçeneklerden uygun olanı seçiniz.

5.3 Geri soğutucu altında kaynatma süresi iki katına çıkarılsa bile **D**'nin verimi %85'i aşmaz. Etanol ve asetik asidin mol oranı 1 : 1 olan bir karışımı kullanılırsa **D** için beklenen verimi hesaplayınız. Şunları varsayınız: a) tepkimeler sırasında hacimler değişmez; b) çözücü etkileri, hacimlerin toplamsal olmaması, sıcaklık değişimi vb. eşlik eden tüm etkenler ihmal edilebilir. Nicel bir tahmin yapamıyorsanız, verimin a) aynı (%85); b) %85'ten yüksek; c) %85'ten düşük olacağını belirtiniz.

A, **B**, **C** bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları birbirine çok benzer ve her birinde integral şiddetlerinin oranı 1 : 3 : 2 olan bir singlet, bir triplet ve bir kuartet görülür.

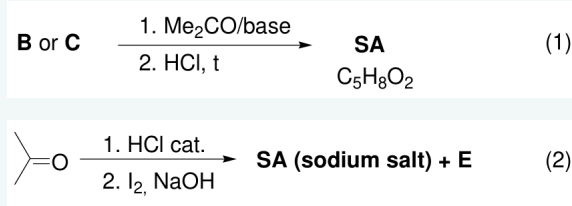
Aynı **X** karışımı bazik hidrolize tabi tutuldu. **A** değişmeden kaldı ve ayrıldı. Kalan çözelti, asitlendirildikten ve kısa süre kaynatıldıktan sonra gaz çıkışıyla birlikte mol oranı 2 : 3 olan bir asetik asit ve etanol karışımı verdi.

X karışımı (3.92 g) dietil eterde çözülde ve aktif karbon üzerine tutturulmuş Pd katalizörü varlığında hidrojenlendi. 0.448 dm^3 (standart koşullarda) hidrojen soğuruldu; ancak tepkimeden sonra **A** ve **C** değişmeden izole edildi (3.22 g karışım geri elde edildi). Hidrojenlemeden sonra ise ne **B** ne de dietil eter dışında başka bir organik bileşik saptanabildi.

5.4 A, **B** ve **C**'nin yapılarını belirleyiniz ve çizin.

5.5 C'nin asidik hidrolizi ve **B**'nin bazik hidrolizi sırasında hangi ara bileşikler oluşur?

B veya **C**'nin asetonla (bir baz varlığında) tepkimesi ve ardından hafifçe ısıtılarak seyreltik HCl ile asitlendirilmesi, doğada yaygın olarak bulunan aynı ürünü, senesiyoik asidi (**SA**) verir. Alternatif olarak senesiyoik asit, asetonun derişik HCl ile işleme tabi tutulması ve ardından ara ürünün bazik çözeltide iyotla yükseltgenmesi yoluyla elde edilebilir. Son tepkimede, senesiyoik asidin sodyum tuzunun yanı sıra ağır, sarı bir çökelek olan **E** oluşur (bkz. şema 2).



5.6 Senesiyoik asidin yapısını belirleyiniz ve asetonla senesiyoik aside giden tepkime şemasını çizin.

5.7 **E**'nin yapısını veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

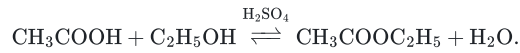
Cevaplar

- 5.1: D, etil asetat** (etil etanoat), $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, SMILES $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$.
- 5.2: D**, bir **karboksilik asit esteridir**.
- 5.3:** Beklenen denge verimi yaklaşık **%67**'dir (hesaplanan dönüşüm 0.6718); dolayısıyla **c**), **%85'ten düşük** seçilmelidir.
- 5.4: A, trietil ortoasetattır**, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CC}(\text{OCC})(\text{OCC})\text{OCC}$; **B, etoksietindir (etil etinil eter)**, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CCOC}\# \text{C}$; **C, dietil malonat**tır, $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$.
- 5.5: C**, dekarboksilasyondan önce **malonik asit**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, verir. **B** için hidrasyon, **etil asetat**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$, verir; bu da asitlendirmeden önce sabunlaşarak **asetat iyonuna**, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$, dönüşür.
- 5.6: SA, 3-metilbüt-2-enoik asittir (senesiyoik asit)**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. Aseton, aldol kondenzasyonu ile **mezitil okside**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$, dönüşür; haloform parçalanması **sodyum senesiyoat**, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Na}^+]$, verir ve ardından asitlendirme yapılır.
- 5.7: E, iyodoformdur (triiodometan)**, CHI_3 , SMILES $\text{IC}(\text{I})\text{I}$.

Çözüm

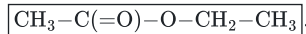
5.1 — D'nin belirlenmesi ve yapısı

Asetik asit, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, ve etanol, CCO , asit katalizli Fischer esterleşmesine girer:



Dolayısıyla **D, etil asetat**tır, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$; hoş kokulu, uçucu bir sıvıdır. Suyun SMILES gösterimi o şeklindedir.

İstenen çizim için bir metil grubuna ve bir oksijen atomuna bağlı bir karbonil karbonu çizin; bu oksijen bir etil grubuna bağlıdır:



5.2 — Bileşik sınıfı

Karakteristik bağlanma birimi, her iki yanında karbon grupları bulunan $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ birimidir. Dolayısıyla **D, bir karboksilik asit esteridir**.

5.3 — Eşmolar reaktanlarla denge verimi

Esterleşme dengeye ulaştığı için verim artık artmaz. Katalizör dengeye ulaşılmasını hızlandırır, ancak dengenin konumunu değiştirmez.

Başlangıç miktarlarını 1.00 mol asetik asit ve 2.00 mol etanol olarak alalım; belirtilen ayırma işleminden sonra başlangıçta ester veya su bulunmadığını kabul edelim. %85 verim, 0.85 mol tepkime ilerleme miktarına karşılık gelir.

Tür	Başlangıç miktarı / mol	Denge miktarı / mol
Asetik asit	1.00	0.15
Etanol	2.00	1.15
Etil asetat	0	0.85
Su	0	0.85

Belirtilen varsayımlar altında,

$$K_c = \frac{[\text{etil asetat}][\text{su}]}{[\text{asetik asit}][\text{etanol}]}.$$

Hacim çarpanları sadeleşir ve şu sonuç elde edilir:

$$K_c = \frac{0.85^2}{(1-0.85)(2-0.85)} = \frac{0.7225}{0.1725} = 4.1884.$$

Şimdi her bir reaktandan 1.00 mol ile başlayalım. Dönüşen kesir y olsun:

$$K_c = \frac{y^2}{(1-y)^2}.$$

Buradan

$$\frac{y}{1-y} = \sqrt{K_c}, \quad y = \frac{\sqrt{K_c}}{1 + \sqrt{K_c}} = 0.6718.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{Verim} \approx 67\%}.$$

Başlangıçtaki etanol fazlasının kaldırılması, denge dönüşümünü düşürür. Uygun nitel seçenek **C**'dir.

5.4 — A, B ve C'nin belirlenmesi

Yapılar şöyledir:

Bileşik	Adı ve SMILES gösterimi	İstenen çizimin açıklaması
A	Trietil ortoasetat, CC(=O)OCC(=O)OCC	Bir metil grubuna ve oksijen üzerinden üç etoksi grubuna bağlı tetrahedral bir merkez karbon: CH ₃ C(OC ₂ H ₅) ₃ .
B	Etoksietin, CCOC#C	Bir etoksi oksijenine bağlı uç karbon-karbon üçlü bağı: H-C≡C-O-CH ₂ CH ₃ .
C	Dietil malonat, CCOC(=O)CC(=O)OCC	Her bir esterin bir etil grubu taşıdığı, iki ester karbonil grubu arasında yer alan bir metilen grubu.

Bu yapı atamaları, birbirinden bağımsız tüm gözlemleri karşılar.

Hidrojenleme, B'yi belirler.

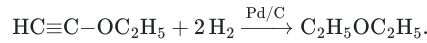
Örnekteki **B**'nin kütlesi

$$m_B = 3.92 - 3.22 = 0.70 \text{ g.}$$

Standart koşullardaki geleneksel molar gaz hacmi kullanıldığında,

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.448 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0200 \text{ mol.}$$

Dietil eter, CCOC, çözücü içinde gizlenebilecek tek organik üründür. Etoksietin, tam hidrojenleme sonucunda tam olarak bu ürünü verir:



Hidrojenin SMILES gösterimi [H][H] şeklindedir. Buna göre,

$$n_B = \frac{0.0200}{2} = 0.0100 \text{ mol,}$$

ve

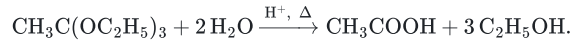
$$M_B = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0100 \text{ mol}} = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu sonuç etoksietin, C₄H₆O, ile uyumludur:

$$M(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}) = 4(12) + 6(1) + 16 = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Asit/baz davranışı, A ve C'yi belirler.

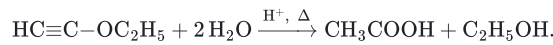
Bir ortoester sulu asit ortamında hidroliz olur, ancak bazla işlem sırasında değişmeden kalır. Asetik asit ve etanol veren ortoester, **trietil ortoasetat, A**'dir:



C için iki eşdeğer etoksi grubu ve bir metilen singleti, bir malonik asit esterini düşündürür. Hidroliz ve ardından dekarboksilasyon, asetik asit, etanol ve karbon dioksit, O=C=O, verir:



B için toplam asidik hidroliz tepkimesi şöyledir:



Böylece, başlangıç bileşiklerinin her birinden bir mol alındığında şu miktarlar elde edilir:

Başlangıç bileşiği	Asetik asit / mol	Etanol / mol
A	1	3
B	1	1
C	1	2
Toplam	3	6

Dolayısıyla oran, gerektiği gibi 3 : 6 = 1 : 2 olur. Karbon dioksit ortamdan uzaklaşır ve geri elde edilen sıvı karışımda ek bir bileşen olarak bulunmaz.

Bazık ortamda yapılan deneyde **A** değişmeden kalır. Asitlendirme ve ısıtmadan sonra **B** ve **C** birlikte şu oranı verir:

$$n(\text{asetik asit}) : n(\text{etanol}) = (1 + 1) : (1 + 2) = 2 : 3,$$

ve malonik asit ara ürününden karbon dioksit açığa çıkar.

NMR integralleri uyumludur.

Bileşik	Singlet	Triplet	Kuartet	İntegral oranı
A	Merkez karbona bağlı metil: 3H	Üç etil grubunun metil grupları: 9H	Üç etoksi grubunun metilen grupları: 6H	3 : 9 : 6 = 1 : 3 : 2
B	Uç asetilenik proton: 1H	Etil grubunun metili: 3H	Etoksi grubunun metileni: 2H	1 : 3 : 2
C	Karbonil grupları arasındaki metilen: 2H	İki etil grubunun metil grupları: 6H	İki etoksi grubunun metilen grupları: 4H	2 : 6 : 4 = 1 : 3 : 2

Etil grupları, alışıldık triplet ve kuartet sinyallerini verir. Kalan protonların komşuluğunda, olağan visinal yarılmaya yol açacak proton taşıyan bir karbon bulunmaz.

Kalan kütleler uyumludur.

Karışım eşmolar olduğundan,

$$n_A = n_C = n_B = 0.0100 \text{ mol.}$$

A, $C_8H_{18}O_3$, için $M_A = 162 \text{ g mol}^{-1}$; **C**, $C_7H_{12}O_4$, için $M_C = 160 \text{ g mol}^{-1}$ olur. Dolayısıyla,

$$m_A + m_C = 0.0100(162 + 160) = 3.22 \text{ g,}$$

ve

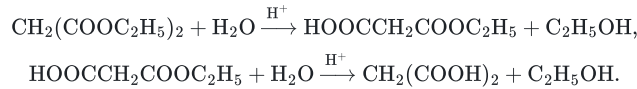
$$m_X = 0.0100(162 + 70 + 160) = 3.92 \text{ g.}$$

Her iki sonuç da ölçülen kütleleri verir.

5.5 — Hidroliz ara ürünleri

C için dekarboksilasyondan önceki önemli ara ürün, **malonik asittir (propandioik asit)**, $O=C(O)CC(=O)O$.

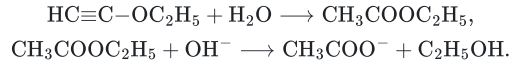
Basamaklı ester hidrolizi, önce **etil hidrojen malonat**, $CCOC(=O)CC(=O)O$, verebilir:



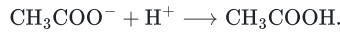
Ardından malonik asit dekarboksilasyona uğrar:



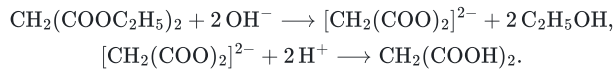
B için hidratasyon, **etil asetat**, **D**, $CCOC(=O)C$, verir; ardından sabunlaşma ile **asetat iyonu**, $CC(=O)[O-]$, oluşur. Basamaklı stokiometri şöyledir:



Burada hidroksit iyonunun SMILES gösterimi $[OH-]$ şeklindedir. Ardından asitlendirme şu ürünü verir:



Eksiksiz olması için, **C**'nin bazik koşullarda başlangıçta **malonat iyonu**, $O=C([O-])CC(=O)[O-]$, verdiğini de belirtelim:



Oluşan malonik asit, yukarıda gösterilen dekarboksilasyona uğrar.

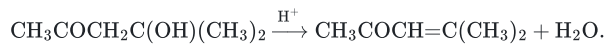
5.6 — Senesioik asit ve asetondan sentezi

İyot ve bazla oluşan sarı çökelek, bir **haloform tepkimesine** işaret eder. Bir metil keton parçalanarak bir karboksilat ve iyodoform verir.

Aseton, $CC(=O)C$, önce asit katalizli öz aldol katılmasına uğrayarak **diaseton alkolü (4-hidroksi-4-metilpentan-2-on)**, $CC(=O)CC(C)(C)O$, oluşturur:



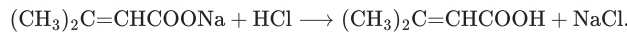
Dehidratasyon, **mezitil oksit (4-metilpent-3-en-2-on)**, $CC(=O)C=C(C)C$, oluşturur:



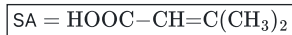
Bu bileşiğin metil keton grubu haloform parçalanmasına uğrar:



Karboksilat ürünü, **sodyum 3-metilbüt-2-enoattır**, $CC(C)=CC(=O)[O-].[Na+]$. Asitlendirme, senesioik asit verir:



Dolayısıyla,

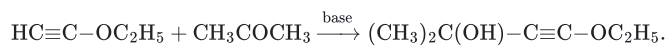


3-metilbüt-2-enoik asittir, $CC(C)=CC(=O)O$.

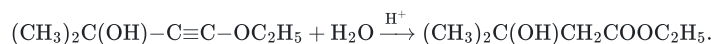
İstenen çizim için bir alkenin bir ucuna bir karboksil grubu yerleştiriniz: bu gruba komşu alken karbonu bir hidrojen taşıırken, diğer alken karbonu iki metil grubu taşır. Alken karbonlarından biri birbirinin aynı iki metil süstitüenti taşıdığı için **E/Z stereoisomerliği yoktur**.

B ve **C**'nin tepkimeleri, bu yapıyı birbirinden bağımsız olarak destekler.

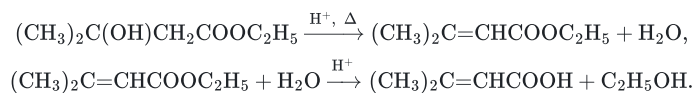
B için baz etkisiyle asetona katılma, **4-etoksi-2-metilbüt-3-in-2-ol**, $CCOC#CC(C)(C)O$, verir:



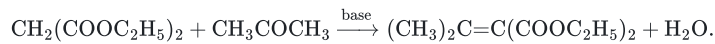
Etoksialkinin hidratasyonu, **etil 3-hidroksi-3-metilbütanoat**, $CCOC(=O)CC(C)(C)O$, verir:



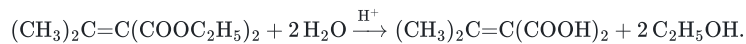
Dehidratasyon, hidroliz olarak SA'ya dönüşen **etil senesioyat**, $CCOC(=O)C=C(C)C$, verir:



C için asetonla Knoevenagel kondenzasyonu, **dietyl 2-(propan-2-iliden)malonat**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(=\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$, verir:



Hidroliz, **2-(propan-2-iliden)malonik asit**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, verir:



Dekarboksilasyon aynı asidi verir:



5.7 — E'nin belirlenmesi ve yapısı

Ağır, sarı çökelek **iyodoformdur (triiodometan)**:



İyot atomlarına üç tek bağla ve hidrojene bir tek bağla bağlı tetrahedral bir karbon atomu çiziniz. Bu bileşik, **5.6'**daki denkleştirilmiş tepkimenin haloform ürünüdür.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Yer kabuğunun temeli olarak silikatlar

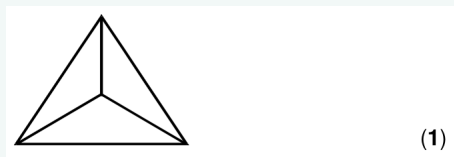
Silis ve ondan türeyen bileşikler olan silikatlar, yer kabuğunu oluşturan maddelerin yaklaşık %90'ını oluşturur. Silisten güzel bir malzeme elde edilir: cam. Camın nasıl keşfedildiğini hiç kimse tam olarak bilmez. Fenikeli denizcilerin deniz kumunu ve sodayı tesadüfen birlikte eritmesiyle ilgili yaygın bir öykü vardır. Suda çözünen sodyum metasilikatın (Na_2SiO_3), yani "sıvı cam"ın (LGL) sırrını keşfetmiş olmaları muhtemeldir.

6.1 LGL çözeltisi eskiden büro yapııştırıcısı olarak kullanılırdı. LGL'nin havada sertleşebilmesini açıklayan net iyon denklemini yazınız.

LGL'nin suda hidrolizi, silisik asidin koloidal bir çözeltisinin elde edilmesini sağlar.

6.2 Cevap Kâğıdındaki tabloyu tamamlayınız. Tabloda sıralanan süreçlere karşılık gelen net iyon denklemlerini yazınız. Her süreç için, pH değişimine yol açıyorsa "Evet" kutusunu işaretleyiniz. Aksi hâlde "Hayır" kutusunu işaretleyiniz.

Silikatların sulu çözeltilerinde bulunan türlerin yapısı oldukça karmaşıktır. Bununla birlikte, tüm türlerin temel yapı taşı olan ortosilikat tetrahedronunu (SiO_4^{4-} , **1**) ayırt etmek mümkündür:



Silikatların sulu çözeltilerinde bulunan $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ iyonu için:

6.3 Yükü (n) belirleyiniz.

6.4 Komşu tetrahedronlar arasında köprü oluşturan oksijen atomlarının sayısını belirleyiniz.

6.5 Birkaç tetrahedronu (1) birleştirerek iyonun yapısını çiziniz. Komşu tetrahedronların bir köşeyi paylaştığını dikkate alınız.

Kaolinitte (kil), bileşimi $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$ olan yüklü tek katmanlar bulunur.

6.6 6.3 - 6.5'tekiyle aynı yöntemi kullanarak, 16 tetrahedronu (1) birleştiren katmanlı yapının bir parçasını çiziniz. 10 tetrahedronun her birinin 2 komşusuyla, geri kalan 6 tetrahedronun her birinin ise 3 komşusuyla ortak köşeler paylaştığına dikkat ediniz.

Geçiş metallerinin tuzları LGL çözeltisine konulduğunda, ilgili geçiş metali tuzunun rengine uygun renklerde, ilginç görünümü "ağaçlar" oluşturur. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristalleri mavi renkli "ağaçlar" oluştururken, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristalleri yeşil "ağaçlar" oluşturur.

6.7 Hidrolizin yalnızca düşük bir derecede gerçekleştiğini varsayarak, 25 °C'de 0.1 M sulu bakır sülfat çözeltisinin pH'sını belirleyiniz. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ iyonunun birinci asitlik sabiti için $K_a^I = 1 \times 10^{-7}$ değerini kullanınız.

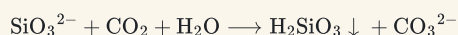
6.8 CuSO_4 ve sodyum metasilikatın (LGL) sulu çözeltileri arasındaki tepkimenin denklemini yazınız. Tuzların sulu çözeltilerinin pH değerlerini dikkate alınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Adlar ve SMILES gösterimleri, ilgili açıklamalarla birlikte Çözüm bölümünde verilmiştir.

• 6.1



Burada H_2SiO_3 , hidratlı silis jelini gösterir.

• 6.2

Süreç	Net iyon denklemi	pH'ı değiştirir mi?
(a) Protonlanma	$\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSiO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	Evet
(b) Hidratasyon	$\text{SiO}_4^{4-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	Hayır
(c) Polikondenzasyon	$2 \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + 2 \text{OH}^-$	Evet

- 6.3 $n = 6$; iyon $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ şeklindedir.

- 6.4 Üç köprü oksijen atomu.

- 6.5 Dönüşümlü olarak sıralanan atomlardan oluşan altı üyeli bir Si—O—Si—O—Si—O halkası içeren, **köşe paylaştan üç tetrahedron** oluşmuş kapalı bir halka.

- 6.6 $m = 4$. **19 ortak oksijen köşesine** sahip, **16 tetrahedron içeren dört kaynaşmış altıgen halkadan** oluşan bir parça çizin. On tetrahedronun iki, altı tetrahedronun ise üç komşusu vardır; çizim için kesin yönergeler aşağıda verilmiştir.

- 6.7

$$\text{pH} \approx 4.0$$

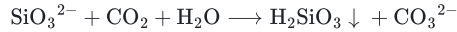
- 6.8



Çözüm

6.1 — Sıvı camın havada sertleşmesi

Atmosferdeki karbondioksit, bazik silikat çözeltisini asitleştirir. Silikatın protonlanması, jel oluşturan ve su kaybettikçe sertleşen hidratlı silis meydana getirir:



Denklem hem atomlar hem de yük bakımından dengilir: her iki tarafın toplam yükü -2 'dir.

Türler; karbondioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, su O , karbonat iyonu $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ ve biçimsel gösterimi $[\text{O}-][\text{Si}](=\text{O})[\text{O}-]$ olan metasilikat iyonudur.

Burada, biçimsel formül birimi SMILES gösterimi $\text{O}=[\text{Si}](\text{O})\text{O}$ olan **metasilik asit**, H_2SiO_3 , hidratlı, polimerik silis için kullanılan geleneksel bir kısa gösterimdir. Gerçek jel, geniş bir Si—O—Si bağ ağı içerir ve tek bir moleküler SMILES gösterimine sahip değildir.

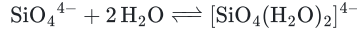
6.2 — Protonlanma, hidratasyon ve polikondenzasyon

(a) **Protonlanma.** Bir ortosilikat oksijeni sudan bir proton alarak bir Si—OH grubu oluşturur:



Hidroksit iyonları oluştuğundan, bu süreç için **pH'ı değiştirir mi: Evet**; pH artar.

(b) **Hidratasyon.** İki su molekülü silisyuma koordine olur:



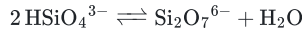
Bu hidratasyon basamağında proton veya hidroksit iyonu ne açığa çıkar ne de tüketilir. Dolayısıyla, yazıldığı şekliyle bu süreç için **pH'ı değiştirir mi: Hayır**.

(c) **Polikondenzasyon.** En basit kondenzasyon ürünü, bir köprü oksijeni içeren disilikat iyonudur:



Sonuç olarak, **pH'ı değiştirir mi: Evet**; pH artar.

Hidroksit oluşumu, (a)'daki protonlanma tepkimesinin iki katının, oluşan silanol gruplarının kondenzasyonu ile birleştirilmesiyle açıkça görülür:



Bu son silanol kondenzasyonu denkleminde yalnızca su açığa çıksa da, **ortosilikat iyonlarından başlayan toplam süreçte** iki hidroksit iyonu açığa çıkar.

İlgili yapısal gösterimler şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
SiO_4^{4-}	Ortosilikat iyonu	$[\text{O}-][\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
HSiO_4^{3-}	Hidrojen ortosilikat iyonu	$\text{O}[\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
$[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	Hidratlı ortosilikat iyonu	$[\text{OH}2+][\text{Si}-2](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)(\text{OH}2+)$
$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	Disilikat veya piro-silikat iyonu	$[\text{O}-][\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)\text{O}[\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
OH^-	Hidroksit iyonu	$[\text{OH}-]$

Hidratın SMILES gösteriminde, sudan silisyuma uzanan iki donör bağı temsil etmek için biçimsel yük ayrımı içeren tekli bağlar kullanılır; toplam yükü -4 'tür. Altı koordinasyonlu silisyumu, idealize edilmiş oktahedral bir çevreye sahiptir. Bu tablodaki diğer silisyum merkezleri tetrahedraldır. Bu geometriler SMILES gösteriminde kodlanmaz.

6.3 — Trisilikat iyonunun yükü

Silisyumun yükseltgenme basamağı $+4$, oksijeninki ise -2 'dir. Dolayısıyla,

$$q = 3(+4) + 9(-2) = -6.$$

Böylece

$$n = 6, \quad [\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}.$$

6.4 — Köprü oksijen atomlarının sayısı

Köprü oksijenlerinin sayısı B , köprü oluşturmeyan oksijenlerin sayısı ise T olsun.

Dokuz farklı oksijen atomu vardır:

$$B + T = 9.$$

Üç tetrahedronda oksijen köşeleri toplam $3 \times 4 = 12$ kez sayılır. Her köprü oksijeni iki tetrahedrona ait olduğundan

$$2B + T = 12.$$

Çıkarma işlemiyle

$$B = 3, \quad T = 6.$$

6.5 — Trisilikat iyonunun yapısı

Üç tetrahedron ve üç ortak köşe vardır. Komşu tetrahedronların her çifti yalnızca bir köşe paylaştığından, tetrahedronlar kapalı, üçgensel bir düzen oluşturur.

Çizmek için:

1. Merkezde bir boşluk bırakacak şekilde üç tetrahedron yerleştiriniz.
2. Her tetrahedronun, diğer ikisinin her biriyle farklı bir oksijen köşesini paylaşmasını sağlayınız.
3. Her tetrahedronun diğer iki oksijen köşesini paylaşılmamış olarak bırakınız.

Oluşan **siklotrisilikat iyonunun**, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, SMILES gösterimi şöyledir:

[O-][Si]1([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O1

Halka iskeletinde üç silisyum atomu ve üç köprü oksijen atomu dönüşümlü olarak sıralanır. Köprü oluşturmeyan altı ek oksijen, biçimsel negatif yükleri taşır. Her silisyum tetrahedral kalır; SMILES gösterimi halkanın konformasyonunu belirtmez.

6.6 — Silikat katmanı ve 16 tetrahedronlu parçası

İlk olarak, belirtilen bileşim birimi başına yük

$$q = 4(+4) + 10(-2) = -4,$$

olduğundan

$$m = 4.$$

Genişleyen tabakada her tetrahedron, üç oksijen köşesini üç komşu tetrahedronla paylaşır. Dördüncü köşesi diğer silisyum tetrahedronlarıyla paylaşılmaz. Dolayısıyla, silisyum başına farklı oksijen sayısı

$$\frac{3}{2} + 1 = \frac{5}{2},$$

olur ve bu da $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ bileşimini verir. Her dört silisyum atomu başına altı köprü oksijeni ve diğer silisyum tetrahedronlarıyla paylaşılmayan dört oksijen bulunur.

Uygun bir sonlu parça, **dört kaynaşmış altıgen halkadan** oluşur. Aşağıdaki yönergeler çizimi kesin olarak tanımlar:

- Ardışık olarak 1, 2, ..., 14 şeklinde numaralandırılmış 14 tetrahedrondan oluşan bir dış halka çizin ve 14'ü tekrar 1'e bağlayınız.
- 15 ve 16 numaralı tetrahedronları bu sınırın içine yerleştiriniz.
- 3–15, 13–15, 15–16, 6–16 ve 10–16 olmak üzere beş bağlantıyı ekleyiniz.
- Her bağlantıyı **bir ortak oksijen köşesiyle** gösteriniz.

Böylece dört altıgen halkanın köşe sıraları şu şekilde olur:

$$\begin{aligned} 1 - 2 - 3 - 15 - 13 - 14 - 1, \\ 3 - 4 - 5 - 6 - 16 - 15 - 3, \\ 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 16 - 6, \\ 10 - 11 - 12 - 13 - 15 - 16 - 10. \end{aligned}$$

3, 6, 10, 13, 15, 16 numaralı tetrahedronların her birinin üç komşusu vardır; kalan on tetrahedronun her birinin ise iki komşusu vardır. Buna göre ortak oksijenlerin sayısı

$$B = \frac{10(2) + 6(3)}{2} = 19.$$

Çokyüzlü çiziminde, her tetrahedronun paylaşılabilir üç köşesini taban düzleminde tutunuz ve dördüncü köşesini tabakanın aynı tarafına yöneltiniz.

Sonsuz bir katmanın tek bir sonlu moleküler SMILES gösterimi yoktur. Bununla birlikte, az önce tanımlanan **tamamen deprotonlanmış, 16 tetrahedronlu silikat tabakası parçası** şu şekilde gösterilebilir:

[O-][Si]1([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]2([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]3([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]4([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])(O2)O[Si]([O-])(O3)O4)O[Si]([O-])([O-])O1

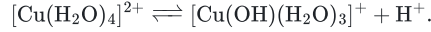
Yalıtılmış bir parça olarak bu yapı, 19 köprü oksijeni ve köprü oluşturmeyan 26 oksijen içerir:

$$N_O = 16(4) - 19 = 45, \quad q = 16(4) - 45(2) = -26.$$

Dolayısıyla yalıtılmış hâlinin formülü $[\text{Si}_{16}\text{O}_{45}]^{26-}$ 'dir. Bu sonlu parçanın bileşimi ile periyodik katmanın bileşimi arasındaki fark, sınırdaki oksijenlerden kaynaklanır.

6.7 — Bakır(II) sülfat çözeltisinin pH'sı

Belirtilen modelde **tetraakuabakır(II) iyonu**, $O \rightarrow [Cu+2] (<-O) (<-O) <-O$, ilk asit ayrışmasına uğrar:



Ürün, **triakuahidroksidobakır(II) iyonudur**, $[OH-] \rightarrow [Cu+2] (<-O) (<-O) <-O$. Proton biçimsel olarak $[H+]$ ile gösterilir. Bu koordinatif bağ içeren SMILES gösterimleri, koordinasyon geometrisini veya çevredeki çözücü yapısını sabitlemeden, oksijenden bakıra koordinasyon bağlantılarını belirtir.

Başlangıç bakır derişimi

$$c_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1},$$

ve oluşan hidrojen iyonu derişimi x olsun. Alışılmış ideal, tek dengeli yaklaşımda,

$$K_a^I = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

Hidroliz derecesi küçük olduğundan, $c_0 - x \approx c_0$. Molar derişimler kullanılarak,

$$[H^+] \approx \sqrt{K_a^I c_0} = \sqrt{(1 \times 10^{-7})(0.1)} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[H^+]}{1 \text{ mol L}^{-1}} \right) = 4.0.$$

Hidrolize uğrayan kesir

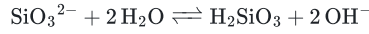
$$\frac{x}{c_0} = \frac{10^{-4}}{0.1} = 10^{-3} = 0.1\%,$$

olup bu sonuç, hidroliz derecesinin küçük olduğu varsayımını doğrular.

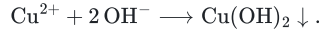
6.8 — Bakır(II) sülfatın sıvı camla tepkimesi

Bakır(II) çözeltisi katyon hidrolizi nedeniyle asidik, metasilikat çözeltisi ise anyon hidrolizi nedeniyle baziktir. Bunların karıştırılması karşılıklı hidrolizi destekleyerek bakır(II) hidroksit ve hidratlı silis oluşturur.

Birbirine bağlı süreçleri ifade etmenin bir yolu



ve



Toplam net iyon denklemi şöyledir:



Seyirci iyonlar da dâhil edildiğinde



Bakır(II) hidroksit mavi çökektir ve H_2SiO_3 , 6.1'de ele alınan hidratlı silis jelini gösterir.

Bakır(II) iyonu $[Cu+2]$ şeklindedir; seyirci iyonlar sodyum $[Na+]$ ve sülfat $[O-]S(=O)(=O)[O-]$ iyonlardır. İyonik maddelerin bileşimlerini gösteren SMILES ifadeleri şunlardır:

Madde	SMILES
Bakır(II) sülfat	$[Cu+2] \cdot [O-]S(=O)(=O)[O-]$
Sodyum metasilikat	$[Na+] \cdot [Na+] \cdot [O-][Si](=O)[O-]$
Bakır(II) hidroksit	$[Cu+2] \cdot [OH-] \cdot [OH-]$
Sodyum sülfat	$[Na+] \cdot [Na+] \cdot [O-]S(=O)(=O)[O-]$

Bu birbirine bağlı olmayan iyonlardan oluşan SMILES gösterimleri bileşimi belirtir; katı hâldeki koordinasyon ağlarını betimlemez.

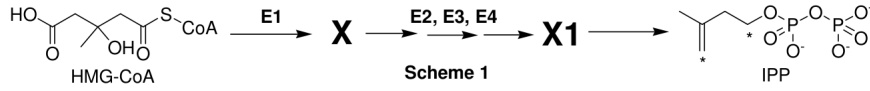
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Ateroskleroz ve kolesterol biyosentezinin ara ürünleri

Kolesterol, canlı doğada yaygın olarak bulunan bir lipittir. Metabolizmasının bozulması, ateroskleroza ve bununla ilişkili, ölümcül olabilen hastalıklara yol açar.

X ve **Y** maddeleri, hayvanlarda kolesterol biyosentezinin iki temel ara ürünüdür.

X, yalnızca üç elementin atomlarından oluşan, optikçe aktif bir monokarboksilik asittir. Organizmalarda (S)-3-hidroksi-3-metilpentandioil-koenzim A'dan (HMG-CoA) oluşur. Bu tepkime, (iki tür tepkimeyi katalizleyen) **E1** enzimi tarafından katalizlenir ve substrat olarak su içermez. **X** daha sonra, bir ve aynı (ve yalnızca bir) türdeki tepkimeleri katalizleyen **E2**, **E3**, **E4** enzimlerini gerektiren üç aşamalı bir süreçle **X1**'e metabolize edilir. Son olarak **X1**, kendiliğinden (enzimatik olmayan yolla) bozularak izopentenil pirofosfat (3-metilbut-3-enil difosfat, IPP) ve inorganik ürünler verir:

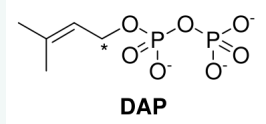


Şema 1

7.1 Cevap Kâğıdı'nda **E1** ve **E3** için tepkime türünü/türlerini seçiniz.

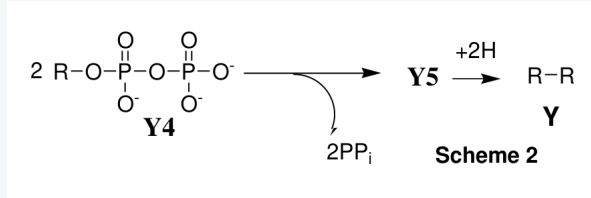
7.2 **X**'in yapısını stereokimyasal ayrıntılarıyla çiziniz ve stereomerkezin mutlak konfigürasyonunu (R veya S) belirtiniz.

Y, doymamış, açık zincirli bir hidrokarbondur. İndirgeyici ozonolizi, yalnızca üç organik maddeden, **Y1**, **Y2** ve **Y3**'ten oluşan ve bunları 2:4:1 mol oranında içeren bir karışım verir. **Y**, iki izomerik maddenin, IPP ve dimetil alil pirofosfatın (3-metilbut-2-enil difosfat, DAP), art arda gerçekleşen bir dizi kenetlenme tepkimesi ve ardından son kenetlenme ürünü **Y5**'teki bir çift bağın indirgenmesi sonucunda oluşur. **Y**'nin biyosentezi sırasında C-C bağlarının oluşumuna katılan IPP ve DAP karbon atomları yıldız işaretleriyle gösterilmiştir.



7.3 İndirgen olarak dimetil sülfür kullanılması durumunda DAP'ın indirgeyici ozonolizinin toplam tepkime denklemini yazınız.

Son kenetlenme tepkimesinin ürünü (**Y5** hidrokarbonu), **Y4** ara ürününün iki hidrokarbon kalıntısının (R) birleşmesiyle oluşur:



Şema 2

Şema 2'de gösterilen dışındaki her kenetlenme aşamasında, kenetlenme ürününe göre 1 : 1 mol oranında pirofosfat açığa çıkar.

7.4 **Y2** ve **Y3**'ün sırasıyla 5 ve 4 karbon atomu içerdiği bilindiğine göre **Y**'nin molekül formülünü belirleyiniz.

7.5 İzomerik pirofosfatların tüm karbon atomlarının **Y**'nin yapısına katıldığı bilindiğine göre **Y5**'i elde etmek için gereken IPP ve DAP moleküllerinin sayısını hesaplayınız.

7.6 Kenetlenme ürününün daha sonra indirgeyici ozonolize uğratılmasının **Y1**, **Y2** ve fosfor içeren bir başka ürün verdiği bilindiğine göre bir IPP molekülü ile bir DAP molekülünün kenetlenme tepkimesinin ürünü çiziniz (C-C bağı yalnızca yıldız işaretli karbon atomları arasında oluşabilir).

Y5'in **Y**'ye metabolize edilmesi sırasında indirgenen tek çift bağ, Şema 2'de açıklanan tepkimede oluşmuştur. **Y** ve **Y4**'teki tüm çift bağlar trans konfigürasyonundadır.

7.7 **Y** ve **Y4**'ün yapılarını stereokimyasal ayrıntılarıyla çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

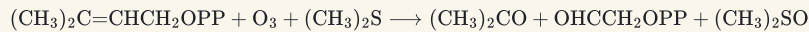
Aşağıdaki kısaltılmış yapı formüllerinde —OPP, —O—P(=O)(O⁻)—O—P(=O)(O⁻)O⁻ difosfat ester grubunu gösterir. Grubun yükü örtük olarak dâhil edilmiştir.

- 7.1 E1:** indirgenme ve CoA tiyol parçasının eliminasyonu—tiyoesterin C—S bağının hidrolitik olmayan yolla kırılması. **E3:** fosforilasyon.

- 7.2 X, (R)-mevalonik asit**, diğer adıyla **(3R)-3,5-dihidroksi-3-metilpentanoik asit**, C₆H₁₂O₄'tür.

SMILES: C[C@H](O)(CCO)CC(=O)O

- 7.3**

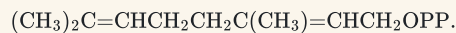


Ürünler **aseton**, **2-oksoetil difosfat** ve **dimetil sülfoksittir**.

- 7.4** $\text{Y} = \text{C}_{30}\text{H}_{50}$.

- 7.5** Her bir **Y5** molekülü için 4 IPP molekülü + 2 DAP molekülü gerekir.

- 7.6** Ürün **geranil difosfat, (2E)-3,7-dimetilokta-2,6-dien-1-il difosfattır**:



SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]

- 7.7 Y**, 6, 10, 14, 18 konumlarında *E* konfigürasyonlarına sahip **tümü-trans-skualendir**.

SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C=C(C)/CC/C=C(C)/CCC=C(C)C

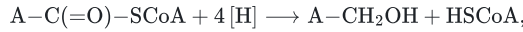
Y4, (2E,6E)-farnesil difosfat, diğer adıyla **(2E,6E)-3,7,11-trimetildodeka-2,6,10-trien-1-il difosfattır**.

SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]

Çözüm

7.1 — Tepkime türleri

HMG-CoA'nın tiyoester ucu bir birincil alkole dönüştürülür. Fonksiyonel grup dönüşümünün denklemi şöyledir:



burada A , substratın değişmeden kalan kısmını, $[H]$ ise biyimsel hidrojen eşdeğerlerini gösterir.

Bu dönüşüm, açıl karbonunun indirgenmesini ve kükürtle yaptığı bağın kırılmasını içerir. Mekanizma açısından, tiyoesterin indirgenmesi, CoA tiyol parçasının eliminasyonu ile bir aldehit oluşturur; sonraki indirgenme birincil alkolü verir. Tiyoester bağının toplam kırılma süreci bir hidrojenolizdir ve su tüketilmez.

Dolayısıyla **E1, indirgenme ve eliminasyon/hidrolitik olmayan C-S bağı kırılmasını gerçekleştirir**.

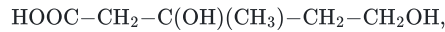
Sonraki üç basamak fosforilasyondur:

1. **E2**, uçtaki birincil alkolü fosforiller.
2. **E3**, difosfat esterini oluşturmak üzere ikinci bir fosforil grubu ekler.
3. **E4**, üçüncül hidroksil grubunu fosforiller.

Son fosforilasyon, bu oksijen süstituentini uygun bir ayrılan grup hâline getirir. Ardından gerçekleşen fosfat kaybı ve dekarboksilasyon IPP'yi oluşturur. Bu nedenle **E3 fosforilasyonu katalizler**.

7.2 — X'in belirlenmesi ve mutlak konfigürasyonu

Tiyoester grubunun indirgenmesiyle



yapısı elde edilir; bu bileşik **mevalonik asittir**. Stereomerkezi C3'tür.

Üründeki CIP öncelikleri şöyledir:



Başlangıçtaki HMG-CoA'da tiyoester içeren yan zincirin önceliği, karboksilik asit içeren yan zincirinkinden daha yüksektir; karşılaştırmada sonunda kükürt ile oksijen karşı karşıya gelir. İndirgenmeden sonra karboksilik asit içeren zincirin önceliği, hidroksietil zincirinkinden daha yüksektir.

Sonuç olarak, C3'teki uzaysal düzen korunurken 2 ve 3 numaralı öncelikler yer değiştirir. Bu nedenle başlangıçtaki S tanımlayıcısı R olur.

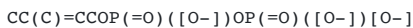
İstenen çizim, SMILES gösterimi C[C@@](O)(CCO)CC(=O)O olan **(R)-mevalonik asittir**. Yapıyı tek anlamlı biçimde gösteren bir Fischer izdüşümünde:

- CH_2COOH stereomerkezin üstündedir;
- CH_2CH_2OH altındadır;
- CH_3 soldadır;
- OH sağdadır.

Fischer izdüşümünde her zaman olduğu gibi yatay bağlar gözlemciye doğru, dikey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir.

7.3 — DAP'ın indirgeyici ozonolizi

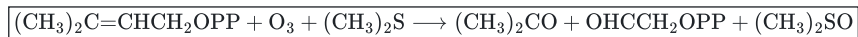
DAP, **3-metilbut-2-en-1-il difosfattır**:



Alken grubunun bir karbonunda iki metil grubu, diğer karbonunda ise bir hidrojen ve difosfat taşıyan bir yan zincir bulunur:



Bu nedenle indirgeyici parçalanma, iki metil süstitüenti taşıyan karbondan bir keton, diğer karbondan ise bir aldehit oluşturur. Dimetil sülfür, ozondan geriye kalan oksijen atomunu alır:



Türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir:

Tür	Adı	SMILES
O_3	Ozon	<chem>[O-][O+]=O</chem>
$(CH_3)_2S$	Dimetil sülfür	<chem>CSC</chem>
$(CH_3)_2CO$	Aseton veya propanon	<chem>CC(=O)C</chem>
$OHCH_2CH_2OPP$	2-Oksoetil difosfat	<chem>O=CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]</chem>
$(CH_3)_2SO$	Dimetil sülfoksit	<chem>CS(=O)C</chem>

Denklemden tüm atomlar ve difosfat esterinin yükü korunur. Her alken, birer molekül ozon ve dimetil sülfür tüketir.

7.4 — Y'nin molekül formülü

DAP'tan gelen uç $(CH_3)_2C=$ grupları ozonolizde aseton verir. Dolayısıyla **Y1 aseton**dur ve üç karbon atomu içerir.

Son kenetlenme, her biri böyle bir uç grup taşıyan iki prenil zincirini birleştirir. Bu nedenle bir **Y** molekülü iki aseton molekülü verir; dolayısıyla belirtilen oran, **Y** molekülü başına



elde edilmesine karşılık gelir.

İndirgeyici ozonoliz bu organik parçalardaki karbon atomlarını koruduğundan,

$$N_C = 2(3) + 4(5) + 1(4) = 30.$$

Yedi parça vardır. Açık zincirli bir karbon iskeletinde her çift bağın parçalanması, ayrı parçaların sayısını bir artırır; dolayısıyla

$$N_{\text{çift bağlar}} = 7 - 1 = 6.$$

30 karbon atomu ve altı çift bağ içeren açık zincirli bir hidrokarbonun hidrojen atomu sayısı

$$N_H = 2(30) + 2 - 2(6) = 50.$$

olur. Böylece

$$Y = C_{30}H_{50}.$$

7.5 — IPP ve DAP molekülünün sayıları

Hem IPP hem de DAP beş karbon atomu içerir. Yapının oluşturulması sırasında karbon kaybı olmaz ve son indirgenme yalnızca hidrojen sayısını değiştirir. Bu nedenle beş karbonlu altı yapı taşı gerekir:

$$N_{\text{IPP}} + N_{\text{DAP}} = \frac{30}{5} = 6.$$

Şema 2'deki iki özdeş kalıntının her biri 15 karbon atomu, dolayısıyla beş karbonlu üç birim içerir.

Her kalıntıda, DAP'tan gelen ve iki metil sübstitüenti taşıyan bir uç alken grubu vardır. Geriye kalan iki birim bu zinciri uzatır ve IPP'den gelir. Böylece her bir **Y4**,

$$1 \text{ DAP} + 2 \text{ IPP}.$$

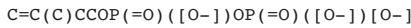
birleşimiyle oluşturulur. İki **Y4** molekülü için,

$$N_{\text{DAP}} = 2, \quad N_{\text{IPP}} = 4.$$

Bu sonuç difosfat bilançosunu da sağlar: dört olağan kenetlenme basamağında dört difosfat açığa çıkar ve son kenetlenmede iki difosfat daha açığa çıkar; böylece başlangıçtaki altı difosfat grubunun tümü hesaba katılmış olur.

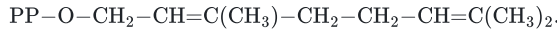
7.6 — Bir IPP ile bir DAP'ın kenetlenmesi

IPP, **3-metilbut-3-en-1-il difosfatı**:



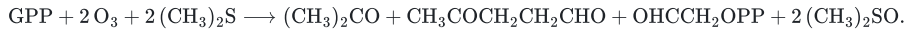
Numaralandırma difosfat esterini taşıyan karbondan başlatıldığında, gerekli yeni bağ **DAP'ın C1 atomunu IPP'nin C4 atomuna**, yani uç metilen karbonuna sağlar.

DAP'ın difosfat grubu ayrılırken IPP'nin difosfat grubu korunur. Yeni bağın oluşması ve bir protonun kaybı, IPP'nin çift bağını C3–C4 konumundan C2–C3 konumuna taşır. Ürün şöyledir:



Bu bileşik, stereokimyasal SMILES gösterimi Cevaplar bölümünde verilen **geranil difosfatı**.

İndirgeyici ozonolizi şu ürünleri verir:



Üç organik parça şunlardır:

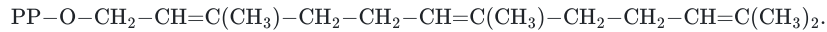
- **Y1:** aseton, $CC(=O)C$;
- **Y2:** **4-okso pentanal**, $CH_3COCH_2CH_2CHO$, $CC(=O)CCC=O$;
- **2-oksoetil difosfat**, $O=CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]$.

Karbon sayıları, gerektiği gibi $3 + 5 + 2 = 10$ toplamını verir.

Ozonoliz, atomların bağlanma düzenini belirler ancak alken geometrilerini birbirinden ayırt etmez. Mevcut çift bağları zincir uzaması sırasında korunan **Y4** için daha sonra verilen trans koşulu, **2E** geranil yapısını belirler.

7.7 — Y ve Y4'ün yapıları ve stereokimyası

Geranil difosfata ikinci bir IPP biriminin eklenmesi, 15 karbonlu ara ürün **farnesil difosfatı**, **Y4**'ü verir:



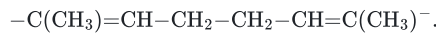
İstenen çizimde C2–C3 ve C6–C7 çift bağlarını *E* konfigürasyonunda yerleştiriniz. Uçtaki C10–C11 çift bağının C11 atomunda iki özdeş metil sübstitüenti bulunduğundan bu bağ için *E/Z* tanımlaması yoktur.

Dolayısıyla **Y4**, **(2E,6E)-farnesil difosfatı**:



Şema 2'de iki farnesil kalıntısı, başlangıçta difosfat taşıyan karbonlar üzerinden birleşir. Yeni oluşan çift bağ daha sonra indirgenir. Bu nedenle **Y**'yi çizmek için iki **Y4** molekülünün uçlarındaki iki C_1-O bağının yerine bir **C1–C1' tekli bağı** yerleştiriniz ve önceden var olan tüm alken konfigürasyonlarını koruyunuz.

Buna göre orta bölüm şöyledir:



Ortaya çıkan hidrokarbon **skualendir**; daha açık adıyla

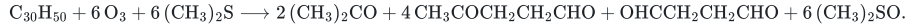
(6E,10E,14E,18E)-2,6,10,15,19,23-heksametiltetrakosa-2,6,10,14,18,22-heksaen:

CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C=C(C)/CC/C=C(C)/CCC=C(C)C

Ozonolizi, yapının doğrudan kontrol edilmesini sağlar:

Ürün	Skualendeki kökeni	Y molekülü başına molekül sayısı	SMILES
Y1: aseton	Uçlardaki, iki metil sübstitüenti taşıyan iki alken karbonu	2	CC(=O)C
Y2: 4-oksoptanal	Aradaki beş karbonlu dört bölüm	4	CC(=O)CCC=O
Y3: bütan-1,4-dial, diğer adıyla süksinaldehit	Ortadaki dört karbonlu bölüm	1	O=CCCC=O

Denkleştirilmiş toplam kontrol denklemi şöyledir:

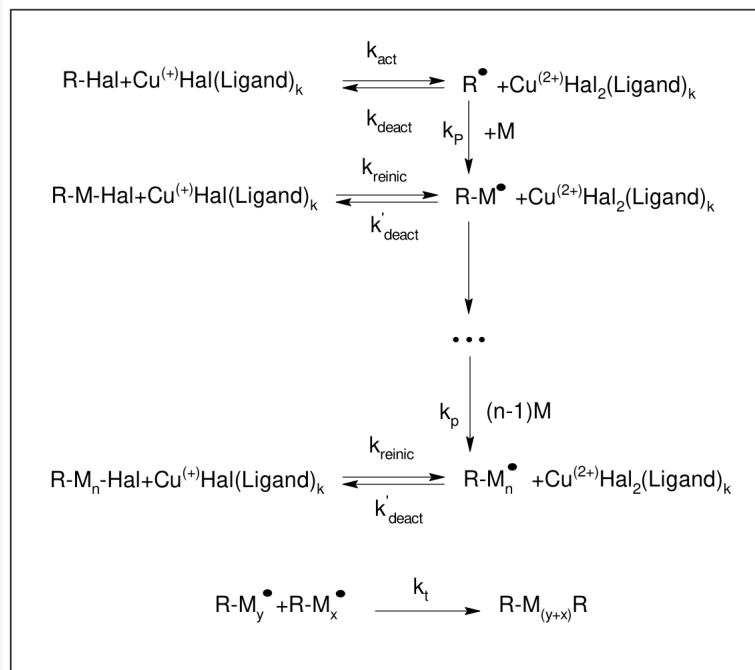


Bu sonuç, istenen 2 : 4 : 1 oranını ve belirtilen karbon sayılarını verir.

Çözüm, resmi çözümlerle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: ATRP yeni polimerlerin elde edilmesini sağlar

ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu), polimer sentezine yönelik en umut verici yeni yaklaşımlardan biridir. Radikal polimerizasyonunun bu değişikliğe uğratılmış biçimi, organik halojenürlerin geçiş metallerinin, özellikle Cu (I)'in kompleksleriyle verdiği bir redoks tepkimesine dayanır. Süreç aşağıdaki şemayla açıklanabilir (M – monomer, Hal – halojen):



Tepkime hız sabitleri şunlardır:

k_{act} – tüm aktivasyon tepkimeleri, k_{deact} – tüm tersinir deaktivasyon tepkimeleri, k_p – zincir büyümesi ve k_t – tersinmez sonlanma.

8.1 ATRP'nin temel basamaklarının hızları için ifadeleri yazınız: aktivasyon (v_{act}), deaktivasyon (v_{deact}), büyüme (v_p) ve sonlanma (v_t). Tepkimeye giren tek türün R'X olduğunu varsayarak genelleştirilmiş denklemi yazınız.

Polimer zincirlerinin toplam sayısının başlatıcı molekülünün sayısına eşit olduğunu kabul ediniz. Polimerizasyon boyunca her anda tüm zincirlerin aynı uzunlukta olduğunu varsayınız.

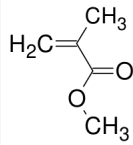
8.2 Deaktivasyon hızını ATRP'nin temel basamaklarının hızlarıyla karşılaştırınız.

ATRP için monomer derişiminin ($[M]$) tepkime süresine (t) bağıllığı şöyledir:

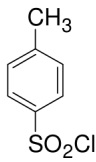
$$\ln \left(\frac{[M]}{[M]_0} \right) = -k_p [R^\bullet] t,$$

$[M]_0$ – başlangıç monomer derişimi, k_p – büyüme hız sabiti, $[R^\bullet]$ – aktif radikallerin derişimi.

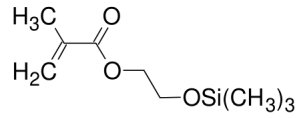
ATRP kullanılarak bir polimer örneği hazırlamak için katalitik miktarlarda CuCl, organik ligand (L) ve 31.0 mmol monomer (metil metakrilat veya MMA) karıştırılmıştır. Tepkime, 0.12 mmol tosil klorür (TsCl) eklenerek başlatılmıştır. Polimerizasyon 1400 s boyunca yürütülmüştür. k_p , 1616 L mol⁻¹ s⁻¹ ve radikallerin kararlı hâl derişimi 1.76 × 10⁻⁷ mol dm⁻³'tür.



MMA



TsCl



HEMA-TMS

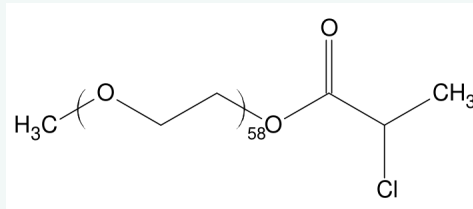
8.3 Elde edilen polimerin kütlesini (m) hesaplayınız.

Başka bir deneyde, diğer tüm tepkime koşulları aynı tutulurken MMA'nın polimerizasyon süresi değiştirilmiştir. Elde edilen polimerin kütlesi 0.73 g olmuştur. Daha sonra karışıma 2-(trimetilsililoksi)etil metakrilat, HEMA-TMS (23.7 mmol) eklenmiş ve polimerizasyona 1295 s daha devam edilmiştir. Tepkime koşullarında MMA ve HEMA-TMS'nin reaktiviteleri ayırdır.

8.4 Elde edilen polimerin polimerizasyon derecesini (DP) hesaplayınız.

8.5 MMA ve HEMA-TMS birimlerini sırasıyla A ve B ile göstererek elde edilen polimerin yapısını (uç gruplar dâhil) çiziniz. Gerekirse kopolimer yapısının gösteriminde şu simgeleri kullanınız: block (blok), stat (istatistiksel), alt (alternan), grad (gradyan), graft (aşılanmış). Örneğin, $(A_{65}\text{-graft-}C_{100})\text{-stat-B}_{34}$, A ve B'nin istatistiksel kopolimerindeki A birimlerine C polimerinin zincirlerinin aşılandığı anlamına gelir.

ATRP, P_1 ve P_2 olmak üzere iki blok kopolimer sentezlemek için uygulanmıştır. Her iki blok kopolimerde de bloklardan biri aynıdır ve makrobaşılatıcı olarak kullanılan mono-(2-kloropropiyonil)-polietilen oksitten sentezlenmiştir:



Diğer blok, P_1 'de stiren (C), P_2 'de ise p-klorometilstiren (D) birimlerinden oluşmuştur.

Makrobaşılatıcının, P_1 'in ve P_2 'nin ^1H NMR spektrumları aşağıda verilmiştir. Karakteristik sinyallerin integral şiddetleri tabloda bulunabilir.

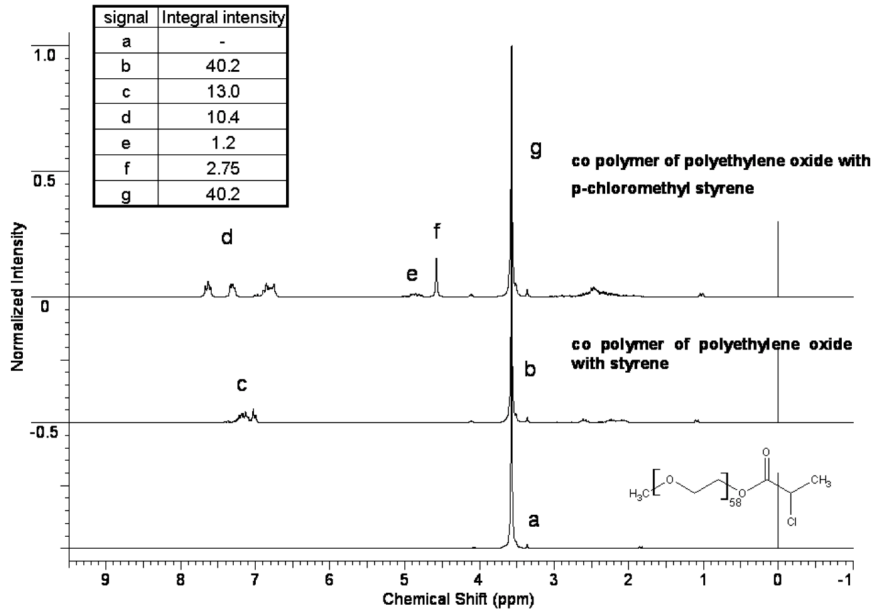
8.6 ^1H NMR sinyallerini Cevap Kâğıdı'nda verilen alt yapılara atayınız.

8.7 C ve D birimlerinin mol kesirlerini ve P_1 ile P_2 'nin molekül ağırlıklarını belirleyiniz.

8.8 P_1 ve P_2 'nin sentezi sırasında gerçekleştirilecek tüm aktivasyon tepkimelerini yazınız. Makromoleküllerin değişmeden kalan herhangi bir bölümünü göstermek için R simgesini kullanabilirsiniz; ancak bunu hangi alt yapı için kullandığınızı belirtmelisiniz.

8.9 Poli(etilen oksit) zincirini dalgalı bir çizgiyle temsil ederek ve komonomer birimlerini sırasıyla C ve D ile göstererek P_1 'in yapısını ve P_2 'nin olası yapılarından birini çiziniz.

sinyal	integral şiddeti
a	
b	40.2
c	13.0
d	10.4
e	1.2
f	2.75
g	40.2



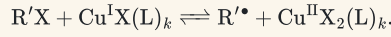
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 8.1

$$\begin{aligned}
 v_{\text{act}} &= k_{\text{act}}[\text{R}'\text{X}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_k], \\
 v_{\text{deact}} &= k_{\text{deact}}[\text{R}'\bullet][\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_k], \\
 v_p &= k_p[\text{R}'\bullet][\text{M}], \\
 v_t &= k_t[\text{R}'\bullet]^2.
 \end{aligned}$$

Burada v_t sonlanma olaylarını sayar; sonlanma yoluyla radikallerin kaybolma hızı $2v_t$ 'dir. Aktivasyon–deaktivasyon denklemi şöyledir:



• 8.2

$$v_{\text{deact}} \simeq v_{\text{act}}, \quad v_{\text{deact}} \gg v_p, \quad v_{\text{deact}} \gg v_t.$$

• 8.3 Polimerde kalan, başlatıcıdan türemiş uç gruplar dâhil edildiğinde,

$$m = 1.04 \text{ g.}$$

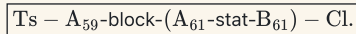
Bunların kütlesi ihmal edildiğinde 1.02 g elde edilir.

• 8.4 Uç grup kütlesi tutarlı biçimde hesaba katıldığında,

$$\text{DP} \approx 181.$$

Uç grup kütlesini ihmal eden yaklaşım yaklaşık 183 verir.

• 8.5



Alt indisler, yuvarlanmış ortalama birim sayılarıdır. Başlatıcı uç bir tosil grubudur; dormant büyüyen uç klor taşıır.

• 8.6 a, b, g: PEO metilen protonları; c: stirenin aromatik protonları; d: p-klorometilstirenin aromatik protonları; e: uçtaki benzilik $-\text{CH}(\text{Cl})^-$ protonları; f: yan gruplardaki benzilik $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonları.

• 8.7

$$n_C \simeq n_D \simeq 15, \quad x_C = x_D \simeq 0.205$$

ve

$$M(P_1) \simeq 4.24 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(P_2) \simeq 4.97 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

• 8.8 Her iki sentezde de makrobaşılatıcının α-kloroesterinin ve dormant benzilik zincir uçlarının aktivasyonu mümkündür. P_2 'de ayrıca serbest D'deki ve zincire katılmış D birimlerindeki benzil klorür grubunun aktivasyonu da mümkündür. Denkleştirilmiş tepkimeler aşağıda verilmiştir.

• 8.9 P_1 , yaklaşık 58 EO ve 15 C birimi içeren doğrusal bir PEO–polistiren blok kopolimeridir. P_2 , PEO'ya bağlı, yaklaşık 15 birimlik dallanmış bir D bölümü içerebilir; çünkü yan klorometil grupları ek kolların oluşumunu başlatabilir. İdealleştirilmiş somut bir örnek aşağıda açıklanmıştır.

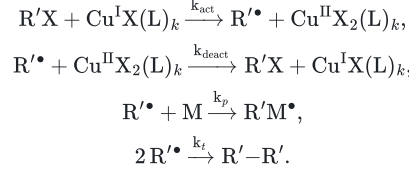
Çözüm

* içeren SMILES gösterimleri, * işaretinin molekülün geri kalanına bağlanma yerini belirttiği parçaları tanımlar. İstatistiksel bir polimerin tek ve benzersiz bir sonlu SMILES gösterimi yoktur; dolayısıyla tekrar birimleri ve uç grupları ayrı ayrı belirtilmelidir. Stereokimyasal konfigürasyonlar ve polimerin taktisitesi soruda belirlenmemiştir.

8.1 — Temel tepkimeler ve hız yasaları

$R'X$ herhangi bir dormant başlatıcıyı veya polimer zincirini, $R'^{\bullet}$ ise bunun aktif radikalini temsil etsin.

Temel tepkimeler şunlardır:



Kütle etkisi yasası şu ifadeleri verir:

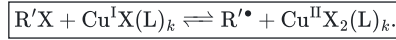
$$\begin{aligned} v_{act} &= k_{act}[R'X][Cu^I X(L)_k], \\ v_{deact} &= k_{deact}[R'^{\bullet}][Cu^{II} X_2(L)_k], \\ v_p &= k_p[R'^{\bullet}][M], \\ v_t &= k_t[R'^{\bullet}]^2. \end{aligned}$$

Bu hızların birimi $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ 'dir. v_t , birim hacim ve birim zaman başına birleşme olaylarının sayısı olarak tanımlandığında, toplam aktif radikal derişiminin bilançosu şöyledir:

$$\frac{d[R'^{\bullet}]}{dt} = v_{act} - v_{deact} - 2v_t.$$

Büyüme bu bilançoda yer almaz; çünkü her büyüme olayına bir radikal girer ve olaydan bir radikal çıkar.

Genelleştirilmiş tersinir aktivasyon denklemi şöyledir:



Sonlanma ihmal edildiğinde toplam zincir büyüme denklemi şöyledir:



Klorür sistemi için bakır(I) klorürün iyonik SMILES gösterimi $[Cu^+].[Cl^-]$, bakır(II) klorürünki ise $[Cu^{+2}].[Cl^-].[Cl^-]$ 'dir. Bunlar, liganda bağlı gerçek katalizör yapılarını değil, bileşimleri temsil eder. L belirtilmediği için ne katalizörün tam SMILES gösterimi ne de koordinasyon geometrisi belirlenebilir.

8.2 — Gerekli bağlı hızlar

Kararlı radikal derişiminde,

$$v_{act} = v_{deact} + 2v_t.$$

Polimer moleküllerinin sayısının başlatıcı moleküllerinin sayısına eşit kalması varsayımı, birleşmeyle sonlanmanın ihmal edilebilir olmasını gerektirir. Dolayısıyla

$$v_t \ll v_{deact}, \quad v_{act} \simeq v_{deact}.$$

Tüm zincirlerin hemen hemen eşit biçimde büyümesi için aktive edilmiş bir zincir, genellikle çok sayıda monomer eklemeyen önce deaktive edilmelidir. Sık aktivasyon-deaktivasyon çevrimleri, büyümeyi zincirler arasında dağıtır. Bu nedenle

$$v_{deact} \gg v_p.$$

Birlikte ele alındığında,

$$v_{deact} \simeq v_{act}, \quad v_{deact} \gg v_p, \quad v_{deact} \gg v_t.$$

Bunlar, yalnızca karşılık gelen hız sabitlerinin değil, tepkime hızlarının karşılaştırmalarıdır.

8.3 — İlk polimerin kütlesi

İlgili moleküller şunlardır:

Molekül	Formül	SMILES	Yaklaşık mol kütlesi
Metil metakrilat, MMA; metil 2-metilprop-2-enoat	$C_5H_8O_2$	<chem>C=C(C)C(=O)OC</chem>	$100.114 \text{ g mol}^{-1}$
Tosil klorür; 4-metilbenzensülfonil klorür	$C_7H_7ClO_2S$	<chem>Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1</chem>	$190.636 \text{ g mol}^{-1}$

Etkin birinci dereceden hız sabiti şöyledir:

$$k_{obs} = k_p[R'^{\bullet}] = (1616)(1.76 \times 10^{-7}) = 2.84416 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

1400 s sonunda MMA'nın tüketilen kesri şöyledir:

$$f_1 = 1 - e^{-k_{obs}t} = 1 - e^{-0.3981824} = 0.328460.$$

Dolayısıyla,

$$n_{MMA,consumed} = (31.0 \text{ mmol})(0.328460) = 10.1823 \text{ mmol}.$$

Tekrar birimlerinin kütle katkı şöyledir:

$$m_{repeat} = (10.1823 \times 10^{-3})(100.114) = 1.01939 \text{ g}.$$

Verilen mekanizmada, başlatıcı organik grup ve uçtaki klor polimerde kalır. Bunların zincir başına toplam kütlesi, bir TsCl molekülünün kütlesine eşittir. Bu nedenle

$$m_{\text{ends}} = (0.120 \times 10^{-3})(190.636) = 0.022876 \text{ g,}$$

ve

$$m = 1.01939 + 0.022876 = 1.04226 \text{ g} \approx 1.04 \text{ g.}$$

Uç grup kütlesi ihmal edilirse bunun yerine 1.02 g sonucu elde edilir.

8.4 — İkinci monomer beslemesinden sonraki polimerizasyon derecesi

İkinci monomer **2-(trimetilsililoksi)etil metakrilat**, HEMA-TMS olup SMILES gösterimi C=C(C)C(=O)OCCO[Si](C)(C)C'dir.

Bu deneyde ilk aşamadaki polimer kütlesi 0.73 g'dır. Uç grupların katkısı çıkarıldığında, zincire önceden katılmış MMA miktarı elde edilir:

$$n_{A,1} = \frac{0.730 - 0.022876}{100.114} = 7.06318 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Böylece kalan MMA miktarı şöyledir:

$$n_{A,\text{remaining}} = 31.0 - 7.06318 = 23.9368 \text{ mmol.}$$

Yeni eklenen B miktarı 23.7 mmol'dür.

Monomerlerin reaktiviteleri eşit olduğundan, ek 1295 s boyunca her biri aynı kesirsel dönüşüme uğrar:

$$f_2 = 1 - e^{-(2.84416 \times 10^{-4})(1295)} = 1 - e^{-0.36831872} = 0.308103.$$

Sonuç olarak,

$$\Delta n_A = (23.9368)(0.308103) = 7.37501 \text{ mmol,}$$

$$\Delta n_B = (23.7)(0.308103) = 7.30205 \text{ mmol.}$$

Zincire katılan monomer birimlerinin madde miktarı cinsinden ifade edilen toplam sayısı şöyledir:

$$n_{\text{units}} = 7.06318 + 7.37501 + 7.30205 = 21.7402 \text{ mmol.}$$

0.120 mmol polimer zinciri bulunduğundan,

$$\text{DP} = \frac{21.7402}{0.120} = 181.17 \approx 181.$$

Karşılaştırma için, uç grup kütlesi ihmal edilip $M_{\text{MMA}} \approx 100 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında

$$n_{A,1} = 7.30 \text{ mmol,} \quad n_{A,\text{remaining}} = 23.7 \text{ mmol,}$$

ve

$$\text{DP} = \frac{7.30 + 2(23.7)(0.308103)}{0.120} = 182.53 \approx 183.$$

8.5 — Dizilim ve uç gruplar

Zincir başına katılan ortalama birim sayıları şöyledir:

$$N_{A,1} = \frac{7.06318}{0.120} = 58.86,$$

$$N_{A,2} = \frac{7.37501}{0.120} = 61.46, \quad N_{B,2} = \frac{7.30205}{0.120} = 60.85.$$

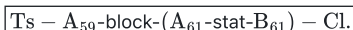
İlk bölüm yalnızca A içerir. B eklendiğinde ortamda hâlâ MMA bulunduğundan ikinci bölüm her iki monomeri de içerir.

Reaktivitelerin eşit olması, monomerlerden hiçbirinin tercihli olarak tüketilmediği anlamına gelir. Bu aşamada oranları sabit kalır ve A ile B bakımından yaklaşık eşmolar bir istatistiksel bölüm oluşur.

Dolayısıyla polimer, **tosille başlatılmış, klorla sonlanmış poli(metil metakrilat)-block-poli(metil metakrilat-stat-HEMA-TMS)**'dir:



Alt indisler yuvarlandığında,



Yapıyı çizmek için gereken yapısal bileşenler şunlardır:

Bileşen	Yapı veya anlam	SMILES parçası
A, bir MMA tekrar birimi	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3)-$	<chem>*CC(C)(C(=O)OC)*</chem>
B, bir HEMA-TMS tekrar birimi	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)-$	<chem>*CC(C)(C(=O)OCCO[Si](C)(C)C)*</chem>
Tosil başlatıcı uç	Kükürt üzerinden bağlı 4-metilbenzensülfonil grubu	<chem>Cc1ccc(S(=O)(=O)*)cc1</chem>
Klorla kapatılmış uç A birimi	Süstitüe ana zincir karbonuna bağlı klor	<chem>*CC(C)(Cl)C(=O)OC</chem>
Klorla kapatılmış uç B birimi	B'nin ester süstitüentiyle aynı uç düzeni	<chem>*CC(C)(Cl)C(=O)OCCO[Si](C)(C)C</chem>

Tosil grubunun kükürdünü ana zincirin ilk metilenine bağlı olarak çiziniz. Diğer uçta kloru, en son katılan monomerin süstitüe karbonuna bağlayınız. İstatistiksel dizilim, son birimin A mı yoksa B mi olduğunu belirtmez.

Uç grup kütlesinin ihmal edildiği kabul altında, karşılık gelen yuvarlanmış gösterim $\text{Ts} - \text{A}_{61}\text{-block-(A}_{61}\text{-stat-B}_{61}) - \text{Cl}$ 'dir.

8.6 — NMR atamaları

Bu kısımdaki monomerler şunlardır:

- **Stiren**, etenilbenzen: C=Cc1ccccc1.
- **p-Klorometilstiren**, 1-(klorometil)-4-etenilbenzen: C=Cc1ccc(CCl)cc1.

Bunların polimerleşmiş tekrar birimi parçaları şöyledir:

- C, bir stiren birimi: *CC(c1ccccc1)*.
- D, aktive edilmemiş bir yan grup taşıyan p-klorometilstiren birimi: *CC(c1ccc(CCl)cc1)*.

Atamalar şöyledir:

Sinyal	Yaklaşık kimyasal kayma	Atama ve gerekçe
a	3.6 ppm	Makrobaşılatıcıdaki PEO $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ protonları
b	3.6 ppm	P_1 'deki aynı PEO protonları
c	7 ppm civarında	C birimi başına beş aromatik proton
d	7 ppm civarında	Para-disüstitüe D halkası başına dört aromatik proton
e	Yaklaşık 4.9 ppm	Uçtaki benzilik metin, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{Ar}$, bu tür uç başına bir proton
f	Yaklaşık 4.6 ppm	Yan gruptaki benzil klorür, $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl}$, aktive edilmemiş grup başına iki proton
g	3.6 ppm	P_2 'deki PEO protonları

PEO tekrar parçası *OCC*’dir. D’den türemiş uç klorometin parçasının temsili bir örneği *CC(Cl)c1ccc(CC1)cc1; yan benzil klorür alt yapısı ise *c1ccc(CC1)cc1’dir.

Oksijen, PEO metilen sinyallerini sıradan alifatik protonlara göre düşük alana kaydırır. Aromatik protonlar 7 ppm civarında görülür. Hem klora hem de aromatik bir halkaya bağlı karbon, karakteristik benzlilik e ve f sinyallerini verir.

8.7 — Bileşim ve molekül ağırlıkları

Her EO tekrar birimi, PEO sinyaline dört protonla katkıda bulunur. Her C birimi beş, her D birimi ise dört aromatik protonla katkıda bulunur.

P_1 için,

$$\frac{N_C}{58} = \frac{I_c/5}{I_b/4},$$

dolayısıyla

$$N_C = 58 \frac{13.0/5}{40.2/4} = 15.005 \approx 15.$$

P_2 için,

$$\frac{N_D}{58} = \frac{I_d/4}{I_a/4},$$

buradan

$$N_D = 58 \frac{10.4/4}{40.2/4} = 15.005 \approx 15.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{x_C = \frac{15}{58+15} = 0.2055, \quad x_D = \frac{15}{58+15} = 0.2055.}$$

Her iki kopolimer de mol bazında yaklaşık 20.5% stiren türevi tekrar birimi içerir.

Makrobaşılatıcı, aşağıdaki yapıya sahip **monometil poli(etilen glikol) 2-kloropropanoat**'tir:



Formülü $C_{120}H_{239}ClO_{60}$, SMILES gösterimi ise şöyledir:



Mol kütlesi yaklaşık olarak şöyledir:

$$M_{\text{macro}} = 2677.6 \text{ g mol}^{-1}.$$

Katılma polimerizasyonunda monomerlerin atomları korunduğundan,

$$M(P_1) = M_{\text{macro}} + 15M(\text{C}_8\text{H}_8) = 2677.6 + 15(104.14),$$

$$M(P_1) \approx 4.24 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Benzer şekilde,

$$M(P_2) = M_{\text{macro}} + 15M(\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}) = 2677.6 + 15(152.61),$$

$$M(P_2) \approx 4.97 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dallanma, bağlanma düzenini değiştirir; ancak başlatıcı ve monomer atomlarının korunması koşuluyla bu kütle toplamını değiştirmmez.

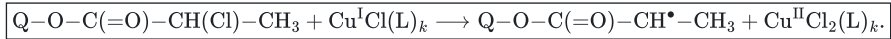
8.8 – Tüm aktivasyon türleri

Şöyle yazalım:



Böylece Q , uçtaki etilen karbonuna kadar uzanan, metoksiyle kapatılmış ve değişmeden kalan PEO bölümünü gösterir. Aşağıdaki her denklemde bakır(II) klorür kompleksi kloru alır ve bakır(II) diklorür kompleksine dönüşür.

Makrobaşılatıcının aktivasyonu, P_1 ve P_2 için ortak:



Radikal, komşu karbonil grubu tarafından kararlaştırılır.

Dormant α -kloroester parçası $*OC(=O)C(C)Cl$; aktive edilmiş α -karbonil radikali parçası ise $*OC(=O)[CH]C^\bullet$ 'dir.

Dormant benzilik büyüyen uçların aktivasyonu, her iki polimer için ortak:



Burada:

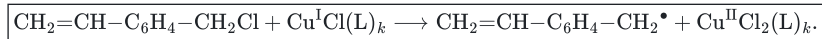
- R , uç birimden önce gelen ve değişmeden kalan zincirin tamamıdır.
- P_1 için Ar fenildir.
- P_2 için Ar , tepkimeye girmemiş bir klorometil grubu veya önceden büyümüş bir dal taşıyan para-süstitüe bir fenil grubudur.

Temsili SMILES çiftleri şöyledir:

Uç türü	Dormant parça	Aktive edilmiş radikal parçası
Stirenden türemiş uç	$*CC(Cl)c1cccc1$	$*C[CH]c1cccc1$
Yan CH_2Cl grubu taşıyan, D'den türemiş uç	$*CC(Cl)c1ccc(CCl)cc1$	$*C[CH]c1ccc(CCl)cc1$

Önceden dallanmış bir D halkası için $CC1$ süstitüentini C^* ile değiştiriniz; burada ikinci $*$ dalı gösterir.

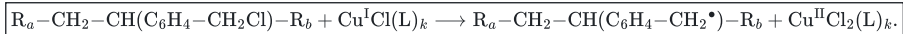
Serbest D'nin klorometil grubunun aktivasyonu, P_2 sentezinde mümkün:



Aromatik süstitüentler para konumundadır. Ürün, SMILES gösterimi $C=Cc1ccc([CH_2])cc1$ olan **4-vinilbenzil radikali**'dir.

Bu aktivasyon sırasında vinil grubu değişmeden kalır. Benzil radikali büyüyen bir zinciri başlatabilir; korunan vinil grubu ise daha sonra polimerizasyona katılabilir.

Zincire katılmış bir D birimindeki yan klorometil grubunun aktivasyonu:



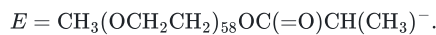
Burada R_a ve R_b , seçilen D biriminin iki yanında bulunan ve değişmeden kalan ana zincir bölümleridir. Aromatik süstitüentler yine para konumundadır.

Dormant parça $*CC(c1ccc(CCl)cc1)^*$; aktive edilmiş yan benzil radikali parçası ise $*CC(c1ccc([CH_2])cc1)^*$ 'dir.

Bu yan radikale monomer eklenmesi bir dalın oluşumunu başlatır. Bu tepkimeler, P_2 'nin neden doğrusal bir D bloğuna sahip olmak zorunda olmadığını açıklar.

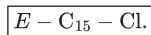
8.9 — P_1 ve P_2 'nin yapıları

Başılatıcıdan türemiş bağlanma grubunu şöyle tanımlayalım:

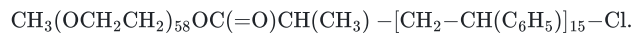


İstenen çizimlerde, E 'deki PEO zincirini dalgalı bir çizgiyle değiştiriniz; metoksi ucunu ve $-CH(CH_3)^-$ grubuna bağlanan ester bağına koruyunuz.

PEO-polistiren blok kopolimeri P_1 için şu yapıyı çizin:



Açık bağlanma düzeni şöyledir:



Klor, son C biriminin benzilik karbonuna bağlıdır. 15 birimlik temsili bir yapının SMILES gösterimi şöyledir:

$c1ccccc1c2ccccc2c3ccccc3c4ccccc4c5ccccc5c6ccccc6c7ccccc7c8ccccc8c9ccccc9c10ccccc10c11ccccc11c12ccccc12c13ccccc13c14ccccc14c15ccccc15$

PEO'nun dallanmış poli(p-klorometilstiren)e bağlı olduğu P_2 için bir dal, eski klorometil karbonu üzerinden büyür:



Dolayısıyla bir dallanma noktası, doğrudan D halkasının ana zincir karbonunda değil, para konumundaki yan grubunda bulunur.

15 D birimi içeren idealleştirilmiş somut bir örnek şöyledir:

- E 'ye bağlı ana yol boyunca sekiz D birimi çizin.
- Ana yoldaki ilk yedi D biriminin her birinin para konumundaki klorometil karbonundan, bir ek D birimi içeren bir dal büyütün.
- Ana büyüyen ucu ve yedi dal ucunun tümünü klorla kapatınız.
- Yedi dal D birimindeki ve ana yolun sekizinci D birimindeki yan CH_2Cl gruplarını koruyunuz.

Bu yapı $8 + 7 = 15$ D birimi içerir. Ana yolda dal taşıyan her birimin SMILES parçası şöyledir:

$*CC(c1ccc(CCC(Cl)c2ccc(CCl)cc2)cc1)^*$.

Tarak biçimindeki temsili molekülün tam SMILES gösterimi şöyledir:

$c1ccccc1c2ccccc2c3ccccc3c4ccccc4c5ccccc5c6ccccc6c7ccccc7c8ccccc8c9ccccc9c10ccccc10c11ccccc11c12ccccc12c13ccccc13c14ccccc14c15ccccc15$

Bu, izin verilen bir bağlanma düzenini açıklayan bir örnektir. Spektrum, dalların yerleşimini benzersiz biçimde belirlemez.

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